

(19) (KR)
(12) (A)

(51) 。 Int. Cl. 7 (11) 2001 - 0079700
B01J 37/08 (43) 2001 08 22

(21) 10 - 2001 - 7002531
(22) 2001 02 27
2001 02 27
(86) PCT/EP1999/06274 (87) WO 2000/13793
(86) 1999 08 26 (87) 2000 03 16

(81) : , , ,
EP : , , , , , , , , , , ,
(30) 19840224.4 1998 09 03 (DE)
(71) 81379 20
(72) - 82024 1
- 82110 10
- 81369 44
- 81477 - - 44
(74) :

(54) 가

/ (V) ,
C₄

H₃PO₃/H₃PO₄ 가 1:1 ~ 1:2.5 ,
가 10:1 ~ 100:1 ,
가 (entrainer)
가

(MA) / C₄ - 가

C₄ - 20 .
(, -)

2
C₄ - 가
(riser reactor)가

EP - 72381 WO - A96/25230

(2- -1-)
가
(aqueous route)

가 .

가 .

가
ppplied Catal.A. General 164(1997),141 - 148).

(phases)

(Doi, T. Miyake, T.;A

IV

,가 HCl,

가 .

US - A 4132670

(IV)

(V)

(IV)

, H₃PO₄

US - A 4382876

(V)

H₃PO₃

가

(V)

(IV)

t-

WO - A 95/29006

, (V) .

, 가 .

((V) (IV) (85% H₃PO₄, 100% H₃PO₄, 106% H₃PO₄)) .

가 가 .

가

:

1. (V) (IV) , (IV)

2. (V) (V) , (IV)

3. (IV)

, , (,) , .

(shaping) (calcination) .

, (tableting) (extrusion) .

(shaping) 가 o -

C₄ -

US - A 4382876

, 1 2

(heat spots) 1 /min 가 .

C₄ - (in - situ calcination) 450
~ 510 가 .

12 ~ 72 , .

(external activations) .

WO - A 95/29006

가

, 1 /min 가 350 ~550 가 .
2 - 8 +4.5 .

US - A 5185455 .

0 , (tableted precursor) 가 425 (1 25) 가 6 .

가 .

k) 가 (wee .

(sub - batches)

가 .

(,)

가 (, 가 가)

가 .

(, (furnace atmospheres) ((steepness),) .

390), WO - A 93/01155, US - A 5288880 US - A 4132670, EP - A 0458541, DE - A 3018849(US - A 4251 가 .

1:0.2~1:0.001 Mo, Zn, Fe, Co, Li, Ce, Zr, U, Bi Cr , :

가 가 .

가 ()

, EP - A 0151912 HI, SO₂

가 SiO₂, TiO₂ 가 .

가 .

가

(shaping)

가 .

가

(pore structure)

, HCl가

(V)

(plants)

가 .

가

가

가

가

(V)

/

C₄ -

H₃PO₃/H₃PO₄ 가 1:1 ~ 1:2.5 ,

(structure forme

r) , 10:1~100:1 , 가 (entrainer) ,

(runback)

0.5wt%

3 (lamps)

0.1 ~ 0.5: 0.1 ~ 0.5: 0.1 ~ 0.8

1: 50 , 가 : 5 ~ 20 /min,

: 100 ~ 250 , : 0 ~ 3

2: = " " 1 ,

가 : 1 ~ 10 /min,

: 150 ~ 300 ,

: 0 ~ 3

3: = " " 2 ,

가 : 0.1 ~ 3 /min,

: 380 ~ 460

: 2 ~ 8

(V) (" 가 ") ,

가

가 .

(V)

, (V) ,

,

(V)

(P)

(source)

,

,

/ 85 ~ 100wt%,

85wt%

가

H₃PO₃/H₃PO₄

1:1 ~ 1:2.5,

1:1.5 ~ 1:2.0 가 .

