



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0006499
(43) 공개일자 2012년01월18일

(51) Int. Cl.

C01B 3/50 (2006.01) *C07C 2/76* (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7023391

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월29일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/054117

(87) 국제공개번호 WO 2010/115761

국제공개일자 2010년10월14일

(30) 우선권주장

09157394.9 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 에쎄바흐스트라쎄 45

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 반응 혼합물로부터의 수소의 전기화학적 제거 방법

(57) 요약

본 발명은 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 막의 각각의 측 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 접합체에 의한 수소-함유 반응 혼합물(R)로부터의 수소의 전기화학 제거를 위한 방법에 관한 것이며, 여기서 반응 혼합물(R)에 존재하는 수소의 적어도 일부는 막의 보유측 상의 애노드 촉매 상에서 양성자로 산화되고, 양성자는 막을 통하여 투과측으로 통과한 후 I 수소로 환원되고/거나 II 막의 투과측과 접촉하게 되는 산소-함유 스트림(O)로부터 발생하는 산소와, 캐소드 촉매 상에서 반응하여 물을 형성한다. 본 발명은 또한 1개 이상의 막-전극 접합체가 구비된 반응기에 관한 것이다.

(72) 발명자

벤딩크, 안느바르트, 엠베르트

독일 68161 만하임 9 오 7

아렌스, 세바스티안

독일 67059 루드비히스-프란켄탈러 스트라쎄 134

하이데만, 토마스

독일 68519 비에른하임 알테 스타트게르트네라이
21

휴버, 구엔터

독일 67071 루드비히스-오토가르트스트라쎄 33

코스토바, 알베나

독일 68163 만하임 요하네스-호파르트-스트라쎄 27

특허청구의 범위

청구항 1

1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 막의 각각의 측 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 접합체에 의한 수소-포함 반응 혼합물(R)로부터 수소의 전기화학 분리 방법이며, 여기서 반응 혼합물(R)에 존재하는 수소의 적어도 일부는 막의 보유층 상의 애노드 촉매 상에서 양성자로 산화되고, 양성자는 막을 통하여 투과층으로 통과한 후

I 캐소드 측매 상에서 수소로 환원되고/거나

II 막의 투과층과 접촉하게 되는 산소-포함 스트림(O)로부터 유래하는 산소와, 캐소드 측매 상에서 반응하여 물을 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응 혼합물(R)이 수소-형성 반응으로부터 유래하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소가 반응 혼합물(R)이 형성된 반응 영역으로부터 직접적으로 분리되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물(R)을 생성하는 반응이 수행되는 동안 수소가 반응 혼합물(R)로부터 분리되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수소가 I 및 II 둘 다에 따라 분리되고 II에서 생성된 스트림의 적어도 일부가 I에 사용되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 수소가 II에 따라 분리되는 경우에, II에서 발생된 열의 적어도 일부가 반응 영역에 도입되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수소가 수소 기준 전극과 비교하여 0.05 내지 2000 mV의 전압의 인가로 I에 따라 분리되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산소-포함 스트림(O)이 15 mol% 이상의 산소를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 공기가 산소-포함 스트림(O)로서 사용되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 막-전극 접합체의 전극이 기체 확산 전극으로서 형성되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 세라믹 막이 선택적 양성자-전도성 막으로서 사용되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 수소가 200 내지 1200℃에서 분리되는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 수소-형성 반응이 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소의 비산화성 탈수소방향족화인 방법.

청구항 14

1개 이상의 반응 영역, 및 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 막의 각각의 측 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 1개 이상의 기밀 구조의 막-전극 집합체를 포함하는 반응기이며, 여기서 반응 영역은 막-전극 집합체의 보유층에 있는 것인, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법을 수행하기 위한 반응기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 막의 각각의 측 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 집합체에 의하여 반응 혼합물로부터 수소의 전기화학 분리를 위한 방법, 및 또한 1개 이상의 막-전극 집합체가 구비된 반응기에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 많은 화학 반응은 수소가 부산물로서 수득되는 반응 혼합물을 형성한다. 다수의 경우에서, 수소를 반응 혼합물에서 제거하는 것이 필요하다. 예를 들어, 수소는 반응 평형의 위치에 불리하게 영향을 미치고 이는 목적 생성물의 불만족스러운 수율로 이어질 수 있다. 게다가, 반응 혼합물의 수소는 생성물의 추가적 사용을 어렵게 할 수 있다. 또한, 수소는 반응 혼합물의 가치 있는 성분을 나타낸다.

