



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0086977
 (43) 공개일자 2014년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C01B 7/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7010535
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년04월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070771
 (87) 국제공개번호 WO 2013/060628
 국제공개일자 2013년05월02일
 (30) 우선권주장
 10 2011 085 068.6 2011년10월24일 독일(DE)

(71) 출원인
바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎬 10
 (72) 발명자
슈미트, 팀
 독일 41472 노이쎬 빅하우제너 스트라쎬 2
모저, 막시밀리안
 스위스 체하-8046 취리히 뮐라커스트라쎬 112
뮐러, 발터
 독일 50259 풀하임 일티스베크 8
 (74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 및 기체상 산화에 의한 염소의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 산소에 의한 염화수소의 촉매적 기체상 산화에 의해 염소를 제조하기 위한 세륨 또는 다른 촉매 활성 성분을 함유하는 공지된 촉매에 관한 것이다. 산소에 의한 염화수소의 촉매적 기체상 산화에 의해 염소를 제조하기 위한 촉매 물질이 기재되며, 본 촉매는 적어도, 활성 성분으로서의 세륨의 산화물 화합물 및 지지체 성분으로서의 이산화지르코늄을 포함하고, 상기 촉매는 반응기 부피에 대해 kg_{C12}/L_{반응기}·h로 측정된 공간-시간 수율이 특히 높다는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 촉매 지지체 및 촉매 코팅물로 이루어지고, 촉매 활성 성분으로서의 적어도 하나의 세륨의 산화물 화합물 및 지지체 성분으로서의 적어도 이산화지르코늄을 적어도 포함하며, La_2O_3 형태의 란타넘 함량이 하소된 촉매를 기준으로 5 중량% 미만인 것을 특징으로 하는, 염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조 방법을 위한 촉매 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 하소된 촉매가, 특히 충전 높이(fill height) 350 mm의 DN100 눈금 실린더에서 측정할 때, 1000 kg/m^3 이상, 바람직하게는 1200 kg/m^3 이상, 보다 바람직하게는 1300 kg/m^3 이상의 벌크 밀도(bulk density)를 가지며, 촉매 물질의 입자들의 주요 치수의 평균이 0.5 mm 이상, 바람직하게는 1 mm 이상인 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 지지체가 50 중량% 이상의 정도, 바람직하게는 90 중량% 이상의 정도, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상의 정도의 이산화지르코늄으로 이루어진 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, La_2O_3 형태의 란타넘 함량이 하소된 촉매를 기준으로 3 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1 중량% 미만이며, 가장 바람직하게는 란타넘 성분이 본질적으로 부재한 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅되지 않은 상태의 다공성 촉매 지지체가 바이모달 세공 반경 분포를 가지며, 특히 수는 세공측정법에 의해 측정할 때, 세공 부류 1의 중앙값이 바람직하게는 30 내지 200 nm에 있고, 세공 부류 2의 중앙값이 바람직하게는 2 내지 25 nm에 있으며, 세공 부류 1의 중앙값이 보다 바람직하게는 40 내지 80 nm에 있고, 세공 부류 2의 중앙값이 보다 바람직하게는 5 내지 20 nm에 있는 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅되지 않은 상태의 촉매 지지체가, 특히 질소 흡착 방법과 BET 평가에 의해 측정할 때, 30 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 50 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 이산화지르코늄 지지체 성분의 90 중량% 이상의 정도, 바람직하게는 99 중량% 이상의 정도가 단사정 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨 함량이 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 7 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨의 산화물 화합물이 촉매 지지체 상의 유일한 촉매 활성 성분인 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨의 산화물 화합물이 산화세륨(III) (Ce₂O₃) 및 산화세륨(IV) (CeO₂)의 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 특히 질산세륨, 아세트산세륨 및 염화세륨의 군으로부터의 세륨 화합물을 건식 함침에 의해 용액 상태로 지지체에 적용하고, 이어서 함침된 지지체를 건조시키고, 이를 상대적으로 높은 온도에서 하소시킴으로써 수득된 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 12

염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조에서의 촉매로서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물질의 용도.

청구항 13

사용되는 촉매가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물질인 것을 특징으로 하는, 염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 기체상 산화를 적어도 1개의 반응기에서 등온적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 기체상 산화를 중간 냉각(intermediate cooling)을 갖는 적어도 2개의 직렬-연결된 단열 반응 스테이지들로 이루어진 단열 반응 캐스케이드에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨-함유 촉매 물질을, 별개의 지지체 상에 루테튬 또는 루테튬 화합물을 포함하는 촉매와 조합하여, 루테튬 촉매를 바람직하게는 200 내지 400℃의 온도 범위 내에서 저온 성분으로서 사용하고, 세륨-함유 촉매 물질을 바람직하게는 300 내지 600℃의 온도 범위 내에서 고온 성분으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 2개의 상이한 촉매 유형을 상이한 반응 구역에 배열하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산소에 의한 염화수소의 촉매적 기체상 산화에 의해 염소를 제조하기 위한 세륨 또는 다른 촉매 활성 성분들을 포함하는 공지된 촉매로부터 진행된다. 본 발명은 산소에 의한 염화수소의 촉매적 기체상 산화에 의해 염소를 제조하기 위한 지지된 촉매에 관한 것이며, 여기서 본 촉매는 적어도, 활성 성분으로서의 세륨의 산화물 화합물 및 지지체 성분으로서의 이산화지르코늄을 포함하며, 본 촉매는 반응기 부피를 기준으로 하여 kgCl₂/L반응기·h로 측정된 공간-시간 수율이 특히 높다는 것을 특징으로 한다.

배경기술

[0002] 발열 평형 반응에서의 산소에 의한 촉매 염화수소 산화를 위해 1868년에 디콘(Deacon)에 의해 개발된 공정이 산업적 염소 화학의 기원이었다:



[0004] 그러나, 염소알칼리 전기분해(chloralkali electrolysis)가 실질적인 정도로 디콘 공정을 능가하였다. 사실상 모든 염소는 염화나트륨 수용액의 전기분해에 의해 제조되었다 (문헌 [Ullmann Encyclopedia of industrial chemistry, seventh release, 2006]). 그러나, 디콘 공정의 매력이 최근에 증가해 왔는데, 그 이유는 전세계

적 염소 수요가 수산화나트륨 용액에 대한 수요보다 더 빠르게 성장하고 있기 때문이다. 이러한 전개는 수산화나트륨 용액의 제조로부터 분리된 염화수소의 산화에 의한 염소 제조 방법에 유리하다. 게다가, 염화수소는, 예를 들어 이소시아네이트 제조 등에서의 포스겐화 반응에서 대량으로 공생성물(coproduct)로서 수득된다.

[0005] HCl 기체상 산화를 위한 최초의 촉매는 활성 성분으로서 산화물 형태의 구리를 함유하였으며, 일찍이 1868년에 디콘에 의해 기재되었다. 이들 촉매는 고온 공정 온도에서 휘발성을 통해 활성 성분이 손실되었기 때문에 급속히 탈활성화되었다.

[0006] 산화크로뮴계 촉매에 의한 HCl 기체상 산화가 또한 알려져 있다. 그러나, 산화 조건 하에서의 크로뮴계 촉매는 산화크로뮴(VI)을 형성하는 경향이 있는데, 이는 매우 독성이므로, 고수준의 기술적 복잡성을 이용하여 환경에 노출되지 않게 해야 한다. 더욱이, 짧은 수명 시간이 다른 간행물 (WO 2009/035234 A, page 4, line 10)에 암시되어 있다.

