

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0022756 (43) 공개일자 2012년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 2/76 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01) B01J 29/64 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7023390 (22) 출원일자(국제) 2010년03월29일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년10월05일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/054092 (87) 국제공개번호 WO 2010/115747 국제공개일자 2010년10월14일 (30) 우선권주장 09157396.4 2009년04월06일 유럽특허청(EPO)(EP)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜 (72) 발명자 코엘료 트소우, 요아나 독일 69120 하이델베르그 라텐부르거스트라쎄 61 판첸코, 알렉산더 독일 67063 루트빅샤펜 에웬바흐스트라쎄 45 (뒷면에 계속) (74) 대리인 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **수소를 전기화학적으로 제거하고 그 수소를 전기화학적으로 물로 전환시키면서 천연 가스를 방향족화합물로 전환시키는 방법**

(57) 요약

본 발명은

- a) 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 지방족 탄화수소를 포함하는 공급물 스트림(E)을 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 반응시켜 방향족 탄화수소 및 수소를 포함하는 생성물 스트림(P)을 수득하고,
 - b) 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 상기 막의 각 면 상에 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 집합체를 이용하여 상기 생성물 스트림(P)으로부터, 반응 동안 형성된 수소의 적어도 일부를 전기화학적으로 제거하는 단계를 포함하며,
- 여기서, 수소의 적어도 일부는 막의 보유층 애노드 촉매 위에서 양성자로 산화되고, 상기 양성자는 상기 막을 통과한 후, 산소와 반응하여 캐소드 촉매 위에서 투과층에서 물을 형성하며, 상기 산소는 상기 막의 투과층과 접촉하는 산소-포함 스트림(O)으로부터 유래되는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소를 방향족 탄화수소로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

벤딩크, 안느바르트, 엠베르트

독일 68161 만하임 9 오 7

아렌스, 세바스티안

독일 67059 루트빅샤펜 프란켄탈러 스트라쎄 134

하이데만, 토마스

독일 68519 비에른하임 알테 스타트게르트네라이
21

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 지방족 탄화수소를 포함하는 공급물 스트림(E)을 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 반응시켜 방향족 탄화수소 및 수소를 포함하는 생성물 스트림(P)을 수득하고,
- b) 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 상기 막의 각 면 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 접합체를 이용하여 상기 생성물 스트림(P)으로부터, 반응에서 형성된 수소의 적어도 일부를 전기화학적으로 제거하는 단계를 포함하며,

여기서, 수소의 적어도 일부는 막의 보유측(retentate side) 상의 애노드 촉매 위에서 양성자로 산화되고, 상기 양성자는 막의 투과측(permeate side)을 통과 후, 산소와 반응하여 캐소드 촉매 위에서 물을 형성하며, 상기 산소는 상기 막의 투과측과 접촉하는 산소-포함 스트림(O)으로부터 유래되는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소를 방향족 탄화수소로 전환시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 형성된 방향족 탄화수소가 단계 a)와 b) 사이에서 생성물 스트림(P)으로부터 분리되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 형성된 방향족 탄화수소가 단계 b) 후에 생성물 스트림(P)으로부터 분리되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물 스트림(P)이, 방향족 탄화수소 및 형성된 수소의 적어도 일부를 제거한 후 공정으로 재순환되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)가 20 내지 1200℃의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산소-포함 스트림(O)이 15 mol% 이상의 산소를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 공기가 산소-포함 스트림(O)으로서 사용되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)가 0.5 내지 10 bar의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 보유측 및 투과측에 동일한 압력이 우세한 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 막 및 세라믹 막으로 이루어진 군에서 선택된 막이 선택적 양성자-전도성 막으로서 사용되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 기체 확산 전극이 전극들로서 사용되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 스트림(E)이 50 mol% 이상의 메탄을 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 스트림(E)이 천연 가스로부터 유래되는 방법.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 반응에서 형성된 수소의 적어도 일부가 막-전극 집합체에 의해 전기화학적으로 분리되고, 그 수소가 산소와 반응하여 물을 형성하여 전력을 생성하는, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소를 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 방향족 탄화수소로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 크실렌 및 나프탈렌과 같은 방향족 탄화수소는 화학 산업에서 중요한 중간체로서, 그 수요가 계속 증가하고 있다. 일반적으로, 이들은 나프타의 접촉 개질에 의해 수득되며, 나프타는 석유로부터 수득된다. 최근의 연구들은 전 세계 석유 매장량이 천연 가스 매장량보다 더 제한적임을 나타냈다. 그러므로, 천연 가스로부터 수득될 수 있는 출발 물질로부터 방향족 탄화수소를 제조하는 것이 이제 경제적으로 유익한 대안이다. 천연 가스의 주성분은 보통 메탄이다.

[0003] 지방족화합물로부터 방향족화합물을 수득하기 위한 하나의 가능한 반응 경로는 비산화성 탈수소방향족화(DHAM)이다. 이 경우 반응은 비산화성 조건 하에, 특히 산소를 배제하여 수행된다. DHAM에서, 지방족화합물을 탈수소 및 고리화하여 상응하는 방향족화합물을 형성하는 것은 수소의 유리와 함께 일어난다. 메탄 6 mol로부터 벤젠 1 mol 및 수소 9 mol이 형성된다.

[0004] 열역학적 연구는 상기 반응이 평형의 위치에 의해 제한됨을 나타낸다[D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997)]. 성분 메탄, 벤젠, 나프탈렌 및 수소에 대한 계산은 메탄을 벤젠 (및 나프탈렌)으로 등온 전환시키기 위한 평형 전환은 압력이 증가되고 온도가 감소됨에 따라 감소함을 나타내며; 예를 들어, 1 bar 및 750°C에서의 평형 전환율은 약 17%이다.

[0005] 반응에서 효율적으로 반응하지 않는 메탄을 사용하기 위해, 즉 이를 DHAM에 재사용하기 위해, 반응 생성 혼합물 중에 포함된 H₂의 대부분이 제거되어야 하며, 그렇지 않으면 반응 평형이 H₂에 의해 메탄의 방향으로 바람직하지 못하게 이동하고, 따라서 방향족 탄화수소의 수율이 낮아지기 때문이다.

[0006] 생성 기체로부터 H₂ 및 방향족 탄화수소를 분리하고, 수소를 제거한 후 그리고 추가의 반응 단계에서 방향족 탄화수소를 사전 제거하지 않고서, 나머지 생성 기체를 반응 영역 또는 생성 기체의 새로워진 반응에 재순환시키는, 탄화수소, 특히 천연 가스의 DHAM 방법이 US 7,019,184 B2에 기재되어 있다. H₂를 분리해내기 위한 방법으로서, 수소-선택성 막 및 압력 변동 흡착이 언급되어 있다. 분리된 수소는 예를 들어 연소실 또는 연료 전지에서, 에너지 생성에 사용될 수 있다.

