



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103882
(43) 공개일자 2019년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 2/48 (2006.01) B01J 29/90 (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
C07C 15/06 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 2/48 (2013.01)
B01J 29/90 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0024839

(22) 출원일자 2018년02월28일

심사청구일자 2018년02월28일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

하경수

경기도 하남시 위례중안로 215 위례 롯데캐슬
6404동 1102호

김만중

서울특별시 마포구 독막로 221-7, (신수동) 203호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

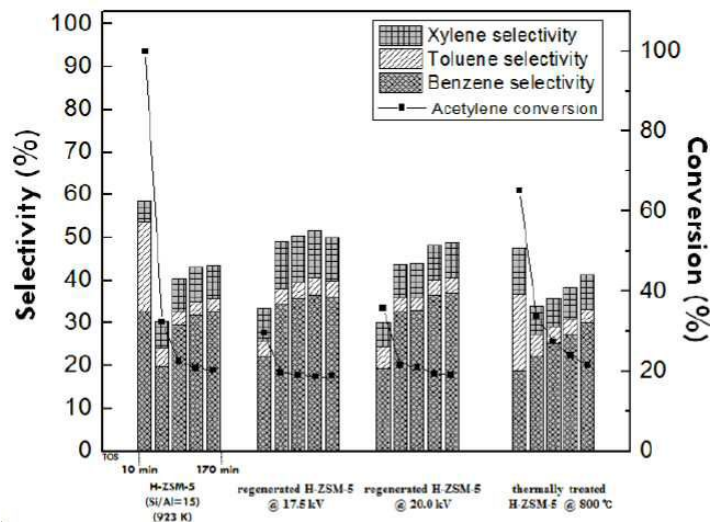
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리에 의한 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생방법

(57) 요약

본 발명은 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매 하에 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 단계; 및 이에 반응에서 형성된 코크에 의해 비활성화된 제올라이트 촉매에 상온 상압에서 플라즈마를 처리하여 외부 코크 및 일부 내부 코크를 선택적으로 제거시켜 재생시키는 단계를 포함하는 아세틸렌으로부터 방향족 화합물의 제조방법, 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 촉매의 재생방법, 및 이에 따라 제조된 재생된 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

B01J 38/00 (2013.01)

C07C 15/04 (2013.01)

C07C 15/06 (2013.01)

C07C 15/08 (2013.01)

C07C 2529/06 (2013.01)

(72) 발명자

김주찬

서울특별시 서대문구 명물길 72, (신촌동) 4층

정재권

서울특별시 구로구 구로동로20길 37-8 (구로동) 흥
현빌라 b동 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017013131

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 메탄으로부터 아세틸렌을 경유한 BTX 제조 촉매기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017045969

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 CO 수소화 반응을 위한 고도로 규칙적인 기공구조를 갖는 3차원 그래핀 구조체 기반 나노
촉매기술

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매 하에 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 제1단계;

제1단계에서의 반응에 의해 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거되도록, 반응기의 내부에는 고전압 전극(high voltage electrode)을, 반응기의 외부에는 접지 전극(ground electrode)을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 제2단계; 및

아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매로서 제2단계의 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매를 사용하여 상기 제1단계의 반응을 반복하여 수행하는 제3단계를 포함하는, 아세틸렌으로부터 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제2단계는 고전압 전극에 7 내지 50 kV의 전압을 인가하여 수행하는 것인 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

제3단계 이후 제2단계 및 제3단계와 동일한 제2-n단계 및 제3-n단계를 n회 반복하여 수행(n은 1 이상의 정수)하는 것인 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

플라즈마 처리에 의해 제거되는 코크는 그래파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials)인 것인 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제2단계의 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매는 0.5 내지 0.7의 내부 코크의 양에 대한 외부 코크의 양의 비율로 잔류하는 코크를 포함하는 것인 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

제2단계에서 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매는 제3단계에서 반응 개시 후 10분에서 20 내지 45%의 아세틸렌

전환율을 나타내는 것인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

재생된 제올라이트 촉매는 추가적인 아세틸렌의 방향족화 반응에서 40 내지 55%의 BTX(benzene, toluene, and xylene) 선택도를 나타내는 것인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

제2단계는 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge; DBD)에 의해 달성되는 것인 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 아세틸렌 함유 반응물 가스는 플라즈마 반응기에 원료로서 메탄을 공급하면서 유전체장벽방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 제조된 것인 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 플라즈마 반응기는 제2단계의 반응에 사용 가능한 것인 제조방법.

청구항 11

아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생방법에 있어서,

제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거하기 위하여,

반응기의 내부에는 고전압 전극을, 반응기의 외부에는 접지 전극을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 촉매의 재생방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

0.5 내지 0.7의 내부 코크의 양에 대한 외부 코크의 양의 비율로 잔류하는 코크를 포함하는 제올라이트 촉매를 제공하는 것인 촉매의 재생방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

재생된 촉매는 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 반응에 사용되기 이전의 제올라이트 촉매 자체의 결정구조를 유지하는 것인 촉매의 재생방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 재생된 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매.

청구항 15

제14항에 있어서,

반응 속도가 조절되어 초기 10분 이내의 아세틸렌 전환율이 20 내지 45%인 것인 제올라이트 촉매.

청구항 16

제14항에 있어서,

아세틸렌의 방향족화 반응에서 40 내지 55%의 BTX(benzene, toluene, and xylene) 선택도를 나타내는 것인 제올라이트 촉매.

청구항 17

아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생용 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기에 있어서,

아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는, 유전체 소재의 관형 용기;

관형 용기의 외벽에 배치된 접지전극;

상기 유전체 소재의 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입된, 상기 접지 전극보다 전압이 높은 전압이 인가되는 고전압 전극;

상기 관형 용기 내의 수용된 반응에 사용된 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및

제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%를 선택적으로 제거하기 위하여 상기 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부;

를 구비한 것이 특징인, 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기.

청구항 18

제17항에 있어서,

재생시키고자 하는 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매는, 상기 고정부에 의해 지지되어 관형 용기 내의 접지 전극에 의해 커버된 부분 이내에 수용되는 것인 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매 하에 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 단계; 및 이에 반응에서 형성된 코크에 의해 비활성화된 제올라이트 촉매에 상온 상압에서 플라즈마를 처리하여 외부 코크 및 일부 내부 코크를 선택적으로 제거시켜 재생시키는 단계를 포함하는 아세틸렌으로

[0001]

