



(51) 국제특허분류:

B01J 8/02 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) B01J 35/08 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) C07C 5/48 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)

(KIM, Seongmin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신관 5층, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004273

(22) 국제출원일: 2018년 4월 12일 (12.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0047504 2017년 4월 12일 (12.04.2017) KR
10-2018-0042151 2018년 4월 11일 (11.04.2018) KR

(71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

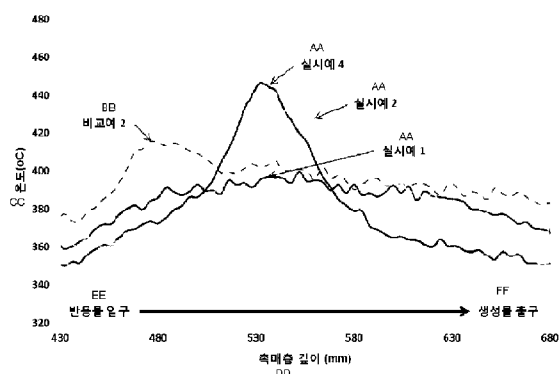
(72) 발명자: 서명지 (SUH, Myung Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 고동현 (KO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강전한 (KANG, Jun Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 남현석 (NAM, Hyun Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한상진 (HAN, Sang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김성민

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION REACTION, REACTOR FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION COMPRISING SAME, AND OXIDATIVE DEHYDROGENATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템, 이를 포함하는 산화적 탈수소화용 반응기 및 산화적 탈수소화 방법



AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... Temperature (°C)
DD ... Catalyst layer depth (mm)
EE ... Reactant inlet
FF ... Product outlet

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst system for oxidative dehydrogenation reaction, a reactor for oxidative dehydrogenation comprising the same, and an oxidative dehydrogenation method and, more specifically, to a catalyst system in which a catalyst for oxidative dehydrogenation reaction is filled in a fixed bed reactor in n stages (n being an integer of 2 or more), wherein each stage is filled to satisfy equations 1 and 2, so that heat generation inside the reactor can be effectively controlled during the reaction to provide an effect of greatly improving the conversion, selectivity, yield, etc., and deterioration of the catalyst is reduced to provide an effect of improving long-term stability of the catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템, 이를 포함하는 산화적 탈수소화용 반응기 및 산화적 탈수소화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 고정층 반응기에 n 개(n 은 2 이상의 정수)의 단으로 충전하되, 각각의 단이 수학적 1 및 2를 만족하도록 충전하여 반응 시 반응기 내부의 발열이 효과적으로 제어되어 전환율, 선택도, 수율 등이 크게 개선되는 효과를 제공할 수 있으며, 촉매의 열화 현상 저감으로 촉매의 장기 안정성이 향상되는 효과를 제공하는 촉매 시스템 등에 관한 것이다.

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템, 이를 포함하는 산화적 탈수소화용 반응기 및 산화적 탈수소화 방법

기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2017년 04월 12일자 한국특허출원 제10-2017-0047504호 및 상기 특허를 우선권으로하여 2018년 04월 11일자로 재출원된 한국특허출원 제10-2018-0042151호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템, 이를 포함하는 산화적 탈수소화용 반응기 및 산화적 탈수소화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응기에 반응물이 투입되는 방향으로부터 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 활성성분의 농도가 점진적으로 증가하도록 촉매를 충전함으로써 반응기 내부의 발열이 효과적으로 제어되어 전환율, 선택도, 수율 등이 크게 개선되고, 촉매의 장기 안정성을 향상시킬 수 있는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템 등에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 1,3-부타디엔은 합성고무의 대표적인 원재료로서 석유화학 산업의 수급상황과 연계되어 가격이 급격히 변동하는 주요 기초유분 중 하나이다. 1,3-부타디엔을 제조하는 방법으로는 납사 크래킹, 노르말 부텐의 직접 탈수소화 반응, 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등이 있다.
- [6] 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 촉매의 존재 하에 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리한 이점이 있다. 또한, 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 직접 탈수소화 반응과 달리 발열 반응이므로, 낮은 온도에서 반응공정이 운전되어 에너지가 절감되면서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있고, 산화제를 첨가함으로써 촉매를 피독시켜 촉매수명을 단축시키는 탄소 침적물의 생성이 적고, 이의 제거가 용이하여 상용화 공정으로 매우 적합한 이점이 있다.
- [7] 그러나, 산화적 탈수소화 반응 시 발생된 열이 촉매층에 축적되어 촉매가 열화되어 촉매수명이 저하되는 문제점이 있었으며, 과잉 열에 의해 부반응이 촉진되어 반응 효율이 감소하고, 궁극적으로는 부타디엔의 수율, 선택도, 전환율 등이 떨어지는 문제를 야기하였다.
- [8] 이러한 문제점을 해소하기 위해 반응기에 공급하는 가스(feed gas)의 양을 제어하여 공간속도를 조절하는 기술 등이 제안되었으나, 생산성이나 수율

