

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 7 月 30 日 (30.07.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/109587 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 21/02 (2006.01) *B01J 23/83* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) *C01B 7/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/071533

(22) 国际申请日: 2014 年 1 月 27 日 (27.01.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201410027871.2 2014 年 1 月 21 日 (21.01.2014) CN

(71) 申请人: 万华化学集团股份有限公司 (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD) [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 万华化学(宁波)有限公司 (WANHUA CHEMICAL (NINGBO) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市大榭开发区环岛北路 39 号万华工业园, Zhejiang 315812 (CN)。

(72) 发明人: 楼银川 (LOU, Yinchuan); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 吕杨 (LV, Yang); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 易光铨 (YI, Guangquan); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 邵亮锋 (SHAO, Liang-feng); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 张宏科 (ZHANG, Hongke); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 华卫琦 (HUA, Weiqi); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。

(CN)。 丁建生 (DING, Jiansheng); 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。

(74) 代理人: 北京邦信阳专利商标代理有限公司 (BOSS & YOUNG PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲 3 号通用国际中心 1 号楼 A 座 5 层, Beijing 100022 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TJ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATALYST USED FOR PREPARING CHLORINE, CATALYST AND METHOD FOR PREPARING CHLORINE

(54) 发明名称: 制氯气用催化剂的制法、该催化剂及制氯气的方法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing catalyst used for preparing chloride by oxidizing hydrogen chloride. The method is mixing a slurry mainly containing boron and chromium with a slurry mainly containing copper, boron, alkali-metal elements, rare-earth elements, aluminum sol, silica sol, carrier and optionally other metal elements, the mixing temperature being not more than 100°C, and the residence time being not more than 120 minutes, the mixed slurry is successively treated with spray drying, high temperature calcination and the like, so that catalyst particles is obtained. The present invention also relates to the catalyst prepared through the method, uses of the catalyst used in the process of preparing chloride by oxidizing hydrogen chloride and a method for preparing chlorine by using the catalyst. The catalyst is used for preparing chlorine by oxidizing hydrogen chloride with oxygen or air in fluidized bed reactor, and has an excellent activity and anti-caking property, a relatively good mechanical strength and a relatively long service life.

(57) 摘要: 本发明涉及一种用于氯化氢氧化制造氯气的催化剂的制备方法。该方法是将一种主要含有硼、铬的浆料与一种主要含有铜、硼、碱金属元素、稀土元素、铝溶胶、硅溶胶、载体以及任选的其他金属元素的浆料混合, 混合温度不超过 100°C, 停留时间不超过 120 分钟, 混合后的浆料依次通过喷雾干燥、高温煅烧等处理后得到催化剂颗粒。本发明还涉及由该方法制备的催化剂, 该催化剂在氯化氢氧化制氯气中的用途以及使用该催化剂制氯气的方法。该催化剂用于流化床反应器中用氧气或空气氧化氯化氢制造氯气, 具有优良的活性和抗粘结性以及较好的机械强度和较长的使用寿命。

WO 2015/109587 A1

制氯气用催化剂的制法、该催化剂及制氯气的方法

技术领域

本发明属于催化剂领域，主要涉及一种用于氧化氯化氢制造氯气的催化剂的制备方法以及用该方法制备的催化剂，同时涉及使用该催化剂生产氯气的方法。

背景技术

氯气是一种重要的化工基础原料，广泛应用于聚氨酯、有机硅、环氧树脂、氯化橡胶、氯化高聚物、氯化烃等新材料行业，应用于多晶硅制造等新能源行业，应用于消毒剂、洗涤剂、食品添加剂、化妆品助剂等生活精细化工行业，应用于合成甘油、氯苯系列、氯乙酸、氯化苄、 PCl_3 等农药/医药行业，以及应用于造纸、纺织、冶金和石油化工等行业。

在大部分耗氯行业中，在氯气的使用中出现了两个严重的制约因素：1、氯碱工业中，每生产一吨氯气的耗电量超过 2000kWh；2、副产的氯化氢（或盐酸）的出路困难。而氯化氢氧化制造氯气是解决这两个问题的很好的思路，就最近几十年的发展来看，催化氧化法（迪肯法）是最有效的解决方案。

在已报道的氯化氢氧化催化剂中，活性组分主要采用铜、铬、金和钨等金属元素。其中铜系催化剂因其低的成本而备受瞩目。例如中国专利 CN101125297A 公开了以二氧化硅为载体，磷酸处理的含氯化铜、氯化钾和氯化铈的催化剂，该催化剂在氯化氢和氧气摩尔比为 1:1、固定床反应器温度为 400℃、反应压力为 0.1Mpa 以及氯化氢进料空速为 0.8 hr⁻¹ 的条件下，得到氯气的收率为 80.1%。该催化剂需在较高温度下进行反应，因此氯化铜活性组分易流失，进而影响催化剂的使用寿命。中国专利 CN101559374A 公开了以硅胶、ReY 分子筛为载体，负载氯化铜、氯化钾、硝酸锰和硝酸铈的催化剂，在氯化氢与氧气流量均为 200ml/min、催化剂用量为 25g 以及反应温度为 380℃ 的条件下，氯化氢的转化率为 83.6%。但该催化剂也存在铜组分的流失、空速偏低等缺点。美国专利 US4123389 公开了以硅胶、氧化铝或氧化钛为载体的铜系催化剂，活性组分的负载量在 25~70% 之间。但是该催化剂的制备过程需要在有机溶剂中进行，因此对环境的污染较为严重。

