



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0017302

(43) 공개일자 2007년02월09일

(21) 출원번호 10-2006-7009803

(22) 출원일자 2006년05월19일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년05월19일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2003/005086

(87) 국제공개번호 WO 2005/054124

국제출원일자 2003년11월21일

국제공개일자 2005년06월16일

(71) 출원인 스타토일 에이에스에이  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티

(72) 발명자 에드윈, 에밀  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티스타토  
일 에이에스에이  
아르네센, 토레  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티스타토  
일 에이에스에이  
아아세르, 크너트-이바르  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티스타토  
일 에이에스에이  
리터, 예를링  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티스타토  
일 에이에스에이  
요한센, 요한, 아놀드  
노르웨이 엔-4035 스타방게르 아이 앤드 케이 아이알 피에이티스타토  
일 에이에스에이

(74) 대리인 장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 탄화수소의 전환 방법

(57) 요약

본 발명은 반응기 내 승온에서 기체 탄화수소를 탄소 및 수소로 전환시킬 수 있는 촉매와 상기 탄화수소를 접촉시키는 단계; 임의로 생성된 수소를 비전환 탄화수소로부터 분리시킨 후, 탄화수소의 전환에 의해 생성된 수소를 연소시켜 에너지를 발생시키는 단계; 및 발생된 에너지를 사용하여 상기 반응기 또는 이 반응기로 유입된 기체 탄화수소를 가열시키거나, 또는 상기 에너지를 사용하여 열 또는 전력 소모 장치를 가열시키거나 또는 전력을 공급하는 단계를 포함하는, 천연 탄화수소 저장고로부터 추출된 기체 탄화수소의 탄소로의 전환 방법을 제공한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

반응기 내 승온에서 기체 탄화수소를 탄소 및 수소로 전환시킬 수 있는 촉매와 기체 탄화수소를 접촉시키는 단계; 생성된 수소를 비전환 탄화수소로부터 분리시키는 단계; 상기 수소를 연소시켜 에너지를 발생시키는 단계; 및 발생된 에너지를 사용하여 상기 반응기 또는 이 반응기로 유입된 기체 탄화수소를 가열시키거나, 또는 상기 에너지를 사용하여 열 또는 전력 소모 장치를 가열시키거나 또는 전력을 공급하는 단계를 포함하는, 천연 탄화수소 저장고로부터 추출된 기체 탄화수소의 탄소로의 전환 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 발생된 에너지를 사용하여 상기 반응기 또는 이 반응기로 유입된 기체 탄화수소를 가열시키는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 발생된 에너지를 사용하여 전기 발전기에 전력을 공급하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 미립자인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 라니(Raney) 금속인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 Ni, Co 및 Fe로부터 선택된 원소를 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 1 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 모드 입자 크기를 갖는 미립자인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수소가 내연기관에서 연소되는 것인 방법.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 수소-투과성 막을 이용하여 비전환 수소로부터 수소를 분리하는 것인 방법.

## 청구항 10.

기체 유입구 (18) 및 기체 배출구 (19)를 갖는 반응기 용기 (2);

탄화수소 및 수소 함유 기체로부터의 수소를 분리하는 분리기 (4);

상기 기체 배출구로부터 상기 분리기로의 기체 도관 (3);

상기 분리기로부터의 수소를 연소시켜 에너지를 발생시키도록 배열된 연소기 (9); 및

상기 연소기로부터의 에너지를 상기 반응기 용기로, 또는 추가의 열 또는 전력 소모 장치 (20)로 전달하도록 배열된 에너지 전달기 (11)

를 포함하는, 탄화수소 기체를 탄소로 전환시키기 위한 장치.

## 청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 연소기로부터의 에너지에 의해 전력을 공급받는 전기 발전기 (20)를 추가로 포함하는 장치.

## 청구항 12.

금속 촉매를 승온에서 탄소-함유 기체와 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 촉매가 해면 철인 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소의 제조 방법.

## 명세서

본 발명은 탄화수소를 환경 친화적인 생성물, 특히 탄소, 보다 특히 탄소 나노섬유 (CNF; 달리 필라멘트 탄소 또는 탄소 피브릴로 공지되어 있음)를 포함하는 탄소로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

천연 기체와 같은 탄화수소의 연소에 의한 대기로의 CO<sub>2</sub>-방출은 근년에 아주 논란이 되는 환경 주제가 되었다. 따라서, 대기로의 CO<sub>2</sub>-방출을 피할 수 있거나 최소한 충분히 감소시킬 수 있는, 천연 기체와 같은 탄화수소의 에너지 전환 방법 및 장치의 개발에 연구력이 집중되어 왔다.

지하 저장고로부터 탄화수소를 추출할 때, 액체 탄화수소가 목적하는 생성물이지만 기체 탄화수소 (특히 C<sub>1-3</sub> 탄화수소 및 특히 메탄)가 바람직하지 않게 대량으로 추출되는 경우가 빈번하게 있다. 한 가지 해결법은 상기 기체를 지하 저장고로 되돌리는 것이나, 이 방법은 비용이 많이 든다. 또다른 해결법은 단순히 원하지 않는 기체를 연소시켜 제거하는 것이나, 이 방법은 이산화탄소를 발생하므로 환경적 관점에서 바람직하지 않다.