[0003] 부산물로서 수소를 포함하는 반응 혼합물이 형성되는 화학 반응의 예는 비산화성 조건 하의 지방족화합물의 방향족으로의 전환이다. 이것은 비산화성 탈수소방향족화 (DHAM)로서 언급된다. 탈수소성 고리화는 지방족화합물로부터 방향족 탄화수소 및 수소를 형성한다. 예를 들어, 메탄 6 mol로부터 벤젠 1 mol 및 수소 9 mol이 형성된다.

[0004] DHAM은 또한 형성된 수소가 바람직하지 않은 방식으로 반응 평형에 영향을 미치는 반응의 한 예이다. 반응 혼합물에 보다 많은 수소가 존재할수록, 보다 적은 메탄이 벤젠으로 전환된다. 열역학적 연구는 메탄의 DHAM 반응이 평형의 위치에 의해 제한됨을 보여준다 (문헌 [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, 메탄의 벤젠 (및 나프탈렌)으로의 등은 전환을 위한 평형 전환이 압력이 증가되고 온도가 감소됨에 따라 감소함을 나타내며; 예를 들어, 1 bar 및 750°C에서의 평형 전환율은 약 17%이다. 반응 혼합물로부터의 수소의 제거는 전환을 증가시킬 수 있다.

[0005] 반응 혼합물로부터의 수소의 분리는 종종 장치 및 높은 에너지 소비의 관점에서 높은 경비와 관련된다.

[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. 막은 보통 Pd 시트 또는 다공성 중합체를 포함한다. 확산 속도는 막의 보유층(retentate side)과 투과층(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) 투과층에서의 진공의 생성, 또는 3) 투과층에 일소 기체의 사용(이는 수소 분압을 감소시킴). 이들 방법은 수소로부터 일소 기체의 분리를 기계적으로 요구하거나(선택 1) 또는 2)) 필요로 한다. 보다 높은 확산 속도를 달성하기 위해, 보다 높은 압력차에서 작업하는 것이 필요하고 따라서 막의 기계적 안정성이 높아야 하며; 게다가 기체 혼합물의 압축과 팽창을 위한 적절한 장치가 존재하여야 한다. 반응속도론적 이유로 인해, 수소의 일정 분량은 항상 보유물(retentate)에 남아 있다. 예를 들어,

수소-투과성 중합체 막에 의해 H_2/CH_4 혼합물로부터 수득된 투과물은 보통 H_2 10개 분자 당 CH_4 1개 분자를 포함한다. 약 $200^\circ C$ 보다 높은 온도에서 선택적으로 수소-투과성이 되고, $400^\circ C$ 내지 $500^\circ C$ 에서 그의 최적 분리 성능에 도달하는 Pd 막의 경우, 그 투과물은 통상적으로 H_2 200개 분자 당 CH_4 1개 분자를 포함한다.

[0008] 압력 변동 흡착에서는, 제1 단계에서 흡착제가 수소-포함 스트림과 함께 순환적으로 공급되며, 수소 외의 모든 성분은 흡착에 의해 보유된다. 제2 단계에서, 이들 성분은 감압을 이용하여 다시 탈착된다. 이는 흡착제가 사용되어야 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 또한 기체 혼합물로부터 수소를 분리하는 통상적인 방법이다.

[0010] 콜드 박스에 의한 수소의 제거에서, 상기 기체 혼합물은 30 내지 50 bar의 압력 하에 약 $-150^\circ C$ 내지 $-190^\circ C$ 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 $1000^\circ C$ 로 재가열되어야 한다.

[0011] 수소 및 메탄의 혼합물로부터 수소의 분리는 비. 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. 비. 이베 등은 수소/메탄 혼합물로부터 수소를 분리하기 위한 단일 양성자-교환 막 및 Pt 또는 Pt/Ru 애노드 전기촉매를 갖는 연료 전지를 사용하였다. 연료 전지에는 대기압 및 20 내지 $70^\circ C$ 범위의 온도에서 수소/메탄 혼합물이 공급되었다.

[0012] 압력 변동 흡착 또는 콜드 박스 중 어느 것도 반응이 진행되고 있는 동안 반응 혼합물로부터 수소를 분리하는데 적합하지 않다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 따라서 본 발명의 목적은 선행 기술로부터 공지된 수소의 제거를 위한 방법의 단점을 피하는, 수소-포함 반응 혼합물로부터의 수소의 분리를 위한 방법을 제공하는 것이다. 특히, 수소-형성 반응에서 반응 평형의 위치에 영향을 미칠 수 있도록 수소를 반응 영역으로부터 직접적으로 제거하는 것이 가능하여야 한다. 상기 방법은 반응에 사용된 출발 물질 및 반응 혼합물에 존재하는 수소의 효율적인 사용이 가능하도록 도움을 주어야 한다. 또한, 상기 방법은 매우 유리한 에너지 균형을 가지며 장치 면에서 매우 낮은 경비를 필요로 해야 한다.

