

(19) (KR)  
(12) (B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup>  
B01J 23/42  
B01J 23/56

(45) 2002 11 29  
(11) 10 - 0333002  
(24) 2002 04 04

---

(21) 10 - 1994 - 0019927 (65) 1995 - 0005372  
(22) 1994 08 12 (43) 1995 03 20

---

(30) 93/16955.5 1993 08 14 (GB)

(73) 1 5 가 2 - 4

(72) 4 9 2  
4 9 5

(74)

:

(54)

---

, 가 .

1

1 2 가

(GHSV=100 - 1000hr<sup>-1</sup>)  
가

, (a)

(b)

(c)

( , USP 4,926,005 4,788,371) ( , US  
P 4,032,589) 가

MTBE( - tert - )  
가

가

, 가

가

( 4,788,371

가

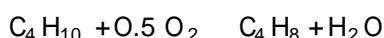
가

가

가 2 -

가

가 0.1 10 400 900 0.1 100hr  $^{-1}$  가  
 0.1:1 40:1  $C_2 - C_{15}$   
 가  $C_2 - C_{15}$  0.01 2 1 , 2 ,  
 5  $120m^2/g$  , 0.1 5 % , 0.01 5 %  
 가 , 가 ,  
 가 ,  
 가 ,



550 9% . , 450 5%, 500 7.5%,  
0 , 350 480 .  
350 . 가 , 550  
가 .  
00 500Ohr<sup>-1</sup> (GHSV) .  
10

$$3\% \quad ( \quad , \quad , \quad , \quad , \quad , \quad , \quad ) \quad . \quad 0.1$$

), II A ( ), II B ( ) .

, 10 - 99.9 % .

• 1 0.1 3 70

0.1 3 %

6 - 60, 10 - 60, 15 - 30 % ( )

(c d )가 가 (a b ) .

, 60%  
가

37 - 94.9, 70 - 85 %

1:3 - 9, 1:3 - 5

0.1 3 %, 10 60 %  
/ 1:4  
ZrO<sub>2</sub> 가

1:4 SnO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> 1% ( )

/ 가

SnO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub>

, ( 2nm ) 가 ( NaOH 95m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ) 가

, 가 가 가 1000 500Ohr<sup>-1</sup> GHSV

가 가

i) 가

ii) , , ,

iii) 가 ,

440 , 510 . 350 550 , 400 530 ,

, 가 , 가

, 가

2 - 15, 2 - 5, 3 4

, Pt Sn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn (loading) 5% (J. C. Ha  
yes, US 4,003,852 ). ZrO<sub>2</sub> 7 (E. Clippinger and B. F. Mulaskey, US 3,86  
4,284; G. J. Antos, US 4,003,826; J. C. Hayes, US 4,003,852),

1

Pt - Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - , C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> (T - H Chao et al., US 5,128,300 ) (J. W. Jenkins, US 3,511,888 ) .

1% Pt - 1%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) 가, - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) (chloroplat  
inic acid) (II) (F.C. Wilhelm, US 3,998,900  
). (110, 24) (500, 2).  
(110, 24) (500, 2).

Sn , 10%  $\text{SnO}_2$

( < 150  $\mu$  m ) (1 cm<sup>3</sup> )

( < 150  $\mu\text{m}$  ) (1cm $^3$ ) .

1 450 ,  $50\text{cm}^3\text{m}^{-1}$   
 .(GHSV=  $3000\text{hr}^{-1}$  , MHSV=  $6\text{dm}^3\text{hr}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  ).

(        %        )        (        )

$$\text{수율}/\% = \frac{\text{전환율}/\% \times \text{선택성}/\%}{100}$$

,        (        ,        =        /        )        가

,  
 (        )        ,        (        )        가        (        95%)  
 $\text{CO}_2$         GC        5        CO        ,  
 1        60        ,  
 가

1

(비교 예)

1% Pt-1% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 직접 탈수소화

경과된 시간/ 분	이소부텐 수율/ %
	450°C
2	16.3
25	15.4
55	15.2
120	15.1
300	14.7
1800	...

.....: 기록 안됨

450        500        ,        가 450        3        4%        500  
 5.5%

450 ( 1 2 ) 450 500

2

## (실시예)

1% Pt-1% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 직접탈수소화

경과된시간/ 분	이소부탄수율/%	
	450°C	500°C
2	24.6	27.8
25	18.7	24.6
55	18.0	23.0
100	...	21.6
180	16.4	19.2
300	15.5	16.5
400	14.9	...

2

1 1 450

가 가 15%

( 3 ).

3

450 °C에서 1% Pt-1% Sn/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 이소부탄의 산화성 탈수소화

기체공급증의 공기%	베드온도 °C	이소부탄 전환율%	이소부텐 선택성%
70	498	24.0	70
65	488	21.8	78
55	478	20.0	84
45	468	20.8	85
35	460	19.5	90
20	450	18.0	95

가

가

3

1% Pt - 1% Sn/ZrO<sub>2</sub> ( ) 1 1 ( - GHSV=300Ohr<sup>-1</sup> )  
 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 450 500

4

1% Pt-1% Sn/ ZrO<sub>2</sub> 에서의 직접탈수소화

경과시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450°C	500°C
2	15.7	29.2
25	15.2	25.7
60	15.1	25.4
240	14.5	23.6
500	...	22.4
1150	13.4	...
1380	13.4	19.0
1500	13.4	18.6

500°C에서 현저한 개선을 볼 수 있다.

