



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년09월02일
(11) 등록번호 10-0915024
(24) 등록일자 2009년08월25일

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01) *C07C 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0063593

(22) 출원일자 2007년06월27일

심사청구일자 2007년06월27일

(65) 공개번호 10-2008-0114232

(43) 공개일자 2008년12월31일

(56) 선행기술조사문헌

US20070032378 A1*

US20040215044 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

전기원

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305-1602

이윤조

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 107-1303

백승찬

대전 유성구 장동 100 번지 한국화학연구원 기숙

사 창조관 217호

(74) 대리인

김영우, 백남훈, 이학수, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

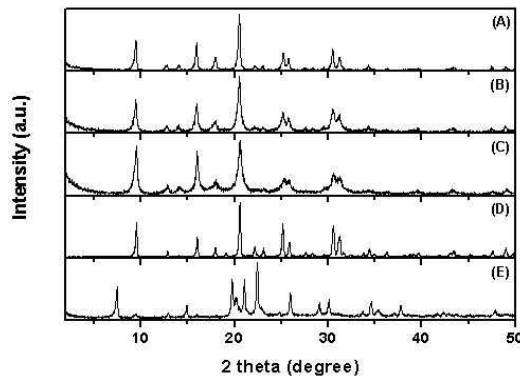
심사관 : 나영민

(54) 혼합 유기주형체를 이용한 경질 올레핀 제조용 실리코알루미노포스페이트 (SAPO) - 3 4 분자체 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물과, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드이 일정량 혼합된 유기주형체를 이용한 수열합성법으로 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 함량을 낮추어 경제적이고 동시에 비표면적이 크고, 나노크기의 순수 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 결정상을 갖는 촉매와, 상기 촉매하에서 C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)의 전환반응을 수행하여 종래와 동등 이상의 전환율 및 수율을 유지하고, 우수한 촉매 내구성을 갖는 경질올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

물, 유사비마이트 및 인산을 혼합하여 알루미늄포스페이트 겔을 제조하는 1 단계;

테트라에틸암모늄 하이드록사이드와 콜로이드 실리카를 혼합하고, 60 ~ 120 °C의 온도에서 교반 가열하여 실리카를 용해시킨 후, 상기 1 단계의 알루미늄포스페이트 겔과, 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 첨가하고, 10 ~ 50 °C에서 교반하여 합성겔을 제조하는 2단계;

상기 합성겔을 50 ~ 150 °C에서 교반한 후, 150 ~ 220 °C에서 교반하는 수열합성법으로 유기주형체가 함유된 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34를 제조하는 3단계; 및

상기 유기주형체가 함유된 SAPO-34를 공기분위기, 500 ~ 700 °C 범위에서 소성하여 유기주형체가 제거된 SAPO-34를 제조하는 4단계를

포함하여 이루어지고,

사용된 성분의 사용량을 Si/Al가 0.25 ~ 0.4 몰비 범위에 있도록 조절하며,

상기 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물은 테트라에틸암모늄 하이드록사이드에 대하여 0.05 ~ 10 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 경질 올레핀 제조용 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 사용된 성분의 사용량이 유기아민/Al가 0.5 ~ 2.0 몰비이고, P/Al가 0.7 ~ 1.3 몰비인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 사용된 성분의 사용량을 Si/Al가 0.3 ~ 0.4 몰비 범위에 있도록 조절하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 촉매는 결정크기가 0.05 ~ 1.2 μm 범위이고, 비표면적이 600 ~ 700 m²/g 범위인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물과, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드이 일정량 혼합된 유기주형체를 이용한 수열합성법으로 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 함량을 낮추어 경제적이고 동시에 비표면적이 크고, 나노크기의 순수 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 결정상을 갖는 촉매와, 상기 촉매하에서 C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)의 전환반응을 수행하여 종래와 동등 이상의 전환율 및 수율을 유지하고, 우수한 촉매 내구성을 갖는 경질올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

<8> 실리코알루미노포스페이트(silicoaluminophosphate, SAPO) 분자체는 흡착제 및 촉매로 사용되는 바, 촉매로서는

유동층 촉매분해, 수소화분해, 이성체화, 다량체화, 알콜 또는 에테르의 전환 및 방향족 화합물의 알킬화와 같은 공정에 사용되어 왔다. 특히, 알콜 또는 에테르를 올레핀 생성물 특히 에틸렌 및 프로필렌으로 전환시키는데 SAPO 분자체를 사용하는 것은 대규모의 상업적 생산 설비에 있어 보다 큰 관심을 모으고 있다.

<9> 이러한 SAPO를 제조하는 방법을 구체적으로 살펴보면, 실리카 졸을 실리콘 원(source)으로 유사비마이트(pseudoboehmite)를 알루미늄 원(source)으로, 인산을 인의 원(source)으로 사용하여 SAPO 분자체를 제조한다. 이때, 분자체의 골격 형성을 위하여 유기주형체가 사용되는 바, 구체적으로 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammoniumhydroxide, TEOH), 이소프로필아민(isopropylamine), 혹은 노말-디-프로필아민(n-dipropylamine) 등이 사용된다.

<10> SAPO-34는 차바자이트(chabazite, CHA) 제올라이트 광물의 구조와 동일한 구조를 가지는 분자체이며, 차바자이트 골격형태는 능면체(rhombohedral)의 대칭을 이루는 xyz축에 수직으로 볼 때 ABC 스택킹 배열을 이루는 2개의 육각형 고리를 형성하고 있다.

