

# 기술명: New process for ethylbenzene dehydrogenation using carbon dioxide

## 기술 개요

### 기존기술



### 신기술



에틸벤젠의 탈수소 공정에 의해 제조되는 스티렌은 합성 고무 ABS 수지, 폴리스티렌 등의 단량체 및 원료 물질로서 널리 이용되는 매우 중요한 화합물이며, 또한 수요 증대로 인해 생산량이 매년 증가하고 있다. 스티렌은 공업적으로 철 산화물 촉매 상에서 과량의 수증기를 공급하는 에틸벤젠의 탈수소화 공정과 몰리브덴계 촉매 상에서 프로필렌과 에틸벤젠 히드로퍼옥사이드의 에폭시화 반응 공정에 의해 제조되고 있다. 이 가운데

수증기를 첨가하는 에틸벤젠 탈수소화 공정이 가장 대표적인 스티렌 제조 공정으로서 전 세계 스티렌 생산량의 90%를 차지하고 있다.

에틸벤젠 탈수소 공정에서 지적되는 실제적인 문제점으로서 열역학적인 제한과 낮은 전화율, 이에 따른 미반응 반응물의 재활용 문제, 높은 흡열도( $\Delta H^{\circ}_{298} = 28.1 \text{ kcal/mol}$ ), 코크 생성으로 인한 촉매 비활성화 등이다. 공업적인 에틸벤젠 탈수소 공정은 반응물 중에 과량의 수증기를 첨가하여 운전하는데 이때 추가열된 수증기에 의해 반응에 필요한 열을 부분적으로 공급하며, 에틸벤젠과 수소의 분압을 감소시켜 평형을 에틸벤젠의 고 전환율 쪽으로 이동시킨다. 또한 수증기 개질 반응이 함께 일어나기 때문에 에틸벤젠 탈수소화 반응 중에 형성된 촉매 표면상의 코크나 코크 전구체의 양을 감소시켜 촉매 수명이 크게 향상될 수 있다. 그러나 이 공정에서 과량의 수증기 사용으로 인한 에너지 비용 증대, 부반응인 수증기 개질에 의한 에틸벤젠과 스티렌 소모, 촉매 산화상태 조절의 문제점 등이 단점으로 지적되고 있다.

최근에 이산화탄소를 이용한 에틸벤젠의 탈수소화 방법이 제시되고 있다. 이산화탄소는 분자 산소에 비해 매우 온화한 산화력을 갖고 있어 약하지만 산화제로서 작용할 수 있다. 따라서 이산화탄소의 온화한 산화력을 이용할 경우 활성 향상과 선택성 향상에도 기여할 수 있다. 그러나 공업용 에틸벤젠 탈수소 촉매에서 이산화탄소의 존재가 촉매 활성을 억제하는 역할을 하기 때문에 이제까지는 이산화탄소의 활용이 극히 제한되어 있다. 특히 수증기를 이용한 에틸벤젠 탈수소화에 널리 사용되고 있는 K-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매계상에서 에틸벤젠의 탈수소화 반응을 수행할 경우 이산화탄소 존재 시 촉매의 비활성화가 현저히 일어난다고 알려져 있다. 즉, 상업용 촉매의 활성 점 역할을 하는 K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상이 600°C의 반응 온도에서 이산화탄소가

존재할 경우에는 불안정하여 분해 되기 때문에 촉매의 비활성화 현상이 심각하게 일어나는 것으로 보고 되어 있다.

기존에 사용되고 있는 수증기에 의한 에틸 벤젠탈수소화 반응을 개선하기 위해 여러 가지 방법들이 제시되어 왔고 그 가운데 이산화탄소를 이용한 에틸벤젠 탈수소화 반응은 대부분의 경우 이산화탄소가 촉매의 활성종을 분해 시키기 때문에 이산화탄소를 온화한 산화제로서 효과적으로 이용하기 위해서는 이산화탄소에 의해 촉매 활성종이 분해 되지 않고 오히려 에틸벤젠 탈수소화 반응을 촉진시킬 수 있는 새로운 촉매 활성 종을 설계할 필요성을 갖는다. 이러한 문제점이 해결되면 에틸벤젠의 탈수소화 반응에 과량으로 투입되는 수증기를 절감할 수 있어서 상당한 양의 에너지가 절약될 수 있다.

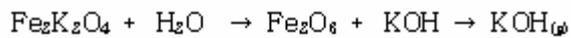
## 참고자료

- 일본 NIRE annual report(1998)

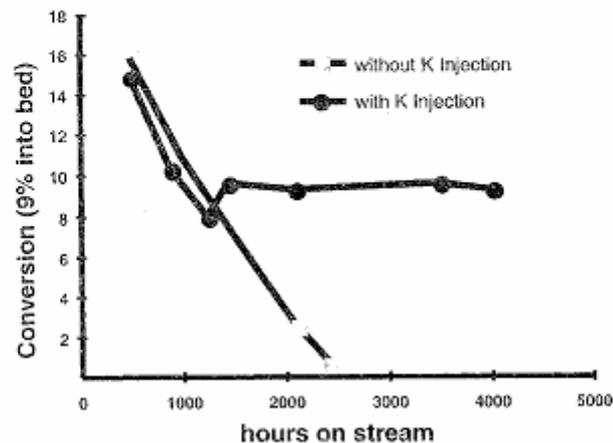
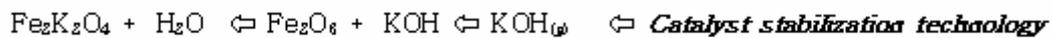
# 기술명: Catalyst stabilization technology in dehydrogenation of ethylbenzene

## 기술 개요

### 촉매 비활성화



### 촉매의 재생



*K를 투입하기 이전과 Catalyst stabilization technology 기술을 적용했을 때의 전환을 비교*

에틸벤젠의 탈수소화 반응에 의해서 스티렌(SM)을 생산하는 공정에는 철 촉매가 사용되는데 coke 의 형성에 의해서 촉매의 비활성화가 일어나는 것을 방지하기 위하여 K 성분이 촉매에 포함된다. 장기적인 운전에서 K 성분의 손실되면 촉매의 비활성화가 일어난다. 이러한 현상은 촉매층 중의

앞부분에서 고온에 의해 K 성분이 휘발되어서 발생한다. 결과적으로 활성이 감소하고, 압력강하가 증가하며, 선택성이 떨어지게 된다.

상기와 같은 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 기술로써 Catalyst stabilization technology 가 개발되었는데, K 성분을 촉매층 앞에서 지속적으로 투입함으로써 K 성분의 손실을 보충하게 된다. 이 기술을 적용하면 반응 활성이 개선되고 촉매의 안정성이 증가하며, 압력강하가 감소하고, 선택성이 증가하게 된다.

이 기술을 적용하면 촉매가격의 절감, 정기보수 비용의 절감, 수율증가에 의한 운전비 절감 등의 효과가 있으며, 약 2% 의 에너지 절감 효과가 기대된다.

#### **참고자료**

- Raytheon 기술자료  
USP 5,739,071 (1998)