[0007] HCl 기체상 산화를 위한 루테튬계 촉매가 1965년에 최초로 기재되었지만, 이들 $RuCl_3/SiO_2$ 촉매의 활성은 매우 낮았다 (DE 1567788 A1 참조). 다양한 지지체 산화물, 예컨대 이산화티타늄 또는 이산화주석과 조합된 루테튬 또는 염화루테튬의 혼합 산화물, 이산화루테튬의 활성 성분들을 갖는 추가의 촉매가 또한 이미 기재되어 왔다 (예를 들어, EP 743277A1, US-A-5908607, EP 2026905 A1 및 EP 2027062 A2 참조). 따라서, 루테튬계 촉매의 경우, 지지체의 최적화가 이미 충분히 진보되었다.

[0008] 루테튬계 촉매는 350 내지 400°C 범위의 온도에서 매우 높은 활성 및 안정성을 갖는다. 그러나, 400°C 초과에서의 루테튬계 촉매의 안정성은 여전히 분명하게 입증되어 있지 않다 (WO 2009/035234 A2, page 5, line 17). 더욱이, 백금족 금속 루테튬은 매우 희소하고 매우 고가이며, 세계 시장에서의 루테튬의 가격은 매우 변동이 크다. 따라서, 더 높은 이용가능성 및 유사한 효과를 갖는 대안적인 촉매에 대한 필요성이 있다.

[0009] WO 2009/035234 A2는 HCl 기체상 산화를 위한 산화세륨 촉매를 기재하는데 (청구항 1 및 청구항 2 참조); 여기서 지지체가 적어도 고려되고 있다. 그러나, 가능한 적합한 지지체가 구체적으로 개시되어 있지는 않다.

[0010] DE 10 2009 021 675 A1의 개시는 본 발명에 가장 가까운 선행 기술인 것으로 여겨지며, 이는 활성 성분 및 임의적으로 지지체 물질을 포함하는 촉매의 존재 하에서의 염화수소의 촉매 산화에 의한 염소의 제조 방법을 기재하는데, 여기서 활성 성분은 적어도 하나의 산화세륨 화합물을 포함한다. DE '675의 실시예 5는 촉매 지지체로서의 란타넘-산화지르코늄 상에 산화세륨을 포함하는 촉매 물질을 설명하고, DE '675의 이용 실시예 11은 이 촉매 물질의 유효성에 대한 상세한 설명을 제공한다. 이 촉매 물질의 활성은 거기에서 시험된 모든 다른 촉매와 비교하여 가장 낮다는 것이 DE '675로부터 명백하다. "예로서" 언급된 산화세륨 촉매에 적합한 지지체 물질은 이산화규소, 산화알루미늄 (예를 들어, α 또는 γ 다형체의 것), 이산화티타늄 (루틸, 아나타제 등으로서의 것), 이산화주석, 이산화지르코늄, 산화우라늄, 탄소 나노튜브 또는 그의 혼합물과 같은 물질인데, 이들에 대해서는 그들의 어떠한 추가의 예도 없거나 서로에 대해 열거된 지지체들의 이점 및 단점에 대한 고려가 없다 (DE '675의 단락 [0017] 참조). 상기 언급된 목록은 HCl 기체상 산화에서 루테튬 촉매에 대해 그 자체로 공지된 지지체 물질의 임의적인 열거이며, 이는 공지된 활성 성분 (우라늄)의 첨가에 의해 확장되었다. 촉매 개발의 당업자는 DE 10 2009 021 675 A1의 개시로부터, 지지된 촉매에서의 산화세륨의 용도가 유용한 촉매 물질을 제공하지 않는다는 것을 추론한다.

발명의 내용

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급된 선행 기술로부터 진행하여, 촉매 활성 성분으로서, 희소한 루테튬보다는 오히려 세륨을 기재로 하고 지지된 형태로 상당히 더 높은 유효성을 갖는 개선된 촉매 물질을 모색하는 것이다. 보다 상세하게는, 한 가지 목적은 산화세륨 활성 성분에 대해 HCl 기체상 산화에서 사용하기 위한 최적의 촉매 지지체를 확인하는 것이다.

[0012] 본 목적은 이산화지르코늄 상에서 세륨의 산화물 화합물을 지지함으로써 달성된다.

[0013] 구체적으로는, 놀랍게도

[0014] ● 7 중량%의 유사한 로딩으로, 최상의 새로운 CeO_2/ZrO_2 촉매 ($1.28 \text{ kg}_{Ce} / \text{kg}_{CAT} \cdot \text{h}$, 실시예 5)는 본 발명 이외의 최상의 대안 촉매 (CeO_2/Al_2O_3 : $0.49 \text{ kg}_{Ce} / \text{kg}_{CAT} \cdot \text{h}$, 실시예 7)보다 2.6배 더 높은, 촉매 질량 기준의 공간-시간 수율을 가지며; 따라서, 이들 신규한 CeO_2/ZrO_2 촉매 내의 세륨 활성 성분은 다른 표준 지지체의 경우보다 훨

씬 더 우수하게 이용되며,

[0015] ● 최상의 새로운 CeO_2/ZrO_2 촉매 ($1.98 \text{ kg}_{Ce_{12}}/\text{kg}_{CAT} \cdot h$, 실시예 6)는 본 발명 이외의 최상의 대안 촉매 ($CeO_2/Al_2O_3: 0.46 \text{ kg}_{Ce_{12}}/\text{kg}_{CAT} \cdot h$, 실시예 24)보다 4.3배 더 높은, 반응기 부피 기준의 공간-시간 수율을 갖는다. 따라서, 반응기 부피는 다른 표준 지지체에 대한 경우보다 이들 신규한 CeO_2/ZrO_2 촉매에서 훨씬 더 우수하게 이용되는데, 물론 이는 또한 충전된 반응기에 걸친 압력 강하에 대해 긍정적인 효과를 가지며, 이에 따라 HCl 산화의 작업에서 전력 소비에 영향을 준다는 것을 알아내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조 방법을 위한, 다공성 촉매 지지체 및 촉매 코팅물로 이루어진 촉매 물질을 제공하며, 상기 촉매 물질은 적어도, 촉매 활성 성분으로서의 적어도 하나의 세륨의 산화물 화합물 및 지지체 성분으로서의 적어도 이산화지르코늄을 포함하고, La_2O_3 형태의 란타넘 함량이, 특히 금속 함량에 대한 X선 형광 분석 및 산화물 구조를 검출하기 위한 X선 회절의 방법에 의해 측정할 때, 하소된 촉매를 기준으로 5 중량% 미만인 것을 특징으로 한다.

[0017] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 하소된 촉매가, 특히 충전 높이(fill height) 350 mm의 DN100 눈금 실린더에서 측정할 때, 1000 kg/m^3 이상, 바람직하게는 1200 kg/m^3 이상, 보다 바람직하게는 1300 kg/m^3 이상의 벌크 밀도(bulk density)를 가지며, 촉매 물질의 입자들의 주요 치수의 평균이 0.5 mm 이상, 바람직하게는 1 mm 이상인 것을 특징으로 한다. 촉매 질량을 기준으로 하여 동일한 공간-시간 수율을 가정한다면, 높은 벌크 밀도를 갖는 촉매가 바람직하는데, 그 이유는 필요한 최소 반응기 부피는 벌크 밀도에 반비례하기 때문이다. 보정상의 이유로, 기술적으로 복잡하고 고가인 Ni-함유 구성 물질이 일반적으로 반응기에 사용되기 때문에, 촉매 벌크 밀도의 증가는, 특히 셸 앤드 튜브 반응기(shell and tube reactor)에 사용하는 경우에 상당한 이점을 가질 수 있는데, 이 경우에는 반응기 구성의 크기가 감소될 수 있다. 상기 기술한 바와 같이, 감소된 반응기 부피는 또한 충전된 반응기에 걸친 압력 강하에 대해, 그리고 이에 따라 전력 소비에 대해 긍정적인 효과를 갖는다.

