(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034410
(43) 공개일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 8/06* (2006.01) *B01J 23/31* (2006.01)
*C07C 11/167* (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01J 8/067* (2013.01)
*B01J 23/31* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0114165
(22) 출원일자 2018년09월21일
심사청구일자 2018년09월21일

(71) 출원인
**인하대학교 산학협력단**
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
**황성원**
서울특별시 서초구 방배로32길 67-10 (방배동, 신한엔시모) 303호
**조셉알버트**
서울특별시 서대문구 충정로6안길 17 (미근동) 301호
(74) 대리인
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 10 항

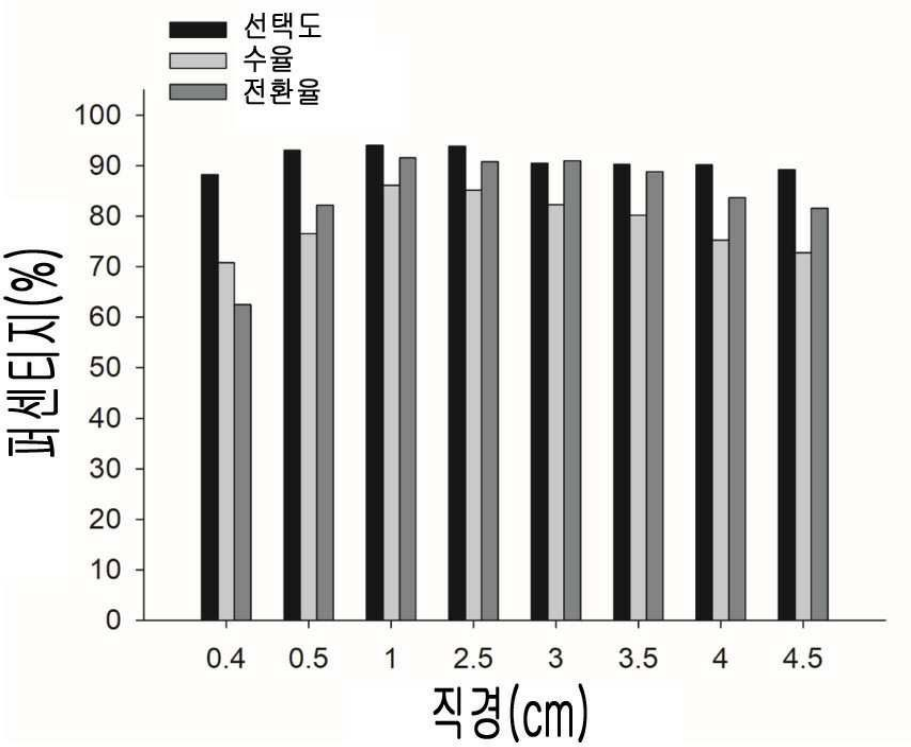
(54) 발명의 명칭 **부타디엔 제조장치 및 부텐으로부터 부타디엔 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명의 목적은 부타디엔의 제조장치, 이의 제조방법, 및 나아가 부타디엔을 제조하는 반응에서 부텐의 전환율과 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm이고, 내부에서 원료물질인 부텐으로부터 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부타디엔이 생성되는 반응이 수행되

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도5



는 관형 반응기를 포함하는 제조장치를 제공하고, 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법을 제공하며, 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응의 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
*C07C 11/167* (2013.01)
*C07C 5/48* (2013.01)
*B01J 2208/065* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 57343-1
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 서울대학교
연구사업명 그린카 등 수송시스템산업핵심기술개발사업(조선)
연구과제명 해양플랜트 공정 설계 검증을 위해 설계 데이터 상호 응답이 가능한 해저-해상 통합 기본 모델 개발(3차년도)
기 여 율 50/100
주관기관 한국산업기술평가관리원
연구기간 2017.12.01 ~ 2018.09.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 57541-1
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 서울대학교
연구사업명 엔지니어링전문인력양성사업
연구과제명 인공지능을 결합하여 육상 및 해상공정의 운전 효율화 증대를 위한 기술의 개발
기 여 율 50/100
주관기관 한국산업기술진흥원
연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

내부 직경이 1 cm 내지 3 cm이고, 내부에서 원료물질인 부텐으로부터 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부타디엔이 생성되는 반응이 수행되는 관형 반응기,

상기 관형 반응기 내로 원료물질을 주입하는 원료물질 도입부,

상기 관형 반응기로부터 생성물을 배출하는 생성물질 배출부, 및

상기 관형 반응기 내의 온도 구배를 조절하기 위하여 상기 관형 반응기 주변부에 배치되고, 냉매로 용융 천일염을 사용하는 냉각부를 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 관형 반응기는 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고정상 반응기는 몰리브덴-비스무트(Mo-Bi) 혼합물 촉매로 충진되는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 부타디엔 제조장치는 서로 병렬로 연결된 복수의 관형 반응기를 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 관형 반응기의 길이는 0.2 m 내지 1 m인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치.

### 청구항 6

내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 방법은 촉매로 몰리브덴-비스무트(Mo-Bi) 혼합물 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 냉매는 반응기 내의 부텐 흐름과 동일한 방향으로 흐르는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응의 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도는 각각 90 % 이상인 것을 특징으로 하는 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 산화성 탈수소화반응을 이용하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하기 위한 제조장치, 이의 제조방법 및 부타디엔 생성 반응에서 부텐의 전환율과 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 오늘날 세계에서 플라스틱 및 고무는 광범위하게 사용되고 있다. 이 플라스틱 및 고무는, 일반적으로 석유에서 생산되는 단량체들의 중합으로부터 제조된다. 이들 단량체는, 큰 분자로부터 개질 가능한 작은 분자로의 분해에 의해 생산된다. 그 후, 단량체들을 반응시켜 단량체들의 사슬을 포함하는 보다 큰 분자를 생성한다. 이러한 단량체의 주요한 예로는 에틸렌 및 프로필렌을 포함한 경질 올레핀이 있으며, 이들은 석유화학 산업에서 전세계 수요의 큰 부분을 차지하고 있다. 경질 올레핀 및 기타 단량체들은 중합, 올리고머화, 알킬화 및 그 밖의 널리 공지된 화학 반응을 통한, 수많은 화학 제품의 제조에서 사용된다. 따라서, 석유 화학 산업에서는 다량의 경질 올레핀 재료를 경제적인 방식으로 생산하는 것을 중점으로 두고 있다. 이들 단량체는 현대의 석유화학 및 화학 산업에 있어서 필수 구성 요소이다. 현대의 정유 공정에서 이들 단량체의 주요 원천은 석유 공급물의 증기 분해이다.

