



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월20일
(11) 등록번호 10-2388564
(24) 등록일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/162 (2017.01) B01J 8/24 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/162 (2017.08)
B01J 8/24 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2017-0084234
(22) 출원일자 2017년07월03일
심사청구일자 2020년04월01일
(65) 공개번호 10-2019-0004096
(43) 공개일자 2019년01월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140110100 A*
KR1020160116623 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이지오센트릭 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
손성열
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
김지민
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
(74) 대리인
특허법인씨엔에스
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

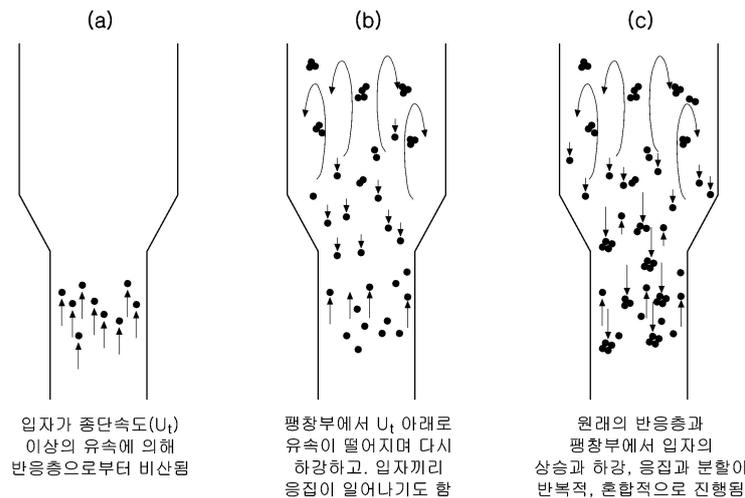
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 유동층 반응기에서 카본 나노튜브 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유동층 반응기에서 촉매와 탄소 공급원을 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 방법으로서, 상기 유동층 반응기는 팽창부(expanded zone)를 구비하며, 유동층 반응기에 공급되는 원료물질의 유속(선속도)은 유동층 반응기 내부물질의 중단 속도 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조 방법에 관한 것이다. 본발명에 따르면, 유동층에서 촉매 반응을 통해 탄소나노튜브를 제조할 때에 유속을 기포형성 유동화 영역보다 높여 난류 혹은 신속 유동화 영역에서 조업하였을 때에 수율 및 탄소나노튜브 순도가 비약적으로 상승한다.

대표도



(52) CPC특허분류
C01B 2202/36 (2013.01)

(72) 발명자

성민지

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

김상욱

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

손정열

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

명세서

청구범위

청구항 1

유동층 반응기에서 촉매와 탄소 공급원을 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 방법으로서,
 상기 유동층 반응기는 팽창부(expanded zone)를 구비하며,
 유동층 반응기에 공급되는 원료물질의 유속(선속도)은 유동층 반응기 내부물질의 종단 속도 이상이고,
 상기 원료물질의 유속은 팽창부에서 유동층 반응기 내부물질의 종단 속도 이하로 감소하는 것을 특징으로 하는
 탄소나노튜브 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 원료물질의 유속은 내부물질의 최소 유동화 속도의 10배 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조 방
 법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 원료물질의 유속은 20cm/s 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소 공급원은 탄소수 1 내지 4의 포화 및 불포화 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 하
 나 이상인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 촉매는 금속촉매인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 금속촉매는 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈(Ni), 코발트(Co),
 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 납(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au) 중 어느 하나의 금속 또는
 이들의 합금으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브는 직경이 0.4~10nm인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브는 1~10층의 층으로 구성되는 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유동층 반응기에서 카본 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 1991년 Iijima 박사에 의해 발견된 Carbon nanotube (이하 탄소나노튜브)는 튜브 형상을 가지면 수 나노미터 크기의 직경을 가진 탄소 물질이다. 상기 탄소나노튜브는 실린더 형태의 말린 면의 개수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(Single walled carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(Multi walled carbon nanotube)로 구분할 수 있다.

[0005] 단일벽 탄소나노튜브는 단순히 흑연판 한 층을 말아 놓은 구조로 직경은 0.5~3 nm이고, 이중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 두 층이 동심축을 이룬 형태로 직경이 1.4~3 nm 이며, 다중벽 탄소나노튜브는 벽수가 3~15 겹 층을 이루며 직경은 5~100 nm을 갖는 물질이다.

