

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0030403 (43) 공개일자 2014년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 4/06 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2012-0094307	(72) 발명자 박상언 인천 남구 매소홀로 340, 115동 1402호 (학익동, 학익풍림아이원아파트)	
(22) 출원일자 2012년08월28일 심사청구일자 2012년08월28일	아비섹부리 인천광역시 남구 용현4동 인하대학교 5북532호 (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 이원희	

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 목적은 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 에틸벤젠, 수분 및 이산화탄소를 산화적 탈수소화 반응기 시스템으로 공급하는 단계(단계 1); 상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 3에서 생성된 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스로부터 스티렌을 분리하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 수분이 첨가되어 반응이 진행됨에 따라 생성되는 촉매 표면의 코크를 감소시키며, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하고, 이산화탄소와 수분의 상호작용에 의해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력이 향상되어 촉매 활성이 향상되는 효과가 있다.

(72) 발명자

야호위 칼리드

사우디아라비아 리야드 에스에이비아이씨 알티

정은영

인천광역시 서구 석남3동 엑스포빌라 11동 302호

특허청구의 범위

청구항 1

에틸벤젠, 수분 및 이산화탄소를 산화적 탈수소화 반응기 시스템으로 공급하는 단계(단계 1);

상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 3에서 생성된 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스로부터 스티렌을 분리하는 단계(단계 3);
를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이산화탄소는 에틸벤젠에 대하여 1 내지 10의 몰 비로 공급되는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 수분은 에틸벤젠에 대하여 0.01 내지 5 몰 비로 공급되는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 수분과 이산화탄소의 몰비는 1:1 내지 1:120인 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1에서 수분은 시린지 펌프를 이용하여 주입하는 방법, 펄스 분사하는 방법 및 이산화탄소 흐름 기포와 함께 기화시켜 주입하는 방법을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템은 고정상 반응 시스템(fixed bed reactor system)인 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템은 0.1 atm 내지 10 atm의 압력에서 400 °C 내지 650 °C의 온도에서 0.01 h⁻¹ 내지 1 h⁻¹의 공간속도당 유량으로 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템에 충전되는 촉매는 타이타니아(titania) 및 지르코니아

(zirconia) 혼합 산화물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑된 촉매인 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물은 무정형질이며, 지르코니아에 대한 타이타니아의 몰 비율이 0.1 내지 0.6인 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, 상기 알칼리 토금속은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 상기 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스티렌은 다양한 플라스틱, 고무 및 고분자 수지를 제조하기 위한 가장 중요한 방향족 단량체들 중 하나이다. 나아가, 수요가 증가함에 따라 스티렌의 소비 및 생성량이 매년 증가하고 있는 추세이다.

[0003] 상용 스티렌 공정의 대부분은 루머스/유오피(Lummus/UOP)(특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3 참조), 피나/벳저(Fina/Badger) 테크놀로지(특허문헌 4 참조) 또는 도우 케미컬(Dow Chemical) 테크놀로지(특허문헌 5 참조)에 기반하고 있다. 상기 기술들은 주로 단일 또는 등온공정으로 과도한 스팀분위기에서 칼륨으로 촉진된 산화철 촉매를 이용한 에틸벤젠의 탈수소화 공정에 기반을 두고 있다.

[0004] 비특허문헌 1에 따르면, 상기와 같은 공정에서 스팀/에틸벤젠 비, 온도 및 압력은 주입구에서 측정했을 때 각각 7 - 12 mol/mol, 600 - 650℃, 0.5 - 1.0 atm이다. 일반적인 촉매 구성은 60 중량%의 Fe₂O₃, 25 중량%의 K₂CO₃, Ce, Mo 등의 기타 금속산화물 소량 및 수경성 시멘트(Hydraulic cement)를 포함한다. 이때, 촉매 덩어리의 크기는 직경 3.2 mm 길이 4 - 6 mm이다(비특허문헌 2 참조). 촉매는 보통 활성화된 이래 2 - 3년간 유지될 수 있다. 온도, 압력 및 스팀 회식에 실제적인 한계를 가지는 일단 반응기(single stage reactor)는 에틸벤젠의 전환율이 회당 40 내지 50 %에 한정된다. 재가열된 반응 혼합물은 2 단으로 공급되고 총 에틸벤젠 전환율은 회당 60 내지 75 %까지 달성될 수 있고 각 단계에서의 선택도는 90 %에 이른다.