<11> SAPO 계열 분자체(molecular sieve)는 유니온 카바이드(Union Carbide Co)사에서 처음으로 합성하였다[미국특허 등록 제4310440호, 제4440871호]. 또한, 동사에서 이 촉매를 사용하여 메탄올을 포함한 합산소화합물로부터 경질 올레핀(C₂ ~ C₄ 올레핀)을 제조하는 문헌을 공지한 바 있다[미국특허 등록 제4440871호, 제5248647호].

<12> 또한, 메탄올에서 경질 올레핀의 전환을 증대시키고 촉매의 활성을 높이는 일환으로 분자체 촉매의 입자크기와 촉매활성에 대한 효과를 제시한 바 있다[미국 특허 등록 제5126308호]. 이는 메탈알루미늄오포스페이트 분자체를 제조하고 메탈성분으로 실리콘, 마그네슘, 코발트를 사용하고 있다. 이때, 실리콘이 가장 선호되는 메탈로서 분자체 입자의 크기를 1.0 μm 미만인 50%를 이루고 2.0 μm 보다 큰 입자는 전체의 10% 미만을 형성하고 있음을 제시하고 있다.

<13> SAPO 분자체에서 산 특성은 실리콘의 함량, 분자체 골격에서 실리콘의 치환 방식 등에 영향을 받게 되며, 결국 고체산 촉매로서 성능은 이들 조건들에 영향을 받게 된다. 일반적으로 실리콘이 인의 위치에 치환되거나 Al+P의 쌍에 치환되면 브린스테드(Bronsted) 산점을 만들며, 이들 실리콘의 함량이 증가할수록 산점의 수가 증가하여 고체산 촉매로서 유리하게 된다. 일반적으로 SAPO 분자체에 실리콘 양이 증가할수록 결정성이 떨어지고 분자체 골격에 실리콘끼리 뭉쳐서 산점의 수가 넣어준 실리콘 양에 비례하지 않는 문제점이 발생한다[A.K. Sinha, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, Ind. Eng. Chem. Res. 37(1998) 2208.]. 따라서 많은 실리콘 함량에서도 결정성이 저하되지 않고 산적 특성이 우수한 SAPO 분자체의 합성법이 필요하다.

<14> 한편, 입자크기가 대부분(90% 이상)이 100 nm 보다 작은 나노미터 크기의 SAPO-34 분자체 촉매를 제조한 문헌 [미국특허 등록 제6773688호]이 공지되어 있다. 이 문헌은 SAPO-분자체 제조에 적당한 합성 젤 성분으로 종래 알려져 있는 방법을 사용한다. 대신 실리콘 소스를 합성 젤의 제조 시 유기 염기에 용해시켜 실리콘의 사이즈를 작게 만들어서 결국 합성된 SAPO-분자체의 크기도 줄일 수 있다. 그리고 이 문헌은 SAPO-34 제조에서 유기주형체의 혼합물, 종래 알려진 혼합 유기주형체를 사용하기 때문에 유리한 점이 있다. 이때, 혼합 주형체는 물에 쉽게 녹는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEOH)와 물에 쉽게 녹지 않는 디-노말-프로필아민(DPA)을 사용하고 있는 바, 이는 단순한 싱글 컴포넌트의 주형체만 사용할 때에 비교해서 SAPO-34의 입자크기를 줄일 수 있다.

<15> 결론적으로 이상에서 살펴본바 같이, 종래의 SAPO-34 제조에 관련된 문헌에서는 메탄올에서 경질올레핀 제조를 위한 MTO 촉매로서 경질올레핀(C₂ ~ C₄ 올레핀)의 수율을 높이고 촉매의 수명을 증가시키기 위해 SAPO 분자체의 결정의 크기를 줄이려고 혼합 주형체를 사용하고 있으나, 이때 사용된 혼합 주형체를 구성하는 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 높아 촉매 제조 원가가 높게 특정된다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제를 해결하고자 연구 노력하였다. 그 결과, 종래 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 함량을 낮추는 대신에 모폴린 및 트리에틸아민 등의 아민을 일정량 혼합 사용한 유기 주형체를 이용한 수열합성법으로, 비표면적이 크고, 나노크기의 순수 SAPO-34 결정상 촉매를 경제적으로 제조가 가능하다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<17> 또한, 상기 SAPO-34 촉매하에서 C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)의 경질올레핀으로의 전환반응을 수행하면,

종래와 동등 이상의 전환율 및 수율을 유지하면서 동시에 촉매의 내구성이 우수하다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<18> 따라서, 본 발명은 특정의 혼합 유기주형체를 이용한 수열합성법으로 SAPO-34 촉매를 제조하는 방법과, 이를 이용한 C₁ ~ C₄의 함산소화합물(oxygenates)의 전환반응으로 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명은 물, 유사비마이트 및 인산을 혼합하여 알루미늄포스페이트 겔을 제조하는 1 단계; 테트라에틸암모늄 하이드록사이드와 콜로이드 실리카를 혼합하고, 60 ~ 120 °C의 온도에서 교반 가열하여 실리카를 용해시킨 후, 상기 1 단계의 알루미늄포스페이트 겔과, 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 첨가하고, 10 ~ 70 °C에서 교반하여 합성겔을 제조하는 2단계; 상기 합성겔을 50 ~ 150 °C에서 교반한 후, 150 ~ 220 °C에서 교반하는 수열합성법으로 유기주형체가 함유된 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34를 제조하는 3단계; 및 상기 유기주형체가 함유된 SAPO-34를 공기분위기, 500 ~ 700 °C 범위에서 소성하여 유기주형체가 제거된 SAPO-34를 제조하는 4단계를 포함하여 이루어진 경질 올레핀 제조용 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 촉매의 제조방법에 그 특징이 있다.