[0007] 선택적 수소-투과성 막을 이용하여 수소를 제거함에 있어서, 수소는 H₂ 분자로서 막을 통해 이동한다. 확산 속도는 막의 보유측(retentate side)과 투과측(permeate side) 사이의 수소의 분압차에 의존한다. 이는 원칙적으로 세 가지 상이한 방법에 의해 영향을 받을 수 있다: 1) 공급 기체의 압축(그 결과로 분압이 증가됨), 2) 투과측에서의 진공의 생성, 또는 3) 투과측에 일소 기체의 사용(이는 수소 분압을 감소시킴). 이들 방법은 수소로부터 일소 기체의 분리를 기계적으로 요구하거나(선택 1) 또는 2)) 필요로 한다. 뿐만 아니라, 기체 혼합물의 압축과 팽창을 위해 적절한 장치가 있어야 한다. 반응속도론적 이유로 인해, 수소의 일정 분량은 항상 보유물(retentate)에 남아 있다. 예를 들어, 수소-투과성 중합체 막에 의해 수득된 H₂/CH₄ 혼합물의 투과물은 통상적으로 H₂ 10개 분자 당 CH₄ 1개 분자를 포함한다. 약 200°C보다 높은 온도에서 선택적으로 수소-투과성이 되고, 400°C 내지 500°C에서 그의 최적 분리 성능에 도달하는 Pd 막의 경우, 그 투과물은 통상적으로 H₂ 200개 분자 당 CH₄ 1개 분자를 포함한다.

[0008] 압력 변동 흡착에서는, 제1 단계에서 흡착제가 수소-포화 스트림과 함께 순환적으로 공급되며, 수소 외의 모든 성분은 흡착에 의해 보유된다. 제2 단계에서, 이들 성분은 감압을 이용하여 다시 탈착된다. 이는 흡착제가 사

용되어야 하고, 수소 함량이 40%를 초과할 수 있는 수소-포함 페스트림이 형성되는, 기술적으로 매우 복잡한 공정이다(문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas Separation-Applications", D.B. Strooky, Elah Strategies, page 6, Chesterfield, Missouri, USA, 2005 Wiley-VCH Verlag, Weinheim] 참조).

- [0009] 압력 변동 흡착 및 선택적 수소-투과성 막의 사용과는 별도로, "콜드 박스(cold box)"를 사용하는 것이 기체 혼합물로부터 수소를 분리하는 통상적인 방법이다.
- [0010] 콜드 박스에 의한 수소의 제거에서, 상기 기체 혼합물은 30 내지 50 bar의 압력 하에 -150°C 내지 -190°C 범위의 온도로 냉각된다. 이렇게 낮은 온도의 생성에는 비용이 많이 든다. 이러한 방식으로 수소를 함유하지 않는 혼합물이 반응에 재사용되어야 할 경우, 이는 적절한 반응 온도, 예를 들어 탈수소방향족화의 경우 600 내지 1000°C 로 재가열되어야 한다.
- [0011] 수소 및 메탄의 혼합물로부터 수소의 분리는 이베(B. Ibeh) 등의 문헌(International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), pages 908-914)에 기재되어 있다. 위 저자들의 출발점은 천연 가스 수송을 위한 기존 수송망을 통하여 수소가 수송되고 이 둘의 연합 이송 후 천연 가스로부터 수소가 다시 분리되는데 대한, 천연 가스의 운반 기체로서의 적합성을 검토하는 것이었다. 이베 등은 수소/메탄 혼합물로부터 수소를 분리하기 위하여 단일 양성자-교환 막 및 Pt 또는 Pt/Ru 애노드 전기촉매를 갖는 연료 전지를 사용하였다. 연료 전지에는 대기압 및 20 내지 70°C 범위의 온도에서 수소/메탄 혼합물이 공급되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 선행 기술로부터 공지된 방법의 단점을 갖지 않는, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소로부터 방향족 탄화수소를 수득하는 방법을 제공하는 것이다. 사용되는 지방족 탄화수소 및 또한 반응에서 수득된 부산물은 효율적으로 사용되어야 한다. 상기 방법은 매우 유리한 에너지 균형을 가지며 장치 면에서 매우 낮은 경비를 필요로 해야 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적은 본 발명에 따르면,
- [0014] a) 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 지방족 탄화수소를 포함하는 공급물 스트림(E)을 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 반응시켜 방향족 탄화수소 및 수소를 포함하는 생성물 스트림(P)을 수득하고,
- [0015] b) 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 상기 막의 각 면 상에 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 접합체를 이용하여 상기 생성물 스트림(P)으로부터, 반응에서 형성된 수소의 적어도 일부를 전기화학적으로 제거하는 단계를 포함하며,
- [0016] 여기서, 수소의 적어도 일부는 막의 보유층 애노드 촉매 위에서 양성자로 산화되고, 상기 양성자는 막의 투과층을 통과한 후, 산소와 반응하여 캐소드 촉매 위에서 물을 형성하며, 상기 산소는 상기 막의 투과층과 접촉하는 산소-포함 스트림(O)으로부터 유래되는,
- [0017] 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소를 방향족 탄화수소로 전환시키는 방법에 의해 달성된다.
- [0018] 본 발명의 방법의 특별한 장점은 생성물 스트림(P)으로부터 형성된 수소를 전기화학적으로 제거하면서 동시에 전력을 생성하는 것이다.
- [0019] 선행 기술에 공지된 바와 같이, 수소가 먼저 분리되고 이어서 외부 연료 전지 또는 가스 터빈과 같은 전력-생성 공정에 수소로서 공급되지 않고, 분리하는 동안에 전력 생성이 발생한다. 선행 기술로부터 공지된 방법과 비교하면, 관점에 따라, 분리 장치, 또는 형성된 수소로부터 에너지를 생성하기 위한 유닛, 및 그와 관련된 에너지 및 물질의 손실이 절약된다.
- [0020] 따라서, 본 발명의 방법은 가치있는 방향족 탄화수소 및 전기 에너지를 동시에 생산하면서 사용되는 출발 물질의 경제적 사용을 제공한다.
- [0021] 수소의 전기화학 제거를 위한 구동력은 막의 두 면 사이의 전위차이다. 제거는, 통상적으로 사용되는 수소-선택성 막의 경우에서와 같이, 막의 두 면 사이의 분압차에 의존하지 않으므로, 수소의 제거는 훨씬 더 낮은 압력

및 압력차에서, 바람직하게는 외부로부터 생성되는 압력차를 완전히 배제하고, 특히 투과측 및 보유측에서 우세한 동일한 압력으로 수행될 수 있다. 이는 막 상의 기계적 응력을 상당히 감소시키며, 이는 특히 그의 장기 안정성을 증가시키고 막을 위한 가능한 재료의 선택을 증가시킨다. 이는 그 다음에 종래의 막의 경우보다 낮은 압력에서 수소의 제거를 수행할 기회를 제공하며, 전체 공정, 즉 DHAM 및 생성물 스트림(P)의 후처리가 유사한 압력에서 수행될 수 있다는 장점을 갖는다. 따라서, 기체 스트림의 압축과 팽창을 위한 복잡한 장치가 생략될 수 있다.