- [0005] 비특허문헌 3에 따르면, 공급되는 과량의 스팀은 탄화수소의 부분압을 줄여주는 희석제로서의 역할을 수행하고, 흡열반응인 탈수소화 반응을 위한 열을 공급하고, 바람직한 상태로 촉매의 활성을 유지하는 특징이 있다. 그러나 상기 공정은 높은 흡열량, 낮은 전환율, 높은 반응온도, 과량의 스팀을 사용하는 데에 따른 에너지 비용 증가, 부반응인 스팀 개질 반응에 따른 스티렌과 에틸벤젠의 소비 및 촉매의 산화를 조절하는 데에 따른 어려움 등의 문제점이 있다.
- [0006] 특허문헌 6에 따르면, 종래의 루머스/유오피(Lummus/UOP)의 SMART 공정(styrene monomer advanced reheated technology)에서의 스팀 재가열 공정과 다르게 탈수소화 촉매 베드에 남는 반응물은 부분적으로 산화되는 부분에 의해서 재가열된다고 기재하고 있다. 이 반응은 공기 또는 과량의 산소 분위기에서 공급되고 유오피(UOP)사의 등록제품인 고 선택도 촉매를 사용하여 92 - 96%의 선택도 및 77 - 93 %의 전환율을 얻을 수 있다. 산소와 함께 공급되는 수소의 발열 산화 반응은 에틸벤젠의 탈수소화 공정에 필요로 하는 열의 일부를 공급한다. 상기 공정에서 수소를 제거하면 반응 평형이 이동하여 높은 스티렌 선택도를 유지하고 스팀 요구량이 감소하면서도 에틸 벤젠 전환율이 증가한다. Styro-plus process는 높은 전환율, 높은 스티렌 선택도를 나타내고, 스팀요구량이 감소되며 보다 낮은 온도의 열 전환 장비를 사용한다는 특징이 있으나, 반응기에서 두가지 종류의 촉매를 필요로 한다는 것과 반응기 디자인과 촉매의 적재가 다소 복잡하다는 문제점이 있다. 또한, 산화 반응 및 반응물과 산소의 격렬한 반응에 의하여 폭발의 위험이 있다는 문제점이 있다.
- [0007] 그럼에도, 산소와 반응하는 탈수소화 공정에 있어서의 요점은 90 % 이상의 스티렌 선택도를 갖는다는 것이다. 비특허문헌 4에 따르면, 500 내지 600℃의 반응온도에서 다양한 금속 인산염을 도입하여 90 %에 가까운 스티렌 선택도를 얻을 수 있다. 나아가, 비특허문헌 5에 따르면 반응물의 비율이 에틸벤젠/산소/스팀/질소를 9 %의 바나듐산화물 촉매 하에서 1:1:8:20의 비율로 공급되었을 때 520 ℃에서 선택도 93.5 % 및 65 %의 전환율을 얻을 수 있다. 비특허문헌 6에 따르면 촉매로 탄소분자체(CMS, carbon molecular sieve)를 사용하여 에틸벤젠의 높은 전환율과 함께 90 %의 스티렌 선택도가 350 ℃의 반응온도에서 달성될 수 있다.
- [0008] 비특허문헌 7에 따르면, 350 ℃에서 선택도 62%, 전환율 74%를 얻을 수 있는 안정한 다공성 탄소 촉매에 대하여 기재하고 있다. 또한, 비특허문헌 8에 따르면, 전환율 90 % 및 선택도 72 %를 가지는 다이아몬드로부터 도출된 양파모양의 탄소에 대하여도 발표되었다.
- [0009] 또한, 스티렌의 수율 및 에틸벤젠의 탈수소화의 활성을 증가시키기 위한 방법으로 니트로벤젠, 황, 질소산화물, 이산화탄소 등의 온화한 산화제를 이용하여 산소 분자를 대체하려는 시도가 이루어져 왔다. 비특허문헌 9에 따르면, 460 ℃ 보다 이하의 낮은 반응온도에서 스티렌과 아닐린을 생성하기 위한 에틸벤젠과 니트로벤젠 간의 촉매적 수소전환반응에 대해 기재하고 있다. 특허문헌 8에 따르면 황 및 황산화물을 포함하는 에틸벤젠의 탈수소화 촉진 효과는 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 선택도가 상당히 증가하지만 환경적인 문제를 피할 수 없다고 기재하고 있다. 비특허문헌 10에 따르면 감마-알루미나는 질산화물의 분해, 에틸벤젠의 탈수소화 및 이 둘의 결합 공정에 촉매로서 작용하는 전이 금속 산화물(Cr, Cu, Fe, Co 및 Ni)을 보조한다고 발표하였다. 산화질소 최대효율은 450 ℃에서 Cr/γ-Al₂O₃로 42.5%의 스티렌 수율로 알려진다. 그러나 탈수소화 반응에서 생성되는 수소를 소비하여 활성을 높이는 것으로 알려진 아닐린, 황, 아산화질소 등은 환경에 해롭다는 문제점이 있다.
- [0010] 이에, 산소분자를 대체하기 위하여 이산화탄소를 산화제로 사용한 에틸벤젠의 탈수소화 반응이 개발되었다.
- [0011] 비특허문헌 11에 따르면 이산화탄소는 탄화수소의 탈수소화반응에서 새로운 산화제라 하였다. 이산화탄소는 활성화된 산소를 제공하기 위한 촉매의 표면으로부터 분리된다. 비특허문헌 12에 따르면, 이산화탄소를 위한 탄화수소의 역할은 환원제이고 이산화탄소가 산화제로 참여한 산화환원반응은 이산화탄소를 대규모로 사용하는 공정이 전도유망하다. 따라서 이산화탄소 분자는 새로운 산화제로서 사용될 수 있다.

