(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년08월28일
(11) 등록번호 10-0752418
(24) 등록일자 2007년08월20일

(21) 출원번호 10-2006-0025770
(22) 출원일자 2006년03월21일
심사청구일자 2006년03월21일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 박상언
대전광역시 중구 태평동 486 버드네아파트 209-1003호

부리, 데이비드 라쥬
인도, 안드라 프라데시, 웁팔 하이드라바드, 티쳐스 컬로니

최광민
경남 통영시 도천동 1022번지 월드비치타운 101동 504호

(74) 대리인 이원희

(56) 선행기술조사문헌
JP05068885 A
US5719097 A
US4400568 A
Benjaram M Reddy et al, Catlysis Reviews, Vol. 47, 2005년, pp.257,259,260,280

심사관 : 이종국

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그제조방법 및 이를 이용한 스타이렌 모노머의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 스타이렌 모노머의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 지르코늄 및 티타늄 복합 산화물, 선택적으로 망간 산화물, 및 선택적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉진제를 포함하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그 제조방법 및 이를 CO_2 존재 하에서 에틸벤젠과 함께 첨가하고 에틸벤젠을 탈수소화 반응시켜 스타이렌 모노머를 제조하는 방법에 대한 것이다.

이에 따라, 본 발명은 증기의 사용을 배제할 수 있어 에너지를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 스타이렌 모노머를 고수율 및 고선택도로 얻을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

지르코늄 산화물 및 티타늄 산화물을 함유하는 복합산화물 촉매에 있어서, 탄산칼륨 또는 산화칼륨에서 선택된 어느 하나 이상을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응용 복합 산화물 촉매.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 산화물은 10 내지 90몰%, 탄산칼륨 또는 산화칼륨에서 선택된 어느 하나 이상의 혼합물은 1 내지 10몰% 및, 잔부 티타늄 산화물로 구성된 것을 특징으로 하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응용 복합 산화물 촉매.

청구항 8.

지르코늄 염 및 티타늄 염을 탈 이온수에 용해시킨 후, 추가적으로 탄산칼륨 또는 산화칼륨에서 선택된 어느 하나 이상을 첨가하여 용액을 형성시킨 후, 복합 금속 수산화 침전물을 형성하는 단계; 및

상기 금속 수산화 침전물을 감압 여과하여 건조하고, 이후 소성 처리하는 단계

를 포함하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응용 복합 산화물 촉매의 제조방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 용액의 pH 농도가 7 내지 12의 범위인 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응용 복합 산화물 촉매의 제조방법.

청구항 12.

제8항에 있어서, 상기 소성처리 온도는 450℃ 내지 650℃의 범위를 가지는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 13.

CO_2 존재 하에서 제1항 또는 제7항의 촉매, 또는 제8항, 제11항 또는 제12항 중 어느 한 항에 따라 제조된 촉매를 에틸벤젠과 함께 혼합하여 상기 에틸벤젠을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함하는 스타이렌 모노머의 제조방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 탈수소화 반응은 대기압 하에서 그 반응온도가 400℃ 내지 700℃, 에틸벤젠의 유속이 0 내지 5 ㎖/h, 및 CO_2의 유속이 10 내지 50 ㎖/h인 스타이렌 모노머의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그 제조방법 및 스타이렌 모노머의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 증기의 사용을 배제할 수 있어 에너지를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 고수율 및 고선택도의 스타이렌 모노머 제조에 유용한 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 스타이렌 모노머의 제조방법에 대한 것이다.

스타이렌은 1950년대에 비로소 에틸벤젠으로부터 공업적으로 대량 생산되기 시작하였다. 이는 미국특허 제2,461,147호에 개시된 900℃ 이상의 매우 높은 온도에서 소성된 Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2CO_3계 촉매로 인해 가능하였다. 높은 소성온도로 인해 기계적 강도는 우수하였지만, 스타이렌 선택도는 낮았다.

폴리스타이렌, 스타이렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌, 스타이렌-아크릴로니트릴 및 폴리에스터 수지를 제조함에 있어서, 스타이렌은 상업적으로 중요한 화학약품 중 하나이다.