[0014] 상기 목적은 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막 및 막의 각각의 측 상의 1종 이상의 전극 촉매를 포함하는 기밀 구조의 막-전극 집합체에 의한, 수소-포함 반응 혼합물(R)로부터의 수소의 전기화학 분리를 위한 방법에 의해 달성되며, 여기서 반응 혼합물(R)에 존재하는 수소의 적어도 일부는 막의 보유측 상의 애노드 촉매 상에서 양성자로 산화되고, 양성자는 막을 통하여 투과측으로 통과한 후

[0015] I 캐소드 측매 상에서 수소로 환원되고/거나

[0016] II 막의 투과측과 접촉하게 되는 산소-포함 스트림(O)로부터 유래하는 산소와, 캐소드 측매 상에서 반응하여 물을 형성한다.

[0017] 선행 기술에 기재된 방법과 비교하여, 본 발명의 방법은 수소가 수소-포함 반응 혼합물(R)로부터 전기화학적으로 분리된다는 장점을 가지고 있다. 수소의 제거를 위한 구동력은 선택적 양성자-투과성 막의 양측 사이의 전위차 (대안 I) 또는 물을 형성하는 수소와 산소의 반응의 음의 자유 엔탈피 (대안 II)를 기반으로 한다.

[0018] 선택적 양성자-전도성 막의 사용은 방법이 수소 분자에 대해 선택적으로 투과할 수 있는 막을 사용할 때 필요한 압력차와 매우 독립적으로 수행될 수 있게 한다. 따라서 수소 제거는 보다 낮은 압력 및 압력차에서 수행될 수 있고, 외부적으로 적용된 압력차가 바람직하게는 전적으로 불필요하게 된다. 이는 막의 기계적 응력을 현저하게 감소시켜 그의 장기 안정성의 증가를 초래한다. 또한, 막을 위한 가능한 재료의 선택이 증가된다.

