



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월07일  
(11) 등록번호 10-0980652  
(24) 등록일자 2010년09월01일

(51) Int. Cl.  
B01J 23/04 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)  
B01J 3/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7002584  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년08월28일  
심사청구일자 2008년07월15일  
(85) 번역문제출일자 2005년02월15일  
(65) 공개번호 10-2005-0049481  
(43) 공개일자 2005년05월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/026947  
(87) 국제공개번호 WO 2004/022212  
국제공개일자 2004년03월18일  
(30) 우선권주장  
10/235,279 2002년09월05일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20004590324 A1  
US19975689027 A1  
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자  
피나 테크놀로지, 인코포레이티드  
미국, 텍사스주 77598, 휴스턴, 피.오.박스  
674412  
(72) 발명자  
버틀러, 제임스, 알.  
미국, 텍사스주 77598, 웹스타, 넘버. 1616, 갈베스  
톤 로드 15902  
(74) 대리인  
박경재

심사관 : 변종진

(54) 비닐 방향족 탄화수소의 제조용 공정에서 촉매 수명을 연장시키는 방법

(57) 요약

비닐 방향족 탄화수소를 제조하는데 사용되는 탈수소 촉매의 수명을 연장하는 방법이 발표되어 있다. 전형적으로 산화철 및 칼륨 함유 촉매 촉진제를 함유하는 촉매를 칼륨 카르복실산 염을 사용하여 공급된 추가의 칼륨에 노출시킨다. 칼륨 카르복실산 염은 할로젠과 기타 촉매 독 그리고 생성된 비닐 방향족 탄화수소에 소망스럽지 않은 특성을 야기할 수 있는 기들이 없을 필요가 있다. 본 발명은 특히 스티렌 및 메틸스티렌의 생산에 유용하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

피드 스트림으로부터 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는데 사용되는 탈수소 촉매가 장입되어 있는 적어도 하나의 반응실에 촉매 수명 연장제를 공급하는 것으로 되어 있는, 알킬 방향족 탄화수소를 포함하고 있는 피드 스트림으로부터 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는 방법으로서, 탈수소 촉매는 산화철 촉매와 알칼리 금속 촉매 촉진제를 포함하고 촉매 수명 연장제는 카르복실산의 칼륨염인 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응기 내로 진행되는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량에 대해 0.01 내지 100 중량 ppm의 촉매 수명 연장제를 연속적으로 첨가하는 것에 해당하는 율로 촉매 수명 연장제를 적어도 한 반응기에 공급하는 과정을 다시 포함하는 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 반응기 내로 진행되는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량에 대해 0.10 내지 10 중량 ppm의 촉매 수명 연장제를 연속적으로 첨가하는 것에 해당하는 율로 촉매 수명 연장제를 적어도 한 반응기에 공급하는 과정을 다시 포함하는 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 반응기 내로 진행되는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량에 대해 5 중량 ppm의 촉매 수명 연장제를 연속적으로 첨가하는 것에 해당하는 율로 촉매 수명 연장제를 적어도 한 반응기에 공급하는 과정을 다시 포함하는 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 비닐 방향족 탄화수소의 제조를 중단시킴이 없이 촉매 수명 연장제를 적어도 한 반응기에 공급하는 과정을 다시 포함하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 촉매 수명 연장제는 탄소 원자 수 2 내지 10을 가진 카르복실 산의 칼륨염인 방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 촉매 수명 연장제가 아세트산칼륨인 방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 촉매 수명 연장제가 할로젠 치환기를 갖고 있지 않는 방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 수증기가 이미 피드 스트림 내에 존재하는 방법.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 수증기를 피드 스트림에 가하는 과정을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 촉매 수명 연장제를 피드 스트림 내에 주입하기 위해 수증기를 사용하는 과정을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 12

제 8 항에 있어서, 촉매 수명 연장제를 직접 피드 스트림 내에 주입하는 과정을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13

제 1 항에 있어서, 촉매 수명 연장제를 직접 촉매 층 내에 공급하는 과정을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 14

제 1 항에 있어서, 방법이 300℃ 내지 800℃의 온도에서 실시되는 방법.