면에서 만족스럽지 못하였으며, 생산성이 높으면서도 반응기 내부의 발열을 효과적으로 제어할 수 있는 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응 시스템에 관한 기술개발이 여전히 요구되고 있다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌] 한국 등록특허 제10-1508776호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 반응기 내부의 발열을 효과적으로 제어하여 촉매의 열화를 방지하고, 궁극적으로는 전환율, 선택도, 수율 등을 향상시킬 수 있는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[13] 또한 본 발명은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 포함하는 산화적 탈수소화용 반응기 및 이를 사용하는 산화적 탈수소화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[15] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 n 개(n 은 2 이상의 정수)의 단으로 충전된 고정층 반응기에서 각각의 단이 하기 수학식 1 및 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 제공한다.

[16] [수학식 1]

[17] $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$

[18] (상기 수학식 1에서 X 는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A 는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B 는 철(Fe)이며, Y 는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)

[19] [수학식 2]

[20] $X_n > X_{n-1}$

[21] (상기 수학식 2에서 X_n 은 반응물이 투입되는 방향을 기준으로 n 번째 단의 X 이고, X_{n-1} 은 $n-1$ 번째 단의 X 이다.)

[22]

[23] 또한, 본 발명은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화용 반응기를 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 상기 부타디엔 제조용 반응기를 사용하고, 노르말 부텐을

포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 방법을 제공한다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명에 따르면 별도의 장치를 추가하거나 종래 제조설비를 변경하지 않고, 반응물이 투입되는 방향으로부터 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 활성성분의 농도가 점진적으로 증가하도록 촉매를 충전함으로써 산화적 탈수소화 반응 시 반응기 내부 발열 분포가 효과적으로 제어되어 전환율, 선택도, 수율 등이 크게 개선되는 효과를 제공할 수 있으며, 촉매의 열화 현상 저감으로 촉매의 장기 안정성이 향상되는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 촉매 시스템을 사용하여 산화적 탈수소화 반응 시, 촉매층 내부의 온도분포를 도시한 것이다.

[28] 도 2는 추가실시예 1 및 참조예에 따른 촉매 시스템을 사용하여 산화적 탈수소화 반응 시, 촉매층 내부의 온도분포를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하 본 기재의 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 상세하게 설명한다.

[30] 본 발명의 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템은 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 n개(n은 2 이상의 정수)의 단으로 충전된 고정층 반응기에서 각각의 단이 하기 수학식 1 및 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.

[31] [수학식 1]

[32] $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$

[33] (상기 수학식 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)

[34] [수학식 2]

[35] $X_n > X_{n-1}$

[36] (상기 수학식 2에서 X_n 은 반응물이 투입되는 방향을 기준으로 n번째 단의 X이고, X_{n-1} 은 n-1번째 단의 X이다.)

[37]

[38] 본 기재에서 AB_2O_4 는 촉매의 활성성분으로, 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 활성성분인 AB_2O_4 가 다공성 지지체에 코팅된 코팅 촉매이다.

[39] 상기 AB_2O_4 는 일례로 A가 아연(Zn)이고, B가 철(Fe)인 아연 페라이트(ZnFe_2O_4)일 수 있으며, 이는 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 뛰어난 활성을

나타내고, 1,3-부타디엔의 선택도가 우수한 이점이 있다.

