

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047288

(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/90 (2006.01) B01J 29/65 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01) C07C 69/003 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/90 (2013.01)

B01J 29/65 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0075110

(22) 출원일자 2019년06월24일

심사청구일자 2019년06월24일

(30) 우선권주장

1020180128224 2018년10월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

하경수

경기도 하남시 위례중안로 215, 6404동 1102호(학암동, 위례 롯데캐슬)

안창일

서울특별시 중랑구 동일로126길 35-19, 101호(중화동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위정호

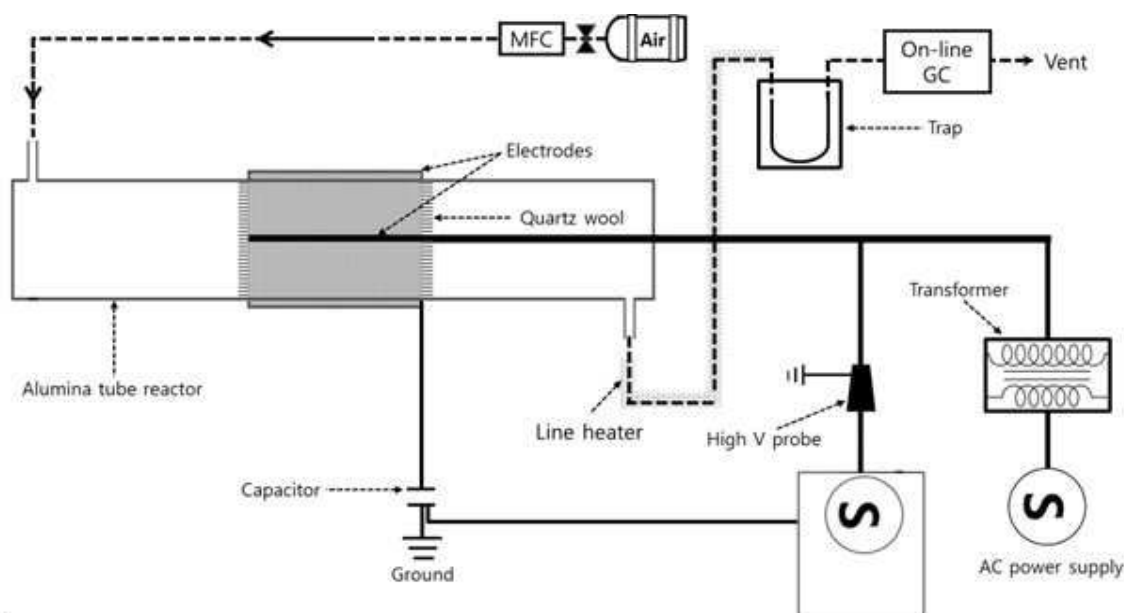
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리에 의한 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법

(57) 요약

본 발명은 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 다이메틸 에테르 함유 반응물 가스로부터 메틸 아세테이트를 합성하는 데 사용된 제올라이트 촉매를 플라즈마로 처리하여 재생하는 방법, 이 방법에 사용되는 촉매 재생 장치, 이를 통해 재생된 촉매 및 이 재생 촉매를 이용한 메틸 아세테이트의 합성 방법에 관한 것이다. 본 발명의 구체예에 따른 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법은 상온, 상압의 비교적 온화한 조건에서 플라즈마 처리에 의해 촉매 기공 내부에 침적된 코크를 제거함으로써, 촉매의 구조 안정성이 보장되어 반복적인 재생 및 사용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 67/37 (2013.01)

C07C 69/003 (2013.01)

B01J 2208/06 (2013.01)

(72) 발명자

김영보

서울특별시 마포구 서강대길 7, 102호(신수동)

이진원

서울특별시 마포구 백범로 35 서강대학교, R관 513호(신수동)

전중현

서울특별시 서대문구 명지길 72, 104동 301호(홍은동, 신원지벤스타)

정재권

서울특별시 구로구 구로동로20길 37-8, B동 302호(구로동, 흥현빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711081810

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)

연구과제명 C1 가스 전환 기술 공통시험 연구

기 여 율 50/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711081780

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)

연구과제명 메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발

기 여 율 50/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; 및 (2) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치가 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지 전극; 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입되며, 접지 전극보다 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부; 및 촉매 재생 장치 내로 일정량의 공기를 공급하는 공기 공급부를 구비하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 재생된 촉매가 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되기 이전의 제올라이트 촉매의 미세 구조를 유지하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제올라이트 촉매가 페리어라이트(ferrierite), 모데나이트(mordenite), MFI(ZSM-5) 제올라이트, 휘자사이트(faujasite; FAU) 제올라이트 및 Y-제올라이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 촉매 재생 장치 내로 공급되는 공기의 흐름 하에서 플라즈마가 발생되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge)에 의해 플라즈마가 발생되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 인가되는 전압이 7~50 kV인, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (2)가 1~35℃ 온도 및 상압의 조건 하에서 실시되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 플라즈마 처리로 제거되는 코크가 비결정성 카본(amorphous carbon) 또는 그래파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials)이고, 비결정성 탄소 침적물이 70% 이상인, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 재생된 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 재생 후 촉매 활성테스트에서 10분~2시간의 반응 시간 동안 1~70%의 다이메틸 에테르 전환율을 나타내는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 재생 제올라이트 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에서 90~99%의 메틸 아세테이트 선택도를 나타내는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 재생 제올라이트 촉매.

청구항 13

다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지 전극; 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입되며, 접지 전극보다 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부를 구비하되, 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 제올라이트 촉매의 기공 내부에 침적되어 있는 총 코크의 5~50 중량%를 제거하는 데 사용되는, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 재생하고자 하는 제올라이트 촉매가 고정부에 의해 지지되어 관형 용기 내의 접지 전극에 의해 커버된 부분 내에 수용되는, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치.

청구항 15

제13항에 있어서, 촉매 재생 장치 내로 일정량의 공기를 공급하는 공기 공급부를 추가로 포함하는, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치.