최근, 스타이렌은 두 개의 공정에 의해 생산되고 있다. 하나의 공정은 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 의한 것이고, 다른 공정은 프로필렌 산화물의 생산 공정에 있어서의 결합 반응에 의한 것이다. 스타이렌의 90% 이상은 다중 층의 단열 장치 내 과량의 희석 증기 존재 하에서 칼륨 촉진 산화철 촉매에 의한 에틸벤젠의 촉매 탈수소화 반응에 의해 생산된다. 이러한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 경로의 주요한 단점은 높은 에너지 소비, 부분적인 전환, 촉매의 탄소침적 및 낮은 선택도를 갖는다는 점이다.

이러한 기존의 상업적 촉매를 개선하기 위하여, 촉매 성분 및 촉진제를 변화시키거나, 또는 산소 및 반응 짝을 동시 공급하는 등 여러 가지 시도들이 행해졌다. 이들 중 아닐린, 황, 질소 산화물과의 반응 짝이 탈수소화 반응에서 생산되는 수소의 소비로 인한 활성 증가를 보였지만, 환경에 해로운 황 및 질소 산화물을 생성하였다. 최근, 탈수소화 반응을 역수성가스 반응(reverse-water-gas-shift reaction)과 병행하면 반응온도 내림, 스타이렌 선택도 증가, 및 촉매의 비활성화 연장 등 추가적인 이점이 있음이 밝혀졌다.

유럽 공개특허 제0,335,130호 및 독일특허 제1176916호에는 각각 산소 존재 하에서 복합 산화물 촉매 및 알칼리 촉진 철계 촉매에 의한 에틸벤젠의 산화성 탈수소화 반응이 개시되어 있다. 비록 산소 존재 하에서 에틸벤젠의 전환율은 크게 증가하였으나, 스타이렌 선택도는 부산물인 분해물 및 산화물 때문에 크게 감소되었다.

관련 독일특허 제1293805호의 실시예에는 황 및 황 산화물을 포함하는 에틸벤젠 탈수소화 반응의 촉진 효과가 개시되어 있다. 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌 선택도는 크게 증가하였으나, 환경문제는 피할 수 없었다.

일본특허 제3109335호 마쓰이 등은 에틸벤젠과 함께 CO_2 및 CO를 공급한 경우 촉매 열화가 억제되었음을 개시하였다.

일본공개특허 제2004-050111호 사이토 등은 CO_2 존재 하에서 에틸벤젠과 반응하는 산화철(5-20 중량%), 산화 알루미늄(60-94 중량%) 및 산화 이트륨(1-20 중량%)을 포함하는 철계 촉매를 개시하고 있다. 이러한 촉매는 CO_2 존재 하에서 상업용 촉매보다 더 우수한 활성을 나타내었다.

최근 연구 보고(Studies in surface and catalysis 114, p.415-418 (1998))에 따르면, Fe/Ca/Al 산화물 촉매와의 에틸벤젠 탈수소화 반응에 있어서 CO_2가 매우 중요한 역할을 함이 밝혀졌다. 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 따라 스타이렌을 제조하는 데 필요한 에너지는 CO_2 존재 하(EB/CO_2=1/9)에서 190 kcal/kg(스타이렌 기준)이었고, 증기 존재 하(EB/H_2O)에서 1,500 kcal/kg(스타이렌 기준)이었다. CO_2를 사용한 새로운 공정에 필요한 에너지 양은 현재 공정의 그것보다 훨씬 낮다. 이는 주로 물 응축에 의해 많은 양의 잠열이 상업적 과정에서 회복될 수 없기 때문이다. 따라서, CO_2 존재 하에서의 탈수소화 반응은 에너지 절감형 공정이어야 한다.