[0005] 또 다른 중요한 단량체는 1,3-부타디엔이다. 부타디엔은 다양한 합성 고무 및 중합체의 제조뿐만 아니라, 다른 중합체 제조용 전구체 화학물질의 제조를 위한 기본적인 화학 성분이다. 예로는 폴리부타디엔 고무(PBR)와 같은 단독중합 생성물, 또는 스티렌 및 아크릴로니트릴과 같은 다른 단량체와의 공중합 부타디엔이 있다. 부타디엔은 또한 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌과 같은 수지의 제조에서도 사용된다.

[0007] 부타디엔은 포화 탄화수소의 열 크래킹 (스팀크래킹)에 의해 제조될 수 있으며, 전형적으로 원료로서 나프타로부터 진행된다. 나프타의 스팀크래킹은 메탄, 에탄, 에텐, 아세틸렌, 프로판, 프로펜, 프로핀, 알렌, 부탄, 부텐, 1,3-부타디엔 및 1,2-부타디엔, 부틴, 메틸알렌, 및 C5 및 고급 탄화수소의 탄화수소 혼합물을 제공한다.

[0009] 부타디엔은 또한 n-부텐 (1-부텐 및/또는 2-부텐)의 산화성 탈수소화에 의해 수득될 수 있다. n-부텐의 부타디엔으로의 산화성 탈수소화 (옥시탈수소화, ODH)에 이용되는 유입 가스는 n-부텐을 포함하는 임의의 바람직한 혼합물일 수 있다. 예를 들어, n-부텐 (1-부텐 및/또는 2-부텐)을 주요 구성성분으로서 포함하며 부타디엔 및 이소부텐을 제거함으로써 나프타 크래커로부터의 C4 분획으로부터 수득되었던 분획을 사용하는 것이 가능하다. 추가로, 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐 또는 그의 혼합물을 포함하며 에틸렌의 이량체화에 의해 수득되었던

가스 혼합물을 유입 가스로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 추가로, 사용되는 유입 가스는 n-부텐을 포함하며 촉매 유동층 크래킹 (유체 촉매 크래킹, FCC)에 의해 수득되었던 가스 혼합물일 수 있다.

[0011] 부텐의 부타디엔으로의 산화성 탈수소화 방법은 원칙적으로 공지되어 있다.

[0013] US 2012/0130137 A1은, 예를 들어 몰리브덴, 비스무트 및 일반적으로 추가의 금속의 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 이러한 종류의 방법을 기재하고 있다. 산화성 탈수소화를 위한 이러한 촉매의 지속적인 활성을 위해, 촉매의 과도한 환원 및 이에 따른 성능의 손실을 회피하기 위해 가스 분위기에 있어서 임계 최소 수준의 부분 산소 압력이 필요하다. 이러한 이유로, 옥시탈수소화 반응기 (ODH 반응기)에서 화학량론적 산소 유입 또는 완전 산소 전환으로 작업하는 것은 일반적으로 또한 가능하지 않다. US 2012/0130137은, 예를 들어 출발 가스 중 25 부피% 내지 8 부피%의 산소 함량을 기재하고 있다.

[0015] 이러한 촉매 시스템을 위한 산소 과량에 대한 필요성은 통상의 지식이며, 이러한 종류의 촉매가 사용되는 공정 조건에 반영된다. 대표적인 예는 정(Jung) 등에 의한 비교적 최근 연구를 포함한다 (Catal Surv Asia 2009,13, 78-93; DOI 101007/s10563-009-9069-5 및 Applied Catalysis A: General 2007, 317, 244-249; DOI101016/japcata200610021)

