(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0090437
(43) 공개일자 2021년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/42 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/42 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0003722
(22) 출원일자 2020년01월10일
심사청구일자 2020년01월10일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
조창범
서울특별시 중구 서소문로9길 28 (순화동, 덕수궁롯데캐슬) 201동 1003호
박상언
인천광역시 남구 매소홀로 340 (학익동, 학익풍림아이원아파트) 풍림아이원 115동 1402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

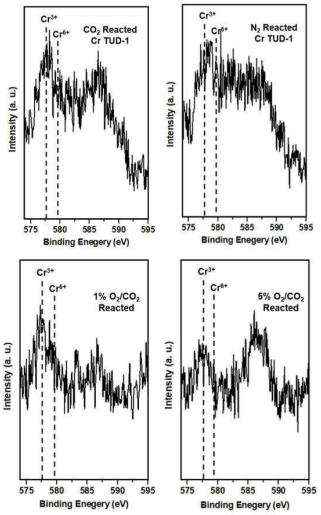
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **에테인 탈수소화 반응에서 촉매 비활성화 방지를 위해 이산화탄소 및 산소 기체를 사용하는 에틸렌 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에테인 탈수소화 반응에서 촉매 비활성화 방지를 위해 이산화탄소 및 산소 기체를 사용하는 에틸렌 제조방법에 관한 것으로, 상기 제조방법을 통해 에틸렌을 제조하기 위해 에테인을 탈수소시키는 반응에서, 크롬의 산화수 변화 및 크롬 산화물의 소결에 의한 촉매의 비활성화를 방지하고 탄소 침적을 방지할 수 있으며, 에틸렌의 수율을 높일 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C07C 2523/26 (2013.01)
(72) 발명자
누만
인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 124-12 (용현동)
김태호
인천광역시 미추홀구 한나루로463번길 102 (용현동) 엘림 306호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	ERND: 2019M1A2A6071804 NTIS: 1711093844
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초 . 원천기술 개발사업
연구과제명	[Ezbaro] 이산화탄소를 탈수소제로 활용한 저급올레핀(C2=/C3=)화 촉매기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2019.04.15 ~ 2020.02.14

명 세 서

청구범위

청구항 1

에테인(ethane), 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체를 크롬 산화물 촉매층에 통과시키는 단계를 포함하는, 에테인으로부터 에틸렌(ethylene)을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기체는 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 3.0 내지 18.0%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계는 반응압력이 0.1 내지 5 atm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계는 반응시간이 10분 내지 10시간인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계는 반응온도가 500 내지 800℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 크롬 산화물 촉매층은 10 내지 500 mg인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기체의 총 유량은 0.1 내지 10.0 mL/min인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

크롬 산화물이 소결됨에 의한 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

탄소 침적에 의한 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

에틸렌의 수율이 28.5 내지 33.2%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항의 방법으로 제조되는 에틸렌.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에테인 탈수소화 반응에서 촉매 비활성화 방지를 위해 이산화탄소 및 산소 기체를 사용하는 에틸렌 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 에틸렌(ethylene)은 화학 산업에서 기초로 사용되는 원료로서, 폴리에틸렌을 포함한 다양한 화학물질을 제조하기 위해 활용될 수 있는 출발 물질이므로 화학 산업에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 대부분의 에틸렌은 높은 온도에서 나프타 크래킹을 통해 제조되는데, 이는 고비용의 복잡한 과정을 거쳐야 하고 에너지를 많이 소비하며 부산물로 코크(탄소덩어리)가 상당량 생성되므로 환경적, 경제적으로 큰 문제가 된다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해, 다양한 연구가 진행되었으며 그 중 대표적인 방안으로 에테인(ethane)을 탈수소화시켜 에틸렌으로 전환시키는 방법이 알려져 있다. 특히 에테인은 천연가스 및 셰일가스에 많이 포함된 물질로서, 가격이 저렴하고 수급이 안정적인 장점이 있다. 하지만 에테인을 에틸렌으로 전환시키는 방법은 화학반응상의 활성화 에너지가 높기 때문에 고온 조건을 필요로 한다. 이로 인해 반응속도를 증진시켜줄 수 있는 효율적인 촉매를 제조하려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

[0005] 한편, 촉매란 반응과정에서 소모되지 않으면서 반응속도를 변화시키는 물질을 의미한다. 일반적으로 촉매는 활성화 에너지를 낮추는 역할을 하므로, 낮은 온도에서 반응이 빠르게 진행되도록 한다. 이에 따라 반응에 필요한 에너지가 줄어들기 때문에, 촉매는 화학 분야에서 경제적, 환경적 측면에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

[0006] 하지만 촉매가 반응과정에서 소모되지 않는다고 하여도 계속 사용할 수 있지는 않은데, 여러 요인에 의해 촉매의 활성도가 떨어지게 되면 결국 촉매는 반응에 참여할 수 없게 되기 때문이다. 이를 촉매의 “비활성화” 라고 하며, 에테인 탈수소화 반응의 경우는 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되기 때문에 이를 방지하는 것이 중요하다.

[0007] 에테인 탈수소화 반응에서 반응에 참여하는 크롬의 산화 수는 +6인데 반응이 진행되면 크롬의 산화수가 +3으로 변하게 되고, 또한 높은 온도로 인해 크롬 산화물에서 소결이 일어나 입자 크기가 커진다. 환원에 의한 크롬의 산화수 변화 및 소결에 의한 크롬 입자의 비표면적 감소로 인하여 크롬 산화물 촉매는 빠르게 비활성화된다. 이를 방지하기 위해 이산화탄소를 약한 산화제로 활용하지만, 이산화탄소는 산화능력이 낮기 때문에, 반응 과정에서 일어나는 촉매 비활성화를 효과적으로 방지할 수 없다는 문제가 있다.