然而，到目前为止，基于铜系催化剂的氯化氢氧化工艺仍未实现工业化，究其原

因就在于催化剂的研究尚未达到工业化的要求。虽然经过百多年的持续进步，要在铜系催化剂上获得高的转化率，依然还需要高达 400~450℃ 的反应温度。在这个温度下，催化剂中各组分的氯化物体现出活跃的迁移性，导致组分流失而催化剂失活。中国专利 CN102000583A 公开了一种用两步浸渍法制备的催化剂。该催化剂是主要含有铜、硼、碱金属元素、稀土金属元素以及少量其他金属元素的负载型催化剂，在固定床反应器中获得了 85~89% 的氯气收率，并且有良好的稳定性。但是，该方法的缺点是：在固定床反应器中反应温度很难控制，容易飞温，会造成催化剂活性组分挥发流失，影响催化剂使用寿命和氯气品质，并且由于反应过程中的介质，包括氯化氢、氯气、氧气、水等，在反应条件下具有强烈的腐蚀性，仅有少数几种昂贵的镍基合金或者纯镍金属材料才适用于反应器，且由于固定床反应器的结构较复杂、需要材料的量更大，使得列管式固定床反应器的造价非常昂贵，工业化的经济性较差。

流化床反应器由于换热方便、可以随时添加或取出部分催化剂、内部构件较少等特点，能有效避开或缓解上文所述的固定床反应器在实际运行中的问题。虽然多年来，国际上对流化床反应体系的氯化氢催化氧化过程进行了详细的研究，包括 Shell-Chlor 工艺、Benson 工艺、清华大学工艺等，但是依然没能达到工业化的条件。我们以中国专利 CN102000583A 公开的组成进行配制流化床催化剂，在流化床反应器中，初期获得了良好的反应效果，然而却不能像在固定床反应器中那样更长期、稳定地运行。研究后发现主要原因是在反应过程中，催化剂中的金属元素与氯化氢或者氯气反应生成氯化物中间体，这些氯化物中间体相对熔点比较低，在反应温度下具有比较强烈的迁移性，甚至表现出熔融或半融等情况。随着反应时间的推移，在催化剂的表面会形成部分的活性组分聚集，而催化剂颗粒之间的碰撞就有可能使得颗粒间形成桥接，进而造成催化剂之间粘结。粘结的颗粒会起到晶核作用，造成更多颗粒团聚，形成催化剂结块，然后直接影响床层中的流化状态和条件，引起床层沟流，严重时甚至造成死床。同时局部沟流也会引起床层飞温，催化剂活性组分流失。

综上所述，对于涉氯行业来说，氯化氢氧化制氯气将是一个重要的产业链环节。而要将这一工艺以较低成本的方式实现并推广，铜系催化剂和流化床的组合是一个很好的方案。而这中间，关键的挑战就在于研发一种具有良好活性、合适的机械强度、高稳定性的催化剂，以适应流化床反应器工业化生产中长期使用需要。

发明内容

基于以上背景，本发明的目的在于：提供一种氯化氢氧化制造氯气的催化剂的制

备方法，由该方法制备出的催化剂适用于流化床反应器，并具有良好的活性、较好的机械强度和高的稳定性。

本发明的技术方案如下：

一种用于氯化氢氧化制造氯气的催化剂的制造方法，所述方法包括：

将浆料 A 与浆料 B 在混合温度 $> X^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ，停留时间 ≤ 120 分钟的条件下混合得到混合浆料；

喷雾干燥所述混合浆料获得催化剂前驱体颗粒；和

煅烧所述催化剂前驱体颗粒获得所述催化剂，

其中，X 为浆料 A、浆料 B 和混合浆料三者的凝固点中的最高值；所述浆料 A 为酸性，含有硼和铬；浆料 B 含有铜、硼、碱金属元素、稀土元素、铝溶胶、硅溶胶、载体以及任选的选自由镁、钙、钡、锰、钆和钛所组成的组中的至少一种其它金属元素。

具体来说，其制备方法如下：

首先需要制造两种浆料。

第一种浆料主要含有硼、铬，我们简称之为“浆料 A”，第二种浆料主要含有铜、硼、碱金属元素、稀土元素、铝溶胶、硅溶胶、载体以及任选的选自由镁、钙、钡、锰、钆和钛所组成的组中的至少一种其它金属元素，我们简称之为“浆料 B”。

浆料 A 是由含硼化合物及含铬化合物与水混合而成。其中，浆料 A 中含有：以硼元素重量计 0.1~2wt%、优选 0.3~1wt% 的硼；和以铬元素重量计 0.1~5wt%、优选 0.3~4wt% 的铬，基于浆料 A 重量计。所述的含硼化合物为由三氯化硼、氧化硼、硼酸、二硼化铬、硝酸硼、亚硝酸硼、硼酸钾和硼酸钠所组成的组中的至少一种；所述的含铬化合物为由氯化铬、硝酸铬、三氧化铬、二硼化铬、重铬酸、重铬酸钾、重铬酸钠、铬酸、铬酸钾和铬酸钠所组成的组中的至少一种。

浆料 A 在配制过程中可能会出现一些不溶物，这些不溶物对接下来的喷雾干燥过程是没有好处的，容易导致制得的催化剂强度降低，要求浆料 A 中不溶物含量 $\leq 0.3\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。往浆料 A 中加入一定量的酸可以促进这些不溶物的溶解，所述的酸可以是盐酸、硝酸、磷酸和草酸中的一种或两种或多种。然而如果酸性过强的话会使得后面浆料混合时浆料粘度快速上升乃至快速凝结，此时需要往浆料中加入一定的碱，所述的碱可以是碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐、碱金属的磷酸盐、碱金属的磷酸氢盐、碱金属的磷酸二氢盐和碱金属的草酸盐中的一种或两种或