부터 방향족 화합물의 제조방법, 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 촉매의 재생방법, 및 이에 따라 제조된 재생된 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 전통적으로 방향족 화합물은 석유 유래 물질로부터 제조해왔고, 현재도 이러한 방식으로 얻고 있으며, 이를 원료물질로 하여 방향족 화학산업이 구성되어 있다. 구체적으로, 석유를 정제하여 다양한 유분을 증류해 내는 과정에서, 그리고 증류된 납사 물질을 개질하는 과정에서 다양한 방향족 화합물들이 생성된다. 많은 종류가 화학산업의 기초 방향족 화합물로 활용이 되고 있는데, 그중 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 소위 BTX(benzene, toluene, and xylene) 유분이 가장 수요가 많고 활용도가 높은 고부가가치의 화합물이다. 스티렌 단량체, 테레프탈레이트 단량체, 용매 등으로 화학산업에서 광범위하게 사용되고 있으며, PET, 폴리스티렌 등의 최종 고분자 제품으로 합성되기도 한다.
- [0004] 잘 알려진 바와 같이, 석유는 화학산업의 가장 중요한 원료물질이나, 가채 매장량이 수십년으로 비교적 짧으며, 수요공급이나 산유국이나 주요 수요국의 지정학적 이유로 가격이 매우 불안정한 원료물질이기도 하다.
- [0005] 이러한 원료물질의 문제를 해결하고자, 보다 매장량이 풍부하면서도 수요처와 멀지 않은 거리에서 공급할 수 있는 메탄자원을 활용하고자 하는 노력이 꾸준히 있었다. 이러한 노력의 일환으로 메탄으로부터 방향족을 단일 단계로 합성하는 방법이 최근 새롭게 각광받고 있다. 하지만 이러한 방법은 매우 심한 비활성화와 낮은 수율로 인하여 잠재성이 높지만 아직은 연구 수준에 머물고 있다. 보다 더 현실적인 합성 루트는, 메탄으로 우선 합성가스를 제조하여 메탄올을 합성하고, MTO(methanol-to-olefin)를 실시하여 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀을 얻어 이를 방향족화 하는 방법이다. 하지만, 이와 같은 방법은 기술적으로는 가능하다 하더라도, 합성 단계가 너무 많고, 에너지 소비가 커서 기술경제성을 확보하기는 힘든 방법이어서 상용화되기 어렵다. 한편, 가스 자원 중 프로판 등과 같이 메탄보다는 훨씬 반응성이 좋은 탄화수소를 활용하는 방법이 보다 가능성이 있으며, 이미 시장에 상용화기술이 사용되고 있다.
- [0006] 이러한 탄화수소 화합물을 방향족화하는 촉매로는, 소위 고체산(solid acid)인 제올라이트(zeolite) 촉매가 가장 널리 사용된다. 제올라이트 촉매는 마이크로 수준의 기공을 갖는 다공성 물질이며, 이들 기공 내부에 활성점으로서 반응성의 산점을 가지므로 탄화수소 물질이 이 활성점에 흡착하여 올리고머화, 고리화하여 최종적으로는 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 합성하게 된다. 전술한 바와 같이 제올라이트는 내부에 마이크로 스케일의 기공이 정렬된 구조를 가지므로, 기공의 형상으로 인하여 특정한 방향족의 선택도가 증가하는 현상도 볼 수 있다.
- [0007] 한편, 상기 방향족화 반응은 통상 고온에서 진행되므로 부반응의 심화로 인하여 촉매의 비활성화가 수반된다. 탈수소, 크래킹, 고분자화 등과 같은 반응이 심화되면서 탄소 축적물이 부생하며, 이들 탄소 축적물은 촉매의 활성점을 가리워 활성을 저하시키게 된다. 대부분 이와 같은 촉매의 비활성화 과정은 열역학적인 이유로 진행되므로 정도의 차이나 속도의 차이가 있지만 완전히 피하거나 제거하기는 매우 어렵다. 따라서 이에 대한 대안으로 금속을 제올라이트에 담지하여 병용함으로써 보다 낮은 반응 온도에서의 합성을 가능하게 하여 방향족 화합물의 선택도를 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명자들은 통상적인 제올라이트 촉매를 이용한 아세틸렌의 방향족화 반응에 의해 BTX 공정을 수행함에 있어서, 코크 형성에 의해 불활성화된 촉매의 활성을 회복시키고, 부반응에 의한 불필요한 반응물의 소모를 차단할 수 있는 촉매의 재생방법을 발명하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 상온 상압에서 15 kV 이상의 고전압을 이용한 플라즈마로 처리하는 경우, 위치 선택적으로 형성된 코크를 부분적으로 제거함으로써 재생된 촉매를 이용한 2차 방향족화 반응 수행 시, 반응 속도를 조절하여 부반응을 억제함으로써 반응물의 소모를 방지하고, 조절된 기공 크기에 의해 BTX 선택도를 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 제1양태는 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매 하에 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 제1단계; 제1단계에서의 반응에 의해 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거되도록, 반응기의 내부에는 고전압 전극(high voltage electrode)을, 반응기의 외부에는 접지 전극(ground electrode)을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 제2단계; 및 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매로서 제2단계의 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매를 사용하여 상기 제1단계의 반응을 반복하여 수행하는 제3단계를 포함하는, 아세틸렌으로부터 방향족 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 제2양태는 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생방법에 있어서, 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거하기 위하여, 반응기의 내부에는 고전압 전극을, 반응기의 외부에는 접지 전극을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 촉매의 재생방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 제3양태는 제2양태의 방법으로 재생된 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0014] 본 발명의 제4양태는 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생용 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기에 있어서, 세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는, 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지전극; 상기 유전체 소재의 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입된, 상기 접지 전극보다 전압이 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 상기 관형 용기 내의 수용된 반응에 사용된 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%를 선택적으로 제거하기 위하여 상기 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부;를 구비한 것이 특징인, 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기를 제공한다.
- [0016] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 용어 "방향족 화합물(aromatic compounds)"은 아렌(arenes) 또는 아로마틱(aromatics)라고도 하며, 교차하는 단일 결합 및 이중 결합을 포함하여 비편재화된(delocalized) 파이 전자 구름을 갖는 공액의(conjugated) 평면 고리구조를 갖는 화합물을 의미할 수 있다. 대표적인 방향족 화합물로는 벤젠 및 상기 벤젠 고리에 치환된 메틸기를 각각 하나 또는 둘 포함하는 톨루엔과 자일렌 등이 있다. 이러한 방향족 화합물은 화학 산업 전반에 광범위하게 사용되며, PET, 폴리에스테르와 같은 고부가가치의 고분자 제품의 합성에 사용될 수 있으며, 아세틸렌의 고리화 또는 포화 탄화수소 화합물의 탈수소화 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 중 아세틸렌을 원료물질로 하여 방향족 화합물을 제조하는 반응은 고체산 촉매 예컨대, 제올라이트 촉매, 보다 구체적으로는 H-ZSM-5를 이용하여 합성할 수 있다. 한편, 상기 반응은 보통 600℃ 이상의 고온에서 수행되는 바, 탈수소화, 크래킹, 고분자화와 같은 부반응의 심화로 원하지 않는 부산물인 탄소물질이 형성되어 축적되면서 촉매의 활성점을 덮어 촉매를 불활성화시킬 뿐만 아니라 생성물의 질량 균형 및 수율에도 바람직하지 않은 영향을 미친다. 상기 부반응에 의해 형성되는 탄화수소물질을 코크(coke)라고 하며, 이와 같이 코크가 형성되는 현상을 코킹(coking)이라고 한다. 이러한 코킹은 열역학적인 이유로 진행되므로 정도 및/또는 속도를 조절할 수 있으나, 완전히 피하거나 제거하기는 매우 어렵다.
- [0020] 본 발명은, 종래 코크 형성에 의해 불활성화된 촉매를 고온에서 열처리하여 재생시키는 방법의 경우, 형성된 대

부분의 코크를 제거할 수 있으나, 촉매의 안정성이 저하되고 심지어 본래의 구조가 손상되어 반복 사용시 촉매 활성이 저하되고 나아가 추가적인 재생에 의한 다회 반복 사용이 어려운 단점을 극복하기 위하여 고안된 것으로, 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용 시 형성된 코크에 의해 비활성화된 제올라이트 촉매로부터 코크를 제거하여 재생시키고 이를 사용하여 반복적인 아세틸렌의 방향족화 반응을 수행하는 방향족 화합물의 제조방법에 있어서, 적정 수준의 코크만을 선택적으로 제거함으로써 이어지는 2차 이상의 반응에서 반응 속도를 조절하여 부반응을 억제하고 이에 따라 원료물질인 아세틸렌의 불필요한 소모를 방지하고 추가적인 코킹을 지연시킬 수 있음을 발견한 것에 기초한다.

[0022] 본 발명의 아세틸렌으로부터 방향족 화합물을 제조하는 방법은 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매 하에 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 제1단계; 제1단계에서의 반응에 의해 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거되도록, 반응기의 내부에는 고전압 전극(high voltage electrode)을, 반응기의 외부에는 접지 전극(ground electrode)을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 제2단계; 및 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매로서 제2단계의 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매를 사용하여 상기 제1단계의 반응을 반복하여 수행하는 제3단계를 포함한다.

[0024] 본 발명의 제조방법에 있어서, 제1단계는 아세틸렌을 원료물질로 하여 제올라이트 촉매 하에 방향족 화합물을 제조하는 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 예컨대, 대기압 하에서 600℃ 이상, 예컨대, 650℃에서 수행할 수 있다. 이때, 제올라이트 촉매는 이의 약 4배 중량의 희석제 예컨대, 알루미나와 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 아세틸렌 함유 반응물 가스로는 수소 및 질소와의 혼합 가스를 제공할 수 있으며, 상기 수소와 질소는 사용하는 아세틸렌 양의 각각 2배 및 7배로 혼합할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 아세틸렌 함유 반응물 가스는 아세틸렌을 기준으로 15000 내지 30000 mL/g_{cat} · h의 기체공간속도(gas hourly space velocity; GHSV)로 제공할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 예컨대, 본 발명의 제조방법에서 제2단계는 고전압 전극에 7 내지 50 kV의 전압을 인가하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 15 내지 30 kV의 전압을 인가하여 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다만, 인가되는 전압이 7 kV 미만, 즉, 절연파괴전압(breakdown voltage) 미만인 경우, 플라즈마를 발생시킬 수 있을만한 충분한 에너지가 유전체에 가해지지 못하여 플라즈마를 발생시키지 못할 수 있고, 이에 따라 코크 제거 효율이 현저히 낮을 수 있다. 반면, 50 kV 초과인 고전압을 인가하는 것은 물리적으로 제한되며, 필요 이상으로 에너지를 낭비하는 결과를 초래할 수 있다.

[0026] 본 발명의 제조방법에서 사용된 촉매를 플라즈마로 처리하여 재생시키는 제2단계는, 코크를 제거하여 촉매의 활성을 회복시키기 위하여 수행하는 단계로서, 1 내지 35℃의 온도의 저온에서 공기 흐름 하에 수행할 수 있다. 예컨대, 15 내지 25℃의 상온에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이에 따라, 본 발명의 제조방법에서는 상대적으로 낮은 온도에서 수행하여 코크를 제거하고 촉매를 재생시킬 수 있으므로, 종래 고온에서 열처리에 의해 재생시키는 경우 촉매 자체의 구조를 손상시켜 촉매의 안정성이 저해되는 종래 기술의 문제점을 해소할 수 있다.

[0027] 이때, 상기 제2단계는 상압에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 인가되는 전압과 절연파괴전압의 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.

[0029] 나아가, 본 발명의 제조방법은 플라즈마로 처리하여 재생시킨 촉매를 사용하여 아세틸렌으로부터 방향족 화합물을 합성하는 제3단계 이후, 제2단계 및 제3단계와 동일하게, 플라즈마 처리하여 촉매를 재생시키는 제2-n단계 및 재생된 촉매를 사용하여 아세틸렌으로부터 방향족 화합물을 합성하는 제3-n단계를 n회 반복하여 수행(n은 1 이상의 정수)할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 상온상압에서 플라즈마로 처리하여 촉매를 재생시키는 단계를 포함하는 방향족 화합물 제조방법에서 재생된 촉매는 잔류하는 코크로 인해 초기 반응 속도는 감소

되었으나, 이에 따라 부반응도 현저히 감소되어 추가적인 코크 형성 속도를 상당히 지연시키고 이에 불필요하게 아세틸렌이 소모되는 것을 방지할 수 있고, 상기 잔류하는 코크에 의해 촉매 내의 마이크로기공의 크기가 조절되어 BTX 생성물에 대한 선택도가 높아져 결과적으로는 조절된 속도로 연장된 시간동안 높은 선택도로 방향족 화합물을 제조할 수 있다. 또한, 촉매의 안정성을 위협하는 열처리 공정을 거치지 않으므로 상기 재생 및 방향족화 반응을 반복하여 수행함으로써 단위 촉매로 생산가능한 방향족 화합물의 양을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 제조방법에서 코크 제거에 의해 촉매를 재생시키는 과정에서 플라즈마 처리에 의해 제거되는 코크는 그라파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials)일 수 있다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 X-선 회절 패턴 분석을 통해 아세틸렌의 방향족화 반응 수행 이전의 촉매에는 존재하지 않았던 그라파이트성 탄소질에 의해 피크가 반응에 사용된 촉매에서 나타나는 것을 확인하였으며, 이는 플라즈마 처리에 의해 일부 감소되었으며, 그 정도는 인가하는 전압의 크기에 의존하였다.