[0008] 일본 공개특허 P3429722는 다이아몬드를 담체로 하는 에탄의 탈수소 촉매 및 그 촉매를 이용한 에틸렌 제조방법에 관한 발명인데, 이산화탄소 존재 하에서 다이아몬드에 담지한 Cr_2O_3 촉매를 사용하여 에테인을 탈수소화시켜 에틸렌을 제조하는 방법을 개시할뿐, 이산화탄소와 산화력이 높은 다른 기체를 혼합하여 에틸렌을 제조하는 방법을 개시하지 않는다.

[0009] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해, 산화력이 높은 산소를 소량 이산화탄소와 혼합하여 에탄과 함께 넣으면, 소결되어 입자가 커진 크로뮴을 산소가 다시 재분산함으로써, 화학 반응에 참여할 수 있는 표면 Cr^{6+}의 양을 상당히 유지시켜 촉매의 비활성을 막고 에틸렌의 수율을 높일 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 에틸렌을 제조하기 위해 에테인을 탈수소시키는 반응에서, 촉매의 비활성화를 방지하여 에틸렌의 수율을 높이는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조되는 에틸렌을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위해,

[0016] 본 발명의 일 측면은 에테인(ethane), 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체를 크롬 산화물 촉매층에 통과시키는 단계를 포함하는, 에테인으로부터 에틸렌(ethylene)을 제조하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 측면은 상기 방법으로 제조되는 에틸렌을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 제조방법을 통해, 에틸렌을 제조하기 위해 에테인을 탈수소시키는 반응에서, 크롬의 산화수 변화 및 크롬 산화물의 소결에 의한 촉매의 비활성화를 방지하고 탄소 침적을 방지할 수 있으며, 에틸렌의 수율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)을 사용하여 크롬 산화물을 담지하는 물질인 Cr-TUD-1의 다공성을 확인하는 사진 및 N_2 adsorption-desorption isotherm 장치를 사용하여 질소의 상대압력에 따른 질소 흡착량을 나타낸 그래프이다.

도 2는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 수행하여 Cr-TUD-1에서 크롬의 산화수에 따른 존재비율을 나타내는 그래프이다.

도 3은 UV Spectroscopy를 수행하여 Cr-TUD-1에서 크롬의 산화수에 따른 존재비율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 Raman spectroscopy를 수행하여 Cr-TUD-1에서 크롬의 산화수에 따른 존재비율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 기체조건별 에테인의 탈수소화 반응 후에 채취한 Cr-TUD-1에 대해, X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 수행하여 크롬 산화수 변화를 확인한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 기체조건별 에테인의 탈수소화 반응 후에 채취한 Cr-TUD-1의 소결 여부를 확인하기 위해, X-ray Diffraction(XRD) 분석을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 Cr_2O_3 나노입자에 대해 Temperature programmed Oxidation(TPO)를 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 에테인의 탈수소화 반응을 2일 동안 진행한 후에 채취한 Cr-TUD-1의 탄소 침적 정도를 확인하기 위해, Raman Spectroscopy을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 에테인의 탈수소화 반응을 2일 동안 진행한 후에 채취한 Cr-TUD-1을 650℃에서 이산화탄소와 반응시키고, 탄소 침적 정도를 확인하기 위해 Raman Spectroscopy을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명의 일 측면은 에테인(ethane), 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체를 크롬 산화물 촉매층에 통과시키는 단계를 포함하는, 에테인으로부터 에틸렌(ethylene)을 제조하는 방법을 제공한다.

[0027] 상기 에테인, 이산화탄소 및 산소는 시판되는 것을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 크롬 산화물 촉매는 Cr-TUD(Technische Universiteit Delft)-1를 사용할 수 있으나, 에테인 탈수소화 반응에 사용될 수 있는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실험예에서, TUD-1는 다공성이 높아 크롬 산화물을 담지할 수 있고, Cr-TUD-1에서 대부분의 크롬 산화물이 원자 단위로 분산되어있으므로, Cr-TUD-1이 효과적인 크롬 산화물 촉매로 사용될 수 있는 것으로 나타났다(실험예 1, 도 1 내지 도 4 참조).

[0031] 상기 기체는 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 3.0 내지 18.0%, 3.5% 내지 14.0%, 4.0% 내지 10.0% 또는 4.5 내지 6.0%일 수 있으나, 이는 예시일 뿐 이에 한정되지 않는다.

[0032]

[0033] 본 발명의 실험예에서, 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여 산소가 차지하는 비율이 5.0%인 기체 하에서 에테인 탈수소화 반응이 진행되는 경우, 상기 비율이 1.0% 또는 20.0%인 경우와 질소 또는 이산화탄소 기체 하에서 반응이 진행되는 경우보다 에틸렌 수율이 높은 것으로 나타났다(실험예 2 및 표 1 내지 표 7 참조).

[0034] 또한, 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여 산소가 차지하는 비율이 5.0%인 기체 하에서 에테인 탈수소화 반응이 진행되는 경우, 산화수가 +6에서 +3으로 변화하지 않는 크롬의 비율이 다른 경우보다 높았으며, 크롬 산화물의 소결이 방지되는 것으로 나타났다(실험예 3, 실험예 4 및 도 5 내지 도 6 참조).

[0035] 그리고, 소결된 크롬 산화물이 산소에 의해 산화되고 재분산되어 isolated Cr^{6+}로 되돌아가, 촉매가 안정적으로 됨으로써 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높일 수 있는 것으로 나타났다(실험예 5 및 도 7 참조).

[0036] 나아가, 에테인 탈수소화 반응 중 Cr-TUD-1에서 탄소 침적이 일어나 형성된 코크가 이산화탄소와 반응하여 CO로 전환되어(reverse Boudouard 반응: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$), 탄소 침적이 저해됨으로써 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높일 수 있는 것으로 나타났다(실험예 6, 도 8 및 도 9 참조).