[0017] 예를 들어 한국 공개특허 제10-2017-0063608에는 n-부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 방법이 기재되어 있고, 구체적으로는 A) n-부텐을 포함하는 유입 가스 스트림 a를 제공하는 단계, B) n-부텐을 포함하는 유입 가스 스트림 a 및 적어도 산소를 함유하는 가스를 적어도 1개의 산화성 탈수소화 구역에 공급하고, n-부텐을 부타디엔으로 산화성 탈수소화시켜, 부타디엔, 미전환 n-부텐, 수증기, 산소, 저비점탄화수소 및 고비점 2차 성분을 포함하며 탄소 산화물을 갖거나 갖지 않고 불활성 가스를 갖거나 갖지 않는 생성물 가스 스트림 b를 제공하는 단계; Ca) 생성물 가스 스트림 b를 적어도 1개의 냉각 구역에서 냉각 매질과 접촉시킴으로써 냉각시키는 단계로서, 상기 냉각 매질은 적어도 부분적으로 재순환되고, 수성 상 및 유기 상을 갖는 것인 단계, Cb) 고비점 2차 성분이 고갈되었을 수 있는 냉각된 생성물 가스 스트림 b를 적어도 1개의 압축 스테이지에서 압축시켜, 적어도 1개의 수성 응축물 스트림 c1 및 부타디엔, n-부텐, 수증기, 산소 및 저비점 탄화수소를 포함하며 탄소 산화물을 갖거나 갖지 않고 불활성 가스를 갖거나 갖지 않는 1개의 가스 스트림 c2를 제공하는 단계; D) 가스 스트림 c2로부터 가스 스트림 d2로서 산소 및 저비점 탄화수소를 포함하며 탄소 산화물을 갖거나 갖지 않고 불활성 가스를 갖거나 갖지 않는 비응축성 및 저비점 가스 구성성분을, 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C4 탄화수소를 흡수제에 흡수시킴으로써 제거하여, C4 탄화수소가 적재된 흡수제 스트림 및 가스 스트림 d2를 제공한 다음, 적재된 흡수제 스트림으로부터 C4 탄화수소를 탈착시켜, C4 생성물 가스 스트림 d1을 제공하는 단계, E) C4 생성물 스트림 d1을 부타디엔-선택적 용매로의 추출 증류에 의해 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1 및 n-부텐을 포함하는 스트림 e2로 분리하는 단계; F) 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1을 선택적 용매로 본질적으로 이루어진 스트림 f1 및 부타디엔을 포함하는 스트림 f2로 증류시키는 단계를 포함하며, 여기서 스테이지 Cb)는 적어도 2개의 압축 스테이지 Cba) 및 퀜칭 칼럼의 형태로 구성된 적어도 2개의 냉각 스테이지 Cbb)를 포함하고, 냉각 스테이지에서의 냉각은 수성 상 및 유기 상을 갖는 2상 냉각 매질과 직접 접촉시킴으로써 실시되는 것인, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0019] 또한, 한국 공개특허 제10-2013-0046259에는 n-부텐의 산화성 탈수소화 반응을 통한 부타디엔의 증산 방법이 개시되어 있고, 구체적으로는 탄화수소 함유 공급물로부터 올레핀 플랜트를 거쳐 수득된 탄화수소 함유 분획 중 노말 타입 부텐 풍부 스트림(n-butene rich stream)을 올레핀 전환단계에 공급하고, 상기 올레핀 전환단계에서 n-부텐이 에틸렌과 반응하여 프로필렌으로 전환되되, 상기 올레핀 전환 단계의 잔류 스트림인 C4-라피네이트-3은 부타디엔 증산 단계에 이어지고, 상기 부타디엔 증산 단계에서 n-부텐이 1,3-부타디엔으로 전환되어 1,3-부타디엔 증산 혼합물을 수득하고, 수득된 1,3-부타디엔 증산 혼합물은 정제 단계를 거쳐 노말 타입과 이소 타입의 부탄 및 1,3-부타디엔으로 이루어진 혼합물로 수득되어, 상기 올레핀 플랜트로 순환되며, 상기 부타디엔 증산 단계에 몰리브덴(Mo), 비스무스(Bi), 철(Fe), 코발트(Co) 및 세슘(Cs)을 포함한 비스무스-몰리브데이트계 촉매를 사용하되, 상기 비스무스-몰리브데이트계 촉매는 Mo 1-15, Bi 1-10, Fe 1-10, Co 1-10, K 001-15, 및 Cs

001-15의 몰 조성비를 갖는 촉매, 또는 Mo 1-15, Bi 1-10, Fe 1-10, Co 1-10, 및 Cs 001-15의 몰 조성비를 갖는 촉매인 것을 특징으로 하는n-부텐의 산화성 탈수소화 반응을 통한 부타디엔의 증산 방법이 개시되어 있다.

[0021] 나아가, 한국 공개특허 제10-2015-0139428에는 산화성 탈수소화 반응을 통한 부타디엔의 제조방법이 개시되어 있고, 구체적으로는 a) C4 유분, 스팀(steam), 산소(O2) 및 질소(N2)를 포함하는 반응원료 스트림을 촉매가 충진된 반응기 내에 유입시켜 산화성 탈수소화 반응을 진행시키는 단계; b) 상기 반응기로부터 얻어진 부타디엔을 포함하는 C4 혼합물과 가스 생성물(light gas)을 분리하는 단계; 및 c) 상기 부타디엔을 포함하는 C4 혼합물을 정제하는 단계를 포함하고, 상기 b) 단계의 가스 생성물을 제1 분획 스트림과 제2 분획 스트림으로 분리하여 상기 제1 분획 스트림은 반응기 내에 재유입시키고, 제2 분획 스트림은 계 외부로 배출시키는 단계 d)를 더 포함하며, 상기 제1 분획 스트림은 질소 및 이산화탄소 중 어느 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 반응원료 스트림에 포함되는 산소(O2) 및 질소(N2)는 서로 독립적인 순수 가스 형태로 투입되는 것인 산화성 탈수소화 반응을 통한 부타디엔의 제조방법이 개시되어 있다.

[0023] 그러나, 상기 방법들에는 공정 조건 특히 반응기 내부의 온도 구배를 조절하기 위한 냉매의 종류, 반응기의 직경을 조절하여 원료물질인 부텐의 전환율을 향상시키거나, 생성물인 부타디엔의 선택도를 향상시키는 내용은 기재되어 있지 않다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0025] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2012/0130137 A1

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2017-0063608

(특허문헌 0003) 한국 공개특허 제10-2013-0046259

(특허문헌 0004) 한국 공개특허 제10-2015-0139428

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0026] 본 발명의 목적은 부타디엔의 제조장치, 이의 제조방법, 및 나아가 부타디엔을 제조하는 반응에서 부텐의 전환율과 부타디엔의 수율, 선택도를 향상시키는 방법을 제공하는데 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0028] 이를 위하여 본 발명은 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm이고, 내부에서 원료물질인 부텐으로부터 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부타디엔이 생성되는 반응이 수행되는 관형 반응기, 상기 관형 반응기 내로 원료물질을 주입하는 원료물질 도입부, 상기 관형 반응기로부터 생성물을 배출하는 생성물질 배출부, 및 상기 관형 반응기 내의 온도 구배를 조절하기 위하여 상기 관형 반응기 주변부에 배치되고, 냉매로 용융 천일염을 사용하는 냉각부를 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치를 제공하고, 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법을 제공하며, 마지막으로 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응의 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 산화성 탈수소화 반응으로 부텐으로부터 부타디엔을 제조함에 있어서, 원료물질인 부텐의 전환율이 향상되고, 생성물인 부타디엔의 선택도, 수율이 향상되는 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 비교예 1에 따른 반응기 내 온도변화를 보여주는 그래프이고,

도 2는 본 발명의 비교예 2에 따른 반응 중 물질들의 몰비율 변화를 보여주는 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 냉매에 따른 반응기 내 온도를 보여주는 그래프이고,

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 반응기 직경에 따른 반응 효율을 보여주는 그래프이고, 및

도 5는 본 발명의 실시예 3에 따른 반응기 직경에 따른 반응 효율을 보여주는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 부타디엔을 제조하는 장치, 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법, 및 나아가, 부타디엔을 제조하는 반응에 있어서 원료물질인 부텐의 전환율 및 생성물인 부타디엔의 수율, 선택도를 향상시키는 방법을 제공한다.

