



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년11월14일  
 (11) 등록번호 10-1329384  
 (24) 등록일자 2013년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)  
 B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0030941  
 (22) 출원일자 2011년04월05일  
 심사청구일자 2011년10월17일  
 (65) 공개번호 10-2012-0113309  
 (43) 공개일자 2012년10월15일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100381463 B1\*  
 KR1020120112918 A\*  
 US20080274277 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 주식회사 엘지화학  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
 장광현  
 대전광역시 서구 청사로 65, 118동 1208호 (월평동, 황실타운)  
 김진도  
 대전광역시 서구 청사로 70, 108동 201호 (월평동, 누리아파트)  
 윤광우  
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대 기숙사 신관 B-135 (천천동)  
 (74) 대리인  
 조인제

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 임도경

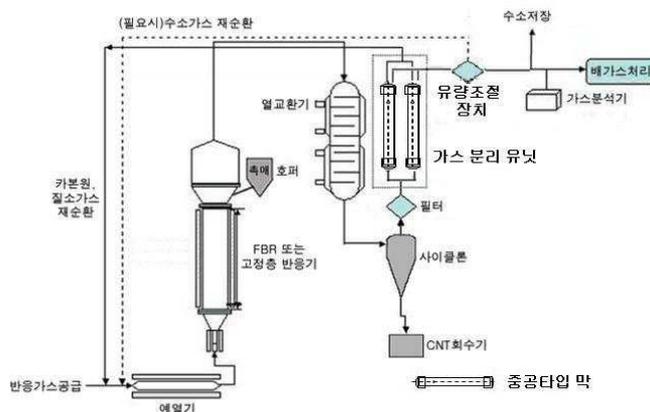
(54) 발명의 명칭 **가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 i) 카본나노튜브가 합성되는 반응기; ii) 상기 반응기로부터 이송된 카본나노튜브와 혼합가스를 분리하는 분리기; iii) 분리된 혼합가스에서 하나 이상의 성분가스를 일부 또는 전부 제거시키는 가스 분리 유닛; 및 iv) 여과된 혼합가스를 상기 i)의 카본나노튜브 반응기로 재순환시키는 재순환배관; 을 포함하여 이루어지는 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 본 발명은 고속 공정이 가능하고, 생산성 및 카본원 (carbon source)의 전환율이 뛰어나며, 생산원가가 획기적으로 절감되고, 캐패시티 대비 반응기 사이즈가 줄게 되어 에너지 소비량이 감소되며, 폐가스를 거의 발생시키지 않는 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- i) 카본나노튜브가 합성되는 반응기;
- ii) 상기 반응기로부터 이송된 카본나노튜브와 혼합가스를 분리하는 분리기;
- iii) 분리된 혼합가스에서 하나 이상의 성분가스를 일부 또는 전부 제거시키는 가스 분리 유닛; 및
- iv) 여과된 혼합가스를 상기 카본나노튜브 반응기로 재순환시키는 재순환배관; 을 포함하여 이루어지고,  
i)상기 반응기와 ii) 상기 분리기 사이에는 냉각용 열 교환기가 구비되는 것을 특징으로 하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,  
상기 iii) 가스 분리 유닛은, 1 이상의 고분자 막을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,  
상기 고분자 막은 폴리설피론, 폴리카보네이트, 폴리이미드 및 폴리스티렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1  
종의 고분자로 제작된 50 ℃ 이하에서 작용하는 저온용 고분자 막인 것을 특징으로 하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,  
상기 iii)의 성분가스는, 수소인 것을 특징으로 하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,  
상기 iii)의 성분가스는, 상기 i) 반응기에서 생성된 부산물 가스인 것을 특징으로 하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,  
상기 i) 카본나노튜브 반응기는, 화학기상증착 반응기(chemical vapor deposition reactor)인 것을 특징으로  
하는  
가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,  
상기 화학기상증착 반응기는, 로터리 킬른 반응기(rotary kiln reactor) 또는 유동층 반응기(fluidized bed  
reactor)인 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

상기 로터리 킬른 반응기 및 유동층 반응기는, 촉매가 공급되는 촉매공급관; 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 가스가 공급되는 반응가스 공급관; 및 생성된 카본나노튜브와 혼합가스가 배출되는 생성물 배출관; 이 연결되어 있는 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 반응가스 공급관로부터 공급된 반응가스를 200 내지 500 ℃로 예열한 다음 추가 반응가스 공급관으로 제공하기 위한 예열기;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 ii) 분리기는, 사이클론(cyclone)인 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

i)상기 반응기와 ii) 상기 분리기 사이에 구비된 열 교환기는 40 내지 50 ℃의 온도로 냉각하기 위한 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

상기 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치는, 상기 반응기에 공급되는 반응가스의 양과 상기 가스 분리 유닛에서 제거되는 성분가스의 양을 조절하는 제어수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

상기 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치는, 상기 반응기에 공급되는 환원성 가스의 양과 상기 가스 분리 유닛을 통과하는 환원성 가스의 양을 조절하는 제어수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

상기 제어수단은, 상기 반응기에 공급되는 환원성 가스의 양과 상기 가스 분리 유닛을 통과하는 환원성 가스의 양이 일치되도록 조절하는 제어수단인 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 15**

제 1항에 있어서,

상기 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치는, 폐가스 소각수단을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는

가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치.

**청구항 16**

i) 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 기체가 포함된 반응가스와 촉매를 반응시켜 카본나노튜브를 생성하는 단계;

생성된 카본나노튜브를 열 교환기에서 40 내지 50 °C 범위로 냉각시키는 단계;

ii) 상기 카본나노튜브와 혼합가스를 분리하는 단계;

iii) 분리된 혼합가스를 여과하여 환원성 가스의 일부 또는 전부를 제거하는 단계; 및

iv) 여과된 혼합가스를 상기 i) 단계로 재순환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는

카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제 16항에 있어서,

상기 iii)에서 제거되는 환원성 가스의 양은, 상기 i)의 반응에서 생성된 양과 동일한 것을 특징으로 하는

카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법.

**청구항 19**

제 16항에 있어서,

상기 i)에서 카본원과 환원성 가스의 몰비는, 1:0.5 내지 1:10인 것을 특징으로 하는

카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법.

**청구항 20**

제 16항에 있어서,

상기 카본나노튜브 연속 제조방법은, 상기 iv)의 여과된 혼합가스에 i)의 반응에서 소비된 양만큼의 카본원(carbon source)을 투입하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는

카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법.

**청구항 21**

제 16항에 있어서,

상기 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브 연속 제조방법은, 폐가스를 소각하는 단계가 없는 것을 특징으로 하는

카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법.

**청구항 22**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고속 공정이 가능하고, 생산성 및 카본원(carbon source)의 전환율이 뛰어나며, 생산원가가 획기적으로 절감되고, 캐패시티 대비 반응기 사이즈가 줄게 되어 에너지 소비량이 감소되며, 폐가스를 거의 발생시키지 않는 친환경적인 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 카본나노튜브(이하, 'CNT'라 한다)란 3 내지 150 nm, 바람직하게는 3 내지 100 nm의 직경을 갖고 길이가 직경의 수백 배 이상인 원통형 탄소 튜브를 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 튜브는 정렬된 탄소 원자의 층으로 이루어지고 상이한 형태의 코어를 갖는다. 이러한 탄소 나노튜브는 예를 들면 탄소 피브릴 또는 중공 탄소 섬유라고도 불린다. 이러한 탄소 나노튜브의 크기 및 특정 성질로 인해, 본원에서 기술된 탄소 나노튜브는 복합재의 제조에서 산업적으로 중요하다. 전자 용도, 에너지 용도 및 추가의 용도에서 본질적인 추가의 가능성이 있다.