: 가 1:0.9 ~ 1:2.0

,

1:0.9 ~ 1:1.1

3.85 ~ 4.3 가 ,

:

/

가 .

, " (prereduction period)" .

가가

4 - 24

12 - 20

(2 - - 1 -) .

, 100

가

가 가 .

, 1,3- , n- , - 가-

n- , , n- ;
, , , , ;
, .

(intercalate),

0.1% ~ 10%

가

(EP - A 0151912).

" 가 (entrainers)" 가

" 가 " 가

가 5 - 15 vol%, 8 - 12vol%

, , 가 3

, 3 (vessel) , 2 (phase condensate)
(water - rich phase)

(depleted) 가

0.5vol%

0.5vol%

(doping)

가

가 Mo, Wo, Bi, Cr, Co, Ni, Fe, Li, Ce, Zr, U Zn, Mo, Cr, Bi, Co, Zn, Li Ce
: 1:0.1 ~ 1:0.001 가

, 가 가
가 가 , , ,

(shaping) (tableting), (agglom eration),

(shapability)

가

(,),

(cyclinder), (spheres) (rings)

(prolonged activation phase)

(tray) (furnace system),
(tube farnace)

(fluidized - bed furnace)

가 (unit)

1 (1st calcination step):

1 가 20 ~ 100

가 ,

가

5vol%

2 : (ramp) 1

, 5vol% ~ 20vol% 가

, 150 ~ 250 (1) 5 /min ~ 20 /min(ram 1) 가

, 3

3 : (ramp) 2

가 1 2 200 ~ 300 2

가 1 /min ~ 10 /min , 가 , 가
5vol% , 50vol%가

3

4 : (ramp) 3

2 가 3 380 ~ 460
3

, 2 가 가

가 0.1 /min ~ 3 /min , 2~8 가

5 : (cooling phase)

4 가

가 100

가 가

가

가 ,

가

가

0.1 ~ 0.5:0.1 ~ 0.5: 0.0 ~ 0.08

(comparison)

150 ~ 250 가

1 ~ 10 /min

가

10

가

(calcination phases)

가 가

가

MA

1: MA

(stirrer),
2500Mℓ,
272.8g

가

(dropping funnel)
250Mℓ

16.2g

(water separator)
()

4

가

가

, 85%

225.7g

90.4g

가

2

가

16

16

(aqueous phase) 97g

16

1700Mℓ

()

100~150

, 550g

(shaped body)

,

250g

10g

가

,

가
 5mm 5mm (compacts) (tableting machine) (Fette Exakta E1)
 120mg
 1 가 /가
 1: 1

	/min			가 : N ₂ :H ₂ O	가 1/h
1.	-	30	20	-:1:-	400
2. 1	10	-	150	1:1:-	400
3. 2	5	-	250	0.5:0.5:1	400
4. 3	0.5	240	420	0.5:0.5:1	400
5.		-	20	-:1:-	400

MA :
 가 , 11cm (bed of catalyst) [(bed volume: 31.2ml)
 , (Ni/CrNi)
 (rotameter) (mass flow regulator) (Brooks, model: 5850E) 가
 5 ml/min 0.83vol% 가 1165h⁻¹ 600 ml/min n -

0.1N NaOH

(flame ionization detector = "FID," Hewlett - Packard JP 5890 II 가)
 (conversion)

MA

$$Con[\%] = \frac{Int(in, C_4) - Int(out, C_4)}{Int(in, C_4)}$$

:

$$Y[mol\%] = \frac{n(out, MA)}{n(in, C_4)}$$

$$= \frac{\text{소비량}(0.1N NaOH/ml) / 2}{v(in, C_4) * t}$$

:

S[%] = "Y/Con

(a few)% , CO CO₂

:

Con:

Y:

S:

Int(in/out, X): FID (intensity)

n(in/out, X): (mol)

v(in, C₄): n - 가 (mol/h) = "c(in, C₄) * v(in, total)

c(in, C₄) = "0.83vol%" , v(in, total) = "27mmol/h" = "605 " ml/h

t=" (h)

가 , 가 , 480

가 , 가 .