[0035] 본 발명에서 전환율은 반응 전 해당 물질의 양(A1)과 반응 후 해당 물질의 양(A2)을 고려하여 다음과 같이 계산되었다.

[0036] 전환율(%) = {(A1-A2) / A1} *100

[0038] 본 발명에서 선택도는 생성물들의 총 양을 B라고 하고, 원하는 물질의 생성양을 B1이라고 할 때 다음과 같이 계산되었다.

[0039] 선택도(%) = (B1/B) * 100

[0041] 본 발명에서 수율은 원료물질의 총 양을 C라고 하고, 원하는 물질의 생성양을 B1라고 할 때 다음과 같이 계산되었다.

[0042] 수율(%) = (B1/C) * 100

[0044] 본 발명에서 반응기 직경과 관련하여 달리 정의되지 않는 한 직경은 반응기의 내부 직경을 의미한다.

[0046] 이하 각각을 구체적으로 설명한다.

[0048] 본 발명은 부타디엔의 제조장치를 제공하고, 구체적으로는 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm이고, 내부에서 원료물질인 부텐으로부터 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부타디엔이 생성되는 반응이 수행되는 관형 반응기, 상기 관형 반응기 내로 원료물질을 주입하는 원료물질 도입부, 상기 관형 반응기로부터 생성물을 배출하는 생성물질 배출부, 및 상기 관형 반응기 내의 온도 구배를 조절하기 위하여 상기 관형 반응기 주변부에 배치되고, 냉매로 용융 천일염을 사용하는 냉각부를 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조장치를 제공한다.

[0050] 이하, 본 발명의 부타디엔 제조장치를 각 구성별로 구체적으로 설명한다.

[0052] 본 발명의 부타디엔 제조장치는 원료물질로 부텐을 사용하여 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부타디엔을 제조하는 장치로, 산화성 탈수소화 반응을 통한 부텐으로부터 부타디엔의 합성은 공지의 기술이기 때문에 이에 대한 설명은 생략한다.

[0054] 본 발명의 장치는 이와 같은 반응을 이용하여 부타디엔을 제조하는 장치로, 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 포함한다. 이때 관형 반응기의 내부 직경이 1 cm 미만인 경우 원료물질인 부텐의 전환율이 크게 저하되는 문제가 있을 뿐만 아니라, 원하는 반응의 양을 위하여 많은 관형 반응기가 필요하게 되어 공정 경제상 문제점이 있고, 관형 반응기의 내부 직경이 3 cm를 초과하는 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율과 생성물인 부타디엔의 수율, 선택도가 크게 저하되는 문제점이 있다.

[0056] 본 발명의 장치에 포함되는 관형 반응기는 기존의 부타디엔 제조를 위한 반응기보다 직경이 작다. 한편, 본 발명의 장치에 포함되는 반응기 내에서 이루어지는 반응은 발열이 매우 심한 반응으로 온도조절이 매우 어려운 반응이기 때문에, 이처럼 반응기의 직경을 작게 하는 경우, 온도조절이 더 큰 문제가 될 수 있으며, 이를 해결하기 위하여 반드시 효율적인 냉매의 사용이 필요하다. 이하에서 기재되는 바와 같이, 본 발명의 부타디엔 제조장치는 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 냉매로 용융 천일염을 사용한다.

[0058] 본 발명에 따른 부타디엔 제조장치는 상기 관형 반응기 내로 원료물질을 주입하는 원료물질 도입부와 상기 관형 반응기로부터 생성물을 배출하는 생성물질 배출부를 포함한다.

[0060] 이때 원료물질 도입부는 각 원료물질에 따라 별개로 복수의 도입부가 형성될 수도 있고, 또는 원료물질들이 혼합된 혼합 원료물질이 도입되는 단일의 도입부로 형성될 수도 있다.

[0062] 한편, 상기 생성물질 배출부는 생성물질의 일부를 다시 상기 반응기로 도입하기 위한 재순환부를 더 포함할 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 부타디엔 제조장치는 상기 관형 반응기 내의 온도 구배를 조절하기 위하여 상기 관형 반응기 주변부에 배치되고, 냉매로 용융 천일염을 사용하는 냉각부를 포함한다.

[0066] 본 발명의 관형 반응기 내에서 진행되는 산화성 탈수소화 반응은 발열반응이기 때문에 반응의 효율적인 진행을 위하여 반응기 내의 온도 구배를 조절하는 것은 중요하다. 이를 위하여 본 발명의 제조장치는 상기 관형 반응기 주변부에 배치되는 냉각부를 포함한다.

[0068] 이때 냉각부에 포함되는 냉매로는 용융 천일염을 사용한다. 냉매로 용융 천일염을 사용하는 경우 기존 기술과 같이 물을 냉매로 사용하는 경우보다 부텐의 전환율과 부타디엔의 선택도가 향상되는 장점이 있다.

[0070] 이때 상기 냉각부는 관형 반응기와 일체형으로 형성되어, 예를 들어 쉘-튜브형 반응기로 구성될 수도 있고, 또는 관형 반응기와는 별도 구성으로 형성되어 관형 반응기에 접하도록 배치될 수도 있다.

[0072] 본 발명의 부타디엔 제조장치에 포함되는 관형 반응기는 고정상 반응기일 수 있다. 본 발명의 제조장치 내에

서 수행되는 반응은 촉매에 의하여 반응이 촉진될 수 있고, 이를 위하여 촉매가 반응기 내에 충진될 수 있다.

[0074] 반응기에 충진되는 촉매로는 공지된 다양한 촉매를 사용할 수 있으며, 예를 들어 몰리브덴-비스무트(Mo-Bi) 혼합 촉매를 사용할 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 부타디엔 제조장치는 서로 병렬로 연결된 복수의 관형 반응기를 포함할 수 있다. 본 발명의 제조장치는 제조되는 생성물의 양을 고려하여 복수의 관형 반응기를 서로 병렬로 연결하여 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 제조장치는 원료물질의 전환율과 생성물의 선택도를 향상시키기 위하여 반응기의 직경을 기존의 장치들보다 작게 사용하기 때문에, 생성물의 양을 고려할 때, 복수의 관형 반응기를 병렬로 연결하여 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 부타디엔 제조장치에 포함되는 관형 반응기의 길이는 0.2 m 내지 1 m의 범위인 것이 바람직하다. 관형 반응기의 길이가 0.2 m 미만인 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율이 크게 저하되는 문제점이 있고, 길이가 1 m를 초과하는 경우에는 경제적으로 불리한 문제점이 있다.