- [40] 상기 AB_2O_4 는 평균입경이 일레로 $250\mu m$ 이하, $1000\mu m$ 이하, $45\mu m$ 이하, 0.1 내지 $250\mu m$, 0.1 내지 $75\mu m$, 100 내지 $250\mu m$ 또는 45 내지 $250\mu m$ 일 수 있으며, 이 범위 내에서 촉매의 활성이 우수하여 반응 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [41] 상기 고정층 반응기의 각 단계에 충전되는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 중 AB_2O_4 의 함량은 일레로 5wt% 이상 내지 30wt% 미만, 7 내지 27wt% 또는 7 내지 20wt%, 7 내지 18wt% 또는 7 내지 14wt%인 것이 바람직할 수 있으며, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 수율, 선택도, 전환율 등이 향상되는 이점이 있다.
- [42] 상기 다공성 지지체는 평균입경이 일레로 3 내지 9mm, 3 내지 7mm 또는 4 내지 6mm일 수 있으며, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 전환율, 선택도 등이 향상되는 효과가 있다.
- [43] 상기 다공성 지지체는 평균기공크기가 일레로 50 내지 $200\mu m$ 또는 100 내지 $150\mu m$ 일 수 있으며, 이 범위 내에서 AB_2O_4 분말의 코팅이 용이하며 분말이 탈착되지 않는 효과가 있다.
- [44] 본 기재에서 평균입경 및 평균기공크기는 일레로 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 측정될 수 있다.
- [45] 상기 다공성 지지체의 패킹밀도(packing density)는 일레로 0.4 내지 $3 g/cm^3$ 또는 0.4 초과 내지 3 미만 g/cm^3 , 바람직하게는 0.7 내지 $2.0 g/cm^3$, 보다 바람직하게는 0.8 내지 $1.5 kg/m^3$ 또는 0.9 내지 $1.3 kg/m^3$ 일 수 있으며, 상기 패킹밀도를 기준으로 코팅비율을 결정한다.
- [46] 본 기재에서 패킹밀도는 튜브형 메스실린더에 100cc를 충전할 수 있는 질량을 그 부피값 100cc으로 나누어 계산한 값이다.
- [47] 본 기재에서 평균입경은 일레로 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 측정될 수 있다.
- [48] 상기 다공성 지지체의 형상은 바람직하게는 구형, 펠렛 또는 중공형일 수 있고, 이 경우 반응효율이 우수하여 수율, 선택도, 전환율 등이 향상되는 효과를 제공한다.
- [49] 상기 다공성 지지체는 일레로 알루미나, 실리카, 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 알루미나 또는 실리카를 포함하는 것이고, 이 경우 반응기에의 충진을 위한 기계적 강도가 만족되며 부반응이 적은 효과가 있다.
- [50] 본 기재의 코팅 촉매는 필요에 따라 선택적으로 유무기 바인더를 더 포함할 수 있으며, 이 경우 바인더의 함량은 AB_2O_4 100 중량부 기준 30 중량부 이하, 0.1 내지 20 중량부 또는 0.1 내지 10 중량부일 수 있으며, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응의 효율을 크게 저하시키지 않으면서도 촉매의 내마모성이 향상되는 효과를 제공할 수 있다.
- [51] 상기 바인더는 일레로 알루미늄-실리케이트, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 또는 이들 모두를 포함할 수 있으며, 이를

적정량 포함하는 경우 산화적 탈수소화 반응의 효율을 크게 저하시키지 않으면서도 촉매의 내마모성이 향상되는 효과가 있다.

[52] 다른 일례로 본 기재의 코팅 촉매는 바인더-프리(free)일 수 있으며, 이 경우 바인더에 의한 부반응을 야기하지 않아 노르말 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 등이 크게 개선되는 효과를 제공하고, 일부 성분의 투입을 생략함에 따라 촉매 제조 공정의 단축이나 비용을 절감하는 효과가 있다.

[53] 본 기재에서 바인더-프리(free)는 촉매 제조 시 유기 바인더나 무기 바인더를 생략하는 것 및/또는 이로부터 제조된 것을 의미한다.