탄화수소의 에너지 전환은 통상적으로 물과 CO<sub>2</sub>를 생성시키는 연소를 포함한다. CO<sub>2</sub>-방출은 방출물을 예를 들어 분사를 통해 유정에 퇴적되는 CO<sub>2</sub>-풍부 분획물 및 대기로 방출되는 CO<sub>2</sub>-빈약 분획물로 분리함으로써 감소시킬 수 있다. 필요 장비는 다루기가 어렵고 비용이 많이 들며, 통상적으로 대형 공장에만 적합하다.

탄화수소 기체와 금속 표면의 상호작용은 금속 표면 상에서 탈수소화 및 탄소 "휘스커(whisker)"의 성장을 일으킬 수 있는 것으로 오랫동안 알려져 왔다. 보다 최근엔 약 3 내지 100 nm의 직경 및 약 0.1 내지 1000 μm의 길이를 갖는 탄소 섬유인

탄소 휘스커가 흥미롭고 잠재적으로 유용한 특성, 예를 들어 수소 저장을 위한 저장고로서의 기능을 가짐이 밝혀졌다 (예를 들어, 문헌 [Chambers et al. in J. Phys. Chem. B 102: 4253-4256 (1998)] 및 [Fan et al. in 탄소 37: 1649-1652 (1999)] 참조).

그러나, 탄화수소의 수소 및 탄소로의 전환은 흡열 반응이므로 탄화수소 폐기 수단 또는 에너지 발생 수단으로서 제안되지 않았다.

본 발명자들은 본원에 이르러 탈수소화 반응을 이용하여 탄화수소 기체를, CO<sub>2</sub>-방출물의 임의의 유의적인 생성 없이 상업적으로 가치있고 쉽게 수송가능한 생성물 (즉, 탄소)로 전환시킬 수 있음을 밝혀냈다.

따라서, 한 측면에서 본 발명은 반응기 내 승온에서 기체 탄화수소를 탄소 및 수소로 전환시킬 수 있는 촉매와 기체 탄화수소를 접촉시키는 단계; 생성된 수소를 비전환 탄화수소로부터 분리시키는 단계; 상기 수소를 연소시켜 에너지를 발생시키는 단계; 및 발생된 에너지를 사용하여 상기 반응기 또는 이 반응기로 유입된 기체 탄화수소를 가열시키거나, 또는 상기 에너지를 사용하여 열 또는 전력 소모 장치를 가열시키거나 또는 전력을 공급하는 단계를 포함하는, 천연 탄화수소 저장고로부터 추출된 기체 탄화수소의 탄소로의 전환 방법을 제공한다.

추가 측면에서, 본 발명은 기체 유입구 및 기체 배출구를 갖는 반응기 용기; 탄화수소 및 수소 함유 기체로부터 수소를 분리하는 분리기; 상기 기체 배출구로부터 상기 분리기로의 기체 도관; 상기 분리기로부터의 수소를 연소시켜 에너지를 발생시키도록 배열된 연소기; 및 상기 연소기로부터의 에너지를 (예를 들어, 반응기 용기를 직접 가열함으로써 또는 상기 유입구로 유입된 기체를 가열함으로써) 상기 반응기 용기로, 또는 추가의 열 또는 전력 소모 장치로 전달하도록 배열된 에너지 전달기를 포함하는, 탄화수소 기체의 탄소로의 전환 장치를 제공한다.

추가 열 또는 전력 소모 장치는 이러한 투입을 요하는 임의의 장치, 예를 들어 발전기 또는 공기 또는 물 가열 장치, 예를 들어 중앙 가열 시스템일 수 있다.

수소는 그의 연소 생성물이 본질적으로 이산화탄소가 없도록 비전환 탄화수소 기체로부터 분리되지만, 분리는 CO<sub>2</sub> 방출을 완전 제거하기 보다는 단지 부분적으로 감소시킨다.

분리된 수소는 전형적으로 탄화수소 30 몰% 이하, 특히 10 몰% 이하, 보다 특히 5 몰%, 보다 더 특히 1 몰% 이하를 함유한다.

상기의 적어도 부분적으로 분리된 수소는 바람직하게는 연소되어 반응기에 열을 제공한다. 이는 직접적 또는 간접적 또는 둘다일 수 있으며, 예를 들어 연소로 발생한 증기는 열교환에 사용되고(되거나) 그 출력이 반응기 또는 이의 유입 기체를 가열하는데 사용될 수 있는 전력 발생기를 구동한다. 수소는 전형적으로 내연기관에서 연소되지만 촉매 전환기를 이용한 물로의 전환도 용어 연소에 포함되는 것으로 간주된다.

본 발명의 방법에 사용되는 기체 탄화수소는 임의로 송유관으로 전달한 후 바람직하게는 탄화수소 유정으로부터 직접, 바람직하게는 유정 헤드에서 취출한다. 그러나, 달리는 사용전에 이를 예를 들어 캐니스터에 패키징할 수 있다.

본 발명의 방법에 사용된 촉매는 전형적으로 문헌 [De Jong et al in Catal. Rev. Sci. Eng. 42: 481-510 (2000)] 또는 [Rodriguez et al in J. Mater. Res. 8: 3233-3250 (1993)] (이들 문헌의 내용은 참고로 본원에 포함됨)에 기재된 금속이다. 따라서, 본 발명에 따라 사용된 금속 촉매는 바람직하게는 5족 내지 10족의 금속, 예를 들어 니켈, 철, 코발트, 바나듐, 몰리브덴, 크롬 및 루테튬 및 이들의 합금, 예를 들어 Fe/Ni, Cu/Ni 등의 합금으로부터 선택된다. 또한, 란타늄을 사용할 수 있다. 일반적으로, 탄소 생성 방법에 사용되는 온도에서 금속이 불안정한 탄화물을 형성할 수 있는 것이 요건이다. Pt, Au 및 Ag와 같은 귀금속이 또한 상기 금속 또는 합금에 침착될 수 있다. 촉매의 전이 금속은 특히 바람직하게는 니켈, 철 또는 코발트, 또는 이들의 2종 또는 3종의 혼합물, 예를 들어 Ni/Fe이다. 촉매 금속의 전이 금속 함량은 특히 바람직하게는 니켈 50 중량% 이상, 예를 들어 70% Ni/30% Fe 또는 100% Ni이다.