### 청구항 15

제 1 항에 있어서, 비닐 방향족 탄화수소가 스티렌 또는 메틸 스티렌인 방법.

### 청구항 16

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 촉매 촉진제가 칼륨을 함유하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 탈수소 촉매의 수명을 연장시키는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 상세하게는 비닐 방향족 탄화수소를 형성하기 위해 알킬 방향족 탄화수소를 탈수소시키는데 사용되는 촉매의 수명을 연장시키는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0003] 비닐 벤젠은 합성 플라스틱 및 수지를 제조하는데 있어 특히 중요한 역할을 한다. 예컨대 폴리스티렌 수지를 제조하기 위해 스티렌을 중합시키는 것은 주지되어 있다.

[0004] 스티렌과 스티렌 유도체는 전형적으로 수증기의 존재 하에 고체 촉매 위에서 탈수소시킴에 의해 에틸벤젠 물질로부터 제조된다. 이 공정을 위해 유효하고 유용한 것으로 발견된 촉매들은 예컨대 Chu의 미국 특허 5,503,163 호에 기재되어 있는 것과 같이 촉진된 산화칼륨, 안정화된 산화크롬 그리고 기재되어 있는 것과 같은 산화철 물질에 기초한 것들을 포함한다. 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하는데 유용한 것으로 보고된 다른 촉매 자체는, Penniman 공정에 의한 황색 알파-FeOOH 중간 생성물의 탈수소를 통해 스크랩 금속으로부터 유도되었고 결합된 황산염이 없고 평균 크기 적어도 2 마이크론을 가진 압출된 알파-FeOOH 산화철 입자로부터 제조된다. 이들 촉매는 Hamilton, Jr.의 미국 특허 5,689,023 호에 기재되어 있는 것처럼 칼륨 함유 화합물을 포함하는 처방으로부터 제조될 수도 있다. Rubini 등의 미국 특허 6,184,174 B1 호는, 산화철, 알칼리 및 알칼리 토금속의 산화물, 란타니드 계열의 산화물, 6족 금속의 산화물을 포함하고, 세륨 염의 수용액으로 함침된 산화철의 페이스트를 수성 KOH로 처리하고 건조 후 하소하여 철산칼륨을 예비 형성시키고, 그런 뒤 거기에 다른 성분들 또는 촉매의 전구체를 첨가하여 제조된, 에틸벤젠을 스티렌으로 탈수소하기 위한 촉매를 개시하고 있다. 스티렌 제조의 전형적 공정은 소위 "Dow 공정"이다. Dow 공정에 있어 <http://www.cheresources.com/polystymonzz.shtml>에 있는 "The Chemical Engineers' Resource Page"에 보고되어 있는 것처럼, 에틸벤젠을 스티렌으로 전환시키는데 필요한 에너지는 약 720℃의 과열 수증기에 의해 공급되는데, 이 증기는 증발된 에틸벤젠과 함께 수직 장작 고정상 촉매 반응기 내에 주입된다. 촉매는 산화철에 기초하는 것이고, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 칼륨 화합물, KOH 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 포함하고 이것은 반응 촉진제 작용을 한다. 전형적으로는, 반응기를 통한 충분한 고온을 확보하기 위해서는 에틸벤젠 매 kg에 대해 0.7-2.0 kg의 수증기가 요구된다. 과열 수증기는 반응기 전체를 통해 필요한 반응 온도 550-670℃를 공급한다.

[0005] 전환 반응 후, 중합을 방지하기 위해 생성물을 급속히 냉각시킨다. 스티렌, 톨루엔, 벤젠 및 미반응 에틸벤젠을 포함하는 생성물 스트림(흐름)은, 스트림으로부터 수소를 플래시(급속 증발)시킨 후, 분별 응축시킨다. 중합 억제제를 가한 후, 일련의 4 컬럼, 가끔은 충전 컬럼에서, 스티렌을 99.8% 순도가 되게 진공 증류한다. 공장 당 전형적 용량은, 매 반응기에서 년 당 200,000 내지 400,000 미터 톤인데 대부분의 공장은 다중 반응기 또는 장치들을 포함하고 있다.