[0080] 또한, 본 발명은 산화성 탈수소화반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법을 제공하고, 구체적으로는 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법을 제공한다.

[0082] 이하 본 발명의 제조방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0084] 기존의 산화성 탈수소화반응을 통한 부텐으로부터의 부타디엔 제조공정의 경우, 통상적으로 부텐의 전환율은 약 85 % 수준에서, 부타디엔 선택도는 약 60 % 수준에서 반응이 진행된다. 본 발명의 제조방법은 공정상의 조건을 조절하여 상기 전환율 및 선택도 모두를 90 % 이상으로 향상시킬 수 있는 방법이다.

[0086] 본 발명의 제조방법은 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하여 반응을 수행한다. 이때 상기 관형 반응기의 내부 직경이 1 cm 미만인 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율이 크게 떨어지는 문제점 뿐만 아니라, 원하는 반응의 양을 위하여 많은 관형 반응기가 필요하게 되어 공정 경제상 문제점이 있고, 관형 반응기의 내부 직경이 3 cm를 초과하는 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율과 생성물인 부타디엔의 수율 및 선택도가 크게 저하되는 문제점이 있다.

[0088] 또한, 본 발명의 제조방법은 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용한다. 본 발명의 제조방법은 반응물의 전환율과 생성물의 선택도를 향상시키기 위하여 기존의 반응기보다 상대적으로 작은 직경의 반응기를 사용한다. 한편, 본 발명에서 부타디엔을 제조하기 위하여 사용되는 반응인 산화성 탈수소화 반응은 발열반응이기 때문에, 이와 같이 반응기의 직경을 작게 하는 경우, 반응기 내부의 온도 구배를 조절하는 것이 중요하게 되고, 이를 위하여 본 발명의 제조방법은 냉매로 용융 천일염을 사용한다. 본 발명의 제조방법은 냉매로 기존의 물 등이 아닌 용융 천일염을 사용함으로써, 반응의 원료물질인 부텐의 전환율을 향상시키고, 생성물인 부타디엔의 선택도를 향상시킬 수 있다.

[0090] 본 발명의 제조방법은 촉매로 공지된 다양한 촉매를 사용할 수 있으며, 예를 들어 몰리브덴-비스무트(Mo-Bi) 혼합 촉매를 사용할 수 있다.

[0092] 한편, 본 발명의 제조방법에서 상기 냉매는 반응기 내의 부텐 흐름과 동일한 방향으로 흐르도록 할 수 있다. 본 발명에 따른 제조방법에서 산화성 탈수소화 반응은 반응기의 도입부에서 주로 일어나며, 상기 반응은 발열반응이기 때문에, 온도 구배를 조절하는 차원에서 냉매는 반응기 내의 부텐 흐름과 동일한 방향으로 흐르는 것이 바람직하다.

[0094] 나아가 본 발명은 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응에서 부텐의 전환s율 및 부타디엔의 선택도를 향상시키는 방법을 제공하고, 구체적으로는 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용하고, 반응기 내부 온도 구배를 조절하기 위한 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응의 부텐의 전환율 및 부타디엔의 수율, 선택도를 향상시키는 방법을 제공한다.

[0096] 이하 본 발명의 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0098] 본 발명은 산화성 탈수소화 반응을 통하여 부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 반응에서 부텐의 전환율과 부타디엔의 선택도를 향상시키기 위하여, 반응이 일어나는 반응기로 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm인 관형 반응기를 이용한다. 이때 상기 관형 반응기의 내부 직경이 1 cm 미만인 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율이 크게 저하되는 문제점뿐만 아니라, 원하는 반응의 양을 위하여 많은 관형 반응기가 필요하게 되어 공정 경제상 문제점이 있고, 관형 반응기의 내부 직경이 3 cm를 초과하는 경우에는 원료물질인 부텐의 전환율과 생성물인 부타디엔의 수율 및 선택도가 크게 저하되는 문제점이 있다.

[0100] 또한 본 발명은 상기와 동일한 목적을 달성하기 위하여 반응기 내부 온도 구재를 조절하기 위하여 냉매로 용융 천일염을 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 방법은 반응물의 전환율과 생성물의 수율, 선택도를 향상시키기 위하여 기존의 반응기보다 상대적으로 작은 직경의 반응기를 사용한다. 한편, 본 발명에서 부타디엔을 제조하기 위하여 사용되는 반응인 산화성 탈수소화 반응은 발열반응이기 때문에, 이와 같이 반응기의 직경을 작게 하는 경우, 반응기 내부의 온도 구배를 조절하는 것이 중요하게 되고, 이를 위하여 본 발명의 제조방법은 냉매로 용융 천일염을 사용한다.

[0102] 이와 같은 본 발명의 방법에 따르면, 반응물인 부텐의 전환율 및 생성물인 부타디엔의 선택도는 모두 90 % 이상이 되어, 반응 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0104] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 이하의 내용에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0106] <실험을 위한 기본사항>

[0107] 기존에 개발되어 있는 고정상 반응기를 위한 전산유동해석(CFD)을 사용하였고, 촉매 및 냉매를 위한 물질 특성을 추가하였다. 반응기 길이는 81.28 cm이고, 직경으로는 2.54 cm를 사용하였고, 반응기는 고체 촉매 입자로 충진되었다. CFD 모델에서 반응기는 길이방향 평면을 따라 대칭인 것을 전제로 반 실린더 형태로 그려졌다. 모델 지오메트리와 메쉬 그리드를 그리기 위하여 ANSYS Design Modeler and Meshing을 사용하였고, ANSYS Fluent로 수치 해법을 수행하였다. 모델을 위한 메쉬 그리드로는 적절한 정확도를 위하여 적어도 5000 셀을 만들었다. 계산 속도는 사용되는 컴퓨터 하드웨어에 따라 달라지는데, 본 실험에서는 Intel Xeon processor(2.10 GHz, 16 cores) 및 64 GB RAM의 컴퓨터를 사용하였다. 본 실험에서는 전형적인 n-부텐의 산화성 탈수소화 반응을 위하여 Mars-van Krevelen(MVK) 이론에서 유도되는 동적 모델을 CFD에 사용하였다. Fluent 인터페이스에서 구체화된 엑티베이션 에너지 값과 프리-엑스포넨셜 값은 다음의 표 1과 같다.