<20> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<21> 본 발명은 종래 유기 주형체로 사용되는 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 함량을 낮추는 대신에 모폴린 및 트리에틸아민 등의 아민을 일정량 혼합 사용한 혼합 유기 주형체를 이용한 수열합성법으로, 비표면적이 크고, 나노크기의 순수 SAPO-34 결정상 촉매를 경제적으로 제조하고, 이를 이용하여 C₁ ~ C₄의 함산소화합물(oxygenates)의 전환반응으로 종래와 동등 이상의 전환율 및 수율을 유지하면서 동시에 촉매의 내구성이 우수한 경질올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

<22> 일반적으로 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 모폴린, 트리에틸아민, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로헥산, 피페리딘, 사이클로헥실아민, 트리-에틸 하이드록시에틸아민, 디프로필아민, 피리딘, 이소프로필아민 등은 유기 주형체로 당 분야에서 널리 알려져 있는 것이다[대한민국 특허등록 제 699654호, 대한민국 특허등록 제 699650호]. 본 발명은 이들 중 합성 시 SAPO-34 결정의 크기가 작아 메탄올에서 경질 올레핀 제조 촉매로서 우수한 특성을 보여 SAPO-34의 합성시 유기 주형체로서 주로 많이 사용되는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드가 고가여서 촉매 제조 시 비용이 많이 드는 단점을 개선하고자, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드에, 비교적 가격이 저렴한 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 일정량 혼합된 유기 주형체를 사용하는 것에 기술구성상의 특징이 있다. 이들은 공지된 화합물이기는 하나 이들을 일정비율로 섞어 SAPO-34를 합성하면 각각 독립적으로 사용하여 합성할 경우보다 특정 비율에서 보다 순수하고 입자 크기가 작은 SAPO-34를 얻을 수 있어 보다 우수한 촉매 성능, 즉 MTO반응에서 촉매 수명이 월등히 긴 특징이 있는 것으로, 특히 이들 성분을 특별히 선택사용하고, 상기 특정의 비로 혼합 사용하여 우수한 촉매 성능을 제시한 문헌은 아직 알려진 바 없다.

<23> 본 발명에 따른 실리코알루미노포스페이트(SAPO)-34 촉매를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<24> 먼저, 본 발명은 물, 유사비마이트 및 인산을 혼합하여 알루미늄포스페이트 겔을 제조한다. 이때, 상기 혼합은 10 ~ 70 °C에서 1 ~ 24 시간동안 교반하여 수행된다.

<25> 다음으로, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드와 콜로이드 실리카를 혼합하고, 60 ~ 120 °C의 온도에서 0.5 ~ 12시간동안 교반 가열하여 실리카를 용해시킨다. 상기 온도가 60 °C 미만이면 콜로이드 실리카가 녹는 데 시간이 너무 많이 걸리고 120 °C를 초과하는 경우에는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드가 부분적으로 분해되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<26> 이후에, 상기 1 단계의 알루미늄포스페이트 겔과, 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 첨가하고, 10 ~ 50 °C에서 1 ~ 36 시간동안 교반하여 합성겔을 제조한다. 상기 온도가 10 °C 미만이면 균일한 겔을 얻기가 어렵고 50 °C를 초과하는 경우에는 합성 겔이 특정한 결정상의 전구체로 이미 진행되기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<27> 다음으로 상기 합성겔을 50 ~ 150 °C에서 1 ~ 24 시간동안 교반한다. 상기 온도가 50 °C 미만이면 특정한 결정상을 갖는 전구체가 형성되기 어렵고 150 °C를 초과하는 경우에는 이미 특정 결정이 생성되기 시작하므로

위 온도 범위에서 특정 결정상을 전구체를 형성하도록 하는 것이 바람직하다. 이후에 150 ~ 220 °C에서 1 ~ 72 시간동안 교반하는 수열합성법으로 유기주형체가 함유된 실리코알루미늄오포스페이트(SAPO)-34를 제조한다.

상기 온도가 150 °C 미만이면 SAPO-분자체의 결정성장이 느리며 비정질부분과 결정질의 SAPO-34가 혼합되어 있는 상으로 생성될 수 있고 220 °C를 초과할 경우에는 SAPO-34 결정이 지나치게 크게 성장하여 MTO 반응에 적용하였을 때, 촉매의 수명이 짧아지는 문제가 발생한다.

<28> 다음으로 상기 유기주형체가 함유된 SAPO-34를 공기분위기, 500 ~ 700 °C 범위에서 1 ~ 72 시가동안 소성하여 유기주형체가 제거된 SAPO-34를 제조한다. 상기 온도가 500 °C 미만이면 유기아민을 태우기에 온도가 너무 낮고, 700 °C를 초과하는 경우에는 SAPO-34 결정구조가 깨지는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<29> 본 발명에 따른 실리코알루미늄오포스페이트(SAPO)-34 촉매를 제조하기 위해 사용된 성분의 사용량은 아민/Al가 0.5 ~ 2.0 몰비이고, Si/Al가 0.15 ~ 0.4 몰비이며, P/Al가 0.7 ~ 1.3 몰비 범위를 유지하는 범위로 사용한다.

