



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0116466  
(43) 공개일자 2017년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/15 (2006.01) B01J 23/04 (2006.01)  
B01J 23/06 (2006.01) B01J 23/08 (2006.01)  
B01J 23/10 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)  
B01J 23/72 (2006.01) B01J 8/02 (2006.01)  
C07C 51/50 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 51/15 (2013.01)  
B01J 23/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0044274

(22) 출원일자 2016년04월11일

심사청구일자 2016년04월11일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박상언

인천광역시 남구 매소홀로 340 (학익동, 학익풍림 아이원아파트) 풍림아이원 115동 1402호

압델라만라비

인천광역시 남구 용현동 46-17 102호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

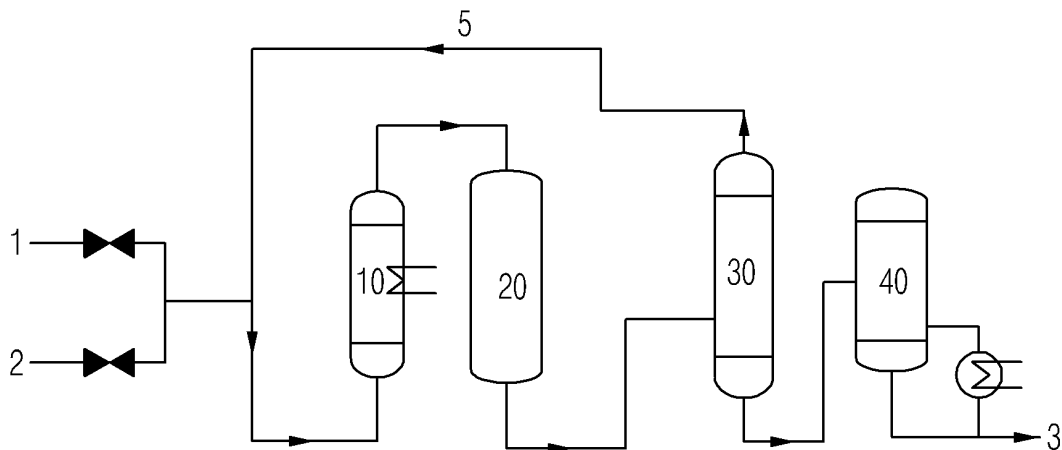
(54) 발명의 명칭 고정층 촉매 반응기를 이용한 메탄 및 이산화탄소에 의한 아세트산의 연속식 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 고정층 촉매 반응기를 이용한 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산의 연속식 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 고정층 촉매 반응기에 금속이 담지된 고체 촉매를 주입하는 단계(단계 1); 상기 촉매를 환원시키는 단계(단계 2);

상기 고정층 촉매 반응기에 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급하는 단계(단계 3); 및 상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 열처리하여 단일반응으로 아세트산을 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산 연속식 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/06* (2013.01)  
*B01J 23/08* (2013.01)  
*B01J 23/10* (2013.01)  
*B01J 23/40* (2013.01)  
*B01J 23/72* (2013.01)  
*B01J 8/02* (2013.01)  
*B01J 8/0285* (2013.01)  
*C07C 51/50* (2013.01)  
*C07C 53/08* (2013.01)

(72) 발명자

**란지트 쿨카르니**

인천광역시 남구 한나루로 477번길 34. 한솔주택  
 B01호 (용현동)

**서동우**

전라북도 남원시 동문로 83 (동충동, 현대아파트)  
 103동 504호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 과제고유번호   | 2009-0083525            |
| 부처명      | 미래창조과학부                 |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명    | 선도연구센터지원사업              |
| 연구과제명    | 인터페이스 분자제어 연구센터         |
| 기 여 율    | 1/1                     |
| 주관기관     | 한국과학기술원                 |
| 연구기간     | 2009.09.01 ~ 2016.02.29 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

고정층 촉매 반응기에 금속이 담지된 고체 촉매를 주입하는 단계(단계 1);

상기 촉매를 환원시키는 단계(단계 2);

상기 고정층 촉매 반응기에 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급하는 단계(단계 3); 및

상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 열처리하여 단일반응으로 아세트산을 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산 연속식 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 촉매는 서로 다른 2종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속은 Ga, Zn, Cu, Rh, Ag 및 이들의 동족원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 및 K, Li, Na, Ce, Mg 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2를 수행하기 전, 상기 고정층 촉매 반응기 내부의 공기를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 환원은 수소 주입 후 가열하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 메탄 및 이산화탄소는 상압(1 atm)에서 시간당 기체 공간 속도(GHSV / Gas Hourly Space Velocity) 100 내지 3000 ml / g · h로 공급되는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 대비 메탄의 몰 비율이 0.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