이상 살펴 본 바와 같이, 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 공정을 개선할 필요가 있다. 이에 따라, 증기를 필요로 하지 않는 공정이면 바람직하다. 왜냐하면, 고 에너지를 입력해야 하고 많은 양의 물을 재순환시켜야 하기 때문이다. 또한, 동시 공급물로서 산소를 필요로 하지 않는 공정이면 더욱 바람직하다. 왜냐하면, 산소가 탄화수소와 반응하거나 생성물로서 연소물이 생성되는 것을 피할 수 있기 때문이다. 더욱이, 만족스러운 에틸벤젠의 전환율 및 부산물인 분해물 및 산화물에 대한 낮은 선택도를 달성할 수 있는 공정이면 더욱 더 바람직하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 증기의 사용을 배제할 수 있고, CO_2를 반응에 사용함으로써 환경 친화적이며 경제적으로 무해한 공정에 의해 촉매 성능을 고효율로 얻을 수 있는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 스타이렌 모노머의 제조방법을 제공하고자 함에 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 지르코늄 및 티타늄 복합 산화물, 선택적으로 망간 산화물, 및 선택적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉진제를 포함하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매를 제공한다.

또한, 본 발명은 (a) 지르코늄 염, 티타늄 염 및 망간 염 중에서 적어도 2종 이상의 금속염을 탈이온수에 용해시켜 복합 금속 수산화 침전물을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 금속 수산화 침전물을 선택적으로 감압 여과하여 건조하고, 이후 소성 처리하는 단계를 포함하는 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 질소 흐름 또는 CO_2 존재 하에서 상기 촉매를 에틸벤젠과 함께 혼합하여 상기 에틸벤젠을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함하는 스타이렌 모노머의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매는 이원 또는 삼원의 지르코늄계 복합 금속 산화물을 포함한다. 바람직하게, 상기 복합 금속 산화물은 티타늄/지르코늄 또는 망간/지르코니아 또는 상기 금속 산화물들로 이루어진 삼원계 복합 금속산화물 및 선택적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물을 촉진제로서 포함하는 촉매 조성물이다.

특히, 본 발명에 따른 촉매 조성물의 일 구성에 있어서 티타니아/지르코니아 복합 산화물 촉매는 10-90 몰%의 지르코늄 산화물(ZrO_2) 및 잔부 티타늄 산화물(TiO_2)을 포함한다. 바람직하게는 30-60 몰%의 지르코늄 산화물 및 잔부 티타늄 산화물이다. 상기한 범위에서 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌 선택도가 크게 증가하기 때문이다. 이때, 촉진제로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물이 첨가되는 경우, 그 바람직한 적재 함량은 1-10 중량%이다.

본 발명에 있어서, 상기 촉매 조성물은 망간/지르코니아 복합 금속산화물 촉매에 있어서 10-90 몰%의 지르코늄 산화물 및 잔부 망간 산화물을 포함한다. 바람직하게는 50-80 몰%의 지르코늄 산화물 및 잔부 망간 산화물이다. 상기한 범위에서 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌 선택도가 크게 증가하기 때문이다. 이때, 촉진제로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물이 첨가되는 경우, 그 바람직한 적재 함량은 1-10 중량%이다.

본 발명에 있어서, 삼원계 티타늄/망간/지르코늄 복합 금속산화물 촉매 조성물은 10 내지 60 몰%, 바람직하게는 30 내지 60 몰%의 지르코늄 산화물 및 10 내지 40 몰%, 바람직하게는 30 내지 40 몰%의 티타늄 산화물 및 잔부 망간 산화물(MnO_2)을 포함한다. 상기한 범위에서 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌 선택도가 크게 증가하기 때문이다. 이때, 촉진제로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물이 첨가되는 경우, 그 바람직한 적재 함량은 1-10 중량%이다.

본 발명에 따른 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응 촉매인 상기 지르코늄계 복합 금속산화물 또는 고용체는 공침(co-precipitation)과 같은 통상의 공정에 의하여 제조될 수 있다. 공침법에 의한 제조공정의 일례를 설명하면 다음과 같다.

공침의 첫 단계 (a)는 수성 배지에 적어도 하나의 가용성 지르코늄 염, 예컨대 지르코늄의 염화물, 그 산염화물 및 그 질화물, 또는 이들의 혼합물과 같은 지르코늄 화합물 염; 선택적으로 적어도 하나의 티타늄 염, 바람직하게는 티타늄(IV) 할로겐 화합물 염; 및 선택적으로 적어도 하나의 망간 염, 예컨대 망간의 질화물 또는 그 염화물과 같은 할로겐 화합물류의 망간 염을 함유하는 혼합물을 탈이온수에 담지시켜 제조하는 것이다.

