



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0105178
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/76 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
C07C 15/04 (2006.01) C07C 15/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) C07C 15/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 2/76 (2013.01)
B01J 19/088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0180531
(22) 출원일자 2024년12월06일
심사청구일자 2024년12월06일
(30) 우선권주장
1020230197499 2023년12월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
하경수
서울특별시 마포구 백범로 35
김희환
서울특별시 마포구 백범로 35
전종현
서울특별시 마포구 백범로 35
(74) 대리인
특허법인에스알비

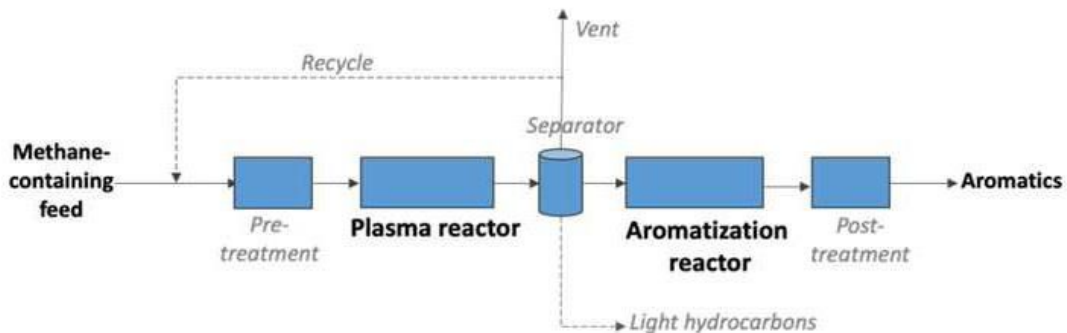
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 메탄 함유 피드로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 화합물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 공급된 메탄 함유 혼합물 피드로부터 저온 플라즈마 반응기에서 경질 탄화수소로 전환하는 제1 반응부; 혼합물 중 일부를 선택적으로 분리/제거하기 위한 분리부; 제1 반응부 혹은 분리부를 통과한 경질 탄화수소 혼합물을 고온의 제올라이트 상에서 방향족 화합물로 전환시키는 제2 반응부를 포함하고, 필요하다면 피드를 처리하는 전처리, 제2 반응부의 생성물을 분리하고 정제하는 후처리를 추가한 공정이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 15/04 (2013.01)
C07C 15/06 (2013.01)
C07C 15/08 (2013.01)
C07C 15/24 (2013.01)
B01J 2219/0896 (2013.01)
C07C 2529/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1055001136
과제번호	2018M3D3A1A0101800432
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2710018537
과제번호	00466477
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌C1가스리파이너리밸류업(R&D)
연구과제명	오프가스의 C1화학종 고농도화를 통한 락톤 및 유기산 생산 기술 개발
과제수행기관명	중앙대학교 (주관)
연구기간	2024.07.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법:

공급된 메탄 함유 혼합물에 저온 플라즈마 반응을 유도하여 C2 내지 C4의 경질 탄화수소로 전환하는 제1 반응 단계; 및

상기 제1 반응 단계의 생성물을 포함하는 기질로부터 제올라이트 촉매 존재하에서 방향족 화합물을 합성하는 제2 반응 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 반응 단계는 10 내지 20 kV의 인가 전압 및 0.1 내지 5 kHz의 주파수로 교류전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켜 수행되는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 반응 단계는 25 내지 100℃의 온도 조건에서 수행되는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 방법은 제1 반응 단계로부터 생성되어 제2 반응 단계의 수행을 위하여 공급되는 반응물의 양 또는 조성을 조절하는 분리 단계를 추가적으로 포함하는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 메탄 함유 혼합물은 메탄과 질소를 8:2 내지 2:8의 부피비로 포함하는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 반응 단계는 C2 내지 C4의 경질 탄화수소, 질소 및 수소를 기질로 하여 수행되는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 기질은 2 내지 15 mol%의 C₂H₂, 0.2 내지 8 mol%의 C₂H₄, 0.2 내지 8 mol%의 C₂H₆, 0.2 내지 8 mol%의 C₃ 탄화수소, 0.5 내지 12 mol%의 C₄ 탄화수소, 40 내지 60 mol%의 N₂, 및 30 내지 45 mol%의 H₂를 포함하는 혼합가스인 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제2 반응 단계는 500 내지 800℃의 온도 조건 및 10,000 내지 30,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹의 공간 속도 조건하에서 수행되는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 촉매는 Si/Al ratio가 6 내지 17인 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 및 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법.

청구항 11

다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 장치:

저온 플라즈마를 발생하는 반응관을 구비하는 저온 플라즈마 반응기를 포함하는 제1 반응부; 및

제올라이트 촉매층이 내재된 반응관 및 상기 반응관과 인접한 퍼니스(Furnace)를 구비하는 제올라이트 상 고온 반응기를 포함하는 제2 반응부.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 저온 플라즈마 반응기는 2개 이상의 반응관이 내재된 다관형 반응기인 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 장치.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 장치는 상기 제1 반응부로부터 생성되어 제2 반응부의 수행을 위하여 공급되는 유입물의 양 또는 조성을 조절하는 분리기를 추가적으로 포함하는 것인, 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄 함유 피드로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 화합물의 제조 방법에 관한 것으로서, 세일 가스, 천연가스, 콜베드 메탄, 부생가스, 폐가스 등의 메탄 함유 탄소 화합물 피드로부터 비평형 저온 플라즈마 방전 전환법과 제올라이트 상 고온 전환법을 이용하여 고부가가치 방향족 화합물을 제조하기 위한 제조공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고부가가치 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 스티렌 등의 화합물을 의미하며, 고분자 생산시 필요한 단량체이거나 단량체를 만들기 위한 전구체로서, 주로 나프타의 열분해나 유동층 접촉분해(Fluidized Catalytic Cracking, FCC)에 의해 제조되고 있다. 하지만 최근의 석유자원 고갈과 고유가에 따른 석유를 대체할 수 있는 자원(석탄, 천연가스 등)으로부터 석유화학 화합물인 방향족 화합물을 제조하고자 하는 시도가 많이 이루어져왔다.

[0003] 한편 최근 주목을 받는 세일 가스의 경우 일반적으로 CH_4 (80~90% v/v)와 기타 가벼운 알케인(예: C_2H_6 , C_3H_8)으로 구성되는데, 기존의 석유자원과 마찬가지로 세일 가스로부터 경질 올레핀을 제조하려는 시도도 다양하게 시도되고 있다.