[0007] 탄소나노튜브는 1차원적 구조와 흑연 고유의 전기적 구조에 기인하여 매우 낮은 저항값을 갖으며, 단일벽 탄소나노튜브의 저항값은 구리의 1/100 에 불과하며, 전류수송능력은 구리의 1,000배에 이르는 독특한 전기적 특성을 갖는다. 또한, 탄소-탄소간 sp² 결합을 이루어 있어 매우 높은 강성과 강도를 갖는 기계적 특징을 갖으며, 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도와 대기에서 750 °C까지 열안정성이 뛰어나다는 특징을 가지고 있다.

[0009] 탄소나노튜브의 감긴 형태에 따라 도체 또는 반도체의 성질을 띠며, 직경에 따라 에너지갭이 달라지고 일차원적 구조 때문에 특이한 양자 효과를 나타낸다. 이러한 특이한 구조 및 특징 때문에 탄소나노튜브는 디스플레이 분야, 메모리 소자, 수소 저장 물질 및 나노복합재료 분야에서 활발한 적용 연구가 진행되고 있으며, 특히 엔지니어링 플라스틱 복합체에 전기전도성을 부여하여 전기 및 전자제품 등에 적용하여 전자파 차폐, 대전방지 등의 고부가용 재료로 이용될 수 있다.

[0011] 이러한 탄소나노튜브는 통상 고가이기 때문에, 다양한 분야에 유용하게 적용하기 위해서는 탄소나노튜브를 값싸게 대량으로 합성할 것이 요구된다.

[0013] 탄소나노튜브는 전기 방전법, 레이저 증착법, 플라즈마 화학 기상증착법, 열화학기상 증착법, 기상 합성법 등 다양한 방법을 통하여 합성되고 있다.

[0015] 전기방전법은 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 그래파이트 봉에서 떨어져 나온 탄소 클러스터들이 낮은 온도의 음극 그래파이트 전극에 응축되어 모아지게 되어 만들어진다.

[0017] 레이저 증착법은 1200°C의 오븐안에 흑연 Target에 레이저를 조사하여 흑연을 기화시킨다. 기화된 흑연은 collector에 흡착되어 응축되어 모아지게 된다. 플라즈마 화학기상 증착법은 탄소나노튜브를 성장시킬 기판(Si, SiO₂, Glass 기판에 촉매 금속을 증착한 물질)을 하부 전극에 놓고, 원료기체를 상부 전극 쪽으로부터 공급하고, RF글로우 방전시켜 기판위에 탄소나노튜브를 합성한다. 열화학기상증착법은 탄소나노튜브 합성 온도로 유지되는 반응기 안에 촉매 금속을 증착한 기판에 탄화수소 가스를 공급하여 탄소나노튜브를 합성시키는 방법이다.

[0019] 그러나 이러한 기술을 이용한 탄소나노튜브 합성방법은 대량 생산이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 반면, 유동층 반응기를 이용한 탄소나노튜브 합성 방법(KR2007-0141265, KR2007-0077714, JP2006-116111)이나 연속공정

을 위한 종형(vertical) CVD 장치를 이용한 합성 기술 (US 2005-663451)은 탄소나노튜브의 대량 합성이 가능하다는 장점 때문에 최근 부각되고 있다.