[54]

[55] 본 기재의 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 2 내지 8개(n 이 2 내지 8), 3 내지 8개, 3 내지 6개 또는 3 내지 5개의 단으로 고정층 반응기에 충전되며, 이 범위 내에서 공정비용을 크게 증가시키지 않으면서 반응기 내부의 발열 분포가 효과적으로 제어되어 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등이 크게 개선되고, 촉매의 장기 안정성이 향상되는 효과가 있다.

[56] 본 기재의 촉매 시스템은 일례로 하기 수학식 3을 만족하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이 경우 반응 시 과도한 발열을 제어하는데 효과적이며, 궁극적으로는 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등이 향상되면서 촉매의 장기 안정성이 향상되는 효과를 제공한다.

[57] [수학식 3]

[58] $(X_n - X_{n-1}) \geq 2$

[59] (상기 수학식 3에서 X_n 은 n 번째 단의 X 이고, X_{n-1} 은 $n-1$ 번째 단의 X 이다)

[60] 상기 수학식 3은 일례로 $(X_n - X_{n-1}) > 2$, 또는 $20 \geq (X_n - X_{n-1}) \geq 2$, $20 \geq (X_n - X_{n-1}) > 2$ 일 수 있고, 이 경우 반응 시 과도한 발열이 제어되어, 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등이 향상되고, 동시에 촉매의 장기 안정성이 개선되는 효과가 있다.

[61]

[62] 본 기재의 촉매 시스템은 일례로 하기 수학식 4를 만족하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이 경우 과도한 열에 의해 촉매가 열화되는 현상을 억제할 수 있으며, 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등 생산성이 크게 향상되는 효과를 제공한다.

[63] [수학식 4]

[64] $(Y_{n1} - Y_n) \geq 2$

[65] (상기 수학식 4에서 Y_n 은 n 번째 단의 Y 이고, Y_{n-1} 은 $n-1$ 번째 단의 Y 이다)

[66] 상기 수학식 4는 일례로 $(Y_{n1} - Y_n) > 2$, $20 \geq (Y_{n1} - Y_n) \geq 2$, 또는 $20 \geq (Y_{n1} - Y_n) > 2$ 일 수 있고, 이 경우 반응 시 과도한 발열이 제어되어, 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등이 향상되고, 동시에 촉매의 장기 안정성이 개선되는 효과가 있다.

[67]

- [68] 상기 촉매 시스템은 1,3-부타디엔 제조용 산화적-탈수소화 반응 촉매 시스템일 수 있다.
- [69]
- [70] 나아가 본 발명은 상기 촉매 시스템을 포함하는 부타디엔 제조용 반응기 및 상기 반응기를 사용하는 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공한다
- [71]
- [72] 본 기재의 1,3-부타디엔 제조방법은 일례로, i) 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 반응기에 고정상으로 충전시키는 단계; 및 ii) 노르말 부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충전된 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계;를 포함하고, 상기 i) 단계의 반응기는 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 n개(n은 2 이상의 정수)의 단으로 충전된 고정층 반응기로 각각의 단은 상기 수학식 1 및 2를 만족하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [73] 상기 C4 혼합물은 일례로 2-부텐(trans-2-Butene, cis-2-Butene), 1-부텐(1-Butene) 중에서 선택된 1종 이상의 노르말 부텐을 포함하며, 선택적으로 노르말 부탄이나 C4 라피네이트-3을 더 포함할 수 있다.
- [74] 상기 반응물은 일례로 공기, 질소, 스팀 및 이산화탄소 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 질소 및 스팀을 더 포함하는 것이다.
- [75] 구체적인 일례로 상기 반응물은 C4 혼합물, 산소, 스팀 및 질소를 1:0.1~1.5:1~15:0.5~10, 1:0.5~1.2:5~12:0.5~5, 1:1.0~1.2:5~12:0.5~5, 또는 1:1.2~1.5:5~12:0.5~5의 몰비로 포함할 수 있다. 또한, 본 기재에 따른 부타디엔 제조방법은 C4 혼합물 1몰 대비 1 내지 10 또는 5 내지 10몰로 소량의 스팀을 사용함에도 반응효율이 우수하고, 폐수발생이 적은 이점이 있으며, 궁극적으로는 폐수처리 비용은 물론 공정에 소모되는 에너지를 절감하는 효과를 제공한다.
- [76] 상기 산화적 탈수소화 반응은 일례로 250 내지 500°C, 300 내지 450°C, 320 내지 400°C 또는 330 내지 380°C의 반응온도에서 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 에너지 비용을 크게 증가시키지 않으면서 반응효율이 우수하여 1,3-부타디엔을 생산성 높게 제공할 수 있다.
- [77] 상기 산화적 탈수소화 반응은 일례로 상기 노르말 부텐을 기준으로 50 내지 2000h⁻¹, 50 내지 1500 h⁻¹ 또는 50 내지 1000 h⁻¹의 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)에서 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 전환율, 선택도, 수율 등이 우수한 효과가 있다.
- [78] 본 기재에서 반응기는 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 포함하는 경우 특별히 제한되지는 않으나, 일례로 다관식 반응기나 플레이트식 반응기 등일 수 있다.
- [79] 상기 촉매는 일례로 반응기 내부 부피의 10 내지 90 부피%로 충전 될 수 있다.
- [80]