[0004] 현재 일반적으로 사용되는 공정은 석유로부터 얻은 나프타를 열분해하고, 유동층 접촉 분해하는 과정에서 방향족 화합물이 얻어지며, 이중 BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌 성분들)는 매우 중요한 방향족 화합물로서 벤젠은 스타이렌 단량체(styrene monomer), 나일론(nylon), 큐멘(cumene) 등의 원료로 사용되며, 톨루엔은 다소 부가가치가 낮아서 전환시설을 거쳐 벤젠으로 전환되어 사용되기도 한다. 파라자일렌은 폴리에스터 필름 혹은 섬유로 사용된다.

[0005] 주요 방향족 화합물들의 생성 경로를 살펴보면, 석유에 주로 의존하고 있다는 것을 알 수 있다. 기존 석유화학 적 방식에서 방향족의 수율이나 생산성을 더욱 증가시키기 위해서는 납센(naphthene)의 화학적 전환을 더욱 유도하거나, 올레핀으로부터 추가로 전환해야 하는 어려움이 존재한다.

[0006] 따라서, 석유 대체 물질로부터 방향족 화합물을 생성하기 위한 기술과 관련하여 아직도 많은 연구, 개발이 필요한 실정이다. 부생가스, 폐가스 등 환경적 이유가 동인이 되어 사용되거나, 자원의 효율적 이용이라는 측면에서 세일가스, 천연가스 등을 활용하는 전환법이 모두 가능한 제조기술 개발이 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이에 본 발명자들은 저온 플라즈마 반응 공정 및 제올라이트 상 고온 반응 공정을 수행함으로써 메탄 성분을 함유하는 다양한 탄화수소 피드로부터 방향족 화합물을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0008] 이에, 본 발명의 목적은 다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법을 제공하는 것이다:
- [0009] 공급된 메탄 함유 혼합물에 저온 플라즈마 반응을 유도하여 C2 내지 C4의 경질 탄화수소로 전환하는 제1 반응 단계; 및
- [0010] 상기 제1 반응 단계의 생성물을 포함하는 기질로부터 제올라이트 촉매 존재하에서 방향족 화합물을 합성하는 제2 반응 단계.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 장치를 제공하는 것이다:
- [0012] 저온 플라즈마를 발생하는 반응관을 구비하는 저온 플라즈마 반응기를 포함하는 제1 반응부; 및
- [0013] 제올라이트 촉매층이 내재된 반응관 및 상기 반응관과 인접한 퍼니스(Furnace)를 구비하는 제올라이트 상 고온 반응기를 포함하는 제2 반응부.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 메탄 함유 피드로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 방법은 저온 플라즈마 반응 공정 및 제올라이트 상 고온 반응 공정을 수행함으로써 메탄 성분을 함유하는 다양한 탄화수소 피드로부터 방향족 화합물을 제조할 수 있음을 입증하였다.
- [0015] 본 발명의 일 양태는 다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법이다:
- [0016] 공급된 메탄 함유 혼합물에 저온 플라즈마 반응을 유도하여 C2 내지 C4의 경질 탄화수소로 전환하는 제1 반응 단계; 및
- [0017] 상기 제1 반응 단계의 생성물을 포함하는 기질로부터 제올라이트 촉매 존재하에서 방향족 화합물을 합성하는 제2 반응 단계.
- [0018] 본 발명에 있어서 제1 반응 단계는 10 내지 20 kV의 인가 전압 및 0.1 내지 5 kHz의 주파수로 교류전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켜 수행되는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 인가 전압은 바람직하게는 10 내지 18 kV, 10 내지 16 kV, 12 내지 20 kV, 12 내지 18 kV, 12 내지 16 kV, 14 내지 20 kV, 또는 14 내지 18 kV인 것일 수 있고, 예를 들어, 14 내지 16 kV인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 주파수는 0.1 내지 3 kHz, 0.1 내지 2 kHz, 0.1 내지 1 kHz, 0.2 내지 5 kHz, 0.2 내지 3 kHz, 0.2 내지 2 kHz, 0.2 내지 1 kHz, 0.5 내지 5 kHz, 0.5 내지 3 kHz, 0.5 내지 2 kHz, 0.5 내지 1 kHz, 1 내지 5 kHz, 또는 1 내지 3 kHz인 것일 수 있고, 예를 들어, 1 내지 2 kHz인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명에 있어서 제1 반응 단계는 25 내지 100℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 상기 분리 단계는 미반응 메탄 함유 혼합물의 일부 또는 전부를 제1 반응 단계로 재순환시키기 위하여 분리하는 것일 수 있고, 또는 생성된 경질 탄화수소 중 일부를 분리 또는 제거하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 방법은 제1 반응 단계에 공급되기 전의 메탄 함유 혼합물을 조절하는 전처리 단계를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 있어서 상기 메탄 함유 혼합물은 메탄과 질소를 8:2 내지 2:8의 부피비로 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 메탄과 질소를 8:2 내지 3:7, 8:2 내지 4:6, 8:2 내지 5:5, 7:3 내지 2:8, 7:3 내지 3:7, 7:3 내지 4:6, 7:3 내지 5:5, 6:4 내지 2:8, 6:4 내지 3:7, 6:4 내지 4:6, 6:4 내지 5:5, 5:5 내지 2:8, 또는 5:5 내지