[0022] 전기화학 제거는 콜드 박스에 의한 수소의 제거에 비하여 고온에서 수행될 수 있다. 수소의 전기화학 제거를 위한 온도는 통상적으로 실온이거나 또는 그보다 높다. 상기 반응에서 형성되는 방향족 탄화수소는 통상적으로 생성물 스트림을 벤젠의 비점 아래의 온도로 냉각시킨 후 세정되고, 기액 분리기에 의해 분리된다. 수소의 전기화학 제거는 여기서 요구되는 것보다 높은 온도에서 수행될 수도 있으며, 생성물 스트림(P)이 방향족 탄화수소를 분리해내는 데 필요한 것보다 더 심한 정도로 냉각될 필요는 없다. 콜드 박스에 비하여, 냉각 단계 및 이를 위해 요구되는 장치가 절약된다. 미반응 C₁-C₄-지방족화합물을 포함하는 생성물 스트림(P)을 반응 영역으로 재순환시킬 때, 재순환된 생성물 스트림(P)은 수소 및 방향족 탄화수소의 제거 후, 콜드 박스에 의해 수소를 제거하는 경우보다 상당히 더 약한 정도로 가열되어야 한다. 이로 인해 에너지가 절약된다.

[0023] Pd 막은 약 200℃보다 높은 온도에서만 수소-투과성이 되기 때문에, 본 방법에서 수소의 제거를 위해 그다지 적합하지는 않으므로, 상기 온도에서 막을 통하여 매우 낮은 유량만이 달성될 수 있다. 그러나, 약 400℃ 내지 500℃의 최적 작업 온도에서, 생성물 스트림(P)에 포함된, 분리되어야 할 지방족화합물의 바람직하지 않은 부반응이 Pd 막에서 발생할 수 있고, Pd 막 상에 과도한 탄소 침착물의 비교적 급속한 형성을 초래하며, 따라서 고도의 재생 요건을 초래할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 종래의 수소-선택성 막에 의한 제거에 비하여, 수소의 전기화학 제거는 상당히 더 효과적이고, 따라서 주어진 분리 처리량에서 필요한 막의 면적이 감소될 수 있거나, 주어진 막 면적에서 상당히 더 많은 수소가 분리될 수 있어서, 재순환된 생성물 스트림(P)에 남아있는 수소 함량이 상당히 더 낮다. 그러므로, 본 발명의 방법은 전반적으로, 장치 면에서 보다 낮은 경비와 관련된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0026] 생성물 스트림(P)을 제공하기 위한 공급물 스트림(E)의 반응은 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 수행된다.
- [0027] 본 발명의 목적을 위해, DHAM에 관련된 비산화성은 공급물 스트림(E) 중 산소 또는 질소 산화물과 같은 산화제의 농도가 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만임을 의미한다. 공급물 스트림(E)은 매우 특히 바람직하게는 산소를 함유하지 않는다. C₁-C₄-지방족화합물이 유래되는 공급원 중 산화제의 농도보다 적거나 같은 공급물 스트림(E) 중 산화제의 농도가 마찬가지로 특히 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 공급물 스트림(E)은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 지방족화합물을 포함한다. 이러한 지방족화합물은 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, i-부탄, 에텐, 프로펜, 1- 및 2-부텐, 이소부텐을 포함한다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 공급물 스트림(E)은 50 mol% 이상, 바람직하게는 60 mol% 이상, 특히 바람직하게는 70 mol% 이상, 매우 특히 바람직하게는 80 mol% 이상, 특히 90 mol% 이상의 C₁-C₄-지방족화합물을 포함한다.
- [0029] 지방족화합물 중, 포화 알칸을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이 때 공급물 스트림(E)은 바람직하게는 50 mol% 이상, 바람직하게는 60 mol% 이상, 특히 바람직하게는 70 mol% 이상, 매우 특히 바람직하게는 80 mol% 이상, 특히 90 mol% 이상의, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알칸을 포함한다.
- [0030] 알칸 중, 메탄 및 에탄, 특히 메탄이 바람직하다. 본 발명의 이 실시양태에서, 공급물 스트림(E)은 바람직하게는 50 mol% 이상, 바람직하게는 60 mol% 이상, 특히 바람직하게는 70 mol% 이상, 매우 특히 바람직하게는 80 mol% 이상, 특히 90 mol% 이상의 메탄을 포함한다.
- [0031] 천연 가스가 C₁-C₄-지방족화합물의 공급원으로서 바람직하게 사용된다. 천연 가스의 전형적인 조성은 다음과 같다: 75 내지 99 mol%의 메탄, 0.01 내지 15 mol%의 에탄, 0.01 내지 10 mol%의 프로판, 6 mol% 이하의 부탄,

30 mol% 이하의 이산화탄소, 30 mol% 이하의 황화수소, 15 mol% 이하의 질소 및 5 mol% 이하의 헬륨. 본 발명의 방법에 사용하기 전에, 천연 가스는 당업자에게 공지된 방법에 의해 정제 및 풍부화될 수 있다. 정제 단계는 예를 들어 임의의 황화수소 또는 이산화탄소, 및 천연 가스에 존재할 수 있는, 후속 공정에 바람직하지 않은 추가의 화합물을 제거하는 것을 포함한다.

[0032] 공급물 스트림(E)에 포함된 C₁-C₄-지방족화합물은 다른 공급원으로부터 유래될 수도 있으며, 예를 들어 정유에서 수득된 것일 수 있다. C₁-C₄-지방족화합물은 또한 재생에 의해 (예, 바이오가스) 또는 합성(예, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성)에 의해 제조된 것일 수도 있다.

[0033] 바이오가스가 C₁-C₄-지방족화합물 공급원으로서 사용될 경우, 상기 공급물 스트림(E)은 암모니아, 미량의 저급 알콜, 및 바이오가스의 전형적인 추가 성분을 더 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 방법의 추가 실시양태에서, LPG(액화 석유 가스)가 공급물 스트림(E)으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서는, 공급물 스트림(E)으로서 LNG(액화 천연 가스)가 사용될 수 있다.

[0035] 수소, 수증기, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 및 1종 이상의 회가스가 상기 공급물 스트림(E) 내에 추가로 혼합될 수 있다.

[0036] 본 발명의 방법의 단계 a)에서, 공급물 스트림(E)은 촉매의 존재 하에 비산화성 조건 하에 반응하여 방향족 탄화수소를 포함하는 생성물 스트림(P)을 제공한다. 상기 반응은 탈수소방향족화 반응이며, 즉 상기 공급물 스트림(E)에 포함된 C₁-C₄-지방족화합물이 탈수 및 고리화로 반응하여, 수소가 유리되면서 상응하는 방향족화합물을 형성한다. 본 발명에 따르면, DHAM은 적합한 촉매의 존재 하에 수행된다. 일반적으로, 본 발명의 방법의 단계 a)에서 DHAM을 촉매하는 모든 촉매를 사용하는 것이 가능하다. DHAM 촉매는 통상적으로 다공성 지지체 및 거기에 도포된 1종 이상의 금속을 포함한다. 상기 지지체는 통상적으로 결정성 또는 무정형 무기 화합물을 포함한다.