<30> 상기 Al에 대한 아민의 몰비가 0.5 미만이면 SAPO-34 결정상이 얻기가 어렵고 2.0 몰비를 초과하는 경우에도 SAPO-34 결정상이 얻기가 어려운 문제가 발생하며, Al에 대한 Si의 몰비가 0.15 미만이어도 SAPO-34 결정상이 얻기가 어렵고 0.4를 초과하는 경우에도 SAPO-34 결정상이 얻기가 어려운 문제가 발생한다. 또한, Al에 대한 P의 몰비가 0.7 미만이면 SAPO-34 결정상이 얻기가 어려울 뿐만 아니라 과량의 알루미늄에 의한 비정질의 알루미늄이 발생하고 1.3 몰비를 초과하는 경우에도 SAPO-34 결정상이 얻기가 어려울 뿐만 아니라 여분의 인산에 의한 미반응 비정질의 인산화물이 생성되는 문제가 발생한다.

<31> 또한, 유기 아민 성분인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 모폴린 및 트리에틸아민은 상기 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 주성분으로 하고, 여기에 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 혼합하여 사용하는 바, 이들은 테트라에틸암모늄 하이드록사이드에 대하여 0.05 ~ 10 몰비로 사용한다. 상기 사용량이 0.05 몰비 미만이면 SAPO-34 결정상이 얻기가 어렵고 10 몰비를 초과하는 경우에는 SAPO-34 결정의 너무 커서 MTO 촉매로 부적합한 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<32> 상기와 같은 방법으로 제조된 SAPO-34는 결정크기가 0.1 ~ 5 μm 범위이고, 비표면적이 500 ~ 700 m²/g 범위이고, 도 1의 X선 회절분석(XRD)의 결과와 같이 전형적인 순수한 SAPO-34 촉매 입자가 제조된다.

<33> 한편, 본 발명은 상기에서 제조된 실리코알루미늄오포스페이트(SAPO)-34 촉매하에서, C₁ ~ C₄의 함산소화합물(oxygenates)을 반응시켜 경질 올레핀을 제조하는 방법에 또 다른 특징이 있다. 상기 반응은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 특별히 한정하지는 않으나, 250 ~ 550 °C, 0.5 ~ 10 기압, 및 시간당 공간 속도당 유량(WHSV)이 0.1 ~ 50 hr⁻¹인 범위하에서 수행된다.

<34> 상기 촉매는 순수한 SAPO-34 결정성을 나타내어 촉매의 활성이 우수하여, 종래와 동등 이상의 전환율 및 수율을 유지하고, 합성된 SAPO-34의 결정성이 좋고 입자 크기가 5 μm로 작아 우수한 촉매 내구성을 갖는다.

<35> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<36> **실시예 1**

<37> 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich) 21.04 g에 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40 % SiO₂, Aldrich) 9.01 g을 첨가하고 100 °C에서 12시간 동안 교반하면서 완전히 용해시켰다. 한편, 다른 용기에서 13.73 g의 유사피마이트(Catapal A, 74.2% Al₂O₃, Vista chemicals)를 물 25 mL에 첨가하였다. 이후에 인산(85 %, Samchun chemicals) 23.06 g과 물 1.8 mL를 알루미늄 용액에 교반하면서 서서히 방울방울 떨어뜨려 2 시간 동안 가한 후, 상온에서 이 혼합액을 2시간동안 교반하여 알루미늄오포스페이트 용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 잘 용해된 실리카 용액을 알루미늄 오포스페이트 혼합액에 서서히 30분간 첨가하고 최종적으로 모폴린(99%, Acros) 13.07 g과 물 2 mL를 서서히 첨가한 후 마찬가지로 상온에서 24시간 교반하였다. 이때 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.5 모폴린 : 0.5 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<38> 상기 젤 상태의 용액을 오토클레이브에 넣고 교반하면서 120 °C에서 12시간 동안 가열하고 다시 200 °C에서 12 시간 동안 가열하였다. 상기에서 제조된 SAPO-분자체는 미반응된 비정질 물질을 분리하고 결정질 부분의

SAPO-분자체를 얻기 위해 원심분리기를 이용하여 분리하고 여러 번 물로 세척하고 회수하였다. 상기에서 제조된 SAPO-분자체는 120 °C에서 건조하여 분말을 얻었고, 550 °C에서 공기를 불어주면서 24시간 소성하여 H-SAPO-34를 제조하였다.

<39> 상기에서 제조된 물리-화학적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타내었으며, H-SAPO-34의 X선 회절 패턴은 도 1, 전자현미경사진은 도 2에 나타내었다.

<40> 도 3에 암모니아 승온 탈착에 의한 산 특성 결과이고, 도 4는 메탄을 전환율과 생성물 분포에 따른 반응온도에 관한 결과이며, 도 6은 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타낸 것이다.

<41> **실시예 2**

<42> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 42.09 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 모폴린(99%, Acros), 물은 각각 8.71 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.0 모폴린 : 1.0 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<43> 상기에서 제조된 물리-화학적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타내었으며, H-SAPO-34의 X선 회절 패턴은 도 1, 전자현미경사진은 도 2에 나타내었다. 도 3에 암모니아 승온 탈착에 의한 산 특성 결과, 도 6에 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타내었다.

<44> **실시예 3**

<45> 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 63.13 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 모폴린(99%, Acros), 물은 각각 4.36 g과 2 mL를 사용하고, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 0.5 모폴린 : 1.5 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<46> 상기에서 제조된 물리-화학적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타내었으며, H-SAPO-34의 X선 회절 패턴은 도 1, 전자현미경사진은 도 2에 나타내었다. 도 3에 암모니아 승온 탈착에 의한 산 특성 결과, 도 6에 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타내었다.