상기 혼합물은 수용성의 고체 화합물로부터 얻거나 상기 화합물들의 수용액으로부터 직접 얻을 수 있다. 특히, 티타늄 염의 경우 무수 티타늄(IV) 염화물을 산분해시키거나, 또는 이로부터 직접 분해시켜 얻을 수 있다. 바람직하게는 티타늄(IV) 염화물을 질산에서 분해시켜 얻는 것이다.

상기 혼합물에 함유되는 지르코늄 염, 선택적인 티타늄 염, 및 선택적인 망간 염의 함량은 실질적으로 원하는 최종 조성물을 얻는 데 요구되는 화학양론적 비율이다. 상기 지르코늄 염, 티타늄 염 및 망간 염은 고순도, 특히 약 99% 이상의 순도를 가지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

이들 혼합물에 촉매 촉진제로서 하나 또는 그 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 함유할 수 있다. 상기 촉매 촉진제 물질은 다양한 형태로 촉매에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 산화물로서 첨가될 수도 있고, 소성 조건에서 적어도 부분적인 산화물로 전환될 수 있는 다른 화합물로서 첨가될 수도 있다. 수산화물, 탄산염 및 중탄산염 등이 적당하다. 적당한 촉매 촉진제 중에서 칼륨 화합물, 바람직하게는 탄산칼륨(K_2CO_3), 산화칼륨(K_2O), 또는 이들의 혼합물로서 촉매에 존재하는 것이 바람직하다. 그 함량은 전체 조성물에 대하여 1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.

침전은 이들 염 용액과 염기성 용액 또는 탈이온수와의 용해반응에 의하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 혼합물을 실온에서 격렬히 교반시키거나 대기압하의 약 40℃ 내지 80℃에서 반응시키면 금속 염이 침전될 수 있다.

상기 염기성 용액은 반응의 수득률을 향상시키기 위해 첨가되는 수소화제인 것으로, 그 비제한적인 예로는 암모니아 용액, 또는 칼륨, 나트륨 등과 같은 알칼리 금속 수산화물 용액일 수 있다. 바람직하게 사용 가능한 염기성 용액은 암모니아 수용액, 또는 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨 수용액이다. 이 중 암모니아 용액을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서 염기성 용액의 노르말 농도는 결정적인 요소는 아니며, 그 범위 또한 한정되지 않는다.

이러한 공침법에 의한 침전 과정은 일련의 과정으로 수행될 수 있다. 일련의 침전법을 사용하는 경우, 상기 금속염을 금속 수산화물로 전화시키기 위해 반응물의 pH 농도를 통상 약 7 내지 12, 바람직하게는 약 7 내지 9로 조절한다. 반응기 내에서 물질의 체류 시간은 적어도 약 30분 내지 60분이다. 반응은 실온과 같은 적당한 온도에서 수행될 수 있다. 최적의 반응기 온도는 약 60℃로 유지한다.

이상과 같이 조성된 혼합물의 반응은 대기압하의 개방형 반응기에서 수행될 수 있다. 밀폐형 반응기에서 수행될 경우 반응기의 압력이 자동 상승될 수 있기 때문이다.

침전 반응 이후 (b) 단계에서, 고체 침전물을 반응기로부터 회수하여 여과, 침강 또는 원심분리와 같은 공지된 방법을 사용하여 모체 염류액으로부터 분리한다. 그 다음, 얻어진 침전물을 선택적으로 세척할 수 있다. 세척을 수행하는 경우, 탈이온수를 사용하여 적어도 5회 이상 세척할 수 있다.

그 다음 공정으로 중간에 건조 단계를 선택적으로 거친 후, 상기와 같이 회수된 침전물을 소성 처리한다. 일반적으로, 소성처리는 약 300℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 수행된다. 바람직한 소성처리 온도는 약 450℃ 내지 650℃이다. 상기와 같은 소성처리 조건으로부터 무정형의 고용체 상이 형성된다.

이와 같이 형성된 촉매는 스타이렌 모노머 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응을 효과적으로 촉진한다. 즉, 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌의 선택도가 높아진다.