[0038] 상기 단계는 반응압력이 0.1 내지 5 atm, 0.3 내지 3 atm, 0.6 내지 2.0 atm 또는 0.8 내지 1.3 atm일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0039] 상기 단계는 반응시간이 10분 내지 10시간, 30분 내지 9시간 또는 1시간 내지 8시간일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0040] 상기 단계는 반응온도가 500 내지 800℃, 550 내지 750℃ 또는 600 내지 730℃일 수 있으나, 이에 한정되지 않

는다.

[0041] 상기 크롬 산화물 촉매층은 10 내지 500 mg, 80 내지 350 mg 또는 150 내지 280 mg일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 상기 기체의 총 유량은 0.1 내지 10.0 mL/min, 1.5 내지 8.0 mL/min 또는 3.0 내지 6.5 mL/min일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0043] 상기 방법은 탄소 침적에 의한 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지할 수 있다.

[0044] 상기 방법은 크롬 산화물이 소결됨에 의한 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지할 수 있다.

[0045] 상기 방법은 크롬의 산화수가 +6에서 +3으로 변함에 의한 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지할 수 있다.

[0046] 상기 방법은 에틸렌의 수율이 28.5 내지 33.2%, 30.0 내지 33.2% 또는 31.5 내지 33.1%일 수 있으나, 이는 예시일뿐 이에 한정되지 않는다.

[0048] 본 발명의 다른 측면은 상기 방법으로 제조되는 에틸렌을 제공한다.

[0050] 이하, 본 발명을 실시예, 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0051] 단, 후술하는 실시예, 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] **<제조예 1> 크롬 산화물 촉매의 제조**

[0054] 크롬 산화물 촉매로서, 다공성 물질인 TUD(Technische Universiteit Delft)-1에 크롬 산화물이 담지된 Cr-TUD-1을 제조하였는데 구체적인 방법은 하기와 같다.

[0056] 트리에탄올아민(Triethanolamine, TEA) 4.5 mL 및 3차 증류수 1.40 mL를 균일하게 혼합하고, 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 7.5 mL를 적가한 후에 교반한다. 교반액에 0.23M의 질산크롬 수용액 1.44 mL를 첨가하여 교반하고, 테트라메틸암모늄하이드록시드(Tetraethylammonium hydroxide, TEAOH) 6.8 mL를 첨가하여, 165℃에서 하루 동안 반응시킨 후에, 650℃에서 하소시키어 크롬 산화물 촉매인 Cr-TUD-1을 얻었다.

[0058] **<실시예 1> 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체 하에서 에테인 탈수소화를 통한 에틸렌 제조방법.**

[0059] 상기 제조예 1에서 제조한 Cr-TUD-1 200 mg을 특수 제작된 반응기에 넣고, 반응 전 활성화를 위해 고온상태에서 질소를 흘려주었다. 그 후 하기 표 1의 비율에 따른 기체를 반응압력 1 atm, 총 유량 5 mL/min 조건으로 650℃에서 8시간 동안 흘려주었다. 기체가 Cr-TUD-1층을 지나고 나면 에틸렌이 포함된 기체를 얻을 수 있는데, 얻은 기체를 하기 실험예에서 분석하여 에틸렌의 수율을 구하였다.

표 1

[0061]

	P_{ethane}	P_{N2}	P_{CO2}	P_{O2}
1% O_2/CO_2 reacted	0.17	0	0.822	0.008
5% O_2/CO_2 reacted	0.17	0	0.79	0.04
20% O_2/CO_2 reacted	0.17	0	0.664	0.166

[0062] *P_x는 기체 중 X의 부분 압력이고 단위는 atm이다.

[0064] **<비교예 1> 질소 또는 이산화탄소를 포함하는 기체 하에서 에테인 탈수소화를 통한 에틸렌 제조방법.**

[0065] 하기 표 2의 비율에 따른 기체를 흘려준 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌이 포함된 기체를 얻었고, 마찬가지로 얻은 기체를 하기 실험예에서 분석하여 에틸렌의 수율을 구하였다.

표 2

[0067]

	P_{ethane}	P_{N2}	P_{CO2}	P_{O2}
N_2 reacted	0.17	0.83	0	0
CO_2 reacted	0.17	0	0.83	0

[0068] *P_x는 기체 중 X의 부분 압력이고 단위는 atm이다.

[0070] **<실험예 1> 크롬 산화물 촉매인 Cr-TUD-1의 다공성 및 크롬비율 확인**

[0071] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 크롬 산화물 촉매인 Cr-TUD-1의 다공성 및 크롬비율 확인을 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다. TUD-1은 구조적으로 내부에 공간이 많은 다공성 물질로서, 화학적 및 물리적으로 안정하며, 높은 다공성으로 인하여 내부에 촉매로 활용되는 금속을 담지할 수 있는 것으로 알려져있다.

[0073] <Cr-TUD-1의 다공성 확인>

[0074] 아세톤 5 mL에 Cr-TUD-1 10 mg을 첨가한 후에 소니케이터를 사용하여 약 5분 동안 처리함으로써 분산시켰다. 분산액을 피펫을 이용해서 채취하고, 주사전자현미경-Grid에 3 내지 4 방울 떨어뜨렸다. 아세톤이 충분히 마르게 하기 위해, 60℃의 진공 오븐에서 밤새 건조한 후에 주사전자현미경으로 관찰하였다.

[0075] 한편, N_2 adsorption-desorption isotherm은 다공성 물질의 표면적, 기공의 부피 또 기공의 크기 등을 분석하는 기술로서, 시료를 다양한 상대압력의 질소 기체에 노출시킨 후 흡착량 변화를 측정하는데, 통상 질소의 흡착량이 클수록 시료의 기공 부피가 크다는 것을 의미한다. Cr-TUD-1를 진공에 둔 상태에서 300℃로 처리하여 이에 흡착되어 있는 물, 유기물 등을 제거한 후에 상기 분석을 수행하였다.