[0033] 진술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 상온/상압의 온화한 조건에서 플라즈마를 발생시켜 코크스를 제거하여 촉매를 재생시키되 마이크로기공 내부에 형성된 내부 코크는 일부만을 제거하고 이외의 부분에 형성된 보다 많은 양의 외부 코크를 선택적으로 제거하는 것이 특징이다. 이에 따라, 제2단계의 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매는 0.5 내지 0.7의 내부 코크의 양에 대한 외부 코크의 양의 비율로 잔류하는 코크를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 사용 후 재생처리하지 않은 촉매에서 내부 코크의 양에 대한 외부 코크의 양의 비율은 0.84로 높았으나, 플라즈마 처리에 의한 재생 후에는 0.6 미만, 구체적으로 0.57과 0.58로 현저히 낮아졌으나, 열처리에 의해 재생시킨 촉매에 대한 수치인 0에 비해서는 월등히 높은 수준을 유지하였다.

[0035] 본 발명의 제조방법에서 제2단계를 통해 플라즈마 처리된 제올라이트 촉매는 제3단계에서 반응 개시 후 10분에서 20 내지 45%의 아세틸렌 전환율을 나타낼 수 있다. 이는, 사용 및 재생을 거치지 않은 촉매, 즉, 제조 후 최초 사용하는 통상이 제올라이트 촉매가 초기 10분의 반응에서 약 95%의 매우 높은 아세틸렌 전환율을 나타내는 것과는 대조적인 결과이다. 예컨대, 상기 최초 사용하는 촉매는, 진술한 바와 같이, 초기 10분 이내의 반응에서 아세틸렌의 전환율이 매우 높을 뿐만 아니라 높은 BTX 선택도를 나타내었으나, 반응 시간의 경과에 따라 이들 수치는 급격히 떨어졌으며, 최종 달성되는 BTX 선택도도 그리 높지 못하였다. 반면, 본 발명의 방법으로 재생시킨 촉매를 사용한 경우에는 초기 10분 이내의 반응에서 아세틸렌 전환율 및 BTX 선택도는 상기 최초 사용하는 촉매에 비해 낮았으나, 반응 시간의 진행에 따른 전환율 감소는 현저히 감소되었으며 BTX 선택도는 증가하여 보다 높은 수준으로 유지하였다(도 11).

[0036] 이때, 상기 제2단계에 따라 재생된 제올라이트 촉매는 추가적인 아세틸렌의 방향족화 반응 즉, 제3단계의 반응에서 40 내지 55%의 BTX(benzene, toluene, and xylene) 선택도를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0037] 구체적으로, 이들 BTX 화합물 중 벤젠에 대해 30 내지 40%, 톨루엔에 대해 3 내지 4.5% 및/또는 자일렌에 대해 7 내지 12%의 선택도를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0038] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 각각 17.5 kV 및 20.0 kV에서 플라즈마로 처리하여 재생시킨 촉매를 아세틸렌의 방향족화 반응에 촉매로 재사용하여 아세틸렌 전환율과 함께 총 BTX 선택도 및 개별 BTX 화합물들의 선택도를 측정하고, 비교예로 최초 사용하는 촉매 및 800℃ 고온에서 열처리하여 재생한 촉매를 사용한 결과와 비교하였다. 그 결과, 800℃ 고온에서 열처리하여 재생한 촉매의 경우 초기 10분의 반응에서 아세틸렌 전환율 및 BTX 선택도가 최초 사용하는 촉매에 비해 다소 감소된 것을 제외하고는 이와 비슷한 수준 및 패턴의 반응성을 나타내었으나, 본 발명의 플라즈마 처리에 의해 재생된 촉매를 사용한 반응의 경우, 초기 10분을 제외하고는 최초 사용하는 촉매에 비해 향상된 총 BTX 선택도를 나타내었으며, 그 결과를 개별 BTX 화합물에 대해 분석해 보면, 특히 벤젠에 대한 선택도가 약 15%까지 크게 증가하였으며, 자일렌에 대한 선택도는 수% 정도 증가한 반면, 톨루엔에 대한 선택도는 약 1% 정도로 소폭 증가하였다(도 11, 표 1 및 표 5 내지 7).

[0040] 본 발명의 제조방법에서 플라즈마로 처리하여 촉매를 재생시키는 제2단계는 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge; DBD)에 의해 달성될 수 있다. 상기 "유전체 장벽 방전"은 절연 유전체 장벽으로 분리된 두

전극 사이에서의 전기적 방전을 의미한다. 조용한(silent) 또는 들리지 않는(inaudible) 방전이라고도 하며 오존 생성 방전(ozone production discharge) 또는 부분 방전(partial discharge)이라고도 알려져 있다. 본 발명의 장치에서는 알루미늄 튜브를 유전체 장벽으로 사용하였다.

[0042] 본 발명의 제조방법에서 원료물질로 사용되는 상기 아세틸렌 함유 반응물 가스는 플라즈마 반응기에 원료로서 메탄을 공급하면서 유전체장벽방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 제조된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 시판되는 아세틸렌 가스를 사용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 플라즈마 반응기에서 메탄으로부터 아세틸렌을 합성하여 사용하는 경우 상기 반응 과정에서 생성되는 부산물을 함께 포함할 수 있다. 한편, 상기 플라즈마 반응기는 본 발명의 제조방법에서 플라즈마 처리에 의해 촉매를 재생시키는 제2단계에 사용되는 플라즈마 반응기와 동일한 장치를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 한편, 상기 아세틸렌 가스는 단독으로 또는 수소, 질소 등의 불활성 기체와 혼합 기체의 형태로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0044] 또한, 본 발명은 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생방법을 제공할 수 있고, 이는 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%가 선택적으로 제거하기 위하여, 반응기의 내부에는 고전압 전극을, 반응기의 외부에는 접지 전극을 구비한 플라즈마 반응기에, 상기 고전압 전극과 접지전극 사이에 위치하도록 상기 제1단계의 반응에 사용된 촉매를 투입하고, 상기 고전압 전극에 kV 수준의 전압을 인가하여 발생된 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하여 달성할 수 있다.

[0045] 이때, 상기 재생방법을 수행하기 위한 온도 및/또는 압력 조건은 전술한 바와 같다. 상기 반응은 공기 흐름 하에 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0046] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 플라즈마로 재생시킨 촉매는 0.5 내지 0.7의 내부 코크의 양에 대한 외부 코크의 양의 비율로 잔류하는 코크를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 원하는 정도의 반응 속도를 달성할 수 있도록 촉매 활성 및/또는 BTX 선택도를 조절할 수 있도록 적절히 변경할 수 있다.

[0047] 이와 같이 본 발명의 방법으로 재생된 촉매는, 고온에서 열처리하여 재생시킨 촉매와 달리, 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는 반응에 사용되기 이전의 제올라이트 촉매 자체의 결정구조를 유지할 수 있다. 즉, 재생 및 반응을 반복하여 수행하여도 구조적으로 안정하며, 나아가 일정한 촉매 활성을 유지할 수 있다.

[0049] 나아가, 본 발명은 상기 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생방법으로 재생된 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0050] 상기 본 발명의 재생된 촉매는 이의 마이크로기공 이내에 적정량의 코크를 함유함으로써 이후 아세틸렌의 방향족화 반응 수행시 조절된 촉매 활성을 제공할 수 있다. 예컨대, 상기 재생된 촉매는 상기 마이크로기공 이내에 잔류하는 코크에 의해 일부 반응성 산점을 가리워 활성을 다소 낮춤으로써 초기의 폭발적인 반응을 제한하고 장시간에 걸쳐 반응을 수행할 수 있도록 지연시킬 수 있도록 조절된 것이 특징이다.

[0051] 이는 최초 사용하는 촉매에 비해 상기 활성이 조절된 것으로 이어지는 반응의 속도를 감소시키는 방향으로 조절하여 초기 10분 이내의 아세틸렌 전환율을 20 내지 45%로 하향 조절할 수 있다.

[0052] 또한, 상기 재생된 촉매를 이용한 아세틸렌의 방향족화 반응은 40 내지 55%의 BTX(benzene, toluene, and xylene) 선택도를 나타낼 수 있다.

[0054] 나아가, 본 발명은 아세틸렌 함유 반응물 가스로부터 방향족 화합물을 합성하는데 사용한, 아세틸렌의 방향족화 반응용 제올라이트 촉매의 재생용 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기를 제공한다. 상기 본 발명의 반응기는 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매를 수용할 수 있는, 유전체 소재의 관형 용기; 관형 용기의 외벽에 배치된 접지전극; 상기 유전체 소재의 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 제올라이트 촉매에 삽입된, 상기 접지 전극보다 전압이 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; 상기 관형 용

기 내의 수용된 반응에 사용된 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 제올라이트 촉매의 마이크로기공 내부에 내부 코크 및 입자 사이 간극, 입자 외부 표면 및 마이크로기공 이외의 빈공간에 외부 코크가 형성된 촉매로부터 총 외부 코크의 25 내지 50중량% 및 총 내부 코크의 0.5 내지 10중량%를 선택적으로 제거하기 위하여 상기 고정압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부;를 구비한 것이 특징이다.