청구항 16

(a) 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계; (b) 내외부에 각각 고전압 전극과 접지 전극을 구비한 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; (c) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계; 및 (d) 재생된 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치가 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지 전극; 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입되며, 접지 전극보다 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부; 및 촉매 재생 장치 내로 일정량의 공기를 공급하는 공기 공급부를 구비하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 단계 (a), 단계 (d) 또는 둘 다에서 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응이 150~300℃의 온도와 5~30 bar의 압력 조건 하에서 실시되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 단계 (c)와 단계 (d)가 1회 이상 실시되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 단계 (c)에서 촉매 재생 장치 내로 공급되는 공기의 흐름 하에서 플라즈마가 발생되는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 다이메틸 에테르 함유 반응물 가스로부터 메틸 아세테이트를 합성하는 데 사용된 제올라이트 촉매를 플라즈마로 처리하여 재생하는 방법, 이를 통해 재생된 촉매, 이 방법에 사용되는 촉매 재생 장치 및 이 재생 촉매를 이용한 메틸 아세테이트의 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 부생 가스 등과 같이 수소 및 일산화탄소, 이산화탄소를 포함하는 C1 가스를 활용하여 촉매 화학적 단계별 전환을 통해 에탄올(혹은 아세트산)을 선택적으로 제조하는 공정이 최근 주목을 받고 있다. 구체적으로, C1 가스로부터 다이메틸 에테르(dimethyl ether; DME)를 합성하고, 다이메틸 에테르를 카르보닐화(carbonylation)시켜 메틸 아세테이트(methyl acetate; MA)를 합성한 후, 메틸 아세테이트를 수소화(hydrogenation)시켜 에탄올(ethanol)을 합성할 수 있다.
- [0003] 기존의 부생 가스 혹은 합성 가스의 직접적인 촉매 화학적 전환 루트를 통해 에탄올을 포함한 다양한 알코올류를 합성하는 방법은 다양한 생성물로 인한 에탄올 수율의 저하 및 특히 로듐(Rh)과 같은 고가의 귀금속 계통의 불균일 촉매에서 전환 활성을 보이는 문제로 인해, 촉매의 가격이나 에탄올 분리 등의 부가적인 문제들이 발생하는 것으로 보인다[J. Catal. 261 (2009) 9-16, Catal. Today 120 (2007) 90-95, Fuel 86 (2007) 1298-1303 등 참조].
- [0004] 이러한 합성 가스의 직접 전환에 의한 에탄올 등의 유용한 화학 물질의 생산은 특히 셰일 가스나 부생 가스, 바이오매스(biomass) 유래 합성 가스 등의 다양한 조성을 가진 C1 가스를 활용해 C1 가스의 고부가화를 위한 다양한 연구로서 시도되고 있다. 특히, 석유 자원의 편중에 따른 급격한 가격 변동 및 자원 보호주의, 에너지 고갈, 환경 오염 등의 문제로 인해, 석유 자원에 비해 피드스탁(feedstock)이 다양하고 공급이 비교적 풍부한 다양한 가스 자원을 활용해 유용한 고부가가치 화학 물질을 합성하는 기술 개발을 통해 C1 가스의 효율적인 활용을 위한 연구가 폭넓게 시도되고 있다.
- [0005] 이러한 기술적 흐름은 근래의 바이오 에탄올이나 에탄올-휘발유 혼합 연료 사용 등의 증가와 일맥상통한다. 이러한 이유로 기존의 바이오 루트를 경유한 C1 가스 전환이나, 부생 가스와 같은 합성 가스의 화학 촉매 전환을 이용해 에탄올 등의 고부가가치 화학 물질을 합성하는 기술을 뛰어넘는 더 효율적이고 경제성이 뛰어난 새로운 기술 개발에 대한 요구가 증대되고 있다.
- [0006] 한편, 합성 가스의 직접적 전환을 통한 다양한 알코올을 합성하는 낮은 에탄올 수율의 반응 경로를 개선하기 위해, 다단계 반응 공정을 포함하는 에탄올 합성 관련 선행 연구가 보고되어 있다. 특히, 제올라이트 계열의 고체 산 촉매를 이용해 다이메틸 에테르를 메틸 아세테이트로 선택적으로 전환하는 연구[Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 1617-1620]나 합성 가스와 다이메틸 에테르나 메틸 아세테이트를 경유한 에탄올의 합성 경로[Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 5484-5488]에 대한 연구가 보고된 바 있다.
- [0007] 이러한 선행 연구들은 공통적으로 부반응을 최소화하여 억제하여 다단계 반응의 중간 물질인 다이메틸 에테르나 메틸 아세테이트의 수율을 극대화하는 데 집중하고 있으며, 결국 최종 산물인 에탄올의 수율을 높이는 결과로 귀결될 것으로 보인다. 특히, 다단계 반응의 중간 반응인 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 합성에 관한 선행 연구에서 페리어라이트(ferrierite) 제올라이트 시드(seed)를 이용해 촉매의 결정성

을 높여서 합성할 경우, 높은 촉매 활성과 생성물인 메틸 아세테이트의 탁월한 고선택성을 구현할 수 있는 것으로 보고되었다[Catal. Today 303 (2018) 93-99, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 3060-3072].

[0008] 그러나, 이러한 고체산 계열 촉매는 일반적인 탄화수소 생성 반응에서 부반응으로 코크(coke) 침적이 동반되는데, 이와 같은 촉매 표면에서의 탄소 침적은 다양한 고체산 촉매의 주요한 촉매 비활성화 원인으로 보고되고 있으며, 따라서 촉매의 장시간 사용을 위해서는 촉매의 재생 공정이 필수적이다.

[0009] 구체적으로, 페리어라이트 촉매를 사용하여 약 70% 이상의 높은 수율과 99% 이상의 선택도로 메틸 아세테이트를 합성하는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나, 페리어라이트 촉매의 부반응에 의해 생성된 탄화수소 물질, 즉 코크가 촉매의 기공 내에 침적되어 촉매의 활성을 급격하게 떨어뜨리는 문제가 있다. 이러한 코크의 생성은 열역학적인 이유에 기인하므로, 이를 완전히 억제하기는 매우 어렵다.