[0037] 본 발명에 따르면, 촉매는 바람직하게는 지지체로서 1종 이상의 메탈로실리케이트를 포함한다. 지지체로서 규산알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다. 지지체로서 제올라이트를 사용하는 것이 본 발명에 따르면 매우 특히 바람직하다. 제올라이트는 그 제조에서 통상적으로 나트륨 형태로 수득되는 규산알루미늄이다. Na 형태에서는, 결정 격자에서 4가 Si 원자가 3가 Al 원자로 대체되기 때문에 존재하는 과도한 음전하가 Na 이온에 의해 보상된다. 나트륨만 함유하는 대신, 제올라이트는 또한 전하의 균형을 위해 추가의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 이온을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 촉매에 포함된 1종 이상의 제올라이트는 바람직하게는 구조형 펜타실 및 MWW에서 선택된 구조를 가지며, 특히 바람직하게는 구조형 MFI, MEL, MFI 및 MEL의 혼합 구조 및 MWW에서 선택된다. ZSM-5 또는 MCM-22 유형의 제올라이트를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 제올라이트의 구조형의 명명은 문헌[W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 3rd edition, Amsterdam 2001]에 주어진 것에 따른다. 제올라이트의 합성은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 알칼리 금속 알루미늄산염, 알칼리 금속 규산염 및 무정형 SiO₂로부터 출발하여 열수 조건 하에 수행될 수 있다. 여기에서, 제올라이트에 형성된 채널계의 유형은 유기 주형 분자에 의해, 온도 및 추가 실험 매개변수에 의해 조절될 수 있다.

[0038] 제올라이트는 Al 외에, Ga, B, Fe 또는 In과 같은 추가의 원소를 포함할 수 있다.

[0039] 지지체로서 바람직하게 사용되는 제올라이트는 H 형태 또는 암모늄 형태로 바람직하게 사용되며, 여기서 제올라이트는 또한 상업적으로 입수가 가능하다.

[0040] Na 형태의 H 형태로의 전환에서, 제올라이트에 포함된 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 이온은 양성자로 대체된다. 촉매의 H 형태로의 전환을 위한 본 발명에 따라 바람직한 통상적인 방법은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 이온을 먼저 암모늄 이온으로 대체하는 2-단계 방법이다. 제올라이트를 약 400 내지 500℃로 가열하면, 암모늄 이온이 휘발성 암모니아와 양성자로 분해되고, 양성자는 제올라이트에 남는다.

[0041] 이를 위하여, 제올라이트를 NH₄-포함 혼합물로 처리한다. NH₄-포함 혼합물의 NH₄-포함 성분으로서, 염화암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 질산암모늄, 인산암모늄, 아세트산암모늄, 인산수소암모늄, 인산이수소암모늄, 황산암모늄 및 황산수소암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 암모늄 염이 사용된다. NH₄-포함 성분으로서 질산암모늄을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0042] 제올라이트를 NH_4 -포함 혼합물로 처리하는 것은 제올라이트의 암모늄 교환에 적합한 공지의 방법에 의해 수행된다. 이들은 예를 들어, 제올라이트를 암모늄 염 용액으로 함침, 침지 또는 분산하는 것을 포함하며, 상기 용액은 일반적으로 과량으로 사용된다. 용매로서 물 및/또는 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합물은 통상적으로 1 내지 20 중량%의 사용되는 NH_4 성분을 포함한다. NH_4 -포함 혼합물로 처리하는 것은 통상적으로 여러 시간에 걸쳐, 그리고 승온에서 수행된다. NH_4 -포함 혼합물이 제올라이트 상에 작용한 후, 과량의 혼합물을 제거하고, 상기 제올라이트를 세척할 수 있다. 이어서, 제올라이트를 여러 시간 동안, 통상적으로 4 내지 20 시간 동안 40 내지 150°C에서 건조시킨다. 다음에, 상기 제올라이트를 300 내지 700°C, 바람직하게는 350 내지 650°C, 특히 바람직하게는 500 내지 600°C의 온도에서 소성시킨다. 소성 시간은 통상적으로 2 내지 24시간, 바람직하게는 3 내지 10시간, 특히 바람직하게는 4 내지 6시간이다.
- [0043] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, NH_4 -포함 혼합물로 다시 처리되고 이어서 건조된 제올라이트가 지지체로서 사용된다. NH_4 -포함 혼합물을 사용한 제올라이트의 새로워진 처리는 위의 상세한 설명에 따라 수행된다.
- [0044] 상업적으로 입수가능한 H 형태의 제올라이트는 통상적으로, 이미 NH_4 -포함 혼합물을 사용한 처리에 의해 먼저 암모늄 교환되고 이어서 건조 및 소성된 것이다. 그러므로, H 형태로 존재하는 상업적으로 입수된 제올라이트가 본 발명에 따라 지지체 a)로서 사용될 수 있지만, 이들은 바람직하게는 NH_4 -포함 혼합물을 사용한 새로워진 처리가 실시되고, 적절한 경우 소성된다.
- [0045] DHAM 촉매는 통상적으로 1종 이상의 금속을 포함한다. 금속은 통상적으로 원소 주기율표(IUPAC)의 3 내지 12족에서 선택된다. 본 발명에 따르면, DHAM 촉매는 바람직하게는 5 내지 11 전이족의 전이 금속에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다. DHAM 촉매는 특히 바람직하게는, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cr, Nb, Ta, Ag 및 Au로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다. 특히, DHAM 촉매는 Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다. DHAM 촉매는 매우 특히 바람직하게는 Mo, W 및 Re로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다.
- [0046] 마찬가지로, DHAM 촉매가 활성 성분으로서 1종 이상의 금속 및 도펀트로서 1종 이상의 추가 금속을 포함하는 것이 본 발명에 따라 바람직하다. 상기 활성 성분은 본 발명에 따르면 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 중에서 선택된다. 상기 도펀트는 본 발명에 따르면 Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr 및 Ga로 이루어진 군에서, 바람직하게는 Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된다. 본 발명에 따르면, DHAM 촉매는 활성 성분으로서 1종을 초과하는 금속 및 도펀트로서 1종을 초과하는 금속을 포함할 수 있다. 이들은 각각 상기 활성 성분 및 도펀트에 대하여 명시된 금속들 중에서 선택된다. 상기 촉매는 바람직하게는 활성 성분으로서 1종의 금속 및 도펀트로서 1종 또는 2종의 금속을 포함한다.
- [0047] 상기 1종 이상의 금속은 본 발명에 따르면, 당업자에게 공지된 방법에 의해 지지체에 습식 화학적으로 또는 건식 화학적으로 도포된다.
- [0048] 습식 화학 방법에서, 금속은 그의 염 또는 착물의 수용액, 유기 용액 또는 유기-수용액의 형태로, 지지체를 해당 용액으로 함침시킴으로써 도포된다. 조임제 CO_2 가 용매로서 기능할 수도 있다. 함침은, 지지체의 다공성 부피가 대략 동일 부피의 함침 용액으로 채워지고, 적절한 경우 노화시킨 후, 상기 지지체를 건조시키는 초기 습식 방법에 의해 수행될 수 있다. 과량의 용액을 사용하는 것도 가능하며, 이 경우 상기 용액의 부피는 지지체의 다공성 부피보다 크다. 여기서, 상기 지지체를 함침 용액과 혼합하고 충분한 시간 동안 교반한다. 상기 지지체에 적절한 금속 화합물의 용액을 분무하는 것도 가능하다. 당업자에게 공지된 다른 제조 방법, 예를 들어 지지체 상의 금속 화합물의 침전, 금속 화합물을 포함하는 용액의 분무, 졸 함침 등도 가능하다. 지지체에 1종 이상의 금속을 적용한 후, 상기 촉매를 감압 하에 또는 공기 중에 약 80 내지 130°C에서, 통상적으로 4 내지 20 시간 동안 건조시킨다.
- [0049] 본 발명에 따르면, 예를 들어 비교적 높은 온도에서 기상으로부터 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ 및 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 과 같은 기상 금속 카르보닐을 지지체 상에 침착시킴으로써, 1종 이상의 금속이 건식 화학적 방법에 의해 적용될 수도 있다. 지지체의 소성 후 금속 카르보닐 화합물의 침착이 수행된다. 이는 예를 들어 탄화물과 같은 미분의 형태로 지지체와 혼합될 수도 있다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 상기 촉매는 각각의 경우 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 1종 이상의 금속을 포함한다. 상기 촉매는 1종