[0003] 상기 카본나노튜브는 일반적으로 아크 방전법(arc discharge), 레이저 증발법(laser ablation), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition) 등에 의하여 제조된다. 그러나, 상기 아크 방전법 및 레이저 증발법은 대량 생산이 어렵고, 과도한 아크 생산비용 또는 레이저 장비 구입비용이 문제된다.

[0004] 또한, 상기 화학 기상 증착법은 기상 분산 촉매를 사용하는 방법인 경우 합성속도가 매우 더디고 합성되는 CNT의 입자가 너무 작은 문제가 있으며, 기관 담지 촉매를 사용하는 방법인 경우 반응기 내의 공간 이용 효율이 크게 떨어져 CNT의 대량 생산에 한계가 있다.

[0005] CNT의 대량 생산방법으로 로테이팅 드럼(rotating drum) 형태의 반응기에 촉매를 주입한 후 탄화수소계의 반응가스를 주입시켜 CNT를 제조하는 로터리 킬른(rotary kiln) 방식과, 반응기 내부에 유동매체가 가열상태로 유동하는 유동층을 형성시키고 이 유동층 내에서 CNT를 합성하는 유동층 반응기를 이용하는 방법이 개시되었다.

[0006] 그러나, 상기 로터리 킬른 방식과 유동층 반응기를 이용한 방법은 카본원(carbon source)의 전환율이 최대 80 % 수준으로 생산성에 한계가 있고, 폐가스의 소각처리로 다량의 이산화탄소 등이 배출되는 문제가 있다.

[0007] 이때 소각처리는 기존 배출가스 연소탑(flare stack)이나 소각로를 사용하여 미반응 카본 공급원료 가스와 반응으로 생성되는 H<sub>2</sub>, 공정 안정성을 위해 주입하는 불활성 가스인 N<sub>2</sub>, Ar 등을 폐기하는 것으로, 카본나노튜브의 구성성분인 탄화수소에 못지 않게, H<sub>2</sub>가 탄화수소 함량과 동량이상으로 과량 주입되기 때문에 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 비용 또한 고려하지 않을 수 없다.

[0008] 또한 기존 석유화학공정 및 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 제조 등에서 사용되는 가스 분리형태인 PSA(pressure swing adsorption), 극저온 증류(cryogenic distillation)의 경우 대규모 장비에 따른 설비투자 및 비연속 흡탈착 공정으로 인하여 4개 이상의 컬럼이 필요하며, 나아가 극저온 증류의 경우 가스 액화 온도까지 온도를 낮추기 위한 냉동설비가 필요하므로, 이 같은 대규모 설비 투자 없이도 선택적으로 H<sub>2</sub>를 제거하게 되면 운전비용의 절감 및 공정의 간소화가 가능할 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 고속 공정이 가능하고, 생산성 및 카본원(carbon source)의 전환율이 뛰어나며, 생산원가가 획기적으로 절감되고, 캐패시티 대비 반응기 사이즈가 줄게 되어 에너지 소비량이 감소되며, 폐가스를 거의 발생시키지 않는 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 i) 카본나노튜브가 합성되는 반응기; ii) 상기 반응기로부터 이송된 카본나노튜브와 혼합가스를 분리하는 분리기; iii) 분리된 혼합가스에서 하나 이상의 성분가스를 일부 또는 전부 제거시키고 여과하는 가스 분리 유닛; 및 iv) 여과된 혼합가스를 상기 카본나노튜브 반응기로 재순환시키는 재순환배관;을 포함하여 이루어지는 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 i) 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 가스가 포함된 반응가스와 촉매를 반응시켜 카본나노튜브를 합성하는 단계; ii) 합성된 카본나노튜브와 함께 배출되는 혼합가스를 분리하는 단계; iii) 분리된 혼합가스를 여과하여 상기 i)의 반응에서 생성된 양만큼의 환원성 가스를 제거하는 단계; 및 iv) 여과된 혼합가스를 상기 i) 단계로 재순환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 카본나노튜브의 연속 제조장치를 이용한 연속 제조방법을 제공한다.

[0012] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명의 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치는 i) 카본나노튜브가 합성되는 반응기; ii) 상기 반응기로부터 이송된 카본나노튜브와 혼합가스를 분리하는 분리기; iii) 분리된 혼합가스에서 하나 이상의 성분가스를 일부 또는 전부 제거시키는 가스 분리 유닛; 및 iv) 여과된 혼합가스를 상기 카본나노튜브 반응기로 재순환시키는 재순환배관;을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 i) 카본나노튜브 반응기는 화학기상증착 반응기(chemical vapor deposition reactor)일 수 있고, 바람직하게는 유동층 반응기(fluidized bed reactor, 이하 FBR 반응기라 한다), 고정층 반응기(fixed bed reactor) 또는 회전식 반응기(rotary reactor)이며, 보다 바람직하게는 로터리 킬른 타입 반응기 (rotary kiln type reactor) 또는 유동층 반응기이고, 가장 바람직하게는 유동층 반응기(FBR 반응기)인데, 이 경우 반응기 볼륨 대비 생산성이 뛰어나고 CNT의 대량생산이 용이할 뿐 아니라 연속식 또는 배치식 작동이 모두 가능한 효과가 있다.

[0015] 상기 유동층 반응기는 카본원(carbon source), 환원성 가스(reducing gas), 불활성 가스(inert gas) 등을 반응 가스 공급관 등을 통해 예열기를 통하여 200 내지 500 °C 정도로 예열시킨 다음 반응기 하부에서 상부로 취입하고 상부에서는 촉매가스 공급기를 통해 반응기로 주입되는 촉매와 접촉 반응시켜 CNT를 제조하는 반응기인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 반응가스 공급관은 통상적으로 CNT 제조장치에 사용될 수 있는 것인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적으로 가스 분배기(gas distributor) 등일 수 있으며, 상술한 바와 같이 예열기를 사용할 경우에는 예열된 반응가스를 반응기로 공급하는 공급관이 가스 분배기(gas distributor)의 형태인 것이 반응 효율을 감안할 때 바람직하다.

[0017] 상기 촉매 공급기는 통상적으로 CNT 제조장치에 사용될 수 있는 것인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적으로 호퍼(hopper) 타입일 수 있다.

[0018] 상기 촉매는 주로 촉매활성적인 성분이 산화물 형태, 부분 또는 완전 환원된 형태, 또는 수산화물의 형태를 갖고, 통상적으로 CNT 제조에 사용될 수 있는 담지 촉매, 공침 촉매 등일 수 있다. 이 중 담지 촉매를 사용하는 것

이 바람직한데, 이는 담지촉매가 사용되는 경우 촉매 자체의 벌크 밀도가 공침 촉매에 비해 높고 공침 촉매와 달리 10 마이크로 이하의 미분이 적어 유동화 과정에서 발생할 수 있는 마모(attrition)에 의한 미분발생 가능성을 줄일 수 있으며, 촉매 자체의 기계적 강도도 우수하여 반응기 운전을 안정하게 할 수 있는 효과를 갖기 때문이다.