[0055] 상기 반응기를 사용하여 사용된 촉매를 플라즈마 처리하여 재생시킴에 있어서, 수용된 전체 촉매에 고르게 플라즈마를 가하기 위하여, 재생시키고자 하는 아세틸렌의 방향족화 반응에 사용된 제올라이트 촉매는, 상기 고정부에 의해 지지되어 관형 용기 내의 접지 전극에 의해 커버된 부분 이내에 수용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

발명의 효과

[0057] 본 발명의 상온 상압에서 수행가능한 플라즈마 처리에 의한 코크 제거 및 이에 따른 촉매의 재생방법은, 종래 고온에서 열처리하는 방법을 수행하는 경우 코크를 완벽히 제거할 수는 있으나, 촉매 자체의 구조가 손상될 수 있어 다회 사용이 어려운 점과 재생된 촉매를 사용한 반복 반응시 여전히 폭발적인 초기 반응으로 인해 아세틸렌이 소모되고 다량의 코크가 형성되면서 빠르게 촉매의 불활성화가 일어나는 단점을 극복하기 위한 것으로, 온화한 조건에서 수행가능하므로 촉매의 안정성이 보장되어 반복적인 재생 및 촉매 반응이 가능하며, 일정량의 코크를 잔류시켜 반응 속도를 조절함으로써 초기의 폭발적인 반응 및 이에 따른 부반응을 차단하여 아세틸렌의 불필요한 소모 및 빠른 코킹에 의한 불활성화를 차단하고 보다 긴 시간동안 증가된 BTX 선택도로 방향족 화합물을 제조할 수 있는 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은 사용 후의 H-ZSM-5 촉매의 재생을 위한 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 시스템을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 2는 (a) 17.5 kV 및 (b) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생한 사용 후 H-ZSM-5의 CO 및 CO₂의 TCD 신호 영역을 나타낸 도이다.

도 3은 (a) 사용 전 H-ZSM-5, (b) 사용 후 H-ZSM-5, (c) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 및 (d) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5의 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지를 나타낸 도이다.

도 4는 (a) 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5, (b) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5, (c) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5, and (d) 800℃에서 열처리 후 사용한 H-ZSM-5의 TEM의 이미지를 나타낸 도이다.

도 5는 (a) 사용 전 H-ZSM-5, (b) 사용 후 H-ZSM-5, (c) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, (d) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 및 (e) 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5에 대한 (A) Ar 물리흡착등온선(physisorption isotherm); (B) H-K 법에 의해 산출된 기공 크기 분포(pore size distribution); 및 (C) Ar 물리흡착의 흡착가지(adsorption branches)로부터 획득한 BJH 기공 크기 분포를 나타낸 도이다.

도 6은 (a) 사용 전 H-ZSM-5, (b) 사용 후 H-ZSM-5, (c) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, (d) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, (e) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5 및 (f) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5의 광각(wide angle) X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타낸 도이다.

도 7은 사용 후 H-ZSM-5, 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 및 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5의 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA) 및 시차열분석(differential thermal analysis; DTA) 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 (a) 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5 및 (b) 800℃에서 열처리 후 사용한 H-ZSM-5의 광각 XRD 패턴을 나타낸 도이다.

도 9는 (a) 사용 전 H-ZSM-5, (b) 사용 후 H-ZSM-5, (c) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, (d) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5 및 (e) 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5의 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 스펙트럼을 나타낸 도이다. 별표는 시료 상의 흑연질 코크(graphitic coke)의 존재로부터 유도된 C=C 신축 밴드(stretching band)에 기인하는 1580 내지 1590 cm^{-1} 주위의 피크를 지정한다.

도 10은 (a) 17.5 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5, (b) 20.0 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5, 및 (c) 800℃에서 열처리 후 사용한 H-ZSM-5의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도이다. 별표는 시료 상의 흑연질 코크(graphitic coke)의 존재로부터 유도된 C=C 신축 밴드(stretching band)에 기인하는 1580 내지 1590 cm^{-1} 주위의 피크를 지정한다.

도 11은 최초 사용(fresh) H-ZSM-5, 17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5 및 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5(좌측으로부터 우측으로)의 촉매적 성능을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 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.

[0062] 실시예 1: 아세틸렌의 방향족화 반응을 위한 촉매의 준비 및 특성분석

[0064] 아세틸렌으로부터 방향족 화합물을 합성하기 위한 촉매로서 15의 Si/Al 비율을 갖는 상용화된 제올라이트 H-ZSM-5(Zeolyst international Inc., USA)를 구입하여 사용하였다.

[0065] 사용 전 H-ZSM-5, 사용 후 H-ZSM-5 및 재생된 H-ZSM-5의 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지를 200kV의 작동 전압(working voltage) 하에 JEM-2100F 전계방출 투과전자현미경(field emission transmission electron microscope, FE-TEM, USA)으로 획득하였다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 수행하였다. 5°로부터 50°까지 Cu K α 방사선(40 kV, 200 mA, $\lambda=0.154$ 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 분석기(Micromeritics, Inc., USA)로 아르곤 물리흡착(physisorption) 측정을 수행하였다. 측정 전에, 진공 조건 하에 623 K에서 12시간 동안 시료를 탈기체화하였다(degassed). 브롬화칼륨 펠렛으로 Nicolet iS50(Thermo Fisher Scientific, Inc., USA)을 사용하여 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 분석을 수행하였다.

[0066] 방향족화 반응 또는 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 재생 후, 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 수행하여 촉매에 형성된 코크의 총 중량을 측정하였다. 특히, 모든 촉매를 공기 조건 하에 40℃·min⁻¹의 램핑 속도(ramping speed)로 40℃로부터 800℃까지 가열하였다(Q50, TA Instruments, USA; TGA 1, Mettler Toledo, USA). 사용 후 촉매에서 내부 및 외부에 형성된 코크의 중량을 산출하였다. TGA 데이터로부터 모든 4개 시료의 산출된 총 코크와 함께, 사용 후 및 재생된 촉매의 Ar 물리흡착등온선(physisorption isotherm)을 추가로 측정하고, H-K 법에 의해 마이크로기공 부피를 결정하였다. 사용 후 및 재생된 촉매의 마이크로기공 부피를 사용 전 촉매의 그것과 비교함으로써, 감소된 마이크로기공 부피가 코크에 의해서만 채워졌음을 가정하여 마이크로기공 내부에 형성된 코크의 양을 산출하였다. 내부 코크의 양은 감소된 마이크로기공 부피와 코크 밀도(1.22 g·cm⁻³, Nature, 2009, 406: 246-249 참조)의 곱과 같았다.

[0068] 실시예 2: 방향족화 반응기 및 활성 테스트

[0070] 본 연구실에서 제조한 2-채널 마이크로 고정층(fixed-bed) 반응기에서 아세틸렌의 방향족화 반응을 수행하였다. 각 채널은 540 mm 길이 및 10 mm 내경(inner diameter)의 퀴츠 튜브로 구성하였다. 촉매 충진을 위한 스페이서를 퀴츠 튜브의 중앙에 위치시켰다. 제올라이트 촉매를 반응기의 중앙에 충진하고, 구형(ball-type) 알루미늄

(α - Al_2O_3 , $\phi=1$ mm)로 제올라이트 촉매를 회석(20wt%)하였다. 650℃, 대기압에서 방향족화 반응을 수행하였다. 피드의 조성은 기체공간속도(gas hourly space velocity; GHSV) $20,000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 7$ 이었다.

[0071] 온라인 기체 크로마토그래피(on-line Gas Chromatograph, 6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)를 사용하여 상기 반응으로부터의 생성물을 분석하였다. 온라인 GC는 열전도성 검출기(thermal conductivity detector; TCD)와 연결된 Porapak-Q 컬럼 및 분자체(Molecular Sieve) 5A, 및 불꽃이온화검출기(flame ionization detector; FID)와 연결된 Gas-pro 컬럼을 사용하였다. 생성물 중의 H_2 , N_2 및 CH_4 를 TCD로 검출하고, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , 벤젠, 톨루엔 및 자일렌(오르토-, 메타-, 파라-)와 같은 탄화수소를 FID로 검출하였다. 반응 시간에 따른 아세틸렌 전환율 및 BTX(benzene, toluene and xylene) 선택도를 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이, 반응 개시 후 90분 이후로부터는 아세틸렌의 전환율 및 BTX 선택도의 변화가 완만해졌으며, 130분 이후로 추가적인 변화는 거의 나타나지 않았다.

표 1

[0072]

	TOS(분)	아세틸렌 전환율(%)	선택도(%)			
			벤젠	톨루엔	자일렌	BTX
H-ZSM-5 (Si/Al=15) @ 650℃	10	99.95	32.65	21.1	4.79	58.54
	50	32.43	19.81	4.51	5.98	30.3
	90	22.46	26.61	3.19	7.62	40.42
	130	20.8	31.97	3.1	8.03	43.1
	170	20.27	32.81	2.89	7.85	43.55

[0074] 실시예 3: 촉매 재생을 위한 DBD 플라즈마 베드

[0076] 통기에 의한 대기압(atmospheric pressure with aeration) 및 실온 근처에서 DBD 플라즈마 재생을 수행하였다. 본 발명에 사용된 장치의 개략도(schematic diagram)를 도 1에 나타내었다. GHSV는 공기의 피드와 함께 $1500 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 였으며, 재생을 위한 시간은 720분이었다. 도 1은 본 연구실에서 제조한 DBD 플라즈마 시스템을 나타낸다. 6 mm 내경 및 2 mm 두께의 알루미늄 튜브를 플라즈마 베드를 위한 유전체 장벽으로 사용하였다. 3 mm 직경의 스테인리스강 막대를 고전압 전극(high voltage electrode)으로 사용하였으며, 강철선(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 mm였으며, 재생을 위하여 사용 후 H-ZSM-5 촉매를 해당 부분에 조밀하게 채웠다. 사인파형의(sinusoidal) AC 전원장치(power supply, 0 내지 220 V, 60 내지 1000 Hz)를 변압기(0 내지 20 kV, 1000 Hz)에 연결하고, 상기 전기적 시스템으로 플라즈마 베드에 연속적으로 고전압을 인가하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압을 17.5 kV로부터 20.0 kV까지 변화시켰으며, 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, 1000:1, 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.