<47> **실시예 4**

<48> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 8.42 g과 9.01g을 혼합 사용하고, 최종적으로 트리에틸아민, 물은 각각 15.60 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.8 트리에틸아민 : 0.2 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<49> **비교예 1**

<50> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 유기주형체로 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 전혀 사용하지 않고 모폴린만 사용하였으며, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 2.0 모폴린 : 52 H₂O를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<51> 상기에서 제조된 물리-화학적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타내었으며, H-SAPO-34의 X선 회절 패턴은 도 1, 전자현미경사진은 도 2에 나타내었다. 도 3에 암모니아 승온 탈착에 의한 산 특성 결과, 도 6에 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타내었다.

<52>

<53> **비교예 2**

<54> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35% TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 84.2 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 물 2 mL를 사용하고, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 2.0 TEAOH : 52 H₂O를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<55> 상기에서 제조된 물리-화학적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타내었으며, H-SAPO-34의 X선 회절 패턴은 도 1, 전자현미경사진은 도 2에 나타내었다. 도 3에 암모니아 승온 탈착에 의한 산 특성 결과를 나타내었다. 도 6에 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타내었다.

<56> **비교예 3**

<57> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 트리에틸아민, 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 20.66 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 물 2 mL를 사용하고, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 2.0 트리에틸아민 : 52 H₂O를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<58> **비교예 4**

<59> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 42.09 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 이소프로필아민(99%, 시그마-알드리치), 물은 각각 5.90 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.0 이소프로필아민 : 1.0 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<60> **비교예 5**

<61> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 트리에틸아민, 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 10.12 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 모폴린, 물은 각각 8.62 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.0 모폴린 : 1.0 트리에틸아민 : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<62> **비교예 6**

<63> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 모폴린, 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 12.93 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 디프로필아민, 물은 각각 5.06 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.5 모폴린 : 0.5 디프로필아민 : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<64> **비교예 7**

<65> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 모폴린, 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 8.62 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 디에틸아민, 물은 각각 7.32 g과 2 mL를 사용하여, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.0 모폴린 : 1.0 디에틸아민 : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<66> **비교예 8**

<67> 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(35 % TEAOH, Aldrich), 콜로이드 실리카(Ludox As-40, 40% SiO₂, Aldrich)는 각각 4.20 g과 9.01 g을 혼합 사용하고, 최종적으로 모폴린(99%, Acros), 물은 각각 16.57 g과 2 mL를 사용하고, 이때의 반응 젤의 조성은 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.6 SiO₂ : 1.9 모폴린 : 0.1 TEAOH : 52 H₂O의 몰비를 사용하여 SAPO-분자체를 제조하였다.

<68> 다음 표 1은 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 8에서 제조한 각각의 SAPO-제올라이트의 물리-화학

적 특성에 관한 원소분석 결과와 질소흡착에 따른 BET 표면적과 암모니아 승온 탈착에 의한 탈착된 암모니아의 양을 나타낸 것이다.

표 1

<69>

구분	원소분석 ^{a)}			비표면적 (m ² /g)	결정상	응집된 평균 결정크기(μm)	탈착된 암모니아의 양 ^{b)}	
	Al	P	Si				200 °C	430 °C
실시예 1	0.443	0.388	0.169	728	SAPO-34	1.0	0.43	0.60
실시예 2	0.433	0.391	0.175	665	SAPO-34	0.6	0.43	0.59
실시예 3	0.437	0.386	0.177	623	SAPO-34	1.2	0.34	0.33
실시예 4	0.432	0.392	0.176	657	SAPO-34	0.20	0.40	0.51
비교예 1	0.448	0.405	0.146	772	SAPO-34	10.0	0.35	0.62
비교예 2	0.442	0.390	0.179	284	SAPO-5(92%) SAPO-34(8%)	0.8	0.28*	-
비교예 3	0.431	0.395	0.174	354	SAPO-5(72%) SAPO-34(28%)	1.10	0.31	0.11
비교예 4	0.441	0.390	0.169	354	SAPO-5(51%) SAPO-34(49%)	5.50	0.34	0.23
비교예 5	0.439	0.395	0.176	452	SAPO-5(42%) SAPO-34(58%)	3.50	0.25	0.14
비교예 6	0.441	0.391	0.178	521	SAPO-5(28%) SAPO-34(72%)	7.40	0.29	0.27
비교예 7	0.437	0.396	0.167	312	SAPO-5(67%) SAPO-34(33%)	2.70	0.23	0.09
비교예 8	0.439	0.412	0.149	759	SAPO-34	8.9	0.36	0.59

a) : ICP-AES에 의해 분석
 b) : NH₃-TPD에 의해 분석
 * : 탈착된 NH₃의 총 량

<70>

상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 4에서 모두 순수한 SAPO-34 분자체 촉매가 제조된 것을 확인할 수 있었으며, 비교예 2는 실시예 1 ~ 3에서 얻어진 결정상과는 상이한 SAPO-5(92%)와 SAPO-34(8%)가 혼합된 결정상을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 높은 실리콘 함량(SiO₂ : Al₂O₃ = 0.6 : 1)을 가진 조건에서 유기주형체를 사용할 때, 모폴린을 제외하고 테트라에틸암모늄 하이드록사이드만으로 제조하였을 때는 순수한 SAPO-34 분자체를 제조하기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 1 ~ 3에서 합성된 SAPO 분자체는 순수한 SAPO-34의 결정상을 보이며 모폴린과 테트라에틸암모늄 하이드록사이드로의 혼합 주형체를 이용할 때 높은 실리콘 함량에서도 쉽게 합성할 수 있다는 것을 보여준다.

