



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월18일
(11) 등록번호 10-1142350
(24) 등록일자 2012년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 37/08 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
C01B 39/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7029093
(22) 출원일자(국제) 2007년08월06일
심사청구일자 2008년11월27일
(85) 번역문제출일자 2008년11월27일
(65) 공개번호 10-2009-0016672
(43) 공개일자 2009년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2007/002348
(87) 국제공개번호 WO 2008/022531
국제공개일자 2008년02월28일
(30) 우선권주장
200610089167.5 2006년08월08일 중국(CN)
200610161073.4 2006년12월04일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
US20030129128 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
달리안 인스티튜트 오브 케미컬 피직스
중국 116023 달리안 중상 로드 457 차이나이즈 아카
데미 오브 사이언시스
(72) 발명자
수, 레이
중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457
티엔, 평
중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 11 항

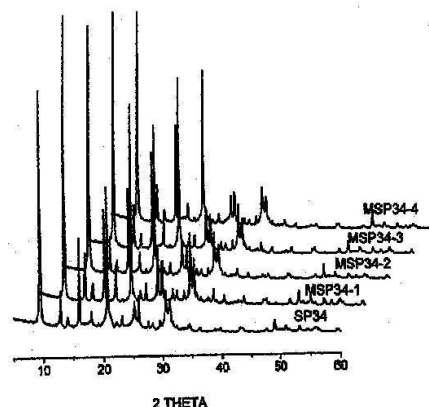
심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 미세공과 중간세공 구조를 가지는 에스에이피오-34 분자체및 이의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 미세공과 중간세공 구조를 동시에 가지는 SAPO-34 분자체(molecular sieve) 및 이의 합성방법에 관한 것이다. 상기 분자체 내의 중간세공 공직경 범위가 2-10nm이고, 중간세공 용적이 0.03-0.3cm³/g이다. 상기 합성방법은 트리에틸아민(triethylamine)을 주형제(template agent)로 이용함과 동시에 합성 겔에 공 크기 조절제(pore size modifier)를 첨가함으로써, 제조된 분자체 결정립에 미세공이 존재할 뿐만 아니라 중간세공 분포도 존재하도록 한다. 본 발명에 의하여 합성된 SAPO-34 분자체는 산소함유화합물의 저탄소 올레핀으로의 전환반응에서 촉매로 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

리우, 종민

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

양, 립신

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

맹, 슈양

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

혜, 장경

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

유안, 취유

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

치, 유예

중국 랴오닝 116023, 달리안, 중상 로드 457

특허청구의 범위

청구항 1

분자체중의 중간세공 공직경이 2-10nm이고, 중간세공 용적이 0.03-0.3cm³/g인 것을 특징으로 하는 미세공과 중간세공 구조를 가지는 SAPO-34 분자체.

청구항 2

제1항에 있어서,

입방체형 분자체 결정립의 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있는 것을 특징으로 하는 SAPO-34 분자체.

청구항 3

제1항의 SAPO-34 분자체의 합성방법에 있어서,

트리에틸아민(triethylamine)을 주형제(template)로 이용함과 동시에 합성 겔에 공 크기 조절제(pore regulator)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 SAPO-34 분자체의 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

아래의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 합성방법.

- a) SAPO-34 분자체의 합성에 사용되는 초기 겔 혼합물을 배합하는 단계,
- b) 단계 a)에서 얻은 초기 겔 혼합물 중에 공 크기 조절제를 첨가하여 충분히 교반하는 단계,
- c) 단계 b)에서 얻은 겔 혼합물을 밀봉한 후 결정화 온도까지 가열하고 그 자체가 산생된 압력하에서 항온에서 결정화시키고 완전히 결정화시킨 후 고체산물을 분리하고 증성으로 될 때까지 세정한 후 건조함으로써 SAPO-34 분자체 원분말을 얻는 단계,
- d) 단계 c)에서 얻은 SAPO-34 분자체 원분말을 공기 중에서 배소(roasting)하여 원분말에 포함된 유기물을 제거하여 미세공과 중간세공을 동시에 갖고 있는 SAPO-34 분자체를 얻는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 초기 합성 겔 혼합물 중의 각 산화물성분의 몰비가 다음과 같은 것을 특징으로 하는 합성방법.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim 2.0$,

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim 15$,

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 100$,

$\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3=1\sim 5$, TEA는 트리 에틸 아민이며,

$\text{T}/\text{TEA}=0.01\sim 2$, T는 공크기 조절제이다.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 공 크기 조절제가 암모니아수, 수산화테트라메틸암모늄(tetramethylammoniumhydroxide), 디에틸아민(diethylamine), 트리프로필아민(tripropylamine), 디노말프로필아민(di-n-propylamine), 노말프로필아민(n-propylamine), 노말부틸아민(n-butylamine), 시클로헥실아민(cyclohexylamine)중에서 선택되는 한가지 물질이거나 또는 몇가지 물질의 혼합물인 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

단계 c)에서의 결정화 온도가 100~250℃인 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

단계 c)에서의 결정화 온도가 160~230℃인 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

단계 c)에서의 결정화 시간이 0.5~100 시간인 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

단계 c)에서의 결정화 시간이 2~48 시간인 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

산소함유화합물의 저탄소 올리핀으로의 전화반응에서 촉매로 이용되는 것을 특징으로 하는 SAPO-34 분자체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 미세공(micropore)과 중간세공(mesopore) 구조를 동시에 가지는 SAPO-34 분자체 및 이의 합성방법에 관한 것으로서, 상기 분자체 내의 공 직경 범위가 2-10nm이고, 중간세공 용적이 0.03-0.3cm³/g이며, 상기 합성방법으로 제조한 분자체는 산소함유화합물의 저탄소 올리핀으로의 전화 반응에서 촉매로 이용될 수 있다.