[0010] 일반적으로, 코크의 제거를 위해 코크 침적으로 비활성화된 촉매를 고온의 산소(혹은 공기) 하에서 열처리하여 재생하는 기술이 알려져 있는데, 촉매 재생 시에 가해진 열로 인해 촉매의 구조가 변형되어 촉매의 구조 안정성이 훼손되면, 재생 촉매는 본래의 촉매에 비해 촉매 활성이 저하되어 재생 후 수 차례 반복 사용하는 것이 어려울 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) J. Catal. 261 (2009) 9-16
(비특허문헌 0002) Catal. Today 120 (2007) 90-95
(비특허문헌 0003) Fuel 86 (2007) 1298-1303
(비특허문헌 0004) Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 1617-1620
(비특허문헌 0005) Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 5484-5488
(비특허문헌 0006) Catal. Today 303 (2018) 93-99
(비특허문헌 0007) Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 3060-3072

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 C1 가스로부터 에탄올(혹은 아세트산)을 다단계로 합성하는 경로 중 제올라이트 고체산 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 두번째 합성 단계에서 부반응으로 생성되어 촉매 표면에 침적되는 코크를 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 위 방법을 통해 재생된 촉매를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 위 방법에 사용되는 촉매 재생 장치를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 이 재생 촉매를 이용한 메틸 아세테이트의 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 구체예에 따라서, (1) 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; 및 (2) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법이 제공된다.

[0017] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 방법에 의해 재생된 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매가 제공된다.

[0018] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할

수 있는 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지 전극; 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입되며, 접지 전극보다 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부를 구비하되, 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 제올라이트 촉매의 기공 내부에 침적되어 있는 총 코크의 5~50 중량%를 제거하는 데 사용되는, 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치가 제공된다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, (a) 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계; (b) 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; (c) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계; 및 (d) 재생된 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 구체예에 따른 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법은 상온, 상압의 비교적 온화한 조건에서 플라스마 처리에 의해 촉매 기공 내부에 침적된 코크를 효과적으로 제거함으로써, 촉매의 구조 안정성이 보장되어 반복적인 재생 및 사용이 가능하다. 또한, 일정량의 코크를 제거하지 않고 잔류시켜 반응 속도를 조절함으로써, 반응물인 다이메틸 에테르와 일산화탄소의 비효율적인 소모 및 이에 따른 코크 침적 반응 등의 부반응을 억제할 수 있다. 그 결과, 보다 긴 시간 동안 일정한 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 활성을 유지하여, 메틸 아세테이트를 선택적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 제올라이트 촉매의 재생을 위한 본 발명의 구체예에 따른 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 다이메틸 에테르 반응 전후 재생 촉매들의 분말 X-선 회절(powder XRD) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 반응 후 촉매 및 재생 촉매들의 열중량분석(TGA) 결과를 도시한 도면이다.

도 4는 반응 전후 촉매 및 재생 촉매들의 암모니아 탈착 분석 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0023] 본 발명의 일 구체예에 따라서, (1) 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; 및 (2) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법이 제공된다.

[0024] 위 단계 (1)에서 내외부에 각각 고전압 전극과 접지 전극을 구비한 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입한다. 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치에 대한 구체적인 내용은 후술한다.

[0025] 한편, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트(zeolite) 촉매는 고체산(solid acid) 촉매의 일종으로서, 페리어라이트(ferrierite), 모데나이트(mordenite), MFI(ZSM-5) 제올라이트, 휘자사이트(faujasite; FAU) 제올라이트, Y-제올라이트 등으로부터 선택되는 고체산 제올라이트 촉매가 바람직하나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0026] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되는 제올라이트 촉매 중 페리어라이트는 8,10-분자고리(8,10-membered ring)가 연결된 2차원 구조를 가지고 있으며, 평균 세공 크기가 약 5 Å 정도인 기공 특성을 갖는 것이 바람직하나, 이러한 기공 특성으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0027] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매는 그 미세기공(micropore) 및 중형기공

(mesopore) 내부에 코크가 침적되어, 촉매의 활성이 저하된 것이다.

- [0028] 위 단계 (2)에서, 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거한다. 바람직하게는, 총 침적 코크의 10~45 중량%, 15~45 중량%, 20~45 중량% 또는 20~40 중량%를 제거할 수 있다.
- [0029] 위 단계 (2)에서, 촉매 재생 장치 내로 공급되는 공기의 흐름 하에서 플라즈마가 발생될 수 있다. 이때, 공기 공급부에 의해 촉매 재생 장치 내로 공기를 공급할 수 있다.
- [0030] 위 단계 (2)에서, 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge; DBD)에 의해 플라즈마가 발생될 수 있다. "유전체 장벽 방전"이란 절연 유전체 장벽으로 분리된 두 전극 사이에서의 전기적 방전을 의미한다. 후술하는 본 발명의 구체예에 따른 촉매 재생 장치에서는 알루미늄 튜브를 유전체 장벽으로 사용할 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 예를 들어, 단계 (2)에서 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 인가되는 전압은 7~50 kV일 수 있다. 바람직하게는, 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 인가되는 전압이 15~30 kV일 수 있으나, 이 전압으로 특별히 제한되지는 않는다. 다만, 인가되는 전압이 7 kV 미만, 즉, 절연 파괴 전압(breakdown voltage) 미만일 경우, 플라즈마를 발생시킬 수 있을 만큼 충분한 에너지가 유전체에 가해지지 못하여 플라즈마를 발생시키지 못할 수 있다. 따라서, 코크의 제거 효율이 현저히 저하될 수 있다. 반면, 50 kV를 초과하는 고전압을 인가하는 것은 물리적으로 제한이 따르며, 필요 이상으로 에너지를 낭비하는 결과를 초래할 수 있다.
- [0032] 단계 (2)는 1~35℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 단계 (2)는 10~30℃, 10~25℃ 또는 15~25℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이 온도로 특별히 제한되지는 않는다. 본 발명의 구체예에 따른 재생 방법에서는 상대적으로 낮은 온도에서 코크를 제거하여 촉매를 재생할 수 있으므로, 고온의 공기(혹은 산소) 흐름 하에서 열처리에 의해 재생하는 경우와 같이 촉매 자체의 구조를 손상시켜 촉매의 안정성이 저해되는 문제 및 고온의 열처리를 위해 사용되는 에너지 효율 저하 등의 종래 기술의 문제점을 해소할 수 있다.
- [0033] 또한, 단계 (2)는 상압에서 수행될 수 있으나, 이 압력으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 단계 (2)를 수행하는 압력은 인가되는 전압과 절연 파괴 전압의 관계를 나타내는 Pachen's Law에 따라 인가되는 전압 조건에서 플라즈마를 발생시킬 수 있는 압력을 제한 없이 선택할 수 있다. 즉, 유전체의 종류 및 이에 인가되는 전압에 따라 플라즈마를 발생시킬 수 있는 수준에서 압력을 선택하여 수행할 수 있다.
- [0034] 단계 (2)에서 플라즈마 처리로 제거되는 코크는 비결정성 카본(amorphous carbon) 또는 그래파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials)일 수 있다. 이때, 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 비결정성 탄소 침적물이 70% 이상일 수 있다.
- [0035] 단계 (2)에서, 제올라이트 촉매의 미세기공 및 중형기공 내부에 침적된 총 코크의 5~50 중량%가 제거될 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따라서 재생된 제올라이트 촉매는 재생 전 촉매에 침적된 총 코크 대비 50~95 중량%의 비율로 잔류하는 코크를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 총 침적 코크의 10~45 중량%, 15~45 중량%, 20~45 중량% 또는 20~40 중량%가 제거될 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따라서 재생된 제올라이트 촉매는 재생 전 촉매에 침적된 총 코크 대비 55~90 중량%, 55~85 중량%, 55~80 중량% 또는 60~80 중량%의 비율로 잔류하는 코크를 포함할 수 있으나, 이 범위로 특별히 제한되지는 않는다.
- [0037] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 방법에 의해 재생된 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매가 제공된다.
- [0038] 본 발명의 구체예에 따른 방법에 의해 재생된 제올라이트 촉매는, 고온 열처리 방법에 의해 재생된 촉매와 달리, 다이메틸 에테르 및 일산화탄소 함유 반응물 가스로부터 메틸 아세테이트를 합성하는 반응에 사용되기 이전(fresh) 제올라이트 촉매 자체의 결정 구조를 안정적으로 유지할 수 있다. 즉, 재생 및 반응 과정을 수차례 반복하더라도 열처리 재생 촉매보다 구조적으로 안정하며, 나아가 일정한 촉매 활성을 안정적으로 보다 장시간 유지할 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 재생 제올라이트 촉매는 활성테스트에서 10분~2시간의 반응 시간 동안 1~70%의 다이메틸 에테르 전환율을 나타낼 수 있다. 더 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 재생 제올라이트 촉매는 활성테스트에서 10분~2시간의 반응 시간 동안 3~65%, 5~60%, 5~55% 또는 5~50%의 다이메틸 에테르 전환