3:7의 부피비로 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 5:5 내지 4:6의 부피비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0025] 상기 제1 반응 단계는 반응물을 20 내지 60 sccm의 유속으로, 100 내지 2,000분의 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 유속은 바람직하게는 20 내지 50 sccm, 20 내지 40 sccm, 30 내지 60 sccm, 30 내지 50 sccm, 30 내지 40 sccm, 또는 40 내지 60 sccm인 것일 수 있고, 예를 들어, 40 내지 50 sccm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 반응 시간은 바람직하게는 100 내지 1,500분, 100 내지 1,200분, 100 내지 1,000분, 500 내지 2,000분, 500 내지 1,500분, 500 내지 1,200분, 500 내지 1,000분, 800 내지 2,000분, 800 내지 1,500분, 800 내지 1,200분, 800 내지 1,000분, 1,000분 내지 2,000분, 또는 1,000분 내지 1,500분인 것일 수 있고, 예를 들어, 1,000분 내지 1,200분인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 발명에 있어서 상기 제1 반응 단계는 입자 크기 0 내지 100 μm 의 촉매 존재하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 입자 크기는 바람직하게는 1 내지 100 μm , 10 내지 100 μm , 또는 20 내지 100 μm 인 것일 수 있고, 예를 들어, 50 내지 100 μm 인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 제1 반응 단계에서의 촉매는 TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , 무정형 실리카, 결정성 실리카 등으로 이루어진 유전체 물질군에서 선택된 적어도 하나 이상의 조합으로 촉매 화합물이 제공되고, 여기에 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt) 등 탈수소 반응이나 커플링 반응에 효과가 있는 금속물질을 담지하여 사용할 수도 있다. 상기 촉매 화합물은 상기 메탄 피드로부터 라디칼의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 경질 탄화수소 생성을 촉진하며, 이 촉매 화합물이 충전된 반응기가 제공된다.
- [0031] 본 발명에 있어서 상기 방법은 제1 반응 단계로부터 생성되어 제2 반응 단계의 수행을 위하여 공급되는 반응물의 양 또는 조성을 조절하는 분리 단계를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에서, 저온 플라즈마 반응기에서 합성된 경질 탄화수소 혼합물을 그대로, 혹은 일부를 분리/정제하여 두번째 반응기에서 전환반응이 실시된다. 이 두번째 반응기에서는 고체산촉매인 제올라이트를 촉매층으로 사용하며, 반응온도는 500 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 범위이다. 사용될 수 있는 제올라이트는 ZSM-5, MCM-22, X, Y, A 등 다양하며, 산점을 활용하기 위하여 H-form의 제올라이트를 사용한다. 제올라이트 합성과정에서 주로 Na 이온 form으로 합성되며, 이를 암모늄 이온의 전구체 용액으로 이온 교환하여 암모늄 이온-form(NH_4^+ -form)으로 전환한 다음, 적절한 온도에서 소성시키면 원하는 H-form의 제올라이트를 얻을 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서 상기 제2 반응 단계는 C2 내지 C4의 경질 탄화수소, 질소 및 수소를 기질로 하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 기질은 2 내지 15 mol%의 C_2H_2 , 0.2 내지 8 mol%의 C_2H_4 , 0.2 내지 8 mol%의 C_2H_6 , 0.2 내지 8 mol%의 C3 탄화수소, 0.5 내지 12 mol%의 C4 탄화수소, 40 내지 60 mol%의 N_2 , 및 30 내지 45 mol%의 H_2 를 포함하는 혼합가스인 것일 수 있고, 상기 혼합가스는 바람직하게는 5 내지 10 mol%의 C_2H_2 , 0.5 내지 4 mol%의 C_2H_4 , 0.5 내지 4 mol%의 C_2H_6 , 0.5 내지 4 mol%의 C3 탄화수소, 1 내지 6 mol%의 C4 탄화수소, 45 내지 55 mol%의 N_2 , 및 33 내지 42 mol%의 H_2 를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 7 내지 8 mol%의 C_2H_2 , 1 내지 2 mol%의 C_2H_4 , 1 내지 2 mol%의 C_2H_6 , 1 내지 2 mol%의 C3 탄화수소, 2 내지 3 mol%의 C4 탄화수소, 48 내지 52 mol%의 N_2 , 및 35 내지 40 mol%의 H_2 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명에 있어서 상기 제2 반응 단계는 500 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건 및 10,000 내지 30,000 $\text{mL/g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ 의 공간속도 조건하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0036] 상기 온도 조건은 바람직하게는 500 내지 750 $^{\circ}\text{C}$, 500 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 600 내지 800 $^{\circ}\text{C}$, 600 내지 750 $^{\circ}\text{C}$, 600 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 650 내지 800 $^{\circ}\text{C}$, 650 내지 750 $^{\circ}\text{C}$, 650 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 또는 700 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 인 것일 수 있고, 예를 들어, 700 내지 750 $^{\circ}\text{C}$ 인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 공간속도 조건은 바람직하게는 10,000 내지 25,000 $\text{mL/g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, 10,000 내지 22,000 $\text{mL/g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, 10,000

내지 20,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 15,000 내지 25,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 15,000 내지 22,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 15,000 내지 20,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 18,000 내지 25,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 18,000 내지 22,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 18,000 내지 20,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹, 또는 20,000 내지 25,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹인 것일 수 있고, 예를 들어, 20,000 내지 22,000 mL/g_{cat}⁻¹h⁻¹인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명에 있어서 상기 제올라이트 촉매는 Si/Al ratio가 6 내지 17인 것일 수 있고, 바람직하게는 Si/Al ratio가 6 내지 15, 6 내지 13, 6 내지 12, 9 내지 17, 9 내지 15, 9 내지 13, 9 내지 12, 11 내지 17, 11 내지 15, 또는 11 내지 13인 것일 수 있고, 예를 들어, Si/Al ratio가 11 내지 12인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명에 있어서 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 및 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 상기 방법은 제2 반응 단계의 생성물을 목표 물질로 분리 또는 정제하는 후처리 단계를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0042] 메탄 함유 탄화수소 피드를 전처리/분리/정제하는 전처리 단계;

[0043] 전처리 이후 메탄이 농축된 혼합물이 저온 플라즈마 반응기에 도입되어 경질 탄화수소 혼합물로 전환되는 제1 반응 단계;

[0044] 선택적으로, 경질 탄화수소 혼합물 중 일부가 분리/정제되는 분리 단계; 및

[0045] 경질 탄화수소 혼합물이 제올라이트 상 고온의 반응기에서 방향족화 되는 제2 반응 단계.

[0046] 본 발명의 다른 양태는 다음을 포함하는 메탄 함유 혼합물로부터의 방향족 화합물 제조 장치이다:

[0047] 저온 플라즈마를 발생하는 반응관을 구비하는 저온 플라즈마 반응기를 포함하는 제1 반응부; 및

[0048] 제올라이트 촉매층이 내재된 반응관 및 상기 반응관과 인접한 퍼니스(Furnace)를 구비하는 제올라이트 상 고온 반응기를 포함하는 제2 반응부.

[0049] 상기 저온 플라즈마 반응기는 반응관 내부에 고전압 전극(HV Electrode), 외부에 접지 전극(Ground Electrode) 및 커패시터(Capacitor)가 추가적으로 구비된 것일 수 있다.

[0050] 상기 저온 플라즈마 반응기는 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기(dielectric barrier discharge plasma reactor)인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 고전압 전극은 직경 1 내지 5 mm의 금속 로드인 것일 수 있고, 바람직하게는 직경 1 내지 4 mm, 1 내지 3 mm, 2 내지 5 mm, 2 내지 4 mm, 2 내지 3 mm, 또는 3 내지 5 mm의 금속 로드인 것일 수 있고, 예를 들어, 3 내지 4 mm의 금속 로드인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 고전압 전극의 금속 로드는 스텐레스강 로드인 것일 수 있다.

