

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

(51) 。 Int. Cl.7

B01J 29/85

B01J 23/83

B01J 35/00

B01J 37/08

(11)

(43)

10-2004-0089680

2004 10 21

(21) 10-2004-7013384

(22) 2004 08 26

2004 08 26

(86) PCT/US2003/004153

(87)

WO 2003/074176

(86) 2003 02 10

(87)

2003 09 11

(30) 60/360,963 2002 02 28 (US)

60/366,012 2002 03 20 (US)

60/374,697 2002 04 22 (US)

10/215,511 2002 08 09 (US)

(71) 77520

5200

(72) 08801

88

19473

89

(74)

:

(54) ,

4 / , , , (),
1 , 2 3 1 .

(light) (), / .

(oxygenate), () 가 (), /

1 () 가

5,367,100 , ZSM-5 ()

; 4,062,905 , T, ZK5, ;

4,079,095 ZSM-34 (AIPO₄)

; 4,310,440 ()

() 가 (SAPO)

. SAPO [SiO₂], [AlO₂] [PO₂] (가)

, 5,095,163 , 5,714,662 6,166,282 , 4,499,327 , 4,677,242 , 4,677,243 , 4,873,390

, SAPO (coking)

가

4,465,889 , -C₄

6,180,828

5,417,949 (effluent)

EP-A-312981 (refractory) 1 , -

(Kang) (Inui) [*Effects of decrease in number of acid sites located on the external surface of Ni-SAPO-34 crystalline catalyst by the mechanochemical method* , Catalysis Letters 53, pages 171-176(1998)]

가 Ni-SAPO-34

MgO, CaO, BaO Cs₂O, 가 BaO

WO 98/29370 , , , 4 , 5

100)/m²() 0.03mg()/m²() 0.035mg()

2 3 , 2 / 3 , 4

4 2 / 3

4 , 100 2 , 0.03mg()/m²()

80 4 10 (hydrothermally) , 400 900

4 , 100 0.03mg()/m²()

1 () () 1.5 (LEI) LEI

() 1 ()

[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida(1997)] IUPAC 2 / 3 4 (:)

가

IUPAC 가 [the Atlas of Zeolite Framework Types, 5th edition, Elsevier, London, England (2001)] 3 가

() EL, AFY, AEI, BEA, CHA, EDI, FAU, FER, GIS, LTA, LTL, MER, MFI, MOR, MTT, MWW, TAM TON A
 , 가 CHA AEI (topology) CHA

LEI , 1.2 15, 1.3 , 1.5 , 1.7 , 1.5 10
 LEI , 1.2 15, 1.3 , 1.5 , 1.7 , 1.5 10
 LEI , 1.2 15, 1.3 , 1.5 , 1.7 , 1.5 10
 , 0.035mg()/m²(100) , 0.03mg()/m²() ,
 , 5mg()/m²(100) , 10mg()/m²()
 , 0.04 0.2mg()/m²() .
 가 100 , 200 500 , 가 가
 가(mg)/ (mg)
 (Mettler) TGA/SDTA 851
 1 500
 % 100 , 10
 , 20 (12 /) 가
 , 1mg (Brunauer), (mg) 3 가가 (Teller)(BET) , 500 , ASTM D3663 (mg)/
 (m²)
 , () 10 m²/g , 10 m²/g 300 m²/g BET
 , () 20 m²/g , 20 m²/g 250 m²/g BET
 , 25 m²/g , 25 m²/g 200 m²/g BET
 () 20 m²/g , 25 m²/g , 30 m²/g BET
 ()
 . 4 , n- 가 가 . 4
 (bridging)
 , 가 가
 , 80 , 100
 , /
 4
 , 6 , Ca²⁺ 8 pH 1 , 8 , (NH₄⁺ , Na⁺ , K⁺ , Mg⁺)
 Ca²⁺ ,) , /
 , 4 가
 , 7 pH ,
 4 2 / / 3 , 4 1
 2 / 3 2 , 4
 , 4 2 / 3

가

2000, 2000, 1000, 500, 200, 100, 80, 20, 100, 200, 800, 48, 1, 3, 0.5, 24, 1.0, 10, 600, 900, 650, 700, 4, 2/3, 2/3, 4, 4, 3, 4, 3, 1000:1, 1:1, 500:1, 2:1, 100:1, 3:1, 75:1, 5:1, 1, 20, %, 1, 15, % 3, 1, 25, 4, 2, 4, 2, 1000:1, 1:2, 500:1, 2:3, 100:1, 1:1, 50:1, 2:1, %, 1, 25, %, 4, 1, 20, %, 1, 15, % 2

() / 1 1, %, 20, %, 500, %, 가 800, %, 10, %, 600, %, 400, %

가 가 , / (glue) .가 ,

$Al_mO_n(OH)_p \cdot x(H_2O)$ { m 1 20, n 1 8, o 5 40, p 2 15, x } [G. M. Wolterman, et al., Stud. Surf. Sci. and Catal., 7 6, pages 105- 144 (1993)] $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$, 1