## 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 열처리는 300 내지 700 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

## 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 아세트산은 상기 촉매 질량 대비 40 내지 1000  $\mu\text{mol/g}$ 의 수율로 제조되는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산의 연속식 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고정층 촉매 반응기를 이용한 메탄 및 이산화탄소에 의한 아세트산의 연속식 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 아세트산은 아세테이트 에스터, 아세트산 무수물, 바이닐 아세테이트의 생산에 매우 중요하게 사용되는 원료이다. 오늘날 아세트산 제조를 위해 사용되는 일차적 방법은 메탄올 및 일산화탄소의 촉매 반응에 의해 제조되는 것이다. 즉, 아세트산은 주로 균일계 촉매 하에서 일산화탄소를 활용한 메탄올의 카르보닐화에 의해 생산된다. 보통 "카보닐화"로 지칭되는 이러한 방법은, 다수의 특허 및 공보에 기술되어 있다. 로듐, 팔라듐 또는 이리듐-함유 촉매가 이러한 반응을 수행하는 데 있어서 특히 유용한 것으로 알려져 왔다.

[0004] 이와 관련된 종래의 기술로 미국 특허 제6,472,558 호(Key et al.)에서는 이리듐 촉매 이외에, 메틸 아세테이트, 메틸 아이오다이드, 아세트산, 물 및 폴리덴테이트 포스핀 옥시드를 포함하는 액상 반응 조성물 내에서 메탄올 (및/또는 메틸 아세테이트 또는 디메틸 에테르와 같은 메탄올의 반응성 유도체)과 일산화탄소의 반응 방법을 기술한 바 있다.

[0006] 한편, 메탄은 탄화수소 중 최저 분자량이며, 구조가 가장 단순한 물질로, 전세계 대량의 매장량이 있어, 이를 보다 유용한 화학물질로 전화시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 아세트산을 제조하는 데 있어 메탄의 사용은 메탄을 먼저 메탄올로 전환시킨 후 아세트산을 제조하는 것이 사용되고 있으나, 현재 메탄으로부터 직접 아세트산을 제조하기 위한 노력이 진행되어 오고 있다.

[0007] 또한, 메탄 및 이산화탄소가 상대적으로 싸고, 추가의 산소가 필요 없기 때문에 일산화탄소보다는 이산화탄소와 관련한 방법으로부터 아세트산을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 메탄의 산화반응에는 산소가 필요한 반면, 이산화탄소의 전환에는 수소의 소비, 즉 환원이 필요하다. 종래의 경우, 이산화탄소의 환원은 균일 촉매 반응 시스템에서 이루어져 왔고, 불균일 촉매 반응 시스템에서는 다단계 혹은 고리형 반응 형태로 진행되어 왔으며 아세트산의 생산량 또한 매우 미미한 수준이다.

[0010] 이와 관련된 메탄 및 이산화탄소를 반응시켜 아세트산을 제조하는 종래의 기술로 Chem. Commun. 1885 (1998)에서는 수성계에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시켜 아세트산을 제조하는 결과를 개시한 바 있다. 상세하게는 나트륨 메타바나데이트/피라진-2-카복실산 촉매의 존재 하에, 수성계에서 메탄과 이산화탄소를 반응시켜 아세트산을 제조하였다. 하지만, 상기 방법으로 제조될 경우, 아세트산이 제조되는 수율이 매우 낮고 압력도 50 bar로 높아 제조 효율이 떨어지는 문제점이 있다. 또한, J. Catal. 201, 100-104 (2003)에서는 코발트 및 구리 촉매를 이용하여 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산을 직접 제조한 바 있고, Fuel Processing Technology, 88, 319-324 (2007)에서는 Pd 및 Rh/TiO<sub>2</sub> 또는 Pd 및 Rh/SiO<sub>2</sub>를 촉매로 하여 아세트산을 제조한 바 있으나, 제조되는 아세트산의 수율이 43  $\mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$  이하로 매우 낮은 문제점이 있다.

[0011]

[0012] 이에, 본 발명자들은 고정층 촉매 반응기를 이용하여 메탄 및 이산화탄소의 단일반응에 의해 아세트산을 고수율로 제조할 수 있으면서 연속적으로 제조할 수 있는 아세트산의 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 미국 특허 제6,472,558 호(Key et al.)