[0053] 상기 접지 전극은 반응관 외벽에 80 내지 300 mm 길이의 영역으로 금속 와이어를 감은 형태인 것일 수 있고, 바람직하게는 80 내지 240 mm, 80 내지 180 mm, 80 내지 160 mm, 120 내지 300 mm, 120 내지 240 mm, 120 내지 180 mm, 120 내지 160 mm, 150 내지 300 mm, 150 내지 240 mm, 또는 150 내지 180 mm 길이의 영역으로 금속 와이어를 감은 형태인 것일 수 있고, 예를 들어, 150 내지 160 mm 길이의 영역으로 금속 와이어를 감은 형태인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 접지 전극의 금속 와이어는 스틸 와이어인 것일 수 있다.

[0055] 본 발명에 있어서 상기 저온 플라즈마 반응기는 2개 이상의 반응관이 내재된 다관형 반응기인 것일 수 있다.

[0056] 상기 저온 플라즈마를 발생하는 반응관은 내경 3 내지 10 mm, 두께 1 내지 5 mm의 알루미늄 소재인 것일 수 있다.

[0057] 상기 반응관의 내경은 바람직하게는 3 내지 8 mm, 3 내지 6 mm, 5 내지 10 mm, 5 내지 8 mm, 5 내지 6 mm, 또

는 6 내지 10 mm인 것일 수 있고, 예를 들어, 6 내지 8 mm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0058] 상기 반응관의 두께는 바람직하게는 1 내지 4 mm, 1 내지 3 mm, 1 내지 2 mm, 2 내지 5 mm, 또는 2 내지 4 mm인 것일 수 있고, 예를 들어, 2 내지 3 mm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 저온 플라즈마를 발생하는 반응관의 양 말단은 독립적으로 물질을 충전 또는 혼합 유도할 수 있는 혼합구간을 구비하는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서 상기 제1 반응부는 변압기(Transformer), 교류 전원 공급기(AC Power Supply) 및 오실로스코프(Oscilloscope) 분석장치를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 있어서 상기 장치는 상기 제1 반응부로부터 생성되어 제2 반응부의 수행을 위하여 공급되는 유입물의 양 또는 조성을 조절하는 분리기를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 본 발명에 있어서 상기 장치는 상기 제1 반응부의 반응물의 유입을 조절하는 전처리기를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 본 발명에 있어서 상기 제2 반응부는 반응물 공급장치(MFC), 온라인 GC(Gas Chromatography), 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector; TCD) 및 화염 이온화 검출기(Thermal Flame Ionization Detector; FID)를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서 상기 장치는 제2 반응부로부터의 생성물을 목표 물질로 분리 또는 정제하는 후처리기를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명에 있어서 상기 제올라이트 촉매층이 내재된 반응관은 내경 5 내지 15 mm 및 길이 270 내지 810 mm의 쿼츠 소재인 것일 수 있다.
- [0066] 상기 반응관의 내경은 바람직하게는 5 내지 12 mm, 5 내지 10 mm, 8 내지 15 mm, 8 내지 12 mm, 8 내지 10 mm, 또는 10 내지 15 mm인 것일 수 있고, 예를 들어, 10 내지 12 mm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 반응관의 길이는 바람직하게는 270 내지 720 mm, 270 내지 630 mm, 270 내지 540 mm, 360 내지 810 mm, 360 내지 720 mm, 360 내지 630 mm, 360 내지 540 mm, 450 내지 810 mm, 450 내지 720 mm, 450 내지 630 mm, 450 내지 540 mm, 540 내지 810 mm, 또는 540 내지 720 mm인 것일 수 있고, 예를 들어, 540 내지 630 mm인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0068] 본 발명은 메탄 함유 혼합물 피드로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 새로운 방법으로 메탄 함유 혼합물 피드로부터 높은 수율 및 선택도로 방향족 화합물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 메탄으로부터 방향족 화합물이 생성되기까지의 공정 전체의 스킴을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 플라즈마 반응기 시스템을 나타낸 모식도이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 플라즈마 반응관을 기반으로 한 다관형 반응기 시스템의 횡단면도이다.
- 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 플라즈마 반응관을 기반으로 한 다관형 반응기 시스템의 종단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제올라이트 상 고온 촉매 반응기의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 이하, 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야

한다.