의 금속만을 포함할 수 있고; 이는 2종, 3종 이상의 금속의 혼합물을 포함할 수도 있다. 상기 금속은 습식 화학적 수단에 의해 하나의 용액으로 함께 도포되거나, 개별적인 도포의 사이에 건조 단계를 가지고 상이한 용액으로 연달아 도포될 수 있다. 상기 금속은 혼합 형태로 도포될 수도 있으며, 즉 일부는 습식 화학적으로, 또 다른 부분은 건식 화학적으로 도포될 수 있다. 필요하다면, 상기 지지체는 금속 화합물의 도포 사이에 전술한 바와 같이 소성될 수 있다.

[0051] 본 발명에 따르면, 촉매는 도펀트의 군에서 선택된 1종 이상의 금속과 조합하여 활성 성분의 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 이 경우, 활성 성분의 농도는 각각의 경우에 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이다. 상기 도펀트는 이 경우, 본 발명에 따라, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.2 중량% 이상, 매우 특히 바람직하게는 0.5 중량% 이상의 농도로 촉매 중에 존재한다.

[0052] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 결합제와 혼합된다. 적합한 결합제는 당업자에게 공지된 통상적인 결합제, 예를 들어 산화알루미늄 및/또는 Si를 포함하는 결합제이다. Si-포함 결합제가 특히 바람직하며, 테트라알콕시실란, 폴리실록산 및 콜로이드성 SiO₂ 졸이 특히 유용하다.

[0053] 본 발명에 따르면, 결합제의 첨가에 이어서 성형 단계가 수행되며, 여기서 촉매 조성물은 당업자에게 공지된 방법에 의해 처리되어 성형체를 생성할 수 있다. 성형 방법으로서, 예를 들어 지지체 a) 또는 촉매 조성물을 포함하는 현탁액의 분무, 분무 건조, 정제화, 습윤 또는 건조 상태에서의 압축 및 압출이 언급될 수 있다. 이들 방법 중 2가지 이상이 조합될 수도 있다. 세공 형성제 및 페이스트화제 또는 당업자에게 공지된 기타 첨가제와 같은 보조제가 성형을 위해 사용될 수 있다. 가능한 페이스트화제는 혼합, 혼련 및 유동 특성의 개선을 초래하는 화합물이다. 이들은 본 발명의 목적을 위해, 바람직하게는 유기, 특히 친수성 중합체, 예를 들어 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체, 감자 전분과 같은 전분, 벽지 페이스트, 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부틸렌, 폴리테트라히드로푸란, 폴리글리콜 에테르, 지방산 화합물, 왁스 에멀전, 물 또는 이들 화합물 중 2종 이상의 혼합물이다. 세공 형성제로서, 본 발명의 목적을 위해, 예를 들어, 물 또는 수성 용매 혼합물에 분산, 현탁 또는 유화될 수 있는 화합물, 예를 들어 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 탄수화물, 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체, 천연 당 섬유, 펄프, 천연 또는 이들 화합물 중 2종 이상의 혼합물이 언급될 수 있다. 세공 형성제 및/또는 페이스트화제는 바람직하게는 성형 후 수득된 성형체로부터, 적어도 하나의 적합한 건조 및/또는 소성 단계에 의해 제거된다. 이러한 목적에 요구되는 조건은 소성을 위해 전술한 매개변수와 유사한 방식으로 선택될 수 있고 당업자에게 공지되어 있다.

[0054] 특히 유동층 촉매로서 사용하기 위해, 촉매 성형체가 분무 건조에 의해 제조된다.

[0055] 본 발명에 따라 수득될 수 있는 촉매의 기하구조는 예를 들어, 구형 (중공 또는 중실), 원통형 (중공 또는 중실), 환상, 안장 형상, 별 형상, 별집 형상 또는 정제 형상일 수 있다. 또한, 예를 들어 막대, 3엽(trilobe), 4엽(quatrolobe), 별 또는 중공 원통의 형상을 갖는 압출물이 가능하다. 성형된 촉매 조성물은 압출, 소성될 수도 있으며, 이러한 방식으로 수득된 압출물은 분쇄되고 처리되어 분쇄 물질 또는 분말을 제공할 수 있다. 분쇄 물질은 다양한 체 분획으로 분리될 수 있다.

[0056] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 성형체 또는 분쇄 물질로서 사용된다.

[0057] 추가의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 분말로서 사용된다. 촉매 분말은 결합제를 포함할 수 있지만, 결합제를 함유하지 않을 수도 있다.

[0058] 본 발명에 따른 촉매가 결합제를 포함하는 경우, 결합제는 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 30 중량%의 농도로 존재한다.

[0059] 실제 반응 전에 C₁-C₄-지방족화합물의 탈수방향족화를 위해 사용되는 촉매를 활성화하는 것이 유리할 수 있다.

[0060] 상기 활성화는 에탄, 프로판, 부탄 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 부탄과 같은 C₁-C₄-알칸을 사용하여 수행될 수 있다. 활성화는 250 내지 850°C, 바람직하게는 350 내지 650°C의 온도, 및 0.5 내지 5 bar, 바람직하게는 0.5 내지 2 bar의 압력에서 수행된다. 활성화에서 GHSV(기체의 시간당 공간 속도)는 통상적으로 100 내지 4000 h⁻¹, 바람직하게는 500 내지 2000 h⁻¹이다.