[0018] 바람직한 실시에서, 촉매 지지체는, 특히 금속 함량에 대한 X선 형광 분석 및 산화물 구조를 검출하기 위한 X선 회절의 방법에 의해 측정할 때, 50 중량% 이상의 정도, 바람직하게는 90 중량% 이상의 정도, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상의 정도의 이산화지르코늄으로 이루어진다.

[0019] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 La_2O_3 형태의 란타넘 함량이 하소된 촉매를 기준으로, 특히 금속 함량에 대한 X선 형광 분석 및 산화물 구조를 검출하기 위한 X선 회절의 방법에 의해 측정할 때, 3 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1 중량% 미만이며, 가장 바람직하게는 란타넘 성분이 본질적으로 없는 것을 특징으로 한다. 특히 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 Y_2O_3 함량이 하소된 촉매를 기준으로, 특히 금속 함량에 대한 X선 형광 분석 및 산화물 구조를 검출하기 위한 X선 회절의 방법에 의해 측정할 때, 5 중량% 미만인 것을 특징으로 한다. 구조 안정제로서 통상 사용되는 La_2O_3 및 Y_2O_3 은 CeO_2 와 ZrO_2 사이의 특정 상호작용을 손상시키는 것으로 나타난다 (실시에 참조).

[0020] 특히 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 SO_3 함량이 하소된 촉매를 기준으로, 특히 금속 함량에 대한 X선 형광 분석 및 산화물 구조를 검출하기 위한 X선 회절의 방법에 의해 측정할 때, 3 중량% 미만인 것을 특징으로 한다. [추가적 대체 청구항] SO_3 -도핑된 ZrO_2 에서의 초강산 부위(superacidic site)는 오히려 공간-시간 수율에 불리한 것으로 나타난다 (실시에 참조).

[0021] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 코팅되지 않은 상태의 (즉, 촉매 활성 성분을 적용하기 전의) 다공성 촉매 지지체가 바이모달 세공 반경 분포를 가지며, 특히 수는 세공측정법에 의해 측정할 때, 세공 부류 1의 중앙값이 바람직하게는 30 내지 200 nm에 있고, 세공 부류 2의 중앙값이 바람직하게는 2 내지 25 nm에 있으며, 세공 부류 1의 중앙값이 보다 바람직하게는 40 내지 80 nm에 있고, 세공 부류 2의 중앙값이 보다 바람직하게는 5 내지 20 nm에 있는 것을 특징으로 한다. 세공 부류 1의 세공들은 바람직하게는 또한 촉매 제조 동안 수송 세공으로서의 역할을 하는데, 이는 세공 부류 2의 세공들이 또한 건식 함침(초기 습윤(incipient wetness))에 의한 제조 동안 세륨 화합물을 포함하는 용매로 충전될 수 있게 하기 위해서이다. 세공 부류 1의 세공들은 바람직하게는 또한 HCl 기체상 산화 동안 수송 세공으로서의 역할을 하는데, 이는 세공 부류 2의 세공들이 또한 공급 기체로 적절히 공급되고 생성물 기체가 제거되게 하기 위해서이다.

- [0022] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 코팅되지 않은 상태의 (즉, 촉매 활성 성분을 적용하기 전의) 촉매 지지체가, 특히 질소 흡착 방법과 BET 평가에 의해 측정할 때, 30 내지 250 m²/g, 바람직하게는 50 내지 100 m²/g의 표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 하기의 사양을 갖는 신규한 ZrO₂ 촉매 지지체를 사용하는 것이 특히 바람직하다:
- [0024] ● 55 m²/g 정도의 비표면적 (질소 흡착, BET 평가)
- [0025] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 60 nm 정도의 중앙값을 가지며, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 16 nm 정도의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0026] ● 0.27 cm³/g 정도의 세공 부피 (수은 세공측정법)
- [0027] ● 1280 kg/m³ 정도의 벌크 밀도
- [0028] 하기의 사양을 갖는 신규한 ZrO₂ 촉매 지지체를 사용하는 것이 특히 바람직하다:
- [0029] ● 85 m²/g 정도의 비표면적 (질소 흡착, BET 평가)
- [0030] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 60 nm 정도의 중앙값을 가지며, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 8 nm 정도의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0031] ● 0.29 cm³/g 정도의 세공 부피 (수은 세공측정법)
- [0032] ● 1160 kg/m³ 정도의 벌크 밀도 (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)
- [0033] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은, 특히 X선 회절에 의해 평가할 때, 이산화지르코늄 지지체 성분의 90 중량% 이상의 정도, 바람직하게는 99 중량% 이상의 정도가 단사정 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 세륨 함량 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 7 내지 10 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 세륨의 산화물 화합물이 촉매 지지체 상의 유일한 촉매 활성 성분인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 세륨의 바람직한 산화물 화합물은 산화세륨(III) (Ce₂O₃) 및 산화세륨(IV) (CeO₂)이다. HCl 기체상 산화를 위한 조건 하에, Ce-Cl 구조 (Ce 염화물) 및 또한 O-Ce-Cl 구조 (Ce 옥시염화물)이 적어도 표면에 있을 것으로 예측된다.
- [0037] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매 물질은 그 촉매 물질이, 특히 질산세륨, 아세트산세륨 및 염화세륨의 균으로부터의 세륨 화합물을 건식 함침에 의해 용액 상태로 지지체에 적용하고, 이어서 함침된 지지체를 건조시키고, 이를 상대적으로 높은 온도에서 하소시킴으로써 수득된 것을 특징으로 한다.
- [0038] 본 발명과 관련하여 세륨의 촉매 활성 산화물 화합물을 갖는 코팅물은 바람직하게는, 먼저 세륨 화합물, 바람직하게는 질산세륨, 아세트산세륨 또는 염화세륨의 용액 또는 현탁액, 특히 수용액 또는 수성 현탁액을, 그 용액이 보다 바람직하게는 촉매 지지체에 의해 잔류물 없이 흡수 ("건식 함침"이라고도 불림)되도록 촉매 지지체에 적용하는 단계, 및 후속으로 용매를 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득가능하다. 바람직하게는, 촉매 활성 성분, 즉 세륨의 산화물 화합물은 대안적으로 또한 침전 및 공침전 공정, 및 또한 이온 교환 및 기체상 코팅 (CVD, PVD)에 의해 지지체에 적용될 수 있다.
- [0039] 세륨 화합물의 적용 단계 후에는 일반적으로 건조 단계가 뒤따른다. 건조 단계는 바람직하게는 50 내지 150℃의 온도에서, 보다 바람직하게는 70 내지 120℃에서 달성된다. 건조 시간은 바람직하게는 10 min 내지 6 h이다. 촉매는 표준 압력 하에 또는 바람직하게는 감압 하에, 보다 바람직하게는 50 내지 500 mbar (5 내지 50 kPa) 하에, 가장 바람직하게는 약 100 mbar (10 kPa)에서 건조될 수 있다. 감압 하에서의 건조는 제1 건조 단계에서 지지체 내의 < 40 nm의 작은 직경을 갖는 세공들을 바람직하게는 수용액으로 더 잘 충전할 수 있게 하는데 유리하다.
- [0040] 건조 단계 후에는 일반적으로 하소 단계가 뒤따른다. 600 내지 1100℃의 온도에서, 보다 바람직하게는 700 내

지 1000℃에서, 가장 바람직하게는 850 내지 950℃에서 하소시키는 것이 바람직하다. 하소 단계는 특히 산소-함유 분위기 내에서, 보다 바람직하게는 공기 하에 달성된다. 하소 시간은 바람직하게는 30 min 내지 24 h이다.