- [0019] 바람직한 촉매 형태로서 공침 촉매를 사용하는 경우, 촉매의 제조방법이 간단하고, 촉매 원료로 바람직한 금속 염들의 가격이 낮아 제조 원가상 유리한 측면이 있으며 비표면적이 넓어 촉매활성이 높은 장점이 있다.
- [0020] 상기 촉매는 활성금속이 2종 이상인 헤테로(heterogeneous) 촉매인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 불활성 가스는 질소(N<sub>2</sub>), 아르곤(Ar) 등일 수 있다. 예를 들어, 유동층 반응기를 사용할 경우, 운전방식은 반응기 내에 유동층을 형성시키고, 이 유동층 안에서 촉매가 반응가스와 접촉하여 반응이 일어나며, 반응이 진행됨에 따라 촉매의 활성금속상에서 CNT가 성장하여 생성물의 부피밀도(bulk density)가 낮아지게 되면 반응기 밖으로 방출되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 부피밀도는 0.03 내지 0.3 g/cm<sup>3</sup>일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.01 g/cm<sup>3</sup>이다.
- [0023] 상기 유동층 반응기 내에서 형성되는 유동층의 유동속도는 0.03 내지 30 cm/s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 25 cm/s이다.
- [0024] 상기 유동층 반응기 내의 유동층의 최소 유동속도(minimum fluidization velocity)는 0.03 내지 15 cm/s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 cm/s이다.
- [0025] 상기 반응기는 촉매가 공급되는 촉매공급기; 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 가스가 공급되는 반응가스 공급관; 또는 예열기를 거쳐 예열된 반응가스 공급관; 및 생성된 카본나노튜브와 반응 부산물 가스가 포함된 혼합가스가 배출되는 생성물 배출관;이 연결될 수 있다.
- [0026] 상기 카본원은 가열 상태에서 분해될 수 있는 탄소 함유 가스이고, 예를 들면, 지방족 및 올레핀, 알콜, 탄소 산화물, 특히 CO, 헤테로원자를 갖거나 갖지 않는 방향족 화합물 및 작용화 탄화수소를, 개별적으로 또는 혼합물로서, 혹은 반응물 등이며, 구체적인 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔, 각각 1 또는 2 내지 10의 탄소 개수를 갖는 단쇄 및 중쇄 지방족 또는 올레핀성 탄화수소, 또는 1핵 또는 2핵 방향족 탄화수소 뿐만 아니라, 각각 1 내지 4, 또는 2 내지 4의 탄소 개수 x를 갖는 지방족 (C<sub>x</sub>H<sub>2x+2</sub>) 및 올레핀(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)으로 이루어진 군에서 선택된 개별 물질 또는 혼합물 등이고, 보다 구체적인 예로 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 일산화탄소, 프로판, 부탄, 벤젠, 시클로헥산, 프로필렌, 부텐, 이소부텐, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘, 에틸벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 아세틸렌, 포름알데히드, 아세트알데히드 등이고, 바람직하게는 메탄(CH<sub>4</sub>), 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 일산화탄소(CO), 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) 및 혼합물인 액화석유가스(LPG) 등일 수 있다.
- [0027] 상기 ii) 분리기는 CNT와 혼합가스를 분리할 수 있는 수단, 기구 또는 장치인 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 사이클론(cyclone)일 수 있다.
- [0028] 상기 iii) 가스 분리 유닛은 상기 ii) 분리기로부터 배출된 혼합가스에서 미반응 카본원, 일부 환원성 가스 및 불활성 가스를 분리하여 선택적으로 필요한 양 만큼 상기 재순환배관으로 이송시키는 고분자 막(polymer membrane)일 수 있다.
- [0029] 구체적으로 상기 고분자 막은 중공 튜브(hollow tube) 형태로서, 1 이상 병렬 또는 직렬로 연결되어 사용될 수 있고, 이중 1 내지 4개가 사용될 경우 연속 공정, 흡착량 조절 및 재순환 공급 조성 제어 등에 유리한 효과를 갖는다. 물론 상기 고분자 막 자체의 분리 효율이 높은 경우에는 단일 막을 사용하여도 압력 및 공급량 제어를 통해 효과적인 분리가 가능하다.
- [0030] 또한, 하기 실시예에서 규명된 바와 같이, 상기 고분자 막의 재료로는 저온 하에서 운전가능한 폴리실론, 폴리

카보네이트, 폴리이미드 및 폴리스티렌 등의 고분자 재질인 것이 수소 분리에 특히 바람직하다.

- [0031] 상기 iii) 가스 분리 유닛은 상술한 고분자 막에서 분리하고자 하는 환원성 가스를 사이드 스트림으로 빼내고, 나머지 가스 성분들, 즉 미반응 카본원, 일부 환원성 가스 및 불활성 가스를 반응기 투입 라인으로 재순환하게 되며, 필요할 경우 추가 재순환도 가능하다(도 1 참조).
- [0032] 또한, 이에 한정하는 것은 아니나, 상기 고분자 막에서 분리된 가스는 유량 분배를 조절할 수 있는 밸브 등 유량조절장치를 사용하여 분배될 수 있다.
- [0033] 참고로, 상기 반응기에서 제조된 CNT 입자와 혼합가스를 열교환기를 통과시켜 온도를 낮추고, 사이클론을 이용하여 CNT 입자와 혼합가스를 분리하여 CNT 입자는 회수기로 보내 회수하고, 혼합가스는 가스 분리 유닛을 통과시킨 다음 재순환시킨 경우 CNT 생산량 대비 에틸렌 투입량을 20 내지 30 %, 수소 투입량을 99 %, 질소 투입량을 98 % 절감되는 것을 확인하였다.
- [0034] 상기 가스 분리 유닛에서 방출된 특정가스는 필요에 따라, 특히 여과된 혼합가스에 특정가스가 부족한 경우, 그 일부가 재순환배관 또는 반응가스 공급관으로 공급될 수 있다.
- [0035] 상기 혼합가스에 포함된 미반응 카본원은 반응기로 공급된 카본원의 2 내지 30 %로 조절되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 20 %로 조절되는 것이다.
- [0036] 상기 CNT 제조장치는 촉매와 상기 반응기에서 소모된 카본원만을 투입하는 것으로 항상 거의 동일한 반응물 조성비와 양을 갖는 이상적인 공정의 운전이 가능한 특징이 있다.
- [0037] 상기 CNT 제조장치는 종래 배출가스 연료탑 또는 소각로 등을 이용하여 소각 또는 방출시켰던 미반응 카본원, 불활성 가스 및 부산물 가스 등을 포함하는 혼합가스를 선택적으로 재순환시켜 불활성 가스의 추가 주입 없이 98 % 이상의 카본원 전환율을 확보할 수 있어 CNT 생산원가를 획기적으로 절감시키고, 소각처리가 필요 없어 이산화탄소의 대기 방출 문제가 없는 친환경 공정이다.
- [0038] 또한, 상기 CNT 제조장치는 저에너지 소비 장치 용량(capacity) 대비 유동층 반응기의 크기를 줄일 수 있어, 800 내지 1000 ℃에서 운전되는 유동층 반응기의 에너지 비용(cost)을 크게 절감시킬 수 있다.
- [0039] 상기 CNT 제조장치는 열교환기가 반응기와 분리기 사이 또는 분리기와 CNT 회수기 사이에 연결될 수 있고, 반응기와 분리기 사이에 연결되는 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 특히 본 발명에서는 저온용 고분자 막의 운전가능영역인 50 ℃ 이하의 온도를 확보하기 위하여, 열교환기를 통해 40 내지 50 ℃로 냉각되어 배출된 CNT와 혼합가스는 이후 분리기를 통하여 분리되게 된다.
- [0041] 상기 반응기와 분리기 사이의 의미는 상기 반응기의 내부도 포함하고, 여과기도 열교환기와 함께 유동층 반응기의 신장부(expander part)에 배치될 수 있다.
- [0042] 상기 반응기에서 합성된 CNT가 반응기의 하부로 회수되도록 설계된 경우 상기 필터는 상부로 배출되는 혼합가스에 포함된 미분 제거 용도로 반응장치 내부에 설치될 수 있고, 또한 열교환기가 반응 장치 내부로 들어올 경우 사이클론과 같은 분리기 또한 반응 장치 내부에 배치될 수 있다.
- [0043] 상기 iii)의 성분가스는 상기 i) 반응기에서 생성된 부산물 가스일 수 있다.
- [0044] 상기 연속식 CNT 제조장치는 상기 반응기에 공급되는 반응가스의 양과 상기 가스 분리 유닛에서 제거되는 성분가스의 양을 조절하는 제어수단을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 제어수단은 상기 반응기에 공급되는 환원성 가스의 양과 상기 가스 분리 유닛을 통과하는 환원성 가스의 양을 조절하는 제어수단일 수 있다.
- [0046] 상기 제어수단은 상기 반응기에 공급되는 환원성 가스의 양과 상기 가스 분리 유닛을 통과하는 환원성 가스의 양이 일치되도록 조절하는 제어수단일 수 있다.