- [0071] 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 "%"는 별도의 언급이 없는 경우, 고체/고체는 (중량/중량)%, 고체/액체는 (중량/부피)%, 그리고 액체/액체는 (부피/부피)%이다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 방향족 화합물 제조 공정은 크게 저온 플라즈마 반응기, 분리기, 그리고 제올라이트 상 고온 반응기로 이루어지지만, 메탄 함유 피드를 처리를 위한 전처리기(pre-treatment unit(s))와 방향족 화합물 혼합물을 분리/정제하기 위한 후처리 공정(post-treatment process)은 그림에 포함되지 않았다. 이러한 전처리기와 후처리 공정은 기존의 석유화학 및 가스화학공정에서 실시하는 유사한 처리기나 공정으로 적용 가능하다.
- [0075] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄함유 혼합가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 제조 공정을 나타낸 블록도이다.
- [0076] 도 1을 참고하면, 메탄을 함유하는 피드로부터 전처리(Pre-treatment), 플라즈마 반응기(Plasma Reactor), 분리기(Separator), 방향족화 반응기(Aromatization Reactor), 후처리(Post-treatment)를 거쳐 방향족 화합물을 제조하는 공정에 대한 것으로, 분리기에서 미반응 메탄을 분리하여 일부 혹은 전부를 전처리기로 재순환시키는 한편, 공정의 필요에 의해서 경질 탄화수소 생성물(C2+ 탄화수소 화합물 등) 중 일부를 분리 혹은 제거한다.
- [0077] 대부분(70% 이상)의 C2-C4 경질 탄화수소는 방향족화 반응기로 이송된다. 방향족화 반응을 거치면 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 스티렌 등의 고부가가치 화합물이 얻어지며, 후처리기를 통하여 원하는 생성물로 분리 및 정제한다.
- [0079] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 플라즈마 반응기 시스템을 나타낸 모식도이다.
- [0080] 도 2를 참고하면, 전처리기를 통과한(경우에 따라서는 전처리기 생략가능) 메탄 함유 피드 혼합물이 저온 플라즈마가 발생하는 반응기 내로 주입되고 있으며, 촉매층 또는 반응층은 고체 입자의 촉매를 충전할 수도 있고 무촉매 상태의 반응공간만을 활용할 수도 있다. 반응관 내부에 고전압 전극(HV Electrode), 반응관 외부에 접지 전극(Ground Electrode)과 커패시터(Capacitor)를 설치하고, 고전압 전극 쪽으로 변압기(Transformer)와 교류 전원 공급기(AC Power Supply)를 설치한다. 도에서 보듯 전기회로처럼 구성하고, 반응관 내부의 전류, 전압, 전하량 등을 살펴보기 위해 오실로스코프(Oscilloscope) 분석장치를 설치하였다. 반응 중, 출구 유출 혼합물을 온라인GC(Gas Chromatography)를 이용하여 분석함으로써 실시간으로 생성되는 탄화수소 화합물의 종류와 양을 분석할 수 있다.
- [0081] 상술한 부재들이 관(tube)에 제공되어 있고, 반응물과 생성물이 관을 거쳐 유입되고 나가는 관형(tubular) 반응기 형태가 개시되어 있다. 다만, 앞서 검토한 것과 같이 유전체 장벽 반응기의 형태는 상술한 예시에 제한되지 않는다. 유전체 장벽 반응기는 상술한 형태 외에도 다중 로드 반응기, 다중 적층 셀형 반응기 등 다양한 형태로 제공될 수 있다. 구체적인 설명은 실시예에 추가로 기재하였다.
- [0083] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 플라즈마 반응관을 기반으로 한 다관형 반응기 시스템의 종단면도 및 횡단면도이다.
- [0084] 도 3을 참고하면, 저온 플라즈마 반응관이 12개 설치된 다관형 반응기 시스템을 보여준다. 도 3a의 횡단면도에서 확인할 수 있는 반응기는 반응관, 셸공간, 두 개의 혼합구간(반응기 왼쪽 끝과 오른쪽 끝의 두 공간으로 충전물을 채우거나 믹서장치를 두어 혼합을 유도할 수 있다) 등으로 구성되어 있다. 셸 공간(Shell space)에는 불활성 기체를 채우거나 흘릴 수 있는데, 이는 반응기에서 온도를 조절하거나 불필요한 산화를 막아주는 역할을 할 수 있다. 혹은 이 셸 공간에 절연유를 채우거나 흘려줌으로써 반응관 외부의 불필요한 방전 또는 산화를 막아 에너지를 효율적으로 사용할 수 있다. 도 3b는 도 3a에 표기된 A-A' 위치에서의 종단면으로, 복수 개의 관이 설치됨을 보여준다.

[0086] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 제올라이트 상 고온 촉매 반응기의 모식도이다.

[0087] 도 4를 참고하면, 경질 탄화수소 화합물(C₂-C₄)와 수소, 질소를 주입하면서 방향족화하는 반응기 시스템을 도시하였다. 세 가지 종류의 피드 실린더, 반응물 공급장치(MFC, 컴퓨터 제어시스템 별도 연결), 퀴츠 재질의 반응관, 히팅 퍼니스 (Heating Furnace), 촉매층(Catalyst Bed), 온라인 GC(열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector; TCD) 및 화염 이온화 검출기(Thermal Flame Ionization Detector; FID) 사용) 등으로 구성돼 있다. 더 구체적인 설명은 아래 실시예를 통하여 기재하였다.

[0089] 실시예 1: 저온 플라즈마 반응의 수행

[0090] 대기압 및 실온에 가까운 온도에서, 실험실에서 제조된(lab-made) 유전체 장벽 플라즈마 반응기 시스템(도 2)에서 비-산화 메탄 커플링 반응을 수행하였다.

[0091] 메탄 혼합물(CH₄:N₂=1:1)의 체적 유속은 40 sccm이었고, 반응 총 시간은 1,000 분이었다. 유전체 장벽으로 이용된 알루미늄관의 내경은 6 mm, 두께는 2 mm였으며 3 mm 직경의 스텐레스강 로드를 반응관 내부에 고전압 전극, 스틸 와이어를 접지 전극으로 외벽에 감아서 사용했다. 접지 전극이 감긴 방전 영역은 150 mm 길이였다. 따라서 반응관 내 방전 갭은 1.5 mm, 방전 체적은 3.181 cm³였으며 공간속도(SV)는 754.5 h⁻¹이었다.

[0092] 플라즈마 방전 영역에 유전체 물질로 α-Al₂O₃(알루미나; alumina)를 완전히 충전시켰다. α-Al₂O₃는 γ-Al₂O₃(Sigma-Aldrich, USA)를 1,000℃에서 8시간 동안 열처리하여 제조하고, 체를 이용하여 세 분류의 물리적 입자 크기를 조절하였다. 소분된 크기에 따라 각각 0-53 μm: S, 53-100 μm: M, 100-150 μm: L로 지칭하였다.

[0093] 정현파 AC 전원 공급 장치 (0-220V, 60-1,000Hz)를 변압기 (0-20kV, 1,000Hz)에 연결하고, 이 전기 시스템을 통해 지속적으로 고 전압을 플라즈마 베드에 가했다. 플라즈마 베드에 인가된 전압 및 주파수는 각각 15 kV 및 1 kHz로 고정하였다. 커패시턴스가 1 μF인 커패시터를 플라즈마 베드와 접지 사이에 직렬로 연결하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압을, 고전압 프로브(1,000:1, P6015A, Tektronix)를 사용하여 측정하였다. 1 μF 커패시터의 전압은 커패시터의 각면에 연결된 전압 프로브(10:1, P6100, Tektronix)를 사용하여 측정하였다. 전류 프로브(TCP202, Tektronix)를 접지된 전극에 연결하여 DBD 플라즈마 베드를 가로지르는 전류 프로파일을 평가하였다. 프로브를 디지털 오실로스코프(TDS 3012C, Tektronix)에 연결하였다. 플라즈마 베드에 축적된 전기량은 커패시터 양단의 전압과 커패시터의 커패시턴스(1 μF)를 곱하여 계산했다. 반응 중 베드에 인가된 discharge power는 44.1 W로 계산되었다.

[0094] 반응 동안, IR 온도 검출기로 반응기 온도를 측정하였다. 입구의 온도는 거의 실온이었고 베드 온도를 모니터링 하였다. 최고 온도는 반응기의 중앙 영역에서 100℃로 관찰되었다. 다른 영역의 관측 온도는 100℃ 이하였고 대부분 실내 온도에 가까웠다. 외부 단열재 또는 오븐은 이 반응기 시스템에서 사용되지 않았다.