[0006] Dow 공정과 같은 공정들은 상업적 양의 스티렌 및 기타 비닐 방향족 탄화수소를 제조하기에 유용하지만, 이 공

정들도 문제가 없지 않다. 한 중요 문제는 촉매 활성의 손실이다. 촉매가 공정 내에 유지되는 촉매를 사용하는 대부분의 반응에서와 마찬가지로, 촉매는 시간과 더불어 반응성 및 선택성을 상실할 것이다. 노화된 촉매를 단순히 교체하는 것은 보통 경제적으로 경쟁력 있는 이 문제의 해결책이 아니다. 상기 촉매들은 제조하기 비용이 많이 들고 촉매 교체를 위해서는 보통 장동 장치를 정지할 필요가 있다. 생산 시간의 어떤 손실이나 언제나 바람직하지 않고 과도한 보수는 스티렌과 같은 비닐 방향족 탄화수소의 생산비를 크게 증가시킬 수 있다. 비닐 방향족 탄화수소 생산에 사용되는 촉매의 수명을 연장시키는 것은 비닐 방향족 탄화수소 생산 기술에서 소망스러울 것이다.

### 발명의 상세한 설명

[0007] 한 실시예에서, 본 발명은 알킬 방향족 탄화수소를 포함하는 피드 스트림으로부터 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는 방법에 대한 개선이다. 상기와 같이 이 방법들은 적어도 알킬 방향족 탄화수소를 촉매층에 공급하고 피드를 탈수소하여 혼합물을 형성하고 그 혼합물로부터 비닐 방향족 탄화수소를 분리하는 단계들을 포함한다. 본 발명의 개선은, 촉매 수명 연장제를, 피드 스트림으로부터 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는데 사용되는 탈수소 촉매가 장입된 적어도 한 반응실에 공급하는 것을 포함하는데, 탈수소 촉매는 산화철 촉매 및 알칼리 금속 촉매 촉진제를 포함하고 촉매 수명 연장제는 카르복시산의 칼륨염이다.

### 실시예

[0008] 한 실시예에서, 본 발명은 알킬 방향족 탄화수소를 탈수소 촉매를 사용하여 탈수소하여 제조된 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는 공정에서의 개선이다. 본 발명은 특히, 촉매가 철 및 촉매 촉진제 작용을 하는 적어도 일종의 알칼리 금속 화합물, 전형적으로는 칼륨을 포함하는 촉매인 공정에서 유용하다. 그런 탈수소 촉매는 당 기술에서는 주지되어 있고 상업적으로 이용될 수 있는 그런 것들의 일부는 BASF 사의 S6-20, S6-21 및 S-30 계열; CRI Catalyst Company, L.P의 C-105, C-015, C-025, C-035 및 FLEXICAT 계열; 및 Sud Chemie, Inc.의 STYROMAX 계열을 포함한다.

[0009] 위에 나열한 촉매들은 약 40 내지 약 80%의  $Fe_2O_3$ , 약 5 내지 약 30%의  $K_2O$ , 및 기타 촉매 촉진제를 포함한다. 이들은 본 발명의 방법으로부터 이점을 얻을 수 있는 공정에 사용되는 전형적 촉매이지만, 본 발명의 방법은 알칼리 금속 화합물을 촉매 수용 반응실에 공급함에 의해 그 공정을 위한 촉매(들)의 수명이 연장될 수 있는 비닐 방향족 탄화수소 제조용의 어떤 공정이나 사용될 수 있다.

[0010] 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는 공정에 칼륨을 제공하는 것은 알려져 있다. 예컨대 참고로 여기에 포함시킨 Chen 등의 미국 특허 5,739,071 호는 비닐 방향족 탄화수소를 얻기 위해 알킬 방향족 탄화수소를 탈수소시키는 데 사용되는 탈수소 촉매의 활성을 재생 및/또는 안정화시키는 것을 기술하고 있는데, 그 방법은 탈수소 반응을 중단시킴이 없이 반응물 스트림에 연속적 또는 간헐적으로 유효량의 알칼리 금속 또는 알칼리 금속 화합물을 첨가하는 단계를 포함한다. 거기에 기술되어 있지 않은 것은, 탄산칼륨과 수산화칼륨처럼 조해성도 없고 칼륨 금속처럼 위험할 정도로 반응성이 높지도 않은 알칼리 금속 화합물을 사용하는 개선점이다.