[0077] 플라즈마 베드로부터의 배출 가스(effluent gas)를 TCD에 연결된 Porapak-N 및 분자체 13X 컬럼을 이용한 온라인 GC(6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 분석하였다. 배출물 중의 O_2 , N_2 , CO 및 CO_2 를 TCD로 검출하였다. 17.5 kV 및 20.0 kV에서 CO와 CO_2 의 용리프로파일(elution profiles)을 도 2에 나타내었다.

[0078] 비교를 위하여, 적정량의 사용 후 H-ZSM-5 시료를 머플로(muffle furnace)에 위치시켰다. 이후 시료를 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 램핑 속도로 800℃에서 5시간 동안 열처리하였다.

[0080] 실험예 1: TEM 이미지 분석 및 물리흡착법

[0082] 사용 전, 사용 후, 및 방향족화 반응 후 DBD 플라즈마-처리한 H-ZSM-5로 TEM 이미지 분석을 수행하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 17.5 kV에서 처리시 마이크로기공 내부로부터 코크의 양을 약간 감소시켰으며, 20.0 kV에서 처리시 제거된 양은 더욱 증가하였다. 도 4에는 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5, 17.5 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5, 20.0 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5 및 800℃에서 열처리 후 사용한 H-ZSM-5의 추가적인 TEM 이미지를 나타내었다. 코크 제거만의 관점에서, 열처리는 해당 처리 후 매우 적은 양의 코크가 남겨지므로 보다 효율적인 방법인 것으로 나타났다(도 4a vs. 도 3c 및 3d). 플라즈마 또는 열로 처리한 사용된 촉매임에도 불구하고, 2차 방향족화 반응 수행 후 탄소질 물질(carbonaceous materials)이 기공 내부와 입자 주위에서 발견되었다(도 4b 내지 4d).

[0083] Ar 물리흡착의 결과를 표 2에 나타내었다. BET 표면적, 외부 표면적, 및 마이크로기공의 부피를 나타내었다. 상승된 온도에서 아세틸렌으로부터의 방향족화 반응 후, 다량의 탄소 침적이 형성되었으며, BET 표면적은 402 m²/g로부터 14.4 m²/g까지 96.4%만큼 현저히 감소되었다. 결과로서, 0.132 cm³/g의 기공 부피는 0.00317 cm³/g까지 감소되었다. 이러한 부피의 차이는 마이크로기공 내부에 침적된 탄소의 부피에 기인할 수 있다. 사용 후 촉매를 일차 17.5 kV 및 1 kHz로 처리하여 S_{BET}, S_{ex} 및 V_{micro}를 다소 변화시켰다. 동일한 주파수 수준에서 플라즈마 전력(power)을 20.0 kV까지 증가시켰을 때, S_{BET}, S_{ex}, 및 V_{micro}는 사용 후 촉매와 비교하여 각각 2.63배, 1.85배, 및 3.31배 증가되었다. 비교를 위하여, 통기 조건 하에(with aeration) 800℃에서 사용된 촉매를 열처리하였다. 열로 재생한 촉매에서 탄소 침적의 잔류량은 처리된 H-ZSM-5와 사용 전 H-ZSM-5 간의 V_{micro} 부피 비교에 의해 무시할만한 정도였다. 열처리는 탄소 침적 제거에 매우 효과적인 것으로 보이나, V_{micro}에서의 감소와 S_{ex}에서의 증가는 사용 전 촉매와 비교하여 구조적 수정 또는 손상의 결과로 여겨지는 변화로 확인되었다. Catalysis today, 2011, 178: 72-78에 개시된 바에 따르면, 재생을 위한 상승된 온도에서 열처리는 알루미늄 골격을 손상시킬 수 있으며, 이는 ²⁷Al MAS NMR 분광법을 이용하여 확인되었다. 54 ppm 근처에서의 피크 세기가 감소하고 새로운 피크가 0 ppm 근처에서 나타났으며, 이는 사면체로 배워진 알루미늄 골격이 손상되었으며, 팔면체로 배워진 Al 원자가 제올라이트 골격으로부터 형성되었음을 나타내는 것이다. 따라서, 열처리로 인해 손상된 골격 및 탈알루미늄화된(dealuminated) 부분(fraction)이 원래의 골격에 추가적인 빈 부분(extra void fraction)을 형성하여 S_{ex}(입자의 외부 표면적 및 입자 내부에 새롭게 형성된 빈 부분으로 인해 유도된 표면적)에서 약 1.56배의 현저한 증가를 유도하였다. 이 때문에, 골격의 마이크로기공 구조 역시 다소 손상되었으며, V_{micro} 및 S_{BET}는 각각 0.009 cm³/g 및 15 m²/g만큼 감소하였다.

표 2

시료	S _{BET} (m ² · g ⁻¹)	S _{ex} ^a (m ² · g ⁻¹)	V _{micro} ^b (cm ³ · g ⁻¹)
사용 전 H-ZSM-5	402	39.1	0.132
사용 후 H-ZSM-5	14.4	13.7	0.00317
17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5	15.7	11.8	0.00374
20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5	37.9	25.4	0.0105
800℃에서 열처리된 H-ZSM-5	387	60.9	0.123

[0086] ^a t-플롯법에 의해 계산

[0087] ^b H-K 법에 의해 계산

[0089] 물리흡착등온선, 마이크로기공의 기공 크기 분포, 및 메조기공에 대한 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5A에 나타난 바와 같이, 모든 시료는 대부분 마이크로기공을 갖는 것으로 나타났다. 도 5B는, H-ZSM-5의 채널 크기(~0.5 nm)에 근접한 0.4 내지 0.6 nm 범위의 크기 분포를 나타내었다. 사용 후 및 17.5 kV에서 재생된 촉매의 마이크

로기공은 탄소질 물질로 완전히 채워진 것으로 나타났다(도 5B의 b 및 c). 플라스마 전력을 20.0 kV까지 증가시켰을 때, 마이크로기공 내부의 코크는 다소 제거되었다(도 5B의 d). 열처리의 경우(도 5B의 e), 거의 모든 코크가 제거되었으나, 마이크로기공 부피는 다소 감소하였다.

[0090] 또한, 본 발명자들은 메조 규모의 기공을 추가로 확인하고, 그 결과를 도 5C에 나타내었다. 이러한 류의 기공의 양은 상대적으로 적으나, 반응 후 및 각각의 재생 처리 후 변화가 확인되었다. 예상되는 바와 같이, 사용 후 촉매의 기공 부피는 상당히 감소되었다(도 5C의 b). 17.5 kV에서 DBD 플라스마를 적용하였을 때, 제거된 코크의 양은 무시할 만 하였다(도 5C의 c). 전력을 20.0 kV까지 증가시켰을 때, 소량의 코크가 제거되었다(도 5C의 d). 흥미롭게도 열처리된 촉매(도 5C의 e)의 경우 원래의 사용 전 촉매(도 5C의 a)보다 많은 기공 공간을 갖는 것으로 나타났다. 이는 마이크로기공 영역에서 나타나는 것과 유사한 구조적 변화의 결과로 나타났다. 동시에 이후 섹션에서 논의될 추가적인 결과, 구체적으로, XRD, FT-IR 및 TGA를 고려할 때, 마이크로기공 부피의 감소 및 메조기공 부피의 증가는 열처리된 시료에서 구조적 수정 또는 손상에 기인할 수 있다(도 5e).

[0091] 마이크로기공 내부에 형성된 내부 코크의 양 및 간극 공간(interstitial space), 입자의 외부 표면에 근접한 공간 및 화학 반응 및 재생 공정에 의해 유도된 빈 부분과 같은 이외의 부분에 형성된 외부 코크의 양 표 3에 요약하였다. 이들 부피의 차이와 탄소의 밀도를 이용하여, 내부 코크의 양을 계산하였으며, 외부 코크의 양은 총 코크와 내부 코크의 양 차이에 상응하였다. 사용 후 H-ZSM-5의 경우, V_{micro} 는 사용 전 촉매에 대한 값인 $V_{\text{micro, fresh}}$ 에 비해 매우 작았으며, 이는 거의 모든 마이크로기공이 탄소질 물질로 채워져 있음을 나타내는 것이다. 외부 코크의 양은 내부 코크의 양의 약 0.84배로 산출되었다. 17.5 kV에서 DBD 플라스마로 처리했을 때, 총 코크의 양은 $0.290 \text{ g} \cdot \text{zeolites g}^{-1}$ 에서 $0.248 \text{ g} \cdot \text{zeolites g}^{-1}$ 로 감소하였으며, 이는 대부분 외부 코크의 감소에 기인하였고, 제거된 내부 코크의 양은 매우 적었다. 반면, 20.0 kV에서 DBD 플라스마로 처리하였을 때, V_{micro} 는 증가하였고 코크의 양은 현저히 감소하였다. 외부 코크의 제거에 대한 효과는 보다 명확하였다. 비교 작동(comparative run)에서, 내부 코크의 92.4%가 연소되었으며(burnt off), 총 코크의 양은 $0.012 \text{ g} \cdot \text{zeolites g}^{-1}$ 까지 감소되었다. 실제로, 외부 코크의 흔적은 관찰되지 않았다.