촉매는 또한 촉진제, 예를 들어 구조 촉진제, 예컨대 알루미늄을 포함할 수 있다.

사용되는 촉매는, 보다 바람직하게는 예를 들어 PCT/GB03/002221 (이의 사본이 본원과 함께 제출되었으며 그 내용은 참고로 본원에 포함됨)에 기재된 바와 같은 전이 금속 또는 이의 합금을 포함하는 다공성 금속 촉매이다.

다공성이란, 금속 합금으로부터 한 금속을 삼출시켜 생성되는, 고표면적을 갖는 금속을 의미하며, 전형적으로 라니 금속이 있다. 당업자는 용어 다공성이 본원에서는 고품의 금속, 즉 비다공성 금속으로 형성된 그리드(grid) 또는 메쉬(mesh)에 적용될 수 없음을 용이하게 이해할 것이다. 미립자 다공성 금속 촉매의 경우, 표면적 (예를 들어, 기체 흡착에 의해 측정됨)은 전형적으로  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 보다 바람직하게는  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 특히  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 예를 들어  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  이하, 예를 들어 50 내지  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 탄소 형성이 시작되기 전, 모드 입자 크기는 전형적으로 1 내지  $300 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지  $100 \mu\text{m}$ , 특히 10 내지  $80 \mu\text{m}$ , 보다 특히 20 내지  $40 \mu\text{m}$ 의 범위에 존재한다. 더욱이, 다공성은 임의의 촉매 지지체 보다는 오히려 금속 촉매, 즉 다공성 지지체 (예, 실리카 또는 알루미늄) 상에 침착된 고품의 금속 촉매에 관한 것이다.

금속 촉매는 특히 바람직하게는 합금으로부터 1종의 금속성 원소의 완전 또는 부분 제거에 의해, 예를 들어 알루미늄-전이 금속 합금으로부터 알루미늄의 제거에 의해 제조된다. 이러한 알루미늄-전이 금속 합금, 또는 알루미늄이 제거된 중간 금속(intermetal)은 상업적으로 입수가가능하거나 (예를 들어, 독일 고스라르 소재의 에이치. 씨. 스타르크 게엠베하 운트 코 아게의 제품명 암페르캣(Amperkat(등록상표))), 또는 산 (예, 질산)으로 삼출시켜 알루미늄 합금으로부터 제조할 수 있다. 에이치. 씨. 스타르크로부터 입수가가능한 암페르캣(등록상표) 촉매의 예로는 암페르캣 SK-NiFe 6816, SK-Ni 3704, SK-Ni 5544 및 SK-Ni 5546을 포함하며, 이들 각각은 4-7 중량% Al: 62-67 중량% Ni: 26-30 중량% Fe, 4-7 중량% Al: 93-96 중량% Ni: < 1 중량% Fe, 5-9 중량% Al: 90-95 중량% Ni: < 0.6 중량% Fe, 및 5-9 중량% Al: 90-95 중량% Ni: < 0.6 중량% Fe를 함유한다. 이들 암페르캣 촉매의 그레인 크기는 약  $80 \mu\text{m}$ 이고 (즉,  $80 \mu\text{m}$  이하가 80 내지 90%), 고체 농도는 약 20 내지 50%이고, 겉보기 밀도 (수성 촉매 슬러리에 의한)는 약 1300 내지  $1800 \text{ kg}/\text{m}^3$ 이다. SK-Ni 5546을 사용하는 것이 바람직하다.

촉매는 바람직하게는 편리하게 상기 기재된 바와 같은 입자 크기, 또는 10 nm 내지  $100 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 50 nm 내지 1000 nm, 특히 80 내지 200 nm를 갖는 미립자이다.

본 발명자는 또한 다공성 철 촉매, 즉 해면 철 (직접 환원 철)을 사용함으로써 탄소 생성의 경제적인 면을 개선시키는 것을 제안한다. 해면 철은 값싸다는 중요한 이점을 가지고 있으므로 이전에 사용된 전이 금속 촉매에 대한 값싼 대안을 제공한다. 더욱이, 고철(ferrous scrap)에 통상적으로 존재하는 원소, 예컨대 구리, 아연, 주석, 크롬 및 몰리브덴 등이 없다. 이의 황 및 인 함량은 낮다.

해면 철은 철광석을 철의 용점 이하의 온도 (즉,  $1538 \text{ }^\circ\text{C}$  이하)에서 탄소로 환원시킬 때 형성되는 금속 생성물을 의미한다. 이는 다공성이며 제강에 통상 사용된다.

해면 철이 바람직하게는 본 발명에 따른 탄화수소의 전환 방법에 사용되지만, 해면 철의 사용은 신규하므로 본 발명의 추가의 측면을 제공한다.