, 450 500 . 500  
 1% Pt - 1% Sn/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt - Sn/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 150 ). 185  
 20%

5

1% Pt-1% Sn/ ZrO<sub>2</sub> 에서의 산화성 탈수소화

경과된시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450°C	500°C
2	19.6	31.6
25	18.3	29.0
55	17.8	26.5
120	15.2	23.1
180	14.6	20.0
300	14.0	18.0

4 2

I% Pt - 1% Sn/10% ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( , ) 1 1  
 ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , (110 , , 24 )  
 (500 , , 2 ) .

ZrO<sub>2</sub> ( 3 ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 85 . 3  
 500 ( 4 ) , 30.0% 15.0%

5

1% Pt/10% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ( , ) , (IV)  
 SnO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub>  
 (110 , , 24 ) (500 , , 2 ) .

( II)

3  
 Sn 가 가 ( 5 6 ) .  
 500 , 210 20% (I% Pt - 1% Sn/ZrO<sub>2</sub> 185 ) .

6

1% Pt/10% SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에서의 산화성 탈수소화

경과시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450°C	500°C
2	17.1	28.2
25	18.4	28.7
55	18.2	27.6
120	16.5	24.2
180	14.8	21.3
240	...	18.7

6

1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ( , 가 ) 5 450 500 3  
 가 , 450 ( 15% ) 24 (1% Pt - 1% Sn/Al  
 ZrO<sub>3</sub> 6 ). 1 .

7

1% Pt/20% SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에서의 산화성 탈수소화

경과시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450°C	500°C
2	19.0	38.7
25	18.8	31.4
55	18.6	29.0
180	18.0	24.0
300	17.6	20.8
400	...	18.8
1260	15.1	...
1500	14.9	...

7

1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ( 1 2 6 ) , 1 - 6

, 500 ( - GHSV 150Ohr<sup>-1</sup> ) 6 , 5 ( - GHSV=3000 hr<sup>-1</sup> 20% 25% 2 가

3

1% Pt/ SnO<sub>2</sub> ( , 24 ) (500 , 2 ) SnO<sub>2</sub> ( II ) 3 (110 , (450 2.0% ) (450 3.2% )

8

1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> ( 6 ) 가 3

26% ( : 32% 1 - , 27% 2 - , 38% 2 - , 2% ), 3 14% 9% (2 25% ), 2

9

8

19% 3 12% , 19% ,

, 4 17%

1 2 가

1 :

450 (GHSV=300Ohr<sup>-1</sup> )

(a) 1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ;

(b) 1% Pt - 1% Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

2 :

500

(a) 1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ;

(b) 1% Pt/20% SnO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> ;

(c) 1% Pt - 1% Sn/  $\text{ZrO}_2$ ;

(d) 1% Pt - 1% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(a)  $\text{GHSV} = 1500\text{hr}^{-1}$ , (b) - (d);  $\text{GHSV} = 3000\text{hr}^{-1}$

(57)

1.

, 6 60 %

2.

1 , 10 60 %

3.

1 2 , 가

4.

1 2 , 0.1 3 % 10 25 %  
/ 70 85 %

5.

1 2 , 1:4  $\text{SnO}_2$   $\text{ZrO}_2$

6.

5 , 1:4  $\text{SnO}_2$   $\text{ZrO}_2$  1 %

7.

, 1 2

8.

7 ,

9.

8 , 가 , , 가

10.

7 9 , 가

11.

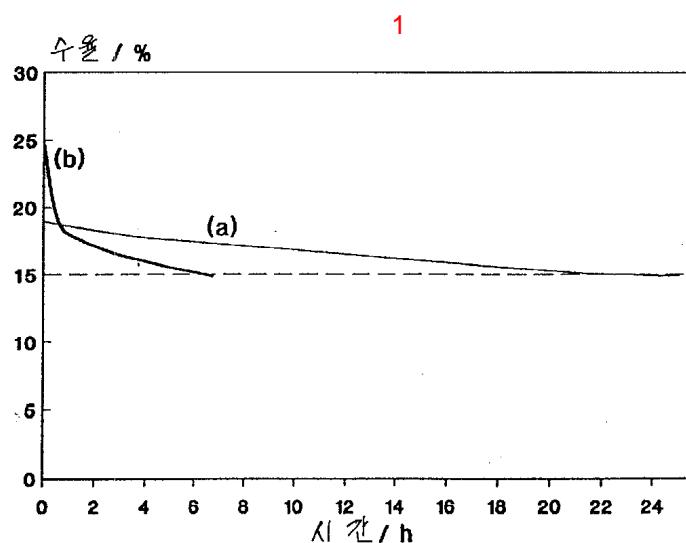
7 9 ,

12.

7 9 , 1000 5000 hr<sup>-1</sup>

13.

7 9 , 350 550



2