- [0041] 신규한 촉매의 하소되지 않은 전구체는 또한 HCl 기체상 산화 그 자체를 위한 반응기에서, 또는 보다 바람직하게는 반응 조건 하에 하소될 수 있다.
- [0042] 한 반응 구역으로부터 다음 반응 구역까지 온도를 변경시키는 것이 바람직하다. 한 반응 구역으로부터 다음 반응 구역까지 촉매 활성을 변경시키는 것이 바람직하다. 이들 2개의 방안을 조합하는 것이 특히 바람직하다. 적합한 반응기 설계는, 예를 들어 EP 1 170 250 B1 및 JP 2004099388 A에 기재되어 있다. 활성 및/또는 온도 프로파일은 핫스팟(hot spot)의 위치 및 강도를 제어하는 것을 도울 수 있다.
- [0043] HCl 기체상 산화의 목적을 위한 신규한 촉매에서의 평균 반응 온도는 바람직하게는 300 내지 600℃, 보다 바람직하게는 350 내지 500℃이다. 300℃보다 훨씬 낮은 온도에서, 신규한 촉매의 활성은 매우 낮으며; 600℃보다 훨씬 높은 온도에서, 전형적으로 구성 물질로서 사용되는 니켈 합금 및 비합금 니켈은 부식 반응 조건에 대해 장기간 안정성을 갖지 않는다.
- [0044] HCl 기체상 산화의 목적을 위한 신규한 촉매에서의 출구 온도는 바람직하게는 450℃ 이하, 보다 바람직하게는 420℃ 이하이다. 감소된 출구 온도는, 이어서 발열 HCl 기체상 산화에 대한 평형이 더 적절할 수 있기 때문에 유리할 수 있다.
- [0045] O₂/HCl 비는 바람직하게는 신규한 촉매를 포함하는 베드의 모든 부분에서 0.75 이상이다. 0.75 이상의 O₂/HCl 비로부터의 신규한 촉매의 활성은 O₂/HCl 비가 더 낮을 때보다 더 오랫동안 유지된다.
- [0046] 촉매가 탈활성화될 때 반응 구역 내의 온도를 상승시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 신규한 촉매의 초기 활성은 HCl 기체상 산화에 대한 보통의 조건 하에서보다 더 높은, 바람직하게는 적어도 2배만큼 높은 O₂/HCl 비에 의한 처리에 의해, 또는 사실상 HCl-무함유인 조건 (HCl/O₂ 비 = 0) 하에, 예를 들어 공기 중에서 부분적으로 내지 완전히 회복된다. 보다 바람직하게는, 이러한 처리는 HCl 기체상 산화에 대한 달리 전형적인 온도에서 최대 5 h 동안 수행된다.
- [0047] 바람직하게는, 신규한 촉매는 별개의 지지체 상의 루테튬 촉매와 조합하여, 루테튬 촉매를 바람직하게는 200 내지 400℃의 온도 범위 내에서 저온 성분으로서 사용하고, 신규한 촉매를 바람직하게는 300 내지 600℃의 온도 범위 내에서 고온 성분으로서 사용한다. 이 경우에, 2개의 촉매 유형을 상이한 반응 구역에 배열한다.
- [0048] 바람직하게는, 이미 상기에 기재된 바와 같이, 신규한 촉매 조성물은 디콘 공정으로서 알려진 촉매 공정에서 사용된다. 이 공정에서는, 염화수소를 발열 평형 반응에서 산소를 사용하여 염소로 산화하여 수증기를 형성한다. 전형적인 반응 압력은 1 내지 25 bar, 바람직하게는 1.2 내지 20 bar, 보다 바람직하게는 1.5 내지 17 bar, 가장 바람직하게는 2 내지 15 bar이다. 이는 평형 반응이기 때문에, 염화수소에 대해 과화학량론적 (superstoichiometric) 양으로 산소를 사용하는 것이 적절하다. 예를 들어, 2배 내지 4배의 산소 과량이 전형적이다. 어떠한 선택적 손실에 대한 위험도 없기 때문에, 표준 압력에 비하여 상대적으로 높은 압력에서, 그리고 그에 상응하여 더 긴 체류 시간을 갖고서 작업하는 것이 경제적으로 유리할 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명은 염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조 방법을 추가로 제공하며, 본 방법은 사용되는 촉매가 본원에 기재된 신규한 촉매 물질인 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 염화수소 및 산소-함유 기체로부터의 염소의 열촉매적 제조에서의 촉매로서의 신규한 촉매 물질의 용도를 제공한다.
- [0050] 바람직하게는, 염화수소의 촉매 산화는 유동상 또는 고정상 공정으로서, 바람직하게는 고정상 공정으로서 단열적으로 또는 등온적으로 또는 사실상 등온적으로 회분식으로 그러나 바람직하게는 연속적으로, 보다 바람직하게는 단열적으로 1 내지 25 bar (1000 내지 25,000 hPa), 바람직하게는 1.2 내지 20 bar, 보다 바람직하게는 1.5 내지 17 bar, 그리고 특히 바람직하게는 2.0 내지 15 bar의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0051] 바람직한 방법은 기체상 산화를 적어도 1개의 반응기에서 등온적으로 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 대안적인 바람직한 방법은 기체상 산화를 중간 냉각(intermediate cooling)을 갖는 적어도 2개의 직렬-연결된 단열 반응 스테이지들로 이루어진 단열 반응 캐스케이드에서 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0053] 염화수소의 촉매 산화가 수행되는 전형적인 반응 장치는 고정상 또는 유동상 반응기이다. 염화수소의 촉매 산

화는 바람직하게는 또한 복수의 스테이지들에서 수행될 수 있다.