배경기술

[0002] 미세공-중간세공 복합 분자체는 미세공과 중간세공의 2급 공구조(hierarchically micro-mesopore structure)를 갖고 있어, 중간세공 재료의 공 우세와 미세공 분자체의 강산성 및 고수 열안정성을 결합하여 두 가지 재료의 우세를 서로 보충, 협동하여 작용시킬 수 있다. 또한, 공직경과 산성의 조절이 가능하여 공 구조와 산성질이 다른 두 가지 재료를 선택하여 복합 및 최적화함으로써 공 배치와 산성 분포가 다른 복합재료를 제조할 수 있다. 조립(assembly)을 특징으로 하는 다급공(multilevel pores) 분자체 재료의 성공적인 제조와 다양한 모식은 더 많은 영역에서 광활한 응용가치가 있을 것으로 예견된다(Nature, 417(2002)813).

[0003] 미세공-중간세공 복합 분자체의 합성은 Kloets tra등(Micro. Meso. Mater. 6(1996),287)이 보도한 MCM-41/FAU 복합재료의 제조로부터 시작되었다. 그 후, 많은 연구자가 이 분야의 연구에 참가하여 많은 새로운 미세공-중간세공 분자체 복합방법을 개시하였다. 구조특징이 다름에 따라 미세공-중간세공 복합 분자체는 다음과 같은 두 가지 종류의 복합 모식으로 나누어진다.

[0004] (1) 미세공 분자체와 중간세공 분자체 이 두 가지 재료의 복합:

[0005] 이러한 복합 모식에서 미세공 분자체와 중간세공 분자체 이 두 가지 재료는 일반적으로 피복구조, 모자이크(mosaic) 구조 또는 두 가지 구조의 복잡한 조합을 나타내고 있다. 이 경우 두 가지 재료 사이에 현저한 연결계면(과도층)이 존재하고 X선 회절분석(XRD) 결과에는 두 가지 재료에 각각 대응되는 회절 피크(peak)가 동시에 나타난다.

[0006] (2) 중간세공 공 구조와 미세공 공 구조의 한가지 분자체 재료에서의 복합.

[0007] 이러한 복합 모식은 다음과 같은 두 가지 형식을 포함한다.

[0008] 1) 중간세공 공 구조를 갖는 미세공 분자체.

- [0009] 즉 미세공 분자체에 중간세공을 인입하여, 미세공 분자체의 강산성과 안정성을 유지함과 동시에 분자의 확산에 유리하도록 한다.
- [0010] 2) 미세공 제올라이트(zeolite) 분자체의 부분적 성질을 가지는 중간세공 분자체.
- [0011] 즉 중간세공 재료의 무정형 공벽(pore wall)에 제올라이트의 일차구조 또는 이차구조 단위를 인입하여 나노 범위의 공벽을 실현하였다.
- [0012] 이 방면에 대한 상세한 연구 진전은 "석유화공"(02(2005)188)에 기재되어 있다. 지금까지 보도된 중간세공-미세공 복합 분자체는 모두 규소 알루미늄으로 이루어진 분자체 체계이며, 규소인 알루미늄으로 이루어진 분자체 체계는 합성체계가 비교적 복잡하기에 아직 공개적인 문헌 보도가 없다.
- [0013] SAPO-34 분자체는 1984년에 미국 특허 USP 4,440,871에 개시되었다. IUPAC의 공직경의 크기에 대한 규정에 따르면 SAPO-34는 작은 공 분자체에 속한다(<2nm). SAPO-34 분자체는 메탄올을 올레핀으로 전화하는 반응(MTO) 중에서 훌륭한 촉매 활성을 나타내어 주목을 받고 있다.

발명의 상세한 설명

- [0014] 본 발명의 목적은 미세공과 중간세공 구조를 가지는 SAPO-34 분자체 및 이의 합성방법을 제공하는 데 있다. 상기 분자체는 MTO 반응의 촉매로 이용되어 확산질량이동에 대한 제한을 감소하거나 제거할 수 있고, 이차반응의 발생을 감소함으로써 촉매의 수명을 연장함과 동시에 에틸렌 프로필렌의 선택성을 제고할 수 있다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 미세공과 중간세공 구조를 가지는 SAPO-34 분자체를 제공하였다. 상기 분자체의 중간세공 공직경은 2-10nm이고 중간세공 용적은 0.03-0.3cm³/g이다.
- [0016] 상기 SAPO-34 분자체의 입방체형 분자체 결정립은 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있다.
- [0017] 본 발명은 트리에틸아민(triethylamine)을 주형제(template)로 이용함과 동시에 합성 겔 중에 공 크기 조절제(pore size modifier)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 SAPO-34 분자체의 합성방법도 제공하였다.
- [0018] 상기 합성방법은 아래의 단계를 포함한다.
- [0019] a) SAPO-34 분자체의 합성에 사용되는 초기 겔 혼합물을 배합하는 단계,
- [0020] b) 단계 a)에서 얻은 초기 겔 혼합물 중에 공 크기 조절제를 첨가하여 충분히 교반하는 단계,
- [0021] c) 단계 b)에서 얻은 겔 혼합물을 밀봉한 후 결정화 온도까지 가열하고 그 자체가 산생한 압력하에서 항온 결정화시키며 완전히 결정화시킨 후 고체 산물을 분리하고 중성으로 될 때까지 세정한 후 건조하여 SAPO-34 분자체 원분말을 얻는 단계,
- [0022] d) 단계 c)에서 얻은 SAPO-34 분자체 원분말을 공기 중에서 배소(roasting)하여 원분말에 포함된 유기물을 제거함으로써 미세공과 중간세공을 동시에 가지는 SAPO-34 분자체를 얻는 단계.
- [0023] 상기 합성방법에 있어서, 상기 초기 합성 겔 혼합물 중의 각 산화물성분의 몰비는 다음과 같다.
- [0024] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim2.0$,
- [0025] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim15$,
- [0026] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim100$,
- [0027] $\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3=1\sim5$ (TEA는 트리 에틸 아민임),
- [0028] $\text{T}/\text{TEA}=0.01\sim2$ (T는 공크기 조절제임).
- [0029] 상기 합성방법에 있어서, 상기 공 크기 조절제는 암모니아수, 수산화 테트라 메틸 암모늄(tetramethylammoniumhydroxide), 디에틸아민(diethylamine), 트리프로필아민(tripropylamine), 디노말프로필