- [0047] 상기 연속식 CNT 제조장치는 상기 ii) 분리기와 상기 iii) 가스 분리 유닛 사이에 필터 또는 스크리버(scrubber) 타입의 CNT 선별 장치를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 CNT 선별 장치 중 필터는 분리기에 의해 분리된 혼합가스에 남아 있는 CNT 입자를 회수할 수 있고, 스크리버는 분리기에 의해 분리된 혼합가스에 존재하는 할로겐화물 등과 같은 유해물질을 제거할 수 있다. 이때 상기 CNT 선별 장치로는 정해진 최소 직경보다 큰, 특히 1 μm보다 큰 CNT 응집체만을 회수하는 것으로 특히 필터를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 연속식 CNT 제조장치는 구체적인 예로 CNT 생산량이 100 MT(Metric Ton)/year 이상인 것이 바람직한데, 이 경우 많은 양의 불활성 가스가 필요하고, 또한 카본원과 동일 또는 그 이상의 양으로 환원성 가스가 주입되어야 하므로, 생산비용이 절감되는 효과가 매우 크다.
- [0050] 상기 연속식 CNT 제조장치는 배출가스 연료탑 또는 소각로 등과 같은 폐가스 소각수단을 포함하지 않을 수 있다. 참고로, 도 1에서 배가스 처리는 선택적으로 분리된 수소를 경제성을 감안하여 추가 분리 과정을 통해 고순도 수소로 정제하는 처리를 의미할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며 그 자체를 연료 가스로서 사용할 수도 있다.
- [0051] 본 발명의 연속식 CNT 제조방법은 i) 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 가스가 포함된 반응가스와 촉매를 반응시켜 CNT를 생성하는 단계; ii) 생성된 CNT와 혼합가스를 분리하는 단계; iii) 분리된 혼합가스를 여과하여 환원성 가스의 일부 또는 전부를 제거하는 단계; 및 iv) 여과된 혼합가스를 상기 i) 단계로 재순환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 상기 iii)에서 제거되는 환원성 가스의 양은 상기 i)의 반응에서 생성된 양과 일치하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 카본원과 환원성 가스는 그 몰비가 1:0.5 내지 1:10인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:0.9 내지 1:6인 것이며, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:5인 것인데, 이 범위에서 카본나노튜브 생성 속도를 제어하여 비정질 카본 생성을 억제시켜 그래파이트 카본(graphitic carbon) 생성을 증가시키는 효과가 있다.
- [0054] 상기 i) CNT를 생성하는 단계에서 필요에 따라 물, 암모니아, NO, NO<sub>2</sub> 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 투입할 수 있다. 사용량은 이에 한정하는 것은 아니나, 전체 투입량 대비 3중량% 내외를 사용하면 충분하다.
- [0055] 상기 촉매는 구체적인 예로 촉매활성금속 전구체인 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>-4H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O 또는 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O 등을 증류수에 용해시킨 다음, 이를 Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는 콜로이드 실리카(colloidal silica) 등의 담체와 함께 초음파로 처리 혹은 습식 함침(wet impregnation)하여 제조된 것일 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 촉매는 물에 촉매활성금속 전구체가 원활하게 용해될 수 있도록 시트르산(citric acid), EDTA 등의 킬레이트 에이전트를 사용하여 졸겔법으로 제조된 것이거나, 물에 잘 용해되는 촉매활성금속 전구체를 공침(co-precipitation)시켜 제조된 것일 수 있다.
- [0057] 상기 iii)의 여과는 혼합가스를 선택적으로 분리할 수 있도록 가스 분리 유닛을 사용하여 실시될 수 있다. 상기 가스 분리 유닛으로는 상술한 바와 같은 고분자 막(polymer membrane)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 환원성 가스는 수소인 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 iii) 단계와 iv) 단계는 분리된 혼합가스 중 고분자 막을 사용하여 미반응 카본원, 일부 환원성 가스 및 불활성 가스(예를 들면, N<sub>2</sub> 및 기타 불활성 가스, 일부 H<sub>2</sub>, 미반응 카본원 등)를 분리하여 재순환배관을 통해 i) 단계로 재순환시키는 단계; 로 수행되는 것이 CNT 생산량 대비 에틸렌 투입량을 20 내지 30 %, 수소 투입량을

99 %, 질소 투입량을 98 % 절감되는 것을 감안할 때 가장 바람직하다.

[0060] 이때 하기 실시예 12 내지 16에서 규명된 바와 같이, 분리 효율상 반응에서 생성된 환원성 가스를 전부 분리할 수 없을 때, 잔류 H<sub>2</sub> 가스 중 추가로 선택적으로 필요한 양만큼 추가로 재순환배관을 통해 i) 단계로 재순환시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0061] 상기 연속식 CNT 제조방법은 상기 iv)의 여과된 혼합가스에 i)의 반응에서 소비된 양만큼의 카본원(carbon source)을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 연속식 CNT 제조방법은 폐가스를 소각하는 단계가 제외될 수 있는 이점을 갖는다.

[0063] 본 발명에 따르면, 제조된 카본나노튜브는 이에 한정하는 것은 아니나, 3 내지 100 nm의 평균외경을 갖는다.

**발명의 효과**

[0064] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 고속 공정이 가능하고, 생산성 및 카본원(carbon source)의 전환율이 뛰어나며, 카본원, 수소 및 질소 등 유입가스의 소모량이 감소하여 생산원가가 획기적으로 절감되고, 캐피티 대비 반응기 사이즈가 줄게 되어 에너지 소비량이 감소되며, 폐가스를 거의 발생시키지 않는 가스 분리 유닛을 갖는 카본나노튜브의 연속 제조장치 및 이를 이용한 연속 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0065] 도 1은 본 발명의 연속식 CNT 제조장치의 구체적인 일례를 도시한 공정도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0066] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 사상을 이에 한정하려는 것은 아니다. 또한 본 발명의 연속식 CNT 제조장치의 구체적인 일례를 도 1에 간략히 나타내었다. 상기 도 1에는 본 발명을 설명하기 위해 필요한 장치만을 묘사하였으며, 방법을 수행하기 위해 필요한 다른 자명한 장치, 예를 들면 펌프, 부가적인 밸브, 관 등은 도면에서 생략되었다.