<71>

비교예 1에서 합성한 SAPO-34는 도 1에서 보는 바와 같이 순수한 SAPO-34 상(2θ = 22.5°)을 보여 주지만 도 2에서 보는 바와 같이 결정의 크기가 평균 10 마이크로미터 정도로 커서 촉매의 비활성화가 빨리 진행되는 문제점을 가지고 있다(도 6(D)). 비교예 3에서 합성한 시료는 주 결정상이 SAPO-5(72%)이고 SAPO-34(28%)가 부생성물로 얻어져 MTO 반응에서 촉매의 비활성화가 SAPO-34로만 된 경우 보다 빨리 진행되며, 이는 SAPO-5가 AFI 구조로서 세공이 12-링으로서 1차원적인 직선으로 된 채널구조라 세공이 코크 생성에 의해 세공이 막힐 경우 보다 쉽게 촉매 비활성화가 되기 때문이며 또한 세공이 SAPO-34보다 커서 경질올레핀에 대한 선택도가 떨어지는 문제점이 있다. 비교예 4에서도 합성한 시료는 SAPO-5와 SAPO-34의 혼합된 결정상으로 얻어졌으며 결정의 크기도 커서 MTO 반응에서 촉매의 비활성화가 실시예에서 보인 것 보다 빨리 진행되는 것을 확인하였다. 비교예 5 ~ 7은 유기주형체가 혼합을 달리하여 수행한 것으로 결정상이 SAPO-5와 SAPO-34가 혼합되어 있으며, 응집된 평균 결정의 크기가 크다는 것을 확인할 수 있었다.

<72>

또한, 비교예 8은 모폴린의 사용량이 본 발명에서 제시한 범위를 벗어나는 경우로, SAPO-34 결정상 및 비표면적이 우수하게 나타났으나, 응집된 평균 결정의 크기가 매우 커서 촉매로서의 효과가 저하되게 된다.

<73>

원소분석 결과는 반응젤의 Si/(Al+P+Si)=0.130과 비교하여 상기 실시예 1 ~ 4에서 제조한 SAPO-분자체의

Si/(Al+P+Si) 몰비가 0.146으로 결정화 된 후에 더 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 좀더 많은 실리콘의 양이 SAPO-분자체 골격구조안으로 일체화되었다는 것을 의미하며 즉, 외부 골격구조의 비정질의 실리카 상이 남게 됨을 의미한다. 반응젤에서 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 증가함에 따라 실시예 1 ~ 4에서 제조된 SAPO-분자체에서 실리콘의 함량이 점차 증가하게 된다.

<74> 비표면적은 반응젤에서 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 0에서 2.0으로 증가함에 따라 두 배 이상 (772 ~ 284 m²/g) 감소하고 0에서 1.5의 범위에서는 서서히 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 상기 실시예 1 ~ 4에서 제조된 SAPO-분자체가 부분적으로 결정성을 잃게 되고 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 증가함에 따라 비정질 부분이 증가하게 되는 것으로 이와 같은 결과는 상기 실시예 1 ~ 4에서 얻어진 X선 회절 결과하고도 일치한다. 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 1.5에서 2.0으로 변화할 때 급격한 비표면적의 감소를 보여준다. 이는 CHA에서 AFI 구조로 결정상이 변화하는 것에 기인하며 일반적으로 CHA 타입의 분자체가 AFI 타입의 분자체보다 BET 표면적이 크다는 것은 잘 알려져 있다.

<75> 도 2는 합성된 SAPO 촉매들의 전자현미경 사진을 나타낸 것으로 비교예 1에서 제조된 SAPO-분자체는 전형적인 롬보히드럴 형태의 SAPO-34를 나타내며 평균 결정의 크기가 5 ~ 20 μm로 나타났다. 실시예 2에서 제조된 SAPO-분자체는 나노크기의 큐브형태의 SAPO-34 결정들이 밀집되어진 형태로 1 μm 크기의 균일한 사이즈 분포를 나타내었다. 실시예 2에서 제조된 SAPO-분자체는 모폴린과 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량이 동일한 몰비로 합성되어 불규칙한 형상을 보여주었으며, 이때의 결정 크기는 약 0.6 μm의 서브 마이크로미터였다. 실시예 3에서 제조된 SAPO-분자체는 나노결정의 SAPO-34가 밀집되어 구형형태의 입자표면을 가지는 형상을 나타내었다. 비교예 2에서 제조된 SAPO-분자체는 전형적인 SAPO-5 형태로서 육각기둥형태의 형상을 나타내었다.

<76> 도 3는 실시예 1 ~ 4에서 제조한 SAPO 촉매를 소성하여(550 °C, 24시간) 제조된 촉매들의 암모니아 승온 탈착 (NH₃-TPD)에 의한 산 특성 결과를 나타낸 것으로, SAPO-34의 2개의 탈착 피크가 200, 430 °C에서 각각 나타났고, 이는 문헌[B. Parlitz, E. Schreier, H.-L. Zubowa, R. Eckelt, E. Lieschke, R. Fricke, Journal of Catalysis. 155 (1995) 1]에서 보고된 SAPO-분자체의 산성도와 일치한다. 약 430 °C에서 나타나는 탈착 피크의 세기는 SAPO-분자체 골격구조안에 실리콘의 일체화됨으로써 나타나는 것으로 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드 함량이 증가하는 순으로 감소하는 경향을 보여준다. 약 200 °C에서 나타나는 탈착피크는 약한 산 점에 기인하는 브뢴스테드 산점으로서 AlO₄ 테트라헤드라에 완전히 연결되지 않은 POH 그룹을 의미하는 것이며, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 함량에 관한 경향성은 없다는 것을 확인할 수 있었다.