多种, 其中碱金属优选为钾。无论是加酸, 还是加碱, 要求浆料 A 是需要呈酸性的, 以 pH 值来衡量浆料 A 的酸性, 在获得充分搅拌以及保证浆料稳定的前提下, 适宜的浆料 A 的 pH 值是 0.1~6.0, 优选 0.3~3.0。

浆料 B 中含有: 以铜元素重量计 2~7.5wt% 的铜, 以硼元素重量计 0.05~2.5wt% 的硼, 以碱金属元素重量计 1~3.5wt% 的碱金属元素, 以稀土元素重量计 1.5~5.5wt% 的稀土元素, 以氧化铝计 0.1~15wt%、优选 0.1~5wt% 的铝溶胶, 以二氧化硅计 0.1~25wt%、优选 0.1~10wt% 的硅溶胶, 5~75wt%、优选 15~50wt% 的载体, 0~5wt% 的由镁、钙、钡、锰、钕和钛所组成的组中的至少一种其它金属元素, 余量为水, 基于浆料 B 的重量计。其中, 所述的碱金属元素为钾和/或钠, 所述的稀土元素为由铈、镧、镨和钕所组成的组中的至少一种, 所述的载体为由分子筛、高岭土、硅藻土、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和二氧化锆所组成的组中的至少一种。

浆料 B 是主要按照中国专利 CN102000583A 公开的组成进行配制, 区别在于增加了一定量的铝溶胶、硅溶胶、水。铝溶胶、硅溶胶可以在催化剂的干燥、煅烧过程中凝结固化, 从而增加催化剂的机械强度。配制浆料 B 的一般过程为用计量的去离子水将各种计量的原料进行充分溶解, 然后在搅拌的条件下加入计量的硅溶胶、铝溶胶、载体后充分搅拌。

浆料 A 和浆料 B 各自在容器里面经过充分的搅拌后, 将两种浆料混合到一起。混合过程优选将浆料 A 缓慢地、连续地加入到持续搅拌的浆料 B 中, 使得混合后的浆料一直处于均匀的状态。其中浆料 B 的体积是浆料 A 的体积的 5~20 倍。但如果浆料 A 和浆料 B 混合之后的浆料存放时间过长, 则会产生粘度过高甚至凝结的现象, 从而导致无法喷雾干燥, 因此, 对混合温度 (从开始混合到去喷雾干燥为止这个过程温度) 和停留时间 (从混合完成到去喷雾干燥为止的时间) 是必须要严格控制的。确切地讲, 所述的混合温度 $> X^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 100^{\circ}\text{C}$, X 表示浆料 A、浆料 B 和混合浆料三者的凝固点中的最高值, 所述的停留时间 ≤ 120 分钟。更具体地讲, 当所述的混合温度在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 时, 停留时间 ≤ 10 分钟, 优选 3~10 分钟; 当所述的混合温度在 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 时, 停留时间 ≤ 30 分钟, 优选 10~25 分钟; 当所述的混合温度 $> X^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 时, 停留时间 ≤ 120 分钟, 优选 20~100 分钟, 特别优选 40~70 分钟。为更好地达到混合效果, 以及混合浆料停留时间的一致性, 优选下列的操作方法: 往用于向喷雾干燥设备输送浆料 B 的管道中连续地加入计量的浆料 A, 同时在后续管道中加强扰动或搅动使之充分混合后进入喷雾干燥设备, 可以通过控制两种浆料混合点之后的管道容积、浆料 A 和浆料 B 的进料速率等

来控制停留时间。

浆料 B 中，铝溶胶和硅溶胶是相对稳定的，当与酸性的浆料 A 混合后，浆料 B 酸性增强，溶胶会出现凝胶现象。凝胶有利于在后续的喷雾干燥、焙烧过程中增强催化剂活性组分、载体等与由溶胶生成的氧化铝、氧化硅之间的粘结强度，从而使得得到的催化剂具有更好的机械强度，表现为催化剂的磨损指数较小。但是，过度的凝胶不但会产生浆料粘度过高甚至凝结的现象，导致喷雾干燥困难，而且会导致催化剂各组分的不均匀，具体地说，就是铝溶胶、硅溶胶形成的氧化铝、氧化硅自成一体，而减弱了对催化剂活性组分、载体的粘结作用，使得最后催化剂产品的机械强度变差。因此在两种浆料混合时除了要控制好混合温度和停留时间，也需要控制好用量。

铁和镍的存在会使得催化剂在反应过程中具备强的吸水性，因此少量的这些元素都有可能造成催化剂在使用过程中以及开/停车时因吸水而互相粘结，影响催化剂的流动性。为了避免这种情况，优选在浆料 A 和浆料 B 混合后的混合浆料中铁和镍的总含量 $\leq 0.05\text{ wt}\%$ ，优选 $\leq 0.02\text{ wt}\%$ ，基于混合浆料总重量。这时既要控制原料中可能带来铁、镍等元素的杂质，也要防范因设备、管道、阀门等被腐蚀而使得铁、镍等元素进入催化剂。

硫元素在反应过程中会沉积在催化剂表面，对催化剂形成毒害作用，因此，要求浆料 A 和浆料 B 混合后得到的混合浆料中的硫元素含量 $\leq 0.05\text{ wt}\%$ ，优选 $\leq 0.02\text{ wt}\%$ 。硫元素可能通过各种原料带入，包括前述的用于制备浆料 A 和浆料 B 的各种原料；也可能因为浆料 A 和浆料 B 制备过程中所接触到的设备、设施被污染而带入。