[0067] [실시예]

[0068] 실시예 1

[0069] <CNT 촉매의 제조>

[0070] Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 37.039 g을 200 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 A와 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 32.30 g을 200 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 B를 준비하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(D50=76 micron, pore volume: 0.64cm<sup>3</sup>/g, surface area: 237 m<sup>2</sup>/g, Saint Gobain사 제품) 50 g이 담긴 플라스크 C에 상기 플라스크 A, B를 첨가시켜 60 분 이상 교반하여 촉매활성 금속 전구체를 충분히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시킨 후, 10 마이크론 여과기 페이퍼 또는 4X 글라스 여과기로 감압 여과하여 촉매활성 금속 전구체가 담지된 필터 케이크를 분리한 다음 증류수로 세척하여 회수하였다. 회수된 필터 케이크를 120 °C 오븐에서 24 시간 건조시켰다. 건조된 촉매를 600 °C에서 3 시간 소성시켜 CNT 촉매를 제조하였다.

[0071] <CNT 제조>

[0072] 상기 CNT 촉매 5 g을 도 1에서 보듯이, 직경 55 mm, 높이 1 m의 수직형 유동층 반응기의 상단에 연결된 촉매가스 공급기를 통해 상기 반응기 내부로 공급하여 반응기내에 촉매 5g 을 충전시킨 다음 반응가스 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1:1)를 상기 반응기의 하부에 연결된 반응가스 공급관을 통해 3000 ml/min의 속도로 상기 반응기에 주입하되 예열기를 거쳐 500 °C로 승온한 다음 공급하였으며, 800 °C에서 1 시간 동안 CNT를 합성하였다.

[0073] 상기 반응은 연속 반응으로 사이클론을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 불활성 가스 N<sub>2</sub>, 초기 주입된 환원성 가스 H<sub>2</sub>, 반응 부산물로 생성된 H<sub>2</sub>) 내 배출되는 수소 가스 중 50 %를 2개 병렬 연결된 고분자 막(48mm diameter, 27 inch length, 중공 타입 폴리카보네이트 막, IGS사 제품)에서 선택적으로 분리하

여 유량조절밸브를 통하여 재순환배관을 거쳐 반응가스 공급관으로 순환시켜 CNT를 제조하였다.

[0074] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 950 %의 수율((수집된 CNT 중량-투입된 촉매 중량)/투입된 촉매 중량 X 100)을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0075] 실시예 2

[0076] 상기 실시예 1에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:2:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 35 %를 고분자 막에서 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0077] 상기 반응은 부산물로 생성된  $H_2$ 만을 선택적으로 제거하고, 나머지  $H_2$ ,  $N_2$  및 4.8 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.

[0078] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 1020 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0079] 실시예 3

[0080] 상기 실시예 1에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:3:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 29 %를 고분자 막에서 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0081] 상기 반응은 부산물로 생성된  $H_2$ 만을 선택적으로 제거하고, 나머지  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.6 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.

[0082] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 780 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0083] 실시예 4

[0084] 상기 실시예 1에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:4:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 24 %를 고분자 막에서 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0085] 상기 반응은 부산물로 생성된  $H_2$ 만을 선택적으로 제거하고, 나머지  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.3 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 83 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.

[0086] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 630 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0087] 실시예 5

[0088] 상기 실시예 1에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:5:1$ 로 변경하고, 상기 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수

소 가스 중 20 %를 고분자 막에서 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0089] 상기 반응은 부산물로 생성된 H<sub>2</sub>만을 선택적으로 제거하고, 나머지 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 3.2 %의 미반응 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 80 %에 해당하는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 공급없이 반응을 진행하여 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 사용량을 최소화하였다.

[0090] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 580 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0091] 실시예 6

[0092] 상기 실시예 1에서 제조된 CNT 촉매 3 g을 직경 55 mm, 높이 60 cm의 회전 드럼 반응기에 연결된 양면이 10 마이크로 메쉬로 제조된 실린더 형태의 15 cm 반응 모듈에 충전한 후 상기 반응기 내부로 공급하고, 반응가스 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:2:1)를 반응가스 공급관을 통해 1500 ml/min의 속도로 예열기를 통해 500 °C로 예열한 다음 상기 반응기에 주입하였으며, 상기 반응기를 30 도의 각도를 준 후 30 rpm의 속도로 회전시키며 800 °C에서 1시간 동안 반응을 진행시켜 CNT를 합성하였다.

[0093] 상기 반응은 연속반응으로 사이클론을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 불활성 가스 N<sub>2</sub>, 초기 주입된 환원성 가스 H<sub>2</sub>, 반응 부산물로 생성된 H<sub>2</sub>) 내 배출되는 수소 가스 중 36 %를 폴리스티렌으로 제조된 중공 타입의 모듈인 고분자 막에서 선택적으로 분리하여 유량분배 조절기를 거쳐 재순환배관을 통해 반응가스 주입라인으로 재순환시켜 CNT를 제조하였다.

[0094] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 870 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0095] 실시예 7

[0096] 상기 실시예 6에서 반응가스의 조성을 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:3:1로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 29 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0097] 상기 반응은 부산물로 생성된 H<sub>2</sub>만을 선택적으로 제거하고 나머지 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 4.2 %의 미반응 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 공급없이 반응을 진행하여 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 사용량을 최소화하였다.

[0098] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 700 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0099] 실시예 8

[0100] <CNT 촉매의 제조>

[0101] Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 37.039 g을 300 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 A와 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 32.30 g을 300 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 B를 준비하여 이들을 MgO(particle size: 44~106 micron, Aldrich사 제조) 50 g에 첨가시켜, 60 분 이상 교반하며 충분히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시킨 후, 10 마이크로 여과기 페이퍼를 이용하여 감압 여과하여 필터케이크를 분리한 다음, 이를 증류수로 세척하여 회수하였다. 회수된 필터 케이크를 120 °C 오븐에서 24 시간 건조시켰다. 건조된 촉매를 600 °C에서 3 시간 소성시켜 CNT 촉매를 제조하였다.

[0102] <CNT 제조>

[0103] 상기 CNT 촉매 5 g을 직경 55 mm, 높이 1 m의 수직형 유동층 반응기의 상단에 연결된 촉매가스 공급기를 통해 상기 반응기 내부로 공급하고, 반응가스 ( $C_2H_4:H_2:N_2=1:2:1$ )를 상기 반응기의 하부에 연결된 반응가스 공급관에 서 공급된 반응가스를 예열기에서 500 °C로 예열시킨 다음 예열된 반응가스 공급관을 통해 3000 ml/min의 속도로 상기 반응기에 주입하였으며, 800 °C에서 1 시간 동안 CNT를 합성하였다.

[0104] 상기 반응은 연속 반응으로 사이클론을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원  $C_2H_4$ , 불활성 가스  $N_2$ , 초기 주입된 환원성 가스  $H_2$ , 반응 부산물로 생성된  $H_2$ ) 내 수소 가스 중 34 %를 폴리이미드로 제조된 중공 타입의 모듈로된 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하고 유량조절 밸브를 통해 재순환배관을 거쳐 반응가스 공급관으로 순환시켜 CNT를 제조하였다.