### 비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Chem. Commun. 1885 (1998)

(비특허문헌 0002) J. Catal. 201, 100-104, (2003)

(비특허문헌 0003) Fuel Processing Technology, 88, 319-324 (2007)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 고정층 촉매 반응기를 이용한 메탄 및 이산화탄소에 의한 아세트산의 연속식 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

[0019] 고정층 촉매 반응기에 금속이 담지된 고체 촉매를 주입하는 단계(단계 1);

[0020] 상기 촉매를 환원시키는 단계(단계 2);

[0021] 상기 고정층 촉매 반응기에 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급하는 단계(단계 3); 및

[0022] 상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 열처리하여 단일반응으로 아세트산을 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산 연속식 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0024] 본 발명의 아세트산 제조방법은 메탄 및 이산화탄소의 단일반응에 의해 아세트산을 직접 제조하는 것으로 종래의 메탄올 및 일산화탄소를 사용하는 경우보다 상대적으로 저렴하고 친환경적으로 아세트산을 제조할 수 있으며, 불균일 촉매 및 고정층 촉매 반응기를 이용하여 고수율의 아세트산을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0025]

### 도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산의 연속식 제조공정의 공정 모식도이고,

도 2 내지 9는 실시예에 의해 제조된 아세트산의 수율을 나타낸 그래프이다.

# **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 본 발명은
- [0028] 고정층 촉매 반응기에 금속이 담지된 고체 촉매를 주입하는 단계(단계 1);
- [0029] 상기 촉매를 환원시키는 단계(단계 2);
- [0030] 상기 고정층 촉매 반응기에 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급하는 단계(단계 3); 및
- [0031] 상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 열처리하여 단일반응으로 아세트산을 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 촉매 반응기를 이용한 아세트산 연속식 제조방법을 제공한다.
- [0033] 이하, 본 발명의 아세트산 연속식 제조방법을 도 1을 참고하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명에 따른 아세트산 연속식 제조방법에 있어, 단계 1은 고정층 촉매 반응기에 금속이 담지된 고체 촉매를 주입하는 단계이다.
- [0037] 상기 고정층 촉매 반응기(20)는 고체 촉매 입자들이 충전된 반응기로, 상기 고정층 촉매 반응기(20)를 이용하여, 고수율의 아세트산을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0038] 예를 들어, 도 1에서 나타난 바와 같이, 메탄(1) 및 이산화탄소(2)가 예열기(10)를 거쳐 고체 촉매가 충전된 고정층 촉매 반응기(20)에 공급해 반응시킬 경우, 상기 고체 촉매에 의해 아세트산이 제조될 수 있으며, 제조된 아세트산(4) 및 미반응물(5)이 혼재되어 있는 증류기1(30)에서 미반응물을 분리해냄으로써 고순도의 아세트산을 증류기2(40)에서 분리 회수할 수 있다. 이때, 상기 고정층 촉매 반응기(20)에 메탄(1) 및 이산화탄소(2)를 연속적으로 공급함으로써, 아세트산(3)을 연속적으로 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 촉매는 메탄 및 이산화탄소를 동시 활성화시켜 단일반응으로 아세트산을 제조하기 위한 것으로, 불균일촉매로서 서로 다른 2종 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0042] 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산을 제조하기 위해서는 상기 메탄 및 이산화탄소가 활성화되어야 하지만, 상기 활성이 잘 일어나지 않아, 종래의 경우 메탄올 및 일산화탄소의 반응을 통해 아세트산을 제조해왔다.
- [0043] 그러나 원료로서 메탄은 풍부한 천연가스를 고부가가치 화합물로 바꿀 수 있다는 점에 효과적이고, 이산화탄소 또한 값이 저렴하고 친환경적으로인 가스이고 사용가능한 자원의 양이 풍부한 점에서 메탄 및 이산화탄소로부터 직접 아세트산을 제조하는 방법은 경제적이며 환경적이라는 점에서 매우 유용하다.
- [0045] 종래의 경우, 상기 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산을 제조하기 위한 노력으로 균일 촉매 반응 시스템 또는 불균일 촉매 반응 시스템에서의 다단계 반응을 통해 제조한 바 있으나 상기 제조방법은 제조되는 아세트산의 수율이 매우 작은 문제점이 있다.
- [0046] 반면 본 발명은 불균일촉매로서 서로 다른 2종 이상의 금속을 포함하는 촉매를 사용하여 메탄 및 이산화탄소를 동시 활성화 시킴으로써 단일반응을 통해 고수율의 아세트산을 제조할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 금속은 Ga, Zn, Cu, Rh, Ag 및 이들의 동족원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 및 K, Li, Na, Ce, Mg 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0048] 이는 상기 메탄 및 이산화탄소를 동시 활성화시키기 위한 것으로, 상기 Ga, Zn, Cu, Rh, Ag 및 이들의 동족원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 메탄을 활성화 시킬 수 있고, K, Li, Na, Ce, Mg 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종은 이산화탄소를 활성화 시킬 수 있어 메탄 및 이산화탄소를 동시 활성화 시킴으로써 단일반응을 고수율의 아세트산을 제조할 수 있다.

