

(19)
(12)

(KR)
(B1)

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

(45)
(11)
(24)

2002 11 29
10 - 0333002
2002 04 04

(21)
(22)

10 - 1994 - 0019927
1994 08 12

(65)
(43)

1995 - 0005372
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⁻¹)
가

, (a)

(b)

(c)

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

, MTBE(- tert -)
가

가

, 가

가

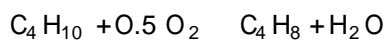
), (4,788,371 가
가 가 가

가 2 -

가

가
 0.1 10 400 900 0.1 100hr⁻¹
 O.1:1 40:1 C₂ - C₁₅ 가
 1 2 ,
 가 C₂ - C₁₅ 0.01 2
 5 120m²/g , 0.1 5 % , 0.01 5 %
 가 , 가 가
 가 , 가

가 , 가 (, 가
). , 가
 , ,
 , ,
 , 가 (,
) 가 , (,
 가 (95%). , ,



, 450 5%, 500 7.5%,
 550 9%
 0 , 350 480 가 350 55
 350 가 , 550
 가 가

00 500Ohr⁻¹ (GHSV) 10

가

가

가

가

()

0.1

3 %

(, , , ,)

, IIA IIB ()

IIA IIB CRC (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th edition, CRC Press, 1980)

(,).

10 - 99.9 %

가 0.1 - 5 %

-

가

가

0.1 3 % . 0.

1% . 3%

가

가

가

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

)

가

6%

2 1%

(c d)가 (a b)

5 10% 1%

가 , 60% , 60%

37 - 94.9, 70 - 85 %

1:3 - 9, 1:3 - 5

0.1 3 % , 10 60 % , SnO₂

ZrO₂

가

1:4 SnO₂ ZrO₂ 1% (,)

/ 가

SnO₂ ZrO₂

(2nm) 가 (NaOH 95m²g⁻¹) 가

가

, 가 가 가

1000 5000hr⁻¹ GHSV

가 가

i) 가 ,

ii) , ,

iii) 가 , .

가 가 ,

440 510 350 550 , 400 530 ,

가 가

,

, 가

2 - 15, 2 - 5, 3 4

, Pt Sn Al_2O_3 , Sn (loading) 5% (J. C. Hayes, US 4,003,852). ZrO_2 가 (E. Clippinger and B. F. Mulaskey, US 3,864,284; G. J. Antos, US 4,003,826; J. C. Hayes, US 4,003,852),

1 1

Pt - Sn/ Al_2O_3 - , $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ (T - H Chao et al., US 5,128,300) (J. W. Jenkins, US 3,511,888)

1% Pt - 1%Sn/ Al_2O_3 () 가 , - Al_2O_3 (V) (chloroplatinic acid) (II) (F.C. Wilhelm, US 3,998,900 (500 , , 2)).

Sn , 10% SnO_2 .

(< 150 μm) (1cm³) .

1 450 50cm³m⁻¹ . (GHSV= 3000hr⁻¹ , MHSV=6dm³hr⁻¹g_{cat}⁻¹).

() % () ()

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

(, = /) 가

() , (95%)
CO₂ GC 5 CO () 가 ,
1 60 가 ,
1

(비교예)

1% Pt-1% Sn/Al₂O₃ 에서의 직접탈수소화

경과된시간/ 분	이소부텐수율/%
	450℃
2	16.3
25	15.4
55	15.2
120	15.1
300	14.7
1800	...

.....; 기록안됨

450 500 , 가 450 3 4% 500
5.5%

450 (1 2) 450 500

2

(실시예)

1% Pt-1% Sn/ Al_2O_3 에서의 직접탈수소화

경과된시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450℃	500℃
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 1 450

가 가 15%

(3).

3

450 ℃에서 1% Pt-1% Sn/ Al_2O_3 에서의 이소부탄의 산화성 탈수소화

기체공급중의	배드온도	이소부탄	이소부텐
공기%	℃	전환율%	선택성%
70	488	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

450

가

가

3

1% Pt - 1% Sn/ZrO₂ (,) 1 1
 - Al₂O₃ , 1 1 (- GHSV=3000Ohr⁻¹)
 , 450 500 .

4

1% Pt-1% Sn/ ZrO₂에서의 직접탈수소화

경과된시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450℃	500℃
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℃에서 현저한 개선을 볼 수 있다.