표 3

시료	V_{micro}^a / V_{micro}^b (%)	총 코크 ($\text{g} \cdot \text{촉매 g}^{-1}$)	내부 코크 ($\text{g} \cdot \text{촉매 g}^{-1}$)	외부 코크 ($\text{g} \cdot \text{촉매 g}^{-1}$)	외부 코크 /내부 코크
사용 후 H-ZSM-5	2.39	0.290	0.158	0.132	0.84
17.5 kV에서 플라스마로 재생된 H-ZSM-5	2.82	0.248	0.157	0.091	0.58
20.0 kV에서 플라스마로 재생된 H-ZSM-5	7.96	0.234	0.149	0.085	0.57
800°C에서 열처리된 H-ZSM-5	92.6	0.012	0.012	0.000	0.00

[0094] ^a 촉매 활성 테스트 후 또는 재생 처리 후 H-K 법에 의해 계산된 제올라이트의 마이크로기공 부피

[0095] ^b H-K 법에 의해 계산된 사용전 제올라이트의 마이크로기공 부피

[0097] 표 2 및 2에 나타난 바와 같이, 전술한 DBD 플라스마 처리는 탄소 침적이, DBD 플라스마 기법에 의해 생성된 마이크로방전 및 스트리머(streamer)에 대한 최적 범위보다 훨씬 아래 규모로 나타나는, 마이크로기공의 내부보다 외부 표면 및 입자 간의 간극 공간에 위치하였을 때, 보다 성공적으로 적용되었다.

[0099] 실험예 2: X-선 회절법

[0101] 사용 전, 사용 후, 재생된 및 재생 후 사용된 H-ZSM-5 촉매에 대한 XRD 분석 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6a에 나타난 바와 같이, 사용 전 H-ZSM-5의 특성 피크가 명확히 나타났으며, single crystal software Mercury 3.7에 의해 생성된 기준 스펙트럼(reference spectrum)과 비교하여 용이하게 식별되었다. 도 6b에 나타난 바와 같이, 상승된 온도에서의 방향족화 반응 후, 사용 후 H-ZSM-5의 구조는 잘 유지되고, 결정성 그래파이트 탄소의 피크로 알려진, 26.4°에서의 피크를 제외하고는 변화하지 않았다. 탄소 피크는 제올라이트 촉매의 입자 주위와 기공 내부에 침적된 코크에 기인할 수 있다. 도 7에 나타난 TGA 결과를 고려하면, 탄소질 물질은, 분해 온도가 600 내지 800℃ 범위이므로, 결정형 및 무정형 탄소의 혼합물이었다. XRD 분광사진(spectrogram)은 방향족화 반응 동안 형성된 결정형 그래파이트 성분의 존재를 설명하였다. 탄소 침적된 사용 후 H-ZSM-5의 재생을 위하여, 전력 공급을 조절하여 DBD 플라즈마를 적용하였다. 17.5 kV의 전력 공급 시(도 6c), 26.4° 근처에서의 코크에 대한 피크 세기는 변화하지 않았으나, 20.0 kV의 전력 공급 시에는 해당 피크의 세기가 감소하였다(도 6d). 이는 플라즈마에 의해 전달된 증가된 에너지가 어느 정도까지 결정형 코크의 제거를 돕는다는 것을 나타낸다. 재생된 제올라이트를 가지고, 동일한 반응 조건에서 동일한 반응 시간 동안 방향족화 반응을 다시 수행하였다. 20.0 kV에서 플라즈마로 재생 후 사용한 H-ZSM-5에 대한 XRD 결과를 도 6e에 나타내었다. 도 6e에 나타난 바와 같이, 그래파이트 탄소 피크의 세기는 변화하지 않았으며, 이는 2차 방향족화 반응 동안에 추가적으로 형성된 결정형 그래파이트가 존재하지 않음을 나타내는 것이다. 2차 수행에서 형성된 추가적인 코크의 양은, 하기 표 4에 나타난 바와 같이, 매우 적었다. 반면, 1차 방향족화 수행 후 사용된 H-ZSM-5(표 4에서 첫번째 시료)와 비교하여 열적으로 처리된 촉매의 경우, 거의 동일한 양의 코크가 다시 형성되었다(22.80wt% vs. 22.49wt%). 이는 XRD 방법을 통해 또한 명확히 입증되었으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다. 이는 플라즈마 처리 후 잔류하는 코크가 그래파이트-유사 코크 물질(graphite-like coke materials)의 추가적인 형성을 차단함을 나타낸다. 이는, 잔류하는 탄소 침적이 산성 자리를 부분적으로 선점유(preoccupying)하거나 커버(covering)하여 촉매적 활성을 제대로 발휘하지 못함에도 불구하고, 그래파이트-유사 코크를 형성하는 데에 막대한 아세틸렌 소모되는 것을 방지하고, BTX 선택도를 유지하였다.

표 4

시료	질량 손실(%)	각 처리 후 2차 운전에서 형성된 추가적인 코크의 양(wt.%) [*]
사용 후 H-ZSM-5	22.49	-
17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5	19.85	7.54
20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5	18.93	6.57
800℃에서 열처리된 H-ZSM-5	1.19	22.80

[0104] ^{*}(생성된 코크의 양)=(형성된 코크의 양)-(재생 처리된 시료에 잔류하는 코크의 양)

[0106] 비교를 위하여, 열 및 공기 흐름을 제공하여 종래 열처리 방법을 수행함으로써 사용 후 H-ZSM-5 촉매를 재생시켰다. 상기 처리 후 XRD 결과는 더이상 결정형 코크가 존재하지 않음을 나타내었다. 그래파이트-유사 코크의 제거만을 목적으로 하는 경우, 이러한 열적 처리는 보다 나은 방법일 수 있었다. 그러나, 상기 열처리에 의해 재생된 촉매 상에서 2차 방향족화를 수행하였을 때, 유사한 양의 그래파이트-유사 코크가 다시 생성되었으며, 이는 목적하는 방향족화 반응의 원료물질인 아세틸렌의 소모를 야기하였으며, 나아가 촉매 불활성화를 유발하였다. DBD 플라즈마에 의해 처리된 재생된 촉매에 대한 결과를 살펴보면, 방향족 화합물들에 대한 선택도가 유사한 수준으로 유지되었고, 전환율에서 갑작스런 초기 감소는 방지되었다. 상승된 온도에서의 열처리에 비해 DBD 플라즈마를 선택하였을 때 더 나은 구조적 안정성이 달성되었다.

[0108] 실험예 3: TGA, DTA 및 FT-IR에 의한 탄소질의 잔여물질 분석

[0110] 도 7에 나타난 TGA 결과와 같이, 시료의 코크 양은 사용 전 H-ZSM-5, 17.5 kV에서 DBD 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5, 및 20.0 kV에서 DBD 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5 순으로 감소하였다. 베드에 보다 높은 전력을 인가함으

로써 보다 많은 탄소 물질을 제거할 수 있었다. DTA 결과를 고려할 때, 20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5에 대한 DTA 곡선에서 가장 강한 피크는 688℃ 근처에서 나타났으며, 이는 다른 시료의 피크 온도(ca. 701℃)보다 13℃ 정도 더 낮은 값이었다. 보다 강한 전력은 보다 많은 코크 물질을 제거할 수 있었고, 고체 결정형 탄소를 보다 쉽게 분해가능하고 제거가능한 탄소 종류로 부분적으로 전환할 수 있었다. 나아가, 전술한 각각의 처리로 재생시킨 후 동일한 반응 조건에서 2차 방향족화 공정을 수행하였다. TGA 측정 결과를 표 4에 나타내었다. 표 4에 나타난 바와 같이, 2차 반응 수행에 의한 추가적인 코크의 양은 800℃에서 열처리된 시료와 비교하여 상당히 적었다. 잔류하는 탄소 물질은 부분적으로 산성 표면을 덮어 전환율을, 특히 초기 단계에서, 중간 수준으로 유지함으로써 과도한 부반응을 억제하였다.

[0111] 사용 전, 사용 후, 플라즈마 처리된 및 열처리된 촉매 시료의 FT-IR 스펙트럼을 도 9에 나타내었다. 사용 전 촉매와 달리, 수행 횟수와 무관하게 모든 사용 후 촉매에 대해서는 1580 내지 1590 cm^{-1} 에서 피크가 나타났다. 추가적으로 2차 방향족화 반응 수행 후 FT-IR 결과를 도 10에 나타내었다. 상기 피크는 C=C 신축 밴드에 기인하며, 이의 근원은 사용 후의 촉매에 존재하는 그라파이트성 코크였다. 상기 피크는 물 흡착에 의해 야기되는 조금 더 높은 ca. 1640 cm^{-1} 의 밴드에서의 피크와는 구별되었다. DBD 플라즈마에 의해 재생된 시료에 대해서도 C=C 신축 밴드가 관찰된 반면, 800℃에서 열처리된 시료에서는 상기 신축에 대한 어떠한 자취도 나타나지 않았다.

[0112] 평면내 방향족 C-H 변형 모드(in-plane aromatic C-H deformation mode)의 존재는, 사용 전 및 열처리된 시료를 제외하고, 1440 cm^{-1} 에서 약하게 관찰되었으나, 방향족 C-H 그룹(3000 내지 3100 cm^{-1}) 및 면외(out-of-plane) 방향족 C-H 변형 모드(870, 820, 및 755 cm^{-1})는 거의 나타나지 않았다. 신축 모드 및 열중량분석 결과를 고려할 때, 코크의 종류는 모사-그라파이크(pseudo-graphite) 코크로 나타났다.