- [0054] 단열, 등은 또는 사실상 등은인 공정 계획에서, 그러나 바람직하게는 단열 공정 계획에서, 중간 냉각을 갖고서 직렬로 연결된 복수의, 특히 2 내지 10개, 바람직하게는 2 내지 6개의 반응기들을 사용하는 것이 또한 가능하다. 염화수소는 제1 반응기의 상류측에서 산소와 함께 완전히 첨가될 수 있거나 상이한 반응기들에 걸쳐 분배될 수 있다. 개별 반응기들의 이러한 직렬 연결은 또한 하나의 장치 내에서 조합될 수 있다.
- [0055] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매는 중간 냉각을 갖는 적어도 2개의 직렬-연결된 스테이지들로 이루어진 단열 반응 캐스케이드에서의 HCl 기체상 산화의 목적으로 사용된다. 바람직하게는, 단열 반응 캐스케이드는 반응 기체의 각각의 중간 냉각을 포함하여 3 내지 7개의 스테이지를 포함한다. 보다 바람직하게는, 제1 스테이지의 상류측에서 모든 HCl을 첨가하지는 않으며; 대신에, 이를 개별 스테이지들에 걸쳐 분배하는데, 이는 각 경우에, 각각의 촉매 베드의 상류측에서, 또는 특히 바람직하게는 각각의 중간 냉각의 상류측에서 행해진다.
- [0056] 바람직한 실시에서, 신규한 촉매는 등은 반응기에서의, 보다 바람직하게는 단지 1개의 등은 반응기에서의, 보다 특히는 공급 기체의 유동 방향으로의 단지 1개의 쉘 앤드 튜브 반응기에서의 HCl 기체상 산화의 목적으로 사용된다. 쉘 앤드 튜브 반응기는 공급 기체의 유동 방향으로 2 내지 10개의 반응 구역, 보다 바람직하게는 2 내지 5개의 반응 구역으로 나누어진다. 바람직한 실시에서, 반응 구역의 온도는 그것을 둘러싸는 챔버를 냉각시킴으로써 제어하는데, 챔버 내에는 냉각 매질이 유동하고 반응열을 제거한다. 적합한 쉘 앤드 튜브 반응기는 문헌 ["Trends and Views in the Development of Technologies for Chlorine Production from Hydrogen Chloride", SUMITOMO KAGAKU 2010-II, by Hiroyuki ANDO, Youhei UCHIDA, Kohei SEKI, Carlos KNAPP, Norihito OMOTO and Masahiro KINOSHITA]에 논의되어 있다.
- [0057] 본 방법에 적합한 장치의 추가의 바람직한 실시양태는 촉매 활성이 유동 방향으로 상승하는 구조화된 촉매 베드를 사용하는 것으로 이루어진다. 촉매 베드의 그러한 구조화는 활성 물질로의 촉매 지지체의 상이한 함침을 통해 또는 불활성 물질에 의한 촉매의 상이한 희석을 통해 달성될 수 있다. 사용되는 불활성 물질은, 예를 들어 이산화티타늄, 이산화지르코늄 또는 그의 혼합물, 산화알루미늄, 스테아타이트, 세라믹, 유리, 흑연 또는 스테인리스 강의 고리형, 원통 또는 구체일 수 있다. 촉매 형성체의 바람직한 사용의 경우에, 불활성 물질은 바람직하게는 유사한 외부 치수를 가져야 한다.
- [0058] 적합한 촉매 형성체는 임의의 원하는 형태를 갖는 형성체를 포함하며, 형태로서, 정제, 고리, 원통, 별형(star), 마차차륜 또는 구체가 바람직하며, 고리, 원통, 구체 또는 별형 압출물이 특히 바람직하다. 구형 형태가 매우 특히 바람직하다. 촉매 형성체의 크기, 예를 들어 구체의 경우 직경 또는 최대 주요 치수는 평균하여 특히 0.5 내지 7 mm, 매우 바람직하게는 0.8 내지 5 mm이다.
- [0059] 신규한 방법의 바람직한 변형예에서, 세륨-함유 촉매 물질은 별개의 지지체 상에 루테튬 또는 루테튬 화합물을 포함하는 촉매와 조합하여, 바람직하게는 200 내지 400°C의 온도 범위에서 저온 성분으로서 루테튬 촉매를 사용하고, 바람직하게는 300 내지 600°C의 온도 범위에서 고온 성분으로서 세륨-함유 촉매 물질을 사용한다.
- [0060] 보다 바람직하게는, 2개의 상이한 촉매 유형을 상이한 반응 구역에 배열한다.
- [0061] 단회 통과시의 HCl 산화에서의 염화수소의 전환은 바람직하게는 15 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 90%, 보다 바람직하게는 70 내지 90%로 제한될 수 있다. 미전환 염화수소는 제거 후에 염화수소의 촉매 산화 증으로 부분적으로 또는 완전히 재순환될 수 있다. 반응기 입구에서의 산소 대 염화수소의 부피비는 바람직하게는 1:2 내지 20:1, 바람직하게는 2:1 내지 8:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 5:1이다.
- [0062] 염화수소의 촉매 산화의 반응열은 유리하게는 고압 스팀을 일으키는 데 이용될 수 있다. 이 스팀은 포스젠화 반응기 및/또는 증류 컬럼, 특히 이소시아네이트 증류 컬럼을 작동시키는 데 이용될 수 있다.
- [0063] 추가 단계에서, 형성된 염소를 제거한다. 제거 단계는 전형적으로 복수의 스테이지들을 포함하며, 구체적으로는 다음과 같다: 염화수소의 촉매 산화의 생성물 기체 스트림으로부터의 미전환 염화수소의 제거 및 임의적인 재순환, 본질적으로 염소 및 산소를 포함하는 생성된 스트림의 건조, 및 건조된 스트림으로부터의 염소의 제거.
- [0064] 형성된 스팀 및 미전환 염화수소는 염화수소 산화의 생성물 기체 스트림으로부터 수성 염산을 냉각에 의해 응축함으로써 제거될 수 있다. 염화수소는 또한 묽은 염산 또는 물 중에 흡수될 수 있다.
- [0065] 하기의 실시에는 본 발명을 예시한다.
- [0066] **실시예**

[0067] 실험실 규모로의 촉매의 비교에서, 바람직하게는, 물질 이동(mass transfer)에 대해 상이한 영향을 갖는 상이한 형상체 치수의 영향을 감안할 필요 없이 촉매의 고유 활성을 직접 측정하기 위하여 스크린 분획(screen fraction)들을 사용한다. 현재 선택에 따르면, 반응기 직경은 바람직하게는, 예지 효과의 영향을 무시할 수 있게 하기 위하여, 촉매 물질의 입자들의 주요 치수보다 10배 이상만큼 커야 한다. 따라서, 스크린 분획들을 사용하는 경우, 우선적으로 실험실 반응기를 작게 유지하는 것이 가능하다.

[0068] 생산 규모로의 고정상 반응 내에서 압력 강하가 불균형하게 증가하지 않게 하기 위하여, 촉매 물질의 입자들의 주요 치수가 0.5 mm 이상, 보다 바람직하게는 1 mm 이상인 형상체를 사용한다.

[0069] 이하에서 발명으로서 설계된 실시예는 스크린 분획들로 수행되지만, 본 발명에 따른 방법에서의 이들 발명 촉매는 촉매 물질의 입자들의 주요 치수가 치수가 0.5 mm 이상, 보다 바람직하게는 1 mm 이상인 상응하는 형상체의 형태로 항상 사용된다는 것을 이해해야 한다.

[0070] 하기의 이들 실시예로부터의 필수 인덱스 및 결과는 마지막 실시예 후에 표로 요약되어 있다.

[0071] **실시예 1 (본 발명)**

[0072] 단사정 구조의 ZrO₂ 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로(Saint-Gobain NorPro), 제품: SZ 31163, 직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm를 갖는 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발(mortar)에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

[0073] ● 비표면적 55 m²/g (질소 흡착, BET 평가)

[0074] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 60 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 16 nm의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수는 세공측정법)

[0075] ● 세공 부피 0.27 cm³/g (수는 세공측정법)

[0076] ● 벌크 밀도 1280 kg/m³ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0077] 이 ZrO₂ 촉매 지지체 (SZ 31163)를 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였다. 1 g의 100 내지 250 μm 스크린 분획을 2 h 동안 160°C 및 10 kPa에서 건조시켰다. 50 g의 질산세륨(III) 6수화물을 42 g의 탈이온수 중에 용해시켰다. 이러한 방법으로 제조된 0.08 ml의 질산세륨(III) 용액 (총 세공 부피를 충전시키기에 충분한 양의 탈이온수로 희석되었음)을 스냅식 뚜껑 병(snap-lid bottle) 내에 초기에 충전시키고, ZrO₂ 촉매 지지체의 1 g의 건조된 스크린 분획 (100 내지 250 μm)을 넣어서 용액의 초기 충전량이 완전히 흡수될 때까지 (건식 함침 방법) 교반하였다. 이어서, 함침된 ZrO₂ 촉매 지지체를 5 h 동안 80°C 및 10 kPa에서 건조시키고, 이어서 공기 중에서 머플로(muffle furnace) 내에서 하소시켰다. 이 목적을 위하여, 머플로 내의 온도를 5 h 이내에 30°C로부터 900°C까지 선형 방식으로 증가시키고, 5 h 동안 900°C에서 유지하였다. 이후에, 머플로를 5 h 이내에 900°C로부터 30°C까지 선형 방식으로 냉각시켰다. 지지된 세륨의 양은 촉매 성분들을 CeO₂ 및 ZrO₂로서 계산하여, 하소된 촉매를 기준으로 3 중량의 비율에 상응한다.

[0078] 이러한 방법으로 제조된 0.25 g의 촉매를 1 g의 스페리글래스(Spherglass) (석영 유리, 500 내지 800 μm)로 희석시키고 석영 반응관 (내경 8 mm) 내의 고정상 내에 초기에 충전시키고, 1 L/h (표준 조건, STP)의 염화수소, 4 L/h (STP)의 산소 및 5 L/h의 질소 (STP)의 기체 혼합물을 430°C에서 관을 통해 유동되게 하였다. 석영 반응관을 전기 가열식 오븐에 의해 가열하였다. 2 h 후, 생성물 기체 스트림을 30 min 동안 30 중량% 아이오딘화칼륨 용액 내로 통과시켰다. 이어서, 도입된 염소의 양을 결정하기 위하여, 형성된 아이오딘을 0.1 N 표준 티오황산염 용액으로 역적정하였다. 0.51 kg_{C12}/kg_{CAT} · h (촉매 질량 기준) 또는 0.68 kg_{C12}/L_{반응기} · h (촉매로 충전된 반응기 부피 기준)의 염소 형성 속도 (공간-시간 수율 = STY)가 측정되었다.