따라서 추가의 측면에서, 본 발명은 금속 촉매를 승온에서 탄소-함유 기체와 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 촉매가 해면 철인 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 사용된 기체는 천연 지표하의 탄화수소 저장고 (예, 유정)로부터의 임의의 탄화수소-함유 기체, 예를 들어  $\text{C}_{1-3}$  탄화수소 (예컨대, 메탄, 에탄, 프로판, 에텐, 에틴 등), 나프텐 또는 방향족일 수 있다. 바람직하게는 기체는 메탄이거나 이를 포함한다. 특히 바람직하게는 사용되는 기체는, 임의로 분자 당 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 물, 질소 및 이산화탄소를 제거하는 처리 후 유정에서 제거한 오일로부터 분리되고, 바람직하게는 촉매 독, 예를 들어 황 화합물 및 가능하게는 할로젠을 제거하는 처리를 한 탄화수소-함유 기체이다. 독 제거를 위한 통상의 방법이 사용될 수 있다. 이러한 "천연" 기체의 메탄 함량은 일반적으로 80 내지 95 몰%의 범위로 존재한다.

하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 일산화탄소를 사용하는 탄소 생성 반응이 메탄만을 사용하는 탄소 생성 반응보다 흡열량이 더 작기 때문에 필요한 에너지 공급량을 낮출 수 있으므로 기체는 메탄 및 일산화탄소를 포함한다. 구체적으로, 공급 기체는 1:99 내지 99:1, 보다 특히 10:90 내지 90:10의 몰 비율로 메탄 및 일산화탄소를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 따라서, 기체는 1:99 내지 99:1의 몰 비율로 메탄 및 일산화탄소를 포함하며, 바람직하게는 2개 이상의 흐름으로 반응기 용기내로 도입되며, 예를 들어  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  이하의 온도의 제1 일산화탄소 함유 흐름 및  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  이하의 온도의 제2 메탄-함유 흐름을 사용하거나, 또는  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  이하 (예를 들어, 200 내지  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ )의 온도의 단일 기체 흐름을 사용하여 하나 이상의 흐름은 실질적으로 일산화탄소가 없으며, 또다른 일산화탄소-함유 흐름보다 더 높은 온도로 존재한다.

반응기에 공급되는 기체는, 반응 기간 중 적어도 일부 동안은 적은 비율의 수소, 예를 들어 1 내지 20 몰%, 보다 바람직하게는 2 내지 10 몰%를 함유하는 것이 또한 바람직하다. 이는 촉매 금속의 탄소 활성화 (즉, 금속에 의한 탄소 흡수율)를 감소시키는 효과를 주며, 탄소 생성을 연장시키고, 총 수율을 증가시키고, 비정질 탄소 형태인 탄소 생성물의 중량 백분율을 감소시킨다. 수소를 반응기로 공급되는 기체에 첨가하거나 또는 반응기로부터의 오프-기체(off-gas)가 일부 반응기로 재순환되어 목적하는 수소 함량을 제공할 수 있다. 그러나, 반응기 디자인에 따라, 탄소 생성에 의해 생성된 수소는 탄소/촉매 베드 내에 적절한 수소 함량을 제공하기에 충분할 수 있다.

공급 기체의 성분으로서 수소를 사용하는 것은, 상기에서 언급된 바와 같이 바람직하다. 그러나, 촉매 베드를 떠나는 기체가 내부 재순환되도록 반응기를 구성한다면 수소 유입에 대한 필요를 감소시키거나 피할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 금속 촉매 1 g 당 바람직하게는 탄소 1 g 이상, 보다 바람직하게는 10 g 이상, 보다 더 바람직하게는 50 g 이상, 특히 100 g 이상, 보다 특히 150 g 이상, 예를 들어 100 내지 400 g, 전형적으로 150 내지 250 g의 양으로 탄소를 수득하도록 탄소 생성이 이루어진다.

본 발명의 방법은 전형적으로 탄화수소-함유 기체가 촉매를 거쳐 흐르게 함으로써 이루어질 것이다.

생성된 수소는 반응기로부터의 기체 흐름에서 적어도 일부가 분리되어 연소됨으로써 반응을 위한 열원을 공급할 수 있다. 더욱이, 촉매로의 기체 흐름이 예를 들어 1 내지 20 몰%, 예를 들어 5 내지 15 몰%, 바람직하게는 8 내지 11%의 수소를 함유하는 것이 바람직하며, 이 목적을 위해 반응기로부터의 기체 흐름 중 일부를 인출하여 촉매로의 탄화수소-함유 기체 흐름과 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 생성된 수소를 반응기 내의 기체 흐름으로부터 분리할 수 있다. 한 선택안은 막 (예를 들어, 세라믹 막)을 사용하여 촉매 베드로부터 수소를 분리하고 이어서 탄소 생성물을 분리해서 방출시키는 것이다.

본 발명의 방법은 승온, 전형적으로 350 내지 1200 °C, 바람직하게는 400 내지 700 °C, 보다 바람직하게는 500 내지 680 °C, 특히 525 내지 630 °C, 예를 들어 약 600 °C에서 수행한다. 특히 바람직하게는 온도는 900 °C 이하, 보다 특히 850 °C 이하, 특히 800 °C 이하, 특히 750 °C 이하, 예를 들어 700 °C 이하, 및 550 °C 이상, 특히 600 °C 이상, 특히 630 °C 이상이다. 630 내지 680 °C의 공정 온도가 특히 우수한 탄소 생성 및 수율을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

촉매로의 기체 흐름은 바람직하게는 승압, 예를 들어 2 내지 15 bar, 특히 3 내지 6 bar로 존재한다. 메탄이 탄소의 소스 기체인 경우 15 bar 이상의 압력의 사용은 과도한 메탄 흡착 때문에 바람직하지 않다.