- [0050] 상기 고정층 촉매 반응기에 상기 금속이 담지된 고체 촉매를 주입한 후 상기 고정층 촉매 반응기 내부의 공기를 제거하는 단계가 수행될 수 있다.
- [0051] 이는 상기 고정층 촉매 반응기 내부의 불순물 기체를 제거하여 이후 메탄 및 이산화탄소만 흐르게 하기 위한 것으로, 헬륨(He) 기체를 50ml/min의 속도로 공급하여 제거시킬 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 그 외 상기 고정층 촉매 반응기 내부의 공기를 제거할 수 있는 다른 방법이 적용될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 아세트산 연속식 제조방법에 있어, 단계 2는 상기 촉매를 환원시키는 단계이다.
- [0054] 상기 환원은 메탄 및 이산화탄소를 동시 활성화 시키기 위해 금속 활성점을 생성하기 위한 것으로, 수소 주입 후 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 수소 기체를 10 ml/min의 속도로 주입한 후 30분간 가열하는 방법으로 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.
- [0057] 본 발명에 따른 아세트산 연속식 제조방법에 있어, 상기 단계 3은 상기 고정층 촉매 반응기에 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급하는 단계이다.
- [0059] 이때, 상기 메탄 및 이산화탄소를 촉매가 포함되어 있는 상기 고정층 촉매 반응기에 연속적으로 공급함으로써 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0060] 종래의 경우, 다단계의 순환적 반응 형태 즉, 메탄을 반응시킨 후 이산화탄소를 반응시키는 경우, 제조되는 아세트산의 수율이 매우 작은 문제점이 있다. 반면 본 발명의 경우, 고정층 촉매 반응기를 이용하여 상기 메탄 및 이산화탄소를 동시에 연속적으로 공급할 수 있어, 고수율의 아세트산을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0061] 이때, 상기 메탄 및 이산화탄소는 상압(1 atm)에서 시간당 기체 공간 속도(GHSV / Gas Hourly Space Velocity) 100 내지 3000 ml/g·h로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0062] 이는 상기 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산의 제조 수율 및 제조되는 시간의 효율을 높이기 위한 것으로,
- [0063] 만약, 상기 기체공간속도가 100 ml/g·h 미만으로 공급될 경우, 공급되는 속도가 너무 느려 상기 메탄 및 이산화탄소가 반응하기 위해 필요한 시간이 너무 길어져 안정적으로 아세트산을 제조하기 위한 제조시간이 길어지는 문제가 발생할 수 있고, 또한, 상기 기체공간속도가 3000 ml/g·h를 초과하여 공급될 경우, 상기 메탄 및 이산화탄소가 공급되는 속도가 너무 빨라, 촉매활성에 의해 반응하기 위한 체류시간이 충분하지 못해 반응하지 않고 빠져나가는 메탄 및 이산화탄소의 양이 많아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 메탄은 이산화탄소 대비 몰 비율이 0.5 내지 2로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0066] 이는 촉매 표면의 반응 활성점 상에서 흡착되는 메탄과 이산화탄소의 비율을 조절함으로써 최적화된 아세트산의 수율을 얻기 위한 것으로,
- [0067] 만약 상기 몰 비율이 0.1 미만으로 공급될 경우, 촉매 표면에 흡착하는 메탄의 양이 감소하여 아세트산의 수율이 급감하는 문제가 발생할 수 있으며, 또한, 상기 몰 비율이 2를 초과하여 공급될 경우, 촉매의 활성점에 과량의 메탄이 흡착하여 이산화탄소가 활성화 되지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 아세트산 연속식 제조방법에 있어, 단계 4는 상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 열처리하여 단일반응으로 아세트산을 제조하는 단계이다.
- [0070] 이때, 상기 열처리는 300 내지 700 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.