[0079] **실시예 2 (본 발명)**

[0080] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 5 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. 0.92 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.25 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0081] **실시예 3 (본 발명)**

[0082] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $1.17 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.62 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0083] 지지체 물질로서 도핑되지 않은 ZrO_2 를 기재로 한 촉매는, 충분한 Ce 로딩을 가정한다면 (실시예 3 내지 실시예 6), 최상의 공간-시간 수율 (1.6 내지 $2.0 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$)을 갖는다. 7 내지 10 중량%의 로딩에 이르기까지, 촉매 질량을 기준으로 한 이들 특히 바람직한 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 촉매 (활성 성분/지지체)의 공간-시간 수율은 세륨 함량에 대해 대략 선형 방식으로 상승된다. 10 내지 20 중량%의 로딩에서, 촉매 질량 기준의 공간-시간 수율은 대략 일정하며; ZrO_2 촉매 지지체가 활성 성분으로 포함된다.

[0084] **실시예 4 (본 발명)**

[0085] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 10 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $1.27 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.82 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0086] **실시예 5 (본 발명)**

[0087] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 15 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $1.28 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.93 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0088] **실시예 6 (본 발명)**

[0089] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 20 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $1.25 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.98 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0090] **실시예 7 (본 발명)**

[0091] (1) ZrO_2 촉매 지지체를 질산세륨 용액으로 함침하기 전에 유발로 파쇄하지 않고, 이에 따라 압출물 형태 (직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm)로 사용하였으며, (2) 단지 하소 후에 세륨-함유 촉매 지지체 압출물을 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였으며, 이들 중 100 내지 250 μm 스크린 분획을 시험에 사용하였으며, (3) 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 5 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $1.16 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.61 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0092] 실시예 7 및 실시예 8은 촉매 지지체 형상체의 직접 함침에 의한 촉매 제조의 경우에도, 촉매 지지체 스크린 분획들의 함침에 의한 촉매 제조의 경우와 유사하게 우수한 공간-시간 수율이 달성된다는 것을 보여준다. 촉매 지지체 형상체는 유리하게는 HCl 기체상 산화에서 바람직한, 고정상에서의 압력 강하를 최소화하는 데 사용된다.

[0093] **실시예 8 (본 발명)**

[0094] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 10 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 7에 따라 5 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 7에 따라 시험하였다. $1.14 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.63 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0095] **실시예 9 (비교 실시예)**

[0096] 실시예 1에 따른 ZrO_2 촉매 지지체 (SZ 31163)를 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였으며, 이들 중 100 내지 250 μm 스크린 분획을 시험에 사용하였다. 이 ZrO_2 촉매 지지체를 실시예 1에서의 촉매와 동일한 방법으로 시험하였다. $0.00 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.00 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

그러므로, CeO₂ 활성 성분을 함유하지 않은 ZrO₂ 지지체는 단지 지지체로서만 적합하고 활성 성분으로서는 적합하지 않다.

[0097] **실시예 10 (본 발명)**

[0098] 단사정 구조의 ZrO₂ 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: SZ 31164, 직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm를 갖는 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

[0099] ● 비표면적 85 m²/g (질소 흡착, BET 평가)

[0100] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 60 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 8 nm의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)

[0101] ● 세공 부피 0.29 cm³/g (수은 세공측정법)

[0102] ● 벌크 밀도 1160 kg/m³ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0103] 이 ZrO₂ 촉매 지지체 (SZ 31164)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 3 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. 0.51 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.61 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0104] **실시예 11 (본 발명)**

[0105] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 5 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 0.66 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.81 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0106] **실시예 12 (본 발명)**

[0107] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 0.78 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.99 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0108] 지지체 물질로서 도핑되지 않은 ZrO₂를 기재로 한 촉매는, 충분한 Ce 로딩을 가정한다면 (실시예 12 내지 실시예 15), 최상의 공간-시간 수율 (1.0 내지 1.7 kg_{C12}/L_{반응기} · h)을 갖는다. 7 내지 10 중량%의 로딩에 이르기까지, 촉매 질량을 기준으로 한 이들 특히 바람직한 CeO₂/ZrO₂ 촉매 (활성 성분/지지체)의 공간-시간 수율은 세륨 함량에 대해 대략 선형 방식으로 상승된다. 10 내지 20 중량%의 로딩에서, 촉매 질량 기준의 공간-시간 수율은 대략 일정하며; ZrO₂ 촉매 지지체가 활성 성분으로 포화된다.

[0109] **실시예 13 (본 발명)**

[0110] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 10 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 1.21 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.58 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0111] **실시예 14 (본 발명)**

[0112] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 15 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 1.28 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.76 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0113] **실시예 15 (본 발명)**

[0114] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 20 중량%의 비율로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 1.16 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.66 kg_{C12}/L_{반응기} · h

의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0115] **실시예 16 (본 발명)**

[0116] (1) ZrO₂ 촉매 지지체를 질산세륨 용액으로 함침하기 전에 유발로 파쇄하지 않고, 이에 따라 압출물 형태 (직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm)로 사용하였으며, (2) 단지 하소 후에 세륨-함유 촉매 지지체 압출물을 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였으며, 이들 중 100 내지 250 μm 스크린 분획을 시험에 사용하였으며, (3) 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 10에 따라 5 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 10에 따라 시험하였다. 0.75 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.94 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0117] 실시예 16 및 실시예 17은 촉매 지지체 형상체의 직접 함침에 의한 촉매 제조의 경우에도, 촉매 지지체 스크린 분획들의 함침에 의한 촉매 제조의 경우와 유사하게 우수한 공간-시간 수율이 달성된다는 것을 보여준다. 촉매 지지체 형상체는 유리하게는 HCl 기체상 산화에서 바람직한, 고정상에서의 압력 강하를 최소화하는 데 사용된다.

[0118] **실시예 17 (본 발명)**

[0119] 지지된 세륨의 양을 하소된 촉매를 기준으로 10 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 15에 따라 5 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 15에 따라 시험하였다. 0.94 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.22 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0120] **실시예 18 (비교 실시예)**

[0121] 실시예 1에 따른 ZrO₂ 촉매 지지체 (SZ 31164)를 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였으며, 이들 중 100 내지 250 μm 스크린 분획을 시험에 사용하였다. 이 ZrO₂ 촉매 지지체를 실시예 10에서의 촉매와 동일한 방법으로 시험하였다. 0.00 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.00 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다. 그러므로, CeO₂ 활성 성분을 함유하지 않은 ZrO₂ 지지체는 단지 지지체로서만 적합하고 활성 성분으로는 적합하지 않다.

[0122] **실시예 19 (본 발명)**

[0123] 정방정 구조의 시판 CeO₂-도핑된 ZrO₂ 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: SZ 61191, 직경 3 mm의 구체)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

- [0124] ● 18% CeO₂, 나머지 ZrO₂
- [0125] ● 비표면적 110 m²/g (질소 흡착, BET 평가)
- [0126] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 150 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 4 nm의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0127] ● 세공 부피 0.25 cm³/g (수은 세공측정법)
- [0128] ● 벌크 밀도 1400 kg/m³ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0129] 이 CeO₂-도핑된 ZrO₂ 촉매 지지체 (SZ 61191)를 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였다. 1 g의 100 내지 250 μm 스크린 분획을 5 h 동안 80°C 및 10 kPa에서 건조시키고, 이어서 공기 중에서 머플로 내에서 하소시켰다. 이 목적을 위하여, 머플로 내의 온도를 5 h 이내에 30°C로부터 900°C까지 선형 방식으로 증가시키고, 5 h 동안 900°C에서 유지하였다. 이후에, 머플로를 5 h 이내에 900°C로부터 30°C까지 선형 방식으로 냉각시켰다. 세륨의 양은 촉매 성분들을 CeO₂ 및 ZrO₂로서 계산하여, 촉매를 기준으로 14.7 중량의 비율에 상응한다.