- [0019] 보다 낮은 압력에서 반응 혼합물로부터 수소를 분리하는 기회는 추가로, 압력 변동 흡착에서 또는 콜드 박스의 사용에서 필요한 바와 같은 장치면에서 복잡한 분리 방법을 피하도록 한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 방법은 에너지 집약적인 온도 변화, 예컨대 냉각 및 가열 주기를 피하기 때문에 개선된 에너지 균형을 갖는다. 평형 반응, 예컨대 DHAM의 반응 혼합물로부터의 수소의 제거는 또한 목적 생성물의 방향으로 평형의 이동을 초래하여 보다 높은 수율을 얻는다.
- [0021] 수소-선택성 막을 사용한 수소의 제거와 비교하여, 수소의 전기화학적 제거가 현저하게 더 효과적이다. 따라서 요구되는 막 영역이 감소될 수 있거나 현저하게 보다 많은 수소가 주어진 막 영역에서 반응 혼합물로부터 분리될 수 있다. 분리 후 반응 혼합물에 남아 있는 수소의 양은 수소-선택성 막에 의한 제거의 경우보다 현저하게 낮다.
- [0022] 본 발명의 방법이 대안 I에 따라 수행되는 경우, 매우 순수한 수소가 방법에서 수득된다. 매우 순수한 수소는 불순물에 민감한 많은 추가적 반응 또는 방법에 사용될 수 있으며, 따라서 가치 있는 부산물을 나타낸다.
- [0023] 본 발명의 방법이 대안 II에 따라 수행되는 경우, 전기 에너지 및 열이 방법에서 발생한다. 이 에너지는 본 발명의 방법의 수행에 사용될 수 있다. 이는 본 발명의 방법의 에너지 균형의 추가적 향상을 달성한다.
- [0024] 이어서, 수행 모드에 따라, 사용자는 보다 많은 또는 독점적인 수소 또는 보다 많은 또는 독점적인 전기 에너지 및 열이 방법에서 수득되는 지를 조절하여; 특히 대안 I에 따른 수소의 제거에 요구되는 전기 에너지가 대안 II에 따른 수소의 동시 제거에 의해 제공될 수 있다.
- [0025] 본 발명은 아래 상세히 설명된다.
- [0026] 본 발명에 따르면, 반응 혼합물(R)에 포함된 수소의 적어도 일부는, 분리하고자 하는 수소를 막을 통하여 양성자의 형태로 수송시키면서 기밀 구조의 막-전극 접합체에 의하여 전기화학적으로 분리된다. 본 발명의 목적을 위해, 막-전극 접합체 (MEA)는 그들 사이에 배열된 막을 함께 갖는 전극이다. 본 발명에 따라, 기밀 구조의 MEA는 1개 이상의 선택적 양성자-전도성 막을 갖는다.
- [0027] 생성물 스트림(P)은 막의 한 측면을 따라서 운반된다. 이 측면을 이후 보유측이라 한다. 막의 다른 측면은 이후 투과측이라 한다. 보유측에서, 대안 I에 따라 형성된 수소 및/또는 대안 II에 따라 형성된 물이 방출된다. 상기 막은 각 측 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 상에서 양성자로 산화되고, 이들 양성자는 막을 통과하여 투과측에서 캐소드 촉매 상에서 수소로 환원되거나 (대안 I) 또는 캐소드 촉매 상에서 산소와 반응하여 물을 형성한다 (대안 II). 대안 II에 따르면, 산소-포함 스트림(O)은 이 목적을 위해 투과측을 따라 운반되고, 막과 접촉한다. 대안 I의 경우에, 막을 통한 양성자의 수송을 위해 전기 에너지가 소비되어야 하고 이는 전극에 의하여 막의 양측에 DC 전압의 적용으로 공급된다. 대안 II에서, 에너지가 생성된다.
- [0028] 본 발명의 목적을 위해, 반응 혼합물은 화학 반응에 의하여 수득된 혼합물이다. 화학 반응은 1종 이상의 생성 화합물(들)이 1종 이상의 화학적 출발 화합물(들)로 제조되는 반응이다. 화학 반응 없이 단지 물리적 혼합에 의해 수득된 혼합물은 본 발명의 목적을 위한 반응 혼합물이 아니다. 자연 발생 혼합물, 예컨대 천연 가스는 또한 본 발명의 목적을 위한 반응 혼합물이 아니다.
- [0029] 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물은 직접적으로 사용된다. 이와 관련해서, "직접적으로"는 반응 혼합물이 정제 또는 후처리 없이 수득된 형태로 본 발명의 방법에 사용된다는 것을 의미한다.
- [0030] 수소-형성 반응으로부터 유래한 반응 혼합물(R)을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 혼합물(R)이 형성된 반응 영역으로부터 직접적으로 수소를 제거하는 것이 또한 바람직하다.
- [0031] 특히 바람직하게는 수소는 반응 혼합물(R)을 생성하는 반응이 수행되고 있는 동안 반응 영역에서 제거된다.
- [0032] 대안 I에 따라 수득되는 수소는 고순도이다. 이는 수집되고 판매되거나 에너지 생성을 위해 사용된다. 고순도로 인해, 수소는 또한 불순물에 민감한 추가적 화학 반응 또는 방법에 사용될 수 있다. 대안 II에 따른 방법에서, 열 및 전기 에너지가 방출된다. 열은 예를 들어 반응 혼합물(R)이 형성되는 반응을 가열시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0033] 보유측에 존재하는 수소와 막의 양호한 접촉, 및 분리된 수소 또는 투과측의 물의 양호한 바깥쪽으로의 전달을 보장하기 위해, 전극층에는 통상적으로 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 분리될 수소를 막 및 보유층 상의 애노드 측 매와 근접하게 운반하고 투과층 상의 형성되는 수소 또는 물의 바깥쪽에서의 전달을 돕는다.

[0034] 본 발명에 따라 사용되는 MEA는 기밀 구조이며, 즉 사실상 원자 또는 분자 형태의 기체가 MEA의 한 측으로부터 다른 측으로 이동할 수 있는 다공성을 갖지 않으며, 기체가 MEA를 통해 비선택적으로 전달될 수 있는 메카니즘, 예를 들어 흡착, 막에서의 해리, 확산 및 탈착을 갖지 않는다.

[0035] 막-전극 접합체(MEA)의 비투과성은 기밀 막에 의해, 기밀 전극 및/또는 기밀 전극 측매에 의해 보장될 수 있다. 따라서, 예를 들어 Pd, Pd-Ag 또는 Pd-Cu 포일과 같은 얇은 금속 포일이 기밀 전극으로서 사용될 수 있다.

[0036] 본 발명에 따라 사용된 막은 양성자를 선택적으로 전달하며, 이는 특히 그것이 전자 전도체가 아님을 의미한다. 본 발명의 방법에서, 원칙적으로 양성자-전도 막으로서, 연료 전지 (표준 SOFC (고체 산화물 연료 전지))를 위한 막 재료로서 선행 기술에 사용된 모든 재료를 사용하는 것이 가능하다.

[0037] 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.