스타이렌 모노머의 제조방법은 공지의 스타이렌 모노머 제조 방법을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 CO_2 존재 하에서 에틸벤젠의 탈수소화 반응을 촉진하는 상기와 같은 촉매를 에틸벤젠과 함께 첨가하여 제조하는 것이다. CO_2 존재 하에서 이와 같은 탈수소화 반응을 수행하면, 스타이렌 모노머를 에너지 절감형으로 제조할 수 있고, 촉매의 수명이 증강되는 유용한 효과를 얻을 수 있다.

이에 따라, 상기 스타이렌 모노머 전환을 위한 탈수소화 반응은 대기압하에서 그 반응온도가 약 400℃ 내지 700℃, 에틸벤젠의 유속이 0 내지 5 ㎖/h, 및 CO_2의 유속이 10 내지 50 ㎖/h에서 바람직하게 수행될 수 있다. 상기한 반응조건에서 에틸벤젠의 전환율 및 스타이렌 선택도가 높기 때문이다. 여기서, 적절한 반응온도는 약 400℃ 내지 700℃이나, 이보다 높거나 낮은 온도에서 수행될수도 있다. 반응압력 역시 대기압, 또는 그보다 높거나 낮은 압력에서 수행될 수 있다. 그러나, 수행가능할 만큼 낮은 압력에서 조작하는 것이 바람직하기 때문에, 대기압 또는 그보다 낮은 압력이 좋다. 이와 같은 공정은 일련의 공정으로 수행되는 것이 바람직하며, 하나 또는 여러 반응기에서 단일 단계로 이루어지는 고정층 반응기를 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.

상기 에틸벤젠과 함께, 생성물 및 반응물의 희석을 위하여 약산화제로서 CO_2를 탄화수소 반응물에 첨가하면 촉매에서 탄소 잔여물, 예컨대 소정량의 코크스가 CO_2에 의해 제거되는 것을 도울 수 있다.

여기서, 반응물 함유 기체와 촉매의 접촉시간(W/F)은 반응물, 운반 가스(질소) 및 CO_2 기체의 유속의 총합에 대한 촉매의 중량으로 나타낸다.

이상과 같이 형성되는 본 발명에 따른 촉매는 다수의 용도를 가질 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 탈수소화 반응뿐만 아니라 각종 반응, 예컨대 탈수, 수소첨가 황화, 수소첨가 탈질소화, 탈황화, 수소첨가 탈황화, 탈수소 할로겐화, 개질, 수증기 개질, 분해, 수소첨가 분해, 수소화, 이성질체화, 불균등화, 옥시염소화, 탄화수소 또는 다른 유기 화합물의 탈수소 고리화, 산화 및/또는 환원 반응, 클라우스 반응, 내연 기관으로부터 배기 가스의 처리, 탈금속화, 메탄화 또는 이동 변환을 촉매화시키는 데 적합할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의하여 보다 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되거나 제한되지 않음은 물론이다.

<실시예 1>

본 실시예에서는 산-염기의 이 관능성을 가지는 이원계 TiO_2-ZrO_2 복합 금속 산화물 촉매를 제조하였다. 각각 동일 몰의 염을 사용하여 TiO_2-ZrO_2 촉매를 제조하였다. 질산 지르코늄의 균질 수성 용액을 실온에서 제조하였다. 산에서 분해되며, 그 첨가 전에 얼음 욕조에서 냉각시킨 염화 티타늄염 용액을 상기 질산 지르코늄의 균질 수성 용액에 적당량 첨가하였다. 상기 혼합 염 용액을 수성 암모니아 용액을 일정한 간격으로 사용하여 침전시키고, 정적 수열 처리를 100℃에서 24시간

동안 실시한 후, 머플노(muffle furnace)를 이용하여 대기압 하 650℃에서 6 시간 동안 소성처리 하였다. 50% TiO_2-ZrO_2 촉매의 표면적은 129 ㎡/g이었다. 이는 동일한 조건에서 제조된 순수 TiO_2의 표면적보다 8배 이상인 것이며, 순수 ZrO_2보다 5배 이상인 것이다.