<77> 상기 표 1에서 기술한 원소분석(ICP-AES) 결과에서 보이는 바와 같이, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 양의 증가할 때 실리콘 농도가 증가하는 것에 비하여 고온의 탈착피크의 세기는 반대로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 실시예 1 ~ 4에 제조된 SAPO-분자체들은 외부의 SAPO 골격구조에 비정질의 실리카가 존재할 수 있으며, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 양에 비례하여 증가할 수 있다는 것을 의미한다. 비교예 1에서 제조된 SAPO-분자체의 산특성 결과는 SAPO-34 분자체와 비교해서 고온의 탈착 피크의 세기가 약하고 반대로 낮은 온도의 탈착 피크의 세기가 강함을 나타내어 주었고 이것은 문헌에서 이미 알려진 SAPO-5의 전형적인 산 특성결과와 일치한다.

<78> 도 4는 실시예 1에서 SAPO 촉매들의 온도에 따른 메탄올 전환율과 생성물의 분포를 나타낸 것으로, 매 반응 온도에서 촉매는 새것으로 교체하여 수행하였다. 흐름시간 1시간에 일치하는 각 온도에서 생성물의 수율을 나타내었으며 250 °C의 반응온도에서 메탄올은 불완전하게 중간체인 디메틸에테르로 대부분 전환되었다. 반응 온도가 300 ~ 500 °C로 증가할 때 메탄올은 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐)으로 80% 이상 완전히 전환되었는데 반해, 포화탄화수소의 수율은 10% 미만으로 모든 온도에서 나타남을 확인할 수 있었다. 반응온도가 증가함에 따라 에틸렌의 수율은 지속적으로 증가하는데 비해, 프로필렌의 수율은 400 °C까지 증가하다가 후에 500 °C에서는 감소하는 경향을 보여주었다. 반응온도와 에틸렌의 선택도의 증가는 열역학적인 결과와 매우 잘 일치한다. 경질 올레핀의 수율은 450 °C에서 최대로 나타났고 500 °C에서 포화탄화수소의 수율의 증가(주로 메탄)로 감소하는 경향성을 나타냈다.

<79> 도 5은 실시예 1에서 제조된 SAPO-34 촉매의 450 °C의 반응온도에서 흐름시간에 따른 생성물의 수율을 나타낸 것으로, 경질올레핀의 수율은 코크의 형성으로 인해 촉매의 비활성화가 촉진되어 촉매의 활성이 급격하게 감소할 때까지 90% 이상의 수율로 유지됨을 확인할 수 있었다. 촉매의 비활성화 전까지 에틸렌의 수율은 프로필렌의 감소하는 것과 동시에 수반하며 증가됨을 확인할 수 있었다. 생성물에서 디메틸에테르의 수율은 촉매의 비활성화가 시작되는 시점에서 최대 80%의 수율로 급격히 증가하였다. 에틸렌/프로필렌의 비는 비활성화

전까지(흐름시간 = 12 시간) 최대 1.81에 도달함을 확인할 수 있었다.

<80> 도 6은 실시예 1 ~ 5에서 제조된 SAPO 촉매들의 흐름시간에 따른 경질 올레핀의 수율을 나타낸 것으로, 비교예 2에서 제조된 촉매를 제외하고 모든 촉매들이 흐름시간에 따라 촉매의 비활성화가 급격하게 진행되는 경향을 나타내었으며, 경질올레핀의 수율은 90% 이상 나타남을 확인할 수 있었다. 다른 촉매들과 비교해서 실시예 5에서 제조된 촉매는 조금 더 낮은 경질 올레핀의 수율을 보여주었고, 촉매의 비활성화 정도도 조금 천천히 진행되었고, 이는 SAPO-5의 큰 기공과 낮은 산성도에 기인하는 것이다.

발명의 효과

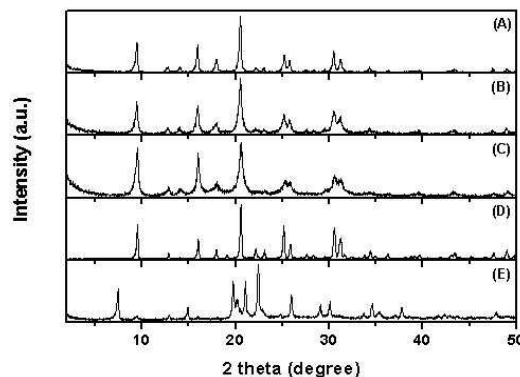
<81> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 테트라에틸암모늄 하이드록사이드와, 모폴린, 트리에틸아민 또는 이들의 혼합물을 일정비로 혼합한 유기주형체를 이용하여 수열합성하는 방법에 의해 SAPO-34 분자체 촉매를 제조하면, 종래의 고가의 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 양을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 높은 실리카 함량을 가진 순수한 결정질의 SAPO-34 촉매를 경제적으로 합성이 가능하여, 이를 C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)의 경질올레핀으로의 전환반응 시 촉매로 사용하면 고부가가치를 지니는 경질 올레핀의 선택적 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