[0114] 실험예 4: 촉매적 성능

[0116] 반복적으로 일련의 방향족화 반응을 수행하고, 4개 데이터 세트를 도 11에 나타내었다. 본 발명에 따른 재생 방법에 의해 각각 17.5 kV와 20.0 kV의 전압을 인가하여 플라즈마 처리하여 재생시킨 촉매 및 다른 비교예로 800℃ 고온에서 열처리하여 재생시킨 H-ZSM-5 촉매를 이용하여 반응을 수행하고, 이들 3종 시료에 대해 구체적으로 측정된 아세틸렌 전환율, 개별 BTX 화합물의 선택도 및 총 BTX 선택도의 구체적인 수치를 각각 표 5 내지 7에 나타내었다. 나아가 이를 대조군으로서 최초 사용하는 H-ZSM-5 촉매를 이용한 아세틸렌의 방향족화 반응을 수행한 결과를 나타낸 표 1과 비교하였다. 최초 사용하는 촉매의 경우, 아세틸렌 전환율은 초기에 매우 높았으며, 2시간 이내에 20% 수준까지 급격히 감소하였다. 아세틸렌은 650℃에서 반응성이 높았으며, 매우 빠르게 소모되었다. 촉매가 심하게 비활성화된 경우, 대부분의 연구자들은 이를 극복하기 위하여 메조다공성을 도입하고, 표면 특성을 물리적 및 화학적으로 개질하였다. 다른 방법으로는 소정의 간격으로 탄소질 물질을 제거하여 촉매를 재생시킬 수 있었다. 가장 쉬운 방법은 보통 800℃ 이상의 상승된 온도에서 가열 및 통기하여 제올라이트 촉매 내에 형성된 코크를 모두 연소시키는 것이다. 그러나, 이러한 열처리는 촉매의 구조적 손상을 야기하며 많은 에너지를 필요로 할 수 있다. 심한 경우, 촉매 및 반응계 장치의 수명을 단축할 수 있다. 800℃에서 열처리하여 재생한 H-ZSM-5를 이용한 방향족화 반응에서, 전환율은, 처음 사용하는 촉매를 이용한 반응에서의 결과와 유사하게, 매우 초기 단계에서 현저히 감소되었다. 이는 고부가가치의 BTX가 아세틸렌으로부터 합성되는 동시에, 많은 아세틸렌이 코크를 형성하는 부반응으로 인해 소모됨을 나타내는 것이다. 이에 가볍게(mildly) 재생된 촉매를 사용하여 상기와 같은 아세틸렌의 불필요한, 특히 초기 단계에서의 소모를 차단할 수 있었으며, 상기 촉매의 가벼운 재생은 상온 상압에서의 DBD 플라즈마 처리에 의해 달성될 수 있었다. 나아가, 이러한 가벼운 재생 기법은, 물리흡착 및 XRD 결과에 나타난 바와 같이, 촉매 자체의 구조를 거의 손상시키지 않았다.

표 5

[0117]	TOS(분)	아세틸렌 전환율(%)	선택도(%)			
			벤젠	톨루엔	자일렌	BTX

17.5 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5 (Si/Al=15) @ 650℃	10	29.52	22.31	3.57	7.48	33.36
	50	19.66	34.37	3.76	10.84	48.97
	90	19.06	35.62	3.84	10.98	50.44
	130	18.6	36.67	3.89	10.98	51.54
	170	18.74	36.09	3.78	10.18	50.05

표 6

	TOS(분)	아세틸렌 전환율(%)	선택도(%)			
			벤젠	톨루엔	자일렌	BTX
20.0 kV에서 플라즈마로 재생된 H-ZSM-5 (Si/Al=15) @ 650℃	10	35.77	19.3	5.27	5.56	30.13
	50	21.52	32.46	3.54	7.7	43.7
	90	21.13	33.02	3.2	7.66	43.88
	130	19.47	36.55	3.52	8.03	48.1
	170	19.2	36.96	3.64	8.24	48.84

표 7

	TOS(분)	아세틸렌 전환율(%)	선택도(%)			
			벤젠	톨루엔	자일렌	BTX
800℃에서 열처리된 H-ZSM-5 (Si/Al=15) @ 650℃	10	65.08	18.99	17.86	10.57	47.42
	50	33.65	22.15	5.21	6.48	33.84
	90	27.37	25.11	4.05	6.55	35.71
	130	23.89	27.48	3.56	7.24	38.28
	170	21.53	30.01	3.26	7.97	41.24

방향족 화합물에 대한 선택성과 관련하여, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 선택도 수준은 서로 조금 상이하였으나, 도 11에 나타난 바와 같이, 수회 시료채집 시점(sampling points) 이후 모든 촉매 시료의 경우에서 그 차이는 크지 않았다. 1시간 이전 매우 초기 단계에서, 최초 사용하는 촉매의 BTX 선택도는 매우 높았으며, 800℃에서 열처리된 H-ZSM-5의 값 또한 이에 비할만한 높은 선택도를 나타내었다. 반면, 초기 BTX 선택도는 17.5 kV 및 20.0 kV에서 플라즈마 처리하여 재생된 제올라이트의 경우 가장 낮았다. 최초 시료채집 시기(sampling period) 후, BTX 선택도는 2가지 플라즈마 재생 케이스 모두에서 45 내지 50% 수준까지 증가되었다. 전환율의 급격한 저하는 성공적으로 방지되었으며, 초기 전환율 변화(1차 및 2차 전환율의 차이)는 2차 및 3차 시료에서 각각 9% pts 및 12% pts였다. 최초 사용 촉매 및 열처리 촉매 시료의 경우, 초기 전환율 변화는 65% pts 및 31% pts였다. 플라즈마-재생된 시료에 대해, BTX는, 과도한 부반응이 성공적으로 방지되었으므로, 1차 시료채집 시점 이후 약간 더 많이 생성되었다. BTX 생성물 중, 벤젠 선택도는 상대적으로 높게 나타났다. 이는 잔류하는 코크로 인해 좁아진 H-ZSM-5의 마이크로기공이, 기하학적으로 제한된 환경(geometrically confined environment)에 의해 보다 큰 방향족 화합물의 형성을 상대적으로 제한함으로써, 벤젠 선택도 증가에 영향을 미칠 수 있음을 나타내는 것이다.

800℃에서 열처리된 촉매의 경우, BTX의 상대적인 조성 및 시간에 따른 프로파일은 촉매 본래의 결과 즉, 최초 사용하는 촉매에 대한 결과와 매우 유사하게 나타났다.

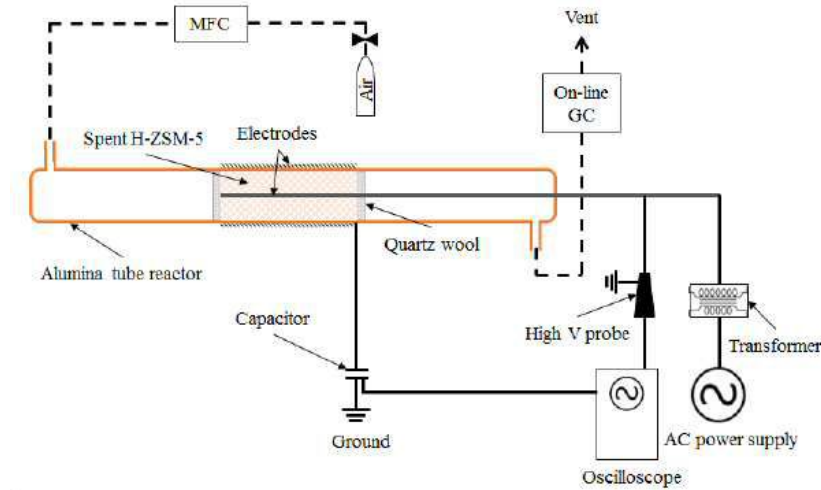
<결론>

비열적, DBD 플라즈마는 재생을 위해 비활성화된 H-ZSM-5 촉매 베드에 성공적으로 적용되었다. 방전 전력을 조절함으로써, 제거되는 코크의 양을 조절할 수 있었다. 종래 열처리 방법과 달리, 본 발명의 플라즈마 처리 방법은 H-ZSM-5 촉매 본래의 결정성 및 나노기공 구조를 거의 손상시키지 않았다. 추가로, 플라즈마에 의해 가볍게 처리된 및 재생된 촉매는 최초 사용되는 촉매에 견줄만한 선택도를 나타내었다. 보다 제한된 마이크로기공 환경으로 인해, 내부 산점(acid sites)에서 상대적으로 벤젠의 합성이 선호되는 것이라 나타났다. 플라즈마-재생된 촉매는 특히 방향족화 반응의 매우 초기 단계에서 유도되는 막대한 양의 코크로 인한 아세틸렌의 불필요한 소모

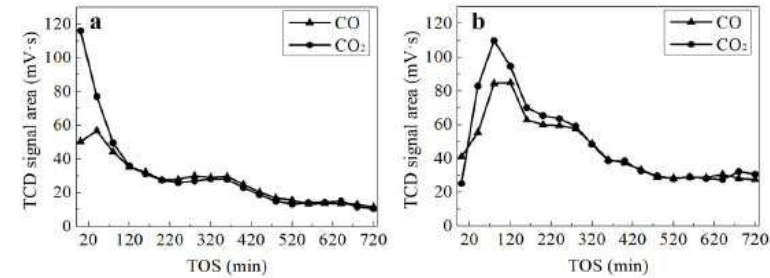
를 억제하고, 전환율 수준을 절충하는 한편 BTX 선택성을 유지할 수 있었다. 나아가, 플라즈마-재생된 촉매는 보다 나은 구조적 안정성 및 상승된 온도에서 열처리에 의해 재생된 촉매와 비교하여 보다 높은 BTX 선택성을 나타내었다.