아민(di-n-propylamine), 노말프로필아민(n-propylamine), 노말부틸아민(n-butylamine), 시클로헥실아민(cyclohexylamine) 중에서 선택되는 한 가지 물질이거나 또는 몇 가지 물질의 혼합물이다.

[0030] 상기 합성방법에 있어서, 단계 c)에서의 결정화 온도는 100-250℃이고, 바람직한 결정화 온도는 160-230℃이다.

[0031] 상기 합성방법에 있어서, 단계 c)에서의 결정화 시간은 0.5-100시간이고, 바람직한 결정화 시간은 2-48 시간이다.

[0032] 상기 SAPO-34 분자체는 산소함유화합물을 저탄소 올레핀으로 전화시키는 반응에서 촉매로 이용될 수 있다.

[0033] 본 반응에 의한 미세공과 중간세공 구조를 가지는 SAPO-34 분자체는 MTO 반응에서 촉매로 이용될 수 있으며, 2 급 공 구조의 존재에 의하여 확산저항의 영향을 대대적으로 감소하거나 제거할 수 있기 때문에 이차반응의 발생을 감소하고, 따라서 촉매의 수명을 연장함과 동시에 에틸렌-프로필렌의 선택성을 제고할 수 있다.

실시예

[0038] 본 발명은 합성하여 얻은 SAPO-34 분자체가 갖고 있는 중간세공 공 직경이 2-10nm이고 중간세공 용적이 0.03-0.3cm³/g인 것을 특징으로 한다.

[0039] 본 발명은 합성하여 얻은 SAPO-34 분자체의 입방체형 결정립 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있는 것을 특징으로 한다.

[0040] 본 발명은 트리에틸아민을 주형제로 이용함과 동시에 합성 겔 중에 공크기 조절제를 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 의한 미세공과 중간세공 구조를 갖는 SAPO-34 분자체의 합성방법에 있어서, 그 제조과정은 아래와 같은 단계를 포함한다.

[0042] a) SAPO-34 분자체의 합성에 이용되는 초기 겔 혼합물을 조제하는 단계. 그중 각 산화물 성분의 몰비는 다음과 같다.

[0043] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim2.0$,

[0044] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\sim15$,

[0045] $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim100$,

[0046] $\text{TEA}/\text{Al}_2\text{O}_3=1\sim5$,

[0047] $\text{T}/\text{TEA}=0.01\sim2$.

[0048] 공 크기 조절제는 암모니아수, 수산화 테트라 메틸 암모늄(tetramethylammoniumhydroxide), 디에틸아민(diethylamine), 트리프로필아민(tripropylamine), 디노말프로필아민(di-n-propylamine), 노말프로필아민(n-propylamine), 노말부틸아민(n-butylamine), 시클로헥실아민(cyclohexylamine) 중에서 선택되는 한 가지 물질이거나 또는 몇 가지 물질의 혼합물이다.

[0049] b) 단계 a)에서 얻은 겔 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)을 안에 반친 불수강 합성로에 담아 밀봉한 후, 결정화 온도까지 가열하여 그 자체가 산생한 압력하에서 항온 결정화시키되, 그 결정화 온도는 100-250℃이고 결정화 시간은 5-100 시간이다. 완전히 결정화시킨 후, 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수(deionized water)로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻는 단계.

[0050] c) 단계 b)에서 얻은 SAPO-34 분자체 원분말을 공기 중에서 배소(roasting)하여 원분말에 포함된 유기물을 제거함으로써, 미세공과 중간세공을 동시에 갖고 있는 SAPO-34 분자체를 얻는 단계.

[0051] 아래에 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0052] [실시예 1]

[0053] 초기 겔 혼합물 중의 몰비가 3.0TEA: 0.4SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: 1.0T(T=노말프로필아민)로 되도록 원료를 계

량하고 일정한 순서로 혼합하였다. 이용되는 원료는 각각 TEA(분석급), 실리카 졸(silica sol) (SiO_2 함유량 30wt%), 유사보에마이트(pseudo boehmite)(Al_2O_3 함유량 70wt%), 인산(H_3PO_4 함유량 85wt%)이다. 충분히 교반하여 겔을 형성한 후 폴리테트라플로오에틸렌을 안에 반친 불수강 합성로에 담아 밀봉하여 200℃로 가열하고, 그 자체가 산생한 압력하에서 12시간 유지하여 항온에서 결정화시켰다. 그 후 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻고, 원분말을 600℃에서 4시간 배소하여 주형제를 제거함으로써 미세공과 중간세공 구조를 동시에 구비한 SAPO-34 분자체(번호는 MSP34-1)를 얻었다. 원분말 샘플의 XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈고, SEM 사진을 도 2에 나타냈다. MSP34-1 샘플의 입방체형 결정립 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있는 것을 알 수 있다.