매우 놀랍게도, 기압을 증가시킴으로써 반응 온도가 높아지고, 반대로 반응 온도를 높임으로써 기압이 증가되면 촉매 활성화 및 수율이 유지될 수 있다. 그러나, 반응 시간 (또는 연속 제조 공정의 경우 반응기 내 체류 시간)을 연장하면 탄소 생성물 내 비정질 탄소의 백분율이 증가되는 경향이 있다. 반응 또는 체류 시간은 촉매/탄소가 반응 조건하 반응기 내에서 소모되는 시간을 의미한다. 반응 시간 (또는 경우에 따라 체류 시간)은 바람직하게는 30시간 이하, 보다 바람직하게는 10시간 이하, 특히 3시간 이하이다.

촉매는 하부에서 상부로 기체가 흐르는 반응 영역으로서 제시될 수 있다. 그러나, 달리 기체는 일반적으로 수평 방향으로 촉매 베드를 통과한다. 이 목적을 위해 반응기는 실질적으로 수평 튜브일 수 있으며, 임의로는 기체 흐름 방향으로 증가하는 단면적을 가질 수 있다. 탄소 생성이 진행됨에 따라 촉매 베드가 확장될 것이고, 촉매 입자 상의 탄소 코팅은 입자를 반응기 벽에 부착시키며, 촉매 베드의 압축은 탄소 성장률을 감소시키기 때문에, 촉매 베드의 초기 위치 이후의 적어도 일부에서 반응기의 하단 벽에 하향 경사를 제공할 수 있다. 이러한 수평 반응기 디자인은 탄소 수율에 대한 임의의 유의한 부작용 없이 탄소 생성물이 제조 동안 자연적으로 압축된다는 이점을 갖는다. 전형적으로 탄소는 상기 방식으로 약 0.4 내지 0.9 g/cm<sup>3</sup>, 보다 전형적으로 0.5 내지 0.7 g/cm<sup>3</sup>의 밀도로 압축될 수 있다. 압축이 없을 경우 밀도는 통상적으로 0.4 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup>이다. 혹은, 예를 들어 기체 및 열 분포를 개선시키고(시키거나) 배출구로의 탄소 생성물의 흐름을 촉진하도록 촉매/탄소 베드를 기계적으로 교반할 수 있다.

본 발명의 방법은 연속적으로 또는 배치방식으로 수행될 수 있다. 전자의 경우, 방법을 수행하는 반응기에는 촉매 베드의 상류 말단에 새로운 촉매를 도입하기 위한 수단 및 촉매 베드의 하류 말단으로부터 탄소를 제거하기 위한 수단, 예를 들어 단리가능한 침강 탱크를 제공할 수 있다. 특히 벌크 적용을 위한 탄소 생성물의 제조에서, 폴리올레핀-산업에서 이용되는 반응기 디자인과 유사한 반응기 디자인을 이용할 수 있다. 이들 반응기는 유리한 질량 전달을 달성하고 촉매 활성화 금속 표면에서 반응 기체 분자의 반응성을 증진시키도록 디자인된다.

본 발명의 방법에 사용된 반응기는 편리하게는 수천 킬로그램의 총 생성물 함량을 허용하는 10 내지 100 m<sup>3</sup>, 바람직하게는 50 내지 70 m<sup>3</sup>의 부피를 갖는다. 반응기 부피는 전형적으로 탄소 생성물 kg/시간 당 10 L 이상일 수 있다. 따라서 연속 작동의 경우, 메탄 공급율 500 내지 2000 kg/시간, 예를 들어 1000 내지 1500 kg/시간, 및 탄소 제거율 200 내지 2000 kg/시간, 예를 들어 750 내지 1250 kg/시간을 전형적으로 달성할 수 있다. 상기 반응기 작동에 필요한 에너지 공급은 전형적으로 수백의 kW, 예를 들어 100 내지 1000 kW, 보다 전형적으로 500 내지 750 kW일 것이다. 달리 표현하자면, 에너지 수요는 전형적으로 1 내지 5 kW/kgC.시간<sup>-1</sup>, 예를 들어 2 내지 3.5 kW/kgC.시간<sup>-1</sup>의 범위에 존재할 것이다. 소규모의 경우, 반응기로의 에너지 공급은 반응기의 외적 가열에 의해, 또는 반응기 내에 가열 수단 또는 열원에 연결된 열교환 요소를 포함시켜 달성될 수 있다. 그러나, 반응기 크기가 증가하는 만큼 반응기로 공급되는 공급 기체를 예를 들어 300 내지 1200 °C, 보다 바람직하게는 300 내지 1000 °C, 특히 500 내지 900 °C, 보다 특히 800 내지 850 °C의 온도로 더 많이 가열할 필요가 있을 것이다. 촉매 불활성화를 최소화하기 위해, 가열된 공급 기체는 바람직하게는 다수의 지점에서 또는 기체-유동화 베드의 전체 표면하를 통해 교반된 촉매/탄소 베드로 공급한다. 공급 기체가 일산화탄소 및 메탄을 포함하는 경우, 일산화탄소는 바람직하게는 예를 들어 철금속 공급라인의 더스팅(dusting)을 방지하기 위해서 예를 들어 별도의 공급 라인을 통해 보다 저온(예를 들어 < 300 °C)으로 도입된다.