[0095] 플라즈마 베드로부터의 유출 가스는 열전도도 검출기(TCD)와 연결된 Porapak-N 및 Molecular Sieve 13X 컬럼 및 화염 이온화 검출기(FID)와 연결된 GasPro 칼럼을 사용하는 가스 크로마토그래피 (6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 측정하였다. 유출 가스 내 H₂, N₂ 및 CH₄는 TCD를 사용하여 검출하였다. 유출 가스 내 CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, 1-C₄H₈ 및 n-C₄H₁₀는 FID를 사용하여 검출하였다.

표 1

조성	Conv. (%)	수율 (mol %)						
	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C3 HCs	C4 HCs	C2-C4
Blank	18.87	7.92	0.51	0.47	6.22	3.00	2.46	12.66
S	54.83	31.2	25.5	3.84	5.70	4.10	13.8	52.94
M	58.36	33.38	15.24	3.17	7.10	4.16	11.38	41.05
L	46.38	23.33	9.45	3.29	10.12	4.98	5.22	33.06

[0097] 표 1에 서술된 바와 같이, alpha phase(α)의 알루미나(alumina)를 충전한 베드는 유전체 입자들 사이의 전계강

도가 높아 초기 반응시 블랭크 테스트의 전환율보다 모든 경우에서 높은 전환율을 보였다. 또한 에틸렌(C_2H_4) 및 아세틸렌(C_2H_2)과 같은 C_2 화합물의 선택도는 충전된 베드 테스트에서 블랭크 테스트에서보다 훨씬 높았다. 대조적으로, 블랭크 테스트에서 에탄(C_2H_6)의 선택도는 충전된 베드 테스트보다 높았다. 수율의 측면에서, 충전된 베드 테스트에서 불포화 C_2 화합물은 블랭크 시험에서 보다 더 많이 생성되었다. 중간 크기의 입자(M size)가 사용되었을 때 전환율은 가장 높았고 가장 작은 크기의 입자(S size)가 사용되었을 때 C_2 화합물 중 C_2H_2 의 선택도가 가장 높았다.

[0098] 모든 탄화수소 생성물의 수율은 c-mol을 기준으로 계산되었으며, 수소의 경우 메탄 전환 당 두 개의 분자가 생성될 수 있기 때문에 이를 반영하였다. 높은 초기 활성으로 인해 상당한 양의 코크스가 생성되었고 소수의 탄소 발란스들이 100% 미만으로 측정되었다.

[0100] 실시예 2: 제올라이트 촉매를 활용한 혼합가스 전환 반응 수행 (1)

[0101] 실시예 1의 최고 전환 성능을 보인 M 촉매를 사용한 실험 결과를 바탕으로 제올라이트 상 고온 반응기로의 공급물 조성을 아래 표 2와 같이 설정하였다.

표 2

조성	저온 플라즈마 반응기로부터의 생성물 (mol %)	제올라이트 상 고온 반응기로의 공급물 (mol %)
CH_4	19.6	-
N_2	43.4	50
H_2	27.2	36.84
C_2H_2	5.5	7.51
C_2H_4	0.8	1.13
C_2H_6	1.2	1.68
C_3 HCs	0.6	0.81
C_4 HCs	1.5	2.04
C_{5+} HCs & Others	0.2	-
total	100	100

[0103] 실시예 1의 생성물 중 메탄을 모두 분리하여 재순환시키고, C_2 내지 C_4 의 경질 탄화수소를 도 4에 도시된 제올라이트 상 고온 반응기로 공급하되, C_5 이상의 탄화수소는 분리 공정을 통해서 분리하는 한편, 반응물의 적정 농도를 맞추기 위하여 50 mol %의 질소를 추가하여 피드 공급물로 사용하는 공정안을 가정하여 공급물의 조성을 결정하였다. 이 때, 탄화수소에 대한 전환율, 선택도 및 수율은 실시예 1에서와 같이 c-mol을 기준으로 하였다.

[0104] 제올라이트 촉매로는 HZSM-5 촉매를 이용하였다. HZSM-5(11.5)는 다음의 방법을 통하여 합성한다. Si/Al ratio=11.5의 Ammonium form의 ZSM-5(11.5) 촉매(Zeolyst, USA)를 머플 펄니스를 이용하여 550℃에서 6시간 동안 200 mL/min의 유속으로 고순도의 공기를 주입하여 하소시켜 H form의 HZSM-5(11.5) 촉매를 합성하였다.

[0105] 반응은 혼합가스를 반응물로 하여 700℃ 상압에서 이루어졌으며, 공간속도는 $20,000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 이다. 반응은 도 4에 도시된 실험실에서 제조된(lab-made) 열화학 마이크로시스템 고정층 반응기 시스템에서 혼합가스의 방향족화 반응을 수행하였다. 이 반응기는 10 mm의 내경과 540 mm의 길이의 쿼츠관으로 제작되었으며 다공성 실리카 디스크를 스페이서로 하여 그 위에 HZSM-5(11.5) 촉매를 충전하였다.

[0106] 반응기로부터 유출된 가스는 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector; TCD)와 연결된 Carboxen-1000 칼럼 및 화염 이온화 검출기(Thermal Flame Ionization Detector; FID)와 연결된 GasPro 칼럼을 사용하는 가스 크로마토그래피(6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 측정하였다. 유출 가스 내 H_2 , N_2 , 및 CH_4 는 TCD를 사용하여 검출하였다. 유출 가스 내 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , n- C_4H_{10} , 벤젠, 톨루엔, 자일렌(오쏘, 메타, 파

라) 등은 FID를 통해 검출하였다.

표 3

조성	방향족화 반응 산물									
	벤젠	톨루엔	자일렌	에틸벤젠	스티렌	C9 방향족	나프탈렌	BTX	총 방향족	파라핀, 탄소 등
수율 (carbon-mol %)	28.23	11.64	1.09	0.06	0.28	3.78	11.15	40.96	56.23	43.77

HZSM-5(11.5)를 촉매로 한 혼합가스 전환 결과, 표 3에 서술된 바와 같이, TOS(time on stream) 15 min에서 벤젠 선택도가 35.17%, 톨루엔 선택도가 14.50%, 자일렌 선택도가 1.35% 등 BTX 선택도 51.02%, 총 방향족 화합물 선택도 70.05%로 나타났으며, BTX 수율은 40.96%, 총 방향족 화합물 수율은 56.23%를 보였다. 이를 통해 혼합가스가 BTX 및 방향족 화합물로 잘 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌 뿐만 아니라 나프탈렌과 같은 방향족 화합물도 잘 합성됨을 알 수 있었다. 이를 통해 HZSM-5(11.5)가 혼합가스의 방향족화 반응에 적합하다는 것을 알 수 있다.