- [0012] 이후, 비특허문헌 13에 따르면 이산화탄소를 소프트 산화제라 칭하였다. 박 등에 따르면 이산화탄소의 다른 현저한 특징은 다음과 같다. 이산화탄소는 상온에서 기체상태라는 점에서 스팀과 비교하여 그 사용이 매우 용이하다. 또한, 이산화탄소는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 좋은 희석제이고, 반응과정에서 촉매 표면에 쌓이는 코크를 제거함으로써 촉매의 수명을 연장시킨다. 이산화탄소는 탄소와 반응하고 일산화탄소로 전환되어 톨루엔과 메탄을 생성하는 수소화분해 반응을 제거하여 스티렌 선택도를 높이는 역할을 한다. 또한, 이산화탄소의 사용은 환경적인 관점에서도 훌륭한 효과를 가진다.
- [0013] 비특허문헌 14에 따르면, 이산화탄소 하의 에틸벤젠 탈수소화 공정에서 스티렌을 제조하는데 필요한 에너지는 190 kcal/kg(스티렌)(EB/CO₂=1/9)의 에너지가 요구되고, 이는 1500 kcal/kg(스티렌)(EB/H₂O=1/9)을 필요로 하는 스팀 공정에 비해 매우 낮은 수치이다. 결과적으로 이산화탄소 하의 탈수소화공정은 에너지절감형 공정이라 할 수 있다.
- [0014] 이산화탄소를 산화제로서 사용하면 선택도와 활성이 크게 향상된다. 촉매 표면에서 이산화탄소가 분리되어 활성 산소종을 생산해 내고 이것이 부산물로 발생하는 수소와 반응하여 열역학적 평형을 이동시키는 것으로 밝혀졌다(비특허문헌 15 참조). 추가적인 이점은 반응온도를 낮추고 스티렌 선택도를 높이며 촉매의 불활성을 연장하는 효과가 있다는 것이다. 그러나, 에틸벤젠의 탈수소화에서 부산물로서 형성된 소량의 이산화탄소가 활성상을 분해하여 상용 촉매의 촉매 활성을 억제하는 것으로 알려진다(비특허문헌 16 참조).
- [0015] 비특허문헌 17에 따르면, Na₂O/Al₂O₃ 하의 이산화탄소 조건에서의 에틸벤젠의 탈수소화 활성을 높이는 것을 발견하였다. 이후, 이는 에틸벤젠의 탈수소화 반응과 역수성가스전환 반응(reverse water-gas shift reaction)이 동시에 발생하는데 기여하면서 반응 평형이 스티렌 쪽으로 이동하여 촉매활성이 향상되는 것으로 밝혀졌다.
- [0016]
- [0017] 특허문헌 8에 따르면, 이산화탄소는 산화제 및 희석제로 사용될 수 있고, 공급원료로 사용되는 이산화탄소는 부분적으로 산소-스팀의 사용 또는 산소-질소의 사용을 대체할 수 있다고 기재하고 있다. ZSM-5, NaZSM-5, NaY 제올라이트, 실리카와 활성화된 탄소는 산화철(Fe₂O₃)와 같이 촉진제로서의 촉매로 사용된다. 그 결과는 산업적인 관점에서 굉장히 주목할 만하다. 에틸벤젠에 대한 이산화탄소의 비율은 30:1이고 온도를 600℃로 하여 5% Fe₂O₃/ZSM-5 촉매를 사용하면 48%의 스티렌 수율을 얻는다. 그러나 질소하에서는 26%의 수율밖에 얻을 수 없다. 5%의 철 산화물이 활성화된 탄소에 담지되었을 경우 제올라이트에 비하여 향상된 57% 이상의 스티렌 수율을 얻을 수 있다.
- [0018] 특허문헌 9에 따르면, 이산화탄소를 소프트 산화제로 사용한 탈수소화반응용 촉매 및 방법에 대하여 기재하고 있다. 제시된 공정에 따르면 에틸벤젠이 이산화탄소에 희석되어 공급되고 고정상반응기에 충전된 불균일상 고체 촉매하에서 종래의 반응 온도보다 30 내지 50 ℃ 낮은 온도에서 수행된다. 촉매는 알루미늄과 알루미늄이 포함된 금속이 담지된 바나듐과 철이 활성 요소로서 구성되는 불균일상 고체 촉매이다. CO₂ 희석제 하에서 선택도가 6 %에서 10 %로 상승하고 에틸벤젠 전환율이 30 %까지 상승한다. 나아가, V-Fe-Sb/ZrO₂-Al₂O₃로 구성되는 촉매는 600 ℃의 반응온도에서 스티렌 단량체의 선택도가 95.7%이고, 90 %의 전환율을 보인다.
- [0019] 전형적으로 상기 불균일상 촉매의 구성은 V, Fe, Cr, Mn, Ce 산화물과 같은 산화환원 특성이 있는 금속 산화물이다. 그리고 이들은 보통 알루미늄, 실리카, 지르코니아 또는 이들의 혼합산화물이 담지된다. 이러한 공정에서 이산화탄소의 농도는 상기 비정제 이산화탄소에 포함된 이산화탄소의 농도는 50 내지 99.9 %이다. 올레핀 화합물 및 미반응 반응물로부터 분리된 가스 혼합물은 주로 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 포함한다. 상기 가스 혼합물들은 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하기 위한 이동반응(water gas shift reaction)의 구성단위로 전환된다. 회수된 이산화탄소는 비정제 이산화탄소와 혼합된다.

- [0020] 대안으로, 이산화탄소 분위기 하의 에틸벤젠 탈수소화 공정을 위하여 지르코니아 기초의 혼합 금속 산화물에 담지된 티타늄, 망간, 주석과 같은 전이금속이 개발되었다. 이 2상 금속 산화물은 높은 표면적을 갖는 무정형 상을 가진다. 그리고 중간 정도의 세기인 많은 산-염기 점은 높은 전환율 및 선택도를 위하여 필수적이다. 600℃에서 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 혼합산화물 시스템에서 CO_2/EB 비율을 5.1로 유지할 경우 전환율 52 %, 선택도 98% 를 얻을 수 있다.
- [0021] $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ 혼합 산화물 촉매에서 ZrO_2 는 산-알칼리 이기능촉매 역할을 하고 MnO_2 는 산화환원 역할을 한다. $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ 의 혼합 산화물 촉매는 이산화탄소하의 에틸벤젠의 탈수소화반응에서 높은 활성을 보임이 확인되었다. MnO_2 가 10 % 이상 ZrO_2 촉매에 적재될 경우 선택도를 98%로 유지하면서 600℃에서 전환도가 62 %로 가장 좋은 결과가 얻어졌다. 650 ℃에서는 98% 선택도에서 73% 전환도로 스티렌을 얻었다. 25 중량% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 촉매도 450 ℃에서 21 % 이하의 전환도이나 650 ℃에서 약 65 %의 전환도로 증가한다. 그러나 이때 선택도는 450 ℃에서 97 %인 것이 650 ℃에서 93 %로 낮아진다는 문제점이 있다(비특허문헌 18 참조).
- [0022] 특허문헌 10에 따르면, 2상계 금속산화물의 산-염기특성을 조절하기 위하여 알칼리가 도포된 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매가 연구되었다. 3 중량% $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매는 과도한 이산화탄소 분위기에서 우수한 선택도의 탈수소화반응을 나타낸다. 3 중량% $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매는 CO_2/EB 가 5.1 몰 비율 때 550℃에서 이산화탄소존제하에 촉매활성 및 선택도가 각각 60 %, 97 %임을 나타낸다.
- [0023] 비특허문헌 19에 따르면 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 혼합 산화물이 도핑된 바나듐 및 세륨 산화물이 개발되었다. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 및 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 촉매를 만들기 위하여 함침법 또는 공침법을 사용하여 정제된 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 에 V_2O_5 , CeO_2 를 적층시켰다. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 의 일실시예에 따르면 CO_2/EB 몰비가 5.1, 600℃에서 촉매활성이 60 %, 선택도가 98%로 나타났다.
- [0024] 특허문헌 11에 따르면, 이산화탄소를 소프트 산화제로 사용한 에틸벤젠의 산화적 탈수소화반응에 의한 스티렌 모노머를 생성하는 공정에 대하여 기재하고 있다. 이에 따르면, 에틸벤젠은 이산화탄소 존재하에서 적은 양의 스팀을 사용하고, 재가열기와 연결된 단열 고정상 라디칼 반응기에서 촉매를 통해 탈수소화되어 스티렌으로 전환된다. 산화 탈수소화 반응기에서 배출된 배출물은 가스 회수 흐름으로 분리된다.
- [0025] 또한, 에틸벤젠의 탈수소화 온도는 무기물 막 촉매를 통해 낮아질 수 있고, 촉매작용의 무기물 막 반응기는 에틸벤젠의 전환율을 향상시킬 수 있다. 특허문헌 12에 따르면 탈수소화된 생성물로부터 수소를 효과적으로 분리할 수 있는 세라믹 막 반응기에 대하여 기재하고 있다. 비특허문헌 20에 따르면, K가 담지된 산화물 촉매와 무기물 막 반응기를 결합하여 스티렌의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 그러나 상기 방법들은 비싼 장비 설치 비용, 무기물 막 반응기의 상용화에 있어서의 어려움, 비효율적인 열 및 물질전달능력과 같은 문제점이 있다.
- [0027] 상기와 같이 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 선택도를 높이기 위한 연구가 진행되고 있으며 더 높은 효율을 가지는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에 대한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.
- [0028] 이에 본 발명의 발명자들은 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에 대하여 연구하던 중, 산화제로