- [0061] 그러나, C₁-C₄-알칸 또는 이들의 혼합물을 이미 포함하는 공급물 스트림(E) 자체에 의해, 또는 C₁-C₄-알칸 또는 이들의 혼합물을 공급물 스트림(E)에 첨가함으로써 활성화를 수행하는 것도 가능하다. 활성화는 250 내지 650 °C, 바람직하게는 350 내지 550°C의 온도, 및 0.5 내지 5 bar, 바람직하게는 0.5 내지 2 bar의 압력에서 수행된다.
- [0062] 추가의 실시양태에서, C₁-C₄-알칸에 더하여 수소를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 H₂를 포함하는 기체 스트림에 의해 활성화되며, N₂, He, Ne 및 Ar과 같은 불활성 기체를 추가로 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따르면, C₁-C₄-지방족화합물의 탈수방향족화는 400 내지 1000°C, 바람직하게는 500 내지 900°C, 특히 바람직하게는 600 내지 800°C, 특히 700 내지 800°C의 온도에서, 0.5 내지 100 bar, 바람직하게는 1 내지 30 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 10 bar, 특히 1 내지 5 bar의 압력에서 촉매의 존재 하에 수행된다. 본 발명에 따르면, 반응은 100 내지 10,000 h⁻¹, 바람직하게는 200 내지 3000 h⁻¹의 GHSV(기체의 시간당 공간 속도)에서 수행된다.
- [0065] 단계 a)에서 C₁-C₄-지방족화합물의 탈수방향족화는 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 모든 종류의 반응기에서 수행될 수 있다. 적합한 반응기 형태는 고정층, 방사상-흐름, 관형 또는 다관형 반응기이다. 이들 반응기에서, 촉매는 하나의 반응관 안에, 또는 반응관의 다발 안에 고정층으로서 존재한다. 촉매는 마찬가지로 특정 층에 적합한 상응하는 반응기 유형에서 유동층, 이동층 또는 흐름층으로서 사용될 수 있고, 본 발명의 방법은 이러한 형태로 존재하는 촉매를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따르면, 촉매는 회석되지 않거나 불활성 물질과 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 불활성 물질은 반응 영역에서 우세한 반응 조건 하에 불활성인, 즉 반응하지 않는 임의의 물질일 수 있다. 적합한 불활성 물질은 특히 촉매에 사용되는 도핑되지 않은 지지체이지만, 불활성 제올라이트, 산화알루미늄, 이산화규소 등일 수도 있다. 불활성 물질의 입자 크기는 촉매 입자의 크기 범위 내에 있다.
- [0067] 본 발명에 따르면, 회석되지 않은 촉매 또는 불활성 물질과 혼합된 촉매는 바람직하게는 고정층, 이동층 또는 유동층으로서 존재한다. 촉매 또는 촉매와 불활성 물질의 혼합물은 특히 바람직하게는 유동층으로서 존재한다.
- [0068] DHAM에 사용되는 촉매는, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 정기적으로 재생된다. 재생은 당업자에게 공지된 통상의 방법에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에 따르면, 재생은 바람직하게는 수소를 포함하는 기체 스트림을 이용하여 환원 조건 하에 수행된다.
- [0069] 재생은 600 내지 1000°C, 특히 바람직하게는 700°C 내지 900°C의 온도, 및 1 bar 내지 30 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 10 bar의 압력에서 수행된다.
- [0070] C₁-C₄-지방족화합물은, 본 발명에 따르면, H₂를 유리하면서 방향족화합물로 전환된다. 그러므로, 생성물 스트림(P)은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 크실렌 및 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방향족 탄화수소를 포함한다. 이는 특히 바람직하게는 벤젠 및 톨루엔을 포함한다. 생성물 스트림은 또한 미반응 C₁-C₄-지방족화합물, 형성된 수소, 및 공급물 스트림(E)에 포함된 N₂, He, Ne, Ar과 같은 불활성 기체, 공급물 스트림(E)에 첨가되었던 H₂와 같은 물질, 및 공급물 스트림(E)에 원래 존재하던 불순물을 포함한다.
- [0071] 본 발명의 방법의 단계 b)에서, 생성물 스트림(P)에 포함된 수소의 적어도 일부는 기밀 구조의 막-전극 접합체(MEA)에 의해 전기화학적으로 분리되며, 분리되는 수소는 양성자의 형태로 막을 통해 전달된다. 생성물 스트림(P)은 막의 한 측면을 따라서 운반된다. 이 측면을 이후 보유측이라 한다. 산소-포함 스트림(O)은 막의 다른 측면을 따라 운반되며, 이 측면을 이후 투과측이라 한다. 본 발명에 따르면, MEA는 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막을 갖는다. 상기 막은 각 면 상에 1종 이상의 전극 촉매를 가지며; 본 명세서에서, 보유측에 위치한 전극 촉매를 애노드 촉매라 하고, 투과측에 위치한 전극 촉매를 캐소드 촉매라 한다. 보유측에서, 수소는 애노드 촉매 위에서 양성자로 산화되고, 이들 양성자는 막을 통과하여 상기 투과측 캐소드 촉매 위에서 산소와 반응하여 물을 형성한다. 구동력은 산소의 환원이다. 전체 반응에서, 에너지는 열의 형태로, 그리고 부하의 연결에 의해 전력의 형태로 유리된다.
- [0072] 막과, 보유측에 존재하는 수소 및 투과측에 존재하는 산소와의 양호한 접촉을 보장하기 위해, 전극층에는 통상

적으로 기체 확산층이 제공된다. 이들은 예를 들어, 부직포, 직포 또는 종이와 같은 다공성 물질의 미세 채널 또는 층 시스템의 격자형 표면 구조를 갖는 판이다. 기체 확산층 및 전극층의 전체를 일반적으로 기체 확산 전극(GDE)이라 한다. 기체 확산층은 보유층에서 분리될 수소 및 투과층 산소를 막과 각각의 전극 촉매에 근접하게 운반하고, 형성되는 수소의 바깥쪽으로의 전달을 돕는다.

[0073] 본 발명의 실시양태에 따르면, 애노드는 또한 동시에 애노드 촉매로서 작용할 수 있고, 캐소드는 또한 동시에 캐소드 촉매로서 작용할 수도 있다. 그러나, 애노드 및 애노드 촉매를 위해 그리고 캐소드 및 캐소드 촉매를 위해 상이한 재료를 사용하는 것도 가능하다.