표 1

[0109]

| Reaction | Pre-exponential factor | Activation energy ($J \cdot kmol^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$ | $6 \times 10^{12}$ | $5.02 \times 10^{8}$ |
| $C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$ | $3 \times 10^{7}$ | $1.04 \times 10^{7}$ |
| $C_4H_6 + \frac{11}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$ | $3 \times 10^{7}$ | $1.04 \times 10^{7}$ |

[0111] CFD를 위하여 초기에 적용된 변수 값들은 다음과 같다.

표 2

[0113]

| 변수 | 값 |
|---|---|
| 주입 원료 몰분율 | |
| $-C_4H_8$ | 0.06 |
| $-O_2$ | 0.05 |
| $-H_2O$ | 0.89 |
| 작동 압력(Pa) | 101,325 |
| 도입부 온도(K) | 633 |
| 가스 유속($M.s^{-1}$) | 0.05 |
| 촉매 다공도 | 0.35 |
| 촉매 밀도($kg.m^{-3}$) | 1,919 |
| 가스 혼합물 밀도 | 비응축성 이상기체 |
| 촉매의 열전도율($W.m^{-1}.K^{-1}$) | 0.2514 |
| 촉매의 열용량($J.g^{-1}.K^{-1}$) | 1,580 |
| 냉매 천일염의 열전도율($W.m^{-2}.K^{-1}$) | 1,600 |
| 냉매 냉각수의 열전도율($W.m^{-2}.K^{-1}$) | 500 |
| 입자 직경(mm) | 3.0 |
| 반응기 내부 직경(cm) | 2.54 |
| 벽 두께(cm) | 0.21 |
| 표면 대 부피 비율($m^{-1}$) | 3,000 |

[0115] 반응속도를 위한 값(rate constant)으로는 다음 표 3의 값이 입력되었다.

표 3

[0116]

| 반응 | $k_r$, rate constant ($m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$) |
|---|---|
| (1) $C_4H_8 + (1/2)O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$ | $2.530 \times 10^{3}$ |
| (2) $C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$ | 88.25 |
| (3) $C_4H_6 + (11/2)O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$ | 38.52 |

[0118] 본 발명의 CFD 모델을 위한 식은 다음과 같다.

수학식 1

Gas phase continuity equation:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g)}{\partial t} + \nabla\cdot(\phi\rho_g\,\vec{v}) = 0$$

[0120]

수학식 2

Gas phase momentum equation:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g\vec{v})}{\partial t} + \nabla\cdot(\phi\rho_g\,\vec{v}\vec{v}) = -\phi\nabla \mathrm{p} + \nabla\cdot\phi\bar{\bar{\tau}} + \phi\rho_g\vec{g} + \vec{S}$$

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu\left[(\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^T) - \frac{2}{3}\nabla\cdot\vec{v}\bar{\bar{I}}\right]$$

$$\vec{S} = 150\frac{(1-\phi)^2\mu}{d_p^2\phi^2} + 1.75\frac{\rho_g(1-\phi)|\vec{v}|}{d_p^2\phi}\vec{v}$$

[0122]

수학식 3

Gas phase equation of state:

$$\mathrm{p} = \frac{\rho_g RT}{M}$$

[0124]

*수학식 4*

Species conservation equation:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g Y_i)}{\partial t} + \nabla\cdot(\phi\rho_g \vec{v}Y_i) = -\phi\nabla\cdot\vec{J_i} + \phi r_i \{i \in (1, N_r)\}$$

$$\vec{J_i} = -\rho_g D_{i,eff}\cdot\nabla Y_i$$

$$D_{i,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau}\frac{1}{\left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}}\right)}$$

$$D_{i,k} = 97\frac{d_0}{2}\sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

$$D_{i,m} = \frac{1 - Y_i}{M\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\left(\frac{Y_j}{M_j D_{ij}}\right)}$$

$$D_{ij} = \frac{1.43\times10^{-3}\cdot T^{1.75}}{PM_{ij}^2\left[(\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3}\right]^2}$$

[0126]

*수학식 5*

Mass rate of reaction:

$$r_i = M_i\sum_{r=1}^{N_r}\left[\left(v''_{i,r} - v'_{i,r}\right)\left(k_r\prod_{j=1}^{N_r}\left(C_{j,r}\right)^{\left(\eta'_{j,r}+\eta''_{j,r}\right)}\right)\right]$$

[0128]

*수학식 6*

Energy equation:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g E_g + (1-\phi)\rho_{cat}E_s)}{\partial t} + \nabla\cdot(\vec{v}\rho_g E_g + p) = \nabla\left[k_{eff}\nabla T - \left(\sum_{i=1}^{N_r} h_i\vec{J_i}\right) + \overline{\overline{\tau}}\cdot\vec{v}\right] + S_f^h$$

$$k_{eff} = \phi k_g + (1-\phi)k_s$$

[0130]

[0132] 본 실험의 CFD 모델은 Fluent 19.1(ANSYS Inc., USA)를 이용하여 평가되었고, 더블 프리시젼 모드(double precision mode)를 활성화시킨 상태에서 수행되었다.

[0134] <비교예 1>

[0135] 상기의 실험을 위한 기본사항이 적용된 CFD 모델에서 단열상태(냉매를 사용하지 않음)로 반응을 진행시켰다. 이때, 반응기 길이 방향에 대한 반응기 내부의 온도 변화를 도 1에 나타내었고, 반응기 길이 방향에 대한 물질들의 몰분율을 도 2에 나타내었다. 도 1에 따르면, 온도는 도입부에서 633 K에서 665 K로 급격히 증가하였고, 반응기 길이 방향을 따라 677 K에 도달할때까지 서서히 증가하였다. 도 2에 따르면 단열상태에서 부텐의 전환

율은 86.54 %이고, 부타디엔의 선택도는 59.49 %이다. 도 2에 따르면 단열상태의 반응에서는 $CO_2$ 생성이 촉진되고 이에 따라 부타디엔의 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0137] <비교예 2>

[0138] 상기의 실험을 위한 기본사항이 적용된 CFD 모델에 더하여 냉각수를 냉매로 사용하여 반응기 내 반응물의 흐름 방향과 동일한 방향으로 흐르게 하면서 반응을 진행시켰고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 반응 결과 부텐의 전환율은 88.37 %였고, 부타디엔의 선택도는 86.26 %였다.