수분을 포함하는 이산화탄소를 에틸벤젠의 탈수소화 공정에 공급하면 수분이 첨가되어 반응이 진행됨에 따라 생성되는 촉매 표면의 코크를 감소시키며 에틸벤젠의 크래킹을 억제하고, 이산화탄소와 수분의 상호작용에 의해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력이 향상되어 스티렌 모노머의 선택도 및 에틸벤젠의 전환율이 우수한 효과가 있는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0029]

- (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 55998687
- (특허문헌 0002) 미국 공개특허 US 4039602
- (특허문헌 0003) 미국 공개특허 US 4479025
- (특허문헌 0004) 유럽 공개특허 EP 397637
- (특허문헌 0005) 미국 공개특허 US 4039601
- (특허문헌 0006) 미국 공개특허 US 4435607
- (특허문헌 0007) 영국 공개특허 GB 1293805
- (특허문헌 0008) 미국 공개특허 US 6037511
- (특허문헌 0009) 미국 공개특허 US 6958427
- (특허문헌 0010) 대한민국 공개특허 제 836169 호
- (특허문헌 0011) 미국 공개특허 US 7964765
- (특허문헌 0012) 미국 공개특허 US 2201159

비특허문헌

[0030]

- (비특허문헌 0001) J. Matsui, T. Sodesawa, F. Nozaki, Appl. catal. 67(1991)179
- (비특허문헌 0002) J. Matsui, T. Sodesawa, F. Nozaki, Appl. Catal. 51 (1989) 203
- (비특허문헌 0003) F. Cavani, F. Trifiro, Appl. Catal. A 133 (1995) 219
- (비특허문헌 0004) G.E Vrieland, J.Catal.111(1988) 1
- (비특허문헌 0005) J. Hanuza, B. Jezowska-Trzebietowska and W. Oganowski, J. Mol. Catal., 29 (1985) 109
- (비특허문헌 0006) G.C. Grunewold, R.S. Drago, J. Mol. Catal. 58(1990)227
- (비특허문헌 0007) Su DS, Delgado JJ, Liu X, Wang D, Schlogl R, Wang L, Zhang Z, Shan Z, Xiao FS, Chem. Asian J. 4(2009)1108
- (비특허문헌 0008) N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlogl, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1885
- (비특허문헌 0009) Fiedorow R., Beszterda S., Przystajko W., Dalia Lana I.G., Stud. Surf. Sci. Catal. 55, 853-859, (1990)
- (비특허문헌 0010) Kustrowski P., Zbroja M., Dziem R., Papp H., Catalysis Letters 80: 1-6. (2002)
- (비특허문헌 0011) O.V.Krylov et al, catal. Today, 24(1995)371
- (비특허문헌 0012) O.V. Krylov and A.Kh. Mamedov, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 474

(비특허문헌 0013) J. Chang, S. Park, M. Park, Chem. Lett. 11 (1997) 1123

(비특허문헌 0014) N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, T. Hattori, K. Ohkuma, M. Ando, studies in surface science and catalysis 114(1998)415

(비특허문헌 0015) Park, Sang-Eon; Young Hong, Do; Chang, Jong-San; Park, Min-Seok; Vislovskiy, Vladislav P.; Yoo, Jin S, green chemistry, 5(2003)57-590

(비특허문헌 0016) J. Matsui, T. Sodesawa and F. Nozaki, appl.catal. 67(1991) 179

(비특허문헌 0017) Sato S, Ohhara M, Sodesawa T, Nozaki F, appl.catal. 37(1988) 207

(비특허문헌 0018) D. Martín Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M. D. Zafra Poves, M. Lopez Granados, catal. comm. 8(2007)43

(비특허문헌 0019) Reddy BM, Lee SC, Han DS, et al, appl.catal. B 87(2009) 230

(비특허문헌 0020) Sun, Y.M., and S.J. Khang, Ind. Eng. Chem. Res. 29(1990) 232

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 본 발명의 목적은 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0032] 이를 위하여 본 발명은

[0033] 에틸벤젠, 수분 및 이산화탄소를 산화적 탈수소화 반응기 시스템으로 공급하는 단계(단계 1);

[0034] 상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하는 단계(단계 2); 및

[0035] 상기 단계 2에서 생성된 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스로부터 스티렌을 분리하는 단계(단계 3);

[0036] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따르면, 수분이 첨가되어 반응이 진행됨에 따라 생성되는 촉매 표면의 코크를 감소시키며 에틸벤젠의 크래킹을 억제하고, 이산화탄소와 수분의 상호작용에 의해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력이 향상되어 촉매 활성이 향상되는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명의 목적은 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 수분이 첨가되어 반응이 진행됨에 따라 생성되는 촉매 표면의 코크를 감소시키며, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하고, 이산화탄소와 수분의 상호작용에 의해 촉매 표면의 이산화탄소 표면흡착능력이 향상되어 촉매 활성이 향상되는 효과가 있는 스티렌의 제조방법을 제공한다.