- [0021] 그러나, 대량 생산을 위해 적용되는 종형 CVD의 경우 체류 시간이 상당히 짧은 단점과 체류시간을 제어하기 힘들다는 단점을 가지고 있다. 하지만, 유동층 챔버 내에 촉매를 탄소 공급원(carbon source)의 가스를 이용하여 유동시키면서 촉매 표면에 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 촉매의 체류 시간의 제어가 가능(합성 시간 제어 가능)하며 대량 생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다.
- [0023] 그러나, 탄소 나노튜브의 형성 및 형성된 튜브의 성질은, 여전히 복잡한 방식으로, 촉매로서 사용된 금속 성분 또는 여러 금속 성분들의 조합, 사용된 지지체 물질, 촉매와 지지체 사이의 상호작용, 반응물 기체 및 이것의 부분압, 수소 또는 추가의 기체의 혼합, 반응 온도 및 체류 시간 및 사용된 반응기에 의존한다. 제조 공정의 최적화는 산업적 공정에 대한 특별한 도전과제가 된다.
- [0025] 유동층에서 탄소 나노튜브를 제조 시 일반적으로 기포형성 유동화(bubbling fluidization) 조건 유지를 위해 종단속도(U_t : terminal velocity) 이하의 유속 범위에서 조업을 하는 경우가 일반적이다(도 1의 (b)~(d)영역). 기포형성 유동화(bubbling fluidization) 조건은 입자가 반응층(bed) 밖으로 비산되지 않는 영역이므로 안정적인 조업 조건에 유리하지만, 탄소 나노튜브 생산량 증대에는 한계가 있다.
- [0027] 예를 들어, 한국특허공개공보 제2014-0110100호에서는 유동층 반응기에서 기체속도를 입자의 하강속도보다 느리게 설정하거나 배출된 입자를 재순환하는 장치를 사용하여 탄소 나노튜브를 제조하고자 한다.
- [0029] 일본공개공보 제2016-0108175호에서는 아세틸렌으로부터 탄소 나노튜브를 제조하는데 있어서, 지지체끼리의 충돌에 의한 탄소 나노튜브의 박리 억제의 관점에서 원료가스의 선유속을 20 cm/s이하, 보다 바람직하게는 15 cm/s이하로 제한하고 있다.
- [0031] 한국특허공개공보 제2012-0001448호에서는 격벽이 형성된 특수한 유동층 반응기를 이용하여 탄소 나노튜브를 제조하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0033] (특허문헌 0001) 일본특허공개공보 제2016-108175호
- (특허문헌 0002) 한국특허공개공보 제2012-0001448호
- (특허문헌 0003) 한국특허공개공보 제2014-0110100호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0034] 본 발명은 종래 유동층 반응기에서의 탄소나노튜브를 제조하는 방법에서, 탄소나노튜브의 수율 및 순도의 한계를 극복하고자 안출된 것이다.

과제의 해결 수단

- [0036] 본 발명의 일측면에 따르면, 유동층 반응기에서 촉매와 탄소 공급원을 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 방법으로서, 상기 유동층 반응기는 팽창부(expanded zone)를 구비하며, 유동층 반응기에 공급되는 원료물질의 유속(선속도)은 유동층 반응기 내부물질의 종단 속도 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 제조 방법이 제공된다.
- [0037] 상기 원료물질의 유속은 팽창부(expanded zone)에서 종단속도 이하로 감소하는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 원료물질의 유속은 최소 유동화 속도의 10배 이상일 수 있다.
- [0039] 상기 원료물질의 유속은 20cm/s 이상일 수 있다.
- [0040] 상기 탄소 공급원은 탄소수 1 내지 4의 포화 및 불포화 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있

다.

[0041] 상기 촉매는 금속촉매일 수 있다.

[0042] 상기 금속촉매는 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 납(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au) 중 어느 하나의 금속 또는 이들의 합금으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0043] 상기 탄소 나노튜브는 직경이 0.4~10nm일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따르면 유동층에서 촉매 반응을 통해 탄소나노튜브를 제조할 때 유속을 기포형성 유동화(bubbling fluidization) 영역 보다 높여 난류(turbulent) 혹은 신속 유동화(fast fluidization) 영역에서 조업하였을 때에 수율 및 탄소나노튜브 순도가 비약적으로 상승한다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 유동층 반응기의 유수체계를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 유동층 반응기에서 유속이 큰 경우를 도시한 것이다.

도 3은 팽창부를 구비한 유동층 반응기를 개략적으로 도시한 것이다.

도 4는 팽창부를 구비한 유동층 반응기에서 유속에 따른 내부물질의 거동을 개략적으로 도시한 것이다.

도 5 및 도 6은 상기 유동층 반응기에서 얻어진 탄소나노튜브의 수율 및 양을 개시한 것이다.