실험에 사용된 유량과 생성물의 양을 고려하면, 제올라이트 상 고온 반응기로서의 수행에 필요한 반응기의 부피는 저온 플라즈마 반응기에 비해 약 1/2 임을 알 수 있었다.

HZSM-5(11.5)를 촉매로 한 혼합가스 전환 결과 중 TOS 15 min에서의 결과를 표 4에 나타내었다. 메탄으로부터의 BTX 수율 및 총 방향족 화합물의 수율은 표 4에 서술된 바와 같이 BTX 21.7%, 총 방향족 화합물 29.8%를 보였다. 메탄으로부터의 BTX 및 총 방향족 화합물의 수율은 다음의 식을 이용하여 계산하였다. 각 식의 항은 c-mol로 계산되었다.

메탄으로부터의 BTX 또는 총 방향족 화합물의 수율

= 제1 반응의 C2-C4 수율 X 제2 반응의 BTX 또는 총 방향족 화합물의 수율

$$= \frac{\text{output molar flow rate of C2-C4 hydrocarbons}}{\text{input molar flow rate of CH}_4} \times \frac{\text{output molar flow rate of BTX or total aromatics}}{\text{input molar flow rate of C2-C4 hydrocarbons}}$$

표 4

	수율 (carbon-mol %)
플라즈마 반응기를 통한 메탄으로부터의 BTX 수율	21.7
플라즈마 반응기를 통한 메탄으로부터의 총 방향족 수율	29.8

이를 통해 메탄이 혼합가스를 거쳐 BTX 및 방향족 물질로 잘 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌 뿐만 아니라 나프탈렌과 같은 방향족 물질도 잘 합성됨을 알 수 있었다.

실시예 3. 제올라이트 촉매를 활용한 혼합가스 전환 반응 수행 (2)

상기 실시예 2에서 시험한 제올라이트 상 고온 반응기의 재현성을 확인하기 위하여 동일한 조건의 실험을 반복 수행하였다. 상기 실시예 1에서 최고 전환 성능을 보인 M 촉매를 사용한 실험 결과를 바탕으로 하고, 제올라이트 상 고온 반응기로의 공급물 조성, 탄화수소에 대한 전환율, 선택도 및 수율은 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 계산되었다. 나머지 실험에 관한 조건, 촉매의 종류, 반응기 운전법 또한 상기 실시예 2와 동일하다.

표 5

조성	방향족화 반응 산물									
	벤젠	톨루엔	자일렌	에틸벤젠	스티렌	C9 방향족	나프탈렌	BTX	총 방향족	파라핀, 탄소, etc.

수율 (carbon-mol %)	25.68	12.84	1.05	0.08	0.33	5.89	15.61	39.58	61.48	38.52
----------------------	-------	-------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

[0120] 표 5에 서술된 바와 같이, TOS 55 min에서 벤젠 선택도가 32.05%, 톨루엔 선택도가 16.03%, 자일렌 선택도가 1.31% 등 BTX 선택도 49.39%, 총 방향족 선택도 76.71%로 나타났으며, BTX 수율은 39.58%, 총 방향족 수율은 61.48%를 보였다. 이를 통해 혼합가스가 BTX 및 방향족 물질로 잘 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌 뿐만 아니라 나프탈렌과 같은 방향족 물질도 잘 합성됨을 알 수 있었다. 상기 실시예 2와 마찬가지로 재현성 있는 결과임을 확인할 수 있으며, HZSM-5(11.5)가 혼합가스의 방향족화 반응에 적합하다는 것을 알 수 있다.

[0121] HZSM-5(11.5)를 촉매로 한 혼합가스 전환 결과 중 TOS 55 min에서의 결과를 표 6에 나타내었다.

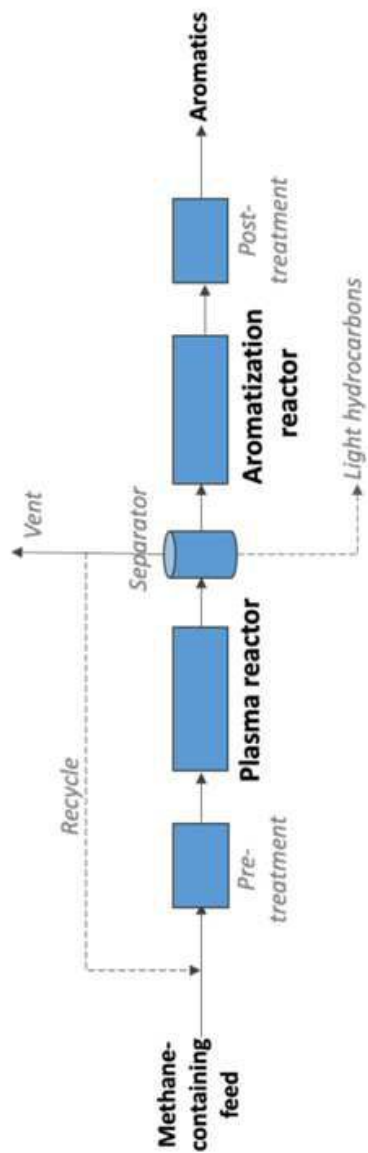
표 6

	수율 (carbon-mol %)
플라즈마 반응기를 통한 메탄으로부터의 BTX 수율	20.9
플라즈마 반응기를 통한 메탄으로부터의 총 방향족 수율	32.6