[0039] 본 발명은

- [0040] 에틸벤젠, 수분 및 이산화탄소를 산화적 탈수소화 반응기 시스템으로 공급하는 단계(단계 1);
- [0041] 상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하는 단계(단계 2); 및
- [0042] 상기 단계 2에서 생성된 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스로부터 스티렌을 분리하는 단계(단계 3);
- [0043] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분과 이산화탄소를 사용하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정을 통한 스티렌의 제조방법을 제공한다.
- [0044] 이하 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0045] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 에틸벤젠, 수분 및 이산화탄소를 산화적 탈수소화 반응기 시스템으로 공급하는 단계이다. 상기 공급되는 에틸벤젠은 스티렌 모노머를 생성하기 위한 원료물질로서 공급되고, 반응시 온화한 산화제로 공급되어 에틸벤젠의 산화적 탈수소화 반응을 촉진시킬 수 있다. 이때 수분이 함께 공급됨으로써 촉매 표면에 생성되는 코크(coke)를 제거하고, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하여 촉매의 활성을 높여, 산화적 탈수소화 반응으로 생성되는 스티렌의 선택도 및 에틸벤젠의 전환도를 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 이산화탄소는 에틸벤젠에 대하여 1 내지 10의 몰 비로 공급되는 것이 바람직하다. 상기 이산화탄소는 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 좋은 희석제로 사용될 수 있고, 반응과정에서 촉매 표면에 쌓이는 코크를 제거함으로써 촉매의 수명을 연장시키는 역할을 할 수 있다. 이산화탄소는 반응이 진행됨에 따라 일산화탄소로 전환되어 톨루엔과 메탄을 생성하는 수소화분해 반응을 제거하여 스티렌 선택도를 높이는 역할을 한다.
- [0047] 또한, 이산화탄소 하의 에틸벤젠 탈수소화 공정에서 스티렌을 제조하는데 필요한 에너지는 190 kcal/kg(스티렌)(EB/CO₂=1/9)의 에너지가 요구되고, 이는 1500 kcal/kg(스티렌)(EB/H₂O=1/9)을 필요로 하는 스팀 공정에 비해 매우 낮아 에너지가 절감되는 효과가 있다. 나아가, 촉매 표면에서 이산화탄소가 분리되어 활성 산소종을 생성해 내는데 이것이 부산물로 발생하는 수소와 반응하여 열역학적 평형을 이동시켜 선택도와 촉매 활성이 크게 향상될 수 있다.
- [0048] 이산화탄소는 에틸벤젠에 대하여 산화적 탈수소화 반응을 이산화탄소가 에틸벤젠에 대하여 1 미만의 몰 비로 공급되는 경우 촉매의 표면에 대한 접촉시간이 길어지고, 이에 따라 크래킹 및 코크가 발생할 수 있다는 문제점이 있고, 10을 초과하는 몰 비로 공급되는 경우 공급반응가스의 체적공급속도(GHSV, Gas Hourly Space Velocity)가 증가하며 이에 따라 공급반응가스의 촉매 표면에 대한 접촉시간이 짧아지게 되어 스티렌 수율이 감소한다는 문제점이 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 수분은 에틸벤젠에 대하여 0.01 내지 5의 몰 비로 공급되는 것이 바람직하다. 수분이 에틸벤젠에 대하여 0.01 몰 비 미만으로 공급되는 경우 수분이 미량 공급되어 촉매 표면에서 형성되는 코크(coke)를 제거하고, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하여 촉매의 활성을 높이는 효과가 발생하지 못한다는 문제점이 있고, 수분이 에틸벤젠에 대하여 5 몰 비를 초과하여 공급되는 경우 수분 공급량이 과다하여 촉매상에서 변형이 나타날 수 있다는 문제점이 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 수분과 이산화탄소의 몰비는 1:1 내지 1:120인 것이 바람직하다. 수분과 이산화탄소의 몰 비가 1:1 미만인 경우 촉매가 비활성화될 수 있다는 문제점이 있고, 1:120을 초과하는 경우 수분이 첨가됨에 따른 효과가 저하될 수 있다는 문제점이 있다.