接下来将混合的浆料用喷雾干燥设备进行干燥。通过喷雾干燥之后，获得粒径分布范围为 10~180 微米、平均粒径为 40~100 微米、含水量为 2~10wt% 的催化剂前驱体颗粒。这些刚刚干燥出来的颗粒要尽量避免接触一切液体物质，以防止颗粒被液体浸润而破裂，也防止因液体作用而粘结在一起。另一方面，在这个步骤中，多数作为商品销售的喷雾干燥设备都是可以使用的，但是不同的设备可能会需要不同的参数控制。

最后，将喷雾干燥获得的催化剂前驱体颗粒进行高温煅烧处理。煅烧条件为：煅烧炉以 $\leq 50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温，将催化剂前驱体颗粒物料的温度提高到 450~750 $^\circ\text{C}$ 进行煅烧，并在这个温度范围内保持 30min~20h，得到成品催化剂颗粒。

本发明得到的催化剂用于氯化氢催化氧化制造氯气工艺，具体的方法是将成品催化剂颗粒加入到流化床反应器中，以空气和/或氧气和/或氮气为介质使催化剂颗粒处于良好的流化状态，然后逐渐提高反应器内的温度至 250~400 $^\circ\text{C}$ ，逐渐调整气流为氯化氢

和氧气。由于反应放热，氯化氢和氧气通入之后，催化剂床层的温度将升高。逐步调整反应器加热媒介的温度以控制反应器内的最高温度（热点温度）在 320~500℃，优选 350~450℃。

其中流化床反应器所有可能接触到反应介质的部位均由能够抵制常温~500℃下氯气、氯化氢、氧气、水等混合腐蚀的材质制造，可以但不限于镍、高镍合金（如 Inconel 合金）。流化床反应器的长径比为 3~25。氯气制造过程中，工艺条件为：氯化氢的空速为 0.05~1.5 h⁻¹，氯化氢与氧气的摩尔比为 1~4，反应压力为常压到 5 个大气压（绝对压力）。

通过本发明提供的方法制得的催化剂的优点在于，在流化床反应器中，达到了 80~85% 的单程平均转化率，经过 1000 小时的反应之后，几乎没有发现催化剂颗粒之间相互粘结的现象，催化剂依然具有良好的流动性和活性，可见本发明方法制备的催化剂具有良好的抗粘结性以及较长的使用寿命。另外，本发明的方法制得的催化剂具有较小的磨损指数，说明催化剂具备较好的机械强度。

具体实施方式

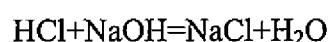
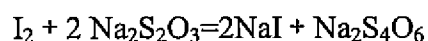
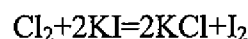
下面结合实施例进一步说明本发明。但是本发明不限于所列出的实施例，还应包括在本发明所要求的权利范围内其它任何公知的改变。

氯化氢转化率的测试方法：

各例中，在催化剂反应性能测试期间，每 24h 取样 2~3 次进行分析，将全运行过程的平均转化率作为该催化剂的转化率。

任意单次的氯化氢转化率的测试方法如下：

（1）检测原理



（2）0.1mol/L 的 Na₂S₂O₃ 溶液配置及标定

称取 6.2g 左右的 Na₂S₂O₃·5H₂O，溶解于适量新煮沸且刚冷却的蒸馏水（除去水中的 O₂ 和 CO₂）中，加入 0.05~0.1g Na₂CO₃（抑制微生物），配成 250mL 溶液，放于棕色瓶中暗处保存；放置 1~2 周后再进行标定。

准确称取 0.15g K₂Cr₂O₇（110℃烘干 2h）于碘量瓶中，加 10~20mL 水溶解，并加 2g KI 和 10mL 质量浓度为 1wt% 的 H₂SO₄ 摇匀放置 5 分钟，然后加 50mL 水稀释，用

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行滴定至溶液变为浅黄绿色时加 2mL 淀粉指示剂, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液继续滴定至溶液由蓝色变为浅绿色时为止 (终点呈 Cr^{3+} 的很浅的绿色)。平行标定 3 次取平均值。

(3) 分析检测过程

a) 取样: 用待测样品气将 250mL 取样瓶置换 3min (气体下进上出), 确保取样瓶中无杂质。将取样瓶中的样品气与质量浓度为 15wt% 的 KI 水溶液充分反应, 样品气中的 Cl_2 与 KI 反应生成 I_2 (以 I_3^- 的形式溶于吸收液中, 如出现 I_2 沉淀, 则易导致结果准确性差, 需重新取样), HCl 被吸收后成盐酸水溶液。然后进行滴定。

b) 吸收液中 I_2 (I_3^-) 的滴定: 取出 25.00mL 吸收液于 250mL 锥形瓶中, 加 50mL 蒸馏水稀释, 用已配制并标定好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄色, 加入 2mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失, 即为终点。记录滴定消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, 可以计算出吸收液中 I_2 (I_3^-) 的含量, 进而计算出待测样品气中 Cl_2 的量。

c) 吸收液中盐酸的滴定: 向 b) 步骤中滴定结束的样品中滴加 2~3 滴酚酞试剂, 无色液体变为红色, 且红色在半分钟内不变色 (如果没有从无色变为红色, 在确认实验过程正确的前提下, 即表示吸收液中没有盐酸)。然后用已配制并标定好的 NaOH 标准溶液滴定至无色, 即为滴定终点。记录滴定消耗的 NaOH 标准溶液的体积, 可以计算出吸收液中 H^+ 的含量, 进而计算出待测样品气中 HCl 的量。

(4) 计算样品中氯化氢转化率 Conv :

$$\text{Conv} = \frac{a \cdot b \times 10^{-3}}{a \cdot b \times 10^{-3} + c \cdot d \times 10^{-3}} \times 100\%$$