상기 언급된 바와 같이, 촉매 베드의 압축은 탄소 형성을 늦추기 때문에, 본 발명의 방법을 수행하는 반응기에 바람직하게는 촉매 베드를 교반하는 수단을 제공한다. 촉매 베드가 수평 유동화 베드인 경우, 이러한 교반은 베드를 통한 기체 흐름에 의해 수행될 수 있다. 그러나, 기체 흐름이 실질적으로 수평인 경우, 바람직하게는 반응기에는 촉매 베드의 개시부 하류에 동적 또는 정적 혼합기가 제공된다. 방법이 배치방식으로 수행되는 경우, 탄소 생성 방법은 능동적으로 또는 수동적으로 촉매/탄소 베드를 반응기 내의 반응 구역의 말단에 대해 압축시킴으로써, 촉매/탄소 베드의 압축에 의해 각 배치의 종료로 갈수록 늦어지거나 중지될 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 방법에 의해 생성된 탄소는 생성 후 압축되고(되거나) 생성 후 기계적 교반(예를 들어, 밀링)된다. 탄소 생성물은 섬유상 입자의 형태(예를 들어, "퍼볼(furball)")로 존재하며-생성물의 밀도 및 기계적 강도를 증가시키기 위해서 압축이 사용될 수 있지만 섬유상 생성물이 필요한 경우 밀링에 의해 섬유가 방출될 수 있다.

반응기로부터 분리된 기체는, 바람직하게는 금속 수화물 형성으로 수소를 제거하는 분리를 통과한다. 컬럼 내 금속 수화물의 펠렛은 저온에서 생성된 수소를 흡수하고, 이어서 흡수된 수소는 컬럼 내부 온도를 상승시켜 회수할 수 있다. 별법으로, 수소는 수소-투과성 막, 예를 들어 팔라듐 막(기체의 탄소-함유 성분에 대해 비투과성임)을 통과시킴으로써 분리할 수 있다. 압력회전흡착(Pressure Swing Adsorption, PSV)이 또한 이용될 수 있는 또다른 분리법이다. 이용될 수 있는 또다른 분리법은 중합체 막의 이용을 포함한다. 이러한 수소 및 다른 기체 성분의 분리용 중합체 막은 상업적으로 입수가능하다. 이어서, 수소 접촉이 감소된 기체는 반응기로 재순환될 수 있다.

수소는 경우에 따라 다른 금속, 예를 들어 Mg, Mg/Ni, Ca/Ni, La/Ni, Fe/Ti, Ti/Cr 등을 사용하여 흡수할 수 있다.

특히 바람직한 측면에서, 촉매는 개시 또는 전처리를 받는다. 이는 탄소 생성을 및 탄소 수율을 증가시키고, 임의의 탄소 생성 촉매(즉, 다공성 금속 촉매가 아니라도)를 사용하여 탄소 생성 주 단계에서의 반응 온도보다 더 낮은 온도에서 수소 함량이 감소되었거나 수소가 함유되지 않은 공급 기체에 제한된 기간 노출시켜 달성될 수 있다. 이러한 전처리는 촉매의 탄소 활성이 탄소 생성 주 단계에서 보다 큰 공정 조건하에서 바람직하다. 따라서, 상기 방법은 탄소 생성용 촉매를 제1 탄화수소-함유 기체와 제1 온도에서 제1 기간 동안 접촉시키는 제1 단계, 이어서 상기 촉매를 제2 탄화수소-함유 기체와 제2 온도에서 제2 기간 동안 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 제1 기체는 상기 제2 기체보다 더 적은 수소(H<sub>2</sub>) 몰%를 갖고, 상기 제1 온도는 상기 제2 온도보다 더 낮고, 상기 제1 기간은 상기 제2 기간보다 더 짧은 것을 특징으로 한다. 탄소 생성물의 더 높은 흑연 접촉이 요구되는 경우, 제1 온도를 낮추고(거나) 제2 온도를 높일 수 있다.

본 발명의 상기 측면에서, 촉매는 바람직하게는 전이 금속 또는 란타늄 금속 또는 이의 합금, 특히 전이 금속, 보다 특히 다공성 금속, 보다 더 특히 니켈 함유 금속, 특히 라니 금속이다. 제2 기간의 온도, 압력 및 기체 조성은 바람직하게는 탄소 생성을 위해 상기 기재된 바와 같다. 제1 기간의 온도는 바람직하게는 400 내지 600 °C, 특히 450 내지 550 °C, 보다 특히 460 내지 500 °C의 범위이다. 제1 기간의 수소 몰%는 바람직하게는 0 내지 2 몰%, 특히 0 내지 1 몰%, 보다 특히 0 내지 0.25 몰%, 특히 0 내지 0.05 몰%이다. 제1 기간의 압력은 바람직하게는 5 내지 10 bar, 특히 6 내지 9 bar이다. 제1 기간의 지속 시간은 바람직하게는 1 내지 60분, 보다 특히 2 내지 40분, 특히 5 내지 15분이다.

촉매의 상기 전처리 또는 개시는 촉매가 그의 표면 상에 탄소를 함유하는 탄소-함유 금속 입자를 포함하는 촉매/탄소 집괴 (agglomerate)가 되게 한다.

이러한 전처리 전에, 촉매는 경우에 따라 승온에서 수소로 처리하여, 예를 들어 임의의 표면 산화물을 감소시킬 수 있다.