[0140] <실시예 1>

[0141] 상기의 실험을 위한 기본사항이 적용된 CFD 모델에 더하여 용융 천일염($NaNO_3$와 $KNO_3$의 60:40 중량비 혼합물)을 냉매로 사용하여 반응기 내 반응물의 흐름 방향과 동일한 방향으로 흐르게 하면서 반응을 진행시켰고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 냉매로 용융 천일염을 사용하는 경우 기존의 냉각수를 냉매로 사용하는 경우보다 반응기에 대한 냉각 능력이 우수하다는 것을 확인할 수 있고, 따라서, 발열 반응인 본 발명의 반응을 효율적으로 진행시키는데 도움이 될 것임을 알 수 있다. 반응 결과 부텐의 전환율은 90.94 %였고, 부타디엔의 선택도는 90.49 %였다. 상기 결과에 따르면 본 발명의 실시예 1은 냉매를 사용하지 않는 비교예 1 뿐만 아니라, 냉각수를 냉매로 사용하는 비교예 2보다도 우수한 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

[0143] <실시예 2>

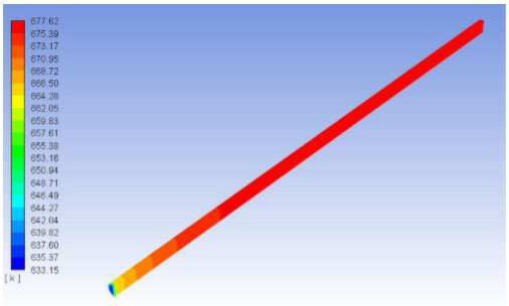
[0144] 실시예 1과 동일하게 CFD 모델을 이용하여 반응을 진행시키되, 반응기 길이를 30 cm로 조절하고, 내부 직경을 D(1.4 cm), 0.5D, 2D로 변화시키면서 각각의 경우 부텐의 전환율, 부타디엔의 수율, 및 반응기 중심부와 반응기 내벽의 온도차($\Delta T$)를 측정하여 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면, 반응기의 내부 직경이 작아지면 부텐의 전환율과 부타디엔의 수율이 향상된다는 것을 알 수 있다.

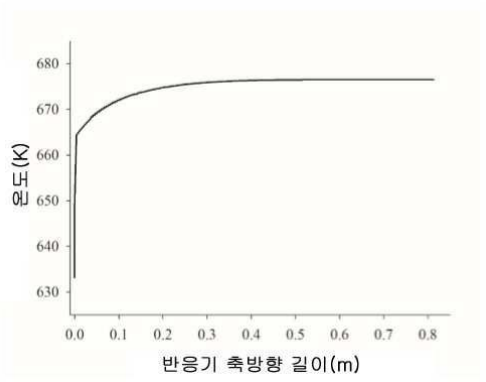
[0146] <실시예 3>

[0147] 실시예 2와 동일하게 CFD 모델을 이용하여 반응을 진행시키되, 반응기 내부 직경을 변환시키면서, 각각의 경우 부텐의 전환율, 부타디엔의 수율, 및 반응기 중심부와 반응기 내벽의 온도차($\Delta T$)를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 내부 직경이 1 cm 내지 3 cm의 범위인 경우, 원료물질인 부텐의 전환율과 생성물인 부타디엔의 선택도가 모두 90 %를 초과하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 내부 직경이 1 cm 미만인 경우에는 부텐의 전환율과 부타디엔의 수율이 매우 낮고, 내부 직경이 3 cm를 초과하는 경우에는 부텐의 전환율과 함께 부타디엔의 수율이 크게 저하되는 것을 확인할 수 있다.