[0011] 본 발명의 방법은 실제 어떤 알킬 방향족 탄화수소나 해당하는 비닐 방향족 탄화수소로 촉매 탈수소시키는 것과 관련하여 사용될 수 있다. 특징의 소망 비닐 방향족 탄화수소를 얻기 위해 알킬 방향족 탄화수소, 촉매 및 반응 조건들을 적당히 조합하는 것은 당 기술에서 일반적으로 주지되어 있고 어떤 경우이나 선택 및 정기적 실험의 사항일 것이다. 본 발명의 방법은 에틸벤젠을 스티렌으로 전환시키는 공정에서 사용되는 탈수소 촉매의 수명을 연장시키는 것과 관련하여 특히 유용하다. 이 방법은 메틸스티렌의 제조에도 또한 유용하다. 본 발명의 방법은, 칼륨에 노출시킴에 의해 그 수명을 연장시킬 수 있는 탈수소 촉매를 사용하기 위한 요소, 연장 기간 동안 촉매 활성과 선택성을 유지시키기에 충분한 수준의 촉매 수명 연장제를 공급하기에 충분한 수증기를 포함하거나 또는 적어도 그것을 용납할 수 있는 그런 촉매 층의 공급 스트림을 갖게 하기 위한 요소 등의 최소의 요소들을 바람직하게는 갖고 있는 공정에 종속된 모든 그런 공정들에 사용될 수 있다.

[0012] 본 발명 방법의 실시예에 있어, 촉매 수명 연장제는 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는데 사용되는 적어도 하나의 반응실에 공급된다. 촉매 수명 연장제는 칼륨을 함유하는 화합물이며, 과도하게 조해성이 있는 것도 아니고 위험하게 반응적이지도 않고, 관을 폐색시키거나 공정 장치를 오염시키지 않아 정상 공정 온도에서 사용될 수 있을 정도의 융점 또는 증기점을 갖는다. 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 카르복시산의 칼륨염이다. 더 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 2 내지 약 10 탄소를 가진 모노 카르복시산의 칼륨염을 포함하는 군으로부터 선정된다. 가장 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 아세트산칼륨이다.