[0130] 상기에 따른 시판 CeO₂-촉진된 ZrO₂ 촉매 지지체 (SZ 61191)를 유발로 파쇄하고 스크린 분획들로 분급하였으며, 이들 중 100 내지 250 μm 스크린 분획을 시험에 사용하였다. 이 ZrO₂ 촉매 지지체를 실시예 10에서의 촉매와 동일한 방법으로 시험하였다. 0.07 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.08 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었

다.

[0131] 이러한 방법으로 처리된 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $0.92 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $1.29 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다. CeO_2 -도핑된 ZrO_2 는 시험된 최상의 촉매와 비교하여 주목할 만한 공간-시간 수율을 갖는다 ($1.29 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 대 1.82 내지 $1.98 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ (실시예 4 내지 실시예 6)). 이 경우에 활성 성분이 별개로 적용되지 않았더라도, 세륨은 물론 이 경우에 활성 성분으로서 간주되어야 한다. 그러므로, 이 실시예 또한 발명으로서 간주된다.

[0132] **실시예 20 (비교 실시예)**

[0133] 정방정 구조의 ZrO_2 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: SZ 61156, 직경 3 mm의 구체)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

[0134] ● 10% La_2O_3 , 나머지 ZrO_2

[0135] ● 비표면적 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (질소 흡착, BET 평가)

[0136] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 200 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 5 nm의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)

[0137] ● 세공 부피 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (수은 세공측정법)

[0138] ● 벌크 밀도 $1300 \text{ kg}/\text{m}^3$ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0139] 이 ZrO_2 촉매 지지체 (SZ 61156)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였으며, 촉매 성분들은 CeO_2 및 ZrO_2 로서 계산한다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $0.09 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.12 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0140] La_2O_3 (이는 구조 안정제로서 통상 사용됨)는 CeO_2 와 ZrO_2 사이의 특정 상호작용을 손상시키는 것으로 나타난다. 이 비교 실시예는 DE '675의 발명자들이 실시예 5에서 부적합한 촉매 지지체를 선택했다는 것을 보여준다. La_2O_3 형태의 란타넘 함량이 감소된 촉매를 기준으로 5 중량% 미만이며, 가장 바람직하게는 란타넘 성분이 본질적으로 없는, ZrO_2 지지체 성분을 기재로 한 촉매만이 이례적으로 높은 활성을 갖는다.

[0141] **실시예 21 (비교 실시예)**

[0142] γ 구조의 Al_2O_3 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: SA 6976, 직경 2 내지 3 mm 및 길이 4 내지 6 mm의 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

[0143] ● 비표면적 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ (질소 흡착, BET 평가)

[0144] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 500 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2 (미세 세공들)는 7 nm의 중앙값을 갖는 바이모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)

[0145] ● 세공 부피 $1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ (수은 세공측정법)

[0146] ● 벌크 밀도 $460 \text{ kg}/\text{m}^3$ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0147] 이 Al_2O_3 촉매 지지체 (SA 6976)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였으며, 촉매 성분들은 CeO_2 및 Al_2O_3 로서 계산한다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $0.49 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.24 \text{ kg}_{\text{C12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0148] **실시예 22 (비교 실시예)**

[0149] 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 12.5 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 19에 따라 1

g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 19에 따라 시험하였다. $0.86 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.46 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0150] **실시예 23 (비교 실시예)**

[0151] 혼합 γ , α , Θ 구조의 Al_2O_3 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: SA 3177, 직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm를 갖는 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

- [0152] ● 비표면적 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (질소 흡착, BET 평가)
- [0153] ● 10 nm의 중앙값을 갖는 모노모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0154] ● 세공 부피 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ (수은 세공측정법)
- [0155] ● 벌크 밀도 $780 \text{ kg}/\text{m}^3$ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0156] 이 Al_2O_3 촉매 지지체 (SA 3177)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $0.47 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.40 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0157] **실시예 24 (비교 실시예)**

[0158] 아나타제 구조의 TiO_2 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: ST 31119, 직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm를 갖는 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

- [0159] ● 비표면적 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (질소 흡착, BET 평가)
- [0160] ● 28 nm의 중앙값을 갖는 모노모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0161] ● 세공 부피 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ (수은 세공측정법)
- [0162] ● 벌크 밀도 $1200 \text{ kg}/\text{m}^3$ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0163] 이 TiO_2 촉매 지지체 (ST 31119)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. $0.24 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{kg}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ 또는 $0.32 \text{ kg}_{\text{C}_{12}}/\text{L}_{\text{반응기}} \cdot \text{h}$ 의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0164] **실시예 25 (비교 실시예)**

[0165] $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매 지지체 (제조업체: 생-고뱅 노프로, 제품: ST 31140, 직경 3 내지 4 mm 및 길이 4 내지 6 mm를 갖는 압출물)를 사용하였으며, 이는 하기의 사양 (유발에 의한 파쇄 전)을 가졌다:

- [0166] ● 40% TiO_2 (아나타제), 나머지 ZrO_2 (단사정-정방정),
- [0167] ● 비표면적 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ (질소 흡착, BET 평가)
- [0168] ● 세공 부류 1 (수송 세공들)은 121 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 2는 16 nm의 중앙값을 갖고, 세공 부류 3은 11 nm의 중앙값을 갖는 트리모달 세공 반경 분포 (수은 세공측정법)
- [0169] ● 세공 부피 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ (수은 세공측정법)
- [0170] ● 벌크 밀도 $815 \text{ kg}/\text{m}^3$ (높이 350 mm의 DN100 눈금 실린더 내에서 측정)

[0171] 이 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매 지지체 (ST 31140)를 실시예 1에 따라 전처리하고 (유발로 파쇄하고, 분급하고, 건조시키고), 이어서 이를 사용하여, 지지된 세륨의 양을 감소된 촉매를 기준으로 7 중량%의 비율로 조절된 것을 제외하

고는, 실시예 1에 따라 1 g의 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 실시예 1에 따라 시험하였다. 0.14 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.13 kg_{C12}/L_{반응기} · h의 염소 형성 속도 (STY)가 측정되었다.