[0054] [비교예 1]

[0055] 초기 겔 혼합물 중의 몰비가 3.0TEA: 0.4 SiO_2 : P_2O_5 : Al_2O_3 : 50 H_2O 로 되도록 원료를 계량하고 일정한 순서로 혼합하였다. 이용되는 원료는 각각 TEA(분석급), 실리카 졸(SiO_2 함유량 30wt%), 유사보에마이트(Al_2O_3 함유량 70wt%), 인산(H_3PO_4 함유량 85wt%)이다. 충분히 교반하여 겔을 형성한 후 폴리테트라플로오에틸렌을 안에 반친 합성로에 담아 밀봉하여 200℃로 가열하고, 그 자체가 산생한 압력하에서 12시간 유지하여 항온에서 결정화시켰다. 그 후 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻고, 원분말을 600℃에서 4시간 배소하여 주형제를 제거함으로써 SAPO-34 분자체(번호는 SP34)를 얻었다. 샘플의 XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈고, SEM 사진을 도 2에 나타냈다. SP34 샘플의 결정립이 입방체형을 나타내고 표면이 반드러움을 알 수 있다.

[0056] [실시예 2]

[0057] 실시예 1에서 얻은 번호가 MSP34-1인 샘플과 비교예 1에서 얻은 번호가 SP34인 샘플에 대하여 질소가스 물리흡착 분석을 진행하여 분자체의 비 표면적과 공 구조를 측정하였다. 질소가스 흡착 등온선 및 중간 세공 분포를 도 3에 나타냈고 비 표면적과 공 용적을 표1에 나타냈다. 그 결과에 의하면, SP34 샘플에는 중간세공 구조가 존재하지 않고 비 표면적과 공 용적이 모두 미세공 부분에 의하여 이루어졌음을 알 수 있다. MSP34-1 샘플에 중간세공 분포가 존재하고 있는바 중심 공직경은 2.3nm이고, 중간세공 용적은 0.07 cm^3/g 이다.

[0058] [실시예 3]

[0059] 초기 겔 혼합물 중의 몰비가 3.0TEA: 0.4 SiO_2 : P_2O_5 : Al_2O_3 : 50 H_2O : 0.3T(T=암모니아수) 로 되도록 원료를 계량하고 일정한 순서로 혼합하였다. 이용되는 원료는 각각 TEA(분석급), 실리카 졸(SiO_2 함유량 30wt%), 유사보에마이트(Al_2O_3 함유량 70wt%), 인산(H_3PO_4 함유량 85wt%)이다. 충분히 교반하여 겔을 형성한 후 폴리테트라플로오에틸렌을 안에 반친 합성로에 담아 밀봉하여 200℃로 가열하고, 그 자체가 산생한 압력하에서 12시간 유지하여 항온에서 결정화시켰다. 그 후 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻고, 원분말을 600℃에서 4시간 배소하여 주형제를 제거함으로써 미세공과 중간세공 구조를 동시에 가진 SAPO-34 분자체(번호는 MSP34-2)를 얻었다. 원분말 샘플의 XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈고, SEM 사진을 도 2에 나타냈다. MSP34-2 샘플의 입방체형 결정립 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있는 것을 알 수 있다.

[0060] [실시예 4]

[0061] 초기 겔 혼합물 중의 몰비가 3.0TEA: 0.4 SiO_2 : P_2O_5 : Al_2O_3 : 50 H_2O : 1.5T(T=디에틸아민) 로 되도록 원료를 계량하고 일정한 순서로 혼합하였다. 이용되는 원료는 각각 TEA(분석급), 실리카 졸(SiO_2 함유량 30wt%), 유사보에마이트(Al_2O_3 함유량 70wt%), 인산(H_3PO_4 함유량 85wt%)이다. 충분히 교반하여 겔을 형성한 후 폴리테트라플로오에틸렌을 안에 반친 합성로에 담아 밀봉하여 200℃로 가열하고, 그 자체가 산생한 압력하에서 12시간 유지하여 항온에서 결정화시켰다. 그 후 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중

에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻고, 원분말을 600℃에서 4시간 배소하여 주형제를 제거함으로써 미세공과 중간세공 구조를 동시에 가진 SAPO-34 분자체(번호는 MSP34-3)를 얻었다. XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈고, SEM 사진을 도 2에 나타냈다. MSP34-3 샘플의 입방체형 결정립 표면이 거칠음을 알 수 있다.