- [0051] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 수분은 시린지 펌프를 이용하여 주입하는 방법, 펄스 분사하는 방법 및 이산화탄소 흐름 기포와 함께 기화시켜 주입하는 방법을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종의 방법을 사용할 수 있다. 시린지 펌프를 이용하여 주입하는 방법에 따르면, 미량의 유체를 주사식으로 공급할 수 있는 펌프를 사용하여 정확한 용량을 정확한 시간 동안 투입할 수 있다는 장점이 있다. 본 발명의 실시예에서 단위 시간당 0.1 ml의 수분을 공급하는 것을 확인할 수 있다. 펄스 분사방법에 따르면 단위 시간마다 일정량의 수분을 주기적으로 반응 시스템 내부로 공급할 수 있고, 본 발명의 실시예에서는 10 μ l의 수분을 펄스 분사하는 것을 확인할 수 있다. 상기의 방법들을 통해 반응기에 공급하는 수분의 양을 조절할 수 있는데, 이산화탄소 흐름 기포와 함께 기화시켜 주입하는 방식에 따르면 다른 방식들에 비해 가장 미량의 수분을 반응기로 공급할 수 있어 이 방법을 사용하는 경우 에틸벤젠 전환율 및 스티렌 수율이 가장 우수한 것을 본 발명의 실험에 1을 통해 확인할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템은 고정상 반응 시스템(fixed bed reactor system)인 것이 바람직하다. 고정상 반응 시스템은 고체 촉매들이 충전된 관형 반응기 시스템으로, 기-액 반응에서 사용될 수 있다. 반응의 원료물질로 에틸벤젠이 공급되면 탈수소화 반응을 위한 반응조건에서 충전된 촉매들에 의해 산화적 탈수소화 반응이 촉진되어 스티렌 모노머를 생성할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템은 0.1 atm 내지 10 atm의 압력에서 400℃ 내지 650℃의 온도에서 0.01 h⁻¹ 내지 1 h⁻¹의 공간속도당 유량으로 공급되어 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 상기 반응조건의 범위를 벗어나는 경우 에틸벤젠의 전환효율 및 스티렌 수율이 저하되는 문제점이 있다. 특히, 0.1 atm 미만의 압력에서 반응이 수행되는 경우 촉매의 표면에 접촉시간이 짧아지는 문제점이 있고, 10 atm를 초과하는 압력에서 수행되는 경우 스티렌 수율이 저하된다는 문제점이 있다. 일반적으로 1 atm에서 주로 수행된다.
- [0054] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응기 시스템에 충전되는 촉매는 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑된 촉매인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 수분과 이산화탄소를 포함하는 스티렌의 제조방법에서 사용되는 촉매가 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑된 촉매인 경우 종래의 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물 촉매를 사용하는 경우보다 반응 효율이 현저히 향상되는 것을 본 발명의 실시예들을 통해 확인할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물은 무정형질이며, 지르코니아에 대한 타이타니아의 몰비율은 0.1 내지 0.6인 것이 바람직하다. 상기 범위를 만족하는 경우 가장 안정한 구조의 촉매가 형성되며, 상기 지르코니아에 대한 타이타니아의 몰비율이 0.1 미만인 경우 촉매가 결정화(crystalline) 정도가 향상되지만 이보다 높은 몰 비로 타이타니아가 주입되는 경우보다 활성도가 저하된다는 문제점이 있고, 0.6을 초과하는 경우 타이타니아의 함량이 높아져 촉매의 산성도가 상승하도록 유발하여 크래킹을 증가시킨다는 문제점이 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, 상기 알칼리 토금속은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기와 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 복합 산화물 촉매에 도핑하면 알칼리가 촉매내에서 활성 성분으로 작용하고, 활성점을 중화시키고, 염기점을 생성한다. 또한, 전자적 요인으로 작용할 수 있고, 지지되는 액상 촉매의 액상의 녹는점을 낮출 수 있고, 상 변이를 방지하고, 촉매 준비기간 동안 보조물질로 사용될 수 있으며 활성성분이 휘발되는 것을 방지할 수 있다는 효과가 있다.

- [0057] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 상기 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 상기 타이타니아(titania) 및 지르코니아(zirconia) 혼합 산화물에 대하여 적은 양으로 도핑될수록 혼합산화물 구조의 안정성이 향상되는데, 0.1 중량% 미만으로 포함되는 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 촉매 내에 미량 포함되어 상기 물질들이 도핑됨에 따라 향상되는 촉매적 효과들이 저하되는 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 촉매 내에 과량 도핑되어 촉매에 독으로 작용할 수 있다는 문제점이 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하는 단계이다.
- [0059] 에틸벤젠은 하기 반응식 1 및 반응식 2와 같은 두 가지 병렬적 반응에 의해 산화적 탈수소화 반응을 통해 스티렌 모노머로 변환된다:
- [0060] <반응식 1>
- [0061] 에틸벤젠(Ethyl benzene) $\rightarrow$ 스티렌(Stylene) + H₂
- [0062] <반응식 2>
- [0063] 에틸벤젠(Ethyl benzene) + CO₂ $\rightarrow$ 스티렌(Stylene) + CO + H₂O.
- [0064] 이때, 상기 반응식 2는 하기 반응식 3의 두 가지 반응의 조합으로 생각할 수 있다:
- [0065] <반응식 3>
- [0066] (1) 에틸벤젠(Ethyl benzene) $\rightarrow$ 스티렌(Stylene) + H₂
- [0067] (2) H₂ + CO₂ $\rightarrow$ CO + H₂O.
- [0068] 상기 반응식 3의 반응 (1)은 종래의 에틸벤젠 탈수소화 반응으로 흡열반응이고, (2)는 수소의 온화한 산화반응으로 발열반응이다. 상기 반응 (2)는 반응가스 혼합물로부터 부산물 수소를 제거하기 위해 사용되며, 이것은 상기 주된 EB 탈수소화 반응 (1)의 평형 변환을 유리하게 변화시킨다. 또한, 발열 반응 (3)은 흡열 반응 (1)에 필요한 열의 일부를 제공한다.
- [0069] 몇몇의 부반응들, 특히 벤젠 및 톨루엔을 생산하는 에틸벤젠의 탈알킬화가 상기 탈수소화 반응기에서 일어난다. 이러한 반응들은 하기 반응식 4와 같이 기술될 수 있다:
- [0070] <반응식 4>
- [0071] (1) 에틸벤젠(Ethyl benzene) $\rightarrow$ 벤젠 + 2 에테인(C₂H₄, ethane)
- [0072] (2) 에틸벤젠(Ethyl benzene) + H₂ $\rightarrow$ 톨루엔 + 메테인(CH₄, methane)
- [0073] 또한, 소량의 다른 방향족 및 지방족 부산물이 형성될 수 있다. 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 및 다른 반응 부산물들을 포함하는 재순환 가스는 하기 반응식 5와 같이 연속으로 일산화탄소와 수소의 선택적 산화에 의해 재생된다:
- [0074] <반응식 5>
- [0075] (1) 1/2O₂ + CO $\rightarrow$ CO₂ CO₂ 재생
- [0076] (2) 1/2O₂ + H₂ $\rightarrow$ H₂O H₂ 부산물 제거