, 450 500 . 500
 1% Pt - 1% Sn/ Al₂O₃ (2 5), 185
 20% (Pt - Sn/ Al₂O₃ 150).

5

1% Pt-1% Sn/ ZrO₂에서의 산화성 탈수소화

경과된시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450℃	500℃
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

1% Pt - 1% Sn/10% ZrO₂ - Al₂O₃ (,) 1 1
 ZrO₂ - Al₂O₃ Al₂O₃ .

- Al₂O₃ , (110 , , 24)
 (500 , , 2) .

ZrO₂ 500 (4) (3) Al₂O₃ 가 85 30.0% 15.0%
 .

5

1% Pt/10% SnO₂ - ZrO₂ (,) , (IV)
 (110 , , 24) SnO₂ ZrO₂ (500 , , 2) .

(II)

3

Sn 가 가 (5 6) .

500 , 210 20% (1% Pt - 1% Sn/ZrO₂ 185) .

6

1% Pt/10% SnO₂-ZrO₂에서의 산화성 탈수소화

경과원시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450℃	500℃
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% SnO₂ - ZrO₂ (, 가) 5 450 500 3
 가 (5,6 7).

, 450 (15%) 24 (1% Pt - 1% Sn/Al
 2O₃ 6). 1 .

7

1% Pt/20% SnO₂-ZrO₂에서의 산화성 탈수소화

경과원시간/ 분	이소부텐수율/%	
	450℃	500℃
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% SnO₂ - ZrO₂ (6) , 1 - 6
1 2 .

(- GHSV 1500hr⁻¹) 2 가
5 (- GHSV=3000
hr⁻¹ , 500 6 , 25% .

3

1% Pt/ SnO₂ (,) SnO₂ (II) (110 ,
, 24) (500 , , 2) . 3 .
(450 2.0%) (450 3.2%)

8

1% Pt/20% SnO₂ - ZrO₂ (6)가 3
26% (: 32% 1 - , 27% 2 - , 38% 2 - , 2%), 3
14% . 2
9% (2 25%) ,

9

8 ,
19% 3 12% , 19% .
, 4 17% .
1 2 가 .

1 :

450 (GHSV=3000hr⁻¹)

(a) 1% Pt/20% SnO₂ - ZrO₂ ;

(b) 1% Pt - 1% Sn/Al₂O₃ .

2 :

500

(a) 1% Pt/20% SnO₂ - ZrO₂ ;

(b) 1% Pt/20% SnO₂ - ZrO₂ ;

(c) 1% Pt - 1% Sn/ ZrO_2 ;

(d) 1% Pt - 1% Sn/ Al_2O_3 .

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

(57)

1.

, 가 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 SnO_2 ZrO_2 .

6.

5 , 1:4 SnO_2 ZrO_2 1 %
.

7.

, 1 2 ,
.

8.

7 ,
.

9.

8 , 가 , 가
.

10.

7 9 , 가

11.

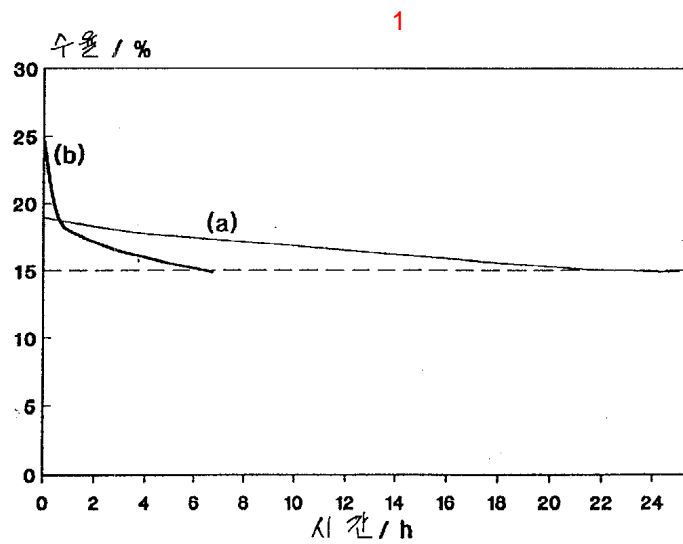
7 9 ,

12.

7 9 , 1000 5000 hr⁻¹

13.

7 9 , 350 550



2