도면

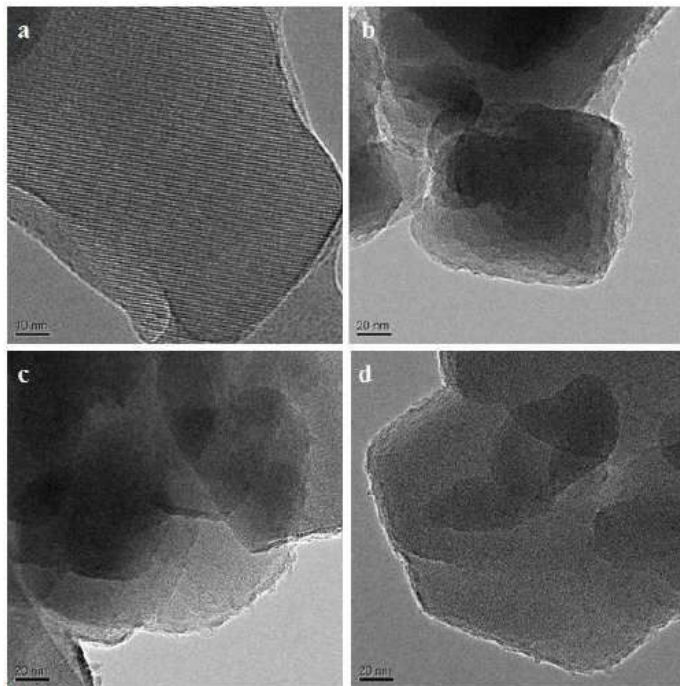
도면1



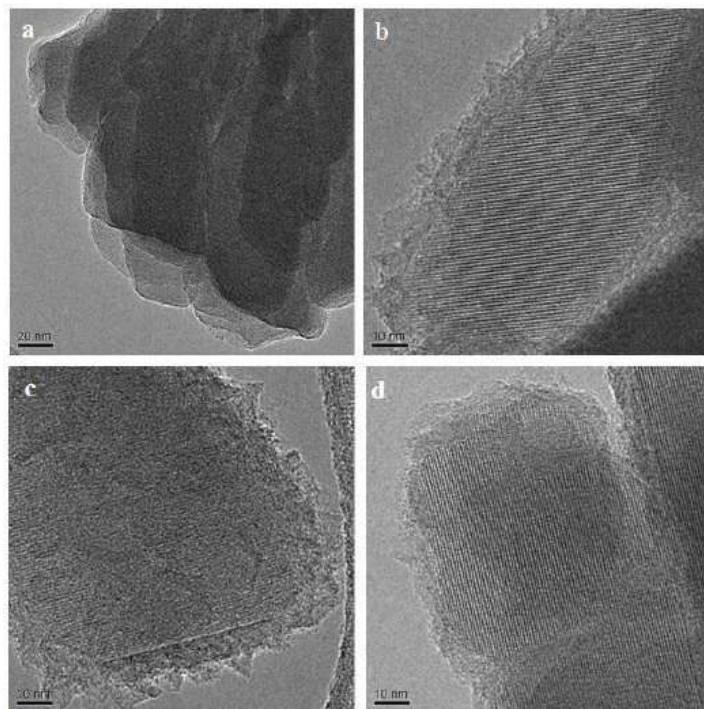
도면2



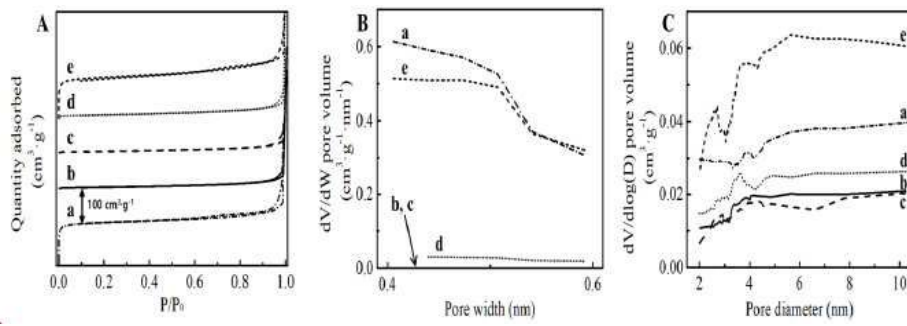
도면3



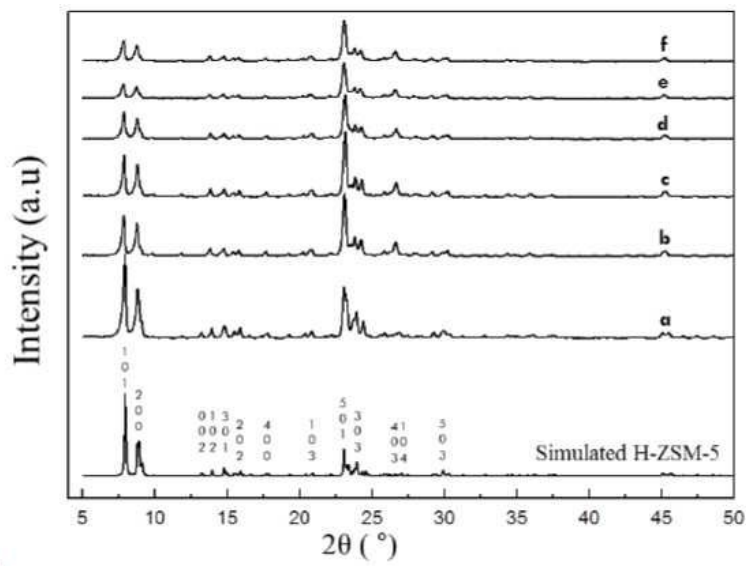
도면4



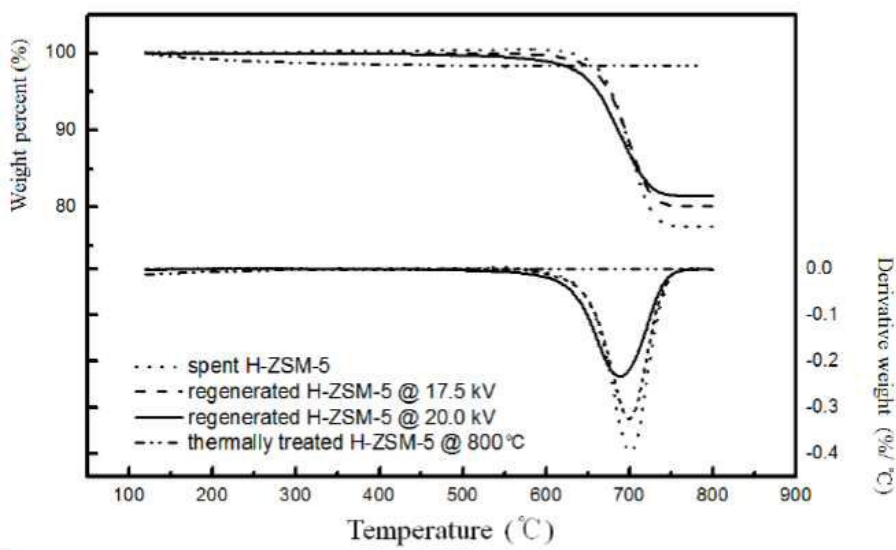
도면5



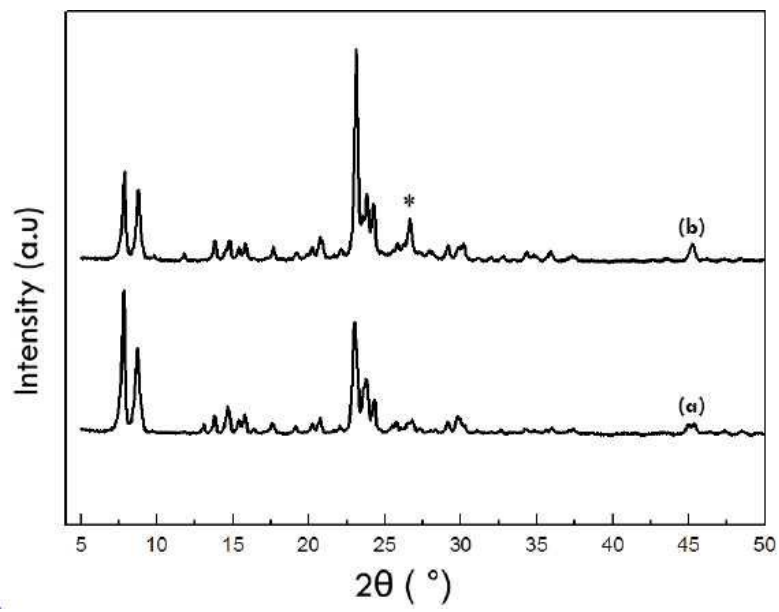
도면6



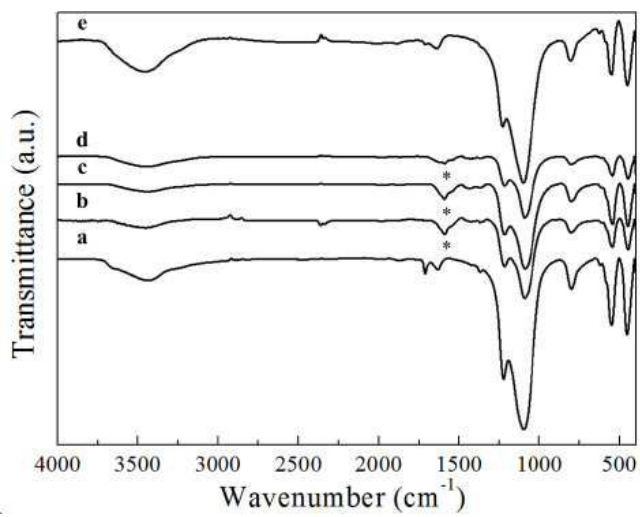
도면7



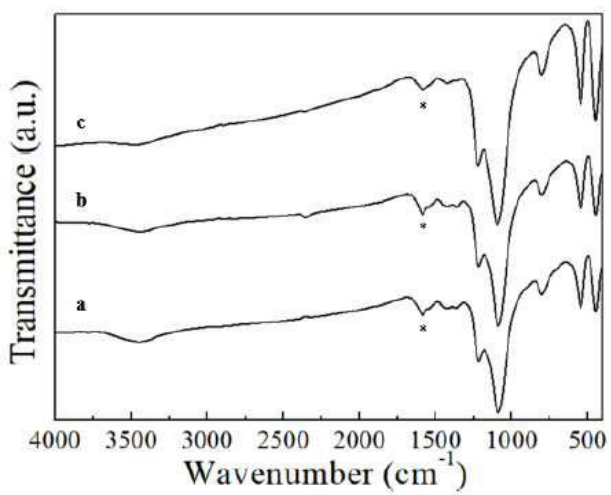
도면8



도면9



도면10



도면11