- [0013] 본 발명 방법의 촉매 수명 연장제로서 유용한 칼륨 카르복실산염은 실질적으로 어떤 촉매독도 없다. 예컨대 염화물과 같은 할로겐 이온은 전형적으로 탈수소 촉매에 해독을 끼치는 것이 발견되었다. 본 발명의 칼륨 카르복실산염은 할로겐 치환기들을 거의 또는 전혀 갖고 있지 않다. 마찬가지로, 이 칼륨 카르복실산염은 본 발명의 방법을 이용하여 제조된 비닐 방향족 탄화수소에 바람직하지 않는 물성을 줄 수 있는 원자 또는 기가 또한 없다.
- [0014] 본 발명에서 유용한 칼륨 카르복실산염은 바람직하게는 그것을 사용하는 공정 내 공정 조건 하에서 증기성이다. 칼륨 카르복실산염은 열 및 증발원으로서 수증기를 사용하여 주입된다. 칼륨 카르복실산염 또는 적어도 그들의 안정성 있는 칼슘 함유 분해 생성물이 탈수소 촉매에 칼륨을 공급하는 역할을 할 만큼 칼륨 카르복실산염이 충분히 안정성이 있을 것이 중요하다.
- [0015] 본 발명의 촉매 수명 연장제는 탈수소 촉매를 실질적으로 일정한 수준의 촉매 활성화 및 선택도에 유지시키기에 충분한 유효량의 칼륨을 탈수소 촉매에 제공하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 공정을 이용하면, 탈수소 촉매를 수개월간 또는 수년까지도 최초의 전환 및 선택 활성 근방에 유지시킬 수 있다. 그런 촉매 활성 수준을 유지할 수 있는 능력은 공업적 공정을 위해 대단히 유리한데, 그 이유는 그러면 운전 정지 시간이 감소 되어 결과적으로 생산성이 증가하고 보수 경비가 감소하기 때문이다.
- [0016] 촉매는 그대로 유지하고 특정 비닐 방향족 탄화수소를 생성하면서, 특정 촉매 수명 연장제를 선정하는 것은 공정 내로 공급되는 촉매 수명 연장제의 수준(양)에 영향을 미칠 수 있지만, 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 반응기 내로 향하는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량을 기준으로 약 0,01 내지 약 100 중량 ppm의 촉매 수명 연장제의 연속적 첨가에 해당하는 율로 공급된다. 더 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 반응기 내로 향하는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량에 대해 약 0,10 내지 약 10 중량 ppm의 촉매 수명 연장제의 연속적 첨가에 해당하는 율로 공급된다. 가장 바람직하게는 촉매 수명 연장제는 반응기 내로 향하는 총 알킬 방향족 탄화수소의 중량에 대해 약 5 중량 ppm의 촉매 수명 연장제의 연속적 첨가에 해당하는 율로 공급된다.
- [0017] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 공정 내에 이미 수증기를 포함하고 있는 비닐 방향족 탄화수소 제조 공정에 이용된다. 예컨대 Dow 공정은 수증기를 열원으로 사용하고 본 발명의 방법이 유용할 수 있는 공정이다. 물 또는 알코올 중 촉매 수명 연장제의 용액을 필요한 대로 공정 내로 펌핑할 수 있다.
- [0018] 대안적 실시예에 있어서는, 연속적으로 촉매 수명 연장제를 직접 공정 피드 스트림 내에 주입함에 의해, 본 발명의 촉매 수명 연장제를 비닐 방향족 탄화수소 공정에 도입한다. 촉매 수명 연장제는 직접 촉매 층 내에 도입될 수도 있지만 이것은 본 발명의 방법을 채용하는 바람직한 방법이 아닌데, 그 이유는 그렇게 하면 촉매 수명 연장제의 균일한 분포가 달성될 수 없어 전체 촉매층이 촉매 수명 연장제에 노출되는 것을 보장하도록 조심해야 한다. 당 분야의 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 비닐 방향족 탄화수소 공정의 촉매층에 촉매 수명 연장제를 도입하는 어떤 수단 또는 방법이나 본 발명의 방법에 이용될 수 있다.
- [0019] 촉매 수명 연장제는 둘 이상의 수단(방법)에 의해 비닐 방향족 탄화수소 제조 공정 내에 도입될 수 있는 것과 꼭 마찬가지로, 둘 이상의 율(속도)로 촉매 수명 연장제를 도입하는 것도 본 발명의 범위에 든다. 예컨대, 바람직하게는, 촉매 수명 연장제는 연속적으로 도입될 수 있다. 대안적으로는, 촉매 활성화 수준이 소정점 이하로 떨어졌을 때에는 촉매 수명 연장제는 주기적으로 도입될 수 있다. 또 다른 실시예에서는, 촉매 수명 연장제는 비교적 낮은 수준에서 연속적으로 첨가될 수 있지만 촉매 활성화 수준이 소정점 이하로 떨어질 때에는 추가의 촉매 수명 연장제를 첨가할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 방법에서는, 촉매 수명 연장제는 비닐 방향족 탄화수소를 제조하는 공정 내에 도입될 수 있다. 그런 공정들은 전형적으로 약 300℃ 내지 800℃의 온도에서 작동한다. 본 발명의 촉매 수명 연장제는, 촉매층 상류 공정 내 모든 점에서 적어도 용융되어 있도록, 바람직하게는 증기로 되어 있도록, 선택될 수 있다. 예컨대 본 발명의 바람직한 촉매 수명 연장제인 아세트산칼륨은 융점 292℃를 갖고 있고 스티렌 및 기타 비닐 방향족 탄화수소 제조용 대부분의 공정에 사용될 수 있다.