[0105] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 1060 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0106] 따라서, 본 발명은 초기 투입된 반응가스 성분 중  $H_2$ 와  $N_2$ 의 추가 공급 없이 에틸렌 부족분만을 보충하여 CNT를 연속적으로 생산하는 공정을 실현하였다.

[0107] 실시예 9

[0108] 상기 실시예 8에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:3:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 중 수소 가스 중 29 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0109] 상기 반응은 부산물로 생성된  $H_2$ 만을 선택적으로 제거하고, 나머지  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.8 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 투입량의 84 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.

[0110] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 810 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0111] 실시예 10

[0112] 상기 실시예 8에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:4:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 24 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0113] 상기 반응은 부산물로 생성된  $H_2$ 만을 선택적으로 제거하고 나머지  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.6 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 투입량의 81 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.

[0114] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 670 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0115] 실시예 11

[0116] 상기 실시예 8에서 제조된 CNT 촉매 3 g을 직경 55 mm, 높이 60 cm의 회전 드럼 반응기에 연결된 양면이 10 마이크론 메쉬로 제조된 실린더 형태의 15 cm 반응 모듈(module)을 통해 반응기 내부로 공급하고, 반응가스

(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:2:1)를 반응가스 공급관을 통해 1500 ml/min의 속도로 상기 반응기에 주입하였으며, 상기 반응기를 30 도의 각도를 준 후 30 rpm의 속도로 회전시키며 800 °C에서 1 시간 동안 반응을 진행시켜 CNT를 합성하였다.

[0117] 상기 반응은 연속반응으로 사이클론을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 불활성 가스 N<sub>2</sub>, 초기 주입된 환원성 가스 H<sub>2</sub>, 반응 부산물로 생성된 H<sub>2</sub>) 내 배출되는 수소 가스 중 36 %를 2개 병렬 연결된 고분자 막(48mm diameter, 27 inch length, 중공 타입 폴리카보네이트 막, IGS사 제품)를 사용하여 선택적으로 반응가스 공급관으로 재순환시켜 CNT를 제조하였다.

[0118] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 860 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0119] 실시예 12

[0120] 상기 실시예 11에서 반응가스의 조성을 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:3:1로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 32 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0121] 상기 반응은 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 2.9 %의 미반응 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시킴과 동시에 3%의 H<sub>2</sub>을 선택적으로 반응가스 공급관로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 88 %에 해당하는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 공급없이 반응을 진행하여 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 사용량을 최소화하였다.

[0122] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 690 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0123] 실시예 13

[0124] 상기 실시예 11에서 반응가스의 조성을 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:4:1로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 27 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.

[0125] 상기 반응은 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 3.3 %의 미반응 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시킴과 동시에 3%의 H<sub>2</sub>을 선택적으로 반응가스 공급관로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 83 %에 해당하는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 공급없이 반응을 진행하여 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 사용량을 최소화하였다.

[0126] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 570 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

[0127] 실시예 14

[0128] <CNT 촉매의 제조>

[0129] Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 54.25 g을 200 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 A와 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 32.20 g을 200 ml 수용액에 용해시킨 플라스크 B를 준비하여, 이들을 SiO<sub>2</sub>(D50=55 micron, surface area: 550 m<sup>2</sup>/g, Merk 9385) 5 g에 첨가시켜 60분 이상 교반하며 촉매 활성 금속 전구체를 충분히 SiO<sub>2</sub>에 담지시킨 후, 10 마이크론 여과기 페이퍼를 이용하여 감압 여과하여 필터 케이크를 분리한 다음 증류수로 세척하여 회수하였다. 회수된 필터 케이크를 120 °C 오븐에서 24 시간 건조시켰다. 건조된 촉매를 600 °C에서 3 시간 소성시켜 CNT 촉매를 제조하였다.

- [0130] <CNT 제조>
- [0131] 상기 CNT 촉매 5 g을 직경 55 mm, 높이 1 m의 수직형 유동층 반응기의 상단에 연결된 촉매가스 공급관을 통해 상기 반응기 내부로 초기에 일정량 공급한 다음 연속적으로 주입하고, 반응가스( $C_2H_4:H_2:N_2=1:2:1$ )를 반응가스 공급관로부터 예열기를 거쳐 500 °C로 예열된 반응가스를 공급관을 통해 상기 반응기의 하부로부터 3000 ml/min의 속도로 상기 반응기에 주입하였으며, 800 °C에서 1 시간 동안 CNT를 합성하였다.
- [0132] 상기 반응은 연속 반응으로 사이클론을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원  $C_2H_4$ , 불활성 가스  $N_2$ , 초기 주입된 환원성 가스  $H_2$ , 반응 부산물로 생성된  $H_2$ ) 내 배출되는 수소 가스 중 31 %를 포함하는 여과된 혼합가스(미반응 카본원  $C_2H_4$ ,  $N_2$  및  $H_2$ )를 고분자 막(48mm diameter, 27 inch length, 중공 타입 폴리카보네이트 막, IGS사 제품)을 거쳐 재순환배관을 통해 순환시킴과 동시에 추가로 2%의 수소를 선택적으로 분리하여 재순환배관을 통해 반응가스 공급관으로 순환시켜 CNT를 제조하였다.
- [0133] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 930 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.
- [0134]  $H_2$  선택적 분리 후 재순환배관에서 GC(Gas Chromatography)에 의한 분석결과 초기 투입된 반응가스 성분 중  $H_2$  와  $N_2$ 의 추가 공급 없이 에틸렌 부족분만을 추가 공급하는 것만으로 안정적인 운전이 가능하여 CNT를 연속적으로 생산할 수 있었다.
- [0135] 실시예 15
- [0136] 상기 실시예 14에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:3:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 24 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 20과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.
- [0137] 상기 반응은  $H_2$ ,  $N_2$  및 4.8 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시킴과 동시에 3%의  $H_2$ 을 선택적으로 반응가스 공급관로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 80 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.
- [0138] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 790 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.
- [0139] 실시예 16
- [0140] 상기 실시예 14에서 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:4:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 혼합 가스 내 수소 가스 중 21 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.
- [0141] 상기 반응은  $H_2$ ,  $N_2$  및 4.2 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시킴과 동시에 2%의  $H_2$ 을 선택적으로 반응가스 공급관로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 78 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.
- [0142] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 600 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.