其中:

a 表示 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度, mol/L;

b 表示滴定耗用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, mL;

c 表示 NaOH 标准溶液浓度, mol/L;

d 表示滴定耗用 NaOH 标准溶液的体积, mL。

催化剂磨损指数的测定方法 (直管法):

磨损指数测定按照标准《催化裂化催化剂的磨损指数的测定 直管法》Q/TSH3490 909-2006 中的方法进行。

催化剂粒径分布的测定:

采用 Sympatec 激光粒度仪, 分散剂为 95% 工业酒精进行测定。

VMD: 体积平均直径; 如无特殊说明, 本发明中提及的催化剂的平均粒径均指体积平均直径。

SMD: 表面积平均直径。

浆料 A 的制备:

称 2 kg 硼酸, 5 kg 重铬酸钾, 投入到 100 kg 的去离子水中, 然后用 2 mol L^{-1} 的盐酸溶液调整 pH 为 0.3, 室温下充分搅拌 3 小时, 得到浆料 A-1, 其中不溶物 2.25g。

称 2 kg 硼酸, 10 kg 三氧化铬, 投入到 100 kg 的去离子水中, 然后用 0.1 mol L^{-1} 的 KOH 溶液调整 pH 为 3.0, 室温下充分搅拌 3 小时, 得到浆料 A-2, 其中不溶物 4.93g。

称 5 kg 硼酸, 2 kg 六水合氯化铬, 投入到 100 kg 的去离子水中, 然后用 1 mol L^{-1} 的硝酸溶液调整 pH 为 1.0, 室温下充分搅拌 3 小时, 得到浆料 A-3, 其中不溶物 1.71g。

浆料 B 的制备:

将 35 kg 二水合氯化铜、10 kg 氯化钾、18 kg 六水合硝酸铈、3 kg 硼酸、18 kg 六水合硝酸镧投入到 200kg 去离子水中, 搅拌至完全溶解后, 再往里面加入 2kg 浓度为 20wt% 的铝溶胶 (淄博金琪化工科技有限公司, A20。下同), 4kg 浓度为 20wt% 的硅溶胶 (山东百斯特材料有限公司, N20。下同), 100kg 惰性氧化铝粉, 室温下充分搅拌 2 小时, 得到浆料 B-1。

将 25 kg 二水合氯化铜、10 kg 氯化钾、22 kg 六水合硝酸铈、2 kg 硼酸、16 kg 六水合硝酸镧、1 kg 浓度为 50wt% 的硝酸锰溶液、0.5 kg 三氯化钨投入到 200kg 去离子水中, 搅拌至完全溶解后, 再往里面加入 2kg 铝溶胶, 4kg 硅溶胶, 100kg 惰性氧化铝粉, 室温下充分搅拌 2 小时, 得到浆料 B-2。

将 30 kg 二水合氯化铜、8 kg 氯化钾、15 kg 六水合硝酸铈、2 kg 硼酸、10 kg 六水合硝酸镧、0.5 kg 浓度为 50wt% 的硝酸锰溶液、0.5 kg 无水氯化钙投入到 200kg 去离子水中, 搅拌至完全溶解后, 再往里面加入 2kg 铝溶胶, 4kg 硅溶胶, 100kg 惰性氧化铝粉, 室温下充分搅拌 2 小时, 得到浆料 B-3。

实施例 1

催化剂制备:

在室温下 (约 25°C), 将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1 中, 混合温度为 33°C , 停留时间约 15min, 将混合后的浆料用双螺杆泵以 15 L/h 的速率输入离心喷雾干燥塔, 喷雾干燥塔塔后用旋风分离器、布袋除尘器收集物料。将旋风分离器收集到的物料用马弗炉进行焙烧, 马弗炉的升温速率为 2°C/min , 焙烧温度为

500℃, 焙烧时间约 1 h 后冷却得 8.6 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 56.1 μm , VMD/SMD=1.3, 磨损指数为 1.1%。

催化剂性能测试:

将 1kg 催化剂放入内径为 30 mm, 高度为 700mm 的流化床反应器中, 用经过预热至约 300℃的空气将催化剂床层预热至 280℃后通入 4 L/min 的氯化氢气体和 2L/min 的氧气, 调节反应压力为 0.3 MPa (绝对压力), 调节热点温度为 400~420℃, 连续反应 1000h, 详细信息列入表 1。

实施例 2

催化剂制备:

在室温下 (约 25℃), 将 1L 浆料 A-2 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 20L 浆料 B-2 中, 混合温度为 32℃, 停留时间约 15min, 然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.1 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 53.4 μm , VMD/SMD=1.2, 磨损指数为 1.6%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 详细信息列入表 1。

实施例 3

催化剂制备:

在室温下 (约 25℃), 将 2L 浆料 A-3 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 20L 浆料 B-3 中, 混合温度为 33℃, 停留时间约 15min, 然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 9.0 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 55.3 μm , VMD/SMD=1.2, 磨损指数为 1.7%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 详细信息列入表 1。

实施例 4

催化剂制备:

在室温下 (约 25℃), 将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1 中, 混合温度为 25℃, 停留时间约 45min, 然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.9 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 53.7 μm , VMD/SMD=1.3, 磨损指数为 2.1%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 详细信息列入表 1。

实施例 5

催化剂制备:

在室温下 (约 25°C), 将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1 中, 混合温度为 67°C, 停留时间约 8min, 然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.8 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 57.3 μ m, VMD/SMD=1.4, 磨损指数为 1.7%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 详细信息列入表 1。

对比例 1

催化剂制备:

在室温下 (约 25°C), 将 20L 温度为 32°C 的浆料 B-1, 与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.7 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 41.7 μ m, VMD/SMD=1.2, 磨损指数为 9.5%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 在反应进行到约 560h 时, 反应器床层压力上升, 各反应区域温度一致性明显变差, 停止反应, 拆开反应器时发现催化剂发生严重结块现象, 详细信息列入表 1。

对比例 2

催化剂制备:

在室温下 (约 25°C), 将 20L 温度为 26°C 的浆料 B-2, 与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.4 kg 成品催化剂。

经分析, 该催化剂平均粒径为 42.2 μ m, VMD/SMD=1.3, 磨损指数为 7.9%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 在反应进行到约 420h 时, 反应器床层压力上升, 各反应区域温度一致性明显变差, 停止反应, 拆开反应器时发现催化剂发生严重结块现象, 详细信息列入表 1。

对比例 3

催化剂制备:

在室温下（约 25℃），将 20L 温度为 73℃ 的浆料 B-3，与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.4 kg 成品催化剂。

经分析，该催化剂平均粒径为 45.4 μm ，VMD/SMD=1.3，磨损指数为 13.2%。

催化剂性能测试：

如实施例 1 进行催化剂性能测试，在反应进行到约 620h 时，反应器床层压力上升，各反应区域温度一致性明显变差，停止反应，拆开反应器时发现催化剂发生严重结块现象，详细信息列入表 1。

对比例 4

催化剂制备：

在室温下（约 25℃），将 2L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 20L 浆料 B-1 中，混合温度为 85℃，停留时间约 15min，然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 4.8 kg 成品催化剂。其中喷雾干燥塔表面粘结了大量的催化剂前驱体。

经分析，该催化剂平均粒径为 80.7 μm ，VMD/SMD=3.3，磨损指数为 3.5%。

催化剂性能测试：

如实施例 1 进行催化剂性能测试，连续反应时间为 5h，详细信息列入表 1。

对比例 5

催化剂制备：

在室温下（约 25℃），将 2L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 20L 浆料 B-1 中，混合温度为 34℃，停留时间约 45min，然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 5.2 kg 成品催化剂。其中喷雾干燥塔表面粘结了大量的催化剂前驱体。

经分析，该催化剂平均粒径为 72.1 μm ，VMD/SMD=2.6，磨损指数为 4.2%。

催化剂性能测试：

如实施例 1 进行催化剂性能测试，连续反应时间为 5h，详细信息列入表 1。

对比例 6

催化剂制备：

在室温下（约 25℃），将 2L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 20L 浆料 B-1 中，混合温度为 23℃，停留时间约 165min，然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 3.9 kg 成品催化剂。其中喷雾干

燥塔表面粘结了大量的催化剂前驱体。

经分析,该催化剂平均粒径为 $92.3\mu\text{m}$, $\text{VMD/SMD}=3.2$, 磨损指数为 3.9%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试,连续反应时间为 5h,详细信息列入表 1。

对比例 7

催化剂制备:

在室温下(约 25°C),往浆料 B-1 中投入 2kg 九水合硝酸铁,搅拌后完全溶解得浆料 B-1-1。将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1-1 中,混合温度为 25°C ,停留时间约 45min,然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.7 kg 成品催化剂。

经分析,该催化剂平均粒径为 $53.4\mu\text{m}$, $\text{VMD/SMD}=1.3$, 磨损指数为 2.2%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试,详细信息列入表 1。

对比例 8

催化剂制备:

在室温下(约 25°C),往浆料 B-1 中投入 1.5 kg 六水合硝酸镍,搅拌后完全溶解得浆料 B-1-2。将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1-2 中,混合温度为 25°C ,停留时间约 45min,然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.9 kg 成品催化剂。

经分析,该催化剂平均粒径为 $53.6\mu\text{m}$, $\text{VMD/SMD}=1.3$, 磨损指数为 2.1%。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试,详细信息列入表 1。

对比例 9

催化剂制备:

在室温下(约 25°C),往浆料 B-1 中投入 1.5kg 硫酸钾,搅拌后完全溶解得浆料 B-1-3。将 3L 浆料 A-1 缓慢、连续地加入剧烈搅拌的 18L 浆料 B-1-3 中,混合温度为 25°C ,停留时间约 45min,然后与实施例 1 进行工艺条件一致的喷雾干燥、旋风分离、布袋除尘收集物料、焙烧后冷却得 8.7 kg 成品催化剂。

经分析,该催化剂平均粒径为 $53.9\mu\text{m}$, $\text{VMD/SMD}=1.3$, 磨损指数为 1.9 %。

催化剂性能测试:

如实施例 1 进行催化剂性能测试, 详细信息列入表 1。

表 1

	浆料信息			混合信息		催化剂信息			催化剂性能	
	A	B	B/A 体积 比	混合 温度 ℃	停留 时间 Min	磨损指 数 wt%	平均 粒径 μm	VMD /SMD	平均转 化率 %	结块情况
实施例 1	A-1	B-1	6	33	15	1.1	56.1	1.3	83.4	1000h 内未 见
实施例 2	A-2	B-2	20	32	15	1.6	53.4	1.2	82.3	1000h 内未 见
实施例 3	A-3	B-3	10	33	15	1.7	55.3	1.2	82.7	1000h 内未 见
实施例 4	A-1	B-1	6	25	45	2.1	53.7	1.3	82.2	1000h 内未 见
实施例 5	A-1	B-1	6	67	8	1.7	57.3	1.4	80.8	1000h 内未 见
对比例 1	—	B-1	—	32	-	9.5	41.7	1.2	82.7	560h 结块
对比例 2	—	B-2	—	26	-	7.9	42.2	1.3	81.1	420h 结块
对比例 3	—	B-3	—	73	-	13.2	45.4	1.3	81.1	620h 结块
对比例 4	A-1	B-1	10	85	15	3.5	80.7	3.3	82.1	*
对比例 5	A-1	B-1	10	34	45	4.2	72.1	2.6	83.2	
对比例 6	A-1	B-1	10	23	165	3.9	92.3	3.2	82.6	
对比例 7	A-1	B-1-1	6	25	45	2.2	53.4	1.3	81.6	**
对比例 8	A-1	B-1-2	6	25	45	2.1	53.6	1.3	82.4	
对比例 9	A-1	B-1-3	6	25	45	1.9	53.9	1.3	68.5	*