본 발명의 방법에서 생성된 탄소는 반응기로부터 분리된 후에 예를 들어 촉매 물질을 제거하거나, 비정질 물질로부터 탄소 섬유를 분리하거나, 첨가제와 혼합하거나, 또는 압축하는 처리를 할 수 있다. 촉매 제거는 전형적으로 산 또는 염기 처리를 포함할 수 있으며; 탄소 섬유 분리는 예를 들어 액체 중 분산 및 침강 (예를 들어, 원심분리)을, 가능하게는 자기 분리와 같은 다른 단계와 함께 포함할 수 있으며; 첨가제 처리는 예를 들어 촉매 담체로서 작용하는 탄소 상에 추가의 촉매적 활성 물질의 침착 또는 탄소에 수소 흡수를 포함할 수 있으며; 압축은 탄소 성형품, 예를 들어 펠렛, 봉 등을 제조하는데 사용될 수 있다.

촉매 함량을 감소시키기 위한 탄소 생성물의 처리는, 또한 예를 들어 1000 °C 이상, 바람직하게는 2000 °C 이상, 예를 들어 2200 내지 3000 °C의 온도로 가열함으로써 달성될 수 있다. 총 애쉬 함량도 상기 처리에 의해 충분히 감소된다.

탄소 생성물로부터의 촉매 제거는 또한 바람직하게는 승온 및 승압, 예를 들어 50 °C 이상 및 20 bar 이상, 바람직하게는 50 내지 200 °C 및 30 내지 60 bar에서 일산화탄소의 흐름에 노출시킴으로써 행해질 수 있다. 승온, 예를 들어 230 내지 400 °C에서 임의의 비말동반 금속 카르보닐의 침착 후에 CO 흐름은 재순환될 수 있다.

상기 온도 및(또는) 일산화탄소 처리의 결과로서, 특히 낮은 금속 함량 탄소, 예를 들어 0.2 중량% 미만, 특히 0.1 중량% 미만, 보다 특히 0.05 중량% 미만, 보다 더 특히 0.01 중량% 미만, 예를 들어 0.001 중량% 정도의 금속 함량 탄소를 생성시킬 수 있다.

본원에서 언급된 간행물은 참고로 포함된다.

이제 본 발명의 방법 및 장치가 실시예 및 수반하는 도면을 참조로 추가로 설명될 것이며:

도 1은 본 발명의 장치의 한 실시양태의 모형도이다.

도 1은 본 발명에 따른 장치의 구성을 도시적으로 나타낸다. 탄화수소-함유 기체, 바람직하게는 메탄-함유 기체는 기체 유입라인 (14) 및 기체 유입구 (18)을 통해 반응기 용기 (2)로 유입된다. 반응기 용기로부터의 오프-기체는 기체 배출구 (19) 및 기체 배출라인 (3)을 통해 배출된다. 오프 기체는 도시된 형태에서 팔라듐 막 (5)에 의해 분리된 2개의 챔버를 포함하는 분리기 (4)로 공급된다. 수소는 오프 기체로부터 분리되어 공급라인 (7)을 통해, 예를 들어 공기, 산소, 또는 산소 풍부 공기, 또는 산소/불활성 기체 혼합물을 사용하여 이를 연소시키는 연소기 (9)로 공급된다. 수소 공급라인 (7)에 열 교환기 (16)을 제공하여 에너지를 탄화수소 기체 공급원 또는 공기 공급원에 전달할 수 있다.

나타낸 실시양태에서, 연소기의 공기 공급원은 공기 공급라인 (6) 및 열 교환기 (12)를 통해 분리기로 유입된다.

연소기로부터의 배출 기체는 배출라인 (10)을 통해 배출되며, 나타낸 실시양태에서 열 교환기 (11) 및 (12)를 제공하여 탄화수소 및 공기 공급라인을 가열시킨다.

연소기에 의해 발생된 전기 에너지를 사용하여 반응기 용기 및(또는) 탄화수소 공급원을 가열하거나 발전기 (20)에 전력을 공급한다.

분리기 (4)로부터의 수소-빈약 기체는 배출라인 (8)을 통해 제거되며, 일부 또는 전부가 라인 (13)을 통해 배출되거나(배출되지 않거나) 라인 (13)을 통해 도시안된 버너로 공급된다. 잔류분을 혼합기 (15) 내에서 소스 탄화수소 기체 (예를 들어, 메탄 또는 천연 기체)와 혼합시킨 다음 열 교환기 (11)을 통해 공급라인 (14)로 공급한다. 소스 기체는 바람직하게는 약 200 bar의 압력으로 유입라인 (1)을 통해 공급된다. 혼합기 (15)는 약 200 bar의 압력에서 1 내지 5 bar로 감압된 소스 탄화수소 기체에 의해 구동되는 이젝터 펌프(ejector pump, 15)의 형태를 취할 수 있다.

반응기 (2)는 압력 강하가 최소화 되도록 구축된 유동화 베드 반응기일 수 있다. 또한, 새로운 촉매를 첨가하면서 실활화 촉매의 연속 대체 및 탄소의 분리를 허용하는 방식으로 반응기가 구축될 수도 있다. 열 손실은 표면적에 비례하므로 반응기는 컴팩트해야 한다.



연소기 (9)는 예를 들어 공기/수소 혼합물로 작동하는 임의의 유형의 내연기관, 예를 들어 피스톤 기관, 방켈 기관(Wankel engine) 또는 터빈일 수 있다.

연소기로부터의 배출 기체는 전형적으로 500 내지 1400 °C, 예를 들어 약 900 °C의 온도를 갖는다.