- [0143] 실시예 17
- [0144] 상기 실시예 14에서 제조된 CNT 촉매 3 g을 직경 55 mm, 높이 60 cm의 회전 드럼 반응기에 연결된 양면이 10 마이크론 메쉬로 제조된 실린더 형태의 15 cm 반응 모듈 을 통해 상기 반응기 내부로 공급하고, 반응가스( $C_2H_4:H_2:N_2=1:2:1$ )를 500 °C로 예열한 후 반응가스 공급관을 통해 1500 ml/min의 속도로 상기 반응기에 주입하였으며, 상기 반응기를 30 도의 각도를 준 후 30 rpm의 속도로 회전시키며 800 °C에서 1 시간 동안 반응을 진행시켜 CNT를 합성하였다.
- [0145] 상기 반응은 연속반응으로 사이클론(cyclone)을 통해 CNT 생성물과 분리된 혼합가스(미반응 카본원  $C_2H_4$ , 불활성 가스  $N_2$ , 초기 주입된 환원성 가스  $H_2$ , 반응 부산물로 생성된  $H_2$ ) 내 배출되는 수소 가스 중 35 %를 포함하는 여과된 혼합가스(미반응 카본원  $C_2H_4$ ,  $N_2$  및  $H_2$ )를 고분자 막으로서 중공 타입의 폴리설펜을 통해 재순환배관을 거쳐 반응가스 공급관까지 재순환시켜 CNT를 제조하였다.
- [0146] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 860 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.
- [0147] 실시예 18
- [0148] 상기 실시예 17에 상기 실시예 14에서 제조된 촉매를 사용하고, 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:3:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 합성 가스 내 수소 가스 중 29 %를 고분자 막(48mm diameter, 27 inch length, 중공 타입 폴리카보네이트 막, IGS사 제품)을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 17과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.
- [0149] 상기 반응은  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.6 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.
- [0150] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 680 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.
- [0151] 실시예 19
- [0152] 상기 실시예 17에 상기 실시예 14에서 제조된 촉매를 사용하고, 반응가스의 조성을  $C_2H_4:H_2:N_2=1:4:1$ 로 변경하고, 반응기에서 배출되는 합성 가스 내 수소 가스 중 24 %를 고분자 막을 사용하여 선택적으로 분리하여 배출시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 17과 동일한 방법으로 CNT를 제조하였다.
- [0153] 상기 반응은  $H_2$ ,  $N_2$  및 3.5 %의 미반응  $C_2H_4$ 로 이루어진 혼합가스를 반응가스 공급관으로 재순환시켜 안정적인 운전이 가능하였다. 또한, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는  $C_2H_4$ 만을 부가하여 연속 운전을 실시하므로써, 추가적인  $H_2$ ,  $N_2$  공급없이 반응을 진행하여  $H_2$ ,  $N_2$  사용량을 최소화하였다.
- [0154] 상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 550 %의 수율을 나타내었으며, 이때 얻어진 CNT의 평균 외경은 25 nm 이었다.
- [0155] 상기 실시예 1 내지 19에서 탄소원의 전환율은 98 % 이상이었다.
- [0156] 실시예 20
- [0157] 추가로, 상기 실시예 1과 같은 방식으로 제조된 Co 15 중량%와 Mo 5 중량%가 담지된  $Al_2O_3$  금속담지촉매 25 g을 반응기에 충전하고 반응가스로 에틸렌을 시간당 28.2 gmol, 질소를 시간당 28.2 gmol, 수소를 시간당 84.7 gmol의 유량으로 각각 반응기에 500 °C로 예열하여 가스 분배기를 통해 주입하여 800 °C로 조정 후 목적하는 CNT가

합성되도록 조작하였다.

[0158] 그 결과 반응기에서는 시간당 0.502 kg의 CNT가 생성되었으며, 상기 반응기의 출구부분에서는 반응에 의하여 반응가스 중에서 에틸렌이 소모되고 부산물로 수소가 발생함으로 인하여 혼합가스의 조성이 바뀌어 에틸렌은 시간당 7.3 gmol, 질소는 시간당 28.2 gmol, 수소는 시간당 126.5 gmol의 유량으로 각각 상기 반응기로부터 배출되었다.

[0159] 그런 다음 저온용 고분자 막의 운전가능영역인 50 ℃ 이하의 온도를 확보하기 위하여, 열교환기를 통해 40 내지 50 ℃로 냉각되어 배출된 CNT와 혼합가스는 사이클론을 통해 분리되고, 분리된 혼합가스는 상기 반응기에서 부산물로 발생한 양만큼의 수소만을 중공 타입의 단일 고분자 막(48mm 직경, 27인치 길이, 중공 타입 폴리카보네이트 막, IGS사 제품)에서 선택적으로 분리하고 재순환배관을 통해 상기 반응기 공급관으로 순환시킴으로서 이후 상기 반응기에 공급되는 에틸렌 가스의 양이 시간당 21 gmol로 획기적으로 감소하였다.

[0160] 한편, 상기 반응기 입구로 재순환되는 혼합가스는 에틸렌은 시간당 7.2 gmol, 질소는 시간당 27.4 gmol, 수소는 시간당 84.7 gmol인 것으로 측정되었다. 이는 기존의 배기가스 전량을 소각 처리한 경우에 비하여 반응가스의 원천 공급량이 에틸렌 26 %, 질소 98 %, 수소 99 %의 비율로 대폭 감소하여 목적하는 CNT 제조비용을 현저히 줄일 수 있었다.

[0161] 하기 표 1은 상기 반응기로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타내고, 표 2는 상기 고분자 막으로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타낸다.

표 1

[0162]

반응기 출구 가스		
반응기 배출가스 량		3.63 Nm <sup>3</sup> /h
공급가스 내 함량 (%)	H <sub>2</sub>	78.1
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.5
	N <sub>2</sub>	17.4

표 2

[0163]

가스 분리 유닛(고분자 막) 출구 가스		
생성 가스 내 각 함량(%)	H <sub>2</sub>	> 98.6 % (수소 회수율 33.04 %)
	미반응 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	~ 0.2 %
	잔류 N <sub>2</sub>	~ 1.2 %
분리 unit을 통해 선택적으로 분리되는 product gas 유량		0.96 Nm <sup>3</sup> /h

[0164] 실시예 21

[0165] 상기 실시예 20에서 반응가스로 에틸렌을 시간당 26.2 gmol, 질소를 시간당 26.2 gmol, 수소를 시간당 104.7 gmol의 유량으로 각각 반응기에 500 ℃로 예열하여 공급하고, 고분자 막으로서 중공 타입의 단일 폴리스티렌을 사용한 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 공정을 반복하였다.

[0166] 그 결과, 상기 반응기로부터 배출된 가스 조성은 에틸렌 시간당 5.2 gmol, 질소 시간당 26.2 gmol, 수소 시간당 146.6 gmol의 유량으로 각각 배출된 것을 확인하였으며, 또한 상기 반응기 입구로 재순환된 혼합가스의 조성은 에틸렌 시간당 5.1 gmol, 질소 시간당 25.4 gmol, 수소 시간당 104.7 gmol의 유량인 것으로 측정되었다.

[0167] 이는 기존의 배기가스 전량을 소각 처리한 경우에 비하여 반응가스의 원천 공급량이 에틸렌 20 %, 질소 98 %, 수소 99 %의 비율로 대폭 감소한 것으로, 결과적으로 목적하는 CNT 제조비용을 현저히 줄일 수 있음을 확인하였다.

[0168] 하기 표 3은 상기 반응기로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타내고, 표 4는 상기 고분자 막으로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타낸다.

표 3

반응기 출구 가스		
반응기 배출가스 량		3.99 Nm <sup>3</sup> /h
공급가스 내 함량 (%)	H <sub>2</sub>	82.4
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.94
	N <sub>2</sub>	14.7

표 4

가스 분리 유닛(고분자 막) 출구 가스		
생성 가스 내 각 함량(%)	H <sub>2</sub>	> 98.6 % (수소 회수율 28.6 %)
	미반응 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	~ 0.2 %
	잔류 N <sub>2</sub>	~ 1.2 %
분리 unit을 통해 선택적으로 분리되는 product gas 유량		0.96 Nm <sup>3</sup> /h

[0171] 실시예 22

[0172] 상기 실시예 20에서 반응가스로 에틸렌을 시간당 27.5 gmol, 질소를 시간당 27.5 gmol, 수소를 시간당 137.6 gmol의 유량으로 각각 반응기에 500 °C로 예열하여 공급하고, 고분자 막으로는 중공 타입의 단일 폴리이미드로 대체한 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 실험을 반복하였다.