율을 나타낼 수 있다.

- [0040] 또한, 본 발명의 구체예에 따른 재생 제올라이트 촉매는 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에서 90~99%의 메틸 아세테이트 선택도를 나타낼 수 있다. 더 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 재생 제올라이트 촉매는 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에서 92~98%, 93~98%, 94~98% 또는 95~98%의 메틸 아세테이트 선택도를 나타낼 수 있다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지 전극; 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입되며, 접지 전극보다 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부를 구비하되, 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 제올라이트 촉매의 기공 내부에 침적되어 있는 총 코크의 5~50 중량%를 제거하는 데 사용되는, 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치가 제공된다.
- [0043] 위 촉매 재생 장치에서, 유전체 소재의 관형 용기는 두 전극 사이에서 유전체 장벽 방전을 실시하기 위한 것이면, 그 재질, 모양, 크기 등이 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치에서는 알루미늄 튜브를 유전체 장벽으로 사용할 수 있다.
- [0044] 접지 전극과 고전압 전극은 통상적으로 전극으로 사용될 수 있는 것이라면, 그 재질, 모양, 크기 등이 특별히 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 강철 선(steel wire)과 스테인리스 스틸 막대를 각각 접지 전극과 고전압 전극으로 사용할 수 있다.
- [0045] 관형 용기 내에 수용된 전체 촉매에 고르게 플라스마를 가하기 위하여, 재생하고자 하는 제올라이트 촉매는 고정부에 의해 지지되어 관형 용기 내의 접지 전극에 의해 커버된 부분 내에 수용될 수 있다. 여기서, 고정부는 관형 용기 내에 촉매를 넣은 후 위치를 고정하기 위해 양 옆을 석영 솜(quartz wool)으로 채워 넣은 부분이다.
- [0046] 전원부는 유전체 장벽 방전에 의해 플라스마가 발생시킬 수 있을 정도의 전압을 인가할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 사인파형(sinusoidal)의 AC 전원장치(power supply, 0~220 V, 60~1,000 Hz)를 변압기(0~20 kV, 1,000 Hz)에 연결하여 사용할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 구체예에 따른 촉매 재생 장치는 그 내부로 일정량의 공기를 공급하는 공기 공급부를 추가로 포함할 수 있다. 공기 공급부는 공기 저장 실린더, 공기 질량 유량계 및 가스 라인을 포함할 수 있으나, 이 구성으로 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 위 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 제올라이트 촉매의 기공 내부에 침적되어 있는 총 코크의 5~50 중량%를 제거할 수 있다. 고전압 전극에 인가되는 전압에 관한 내용은 위 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법에서 설명한 바와 실질적으로 같다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, (a) 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계; (b) 유전체 장벽 방전형 플라스마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입하는 단계; (c) 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라스마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거하는 단계; 및 (d) 재생된 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성하는 단계를 포함하는, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법이 제공된다.
- [0051] 위 단계 (a)에서, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성한다.
- [0052] 여기서, 반응물 가스는 합성 가스의 수소화 반응을 통해 합성된 다이메틸 에테르와 일산화탄소를 포함하는 것일 수 있다. 필요에 따라서, 반응물 가스는 질소와 혼합될 수 있다. 이때, 질소는 사용하는 다이메틸 에테르 양의 약 10배로 혼합할 수 있으나, 이 범위로 특별히 제한되지는 않는다. 다이메틸 에테르와 일산화탄소를 함유하는 반응물 가스는 전체 반응가스 유량 기준으로 1,000~6,000 L/kg-cat/h의 공간 속도로 공급될 수 있으나, 이 범위

로 특별히 제한되지는 않는다.