上表中, B-1-1 中含 Fe 约 0.06wt%; B-1-2 中含 Ni 约 0.06wt%; B-1-3 中含 S 约 0.06wt%;

*: 未做长周期评价;

**：开口放置 100h 以内结块；未结块的催化剂在 1000h 反应过程未见结块，反应结束时迅速结块。

权 利 要 求 书

1、一种用于氯化氢氧化制造氯气的催化剂的制备方法，其特征在于，所述方法包括：

将浆料 A 与浆料 B 在混合温度 $> X^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ，停留时间 ≤ 120 分钟的条件下混合得到混合浆料；

喷雾干燥所述混合浆料获得催化剂前驱体颗粒；和

煅烧所述催化剂前驱体颗粒获得所述催化剂，

其中， $X^{\circ}\text{C}$ 为浆料 A、浆料 B 和混合浆料三者的凝固点中的最高值；所述浆料 A 为酸性，含有硼和铬；所述浆料 B 含有铜、硼、碱金属元素、稀土元素、铝溶胶、硅溶胶、载体以及任选的选自自由镁、钙、钡、锰、钆和钛所组成的组中的至少一种其它金属元素。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的浆料 A 由含硼化合物及含铬化合物与水混合而成，其中基于浆料 A 的重量，浆料 A 含有：以硼元素重量计 0.1~2wt%，优选 0.3~1wt% 的硼；和以铬元素重量计 0.1~5wt%，优选 0.3~4wt% 的铬。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述浆料 A 的 pH 值为 0.1~6.0，优选 0.3~3.0。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，基于浆料 A 的重量，所述浆料 A 中的不溶物含量 $\leq 0.3\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，基于浆料 B 的重量，所述的浆料 B 中含有：

以铜元素重量计 2~7.5wt% 的铜；

以硼元素重量计 0.05~2.5wt% 的硼；

以碱金属元素重量计 1~3.5wt% 的碱金属元素；

以稀土元素重量计 1.5~5.5wt% 的稀土元素；

以氧化铝计 0.1~15wt%、优选 0.1~5wt% 的铝溶胶；

以二氧化硅计 0.1~25wt%、优选 0.1~10wt% 的硅溶胶；

5~75wt%、优选 15~50wt% 的载体；

0~5wt% 的所述其它金属元素；以及

余量为水。

6、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述碱金属元素为钾和/或钠，所述稀土元素为选自由铈、镧、镨和钕所组成的组中的至少一种，所述载体为选自由分子筛、高岭土、硅藻土、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和二氧化锆所组成的组中的至少一种。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，当混合温度在50~100℃时，停留时间≤10分钟，优选3~10分钟；当混合温度在30~50℃时，停留时间≤30分钟，优选10~25分钟；当混合温度>X℃且≤30℃时，停留时间≤120分钟，优选20~100分钟，更优选40~70分钟，其中，X为浆料A、浆料B和所述混合浆料三者的凝固点中的最高值。

8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，浆料B与浆料A的体积比为5~20。

9、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述含硼化合物选自由三氯化硼、氧化硼、硼酸、二硼化铬、硝酸硼、亚硝酸硼、硼酸钾和硼酸钠所组成的组中的至少一种；所述的含铬化合物选自由氯化铬、硝酸铬、三氧化铬、二硼化铬、重铬酸、重铬酸钾、重铬酸钠、铬酸、铬酸钾和铬酸钠所组成的组中的至少一种。

10、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述煅烧在温度为450~750℃下煅烧30min~20h。

11、一种根据权利要求1-10任一项所述的方法制得的催化剂。

12、根据权利要求11所述的催化剂在流化床反应器中作为用于氯化氢氧化制备氯气的催化剂的用途。

13、一种氯化氢氧化制备氯气的方法，其特征在于，采用权利要求11所述的催化剂作为反应催化剂在流化床反应器中进行氯化氢氧化反应。

14、根据权利要求13所述的方法，其特征在于，控制所述反应器内的最高温度为320~500℃，优选350~450℃。

15、根据权利要求13或14所述的方法，其特征在于，氯化氢的空速为0.05~1.5 h⁻¹，氯化氢与氧气的摩尔比为1~4，反应绝对压力为常压到5个大气压。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/071533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/02 (2006.01) i; B01J 23/72 (2006.01) i; B01J 23/78 (2006.01) i; B01J 23/83 (2006.01) i; B01J 37/00 (2006.01) i;
C01B 7/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 21/-; B01J 23/-; B01J 37/-; C01B 7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNTXT, CNKI, VEN: rare earth metal, chlorine, C12, catalyst, boron, B, chromium, Cr, copper, Cu, alkali metal, rare earth, slurry, spray