[0038] 양성자-전도성 세라믹의 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-도핑 Y:BaCeO_3 , Gd:BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BYC), $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{CaZr}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{O}_{3-\alpha}$ (α 는 화티탄석형 산화물의 화학식 단위 당 산소 결함의 수를 나타냄); Sr-도핑 $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$, Sr-도핑 LaPO_4 , $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY), $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BZY), $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}$ (BCN₁₈), $(\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}/(\text{B}_2\text{S}_3 \text{ 또는 } \text{Ga}_2\text{S}_3)/\text{GeS}_2$, SiS_2 , As_2S_3 또는 CsI ; $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCGO); Gd-도핑 BaCeO_3 , 예컨대 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY₁₅) 및 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ $x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1-x$) SiO_2 , SnP_2O_7 , $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0 - 0.2$)이다.

[0039] 애노드와 캐소드를 형성하기 위한 적합한 물질은 예를 들어, 문헌 [Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22]에 기재되어 있다.

[0040] 본 발명의 방법을 위한 애노드를 제조하기 위해, 연료 전지 (표준 SOFC (고체 산화물 연료 전지))를 위한 애노드 재료로서 선행 기술에 사용된 모든 재료를 사용하는 것이 가능하다. 애노드를 형성하기 위한 적합한 재료는 예를 들어 Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Au, Mo, 탄화물리브텐, W, 탄화텅스텐, Re, Ru, Co, Zr, Rh, Ir, Y, Nb, 탄소의 전기 전도성 형태, 예컨대 카본 블랙, 흑연 및 나노튜브, 및 또한 이들 원소의 혼합물 및 합금이다. 추가의 적합한 재료는 예를 들어, Pt/Ni 합금, Pd-부하 철 산화물, 예컨대 FeO, Pr-도핑 Y:BaCeO_3 , BaCeYO_3 , Ni-BaCeSmO₃, Ni-BaCeGdO₃ 및 Ni-BaCeNdO₃이다.

[0041] 본 발명의 방법을 위한 캐소드를 형성하기 위해, 연료 전지 (표준 SOFC (고체 산화물 연료 전지))를 위한 캐소드 재료로서 선행 기술에 사용된 모든 재료를 사용하는 것이 가능하다. 전극을 형성하기 위한 적합한 재료는, 예를 들어 Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Au, Mo, 탄화물리브텐, W, 탄화텅스텐, Re, Ru, Co, Zr, Rh, Ir, Y, Nb, 탄소의 전기 전도성 형태, 예컨대 카본 블랙, 흑연 및 나노튜브, 및 또한 이들 원소의 합금 및 혼합물이다. 추가의 적합한 재료는 예를 들어 BaCePrYO_3 , BaPrCoO_3 , BaPrYO_3 , LaCaFeCoO_3 , $\text{BaSrCoFeO}_3+\text{BaCeSmO}_3$, $\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeGdO}_3$ 및 $\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeNdO}_3$ 이다.

[0042] 상기 언급된 애노드 및 캐소드 재료는 임의의 방식으로 조합될 수 있다. 막-전극 유닛 (애노드/캐소드)을 형성하기 위한 애노드 및 캐소드의 적합한 조합은 예를 들어 Pt/Pt, Ni/Ni, Pd/Pd, Cu/Cu, Ag/Ag, Fe/Fe, Cr/Cr, Ti/Ti, V/V, Mn/Mn, Au/Au, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Pt, Pt/Ag, Pd-부하 FeO/BaPrCoO₃, Pr-도핑 $\text{Y:BaCeO}_3/\text{BaPrYO}_3$, Pt/LaCaFeCOO₃, $\text{BaCeYO}_3/\text{Pt}$, Ni-BaCeSmO₃/BaSrCoFeO₃+BaCeSmO₃, Ni-BaCeGdO₃/LaSrCoO₃+BaCeGdO₃, Ni/BaCePrYO₃, Ni-BaCeNdO₃/LaSrCoO₃+BaCeNdO₃ 및 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (BSCFO) 단독 또는 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 와의 혼합물이다.

[0043] 바람직한 실시양태에서, 막-전극 유닛 (애노드/캐소드)은 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-도핑 Y:BaCeO_3 , Gd:BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BYC), $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{CaZr}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{O}_3$; Sr-도핑 $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$, Sr-도핑 LaPO_4 , $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY),

BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} (BZY), Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73} (BCN18), (La_{1.95}Ca_{0.05})Zr₂O_{7-α}, La₂Ce₂O₇, Eu₂Zr₂O₇, H₂S/(B₂S₃ 또는 Ga₂S₃)/GeS₂, SiS₂, As₂S₃ 또는 CsI; BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α} (BCGO); Gd-도핑 BaCeO₃, 예컨대 BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-α} (BCY15) 및 BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-α}로 구성되는 그룹으로부터의 양성자-전도성 세라믹 또는 산화물 또는 막으로서 상기 언급된 물질의 혼합물 및 애노드/캐소드 조합 Pt/Pt, Ni/Ni, Pd/Pd, Pt/Ni, Pt/Pd, Ni/Pt, Ni/Pd, Pd/Pt 또는 Pd/Ni을 포함한다.