[실시예 5]

초기 겔 혼합물 중의 몰비가 3.0TEA: 0.6SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O: 1.6T(T=트리프로필아민+노말부틸아민, 트리프로필아민/노말부틸아민 =1:1)로 되도록 원료를 계량하고 일정한 순서로 혼합하였다. 이용되는 원료는 각각 TEA(분석급), 실리카 졸(SiO₂ 함유량 30wt%), 유사보에마이트(Al₂O₃ 함유량 70wt%), 인산(H₃PO₄ 함유량 85wt%)이다. 충분히 교반하여 겔을 형성한 후 폴리테트라플로오로에틸렌을 안에 받친 합성로에 담아 밀봉하여 200℃로 가열하고, 그 자체가 산생한 압력하에서 12시간 유지하여 항온에서 결정화시켰다. 그 후 고체산물을 원심분리하고, 탈이온수로 중성이 될 때까지 세정한 후, 120℃의 공기 중에서 건조시켜 SAPO-34 분자체 원분말을 얻고, 원분말을 600℃에서 4시간 배소하여 주형제를 제거함으로써 미세공과 중간세공 구조를 동시에 가진 SAPO-34 분자체(번호는 MSP34-4)를 얻었다. 원분말 샘플의 XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈고, SEM 사진을 도 2에 나타냈다. MSP34-4 샘플의 입방체형 결정립 표면이 거칠거나 표면에 손상이 있는 것을 알 수 있다.

[실시예 6]

실시예 3, 4, 5에서 얻은 번호가 MSP34-2, -3, -4인 샘플에 대하여 질소가스 물리흡착 분석을 진행하여 분자체의 비 표면적과 공 구조를 측정하였다. 질소가스 흡착 등온선 및 중간 세공 분포를 도 4에 나타냈고 비 표면적과 공 용적을 표 1에 나타냈다. 그 결과에 의하면, MSP34-2, -3, -4 샘플에 중간세공 분포가 존재하고 그 중 MSP34-3 샘플에는 각각 2nm와 3nm인 두 가지 공 직경이 존재한다는 것을 알 수 있다. 세 샘플의 중간세공 용적은 각각 0.09, 0.06, 0.14cm³/g이다.

[표 1] 샘플의 비 표면적과 공 용적

번호	비 표면적(m ² /g)		미세공 용적	중간세공 용적 ^b
	S _{BET}	S _{미세공} ^a	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)
SP-34	530	530	0.27	0.02
MSP34-1	584	530	0.26	0.07
MSP34-2	656	546	0.27	0.09
MSP34-3	518	474	0.23	0.06
MSP34-4	603	467	0.23	0.14

^a: t-plot방법을 이용하여 얻음.

^b: 2-50nm 범위에서의 누적(cumulation) 탈흡 공용적을 BJH방법을 이용하여 얻음.

[실시예 7]

실시예 1에서 얻은 번호가 MSP34-1인 샘플과 비교예 1에서 얻은 번호가 SP34인 샘플을 600℃에서 공기유통하에서 4시간 배소한 후, 20~40메시(mesh)로 되게끔 타정성형(tabletting), 파쇄를 진행하였다. 1.0g 샘플을 고정상 반응기(static bed reactor)에 넣어 MTO 반응을 평가하였다. 550℃에서 질소가스를 통과시켜 1시간 동안 활성화시킨 후 450℃로 온도를 하강하여 반응시켰다. 메탄올은 유속이 40ml/min인 질소가스에 휴대되고 메탄올 중량 공간속도는 40h⁻¹이다. 반응생성물을 온라인 기체크로마토그래피(on-line gaschromatography)로 분석하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0072] [실시예 8]

[0073] 실시예 3, 4, 5에서 얻은 번호가 MSP34-2, -3, -4인 샘플을 600℃에서 공기유통하에서 4시간 배소한 후, 20~40 메시(mesh)로 되게끔 타정성형(tabletting), 파쇄를 진행하였다. 1.0g 샘플을 고정상 반응기(static bed reactor)에 넣어 MT0 반응을 평가하였다. 550℃에서 질소가스를 통과시켜 1시간 동안 활성화시킨 후 450℃로 온도를 하강하여 반응시켰다. 메탄올은 유속이 40ml/min인 질소가스에 휴대되고 메탄올 중량 공간속도는 $40h^{-1}$ 이다. 반응생성물을 온라인 기체크로마토그래피로 분석하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0074] [표 2] 샘플을 메탄올의 올레핀으로의 전화반응에 이용한 결과*

번호	SP34	MSP34-1	MSP34-2	MSP34-3	MSP34-4
CH ₄	2.87	2.63	2.53	2.41	2.31
C ₂ H ₄	49.96	51.69	52.28	52.58	53.34
C ₂ H ₆	0.64	0.55	0.72	0.64	0.49
C ₃ H ₆	34.13	34.85	33.98	33.79	34.10
C ₃ H ₈	0.98	0.80	0.65	0.69	0.72
C ₄ ⁺	8.57	7.56	7.85	7.76	7.94
C ₅ ⁺	2.86	1.93	1.79	2.13	1.09
C ₆ ⁺	0	0	0.20	0	0
$\sum C_2^{\equiv} - C_3^{\equiv}$	84.13	86.54	86.17	86.37	87.44
수명(min)	180-200	240-260	260-280	240-260	260-280

[0076] *메탄올 전화율이 100%일 경우 선택성(에틸렌+프로필렌)이 최고.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 3, 4, 5에서 공 크기 조절제를 첨가하여 합성한 SAPO-34와 비교예 1에서 공 크기 조절제를 첨가하지 않고 합성한 SAPO-34의 XRD 스펙트럼이다.