- [81] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [82] [제조예]
- [83] 1. ZnFe_2O_4 분말 제조
- [84] 증류수 2L, 염화아연(ZnCl_2) 288.456g 및 염화철(FeCl_3) 1132.219g을 포함하는 금속 전구체 수용액을 준비하였다. 증류수 2L가 준비된 공침조에 준비된 금속 전구체 용액을 적가하면서 pH를 8이 되도록 농도 9wt% 암모니아수를 함께 첨가하였다. 균일한 조성의 시료를 얻기 위해 교반기를 사용하여 1시간 동안 교반하며 금속 전구체 용액을 모두 적가한 뒤, 1시간 동안 숙성시킨 다음 침전물이 형성된 용액을 여과하여 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물을 16시간 동안 건조시킨 뒤, 650°C 에서 소성하여 ZnFe_2O_4 분말을 수득하고, 수득된 분말을 분쇄하였다.
- [85]
- [86] 2. 코팅 촉매 제조
- [87] 하기 표 1 내지 3에 기재된 비율을 갖도록 계량된 ZnFe_2O_4 분말을 증류수에 분산시켜 농도가 약 10 내지 30wt%인 촉매 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 촉매 슬러리를 평균입경 5mm의 알루미나 볼에 코팅시켰다. 코팅이 완료된 후, 증류수가 증발될 수 있도록 90 내지 120°C 의 오븐에서 건조시켜 코팅 촉매를 제조하였다.
- [88]
- [89] [실시예]
- [90] 실시예 1
- [91] 상기 제조예에 따른 코팅 촉매를 반응기에 하기 표 1과 같이 5단으로 점증 충전한 뒤, 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도, 1,3-부타디엔 수율 및 CO_x 선택도를 측정하였다.
- [92] 반응물로 트랜스-2-부텐과 시스-2-부텐을 포함하는 C4 혼합물과 산소, 스팀 및 질소를 1:1:5:4의 몰비로 혼합하여 사용하였으며, C4 혼합물과 산소, 질소의 양은 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 스팀의 주입 속도는 액체 펌프를 사용하여 조절되었다. 또한, 상기에서 제조된 코팅 촉매는 관형 반응기에 고정상으로 충전되었다. 반응물의 주입 속도는 C4 혼합물 내의 노르말 부텐을 기준으로 공간속도(GHSV)가 120h^{-1} 이 되도록 촉매 양을 설정하였으며, 하기 표 1에 기재된 반응온도로 반응을 수행하였다.
- [93]

[94] [표1]

	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1:1:5:4, 355°C	
	X [ZnFe_2O_4 함량, wt%]	Y [다공성 지지체 함량, wt%]
1단	3	97
2단	6	94
3단	9	91
4단	14	86
5단	27	73

[95] *상기 표에서 X 및 Y는 각각 이들의 총합 100 중량% 기준임

[96] 실시예 2

[97] 촉매 조성물을 하기 표 2와 같이 3단으로 반응기에 점층 충전하고, 하기 표 2에 기재된 온도로 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[98] [표2]