[0077] <Cr-TUD-1의 크롬비율 확인>

[0078] X-ray photon spectroscopy(XPS)은 표면에 X-ray를 주사하여 물질의 화학식, 화학적상태 또는 산화수 등을 확인하는 분석 방법이다. Cr-TUD-1에 대해 XPS를 수행하였을 때, 576 eV는 Cr^{3+}에 해당하는 피크(peak)이고, 579.4 eV는 Cr^{6+}에 해당하는 피크이며, 피크의 세기가 클수록 해당 산화수(+3 혹은 +6) 상태인 크롬산화물이 많이 존재한다는 것을 의미한다.

[0079] UV Spectroscopy은 Ultraviolet&Visible(UV) 영역의 광선을 물질에 주사하여 흡수하는 광선의 흡광도 혹은 투광도 등을 비교함으로써, 물질이 어떤 형태로 결합을 이루고 있는지 알 수 있는 분석 방법이다. Cr-TUD-1에 대해 UV Spectroscopy을 수행하였을 때, 268nm 및 370 nm 영역의 UV band는 "O^{2-} → Cr^{6+}"의 charge transfer, 즉 Cr^{6+}를 나타내는 부분이고, 460nm 및 600nm 영역의 UV band는 octahedral구조를 갖는 Cr_2O_3 또는 CrO_x 내부에 있는 Cr^{3+}를 나타내는 부분이다.

[0080] Raman Spectroscopy은 특정 분자에 레이저를 주사하였을 때, 전자의 에너지준위 차이만큼 에너지를 흡수하는 것

을 통해 분자의 종류를 알아내는 분석 방법이다. Cr-TUD-1에 대해 Raman Spectroscopy을 수행하였을 때, 895cm^{-1} 영역의 피크는 원자 단위로 분산된 크롬에 해당한다.

[0082] 주사전자현미경으로 관찰할 때 내부 기공이 다수 보이고, N_2 adsorption-desorption isotherm 분석 시에 질소의 흡착량이 크므로, Cr-TUD-1는 다공성이 높은 것으로 나타났다(도 1 참조).

[0083] XPS 분석 시에 Cr^{6+}에 해당하는 579.4 eV 영역의 피크가 높고, UV Spectroscopy 분석 시에 Cr^{6+}를 나타내는 268nm 및 370 nm 영역의 UV band의 강도가 높으므로, Cr-TUD-1은 대부분의 크롬이 +6의 산화수를 가지고 있는 것으로 나타났으며, Raman Spectroscopy 분석 시에는 원자단위로 분산된 크롬에 해당하는 895 cm^{-1}의 피크가 나타났다(도 2 내지 도 4 참조).

[0084] 상기 결과는 TUD-1이 크롬 산화물을 담지할 수 있고, Cr-TUD-1에서 대부분의 크롬 산화물이 원자 단위로 분산되어있음을 나타내고, 이를 통해 본 발명의 제조방법에서 Cr-TUD-1이 효과적인 크롬 산화물 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0086] **<실험예 2> 에틸렌 수율 확인**

[0087] 본 발명에 따른 제조방법에 따라 얻어진 에틸렌의 수율을 확인하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 표 3 내지 표 6에 나타내었다.

[0089] 실시예 1 및 비교예 1의 기체가 Cr-TUD-1층을 지난 후에 나온 기체를, 일부 포집하여 기체크로마토그래피 기기(Aceme 6000 Series)로 흘려보내었다. 기체크로마토그래피 기기에는 HP-Plot Q 컬럼이 장착되어있으므로 에테인, 에틸렌, 메테인 등의 기체를 분리하여 분석할 수 있다. 기체크로마토그래피 분석결과를 통해 에틸렌의 수율을 구하였으며, 자세한 방법은 다음과 같다

[0090] 에틸렌의 수율은 에테인의 전환율과 에틸렌 선택도의 곱으로서, 에테인 총량에서 에틸렌으로 전환된 비율이다. 여기서, 에테인의 전환율은 초기에 흘려준 에테인 양 대비 감소한 에테인 양의 비율로서, 에테인 총량 중에서 에틸렌 또는 다른 물질로 전환된 비율이다. 또한, 에틸렌 선택도는 반응에서 에틸렌 또는 다른 물질로 전환된 에테인의 총량 대비 반응으로 얻은 에틸렌의 양의 비율이다.

표 3

[0092]

반응시간(hour)	에틸렌 수율(%)
1	31.4
2	15.2
3	10.1
4	8.9
5	9.0
6	9.0
7	9.0
8	8.9

[0093] 상기 표 3은 비교예 1의 질소 기체 하에서 에테인 탈수소화를 통해 얻은 에틸렌의 수율을 나타낸 것이다.

표 4

[0095]

반응시간(hour)	에틸렌 수율(%)
1	32.6
2	30.4

3	27.8
4	27.0
5	25.9
6	25.4
7	24.8
8	24.2

[0096] 상기 표 4는 비교예 1의 이산화탄소 기체 하에서 에테인 탈수소화를 통해 얻은 에틸렌의 수율을 나타낸 것이다.

표 5

[0098]

반응시간(hour)	에틸렌 수율(%)
1	33.4
2	31.4
3	30.2
4	29.9
5	29.5
6	29.1
7	28.0
8	27.7

[0099] 상기 표 5는 실시예 1의 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 1.0%인 기체 하에서(1% O_2/CO_2 reacted) 에테인 탈수소화를 통해 얻은 에틸렌의 수율을 나타낸 것이다.