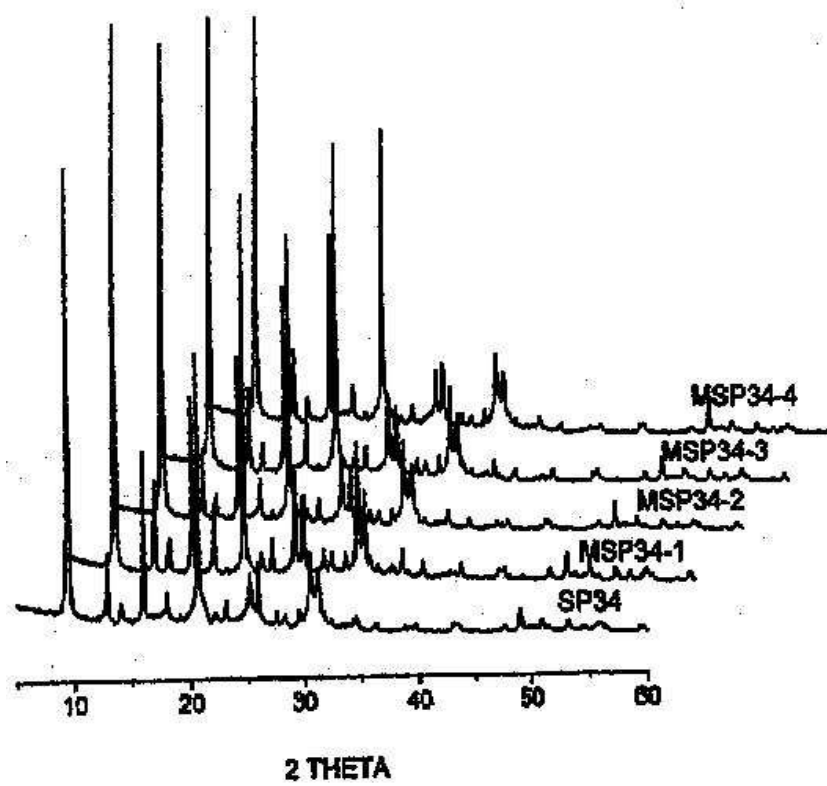
[0035] 도 2에 있어서, 도 2a, 도 2b, 도 2c, 도 2d, 도 2e는 본 발명의 실시예 1, 3, 4, 5 및 비교예 1의 샘플의 SEM 사진이다.

[0036] 도 3에 있어서, 도 3a, 도 3b는 본 발명의 실시예 2의 번호가 MSP34-1과 SP34인 샘플의 질소가스 흡착 등온선과 중간세공 분포 약도이다(흡착지선, BJH법).

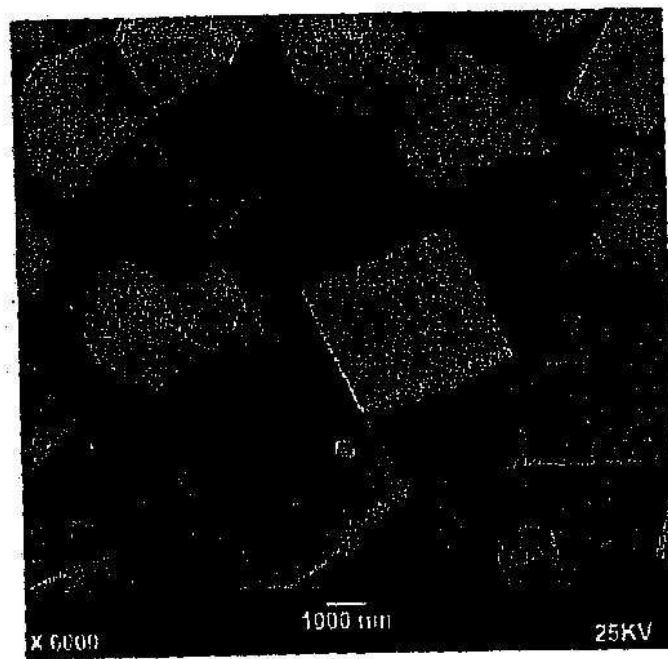
[0037] 도 4에 있어서, 도 4a, 도 4b는 본 발명의 실시예 6의 번호가 MSP34-2, -3, -4 인 샘플의 질소가스 흡착 등온선과 중간세공 분포 약도이다(흡착지선, BJH법).