[0074] 전극을 제조하기 위해, 당업자에게 공지된 통상적인 재료, 예를 들어 Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Fe, Mn, V, W, 탄화텅스텐, Mo, 탄화몰리브덴, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, 카본 블랙, 흑연 및 나노튜브와 같은 탄소의 전기 전도성 형태 및 또한 상기 언급된 원소의 합금 및 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0075] 애노드 및 캐소드는 동일한 재료 또는 상이한 재료로 제조될 수 있다. 애노드 촉매 및 캐소드 촉매는 동일 또는 상이한 재료에서 선택될 수 있다. Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe 및 Ni/Pt의 애노드/캐소드 조합이 특히 바람직하다.

[0076] 전극 촉매 재료로서, 분자상 수소의 원자상 수소로의 해리 및 수소의 양성자로의 산화, 및 또한 산소의 환원을 촉매할 수 있는, 당업자에게 공지된 통상의 화합물 및 원소를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 재료는 예를 들어, Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Mn, V, W, 탄화텅스텐, Mo, 탄화몰리브덴, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, 및 또한 이들의 합금 및 혼합물이며, 본 발명에 따르면 Pd 및 Pt가 바람직하다. 위에 전극 촉매 재료로서 언급된 원소 및 화합물은 또한, 바람직하게는 탄소를 지지체로서 사용하여, 지지된 형태로 존재할 수도 있다.

[0077] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 탄소는 특히 바람직하게는 전도성 물질을 포함하는 전극으로서 사용된다. 여기서, 탄소 및 전극 촉매는 바람직하게는 부직포, 직포 또는 종이와 같은 다공성 지지체에 도포된다. 탄소는 촉매와의 혼합물로서 도포되거나, 탄소가 먼저 도포되고 촉매가 이어서 도포될 수 있다.

[0078] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 전극으로서 사용되는 전기 전도성 물질 및 전극 촉매는 막에 직접 적용된다.

[0079] 막은 바람직하게는 판 또는 관의 형태이며, 기체 혼합물의 분별을 위한 선행 기술로부터 공지된 통상의 막 배열, 예를 들어 관다발 막 또는 플러그-인 카드 막이 사용될 수 있다.

[0080] 본 발명에 따라 사용되는 MEA는 기밀 구조이며, 즉 사실상 원자 또는 분자 형태의 기체가 MEA의 한 면으로부터 다른 면으로 이동할 수 있는 다공성을 갖지 않으며, 기체가 MEA를 통해 비선택적으로 전달될 수 있는 메커니즘, 예를 들어 흡착, 막에서의 해리, 확산 및 탈착도 갖지 않는다.

[0081] 막-전극 접합체(MEA)의 비투과성은 기밀 막에 의해, 기밀 전극 및/또는 기밀 전극 촉매에 의해 보장될 수 있다. 따라서, 예를 들어 Pd, Pd-Ag 또는 Pd-Cu 포일과 같은 얇은 금속 포일이 기밀 전극으로서 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명에 따라 사용된 막은 양성자를 선택적으로 전달하며, 이는 특히 그것이 전자 전도체가 아님을 의미한다. 본 발명에 따르면, 양성자-전도성 막이 형성될 수 있는 당업자에게 공지된 모든 재료가 막을 위해 사용될 수 있다. 이는 예를 들어 문헌[J. W. Phair and S. P. S. Badwal in Ionics (2006) 12, pages 103 - 115]에 기재된 재료를 포함한다. 연료 전지 기술로부터 공지된 것과 같은 선택적 양성자-전도성 막이 본 발명에 따라 사용될 수도 있다.

[0083] 예를 들어 $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$, $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$ 및 $HSbP_2O_8 \cdot 10H_2O$ 와 같은 특정의 헤테로폴리산; 층 구조를 갖는 산성의 지르코늄의 규산염, 인산염 및 포스폰산염, 예를 들어 $K_2ZrSi_3O_9$, $K_2ZrSi_3O_9$, 알파-Zr(HPO_4) $_2 \cdot nH_2O$, 감마-Zr(PO_4)-(H $_2PO_4$) $_2 \cdot 2H_2O$, 알파- 및 감마-Zr-술포페닐포스포네이트 또는 술포아릴포스포네이트, 층 구조를 갖지 않는 산화물의 수화물, 예를 들어 안티몬산 ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$), $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$ 및 $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 를 사용하는 것이 가능하다. 또한, 예를 들어 황산염, 셀렌산염, 인산염, 비산염, 질산염 기 등을 포함하는 옥소 산 및 염이 사용될 수 있다. 인산염, 또는 폴리인산염 유리, 폴리인산알루미늄, 폴리인산암모늄과 같은 복잡한 헤테로폴리산, 및 $NH_4PO_3/(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ 및 NH_4PO_3/TiP_2O_7 과 같은 폴리인산염 조성물을 기재로 하는 옥소 음이온계가 특히 유용하다. 산화물성 물질, 예컨대 갈색의 침상니켈광(brownmillerite), 형석 및 인회석 구조를 갖는 인산염, 황록석 광물 및 회티탄석을 사용하는 것도 가능하다.

[0084] 회티탄석은 $AB_{1-x}M_xO_{3-y}$ 의 기본 화학식을 가지며, 여기서 M은 도펀트로서 기능하는 3가의 희토류 금속이고, y는 희

티탄석 산화물 격자 중 산소 결함이다. A는 예를 들어 Mg, Ca, Sr 및 Ba에서 선택될 수 있다. B는 특히 Ce, Zr 및 Ti에서 선택될 수 있다. 각각의 군에서의 다양한 원소가 또한 A, B 및 M에 대하여 독립적으로 선택될 수 있다.

[0085] 칼코겐화물 유리, $PbO-SiO_2$, $BaO-SiO_2$ 및 $CaO-SiO_2$ 와 같이 구조적으로 개질된 유리를 사용하는 것도 가능하다.

[0086] 기밀 구조의 선택적 양성자-전도성 막에 적합한 추가 부류의 재료는 중합체 막이다. 적합한 중합체는 술폰화 폴리에테르 에테르 케톤(S-PEEK), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(S-PBI) 및 술폰화 불화 탄화수소 중합체(나피온[®] (NAFION)[®])이다. 또한, 과불화 폴리술폰산, 스티렌 기재의 중합체, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리이미드 및 폴리 포스파젠을 사용하는 것이 가능하다.

[0087] 본 발명에 따르면, 상기 언급된 중합체 및 인산염-기재 화합물이 선택적 양성자-전도성 막의 재료로서 바람직하게 사용된다. 폴리벤즈이미다졸을 포함하는 막, 특히 예를 들어 바스프사(BASF SE)에 의해 상품명 셀텍(Celtec)-P[®] 하에 시판되는 것과 같은 폴리벤즈아미다졸 및 인산 기재의 MEA를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0088] 중합체 막이 사용될 경우, 이들은 통상적으로 보유층에서 약 0.5 내지 50 부피%의 물의 존재에 의해 적셔진다. 농도는 공급물 스트림(E)에, 생성물 스트림(P)에, 반응 영역에 물을 첨가하거나, 또는 H₂ 및 방향족화합물이 제거되었고 사전의 공정 통과에 의해 일정량의 물을 이미 포함하는 생성물 스트림(P)의 재순환에 의해 설정될 수 있다. 투과층에 물이 형성되고, 따라서 상기 먼 상에 물이 도입되지 않는 것이 통상적이다.