표 6

[0101]

반응시간(hour)	에틸렌 수율(%)
1	33.4
2	32.8
3	33.0
4	33.8
5	33.9
6	34.8
7	34.6
8	33.1

[0102] 상기 표 6은 실시예 1의 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 5.0%인 기체 하에서(5% O_2/CO_2 reacted) 에테인 탈수소화를 통해 얻은 에틸렌의 수율을 나타낸 것이다.

표 7

[0104]

반응시간(hour)	에틸렌 수율(%)
1	30.5
2	30.7
3	29.6
4	28.5
5	28.0
6	28.3
7	28.3
8	28.1

[0105] 상기 표 7은 실시예 1의 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 20.0%인 기체 하에서(20% O_2/CO_2 reacted) 에테인 탈수소화를 통해 얻은 에틸렌의 수율을 나타낸 것이다.

[0107] 시간이 지날수록 에틸렌 수율이 감소하였는데, 8시간 후 에틸렌의 수율은 질소 기체 또는 이산화탄소 기체 하에서 반응한 경우보다 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체 하에서 반응한 경우가 더 높았다. 구체적으로, 질소 기체 하에서 반응한 경우는 8.9%, 이산화탄소 기체 하에서 반응한 경우는 24.2%, 산소 기체를 0.008 atm으로 추가한 경우는(1% O_2/CO_2 reacted) 27.7%, 산소 기체를 0.04 atm으로 추가한 경우는(5% O_2/CO_2 reacted) 33.1%, 산소 기체를 0.166 atm으로 추가한 경우는(20% O_2/CO_2 reacted) 28.1%이었다.

[0108] 상기 결과는 질소 기체 또는 이산화탄소 기체에서는 크롬 산화물 촉매의 비활성화를 방지하지 못하여 에테인 탈수소화를 통한 에틸렌 수율이 낮고, 이산화탄소 및 산소 기체를 포함하는 기체의 경우에는 촉매의 비활성화가 방지되어 에틸렌 수율이 높으며, 특히 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여 산소가 차지하는 비율이 5.0%인 기체 하에서 반응이 진행된 경우, 상기 비율이 1% 또는 20%인 경우보다, 에틸렌 수율이 더 높은 것을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법이 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높이는데 효과적임을 알 수 있다.

[0109] 한편, 하기 실험예에서는 기체의 조성에 따른 촉매의 비활성화 여부를 구체적으로 분석하기 위해, 크롬 산화수 변화 측정 및 크롬 산화물 소결여부 확인 실험에 대한 내용을 기재하였다.

[0111] **<실험예 3> 에테인 탈수소화 반응 후 크롬의 산화수 변화 측정**

[0112] 본 발명에 따른 제조방법에서 수행되는 에테인 탈수소화 반응에서 촉매의 비활성화 여부을 확인하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0113] 에테인 탈수소화 반응에서 반응에 참여하는 크롬의 산화 수는 +6인데, 반응이 진행되면 크롬의 산화수가 +6에서 +3로 변하게 되면, 크롬 산화물 촉매는 빠르게 비활성화되어 반응에 참여하지 않게 되고 에틸렌 수율이 감소한다.

[0115] X-ray photon spectroscopy (XPS)은 표면에 X-ray를 주사하여 물질의 화학식, 화학적상태 또는 산화수 등을 확인하는 분석 방법인데, 비교예 1의 질소 기체 또는 이산화탄소 기체 하에서 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XPS를 수행하였고, 실시예 1의 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 1.0% 또는 5.0%인 기체 하에서(1% 또는 5% O_2/CO_2 reacted) 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XPS를 수행하였다.

[0117] 각 기체조건별로 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XPS 분석 결과, 질소 기체 또는 이산화탄소 기체 하에서 반응한 경우 Cr^{3+}에 해당하는 576 eV 영역의 피크가 높게 나타나지만, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체 하에서 반응한 경우는 Cr^{6+}에 해당하는 579.4 eV 영역의 피크가 상대적으로 더 높게 나타났는데, 산소분압이 5.0%인 경우가 산소분압이 1.0%인 경우보다 579.4 eV 영역의 피크가 더 높았다(도 5 참조).

[0119] 상기 결과는 질소 기체 또는 이산화탄소 기체에서는 크롬의 산화수가 +6에서 +3으로 변하여 촉매의 비활성화가 방지되지 못하지만, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체의 경우에는 크롬의 산화수가 +6으로 상대적으로 더 유지되어 촉매의 비활성화가 방지됨을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법이 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높이는데 효과적임을 알 수 있다.

[0121] **<실험예 4> 에테인 탈수소화 반응 후 크롬 산화물의 소결 여부 분석**

[0122] 본 발명에 따른 제조방법에서 수행되는 에테인 탈수소화 반응에서 촉매의 비활성화 여부를 분석하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0123] 에테인 탈수소화 반응에서 고온에 의해 크롬 산화물이 소결되면 입자크기가 커지고, 크롬 입자의 비표면적이 감소하여 촉매가 비활성화되어 반응에 참여하지 않게되고 에틸렌 수율이 감소한다.

[0125] X-ray diffraction(XRD)은 X선을 결정에 부딪히게 하면 X선의 일부는 회절을 일으키고, 회절각 및 강도는 물질 구조상 고유한 것임을 이용하여, 결정성 물질의 구조에 대한 정보를 얻는 분석방법이다. XRD 분석 시에, 결정입자의 크기 및 결정의 형태에 따라 다른 피크가 나타나는데, 결정구조를 갖는 경우는 날카로운 형태의 피크가 나타나고, 결정구조를 갖지 않는 경우는 넓은 형태의 피크가 나타난다. 에테인 탈수소화 반응 후에 크롬 산화물에서 소결이 일어나게 되면, 입자들이 뭉쳐 결정을 이루게 되므로, XRD 분석 시에 날카로운 형태의 피크가 나타나게 된다.