- [0071] 이는 상기 메탄 및 이산화탄소를 동시활성 시키기 위한 것으로,
- [0072] 만약 상기 열처리온도가 300 ℃ 미만인 경우, 촉매 상에서 메탄 및 이산화탄소의 활성이 원활하지 않아 아세트산 생성 반응이 일어나지 못하는 문제가 발생될 수 있으며, 또한, 상기 열처리온도가 700 ℃를 초과하는 경우, 제올라이트 촉매의 구조가 무너짐으로써 아세트산의 수율이 감소하는 문제가 발생될 수 있다.
- [0074] 본 발명의 제조방법은 아세트산을 고수율로, 그리고 연속적으로 제조할 수 있다는 장점이 있다. 즉, 상기 고정층 촉매 반응기를 이용해 금속이 담지된 고체 촉매에 의해 메탄 및 이산화탄소를 동시활성화시킴으로써, 상기 촉매 질량 대비 40 내지 1000  $\mu\text{mol/g}$ 의 아세트산을 연속적으로 제조할 수 있다.
- [0076] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0078] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0080] <실시예 1>
- [0081] 다음과 같은 단계를 통해 메탄 및 이산화탄소로부터 아세트산을 제조하였다.
- [0082] 단계 1:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.2 mol/L 농도의 용액에서 60 ℃에서 6시간 동안 진행하여 이온 교환된 Na-ZSM-5 제올라이트 촉매를 도 1의 외경 4.5 mm 길이 300 mm를 갖는 스테인리스 스틸 고정층 반응기(20)에 주입하였다. 이후, 상기 반응기(20) 내부의 공기를 제거하기 위해 50 ml/min의 속도로 헬륨(He)가스를 20분간 공급하였다.
- [0083] 단계 2: 상기 반응기(20)를 400 ℃까지 승온한 후 수소 가스를 10 ml/min 속도로 30분간 주입하여 상기 촉매를 환원시켰다.
- [0084] 단계 3: 메탄(1) 및 이산화탄소(2)를 예열기(10)에서 예열한 후 각 각을 상기 반응기에 900 ml/g·h의 기체 공간 속도도(GHSV/Gas Hourly Space Velocity)로 공급하였다.
- [0085] 단계 4: 상기 메탄 및 이산화탄소를 상기 반응기 내에서 425 ℃에서 열처리하여 아세트산을 제조하였다.
- [0086]
- [0087] <실시예 2>
- [0088] 상기 실시예 1에서 단계 4의 열처리 온도를 450 ℃로 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아세트산을 제조하였다.
- [0090] <실시예 3>
- [0091] 상기 실시예 1에서 단계 4의 열처리 온도를 475 ℃로 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아세트산을 제조하였다.
- [0093] <실시예 4>
- [0094] 상기 실시예 1에서 단계 4의 열처리 온도를 500 ℃로 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아세트산을 제조하였다.
- [0096] <실험예 1>
- [0097] 본 발명의 제조방법으로 제조된 아세트산의 수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

- [0098] 실시예 1에 의해 제조된 아세트산의 수율을 가스 크로마토그래피 (Younglin Instrument, Acme 6000 series, Korea)의 열전도검출기(TCD)와 불꽃이온검출기(FID)를 이용하여 3분 단위로 총 60분 동안의 수율 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 2 및 3에 나타내었다.
- [0100] 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 반응시간 약 24분 이후부터 아세트산의 제조 수율이 안정화되어 약 40  $\mu\text{mol/g}$ 의 아세트산이 안정적으로 제조되고 있음을 알 수 있다.
- [0101] 단, 반응 초기부터 반응시간 약 24분까지, 매우 많은 양의 아세트산이 제조되는데 이는 반응 초기에 촉매 활성이 매우 높았기 때문인 것으로 볼 수 있다.
- [0102] 이를 통해, 425  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 경우, 약 24분 이후 제조 수율이 안정화되며, 아세트산이 약 40  $\mu\text{mol/g}$ 의 수율로 제조됨을 알 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 수율은 종래의 메탄 및 이산화탄소로부터 제조되는 아세트산의 수율에 비해 현저히 높은 값으로, 본 발명의 제조방법은 고정층 촉매 반응기를 이용함으로써, 아세트산을 매우 높은 수율로, 그리고 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.
- [0105] <실험예 2>
- [0106] 본 발명의 제조방법으로 제조된 아세트산의 수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.
- [0107] 실시예 2에 의해 제조된 아세트산의 수율을 가스 크로마토그래피 (Younglin Instrument, Acme 6000 series, Korea)의 열전도검출기(TCD)와 불꽃이온검출기(FID)를 이용하여 3분 단위로 총 60분 동안의 수율 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 4 및 5에 나타내었다.
- [0109] 도 4 및 5에 나타난 바와 같이, 반응시간 약 33분 이후부터 아세트산의 제조 수율이 안정화되어 약 50  $\mu\text{mol/g}$ 의 아세트산이 안정적으로 제조되고 있음을 알 수 있다.
- [0110] 단, 반응 초기부터 약 33분까지, 매우 많은 양의 아세트산이 제조되는데 이는 반응 초기에 촉매 활성이 매우 높았기 때문인 것으로 볼 수 있다.
- [0111] 이를 통해, 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 경우, 약 33분 이후 제조 수율이 안정화되며, 아세트산이 약 50  $\mu\text{mol/g}$ 의 고 수율로 제조됨을 알 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 수율은 종래의 메탄 및 이산화탄소로부터 제조되는 아세트산의 수율에 비해 현저히 높은 값으로, 본 발명의 제조방법은 고정층 촉매 반응기를 이용함으로써, 아세트산을 매우 높은 수율로, 그리고 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.
- [0114] <실험예 3>
- [0115] 본 발명의 제조방법으로 제조된 아세트산의 수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.
- [0116] 실시예 3에 의해 제조된 아세트산의 수율을 가스 크로마토그래피 (Younglin Instrument, Acme 6000 series, Korea)의 열전도검출기(TCD)와 불꽃이온검출기(FID)를 이용하여 3분 단위로 총 60분 동안의 수율 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 6 및 7에 나타내었다.
- [0118] 도 6 및 7에 나타난 바와 같이, 반응시간 약 39분 이후부터 아세트산의 제조 수율이 안정화되어 약 150  $\mu\text{mol/g}$ 의 아세트산이 안정적으로 제조되고 있음을 알 수 있다.
- [0119] 단, 반응 초기부터 약 24분까지, 매우 많은 양의 아세트산이 제조되는데 이는 반응 초기에 촉매 활성이 매우 높았기 때문인 것으로 볼 수 있다.
- [0120] 이를 통해, 475  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 경우, 약 39분 이후 제조 수율이 안정화되며, 아세트산이 약 150  $\mu\text{mol/g}$ 의