상기 소성처리된 약 1.0g의 촉매를 석영면(quartz wool)이 구비된 스테인레스 스틸의 마이크로 반응기에 적재하였다. 반응은 특정 반응 조건 하에서 수행되었다. 반응온도를 얻기 위해 질소 가스를 사용하였고, 상기 반응온도에서 약 0.5 내지 1.0 시간 동안 전처리 하였다. 이후, 반응물을 상기 반응기에 CO_2와 함께 주입하였다. CO_2를 흘려주기 전에 질소의 흐름을 정지시켰다.

표 1은 순수한 ZrO_2, TiO_2 및 50% TiO_2-ZrO_2 복합 산화물 촉매의 촉매 활성을 나타낸 것이다.

[표 1]

촉매	TiO_2		ZrO_2		TiO_2-ZrO_2	
TOS(Time of Stream) 시간	EB (농도,%)	SM (선택도,%)	EB (농도,%)	SM (선택도,%)	EB (농도,%)	SM (선택도,%)
1	27.6	98.9	27.5	98.9	39.7	88.7
2	34.2	98.8	25.9	98.8	42.7	86.9
3	28.8	98.6	26.9	98.9	52.2	98.5
4	27.5	98.9	21.8	98.2	52.1	98.9
5	25.0	98.8	21.0	99.5	51.2	98.8
6	25.0	99.2	18.8	98.4	50.7	98.2
7	24.8	98.8	17.8	98.3	50.3	98.8
8	22.7	98.2	17.2	98.3	48.6	98.8
9	20.8	99.0	16.8	98.2	47.7	98.7
10	20.0	98.5	16.1	98.1	47.6	98.7

EB = 에틸벤젠, SM = 스타이렌 모노머

반응조건: 온도 = 600℃, 압력 = 1 기압, CO_2/EB = 5.1 (몰비), 접촉시간(W/F) = 16.73 $g_{촉매}$ h/mole

<실시예 2>

25% MnO_2-ZrO_2 이원계 복합 금속 산화물 촉매를 제조하였다. MnO_2-ZrO_2 복합 산화물 촉매를 공침법에 의해 제조하였다. 여기서, 질산 지르코늄 및 질산 망간을 전구체로 하고 수성 암모니아 용액을 수소화제로 사용하였다. 각 전구체 0.1 M 복합 수성 용액을 실온에서 교반하였다. 균질 용액을 얻은 후, 수성 암모니아 용액을 적량 첨가하여 상기 용액의 Ph가 9가 되게 하였다. 이를 100℃에서 24 시간 동안 수열처리(hydrothermal) 하였다. 그 생성된 침전물을 감압 여과하고, 이를 물로 완전히 세척한 후, 120℃에서 12 시간 동안 오븐에서 건조하였고, 최종적으로 머플로 내 550℃에서 6 시간 동안 소성처리 하였다. 25% MnO_2-ZrO_2 이원계 복합 금속 산화물 촉매의 촉매 활성을 위에서 살펴 본 바와 같이 CO_2를 이용한 공정을 사용하였다. 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 있어서 CO_2 사용 상의 이점은 본 실시예에 나타나 있다.

[표 2]

활성	CO_2 사용		N_2 사용	
TOS 시간	EB(종도,%)	SM(선택도,%)	EB(농도,%)	SM(선택도,%)
1	30.21	98.68	33.72	95.46

2	45.38	98.29	53.33	99.04
3	53.82	98.85	53.41	98.71
4	51.06	99.12	46.50	99.18
5	48.61	98.79	44.28	99.14
6	46.88	98.96	45.67	99.17
7	44.21	99.38	38.94	98.92
8	43.29	98.81	37.94	98.21
9	40.80	98.08	37.33	98.93
10	39.25	97.88	36.53	98.80

EB = 에틸벤젠, SM = 스타이렌 모노머

반응조건: 온도 = 550℃, 압력 = 1 기압, CO_2 또는 N_2 /EB = 5.1 (몰비), 접촉시간(W/F) = 16.73 $g_{촉매}$ h/mole