[0126] 이에, 비교예 1의 질소 기체 또는 이산화탄소 기체 하에서 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XRD를 수행하였고, 실시예 1의 이산화탄소 및 산소를 합한 분압에 대하여, 산소가 차지하는 비율이 1.0% 또는 5.0%인 기체 하에서(1% 또는 5% O_2/CO_2 reacted) 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XRD를 수행하였다.

[0128] 각 기체조건별로 에테인 탈수소화 반응 후 Cr-TUD-1에 대해 XRD 분석 결과, 질소 기체 또는 이산화탄소 기체 하에서 반응한 경우 크롬 산화물이 소결되고 결정을 이루어 형성된 Cr_2O_3 나노입자에 해당하는 날카로운 peak가 나타났지만, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체 하에서 반응한 경우는 상기 날카로운 peak가 아니라 넓은 형태의 피크가 관찰되었다(도 6 참조).

[0130] 상기 결과는 질소 기체 또는 이산화탄소 기체에서는 크롬 산화물이 소결되어 촉매의 비활성화가 방지되지 못하지만, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 기체의 경우에는 크롬 산화물이 소결이 방지되어, 촉매의 비활성화가 방지됨을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법이 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높이는데 효과적임을 알 수 있다.

[0132] **<실험예 5> 에테인 탈수소화 반응 후 촉매의 안정성 여부 분석**

[0133] 본 발명에 따른 제조방법에서 수행되는 에테인 탈수소화 반응에서 촉매의 비활성화 여부를 분석하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0134] 에테인 탈수소화 반응에서 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 이산화탄소를 산화제로 활용하지만, 이산화탄소는 산화력이 낮아서 환원 과정에서 일어나는 촉매 비활성화를 방지할 수 없다. 하지만 산화력이 높은 산소를 같이 넣어주면, 산소는 소결되어 입자가 커진 크롬 산화물을 다시 재분산함으로써, 화학 반응에 참여할 수 있는 표면 Cr^{6+}의 양을 상당히 유지시켜 촉매의 비활성을 막을 수 있다.

[0136] TPO(Temperature programmed Oxidation)는 화합물을 가열하여 특정 온도에서 산화가 일어나는 지를 분석하는 방법이다. Cr_2O_3 나노입자에 대해 비활성기체 및 산소의 혼합기체 하에서 400℃ 내지 800℃로 가열하여 TPO 분석을 수행하였다.

[0138] TPO 분석결과, Cr_2O_3 나노입자는 550℃ 내지 800℃에 걸쳐 산소에 의해서 산화되었다(도 7 참조). 상기 결과는 소결된 크롬 산화물이 산소에 의해 산화되고 재분산되어 isolated Cr^{6+}로 되돌아가, 촉매가 안정적으로 되어 촉매의 비활성화가 방지되는 것을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법이 촉매의 비활성화를 방지하고

에틸렌 수율을 높이는데 효과적임을 알 수 있다.

[0140] **<실험예 6> 탄소 침적 감소 분석**

[0141] 본 발명에 따른 제조방법에서 수행되는 에테인 탈수소화 반응에서 촉매의 비활성화 여부를 분석하기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다. 에테인 탈수소화 반응을 통해 에틸렌이 생성되는 과정에서 탄소 침적이 일어나 코크(탄소덩어리)가 생기면, 환경에 악영향을 미치고 촉매가 비활성화되어 반응성이 감소하는 문제가 있다.

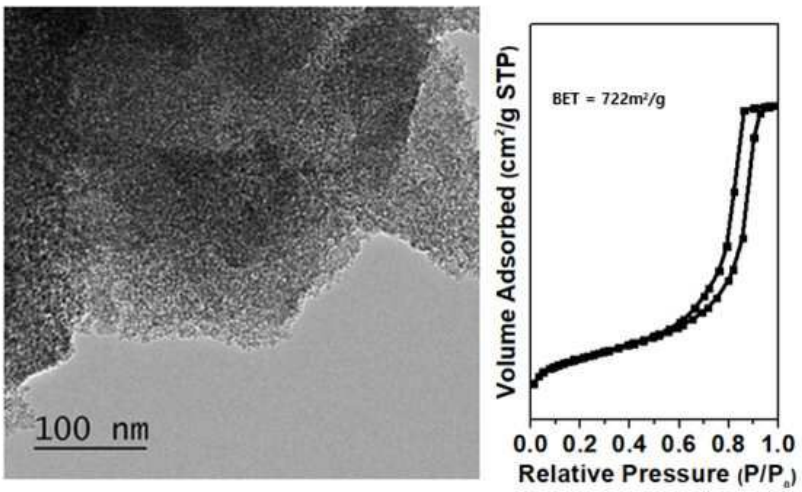
[0143] 에테인의 탈수소화 반응을 2일 동안 진행한 후에 채취한 Cr-TUD-1의 탄소 침적 정도를 확인하기 위해 Raman Spectroscopy을 수행하였고, 이와 별도로 상기 Cr-TUD-1를 650℃에서 이산화탄소와 반응시킨 후에 Raman Spectroscopy을 수행하였다. Raman Spectrum에서 코크에 해당하는 1200 내지 1400 cm^{-1} 및 1600 cm^{-1} 영역의 피크가 나타나는지 여부를 확인하여, 탄소 침적 여부 및 코크 제거 여부를 알 수 있다.

[0145] Raman Spectroscopy 분석 결과, 이산화탄소와 반응시키기 전의 Cr-TUD-1은 코크에 해당하는 1200 내지 1400 cm^{-1} 및 1600 cm^{-1} 영역의 피크가 나타났지만, 이산화탄소와 반응시킨 후의 Cr-TUD-1은 상기 피크의 세기가 감소한 것으로 나타났다(도 8 및 도 9 참조).