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102000583 A (NINGBO WANHUA POLYURETHANES CO., LTD. et al.), 06 April 2011 (06.04.2011), description, paragraphs 11-16	1-15
A	CN 102847562 A (CHINA SHENHUA COAL TO LIQUID AND CHEMICAL CO., LTD. et al.), 02 January 2013 (02.01.2013), description, paragraphs 4-10	1-11
A	CN 88101489 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 05 October 1988 (05.10.1988), claim 1, and embodiment 1	1-15
A	JP S62270405 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS), 24 November 1987 (24.11.1987), claim 1, and embodiment 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 October 2014 (08.10.2014)	Date of mailing of the international search report 28 October 2014 (28.10.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer YANG, Xiujuan Telephone No.: (86-10) 62085014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/071533

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102000583 A	06 April 2011	KR 20130089269 A	09 August 2013
		US 2013288884 A1	31 October 2013
		CN 102000583 B	15 August 2012
		EP 2481478 A1	01 August 2012
		WO 2012065427 A1	24 May 2012
		EP 2481478 A4	13 November 2013
		JP 2014503341 A	13 February 2014
CN 102847562 A	02 January 2013	None	
CN 88101489 A	05 October 1988	RO 101208 B1	16 April 1992
		YU 53788 A	31 October 1989
		US 5034209 A	23 July 1991
		EP 0283198 A2	21 September 1988
		US 4956169 A	11 September 1990
		EP 0283198 A3	01 August 1990
		DE 3877387 T2	19 May 1993
		YU 44715 B	31 December 1990
		NO 881189 A	19 September 1988
		JP S63230504 A	27 September 1988
		HU T46591 A	28 November 1988
		BG 50934 A3	15 December 1992
		IL 85705 D0	31 August 1988
		HU 200727 B	28 August 1990
		NO 881189 D0	17 March 1988
		JP H053406 B2	14 January 1993
		EP 0283198 B1	13 January 1993
		CN 1014596 B	06 November 1991
		AU 1322688 A	13 October 1988
		DE 3877387 D1	25 February 1993
		AU 589316 B2	05 October 1989
		BR 8801213 A	25 October 1988
		KR 910009209 B1	05 November 1991
		DD 267974 A5	17 May 1989
		IN 168515 A1	20 April 1991
		IL 85705 A	15 November 1992
		US 5112580 A	12 May 1992
		RO 101208 A	30 April 1991
		YU 115389 A	30 June 1990
		EP 0283198 A	21 September 1988
		DE 3877387 G	25 February 1993
JP S62270405 A	24 November 1987	JP H0413283 B2	09 March 1992

A. 主题的分类		
B01J 21/02(2006.01)i; B01J 23/72(2006.01)i; B01J 23/78(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C01B 7/04(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
B01J 21/-;B01J 23/-;B01J 37/-;C01B 7/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))		
CNPAT、CNTXT、CNKI、VEN:氯气,催化,硼,铬,铜,碱金属,稀土金属,浆料,喷雾, chlorine, Cl ₂ , catalyst, boron, B, chromium, Cr, copper, Cu, alkali metal, rare earth, slurry, spray		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102000583 A (宁波万华聚氨酯有限公司等) 2011年 4月 06日 (2011 - 04 - 06) 说明书第11-16段	1-15
A	CN 102847562 A (中国神华煤制油化工有限公司等) 2013年 1月 02日 (2013 - 01 - 02) 说明书第4-10段	1-11
A	CN 88101489 A (三井东压化学株式会社) 1988年 10月 05日 (1988 - 10 - 05) 权利要求1, 实施例1	1-15
A	JP S62270405 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 1987年 11月 24日 (1987 - 11 - 24) 权利要求1, 实施例1	1-15
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 10月 08日		2014年 10月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		杨秀娟
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085014

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/071533

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102000583	A	2011年 4月 06日	KR	20130089269	A	2013年 8月 09日
				US	2013288884	A1	2013年 10月 31日
				CN	102000583	B	2012年 8月 15日
				EP	2481478	A1	2012年 8月 01日
				WO	2012065427	A1	2012年 5月 24日
				EP	2481478	A4	2013年 11月 13日
				JP	2014503341	A	2014年 2月 13日
CN	102847562	A	2013年 1月 02日	无			
CN	88101489	A	1988年 10月 05日	RO	101208	B1	1992年 4月 16日
				YU	53788	A	1989年 10月 31日
				US	5034209	A	1991年 7月 23日
				EP	0283198	A2	1988年 9月 21日
				US	4956169	A	1990年 9月 11日
				EP	0283198	A3	1990年 8月 01日
				DE	3877387	T2	1993年 5月 19日
				YU	44715	B	1990年 12月 31日
				NO	881189	A	1988年 9月 19日
				JP	S63230504	A	1988年 9月 27日
				HU	T46591	A	1988年 11月 28日
				BG	50934	A3	1992年 12月 15日
				IL	85705	D0	1988年 8月 31日
				HU	200727	B	1990年 8月 28日
				NO	881189	D0	1988年 3月 17日
				JP	H053406	B2	1993年 1月 14日
				EP	0283198	B1	1993年 1月 13日
				CN	1014596	B	1991年 11月 06日
				AU	1322688	A	1988年 10月 13日
				DE	3877387	D1	1993年 2月 25日
				AU	589316	B2	1989年 10月 05日
				BR	8801213	A	1988年 10月 25日
				KR	910009209	B1	1991年 11月 05日
				DD	267974	A5	1989年 5月 17日
				IN	168515	A1	1991年 4月 20日
				IL	85705	A	1992年 11月 15日
				US	5112580	A	1992年 5月 12日
				RO	101208	A	1991年 4月 30日
				YU	115389	A	1990年 6月 30日
				EP	0283198	A	1988年 9月 21日
				DE	3877387	G	1993年 2月 25日
JP	S62270405	A	1987年 11月 24日	JP	H0413283	B2	1992年 3月 09日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)