- [0053] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응은 제올라이트 촉매의 존재 하에서 실시된다. 이때, 사용되는 제올라이트 촉매에 관한 내용은 위 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법과 관련하여 설명한 바와 실질적으로 같다. 바람직하게는, 발열 반응의 반응열을 제어하기 위해 파우더 형태로 1배~10배 중량의 희석제, 예컨대, 알과 알루미늄 파우더 같은 물질과 물리적으로 혼합하여 희석된 후 사용할 수 있다.
- [0054] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응은, 예컨대 150~300℃의 온도와 5~30 bar의 압력 조건 하에서 실시될 수 있으나, 이 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 위 단계 (b)에서, 유전체 장벽 방전형 플라즈마 촉매 재생 장치 내에 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 사용되어 촉매 기공 내부에 코크가 침적된 제올라이트 촉매를 투입한다. 여기서, 단계 (b)에 관한 내용은 위 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법의 단계 (1)에 관한 내용과 실질적으로 같다.
- [0056] 위 단계 (c)에서, 촉매 재생 장치 내의 고전압 전극에 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 총 침적 코크의 5~50 중량%를 제거한다. 이때, 촉매 재생 장치 내로 공급되는 공기의 흐름 하에서 플라즈마가 발생될 수 있다. 여기서, 단계 (c)에 관한 내용은 위 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 제올라이트 촉매의 재생 방법의 단계 (2)에 관한 내용과 실질적으로 같다.
- [0057] 위 단계 (d)에서, 재생된 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화시켜 메틸 아세테이트를 합성한다.
- [0058] 이때, 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응은, 예컨대 150~300℃의 온도와 5~30 bar의 압력 조건 하에서 실시될 수 있으나, 이 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 단계 (d)의 재생된 제올라이트 촉매의 존재 하에 다이메틸 에테르를 카르보닐화 반응 시, 미 사용 촉매에 의한 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 비해 다이메틸 에테르의 전환율은 약간 감소하지만, 메틸 아세테이트의 선택도와 수율은 거의 감소하지 않는다. 또한, 반응 시간이 경과함에 따라 촉매의 비활성화에 따른 전환율 감소가 완화되는 경향을 보인다. 이러한 사실로부터 본 발명의 재생 촉매가 최초 촉매의 구조를 거의 변형시키지 않으면서 재생된 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 재생 촉매는 약 2,000 L/kg-cat/h의 공간속도, 220℃ 반응 온도, 10 bar 반응 압력의 반응 조건 하에서 다이메틸 에테르 전환율 1~40%, 메틸 아세테이트 선택도 90~99%를 나타낼 수 있으나, 이 범위로 특별히 제한되지는 않는다.
- [0060] 본 발명의 구체예에 따른 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응에 의한 메틸 아세테이트의 제조 방법에 있어서, 위 단계 (c)와 단계 (d)는 1회 이상 실시될 수 있으나, 그 반복 회수는 특별히 제한되지 않는다.
- [0062] **실시예**
- [0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 준비예: 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 촉매의 준비
- [0066] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응용 촉매로서 Si/Al의 비율이 10인 상용화된 페리어라이트 제올라이트(Vision Chemical, Korea)를 구입하였다(FER-Fresh).
- [0067] 이 촉매에 대하여, X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 수행하였다. 구체적으로, 5°로부터 80°까지 Cu K α 방사선(40 kV, 200 mA, λ =0.154 nm)을 구비한 Rigaku D/Max-2500V/PC 회절계(Japan)를 이용한 $\Theta/2\Theta$ 배열(configuration)에서 XRD 분석을 수행하였다. 87 K에서 ASAP 2020 V4.04(Micromeritics, Inc., USA)로 가스 물리흡착(physisorption) 측정을 수행하였다. 측정 전, 진공 조건 하에 623 K에서 4시간 동안 시료를 열처리하여 불순물 제거 및 탈기체화(degassed)하였다. 반응 전 촉매의 가스 물리흡착 등온선(physisorption isotherm)을 측정하고, BJH법에 의해 기공 부피를 결정하였다.
- [0068] 반응 전 페리어라이트 촉매에 대한 분말 XRD 분석 결과 및 가스 물리흡착 결과를 도 2 및 표 1에 나타내었다. 표 1은 아르곤 물리흡착 분석(FER-Fresh)에 관한 것이다.

표 1

[0069]

반응 전 촉매	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ex} (m^2/g)	V_{micro} (HK) (cm^3/g)	V_{micro} (t-plot) (cm^3/g)
FER-Fresh	431.0	372.8	58.21	0.145	0.141

[0071]

실시예 1: 플라즈마를 이용한 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응용 촉매 재생

[0072]

도 1에 나타난 DBD 플라즈마 촉매 재생 장치를 이용하여 통기에 의한 대기압 및 실온 근처에서 카르보닐화 반응에 사용된 페리어라이트 촉매의 DBD 플라즈마 재생을 수행하였다. 촉매 재생 장치로 공급되는 공기의 공간 속도는 1,500 mL/g-cat/h이었으며, 재생을 위한 시간은 약 720분이었다(FER-P).

[0073]

도 1에 나타난 DBD 플라즈마 촉매 재생 장치에서, 6 mm 내경 및 2 mm 두께의 알루미늄 튜브를 플라즈마 베드를 위한 유전체 장벽으로 사용하였다. 3 mm 직경의 스테인리스 스틸 막대를 고전압 전극(high voltage electrode)으로 사용하였으며, 강철 선(steel wire)을 접지 전극(ground electrode)으로 사용하였다. 150 mm 길이의 방전 영역(discharge zone)은 접지 전극으로 덮였다. 알루미늄 튜브의 내부 표면과 고전압 전극 사이의 방전 갭(discharge gap)은 1.5 mm이었으며, 재생을 위하여 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 후 상용 페리어라이트 촉매를 해당 부분에 조밀하게 채웠다. 사인파형(sinusoidal)의 AC 전원장치(power supply, 0~220 V, 60~1,000 Hz)를 변압기(0~20 kV, 1,000 Hz)에 연결하고, 전기적 시스템으로 플라즈마 베드에 연속적으로 고전압을 인가하였다. 구체적으로, 플라즈마 베드에 15 kV의 전압을 인가하였으며, 주파수는 1 kHz로 고정시켰다. 1 μF 정전용량(capacitance)의 축전기(capacitor)를 플라즈마 베드와 접지 사이에 직렬로(in series) 연결하였다. 고전압 전극을 위한 고전압 탐침(probe; 1,000:1, P6015A, Tektronix)과 접지 전극을 위한 전압 탐침(10:1, P6100, Tektronix)을 디지털 오실로스코프(digital oscilloscope, TDS 3012C, Tektronix)에 연결하고, 각각의 전압을 측정하였다. 촉매 재생 장치 내 압력은 상압, 촉매 재생 장치 전후단의 라인은 70°C로 가열하였다.