2(): WO - A 95/29006 MA

5196g) " , 가 10 4 (neck) 가 6480ml(= " 720ml(= "750g) "

670g 가 .
 , 가 3 .
 , 20 106% 816g 가 .
 , 가 16 .
 16 , 50 .
 , (filter cake) .
 (dish) 10 150 .
 1300g .
 65 (sieve) 가 , 4wt% , (Fette Ex
 akta E1) 4 x 4mm .
 (compacts) .
 (tube furnace) 5cm 100Mℓ .
 , 5vol% 가 / 160 /h , .
 , 150 가 0.5 /min 가 .
 150 , 25vol%, 25vol% 50vol% 가 가
 , 420 가 4 .
 , 1 .
 3: () : EP - A 0036623(USA 4382876) MA
 103.3g 85% 352.8g 2.8 .
 327.4g , 가 .
 500Mℓ 30 - 60 .
 , 5 .
 , 130 12 (25~50hPa) .
 , 680g .
 , 3wt% 5mm 5mm .

(pilot reactor)

(240cm, 25mm).

500 /h , 200 가 .

26 200 ~ 330 가 .

330 가 1.45vol% C₄ - (70vol%, n - 30vol%) 가
1700h⁻¹ .

(hot spot) 500 가 가 .

, C₄/ 가 / .

가 / , 500

24 , 가 / 1700h⁻¹ ~ 2300h⁻¹ 가

8 ~ 14 , 90% 가 .

, 1 .

4: MA

1 .

가 , 1 - 27.8g (: ="1:0.05) "

1 (work - up) .

5: MA

1 .

, 가 .

1 (: ="1:0.05)" 37.5g 가 ,

1 (work - up) .

6: 가 MA

a) 1 .

Co(acac)₂ (acac=" -2,4 - , ") 15.43g :Co 1: 0.02
 가

(work - up) 1

b) 100Mℓ Zn(acac)₂ 15.81g
 : Zn 1:0.02 가

(work - up).

1

1 ~ 3 MA :

1~3 ()

1

() 2

2: 가 MA

	1()	2(pantochim)	3(Huls)
	365	355	375
%	93.1	93.5	87.8
%	59.2	57.8	52.7
%	63.6	61.8	60.0

2 3

3 10 6.5mol%

, 88% 3

2 , 1

, 1.4mol%

가

가

(2)

가

(" templates")

가

(MA)

/

C₄ -

가

(57)

1.

(V)

₃/H₃PO₄

1:1 ~ 1:2.5

/ C₄ -

H₃PO

(structure former)

가 (entrainer)

10:1 ~ 100:1

가 , 가

가

(runback)

3

(ramp)

0.5vol%

;

1: : 50 , 가 : 5 ~ 20 /min,

: 100 ~ 250 , : 0 ~ 3 ,

2: = " " 1 , 가 : 1 ~ 10 /min,

: 150 ~ 300 , : 0 ~ 3 ,

3: = " " 2 ,

가 : 0.1 ~ 3 /min,

: 380 ~ 460

: 2 ~ 8

가

0.1~0.5:0.1~0.5:0.0~0.8 가 가

2.

1 , : (atom number ratio)가 1:0.9 ~ 1:20
3.85 ~ 4.3 가
, : 가 1:0.9 ~ 1:1.1 .

3.

1 , , 1,3 - , n - , , , , -
가- , n - , , , n - , , , ,
, 1 , , , , , , .

4.

1 , 가 가 , , 1
.

5.

1 , Mo, Wo, Bi, Cr, Co, Ni, Fe, Li, Ce, Zr, U Zn 가
1 (dopants) : 1:0.1 ~ 1:0.001 가 .

6.

1 , 1 (tableting),
.

7.

6 , 가
.

8.

1 , 가 5vol%
.

9.

1 , 가 100
.

10.

1 C₄ - 가 .