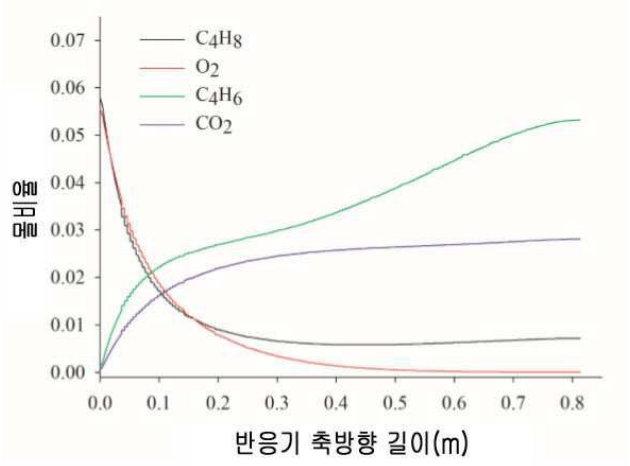
## 도면

### 도면1

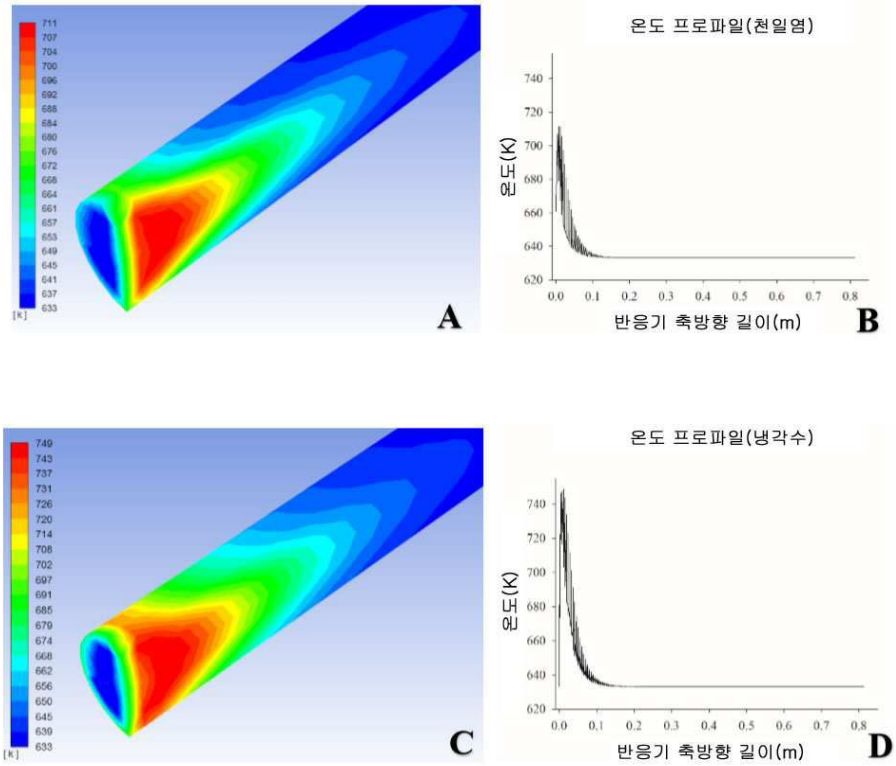



680
670
660
650
640
630
온도(K)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
반응기 축방향 길이(m)

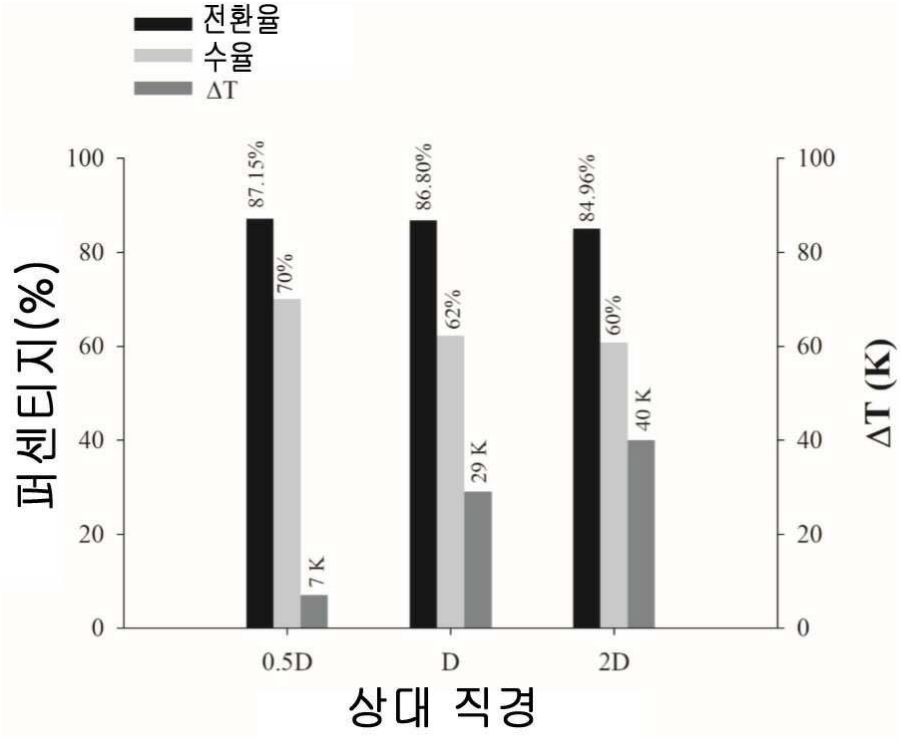
### 도면2


0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
몰분율
C4H8
O2
C4H6
CO2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
반응기 축방향 길이(m)

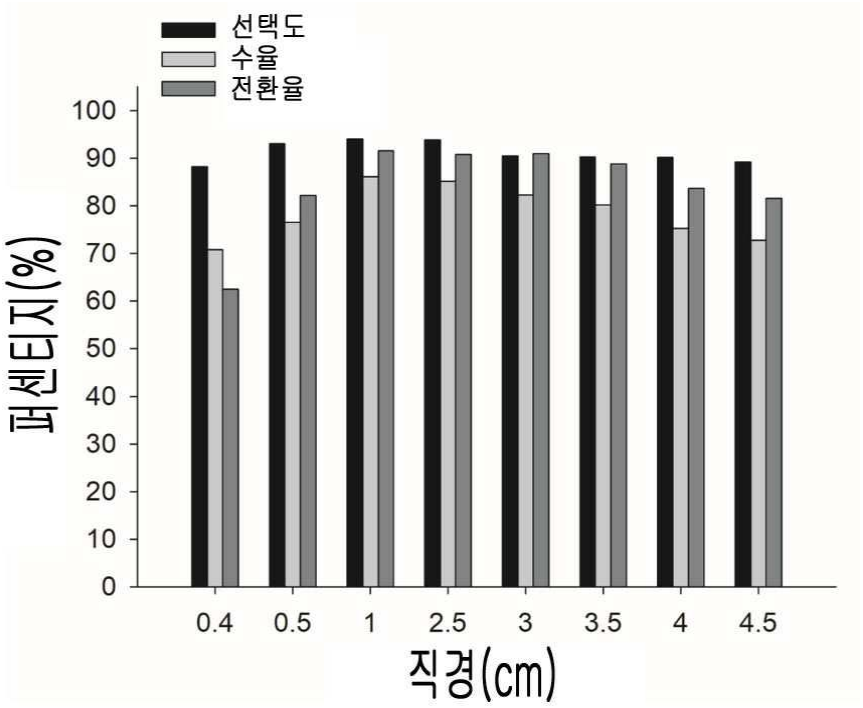
도면3


A
온도 프로파일(천일염)
온도(K)
반응기 축방향 길이(m)
B
C
온도 프로파일(냉각수)
온도(K)
반응기 축방향 길이(m)
D

도면4


전환율
수율
ΔT
퍼센티지(%)
ΔT (K)
87.15%
70%
7 K
86.80%
62%
29 K
84.96%
60%
40 K
0.5D
D
2D
상대 직경

도면5


선택도
수율
전환율
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
퍼센티지(%)
0.4
0.5
1
2.5
3
3.5
4
4.5
직경(cm)