- [0077] 상기 반응식 5의 산화 반응 (1) 및 (2)는 모두 발열성이고, 이는 상기 반응식 1의 산화적 탈수소화 반응들 (1) 및 (2)를 위한 알짜 열을 제공한다.
- [0078] 상기 반응식 5의 산화 반응 (2)는 상기 재순환 가스 혼합물에서 부산물 수소의 나머지를 제거하는 역할을 하고, 상기 주 에틸벤젠 탈수소화 반응 반응식 1의 반응 (1)의 평형 변환을 더욱 향상시킨다. 알짜 효과는 더 낮은 온도에서의 작동 및 또는 더 높은 통과 당(per pass) 에틸벤젠 변환이다. 상기 반응식 5의 반응 (1)은 (CO로부터) CO₂를 "재생하는" 역할을 하며, 이것은 상기 산화적 탈수소화 반응기들에서 사용되는 산화제 또는 "온화한" 산화제이다. 산화 반응들 모두는 매우 발열성이고, 현열의 형태로 흡열성 탈수소화를 위해 요구되는 열의 많은 부분을 제공한다. 비선택적인 산화적 탈수소화 반응들로부터의 부산물(예를 들어, 메테인)은 또한 추가 열을 제공하기 위하여 연소될 수 있다.
- [0079] 이때, 원료물질 및 산화제로 사용되는 이산화탄소와 함께 수분을 공급하면 상기 반응들이 진행됨에 따라 촉매 표면에 형성되는 코크를 감소시키며, 에틸벤젠의 크래킹을 억제하고, 이산화탄소와 수분의 상호작용에 의해 촉매 표면에서의 이산화탄소 표면흡착능력이 향상되어 촉매 활성이 향상되는 효과가 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 스티렌의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 생성된 탈수소화 생성물 스트림으로부터 스티렌을 분리하는 단계이다. 상기 탈수소화 생성물 스트림은 일련의 증류 컬럼들로 공급되어 상기 탈수소화 반응의 방향족 부산물들 및 미반응 에틸벤젠으로부터 상기 스티렌 모노머 생성물을 분리한다. 미변환 에틸벤젠은 새로운 에틸벤젠 공급물과 결합되어 상기 산화적 탈수소화 반응기들로 재순환될 수 있다. CO, CO₂, H₂, H₂O, 소량의 에틸벤젠, 스티렌 모노머, 그리고 소량의 지방족 및 방향족 반응 부산물 불순물들을 포함하는 오프가스는 압축되어 분리될 수 있다.
- [0081] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0082] <실시예 1>
- [0083] 단계 1: 고정상 반응 시스템(fixed bed reactor system)에서 직경 45 mm, 길이 300 mm의 스테인레스 스틸 반응기(stainless steel reactor)를 사용하여 대기압에서 스티렌 제조 공정이 준비되었다. 이때, 600 °C에서 30 분 동안 질소를 20 ml/min의 유량으로 흘려주어 사전처리한 후, 나트륨이 도핑된 티타니아-지르코니아 촉매(Na-TZ) 1 g이 석영 울의 지지체로 반응기에 로드되었다. 에틸벤젠(EB, ethylbenzene), 이산화탄소(CO₂) 및 수분(H₂O)이 에틸벤젠(EB, ethylbenzene): 이산화탄소(CO₂): 수분(H₂O) = 1 : 5.1 : 0.042의 몰 비율을 유지하며 반응기에 주입되되, 수분은 상온에서 이산화탄소 흐름기포와 함께 기화되어 주입되었다.
- [0084] 단계 2: 상기 에틸벤젠을 촉매를 이용하여 1 시간 동안 탈수소화하여 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스를 포함하는 탈수소화 생성물 스트림을 생성하였다.
- [0085] 단계 3: 상기 단계 3에서 생성된 스티렌, 미반응 에틸벤젠, 부산물 및 오프가스로부터 스티렌을 분리하여 스티렌 모노머를 제조하였다.
- [0086] <실시예 2-10>
- [0087] 실시예 1의 단계 3에서 하기 표 1과 같은 시간 동안 탈수소화한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 스티렌 모노머를 제조하였다.

표 1

	반응시간(시간)
실시예 2	2
실시예 3	3
실시예 4	4
실시예 5	5
실시예 6	6
실시예 7	7
실시예 8	8
실시예 9	9
실시예 10	10

<실시예 11>

실시예 2의 단계 1에서 에틸벤젠(EB, ethylbenzene), 이산화탄소(CO₂) 및 수분(H₂O)이 에틸벤젠(EB, ethylbenzene): 이산화탄소(CO₂): 수분(H₂O) = 1 : 5.1 : 3.1의 몰비율로 주입되되, 수분은 1시간 간격으로 10 μ l 용량의 마이크로 시린지(Hamilton Syringe 10 μ l, Model 701 SN On-Column Injection SYR)를 통해 주입되고, 에틸벤젠 및 이산화탄소는 마이크로 시린지 펌프(Peristaltic pump, KD Scientific syringe pump, 50/60Hz, Model no 781100)를 통해 8.2 mmol/h의 유량으로 반응기에 주입된 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 스티렌 모노머가 제조되었다.

<실시예 12>

실시예 2의 단계 1에서 에틸벤젠(EB, ethylbenzene), 이산화탄소(CO₂) 및 수분(H₂O)이 에틸벤젠(EB, ethylbenzene): 이산화탄소(CO₂): 수분(H₂O) = 1 : 5.1 : 10의 몰 비율을 유지하며 주입되되, 마이크로 시린지 펌프(Peristaltic pump, KD Scientific syringe pump, 50/60 Hz, Model no 781100)를 통해 0.1 ml/h로 반응기에 주입된 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 스티렌 모노머가 제조되었다.

<비교예 1>

실시예 1의 단계 2에서 에틸벤젠(EB, ethylbenzene) 및 이산화탄소(CO₂)가 에틸벤젠(EB, ethylbenzene): 이산화탄소(CO₂) = 1 : 5.1의 몰비율을 유지하며 마이크로 시린지 펌프(Peristaltic pump, KD Scientific syringe pump, 50/60 Hz, Model no 781100)를 통해 8.2 mmol/h으로 반응기에 주입된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 스티렌 모노머를 제조하였다.

<비교예 2-10>

비교예 1의 단계 3에서 하기 표 2와 같은 시간 동안 반응하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 스티렌 모노머를 제조하였다.

표 2

	반응시간(시간)
비교예 2	2
비교예 3	3
비교예 4	4
비교예 5	5
비교예 6	6
비교예 7	7

비교예 8	8
비교예 9	9
비교예 10	10

[0099] <비교예 11>

[0100] 비교예 1의 단계 1에서 티타니아-지르코니아 촉매(TZ) 1 g을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 스티렌 모노머를 제조하였다.