고수율로 제조됨을 알 수 있다.

[0121] 또한, 상기 수율은 종래의 메탄 및 이산화탄소로부터 제조되는 아세트산의 수율에 비해 현저히 높은 값으로, 본 발명의 제조방법은 고정층 촉매 반응기를 이용함으로써, 아세트산을 매우 높은 수율로, 그리고 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.

[0123] <실험예 4>

[0124] 본 발명의 제조방법으로 제조된 아세트산의 수율을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0125] 실시예 4에 의해 제조된 아세트산의 수율을 가스 크로마토그래피 (Younglin Instrument, Acme 6000 series, Korea)의 열전도검출기(TCD)와 불꽃이온검출기(FID)를 이용하여 3분 단위로 총 60분 동안의 수율 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 8 및 9에 나타내었다.

[0127] 도 8 및 9에 나타난 바와 같이, 반응시간 약 33분 이후부터 아세트산의 제조 수율이 안정화되어 약 400  $\mu\text{mol/g}$ 의 아세트산이 안정적으로 제조되고 있음을 알 수 있다.

[0128] 단, 반응 초기부터 약 33분까지, 매우 많은 양의 아세트산이 제조되는데 이는 반응 초기에 촉매 활성이 매우 높았기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0129] 이를 통해, 500  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 경우, 약 24분 이후 제조 수율이 안정화되며, 아세트산이 약 400  $\mu\text{mol/g}$ 의 고수율로 제조됨을 알 수 있다.

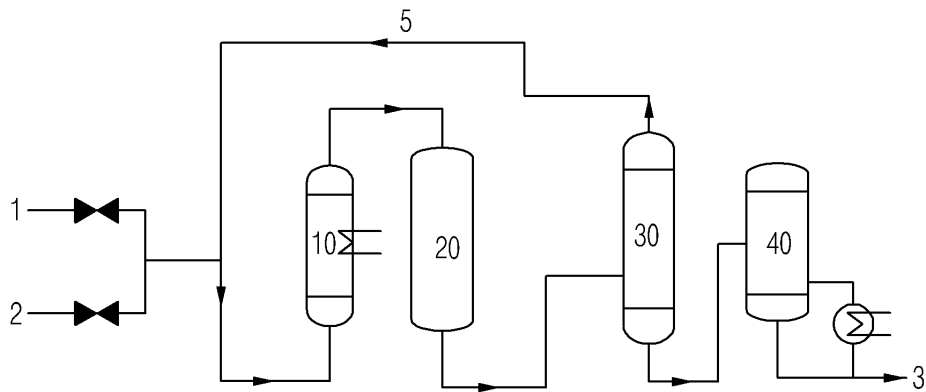
[0130] 또한, 상기 수율은 종래의 메탄 및 이산화탄소로부터 제조되는 아세트산의 수율에 비해 현저히 높은 값으로, 본 발명의 제조방법은 고정층 촉매 반응기를 이용함으로써, 아세트산을 매우 높은 수율로, 그리고 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다.