- [0044] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물(R)로부터의 수소의 분리는 반응 영역이 막의 보유측에 위치하거나 보유측을 형성하도록, 1개 이상의 MEA가 구비되는 반응기에서 수행된다. 이는 예를 들어, 외벽이 MEA에 의해 적어도 부분적으로 형성된 반응기에서 수행될 수 있다. 수소의 제거를 위한 1개 이상의 MEA가 구비된 반응기가 마찬가지로 본 발명에 의해 제공된다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법에서 1개 이상의 MEA를 사용한 변형에 의해 사용될 수 있는 반응기 유형에 대한 기재는 문헌 ["Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA)]에서 찾을 수 있다.
- [0046] 적합한 유형의 반응기는 유동층 반응기, 순환 유동층 반응기, 고정층 반응기, 고정층 관 반응기 및 다관형 반응기이다. 고정층 관 반응기 및 다관형 반응기의 경우에, 촉매는, 1개 이상의 MEA를 포함하는 반응기의 외벽을 갖는, 반응관에서 또는 반응관의 다발에서 고정층으로서 존재한다. 반응관의 통상적인 내경은 약 10 내지 15 cm이다. 탈수소성 방향족화를 위한 전형적 다관형 반응기는 약 300 내지 1000개의 반응관을 포함한다.
- [0047] 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 개별적 반응관은 또한 각각 1개 이상의 MEA를 포함하여, 반응관으로부터 반응기의 외벽으로의 수소의 연속 운반이 보장된다.
- [0048] 반응 혼합물(R)을 생성하는 반응은 또한, 바람직하게는 1개 이상의 MEA를 포함하는 반응기의 외벽을 갖는 유동층에서 또는 순환 유동층에서 불균질 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0049] 반응 혼합물을 생성하는 반응은 또한 바람직한 실시양태에 따라 1개 이상의 MEA를 포함하는 반응기의 외벽을 갖는 단 반응기에서 수행될 수 있다. 반응기는 1개 이상의 연속 촉매층을 포함한다. 반응 기체는 바람직하게는 촉매층을 통하여 방사상으로 또는 축방향으로 흐른다. 일반적으로, 이러한 단 반응기는 1개의 고정 촉매층을 사용하여 작동된다. 가장 단순한 경우에, 고정 촉매층은 고로 반응기에서 축방향으로, 또는 동심 원통형 격자 사이의 환상 간극에 배열된다. 고로 반응기는 단지 1개의 단을 가지고 있는 단 반응기에 해당된다.
- [0050] 수소의 제거는 200 내지 1200℃, 바람직하게는 500 내지 1100℃, 특히 바람직하게는 600 내지 1000℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0051] 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 보유측과 투과측 사이의 압력차는 1 bar 미만, 바람직하게는 0.5 bar 미만이며, 특히 바람직하게는 압력차가 없다.
- [0052] 본 발명에 따른 대안 I에 따른 수소의 제거는 HRE (수소 기준 전극)과 비교하여, 0.05 내지 2000 mV, 바람직하게는 100 내지 1500 mV, 특히 바람직하게는 100 내지 900 mV, 매우 특히 바람직하게는 100 내지 800 mV의 전압에서 수행된다.
- [0053] 본 발명에 따르면 대안 II에 사용되는 산소-포함 스트림은, 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.
- [0054] 스트림(O)의 유량은 O₂의 양이 화학양론적으로 H₂의 양의 1 내지 10 배, 바람직하게는 1.2 내지 5 배, 특히 바람직하게는 1.5 내지 2.5 배가 되도록 선택된다.
- [0055] 본 발명에 따라, 반응 혼합물(R)에 포함된 수소의 적어도 일부는 분리된다. 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 70% 이상, 매우 특히 바람직하게는 95% 이상, 특히 98% 이상이 분리된다.
- [0056] 대안 I에 따라 투과측에서 얻어진 수소는 보통 5 mol% 이하, 바람직하게는 2 mol% 이하, 특히 바람직하게는 1

mol% 이하의, 수소 이외의 화합물을 포함한다.