[0101] <비교예 12-20>

[0102] 비교예 11의 단계 3에서 하기 표 3과 같은 시간 동안 반응한 것을 제외하고는 비교예 11과 동일한 방법으로 스티렌 모노머를 제조하였다.

표 3

	반응시간(시간)
비교예 12	2
비교예 13	3
비교예 14	4
비교예 15	5
비교예 16	6
비교예 17	7
비교예 18	8
비교예 19	9
비교예 20	10

[0104] <실험예 1>

[0105] 본 발명에 따른 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 수분 함량에 따른 에틸벤젠의 전환율, 스티렌 수율, 스티렌 선택도 및 스티렌 손실 비율(RLSY)에 대하여 알아보기 위하여 본 발명에 따른 실시예 2, 실시예 11, 실시예 12 및 비교예 2에서 생성된 생성물을 열전도검출기(TCD, Thermal conductivity detector)와 불꽃이온화검출기(FID, Flame ionization detector)가 장착된 기체크로마토그램(영린기기, Acme 6000)을 이용하여 분석하였다. 이를 통해 하기 수학적 식 1과 같이 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 선택도를 계산하였고, 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[0106] <수학적 식 1>

[0107] 에틸벤젠 전환율(%) = $[(A-B)/A] \times 100$

[0108] 스티렌 선택도(%) = $[C/(A-B)] \times 100$

[0109] 스티렌 수율(%) = $(C/A) \times 100$

[0110] (이때, A는 주입되는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고,

[0111] B는 반응 후 잔류하는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고,

[0112] C는 반응을 통해 생성되는 스티렌의 농도(중량%)이다)

표 4

	에틸벤젠 전환율(%)	스티렌 수율(%)	스티렌 선택도(%)	RLSY(%)
비교예 2	55.13	52.39	95.03	0.18
실시예 2	84.05	82.2	97.8	0.03
실시예 11	22.81	21.72	95.25	1.05
실시예 12	42.89	42.84	99.9	0.64

[0114] 표 4에 따르면, 에틸벤젠:이산화탄소:수분의 몰 비가 1:5.1:0.042인 실시예 2에서 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 수율이 80 % 이상이고, 스티렌의 선택도 또한 97 % 이상으로 우수함을 확인할 수 있다. 또한, 1 시간 동안의 스티렌 손실량에 대한 6 시간 동안의 스티렌 손실 비율인 RLSY 값 또한 0.03으로 가장 우수함을 확인할 수 있다.

[0115] 이를 통해, 실시예 11 및 실시예 12의 펄스 분사방법 및 시린지 펌프를 이용하여 주입하는 방법과 같은 수분공급방법들에 비해 가장 미량의 수분을 반응기로 공급할 수 있어 이산화탄소 흐름 기포와 함께 기화시켜 주입하는 방식을 사용하여 미량의 수분을 공급하는 경우 에틸벤젠 전환율, 스티렌 수율 및 RLSY 등의 반응효율이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

[0116] <실험예 2>

[0117] 본 발명에 따른 에틸벤젠의 탈수소화 공정에서 수분 함량에 따른 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌 선택도에 대하여 알아보기 위하여 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 10 및 비교예 2 내지 비교예 20에서 생성된 생성물을 열전도검출기(TCD, Thermal conductivity detector)와 불꽃이온화검출기(FID, Flame ionization detector)가 장착된 기체크로마토그램(영린기기, Acme 6000)을 이용하여 분석하였다. 이를 통해 하기 수학적 식 1과 같이 에틸벤젠의 전환율 및 스티렌의 선택도를 계산하였고, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

[0118] <수학적 식 1>

[0119] 에틸벤젠 전환율(%) = $[(A-B)/A] \times 100$

[0120] 스티렌 선택도(%) = $[C/(A-B)] \times 100$

[0121] 스티렌 수율(%) = $(C/A) \times 100$

[0122] (이때, A는 주입되는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고,

[0123] B는 반응 후 잔류하는 에틸벤젠의 농도(중량%)이고,

[0124] C는 반응을 통해 생성되는 스티렌의 농도(중량%)이다)

표 5

TZ			Na-TZ			Na-TZ		
CO ₂			CO ₂			CO ₂ +H ₂ O		
	에틸벤젠 전환율 (%)	스티렌 선택도 (%)		에틸벤젠 전환율 (%)	스티렌 선택도 (%)		에틸벤젠 전환율 (%)	스티렌 선택도 (%)
비교예11	39.7	98.1	비교예 1	44.6	96.6	실시예 1	76.1	94.5
비교예12	42.7	97.3	비교예 2	41.5	96.8	실시예 2	83.8	98.0
비교예13	52.2	98.2	비교예 3	51.9	94.0	실시예 3	84.0	95.8
비교예14	52.1	98.5	비교예 4	60.9	96.2	실시예 4	82.7	98.0
비교예15	51.2	98.5	비교예 5	69.1	96.5	실시예 5	84.8	98.1
비교예16	50.7	97.9	비교예 6	69.4	96.4	실시예 6	73.8	97.9
비교예17	50.3	98.2	비교예 7	66.8	96.2	실시예 7	85.2	98.9
비교예18	48.6	98.3	비교예 8	70.5	97.7	실시예 8	78.6	98.9
비교예19	47.7	97.2	비교예 9	67.6	96.0	실시예 9	85.4	98.8
비교예20	47.6	98.6	비교예10	65.6	96.6	실시예10	74.1	97.9

[0126] 표 5에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 10에서 에틸벤젠의 전환율이 약 최소 73 % 에서 최대 85 %이고, 스티렌 선택도 또한 약 97 % 이상으로 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 반응 시 수분을 포함하지

않고, 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑되지 않은 촉매를 사용한 비교예 11 내지 비교예 20에 비하여 현저하게 우수하며, 반응 시 수분을 포함하지 않고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑된 촉매를 사용한 비교예 1 내지 비교예 10에 대하여도 향상된 에틸벤젠 전환율 및 스티렌 선택도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0127] 이를 통해, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 도핑된 촉매를 사용하면서 반응시 수분을 포함하는 경우 가장 우수한 에틸벤젠 전환율 및 스티렌 선택도를 나타냄을 알 수 있다.