### 부호의 설명

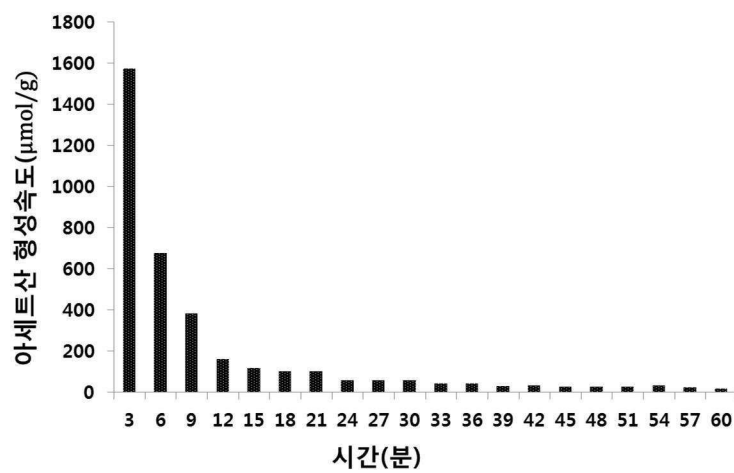
- [0132] 1: 메탄  
2: 이산화탄소  
3: 아세트산  
5: 미반응한 메탄 및 이산화탄소  
10: 예열기  
20: 반응기  
30: 증류기1  
40: 증류기2