도면

도면1

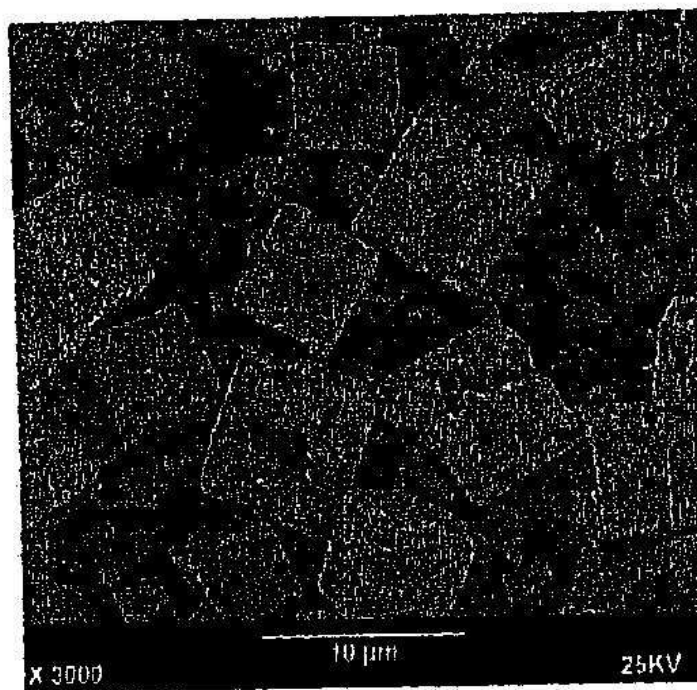


도면2a



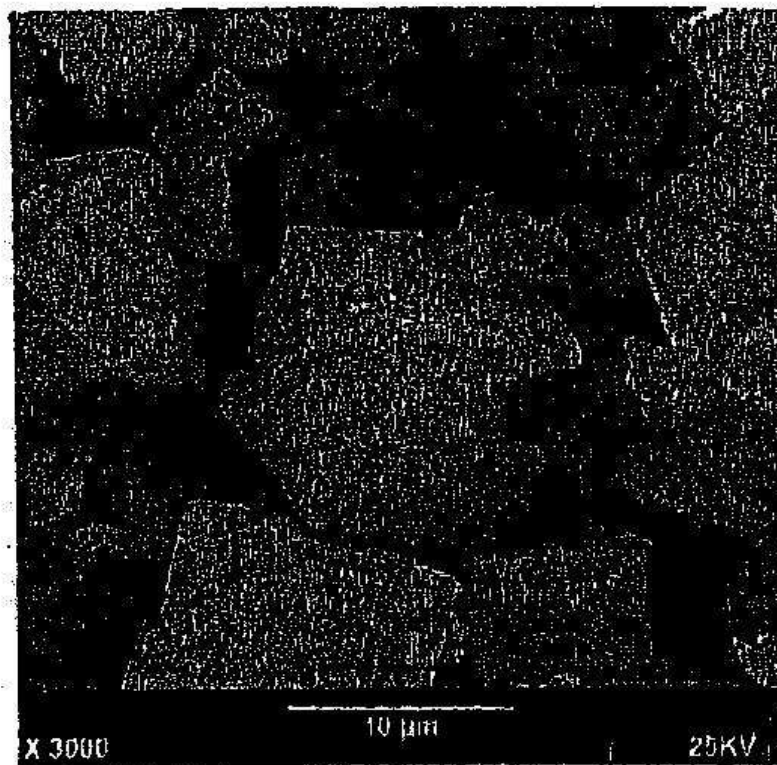
SP34

도면2b



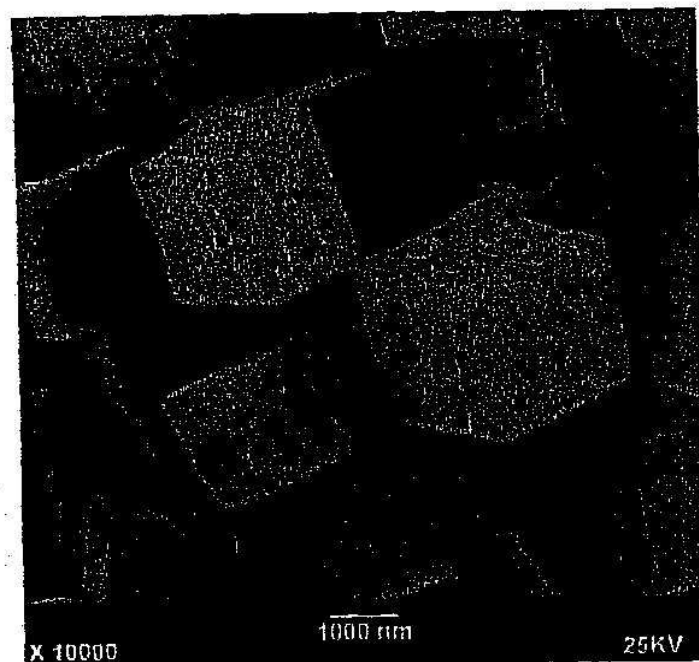
MSP34-1

도면2c



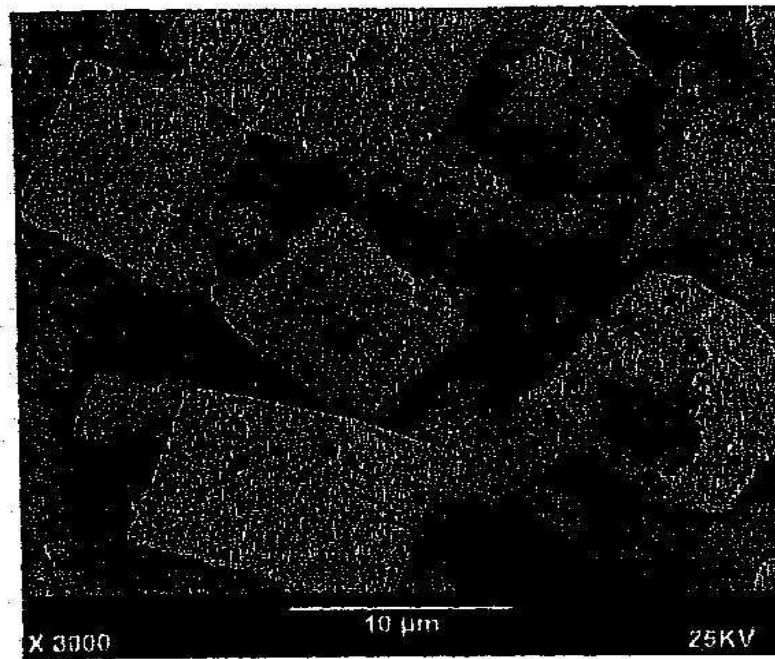