[0089] 세라믹 막을 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다. 적합한 양성자-전도성 세라믹은 예를 들어 문헌[Solid State Ionics 125, (1999), 271-278; Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22; Ionics 12, (2006), 103-115; Journal of Power Sources 179 (2008) 92-95; Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127 및 Electrochemistry Communications 10 (2008) 1005-1007]에 기재되어 있다.

[0090] 양성자-전도성 세라믹 및 산화물의 예는 $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $Yb:SrCeO_3$, $Nd:BaCeO_3$, $Gd:BaCeO_3$, $Sm:BaCeO_3$, $BaCaNdO_9$, $Y:BaCeO_3$, $Y:BaZrCeO_3$, Pr-도핑된 $Y:BaCeO_3$, $Gd:BaCeO_3$, $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ (BYC), $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$, $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$, $CaZr_{0.96}In_{0.04}O_{3-\alpha}$ (α 는 희티탄석형 산화물의 화학식 단위 당 산소 결함의 수를 나타냄); Sr-도핑된 $La_3P_3O_9$, Sr-도핑된 $LaPO_4$, $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ (BCY), $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ (BZY), $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$ (BCN18), $(La_{1.95}Ca_{0.05})Zr_2O_{7-\alpha}$, $La_2Ce_2O_7$, $Eu_2Zr_2O_7$, $H_2S/(B_2S_3$ 또는 $Ga_2S_3)/GeS_2$, SiS_2 , As_2S_3 또는 CsI ; $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$ (BCGO); Gd-도핑된 $BaCeO_3$, 예컨대 $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\alpha}$ (BCY15) 및 $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\alpha}$, xAl_2O_3 (1-x)SiO₂ (x=0.0-1.0), SnP_2O_7 , $Sn_{1-x}In_xP_2O_7$ (x = 0.0 - 0.2)이다.

[0091] 본 발명의 방법의 단계 b)에서 수소의 제거는 20 내지 1200℃, 바람직하게는 20 내지 800℃, 특히 바람직하게는 20 내지 500℃, 매우 특히 바람직하게는 70 내지 250℃의 온도에서 수행될 수 있다. 폴리벤즈이미다졸 및 인산을 기재로 하는 MEA가 사용될 경우, 분리는 바람직하게는 130 내지 200℃에서 수행된다.

[0092] 본 발명의 방법의 단계 b)에서 수소의 제거는 바람직하게는 0.5 내지 10 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 6 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 4 bar의 압력에서 수행된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 막의 보유층과 투과층 사이의 압력차는 1 bar 미만, 바람직하게는 0.5 bar 미만이며, 특히 바람직하게는 압력차가 없다.

[0093] 단계 b)에 사용되는 산소-포함 스트림은, 본 발명에 따르면 15 mol% 이상, 바람직하게는 20 mol% 이상의 산소를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 공기 또는 산소-풍부 공기가 산소-포함 스트림(O)으로서 사용된다. 공기는 통상적으로 정제되지 않은 형태로 사용된다.

[0094] 단계 b)에서 수소의 전기화학 제거는 본 발명에 따르면 단계 a)가 수행되는 반응 영역 외부에서 일어난다.

[0095] 본 발명에 따르면, DHAM에서 형성된 수소의 적어도 일부는 단계 b)에서 분리된다. 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 50% 이상, 특별히 바람직하게는 70% 이상, 매우 특히 바람직하게는 95% 이상, 특히 98% 이상이 분리된다.

[0096] 생성물 스트림(P)에 포함된 방향족 탄화수소의 제거는 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행된다.

[0097] 하나의 실시양태에서, 형성된 방향족 탄화수소는 단계 a)와 b) 사이에서 생성물 스트림(P)으로부터 분리된다.

본 발명의 추가의 실시양태에서, 형성된 방향족 탄화수소는 단계 b) 후에 생성물 스트림(P)으로부터 분리된다.

[0098] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 생성물 스트림(P)은 방향족 탄화수소 및 적어도 일부의 수소를 제거한 후 공정에 재순환되며; 상기 생성물 스트림(P)은 공급물 스트림(E)으로 또는 직접 DHAM을 위한 반응 영역 내로 재순환된다. 본 발명에 따르면 재순환에 앞서 가능한 한 많은 수소가 분리되는 것이 바람직하며, 그 이유는 수소가 DHAM에서 반응 평형을 출발 물질 쪽으로 이동시키기 때문이다. 재순환된 생성물 스트림(P)은 바람직하게는 0 내지 2 mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 1 mol%의 수소를 포함한다. NH_4 용액으로 2회 처리된, 제올라이트를 기재로 하는 전술한 촉매는, 선행 기술에서 통상적인 바와 같이 공급물 스트림에 수소를 첨가하지 않고도 긴 수명을 가지며, 따라서 형성된 수소의 매우 많은 분량이 분리된 후 생성물 스트림(P)이 재순환될 경우 DHAM 촉매로서 사용되기에 특히 아주 적합하다.

[0099] 실시예 1:

[0100] 5 cm^2 의 활성 면적을 가지며 인산으로 충전된 폴리벤즈이미다졸을 기재로 하는 막을 갖는 막-전극 접합체를 사용하였다. 상기 막은 바스프 퓨얼 셀 게엠베하(BASF Fuel Cell GmbH)로부터 상품명 셀텍[?](Celtec) P[?] 하에 입수 가능하다. 마찬가지로 바스프 퓨얼 셀 게엠베하로부터 상품명 엘라트[?](ELAT)[?] 하에 입수가능한 기체 확산 전극을 애노드 및 캐소드로서 사용하였다. 애노드 및 캐소드는 각각 1 mg/cm^2 의 백금을 포함하였다. 실험은 160°C 의 작업 온도 및 대기압에서 수행하였다. 기체 혼합물은 분리 실험을 위해 예비혼합하였고, 11.40 mol%의 수소, 88.10 mol%의 메탄, 5000 몰 ppm의 에텐, 100 몰 ppm의 벤젠 및 50 몰 ppm의 에탄을 포함하였다. 공기는 캐소드 면을 따라서 운반되었고, 기체 혼합물은 애노드 면을 따라서 운반되었으며, 각각 동일한 유량이었다. 각 경우 일정하게 유지되는 상이한 기체 유량에서, 투과측에서 수득된 기체 혼합물을 기체 크로마토그래피로 분석하였고, 전류 밀도를 측정하였다. 표 1은 달성된 수소 전환율 및 전류 밀도를 나타내며, H_2 의 전환율은 기체 스트림에 포함된 수소를 기준으로 하여 분리된 H_2 의 양(%)을 의미한다.

표 1

애노드 유량 [ml/min]	전류 밀도 [A/cm^2]	H_2 의 전환율 [%]
100	0.24	33
200	0.26	20
300	0.27	14
500	0.28	6
1000	0.29	0.2

[0101]