가 Nalco 8676 () (가 Nyacol AL20D W

(densifying), (thermal sink) 가 (crush) 가

(Dixie), (McNamee),

가 / 가

가 (fresh) ,가

0.1 μm 0.6 μm , D₉₀ 1 μm ,가

1 % 80 %, 5 % 60 %, 5 % 50 %

1:5, 1:10 1:4, 1:6 1:5 1:15
 15 % 2 % 30 %, 5 % 20 %, 7 %

.8 g/cc 3 g/cc 0.5 g/cc 5 g/cc, 0.6 g/cc 5 g/cc, 0.7 g/cc 4 g/cc, 0

가 (kneader) (muller), () /

가 / 가

가

가

den) / 가 가 (har
 000 , (500 , 800 ,), , 550 700 (flue) (가) 400 1,

15 , 1 10 600 700 1 5 ,가 30
 2 , 4 가

(WHSV) 1 hr⁻¹, 5000 hr⁻¹, 2 hr⁻¹, 3000 hr⁻¹, 5 hr⁻¹,
 1500 hr⁻¹, 가 10 hr⁻¹, 1000 hr⁻¹, 20 hr⁻¹, 300 hr⁻¹, , WHSV 20 hr⁻¹
 , 가 /

(fixed bed)

(fluidized bed)

1 ()
 (riser) ()
 (disengaging vessel) 가

(stripping)

0.5 % 가 450 750 , 5
 50 700

(heterogeneous)

150 450 5 MPa 10 MPa

EP-B-0 933 345

가 , LEI () () (LEI가 1)
 10% 1 10% 1 ()

(prime)

'C₂' = /C₃' = ' 가

'C₃' , 'C₄'s , C₅'+'s 가 'C₅'+'s
 'C₅'+'s, 'C₆'+'s, 'C₇'+'s 100%가

A

(R2) MSA (templating agent) (R1)
 (Condea Pural) SB , SAPO-34
 : 0.2 SiO₂ / Al₂O₃ / P₂O₅ / 0.9 R1/ 1.5 R2/ 50 H₂O.
 가 가 (85%) 가
 가 , R1 가 가 Ludox AS40(40% SiO₂)
 가 가 R2 가
 가 170 40 가
 가 (mother liquor)

B

(furnace) (1/4 (0.64cm))
 . 475 (WHSV) 25 psig(172.4 kPag) 1
 100h⁻¹
 (load) 50 mg (bed)

1

1000g ZrOCl₂ · 8H₂O 3.0 . 400g NH₄OH 3.0
 가 가 60 가 가 50ml/
 , , 72 가 (100) pH 9
 , 85 , 3 700

2

500g ZrOCl₂ · 8H₂O 84g La(NO₃)₃ · 6H₂O 3.0 . 260g
 g NH₄OH 3.0 가 ,
 50ml/ 가
) pH 9 . 72 가 (100
) 3 700 , 85 10 % La(

3

50g ZrOCl₂ · 8H₂O 300ml . 4.2g La(NO₃)₃ · 6H₂O 300m
 l (28.9g) 가 pH 9
 72 (100) ,
 85 3 700 ,
 5 % La

4

500g ZrOCl₂ · 8H₂O 70g Y(NO₃)₃ · 5H₂O 3.0 . 260g
 NH₄OH 3.0 가 ,
 50ml/ 가
 pH 9 . 72 가 (100)
 , 85

3 700 , 10 % Y()

5

500g ZrOCl₂ · 8H₂O 56g Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 3000ml . 260
 g NH₄OH 3000ml
 (160g) 가 pH 9
 72 (100) , 85
 5 % Ca() 3 700

6

70g TiOSO₄ · xH₂O SO₄ · xH₂O(x=1) 400ml . 12.8g CeSO₄
 300ml 가 pH 8 (64.3g)
 (100) , 72
 5 % Ce 3 700 , 85

7

5g HfOCl₂ · xH₂O 100ml . (4.5g) 가
 pH 9 72 (100)
 3 700 , 85

8

5g HfOCl₂ · xH₂O 0.62g La(NO₃)₃ · 6H₂O 100ml .
 (3.5g) 가 pH 9
 72 (100) , 85
 5 % La 3 700

9

(Mettler) TGA/SDTA 851

1

500
(Emmett)

1

, 100
(Teller)(BET)

(mg)/

(m²)

1

[1]

실시에	축매 건조 중량 (mg)	CO ₂ (mg)	표면적 (m ² /g)	CO ₂ 흡착량 (CO ₂ (mg)/m ²)
1	76	0.0980	29	0.045
2	115	0.7781	80	0.085
3	73	0.4243	89	0.065
4	97	0.3808	100	0.039
5	78	0.5399	85	0.081
6	43	0.1035	50	0.048
7	158	0.3704	25	0.094
8	164	0.7359	60	0.075