MSP34-2

도면2d



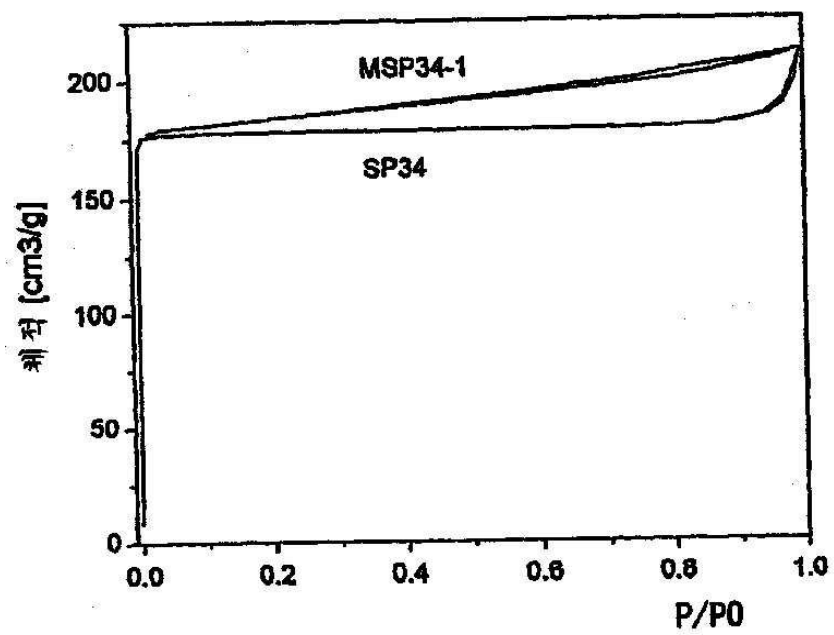
MSP34-3

도면2e

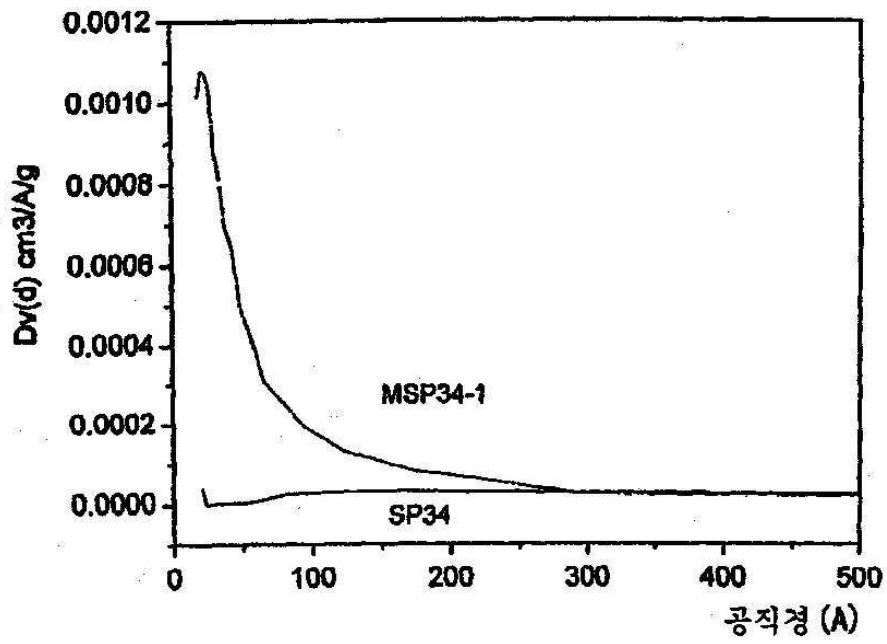


MSP34-4

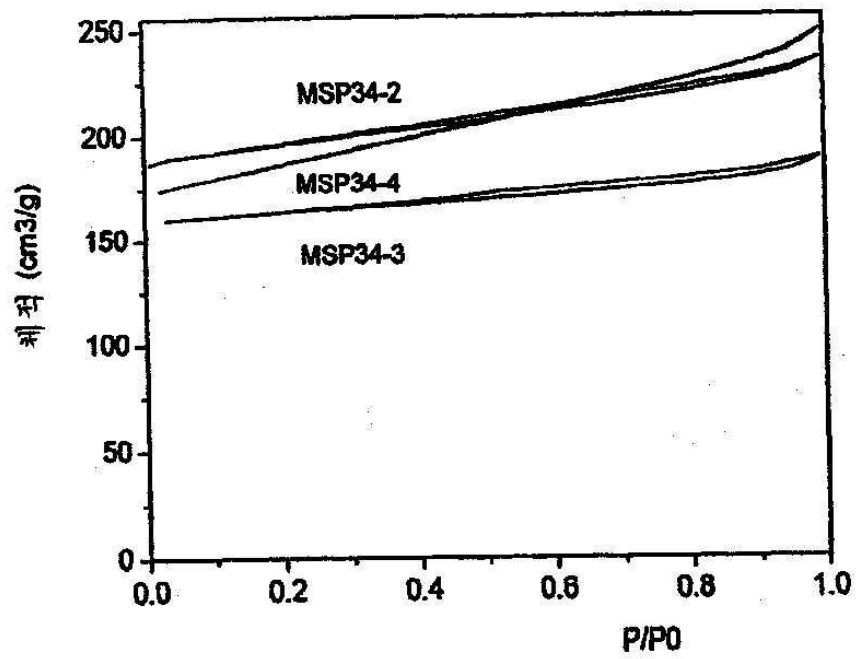
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