	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1:1:5:4, 360°C	
	X [ZnFe_2O_4 함량, wt%]	Y [다공성 지지체 함량, wt%]
1단	6	94
2단	9	91
3단	14	86

[99] *상기 표에서 X 및 Y는 각각 이들의 총합 100 중량% 기준임

[100] 실시예 3

[101] 상기 실시예 2에서 부텐:산소:스팀:질소의 비율을 1 : 1.2 : 5 : 4의 몰비로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[102]

[103] 실시예 4

[104] 촉매 조성물을 하기 표 3과 같이 3단으로 반응기에 점층 충전하고, 반응온도를 347°C로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[105] [표3]

	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1:1:5:4, 347°C	
	X [ZnFe_2O_4 함량, wt%]	Y [다공성 지지체 함량, wt%]
1단	9	91
2단	14	86
3단	27	73

[106] *상기 표에서 X 및 Y는 각각 이들의 총합 100 중량% 기준임

[107] 실시예 5

[108] 상기 실시예 4에서 부텐:산소:스팀:질소의 비율을 1:1.2:5:4의 몰비로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[109]

[110] 비교예 1[111] 상기 실시예와 동일한 방법으로 ZnFe_2O_4 분말을 제조 및 분쇄한 뒤, 증류수 및 알코올과 반죽하여 지름 2mm 및 길이 2mm 크기의 펠렛으로 압출 성형하고, 90°C에서 4시간 동안 건조하여 펠렛 형태의 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매 6 부피%를 알루미나 불 94 부피%와 혼합하여 반응기에 충전하고, 반응온도를 365°C로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[112]

[113] 비교예 2

[114] 상기 비교예 1에서 반응온도를 375°C로 하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[115]

[116] [시험예]

[117] 상기 실시예 및 비교예에 따른 생성물을 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도, 1,3-부타디엔의 수율, CO_x 선택도는 하기 수학적식 7, 8 및 9에 따라 각각 산출되었다. 생성물의 분석 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[118] 또한, 본 발명은 상기 실시예 및 비교예에 따른 촉매 시스템을 적용하여 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 중에 반응기 중앙의 열전대관(thermo-well) 안에서 열전대(thermocouple)를 반응기 입구부터 반응기 출구까지 초당 4mm의 등속으로 이동시키며 주사하여 촉매층 내부의 온도분포를 분석하였다(하기 도 1 참조).

[119]

[120] [수학적식 7]

[121] 전환율(%) = [(반응한 부텐의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)]*100

[122]

[123] [수학식 8]

[124] 선택도(%) = [(생성된 1,3-부타디엔 또는 CO_x의 몰수)/(반응한 부텐의 몰수)]*100

[125]

[126] [수학식 9]

[127] 수율(%) = [(생성된 1,3-부타디엔의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)]*100

[128]

[129] [표4]

	부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔선택도(%)	1,3-부타디엔수율(%)	CO _x 선택도(%)
실시예1	86.6	88.3	76.5	10.7
실시예2	86.8	88.7	77.0	10.3
실시예3	88.0	88.0	77.4	11.1
실시예4	86.7	88.4	76.6	10.6
실시예5	88.6	87.8	77.8	11.2
비교예1	79.6	89.3	71.1	9.1
비교예2	83.9	88.4	74.2	10.2

[130] 상기 실시예 1 내지 5는 반응기 내에 촉매를 3 또는 5개의 단으로 충전하되, 단이 증가할수록 다공성 지지체에 코팅된 촉매의 비율이 증가하도록 점진 충전시킨 촉매 시스템을 이용하여 산화적 탈수소화 반응시킨 것이다. 상기 표 4에서 보는 바와 같이, 본 기재에 따른 촉매 시스템을 사용하는 경우, 비교예 1 및 2 대비 상대적으로 낮은 반응온도 조건에서 산화적 탈수소화 반응을 수행하였음에도 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도 및 수율이 본 기재에 따르지 않은 비교예 1 및 2 대비 월등히 우수한 것을 확인할 수 있다.