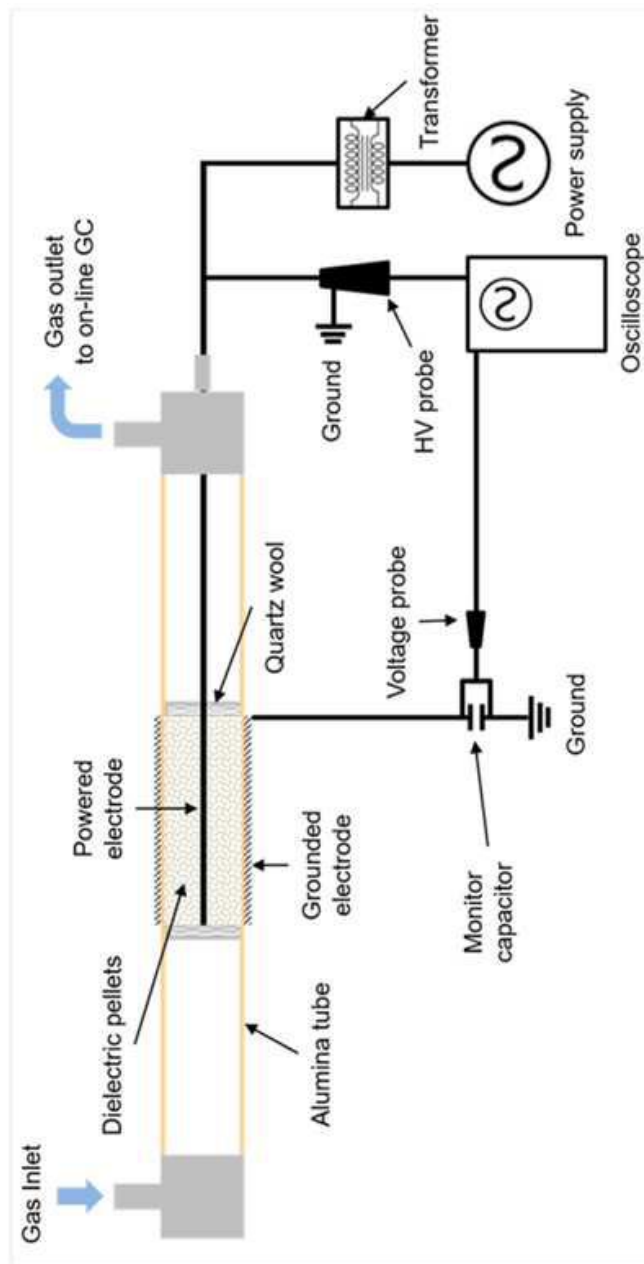
[0123] 메탄으로부터의 BTX 수율 및 총 방향족 물질의 수율은 표 6에 서술된 바와 같이 BTX 20.9%, 총 방향족 물질 32.6%를 보였다. 이를 통해 메탄이 혼합가스를 거쳐 BTX 및 방향족 물질로 잘 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌 뿐만 아니라 나프탈렌과 같은 방향족 물질도 잘 합성됨을 알 수 있었다. 그리고 이 결과는 상기 실시예 2와 마찬가지로 재현성 있는 결과임을 확인할 수 있다.

도면

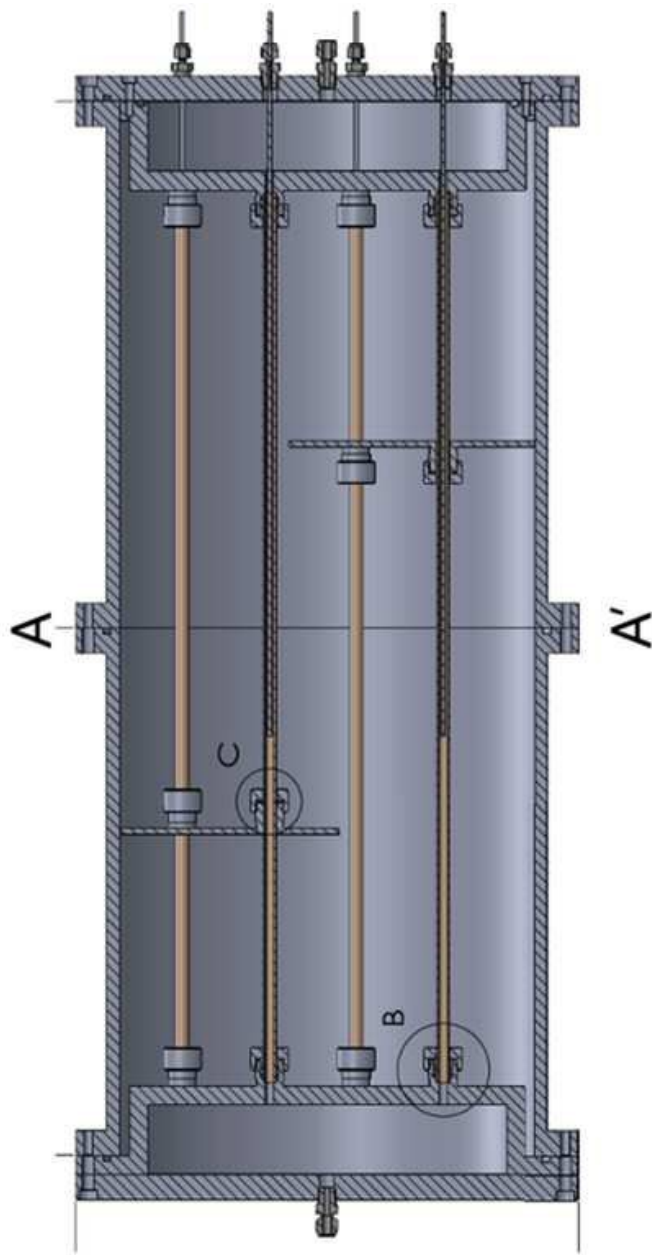
도면1



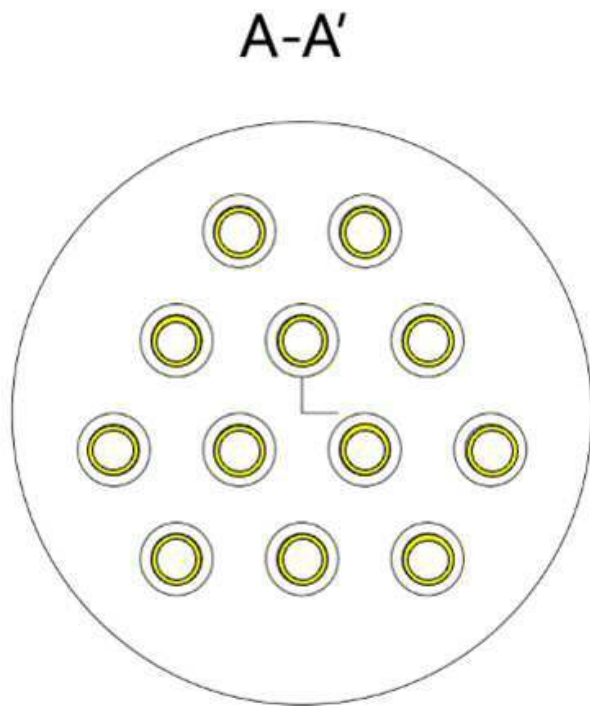
도면2



도면3a



도면3b



도면4