[0172] 실시예 26 (본 발명, 온도 변동)

[0173] 실시예 3으로부터의 촉매를 또한 그 외에는 동일한 조건 하에 350, 370, 410 및 450℃에서 시험하였다: 하기의 염소 형성 속도 (STY)를 얻었다:

[0174] ● 350℃: 0.22 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.30 kg_{C12}/L_{반응기} · h

[0175] ● 370℃: 0.44 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 0.61 kg_{C12}/L_{반응기} · h

[0176] ● 410℃: 0.98 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 1.36 kg_{C12}/L_{반응기} · h

[0177] ● 450℃: 1.80 kg_{C12}/kg_{CAT} · h 또는 2.50 kg_{C12}/L_{반응기} · h

[0178] 이들 실시예로부터의 필수 인덱스 및 결과 (실시예 26 제외)가 하기 표에 요약되어 있다.

| 실시예 | 지지체 | 명칭 | 밀도 | 제제 | 시험 | Ce | STY | STY |
|----------------|--------------------------------|----------|-------------------|-----|----|------|------|---------------------|
| # | kg/m ³ | | kg/m ³ | | | 중량% | g/gh | g/cm ³ h |
| 1 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1327 | SF | SF | 3 | 0.51 | 0.68 |
| 2 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1358 | SF | SF | 5 | 0.92 | 1.25 |
| 3 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1388 | SF | SF | 7 | 1.17 | 1.62 |
| 4 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1434 | SF | SF | 10 | 1.27 | 1.82 |
| 5 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1509 | SF | SF | 15 | 1.28 | 1.93 |
| 6 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1583 | SF | SF | 20 | 1.25 | 1.98 |
| 7 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1388 | 압출물 | SF | 7 | 1.16 | 1.61 |
| 8 | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1434 | 압출물 | SF | 10 | 1.14 | 1.63 |
| 9 (비교 실시예) | ZrO ₂ | SZ 31163 | 1280 | SF | SF | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 10 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1202 | SF | SF | 3 | 0.51 | 0.61 |
| 11 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1230 | SF | SF | 5 | 0.66 | 0.81 |
| 12 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1258 | SF | SF | 7 | 0.78 | 0.99 |
| 13 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1300 | SF | SF | 10 | 1.21 | 1.58 |
| 14 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1368 | SF | SF | 15 | 1.28 | 1.76 |
| 15 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1435 | SF | SF | 20 | 1.16 | 1.66 |
| 16 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1258 | 압출물 | SF | 7 | 0.75 | 0.94 |
| 17 | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1300 | 압출물 | SF | 10 | 0.94 | 1.22 |
| 18 (비교 실시예) | ZrO ₂ | SZ 31164 | 1160 | SF | SF | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 19 | (Zr-Ce)Ox | SZ 61191 | 1400 | SF | SF | 14 | 0.92 | 1.29 |
| 20 (비교 실시예) | (Zr-La)Ox | SZ 61191 | 1410 | SF | SF | 7 | 0.09 | 0.12 |
| 21 (비교 실시예) | Al ₂ O ₃ | SA 6976 | 499 | SF | SF | 7 | 0.49 | 0.24 |
| 22 (비교 실시예) | Al ₂ O ₃ | SA 6976 | 531 | SF | SF | 12.5 | 0.86 | 0.46 |
| 23 (비교 실시예) | Al ₂ O ₃ | SA 3177 | 846 | SF | SF | 7 | 0.47 | 0.40 |
| 24 (비교 실시예) | TiO ₂ | SA 31119 | 1302 | SF | SF | 7 | 0.24 | 0.32 |
| 25 (비교 실시예) | (Ti-Zr)O ₂ | SZ 31140 | 884 | SF | SF | 7 | 0.14 | 0.13 |

[0179]

[0180] 결론:

[0181] CeO₂ 활성 성분을 함유하지 않은 ZrO₂ 지지체는 제로 활성을 가지며 (실시예 9 및 실시예 18), 그러므로 단지 지지체로서만 적합하고 활성 성분으로서는 적합하지 않다.

[0182] CeO₂-도핑된 ZrO₂ (실시예 19)는 시험된 최상의 촉매 시스템과 비교하여 주목할 만한 공간-시간 수율을 갖는다 (1.29 kg_{C12}/L_{반응기} · h 대 1.82 내지 1.98 kg_{C12}/L_{반응기} · h (실시예 4 내지 실시예 6)). 이 경우에 활성 성분이 별개로 적용되지 않았더라도, 세륨은 물론 이 경우에 활성 성분으로서 간주되어야 한다. 이 실시예 또한 발명으로서 간주된다.

- [0183] Al_2O_3 (실시예 21 내지 실시예 23), TiO_2 (실시예 24) 및 낮은 벌크 밀도를 갖는 ZrO_2 - TiO_2 (실시예 25)는 CeO_2 에 대한 최적의 지지체가 아니다 (0.1 내지 0.5 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$). Al_2O_3 의 경우에는, 모노모달 또는 바이모달 세공 환경 분포 어느 것을 설정하든 도움이 되지 않는다. TiO_2 가 CeO_2 에 대한 지지체로서 완전히 부적합한 것으로 나타나는 것은 의외이다. TiO_2 는 HCl 기체상 산화에서 이산화루테튬 활성 성분에 대한 바람직한 지지체 물질 중 하나이다.
- [0184] La_2O_3 -도핑된 ZrO_2 (실시예 20)도 CeO_2 에 대한 최적의 지지체인 것으로 언급되지 않는다 (0.1 내지 0.5 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$). La_2O_3 (이는 구조 안정제로서 통상 사용됨)는 CeO_2 와 ZrO_2 사이의 특정 상호작용을 손상시키는 것으로 나타난다. 이 비교 실시예는 DE '675의 발명자들이 실시예 5에서 부적합한 촉매 지지체를 선택했다는 것을 보여준다. La_2O_3 형태의 란타넘 함량이 감소된 촉매를 기준으로 5 중량% 미만이며, 가장 바람직하게는 란타넘 성분이 본질적으로 없는, ZrO_2 지지체 성분을 기재로 한 촉매만이 이례적으로 높은 활성을 갖는다.
- [0185] 지지체 물질로서 도핑되지 않은 ZrO_2 를 기재로 한 촉매는, 충분한 Ce 로딩을 가정한다면 (실시예 3 내지 실시예 6 및 실시예 12 내지 실시예 15), 최상의 공간-시간 수율 (각각 1.6 내지 2.0 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$ 및 1.0 내지 1.7 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$)을 갖는다. 7 내지 10 중량%의 로딩에 이르기까지, 촉매 질량을 기준으로 한 이들 두 특히 바람직한 CeO_2/ZrO_2 촉매 (활성 성분/지지체)의 공간-시간 수율은 세류 함량에 대해 대략 선형 방식으로 상승된다. 10 내지 20 중량%의 로딩에서, 촉매 질량 기준의 공간-시간 수율은 대략 일정하며; ZrO_2 촉매 지지체가 활성 성분으로 포함된다.
- [0186] 7 중량%의 유사한 로딩을 가정한다면, 최상의 CeO_2/ZrO_2 촉매 (1.28 $kg_{C12}/kg_{CAT} \cdot h$, 실시예 5)는 최상의 새롭지 않은 대안 촉매 (CeO_2/Al_2O_3 : 0.49 $kg_{C12}/kg_{CAT} \cdot h$, 실시예 7)보다 2.6배 더 높은, 촉매 질량 기준의 공간-시간 수율을 갖는다. 따라서, 세류 활성 성분은 다른 통상 사용되는 지지체의 경우에서보다 이들 신규한 CeO_2/ZrO_2 촉매의 경우에서 훨씬 더 우수하게 이용된다.
- [0187] 최상의 CeO_2/ZrO_2 촉매 (1.98 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$, 실시예 6)는 본 발명 이외의 최상의 대안 촉매 (CeO_2/Al_2O_3 : 0.46 $kg_{C12}/L_{반응기} \cdot h$, 실시예 24)보다 4.3배 더 높은, 반응기 부피 기준의 공간-시간 수율을 갖는다. 따라서, 반응기 부피는 다른 통상 사용되는 지지체의 경우에서보다 이들 신규한 CeO_2/ZrO_2 촉매의 경우에서 훨씬 더 우수하게 이용된다. 감소된 반응기 부피는 물론 또한 압력 강하에 대해, 그리고 이에 따라 전기 소비에 대해 긍정적인 효과를 갖는다.
- [0188] 실시예 7 및 실시예 8과 실시예 16 및 실시예 17은 촉매 지지체 형상체의 직접 함침에 의한 촉매 제조의 경우에도, 촉매 지지체 스크린 분획들의 함침에 의한 촉매 제조의 경우와 유사하게 우수한 공간-시간 수율이 달성된다는 것을 보여준다. 촉매 지지체 형상체는 유리하게는 HCl 기체상 산화에서 바람직한, 고정상에서의 압력 강하를 최소화하는 데 사용된다.