[131] 특히, 촉매를 3단으로 충전하고, 산소의 비율이 다른 실시예 대비 소폭 큰 실시예 3 및 5는 부텐의 전환율 및 1,3-부타디엔의 선택도가 더욱 우수한 것을 확인하였다. 이는 산소의 투입비율을 어느 범위까지 증가시키면 부반응의 선택도 및 발열이 증가하여 반응효율 및 촉매의 장기안정성을 저하시키는

현상을 개선한 결과이다.

[132] 또한, 도 1을 참조하면, 본 기재에 따른 촉매 시스템을 이용하는 경우 산화적 탈수소화 반응 시 반응열에 의한 촉매층의 온도분포가 촉매층의 중량을 중심으로 대칭적 분포를 나타내므로 안정적임을 확인할 수 있다.

[133] 결론적으로, 본 기재에 따른 촉매 시스템을 이용하는 경우 별도의 장치나 설비의 변경이 요구되지 않으면서 부타디엔의 생산성 향상 및 제조비용 절감에 기여할 수 있고, 과도한 발열에 의해 촉매가 열화되는 현상이 저감되도록 안정적인 온도구배의 반응 시스템을 제공하므로, 촉매의 수명향상에도 기여할 수 있다.

[134]

[135] 추가실시에 1

[136] 상기 실시예 1에 있어서 상기 실시예 1에서 촉매 조성물을 하기 표 5와 같이 3단으로 반응기에 점층 충전하고, 반응온도를 347°C로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[137] [표5]

구분	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120/1:1:5:4, 347°C	
	X [ZnFe ₂ O ₄ 함량, wt%]	Y [다공성 지지체 함량, wt%]
1단	12	88
2단	14	86
3단	16	84

[138] *상기 표에서 X 및 Y는 각각 이들의 총합 100 중량% 기준임

[139] 참조예

[140] 상기 실시예 1에 있어서 촉매 조성물을 하기 표 6과 같이 3단으로 반응기에 점층 충전하고, 반응온도를 347°C로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 실시하였다.

[141] [표6]

구분	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120/1:1:5:4, 347°C	
	X [ZnFe ₂ O ₄ 함량, wt%]	Y [다공성 지지체 함량, wt%]
1단	13	87
2단	14	86
3단	15	85

[142] *상기 표에서 X 및 Y는 각각 이들의 총합 100 중량% 기준임

[143] [시험예]

[144] 상기 추가실시에 1 및 참조예에 따른 생성물을 가스 크로마토그래피를

이용하여 분석하였다. 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도, 1,3-부타디엔의 수율, CO_x 선택도는 상기 수식 7, 8 및 9에 따라 각각 산출되었다. 생성물의 분석 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

- [145] 또한, 상기 추가실시에 1 및 참조예에 따른 촉매 시스템을 적용하여 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 중에 반응기 중앙의 열전대관(thermo-well) 안에서 열전대(thermocouple)를 반응기 입구부터 반응기 출구까지 초당 4mm의 등속으로 이동시키며 주사하여 촉매층 내부의 온도분포를 분석하였다(하기 도 2 참조).

[146]

[147] [표7]

구분	부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔선택도(%)	1,3-부타디엔수율(%)	CO _x 선택도(%)
추가실시예1	86.9	88.5	76.9	10.4
참조예	83.8	87.6	73.4	11.5

- [148] 상기 추가실시에 1 및 참조예는 반응기 내에 촉매를 3개의 단으로 충전하되, 단이 증가할수록 다공성 지지체에 코팅된 촉매의 비율이 각각 2 중량% 또는 1 중량%씩 증가하도록 점진 충전시킨 촉매 시스템을 이용하여 산화적 탈수소화 반응시킨 것이다. 이러한 경우 상기 표 7에서 보는 바와 같이, 상대적으로 낮은 반응온도 조건에서 산화적 탈수소화 반응을 수행하였음에도 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도 및 수율이 우수한 것을 확인할 수 있었고, 다만 단의 증가에 따라 촉매의 비율이 2 중량%씩 증가한 추가실시에 1이 1 중량%씩 증가한 참조예 보다 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도 및 수율이 상당히 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