팔라듐 막을 이용할 경우, 공기는 막을 가로질러 가파른 온도 구배를 방지하기 위해서 분리기 (4)로 보내지기 전에 예를 들어 열 교환기 (12)에서 연소기로부터의 배출 기체와 열 교환을 통해 전형적으로 400 °C 이상으로 예열된다. 따라서, 공기와 수소의 혼합물이 연소기 (9)에 도입되기 이전에 상기 혼합물은 열 교환기 또는 내부 냉각기 (16)에서 저온 공기 또는 가능하게는 라인 (1) 내 유입 천연 기체로 냉각되어야 한다.

내연기관은 상대적으로 비효율적인 에너지 전환기지만, 배출 기체로부터의 열을 사용하여 기체 공급물을 가열하고, 결과적으로 반응기 용기 (2)에서 흡열 반응을 유도하므로 본 장치로부터의 총 에너지 생성량은 높다.

내연기관으로부터의 고온 배출 기체에서 나온 열을 반응기로 전달하기 위한 상기 예시된 방법은 상기 기재된 방식과 다른 방식으로 수행할 수 있다. 예로서, 배출 기체로부터의 열의 일부는 반응기 용기 (2)에서 예를 들어 채널을 통해 촉매 베드를 통과하는 배출 기체 또는 이의 일부에 의해 촉매 베드를 직접 가열하는데 사용할 수 있고, 열의 일부는 반응기 용기 (2)로 유입되기 전에 유입 기체를 가열하는데 사용될 수 있다. 반응기 용기 (2)에서 촉매 베드를 직접 가열하는 것은 배출 말단을 비롯하여 촉매 베드 전체에서 고온으로 고 전환을 달성하는데 바람직하다.

**실시예**

하기 모의실험은 상기 기재된 바와 같고 도 1에 나타낸 바와 같은 본 발명에 따른 장치 또는 에너지 전환기를 예시한다.

**[표 1]**  
반응기의 질량 밸런스

메탄 소모	0.32 kmol/h
막 5를 통한 H <sub>2</sub> 생성	0.6 kmol/h
재순환, 라인 (8)	0.7 kmol/h
퍼징 흐름, 라인 (13)	0.02 kmol/h
공기 유입, 라인 (6)(0.3 kmol/h O <sub>2</sub> + 1.2 kmol/h N <sub>2</sub> )	1.5 kmol/h
배출, 라인 (10) (0.6 kmol/h H <sub>2</sub> O + 1.2 kmol/h N <sub>2</sub> )	1.8 kmol/h

**[표 2]**  
에너지 전환기의 에너지 밸런스

	에너지 생성
기관	25.8 kW
배출, 910 내지 500 °C, 열 교환기 (11)	7.3 kW
30% 메탄 전환율에서 반응기 (2)의 흡열 에너지	-7.3 kW
배출, 500 내지 120 °C, 열 교환기 (12)	6.1 kW
공기, 20 내지 500 °C, 열 교환기 (12)	-6.1 kW
공기 + H <sub>2</sub> , 500 내지 20 °C, 내부 냉각기 (16)	8.4 kW
CH <sub>4</sub> , 20 내지 500 °C, 열 교환기 (11)	-1.9 kW
내부 냉각기 (16)에서의 공냉	-6.5 kW
탄소 섬유	7.2 kW
총 에너지 생성	33.0 kW

상기 모델에서 생성된 탄소 섬유는 시간 당 탄소 3.6 kg에 해당된다. 모델에서, 이들 탄소 섬유는 생성물로 간주되며 7.2 kW의 에너지 수율로 모델에 속한다.

더욱이, 모델은 다른 것보다 열 손실이 없는 이상적인 상황을 기초로 하였다. 또한, 연소기 (9)에서 라인 (13)으로부터의 퍼징 기체를 연소하는 것이 가능하거나 반응기 용기 또는 기체 공급원의 직접 가열을 위해 연소시킬 수 있으며, 이는 실제로 발생하는 열 손실을 적어도 부분적으로 보상할 수 있다.

인구 밀도가 낮은 지역에서 CO<sub>2</sub>-무함유 에너지 전환에 사용할 수 있는, 콤팩트하고 상대적 소형 유닛으로서, 예를 들어 작은 이동식 발전기 형태로 상기 기재된 장치를 구축할 수 있다. 이러한 유닛을 배, 이동식 및 고정식 연안 설비, 지상 수송 수단 및 또한 다른 고립된 지역에 사용할 수 있다. CO<sub>2</sub>를 방출시키는 것 대신에, 탄소를 상대적으로 쉽게 다룰 수 있는 형태로, 즉 탄소 휘스커로 제거할 수 있다.

장치가 수용가능한 소음 수준 및 에너지 효율을 갖기 위해서, 열 교환기 (11), (12)를 바람직하게는 소음기와 조합하여 연소기의 배출 측 상의 압력 강하를 최소화해야 한다.

탄소 휘스커는 다수의 상이한 용도를 갖는다. 상기 언급된 바와 같이, 상대적으로 다량의 수소가 탄소 휘스커 상에 흡착될 수 있기 때문에 이들은 수소의 수송에 사용할 수 있다. 예로서, 탄소 1 g 당 23 L 초과를 저장할 수 있다고 보고된다. 수소를 다시 분리한 후에, 탄소를 재생하여 수소 저장에 재사용할 수 있다.

또한, 미세섬유 형태의 탄소 휘스커는 복합 물질, 플라스틱 등에서 예컨대 보강용으로 잠재적 용도를 갖는다. 더욱이, 이들은 촉매 지지체로서 뿐만 아니라 각종 기체의 흡착에 사용할 수 있다.

상기 기재된 유닛 이외에, 각종 변경 및 변형이 가능하다.

## 도면

도면1