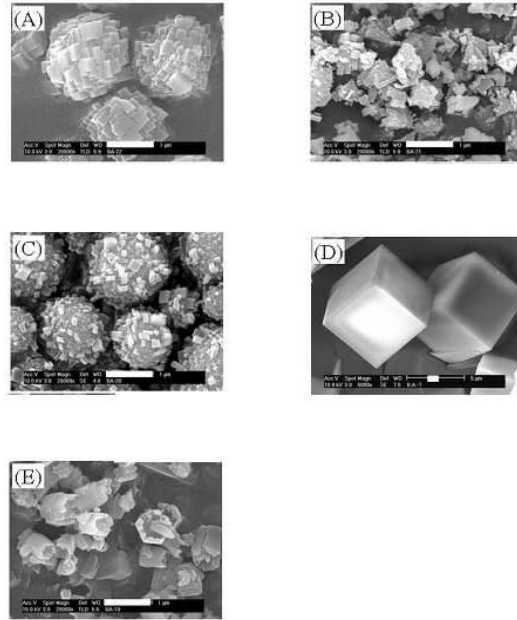
- <1> 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 SAPO 촉매들의 X선 회절분석(XRD)를 나타낸 것으로, (A)실시예 1, (B)실시예 2, (C)실시예 3, (D)비교예 1 및 (E)비교예 2이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 SAPO 촉매들의 전자현미경 사진을 나타낸 것으로, (A)실시예 1, (B)실시예 2, (C)실시예 3, (D)비교예 1 및 (E)비교예 2이다.
- <3> 도 3는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 SAPO 촉매를 소성하여(550 °C, 24시간) 제조된 촉매들의 암모니아 승온 탈착(NH₃-TPD)에 의한 산 특성 결과를 나타낸 것으로, (A)실시예 1, (B)실시예 2, (C)실시예 3, (D)비교예 1 및 (E)비교예 2이다.
- <4> 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 SAPO 촉매들의 메탄올 전환율과 생성물의 분포에 따른 온도의 영향을 나타낸 것으로, 메탄올 : 헬륨 = 1 : 11 몰비, 시간당 공간 속도당 유량(WHSV, 메탄올) = 1 h⁻¹, 흐름시간(TOS)= 1 시간이다.
- <5> 도 5은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 SAPO-34 촉매의 흐름시간에 따른 생성물의 분포를 나타낸 것으로, 메탄올 : 헬륨 = 1 : 11 몰비, 시간당 공간 속도당 유량(WHSV, 메탄올) = 1 h⁻¹, 흐름시간(TOS)= 1 시간이다.
- <6> 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 SAPO 촉매들의 흐름시간에 따른 C₂ ~ C₄ 올레핀의 수율을 나타낸 것으로, 메탄올 : 헬륨 = 1 : 11 몰비, 시간당 공간 속도당 유량(WHSV, 메탄올) = 1 h⁻¹, 흐름시간(TOS)= 1 시간이고, (A)실시예 1, (B)실시예 2, (C)실시예 3, (D)비교예 1 및 (E)비교예 2이다.

도면

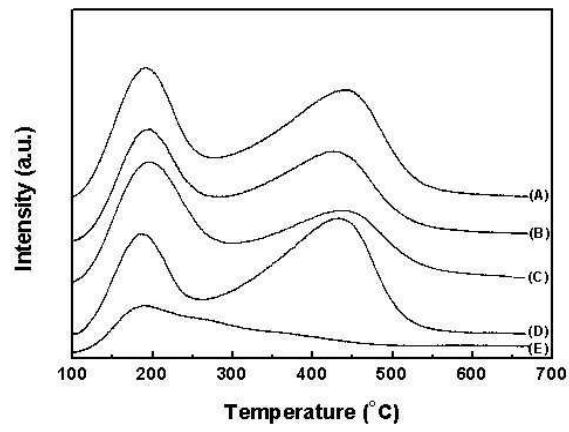
도면1



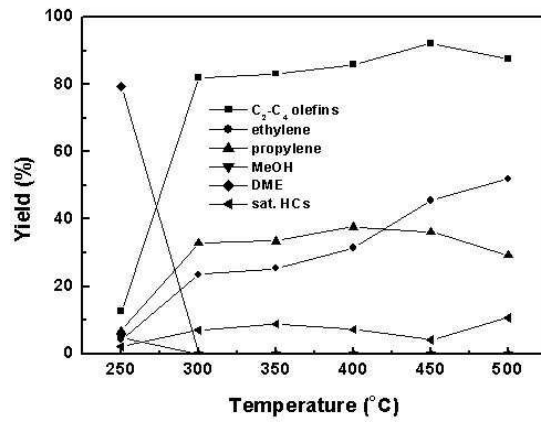
도면2



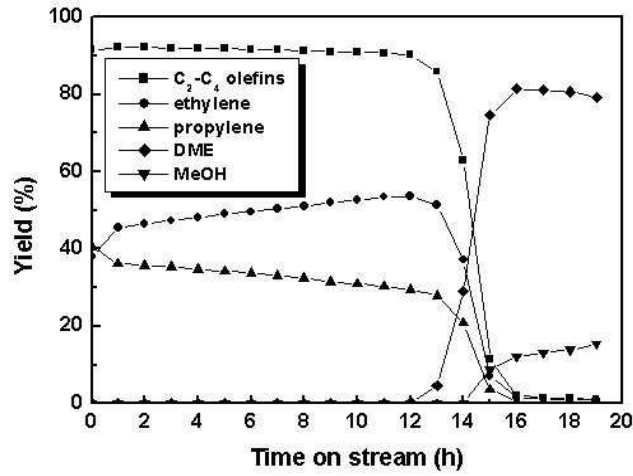
도면3



도면4



도면5



도면6