- [149] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 참조예의 촉매 시스템을 이용하는 경우 산화적 탈수소화 반응 시 반응열에 의한 촉매층의 온도분포가 반응물입구 쪽으로 치우쳐 있으나, 추가실시에 1의 경우 촉매층의 온도분포가 촉매층의 중앙을 중심으로 대칭적 분포를 나타내어 반응공정의 유지를 보다 더 안정적으로 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[150]

청구범위

- [청구항 1] 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 n개(n은 2 이상의 정수)의 단으로 충전된 고정층 반응기에서 각각의 단이 하기 수학식 1 및 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
[수학식 1]
$$X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$$
(상기 수학식 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)
[수학식 2]
$$X_n > X_{n-1}$$
(상기 수학식 2에서 X_n 은 반응물이 투입되는 방향을 기준으로 n번째 단의 X이고, X_{n-1} 은 n-1번째 단의 X이다.)
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 AB_2O_4 는 상기 다공성 지지체에 코팅된 코팅 촉매인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 코팅 촉매는 바인더-프리(free)인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 AB_2O_4 는 A가 Zn이고 B가 Fe인 아연 페라이트인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 AB_2O_4 는 평균입경이 0.1 내지 $250\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 평균입경이 3 내지 9mm인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 구형, 펠렛 또는 중공형인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 알루미늄, 실리카 및 지르코니아로 이루어진

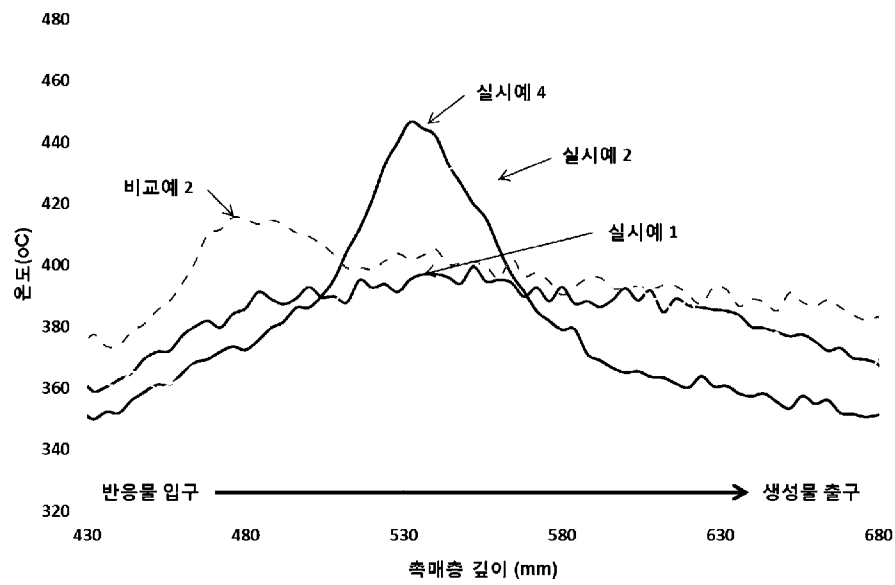
- 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 평균기공크기가 50 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 패킹밀도(packing density)가 0.4 내지 3.0 kg/m³인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 n은 2 내지 8인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 촉매 시스템은 하기 수학적식 3
[수학적식 3]
$$(X_n - X_{n-1}) \geq 2$$

(상기 수학적식 3에서 X_n 은 n번째 단의 X이고, X_{n-1} 은 n-1번째 단의 X이다)를 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서,
상기 촉매 시스템은 하기 수학적식 4
[수학적식 4]
$$(Y_{n-1} - Y_n) \geq 2$$

(상기 수학적식 4에서 Y_n 은 n번째 단의 Y이고, Y_{n-1} 은 n-1번째 단의 Y이다)을 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
상기 촉매 시스템은 1,3-부타디엔 제조용 촉매 시스템인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템.
- [청구항 15] 제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 산화적 탈수소화 반응용 촉매 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화용 반응기.
- [청구항 16] 제 15항에 따른 반응기를 사용하고, 노르말 부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 방법.

- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 산화적 탈수소화 반응은 250 내지 500°C의 반응온도 및 상기 노르말 부텐을 기준으로 50 내지 2000h⁻¹의 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)에서 수행하는 것을 특징으로 하는
산화적 탈수소화 방법.

[도1]



[도2]