10()

3 50mg B , , A , MSA 2

11

, A MSA 40mg 1 (bed) 10mg B
2 3 가

12

, 10mg B A MSA 40mg 2 10 % La
10 % La B 2 3 2 3 LEI 2
et gain) 가 39% 1.07% 37% 1.7% 2.76% (n

13

, 20mg B A MSA 30mg 2 10 % La
10 % La B 40% 2 3 SAPO-34 2 3 440% 가
8

14

, 10mg B A MSA 40mg 4 10 % Y
LEI B 가 가 1.2% 2 3

15

, 10mg B A MSA 40mg 3 5 % La
8 10 % La 2 3 .5 % LEI 가

16

16 , 10mg A MSA 40mg 5 5 % Ca
.5 % B 2 3 223% 가

17()

10mg 16 , A MSA 40mg /

11 B LEI가 1.0 2 3 17 ,
1.07% 가

18
10mg A MSA 40mg 6 Ce
B 2 3
134% 가

19
A MSA 40mg 7 10mg B
2 3 2 3
20% 40% 46% 126% 가

20
16 10mg A MSA 40mg 8 5 % La
B 2 3
2 3 5 % La 20%
51% 150% 가 51%

[2]

실시에	반응기 상 조성물 (중량%)	LEI	프라임 올레핀 (%)	C ₂ /C ₃	C ₃ 순도 (%)
10 (비교예)	100% MSA	1	74.65	0.92	92.7
11	80% MSA/20%ZrO ₂	2.64	74.79	0.82	96.1
12	10% La/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	2.03	76.34	0.84	95.6
13	10% La/ZrO ₂ 의 60% MSA / 40%	5.41	75.50	0.85	94.6
14	10% Y/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	2.79	75.81	0.85	94.9
15	5% La/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	4.85	75.84	0.84	94.8
16	5% Ca/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	3.23	73.85	0.79	96.7
17 (비교예)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 의 80% MSA / 20%	0.79	73.58	0.93	93.3
18	Ce/TiO ₂ 의 80% MSA / 20%	2.34	65.65	0.87	95.1
19	HfO ₂ 의 80% MSA / 20%	2.26	72.98	0.71	96.2
20	5% La/HfO ₂ 의 80% MSA / 20%	2.50	72.75	0.76	96.5

[3]

		생성물 선택도 (%)						
실시예	반응기 상 (중량%)	CH ₄	C ₂ ⁼	C ₂ ^o	C ₃ ⁼	C ₃ ^o	C ₄ 's	C ₅ +
10 (비교예)	100% MSA	1.51	35.82	0.95	38.83	3.05	14.50	2.12
11	80% MSA / 20% ZrO ₂	1.50	33.74	0.53	41.05	1.68	14.79	3.31
12	10% La/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.31	34.75	0.58	41.59	1.93	14.96	2.46
13	10% La/ZrO ₂ 의 60% MSA / 40%	1.47	34.75	0.66	40.75	2.32	14.76	2.52
14	10% Y/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.32	34.92	0.66	40.88	2.20	14.41	3.07
15	5% La/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.26	34.59	0.64	41.25	2.28	14.96	2.52
16	5% Ca/ZrO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.50	32.65	0.42	41.20	1.43	14.84	5.34
17 (비교예)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 의 80% MSA / 20%	2.17	35.46	0.89	38.12	2.72	14.21	2.65
18	Ce/TiO ₂ 의 80% MSA / 20%	6.79	30.57	0.75	35.09	1.80	12.72	3.97
19	HfO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.98	31.62	0.52	41.36	1.65	14.64	4.93
20	5% La/HfO ₂ 의 80% MSA / 20%	1.98	31.58	0.47	41.18	1.49	14.53	5.52

(57)

1. 0.03mg()/m²() 100
2. 100 0.035mg()/m²()
3. 100 10mg()/m²()
4. 2 3 가
- 5.

4 ,
4 , 2 / 3
1

6.
1 5 ,
10m²/g .

7.
1 6 ,
1 가 .

8.
4 2 / 3 , ,
.

9.
8 ,
가 .

10.
8 9 ,
4 , 2 / 3 , ,
1 .

11.
1 10 ,
가 .

12.
11 ,
가 CHA / AEI .

13.
4 100 0.03mg()/m²()
2 , 1 .

14.
13 ,
2 가 10 m²/g .

15.
13 14 ,
1 가 , ,

16.
13 15 ,

2 가 2 / 3 가 .

17.

13 16 ,
4 10 (hydrothermally) , 400 900 , 80
2 .

18.

100 , 1 0.03mg()/m²() 4 .

19.

18 ,
1 (LEI) .

20.

18 19 ,
가 .

21.

18 20 ,
2 / 3 가 .

22.

18 21 ,
가 / .

23.

, , , 1 () .

24.

23 ,
2 / 3 4 .

25.

13 17 , 1
() .