- [0057] 수소는 본 발명에 따라, 대안 I에 따라, 대안 II에 따라, 또는 대안 둘 다에 따라 분리될 수 있다. 후자 수단은 수소의 적어도 일부가 수소로서 수득되고 수소의 적어도 일부가 전기 에너지의 생성과 함께 물로서 수득된다는 것을 의미한다. 각각의 대안 I 및 II에 따라 분리된 생성물 스트림(P)에 포함된 수소의 양은 요구에 따라서 사용자에게 의해 선택될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 수소는 두 대안 I 및 대안 II에 따라 분리되고 대안 II에 따라 분리된 수소의 양은 적어도, 생성된 스트림이 대안 I에 따른 수소의 제거를 위한 에너지 요구를 만족시키기에 충분한 양이다.
- [0058] 수소가 대안 I 및 II의 둘 다에 따라 반응 혼합물(R)로부터 분리되는 경우에, 이는 바람직하게는 물리적으로 개별적으로 수행되는데, 그 이유는 투과층에 산소가 존재할 때 양성자가 보통 직접적으로 반응하여 수소를 형성하기 때문이다. 반응 혼합물은 예를 들어 우선 투과층에서 스트림(O)와 접촉하는 MEA를 따라 운반되어 수소의 일부분이 물로서 분리될 수 있다. 반응 혼합물(R)은 후속적으로 전압이 적용되는 MEA를 따라 운반되어 수소가 수소로서 분리된다. 두 대안 I 및 II 사이의 물리적 분리는 또한 2개의 막, 예를 들어 서로 대향하는 막 사이에 운반되는 생성물 스트림(P)에 의해 달성될 수 있으며, 여기서 하나는 투과층에서 스트림(O)와 접촉하고 다른 것에는 전압이 적용된다. 여기에서, 바람직한 실시양태에 따르면, MEA는 반응 혼합물(R)이 형성되는 반응기에 위치하며, 특히 바람직하게는 MEA가 반응 혼합물(R)이 생성되는 반응이 수행되는 반응 영역의 물리적 경계부의 적어도 일부분을 형성한다.
- [0059] 수소-포함 반응 혼합물(R)을 생성하는 반응은 수소가 초기에 첨가되어 예를 들어 반응에 사용된 촉매의 수명을 증가시키는 반응, 또는 수소가 반응 생성물로서 형성되는 반응일 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따라, 반응 혼합물(R)을 생성하는 수소-형성 반응은 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소의 탈수소방향족화이다. 본 발명에 따라, 공급 스트림(E)은 이 경우에 비산화성 조건 하에 촉매의 존재 하에 방향족 탄화수소를 포함하는 생성물 스트림(P)으로 전환된다. 공급 스트림(E)에 포함된 C₁-C₄-지방족화합물이 탈수소화 및 고리화로 반응하여, 수소가 유리되면서 상응하는 방향족화합물을 형성한다.
- [0061] 반응기의 내부, 즉 반응 영역으로부터 탈수소성 방향족화에서 형성된 수소의 연속적 제거는 메탄-포함 기체 혼합물의 반응의 평형을 방향족 탄화수소의 방향으로 이동시켜 방향족 탄화수소를 형성한다. 따라서 현저하게 보다 낮은 온도에서 탈수소성 방향족화를 수행하는 것 또는 주어진 온도에서 메탄 전환을 증가시키는 것이 가능하다. 벤젠만이 형성된다고 가정하여 수행된 예시된 연산은, 10.9%의 메탄이 750℃에서 벤젠으로 전환된 것을 나타낸다. 형성된 수소의 40%가 직접적으로 반응 영역으로부터 제거되는 경우에, 반응은 동일한 수율을 위해 679℃에서 수행될 수 있다. 반대로, 750℃의 반응 온도에서, 평형에서 형성된 H₂ 0.0206 kg/CH₄ kg 중 H₂ 0.02 kg/CH₄ kg이 전기화학적으로 제거되는 경우에, 10.9 mol%의 메탄 전환은 실질적으로 22 mol%로 증가될 수 있다.
- [0062] 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.
- [0063] 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.
- [0064] 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.
- [0065] 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.
- [0066] 천연 가스가 C₁-C₄-지방족화합물의 공급원으로서 바람직하게 사용된다. 천연 가스의 전형적 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 수소, 수증기, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 및 1종 이상의 회가스가 상기 공급물 스트림(E) 내에 추가로 혼합될 수 있다.

[0071] 본 발명에 따르면, DHAM은 적합한 촉매의 존재 하에 수행된다. 일반적으로, DHAM를 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.

[0072] 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 알루미늄에이트, 알칼리 금속 실리케이트 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.

[0073] 제올라이트는 Al 외에, Ga, B, Fe 또는 In과 같은 추가의 원소를 포함할 수 있다.

[0074] 지지체로서 바람직하게 사용되는 제올라이트는 H 형태 또는 암모늄 형태로 바람직하게 사용되며, 여기서 제올라이트는 또한 상업적으로 입수가능하다.