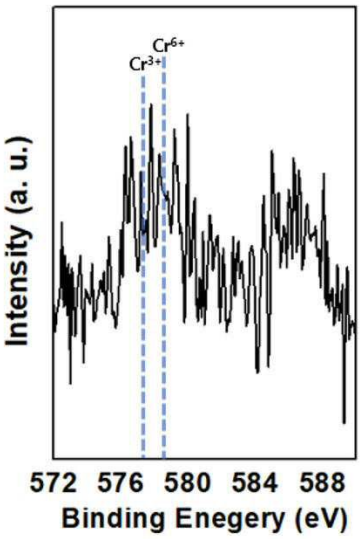
[0146] 상기 결과는 에테인 탈수소화 반응 중 Cr-TUD-1에서 탄소 침적이 일어나 형성된 코크가 이산화탄소와 반응하여 CO로 전환되어(reverse Boudouard 반응: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$), 탄소 침적이 저해됨을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 제조방법이 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화를 방지하고 에틸렌 수율을 높이는데 효과적임을 알 수 있다.

도면

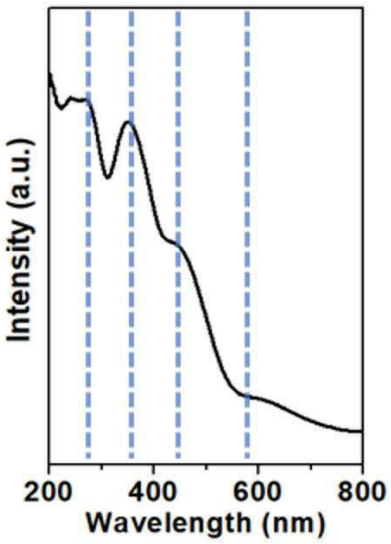
도면1



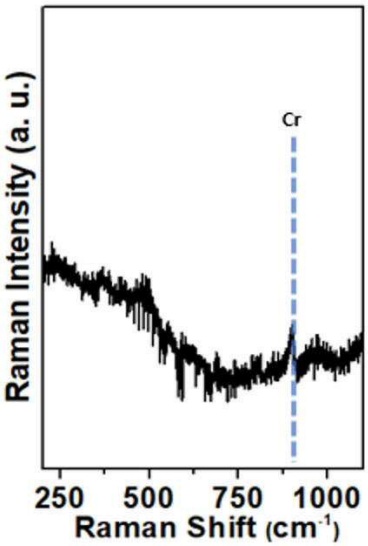
도면2


Cr6+
Cr3+
Intensity (a. u.)
572 576 580 584 588
Binding Enegery (eV)

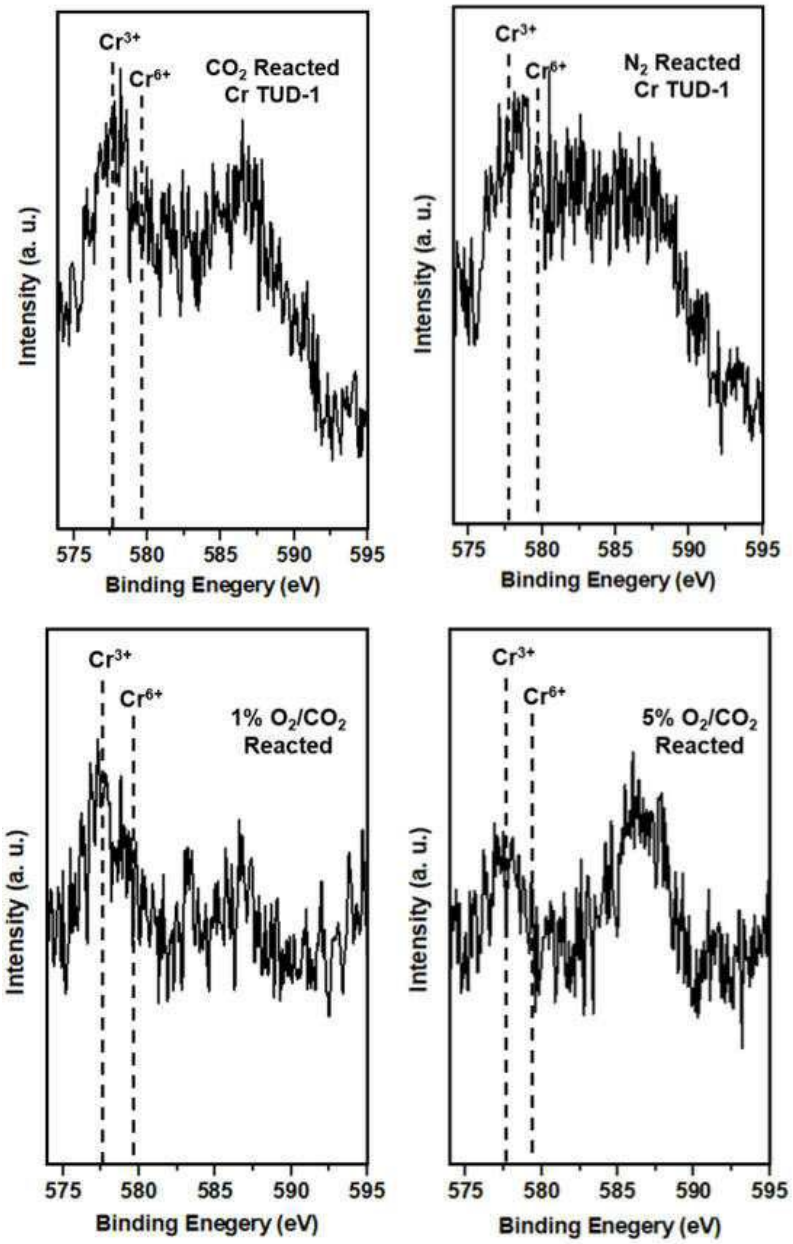
도면3


Intensity (a.u.)
200 400 600 800
Wavelength (nm)