[0074]

플라즈마 재생 처리 후, 플라즈마 베드로부터의 배출 가스(effluent gas)를 열전도도 검출기(thermal conductivity detector; TCD)에 연결된 Porapak-N 및 분자체 13X 컬럼을 이용한 온라인 기체 크로마토그래피(on-line gas chromatograph, 6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 분석하였다. 배출물 중의 O_2 , N_2 , CO 및 CO_2 를 열전도도 검출기로 검출하였다.

[0076]

비교예 1: 열화학적 처리를 통한 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응용 촉매 재생

[0077]

비교를 위하여 적정량의 사용 후 페리어라이트 촉매 시료를 머플 전기로(muffle electric furnace)에 위치시켰다. 이후 시료를 공기 중에서 10°C/min의 램핑 속도로 800°C에서 12시간 동안 열처리하여 비교 촉매를 얻었다(FER-H).

[0079]

실험예 1: 미 사용 촉매를 이용한 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응

[0080]

1-채널, 스테인리스 스틸 고정층(fixed-bed) 반응기에서 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응을 수행하였다. 각 채널은 900 mm 길이 및 16.6 mm 내경(inner diameter)의 스테인리스 스틸 튜브로 구성하였다. 촉매 충진을 위한 스페이서를 스테인리스 스틸 튜브 반응기의 중앙에 위치시켰다. 석영 솜(quartz wool)을 얇게 스페이서 위에 위치시키고, 페리어라이트 촉매를 반응기의 중앙에 충진하였다.

[0081]

반응 온도까지 질소를 투입하여 승온시킨 후, 공급 반응물 가스의 조성을 CO(일산화탄소): DME(다이메틸 에테르): N_2 (질소) = 45:5:50의 부피 비로 고정하여 반응물 가스를 흘리는 상태에서, 기체공간속도(gas hourly space velocity; GHSV) 2,000부터 5,000 L/kg-cat/h까지 순차적으로 1,000 L/kg-cat/h씩 증가시키며, 각 스텝 당 3시간의 반응 시간씩 반응 온도 220°C, 반응 압력 10 bar에서 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 실험을 수행하였다.

[0082]

반응 시스템 후단에 연결된 온라인 기체 크로마토그래피(6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)를 사용하여 반응 생성물을 자동 반복 분석하였다. 온라인 GC는 열전도도 검출기(TCD)와 연결된 Porapak-N 컬럼, 분자체

(molecular sieve) 13X, 및 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID)와 연결된 HP-PLOTQ 컬럼을 사용하였다. 생성물 중의 연소 가능한 탄화 수소류인 프로판, 다이메틸 에테르, 메틸 아세테이트 등을 FID 컬럼을 통해 검출하였고, 생성물 중의 질소(N₂) 및 일산화탄소(CO), 다이메틸 에테르(DME)를 TCD 컬럼을 통해 검출하였다. 반응 시간에 따른 다이메틸 에테르 전환율 및 메틸 아세테이트 선택도를 아래 표 2에 나타내었다.

[0083] 표 2에 나타난 바와 같이, 반응 개시 후 꾸준히 카본 침적에 의한 것으로 보이는 촉매 비활성화로 다이메틸 에테르의 전환율의 감소가 나타났으며, 메틸 아세테이트의 선택도는 약 95% 이상을 꾸준히 유지하였다. 카르보닐화 반응 종료 후, 반응 후의 페리어라이트 촉매를 수득하였다(FER-Spent).

[0085] 실험예 2: 재생 촉매를 이용한 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응

[0086] 실시예 1과 비교예 1에서 재생된 촉매를 각각 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 같은 방법으로 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응을 실시하였다. 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

촉매	GHSV (L/kg-cat h)	DME 전환율 (%)	MA 선택도 (%)	비활성화 속도 (%/min)
FER-Fresh	2,000	20.18	98.11	0.013
	3,000	14.20	97.84	0.029
	4,000	10.65	96.73	0.014
	5,000	8.68	96.44	0.006
FER-P (실시예 1)	2,000	11.08	97.40	0.001
	3,000	8.96	97.61	0.010
	4,000	7.79	97.86	0.004
	5,000	6.71	97.88	0.003
FER-H (비교예 1)	2,000	2.32	84.37	0.010
	3,000	1.23	91.24	0.001
	4,000	1.22	92.23	0.002
	5,000	1.10	91.41	0.001

[0089] 실험예 3: 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 후 촉매 및 재생 촉매의 TGA 분석

[0090] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후의 촉매 및 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마 재생 후의 촉매에 대하여 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 실시하여 반응 후 촉매에 형성된 코크의 총 중량을 측정하였다. 특히, 모든 촉매를 공기 중에서 30℃/min의 승온 속도(ramping speed)로 30℃부터 1,000℃까지 가열하였다(TG209 F1 Libra, Germany). 반응 후 촉매에서의 질량 감소를 산출하였다.

[0091] 도 3에 도시한 바와 같이, 반응 후의 촉매 및 재생 촉매들에 대한 TGA 분석을 통해 탄소질의 잔여 물질을 분석하였다. TGA 측정 결과를 표 3에 나타내었다. 반응 후의 촉매 및 재생 촉매들에서 침적된 코크를 공기 흐름 하에서 일정한 승온 속도(10℃/min)로 승온하며 제거하여 온도와 질량 백분율(질량 감소율)의 관계로 도식화하였다. TGA 분석 결과로부터 촉매의 질량 감소에 의해 코크가 열분해되는 것을 실험적으로 확인하였고, 질량 감소로부터 계산되는 침적 코크의 열분해로 인한 질량 감소(400~700℃) 분율은 플라즈마 처리로 재생된 페리어라이트의 경우 약 0.99% 정도였으며, 열처리로 재생된 촉매의 경우는 약 0%로 질량 감소가 거의 발견되지 않았다. 이로부터 열처리 촉매의 상대적으로 높은 코크 제거 수준을 확인하였다.