<실시예 3>

K_2O 촉진제 및 CO_2가 미치는 영향을 확인하기 위해 60% TiO_2-ZrO_2 촉매 및 3% K_2O-60% TiO_2-ZrO_2 촉매를 제조하여 그 촉매활성을 관찰하였다. 60% TiO_2-ZrO_2의 제조과정은 실시예 1과 유사하다. 3 중량%의 K_2O를 수성 탄산 칼륨 용액을 이용한 담지법(incipient wetness method)에 의해 소성처리된 60% TiO_2-ZrO_2 복합 산화물 촉매의 표면에 침착시켰다. 이후 증발건조한 다음, 600℃에서 6 시간 동안 소성처리 하였다. 그 얻어진 활성 데이터를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

촉매	TiO_2-ZrO_2		K_2O-TiO_2-ZrO_2	
TOS 시간	EB(농도,%)	SM(선택도,%)	EB(농도,%)	SM(선택도,%)
1	63.68	94.86	59.74	98.32
2	72.71	94.53	62.89	98.46
3	73.13	95.82	65.22	99.28
4	66.90	96.01	65.19	99.32
5	62.59	97.22	65.03	99.38
6	63.92	96.60	64.71	99.44
7	61.12	96.05	64.39	99.41
8	58.80	96.94	64.11	99.32
9	55.32	95.46	63.86	99.61
10	53.09	95.63	63.28	99.27

EB = 에틸벤젠, SM = 스타이렌 모노머

반응조건: 온도 = 600℃, 압력 = 1 기압, CO_2 또는 K_2O /EB = 5.1 (몰비), 접촉시간(W/F) = 16.73 $g_{촉매}$ h/mole

<실시예 4>

본 실시예에서는 K_2O-MnO_2-TiO_2-ZrO_2 촉매를 제조하고, CO_2 존재 하에서 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 산화성 탈수소화 반응의 우수한 촉매 활성을 관찰하였다. MnO_2(10 몰%), TiO_2(40 몰%), ZiO_2(50 몰%) 및 4 중량%의 K_2O를 포함한 K_2O-MnO_2-TiO_2-ZrO_2 촉매를 상기 삼원계 복합 산화물 표면에 침착시켰다. 망간 및 지르코늄의 전구체 질산염의 수성 균질 복합 용액을 실온에서 기계적으로 교반시켜 얻었다. 무수 염화 티타늄을 상기 망간 및 지르코늄의 복합 용액에

첨가하기 전에 빙냉 조건에서 질산으로 분해시켰다. 상기 분해된 염화 티타늄을 일정한 기계적 교반조건 하에서 급속히 첨가한 다음, 그 끓는점 온도에서 가수분해 및 정적 수열반응 처리를 하였다. 상기 복합 수산화 침전물을 감압여과하여 분리하고 탈이온수로 완전히 세척하여, 염화물 및 질산 이온을 완전히 제거하였다. 그 얻어진 복합 수산화 침전물을 120℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 최종적으로 상기 건조된 복합 수산화물을 650℃에서 6 시간 동안 소성처리 하였다.

CO_2 존재하에서 스타이렌 전환을 위한 에틸벤젠의 탈수소화 반응은 이전 실시예에서 기술한 바와 같이 600℃에서 10 시간 동안 수행하였다. 그 반응조건은 대기압 하에서 에틸벤젠의 유속이 3 ㎖/h, 및 CO_2의 유속이 30 ㎖/h으로 하였다. 그 결과를 표 4에 정리하였다.

[표 4]

TOS 시간	EB(농도,%)	SM(수율,%)	SM(선택도,%)
1	73.21	71.82	98.10
2	76.21	73.71	96.98
3	78.77	77.38	98.24
4	80.64	79.13	98.13
5	78.57	77.96	99.22
6	73.63	72.38	98.30
7	69.36	67.95	97.97
8	67.68	65.77	97.18
9	65.44	64.21	98.12
10	64.70	62.43	96.49

EB = 에틸벤젠, SM = 스타이렌 모노머

반응조건: 온도 = 600℃, 압력 = 1 기압, CO_2 또는 N_2 /EB = 5.1 (몰비), 접촉시간(W/F) = 16.73 $g_{촉매}$ h/mole

발명의 효과

이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명에 따르면 촉매의 수명이 증가되며, 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 있어서 증기의 사용을 배제할 수 있고, CO_2를 반응에 사용함으로써 환경 친화적이며 경제적으로 무해한 공정에 의해 스타이렌 모노머를 고수율 및 고선택도로 얻을 수 있다.