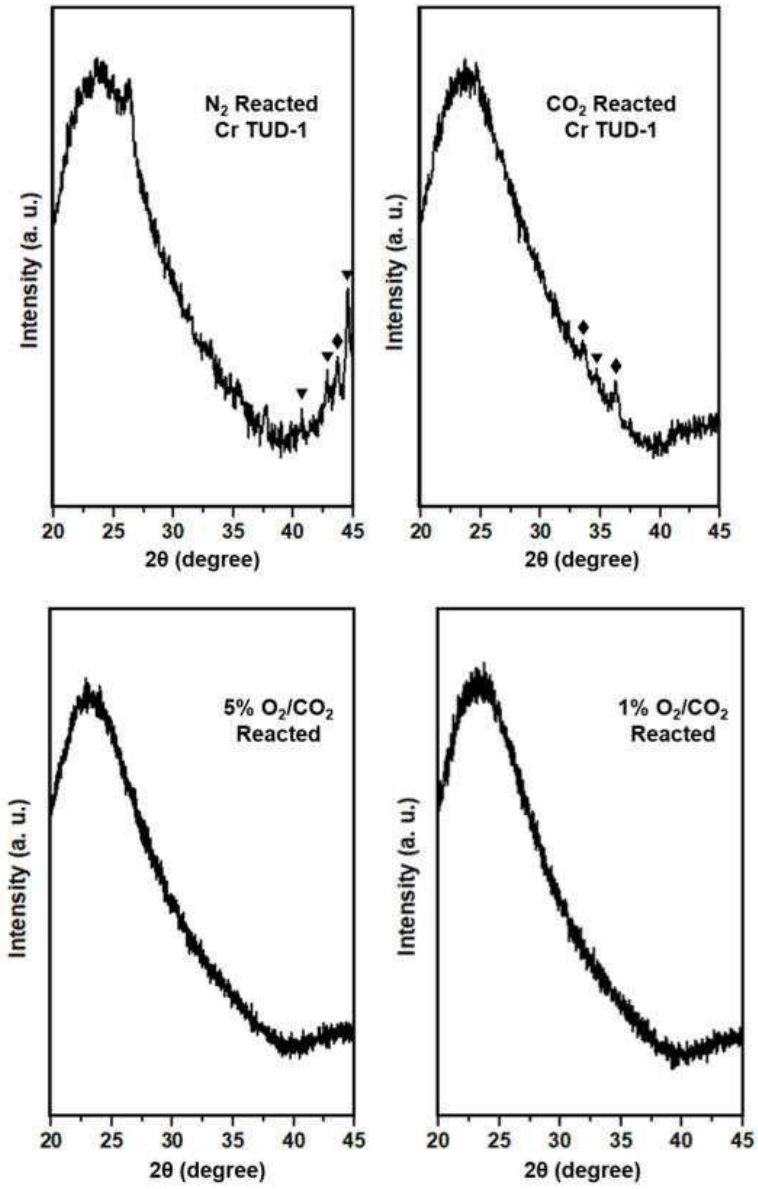
도면4



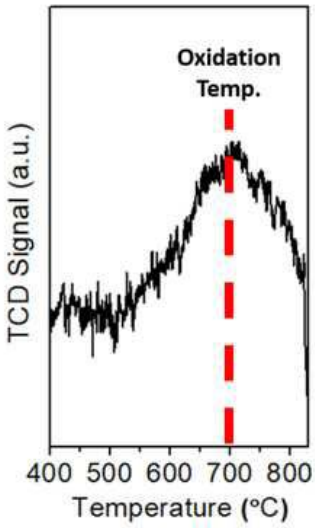
도면5


Cr3+
Cr6+
CO2 Reacted
Cr TUD-1
Intensity (a. u.)
575 580 585 590 595
Binding Enegery (eV)
Cr3+
Cr6+
N2 Reacted
Cr TUD-1
Intensity (a. u.)
575 580 585 590 595
Binding Enegery (eV)
Cr3+
Cr6+
1% O2/CO2
Reacted
Intensity (a. u.)
575 580 585 590 595
Binding Enegery (eV)
Cr3+
Cr6+
5% O2/CO2
Reacted
Intensity (a. u.)
575 580 585 590 595
Binding Enegery (eV)

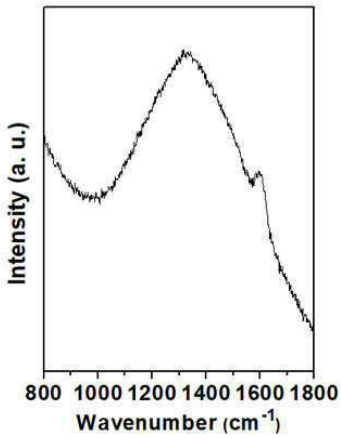
도면6


N2 Reacted
Cr TUD-1
CO2 Reacted
Cr TUD-1
5% O2/CO2
Reacted
1% O2/CO2
Reacted
Intensity (a. u.)
2θ (degree)
20
25
30
35
40
45

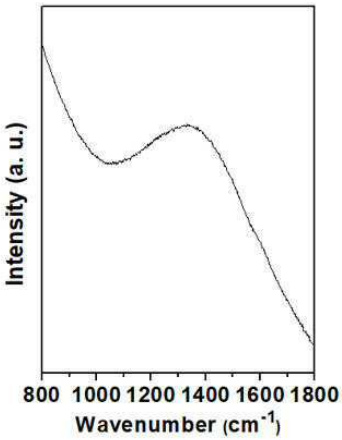
도면7


Oxidation
Temp.
TCD Signal (a.u.)
400 500 600 700 800
Temperature (°C)

도면8


Intensity (a. u.)
800 1000 1200 1400 1600 1800
Wavenumber (cm-1)

도면9


Intensity (a. u.)
800 1000 1200 1400 1600 1800
Wavenumber (cm-1)