[0075] 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°C로 가열하면, 암모늄 이온이 휘발성 암모니아와 양성자로 분해되고, 양성자는 제올라이트에 남는다.

[0076] 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.

[0077] 제올라이트를 NH₄-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 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합물은 통상적

으로 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℃에서 건조시킨다. 다음에, 상기 제올라이트를 300 내지 700℃, 바람직하게는 350 내지 650℃, 특히 바람직하게는 500 내지 600℃의 온도에서 소성시킨다. 소성 시간은 통상적으로 2 내지 24시간, 바람직하게는 3 내지 10시간, 특히 바람직하게는 4 내지 6시간이다.

[0078] 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.

[0079] 상업적으로 입수가 가능한 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.

[0080] 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.

[0081] 마찬가지로, DHAM 촉매가 활성 성분으로서 1종 이상의 금속 및 도펀트로서 1종 이상의 추가 금속을 포함하는 것이 본 발명에 따라 바람직하다. 본 발명에 따른 활성 성분은 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt로부터 선택된다. 본 발명에 따른 도펀트는 Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr 및 Ga로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu 및 Cr로 이루어진 군으로부터 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.

[0082] 본 발명에 따른 1종 이상의 금속은 당업자에게 공지된 방법에 의해 지지체에 습식-화학적으로 또는 건식-화학적으로 도포된다.

[0083] 습식 화학적 방법에서, 금속은 해당 용액을 지지체에 함침함으로써 이들의 염 또는 착체물의 수성, 유기 또는 유기-수성 용액의 형태로 도포된다. 초임계 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℃에서, 통상적으로 4 내지 20 시간 동안 건조시킨다.

[0084] 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.

[0085] 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 1종의 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 조성될 수 있다.

- [0086] 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.
- [0087] 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.
- [0088] 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 획득된 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.
- [0089] 특히 유동층 촉매로서 사용하기 위해, 촉매 성형체가 분무 건조에 의해 제조된다.
- [0090] 본 발명에 따라 획득될 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 획득된 압출물은 분쇄되고 처리되어 분쇄 물질 또는 분말을 제공할 수 있다. 분쇄 물질은 다양한 체 분획으로 분리될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 성형체 또는 분쇄 물질로서 사용된다.
- [0092] 추가의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 분말로서 사용된다. 촉매 분말은 결합제를 포함할 수 있지만, 결합제를 함유하지 않을 수도 있다.
- [0093] 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.
- [0094] 실제 반응 전에 C₁-C₄-지방족화합물의 탈수방향족화를 위해 사용되는 촉매를 활성화하는 것이 유리할 수 있다.
- [0095] 상기 활성화는 에탄, 프로판, 부탄 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 부탄과 같은 C₁-C₄-알칸을 사용하여 수행될 수 있다. 활성화는 250℃ 내지 850℃, 바람직하게는 350℃ 내지 650℃의 온도, 및 0.5 bar 내지 5 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 2 bar의 압력에서 수행된다. 활성화에서 GHSV(기체의 시간당 공간 속도)는 통상적으로 100 내지 4000 h⁻¹, 바람직하게는 500 내지 2000 h⁻¹이다.
- [0096] 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℃, 바람직하게는 350 내지 550℃의 온도, 및 0.5 내지 5 bar, 바람직하게는 0.5 내지 2 bar의 압력에서 수행된

다.

- [0097] 추가의 실시양태에서, C_1 - C_4 -알칸 이외에 수소를 첨가하는 것이 또한 가능하다.
- [0098] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 H_2 를 포함하는 기체 스트림에 의해 활성화되며, N_2 , He, Ne 및 Ar과 같은 불활성 기체를 추가로 포함할 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따르면, C_1 - C_4 -지방족화합물의 탈수방향족화는 400 내지 1000℃, 바람직하게는 500 내지 900℃, 특히 바람직하게는 600 내지 800℃, 특히 700 내지 800℃의 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^{-1} 의 GHSV(기체 시간당 공간 속도)에서 수행된다.
- [0100] 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.
- [0101] 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.
- [0102] 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.
- [0103] 재생은 600 내지 1000℃, 특히 바람직하게는 700℃ 내지 900℃의 온도, 및 1 bar 내지 30 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 15 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 10 bar의 압력에서 수행된다.
- [0104] C_1 - C_4 -지방족화합물은, 본 발명에 따르면, H_2 를 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 C_1 - C_4 -지방족화합물, 형성된 수소, 및 공급물 스트림(E)에 포함된 N_2 , He, Ne, Ar과 같은 불활성 기체, 공급물 스트림(E)에 첨가되었던 H_2 와 같은 물질, 및 공급물 스트림(E)에 원래 존재하던 불순물을 포함한다.