도면

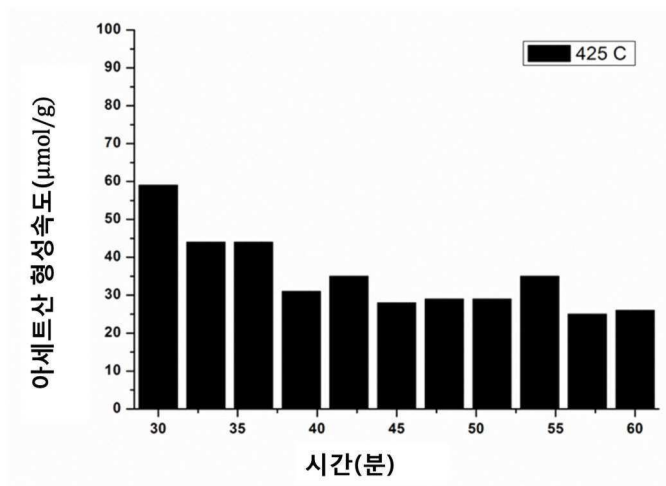
도면1



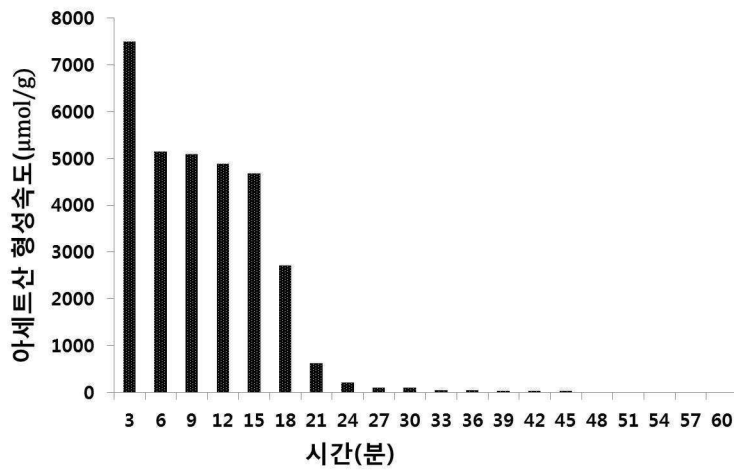
도면2



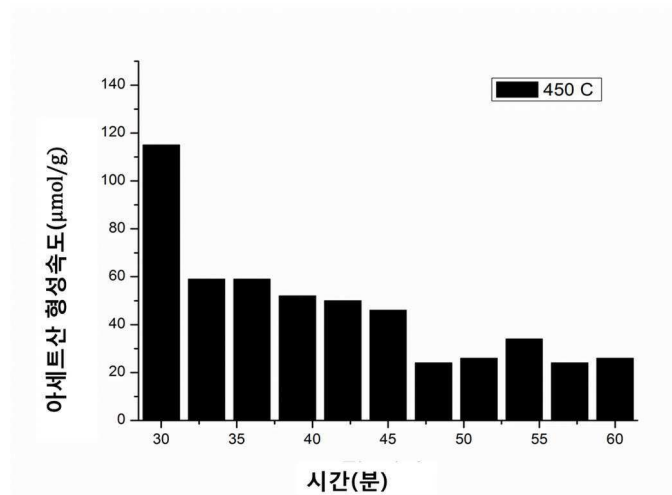
도면3



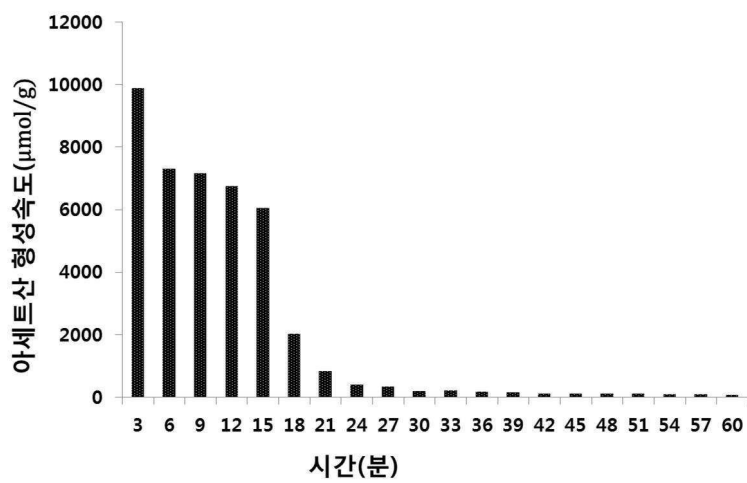
도면4



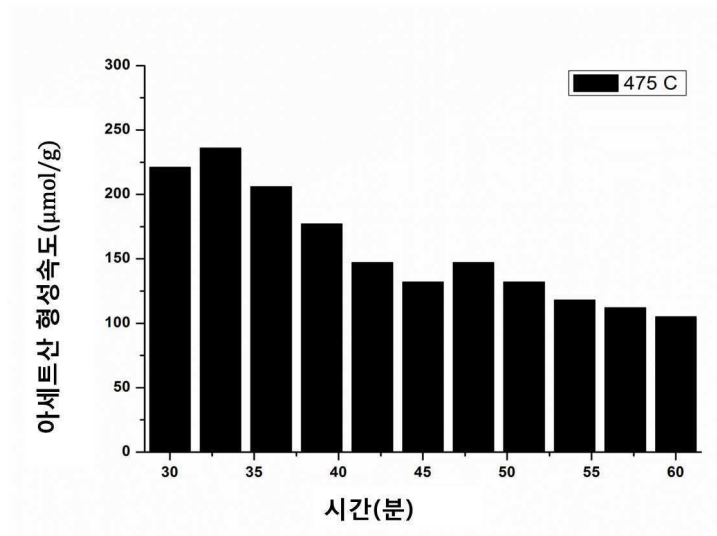
도면5



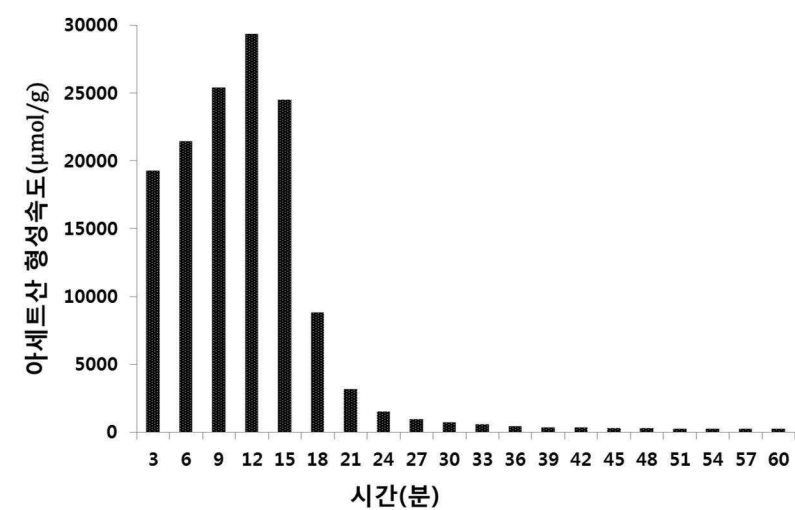
도면6



도면7



도면8



도면9