표 3

반응 후 촉매 & 재생 촉매	질량 손실(%)			
	(0~200℃)	(200~400℃)	(400~700℃)	(700℃ 이하)
FER-Spent	4.26	1.79	2.14	8.19
FER-P(실시예 1)	5.86	0.53	0.99	7.38
FER-H(비교예 1)	4.19	0.30	0	4.49

[0094] 실험예 4: 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 후 촉매 및 재생 촉매의 가스 물리흡착 분석

[0095] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후의 촉매 및 재생 촉매들의 가스 물리흡착의 결과를 표 4에 나타내었다. 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후, 다량의 탄소 침적에 의한 것으로 보이는 표면적 감소가 관찰되었으며, BET 표면적은 미세기공 구조의 경우 431.0 m²/g에서 175.8 m²/g까지 감소하였다. 그 결과, 미세기공 구조의 경우 0.145 cm³/g의 반응 전 촉매 기공 부피가 0.068 cm³/g까지 감소하였다.

[0096] 이러한 촉매 기공 부피의 감소는 제올라이트 촉매의 미세기공 내부를 침적된 코크가 차지하였기 때문인 것으로 볼 수 있다. 사용 후의 촉매를 15.0 kV 및 1 kHz의 조건으로 플라즈마 처리하여 재생한 후, 재생 촉매의 미세기공 물성 S_{BET}, V_{micro}(HK) 및 V_{micro}(t-plot)를 사용 후 촉매의 미세기공 물성과 비교하여 본 결과 각각 1.55배, 1.60배 및 1.96배 증가되었다.

[0097] 비교를 위하여, 통기 조건(with aeration) 800℃에서 카르보닐화 반응 후 촉매를 열처리하였다. 열처리 재생 촉매의 침적 탄소 잔류량은 미세기공의 부피 변화에 의하면 매우 적었다. 열처리 재생 촉매의 TGA 분석 결과나 가스 물리흡착 분석 결과(HK법에 의한 열처리 재생 촉매의 미세기공 부피 변화 0.068 → 0.132 cm³/g, 플라즈마 재생 촉매의 미세기공 부피 변화 0.068 → 0.109 cm³/g)에 의하면, 열처리 재생 촉매의 침적 탄소 잔류량은 미세기공의 부피 변화에 의하면 적었다. 이로부터 열처리에 의한 촉매 재생은 촉매 내부에 침적된 탄소의 제거에 효율적이나, 반응 전 촉매와 비교되는 열처리 재생 촉매의 V_{micro}의 감소는 열처리가 촉매의 구조에 일부 손상을 가져올 수 있다는 연구의 보고(Catalysis Today, 2011, 178: 72-78)와 유사한 경향을 확인할 수 있었다.

표 4

[0098]

반응 후 촉매 & 재생 촉매	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ex} (m ² /g)	V _{micro} (HK) (cm ³ /g)	V _{micro} (t-plot) (cm ³ /g)
FER-Spent	175.8	124.9	50.87	0.068	0.047
FER-P(실시예 1)	272.7	231.8	40.99	0.109	0.092
FER-H (비교예 1)	325.8	286.0	39.80	0.132	0.112

[0099] 표 1과 표 4에 나타난 반응 전 페리어라이트 촉매 및 반응 후 촉매, 재생 촉매에 대한 기공 분석에 의하면, 모든 시료는 대부분 일정 수준 이상의 비표면적과 기공 부피를 갖는 것이 확인되었다.

[0100] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후의 촉매 및 15 kV 플라즈마를 통해 재생된 촉매의 기공은 코크에 의해 일부분이 채워진 것으로 확인되었다. 플라즈마 재생 촉매의 기공 내부 코크 제거량은 열처리 재생 촉매에 비해 상대적으로 적었다.

[0101] 이에 반하여 열화학적 촉매 재생법에 의해 재생된 촉매의 경우 거의 대부분의 코크가 제거되었으나, 구조 변형으로 인해 유발된 것으로 보이는 표면적 감소, 미세기공의 전체 부피의 감소 및 중형기공의 부피 증가가 발생하였다.

[0103] 실험예 5: 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 후 촉매 및 재생 촉매의 X선 회절 분석

[0104] 반응 전후 및 재생 후 페리어라이트 촉매들에 대한 분말 XRD 분석결과를 도 2에 나타내었다. 반응 전 페리어라이트 촉매에서 검출되었던 결정상 피크는 반응 후 촉매 및 재생 촉매에서도 모두 유지되었으며, 이러한 결과로부터 페리어라이트의 결정상 자체는 카르보닐화 반응 및 재생 처리 이후에도 유지되는 것으로 이해되었다.

[0105] 특히, 이러한 결정성은 플라즈마 재생 촉매의 경우 더욱 두드러지게 나타났다. 이러한 분석결과로부터 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후 페리어라이트 촉매의 상온, 상압 플라즈마 재생을 통해 고도의 다공성 구조가 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다.

[0107] 실험예 6: 다이메틸 에테르 카르보닐화 반응 후 촉매 및 재생 촉매의 암모니아 탈착 분석

[0108] 다이메틸 에테르의 카르보닐화 반응 후의 촉매 및 포화 수증기 흐름 하에서 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마 재생 후의 촉매에 대하여 암모니아 탈착(NH_3 -temperature programmed desorption; NH_3 -TPD)을 실시하여 반응 전, 후 촉매 및 재생 촉매의 산점을 분석 및 정량하였다. 촉매 40 mg 정도를 불활성 가스(헬륨) 분위기 하에서 약 1 시간 동안 350℃에서 전처리 하였다. 이후 암모니아를 불어넣어 흡착시키고 미흡착 암모니아를 블로잉(blowing)으로 제거한 후, 공기 중에서 10℃/min의 승온 속도(ramping speed)로 30℃부터 1,000℃까지 가열하여 탈착하였다(BELCAT-M, Japan). 이러한 암모니아 온도에 따른 암모니아 탈착 경향을 통해 약/강산점을 정성적/정량적으로 분석하였으며 그 결과를 표 5 및 도 4에 나타내었다.