[0173] 그 결과, 반응기로부터 배출되는 가스의 조성으로는 에틸렌 시간당 6.6 gmol, 질소 시간당 27.5 gmol, 수소 시간당 179.4 gmol의 유량인 것으로 확인되었으며, 또한 상기 반응기 입구로 재순환되는 혼합가스의 조성은 에틸렌 시간당 6.5 gmol, 질소 시간당 26.7 gmol, 수소 시간당 137.6 gmol의 유량인 것으로 측정되었다.

[0174] 이는 기존의 배기가스 전량을 소각 처리한 경우에 비하여 반응가스의 원천 공급량이 에틸렌 24 %, 질소 98 %, 수소 99 %의 비율로 대폭 감소하는 것으로, 결과적으로 목적하는 CNT 제조비용을 현저히 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0175] 하기 표 5는 상기 반응기로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타내고, 하기 표 6은 상기 고분자막으로부터 배출되는 혼합가스의 유량과 조성을 나타낸다.

표 5

반응기 출구 가스		
반응기 배출가스 량		4.78 Nm <sup>3</sup> /h
공급가스 내 함량 (%)	H <sub>2</sub>	84.02
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.1
	N <sub>2</sub>	12.9

표 6

가스 분리 유닛(고분자 막) 출구 가스		
생성 가스 내 각 함량(%)	H <sub>2</sub>	> 98.6 % (수소 회수율 23.3 %)
	미반응 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	~ 0.2 %
	잔류 N <sub>2</sub>	~ 1.2 %
분리 unit을 통해 선택적으로 분리되는 product gas 유량		0.96 Nm <sup>3</sup> /h

[0177]

[0178]

비교예 1

[0179]

상기 실시예 2에서 사이클론에 의하여 분리된 혼합가스를 고분자 막, 분배기 등을 통과시키지 않고 100 % 재순환시키고, 반응가스 공급관에 초기 주입량의 85 %에 해당하는 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)만을 부가한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0180]

본 반응에서 연속운전을 시도하였으나, 에틸렌 1 몰당 반응 부산물로 생성되는 2 몰의 수소(H<sub>2</sub>)가 반응기에 지속적으로 축적되어 반응기내 압력을 상승시키고 원활한 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 주입을 어렵게 하여 20 분 이내에 안정적인 운전이 불가능하게 되었다.

[0181]

비교예 2

[0182]

상기 실시예 2에서 고분자 막 및 재순환배관을 모두 생략하고, 동일한 조성 및 함량의 반응가스를 계속 반응기에 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0183]

본 반응은 상기 실시예 2에 비하여 에틸렌 소비량이 3~7 배, 질소 소비량이 80~100 배, 수소 소비량이 100 배 이상 증가하여 CNT 제조비용이 현저히 높았다.

[0184]

상기 1 시간 반응 후 CNT 회수기에서 수집된 CNT는 촉매 투입량 대비 840 %의 수율을 나타내었고, 전환율은 80 %이었으며, 얻어진 CNT의 평균 외경은 30 nm 이었다.

[0185]

[시험예]

[0186]

상기 실시예 1 내지 19의 반응조건, 카본원의 전환율 및 CNT 수율을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 7,8에 나타내었다.

[0187]

\*카본원의 전환율(%): 반응기로의 에틸렌 가스 투입량과 반응기 출구에서의 에틸렌 가스 배출량을 가스크로마토그래피를 사용하여 측정하고 다음 식에 따라 전환율을 계산하였다.

수학식 1

[0188]

$$\text{카본원전환율}(\%) = (\text{반응기투입에틸렌가스유량}(gmoll/hr) - \text{반응기배출에틸렌유량}(gmoll/hr)) \times 100 / \text{반응기투입에틸렌유량}(gmoll/hr)$$

[0189]

\*가스 분리효율(%): 막 전단과 후단의 조성을 가스 크로마토그래피를 사용하여 하기 식에 의거하여 분리 효율을 계산하였다.

수학식 2

[0190]

$$\text{가스분리효율}(\%) = \text{고분자막에의해과제거된가스유량}(gmoll/hr) \times 100 / \text{고분자막유입가스유량}(gmoll/hr)$$

[0191] \*CNT 수율(%): 정밀 전자저울을 사용하여 반응 후 회수된 CNT 량의 중량에서 촉매 중량을 차감하여 측정된 다음 하기 식에 의거하여 촉매 수율을 계산하였다.

수학식 3

[0192] 
$$\text{촉매수율(\%)} = (\text{회수된 탄소 생성물의 총 중량(g)} - \text{촉매 질량(g)}) \times 100 / \text{촉매 질량(g)}$$

표 7

[0193]

실시예	반응기 타입	촉매	촉매 사용량	가스 공급 조성			공급속도 (ml/min)	H <sub>2</sub> 가스 분리효율(%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 전환율(%)	CNT 수율(%)
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	FBR	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5g	1	1	1	3000	20	90	950
2			5g	1	2	1	3000	33	98.7	1020
3			5g	1	3	1	3000	28	98.4	780
4			5g	1	4	1	3000	24	98	630
5			5g	1	5	1	3000	20	98.2	580
6	Rotary klin type	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3g	1	2	1	1500	35	98.5	870
7			3g	1	3	1	1500	29	98.2	700
8	FBR	CoMo/MgO	5g	1	2	1	3000	34	98	1060
9			5g	1	3	1	3000	29	99	810
10			5g	1	4	1	3000	24	98.5	670
11	Rotary klin type	CoMo/MgO	3g	1	2	1	1500	36	99.2	860
12			3g	1	3	1	1500	29	99	690
13			3g	1	4	1	1500	24	98	570
14	FBR	FeMo/SiO <sub>2</sub>	5g	1	2	1	3000	31	98.4	930
15			5g	1	3	1	3000	24	98.3	790
16			5g	1	4	1	3000	21	98	600
17	Rotary klin type	FeMo/SiO <sub>2</sub>	3g	1	2	1	1500	35	99	860
18			3g	1	3	1	1500	29	99.2	680
19			3g	1	4	1	1500	24	98.5	550

표 8

[0194]

비교예	반응기 타입	촉매	촉매 사용량	가스 공급 조성			공급속도 (ml/min)	H <sub>2</sub> 가스 분리효율(%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 전환율(%)	CNT 수율(%)
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	FBR	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5g	1	2	1	3000	가스 분리 NA	-	-
2			5g	1	2	1	3000	가스 분리 NA	80	840

[0195] 상기 각 실시예와 표 7,8에 나타난 바와 같이, 본 발명의 CNT 제조장치 및 제조방법(실시예 1 내지 19)은 종래의 CNT 제조장치 및 제조방법(비교예 1 및 2)에 비하여 카본원(carbon source)의 전환율이 현저히 뛰어나고, CNT 수율이 월등히 높아 제조원가가 획기적으로 절감되며, 폐가스를 발생시키지 않아 친환경적임을 확인할 수 있었다.

[0196] 나아가, 중공 타입의 단일 고분자 막을 사용한 실시예 20 내지 22 또한 고분자 막 자체의 분리 효율이 높은 경우에는 단일 막을 사용하여도 압력 및 공급량 제어를 통해 효과적인 분리가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