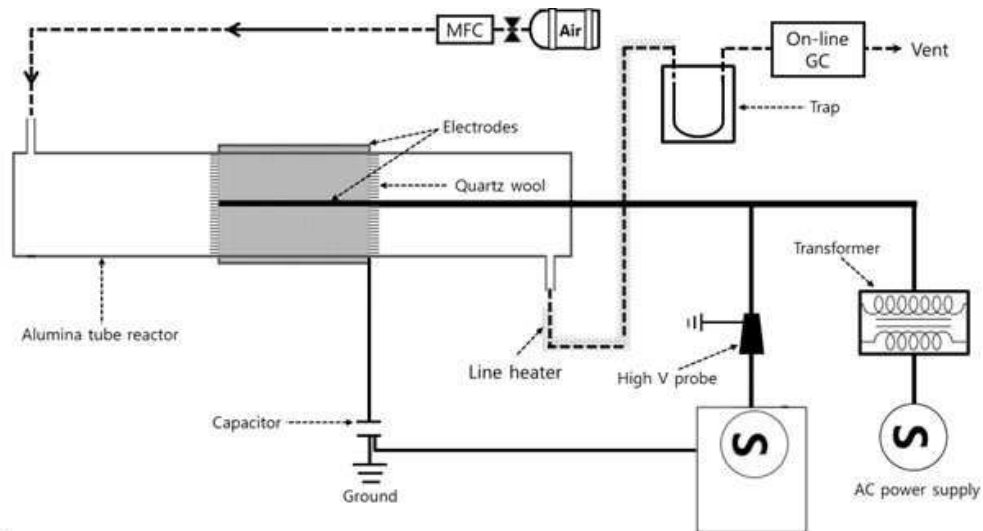
표 5

반응 후 촉매 & 재생 촉매	암모니아 탈착에 의한 산점(mmol acid sites/g cat.)		
	약산(300℃ 이하)	강산(300-450℃)	산점 총합
FER-Fresh	0.347	0.365	0.712
FER-Spent	0.480	0.168	0.648
FER-P(실시예 1)	0.346	0.203	0.549
FER-H(비교예 1)	0.229	0.095	0.324

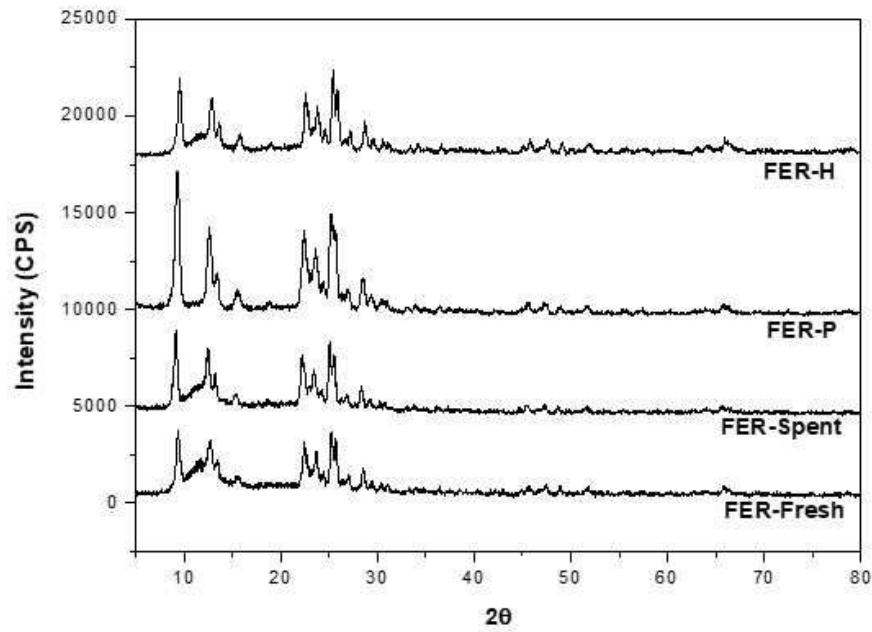
[0110] 산점의 분석 및 정량 결과 특히 열처리 촉매의 산점 감소가 큰 것으로 확인되었으며, 구조의 변형에 의한 촉매의 비표면적 감소와 산점 감소 경향이 일맥상통하였다. 또한 플라즈마 처리 촉매의 경우 그 산점은 상당량 감소하는 것이 분석을 통해 확인되었으나, 이는 잔류 코크에 의한 산점 블로킹에 의해 유발되는 것으로 보이며, 산점이 감소하였음에도 불구하고 오히려 새 촉매에 비해 높은 카르보닐화 활성을 보이는 것은 X선 회절 분석을 통해 확인한 결정성 향상과 관련이 깊은 것으로 보인다.

도면

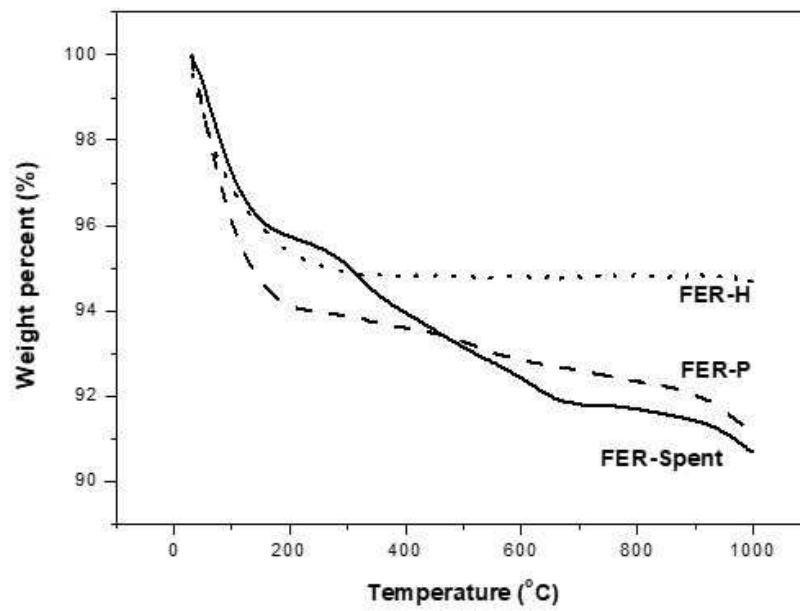
도면1



도면2



도면3



도면4