도 7은 상기 유동층 반응기에서 얻어진 탄소나노튜브의 순도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명에 있어서, 유동층 반응기는 팽창부(expanded zone)를 구비하며, 유동층 반응기에 공급되는 원료물질의 유속(선속도)은 유동층 반응기 내부물질의 종단 속도 이상인 것이 바람직하다.

[0050] 기포 유동화 영역을 유지하는 유속에서는 층 팽창으로 인해 농후상의 층 높이가 증가하나 그 이상의 기체유속에 서 CNT의 입자 비산량이 급격히 증가하여, 농후상의 높이는 정체 또는 약간 감소하고, 농후상과 희박상이 혼재된 전이영역을 포함하는 높이는 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상을 보이기 시작하는 유속을 해당 CNT의 종단속도로 규정한다.

[0052] 기포형성 유동화 속도(Bubbling fluidized velocity)보다 유속을 고속으로 올려 종단속도(U_t) 이상이 되었을 때에는 반응층(bed) 내의 유수체계(flow regime)가 변하게 된다(도 1의 (g)~(h)영역). 즉, 입자와 유체가 더욱 격렬하게 혼합되며 반응층(bed) 밖으로 입자들이 비산되기 시작하는데(도 2 및 도 3), 희석(dilute) 영역(Bed 윗부분의 입자가 적은 부분)으로 상승한 입자는 팽창부(expanded zone)로 진입하면 유속이 급감하며 다시 종단속도(U_t) 미만의 조건이 되어 하강하고, 이러한 상승과 하강이 반복되는 흐름을 보이며(도 4), 이 경우 내부물질이 응집 및 분산을 반복하게 된다.

[0054] 촉매 입자와 제조된 탄소나노튜브 입자의 유동화 속도에 대한 영향이 비슷하게 작용하는 경우, 즉 최소 유동화 속도(U_{mf}) 및 종단속도(U_t) 값이 거의 비슷한 경우, 종단속도(U_t) 이상에서 혼합 특성이 좋아지면서 탄소나노튜브의 수율이 비약적으로 상승한다(도 5 및 도 6). 이에 따라 탄소나노튜브 제조 시 종래의 유속 영역보다 생산량 증대에 유리하도록 종단속도(U_t) 이상에서 운전시키는 것이 바람직하다.

[0056] 상기 유동층 반응기에 공급되는 원료물질의 유속은 유동층 반응기 내부물질의 종단속도 이상이라면, 특별하게 한정하는 것은 아니나, 최소유동화 속도의 10배 이상인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 상기 원료물질의 유속은 20cm/s 이상인 것이 바람직하다. 한편, 그 상한은 팽창부의 설계 기준에 따라 변할 수 있으나, 팽창부에서 종단속도 이하의 유속을 갖는 것이 바람직하다.

[0058] 유동층 반응기는 대기압 또는 대기압을 초과하는 압력에서 탄소 나노튜브를 제조할 수 있다. 0.05 내지 1.5 bar.g의 절대압력에서 공정을 수행할 수 있고, 0.5 내지 1.0 bar.g의 압력이 특히 바람직하다.

- [0060] 반응기를 외부 가열하는데, 온도는 300 내지 1600 °C의 온도 범위에서 다양할 수 있다. 그러나, 이러한 온도는 분해에 의한 탄소의 침착이 충분한 속도에서 일어나도록 충분히 높아야 하고, 기체상 탄화수소의 현저한 자기-열분해를 초래해서는 안된다. 이로 인해 그 결과로 형성된 물질이 바람직하지 못하게도 높은 함량의 비결정질 탄소를 갖게 될 것이다. 유리한 온도 범위는 500 내지 800 °C이며 특히, 500 내지 600 °C의 분해 온도가 바람직하다.
- [0062] 촉매를 실제 반응 챔버에 넣기 전에 환원시킬 수 있고, 촉매를 주로 촉매활성적 금속의 산화물 형태로 첨가할 수 있거나, 심지어는 침전된 수산화물 또는 탄산염의 형태로 첨가할 수도 있다. 종래기술에서 언급된 문헌에서 광범위하게 기술된 바와 같은 전이금속 또는 이것의 합금이 일반적으로 촉매로서 적합하다. 본원에서는 일반적인 속성을 제한하지는 않고서 몇몇 예만을 언급할 것이다.
- [0064] 망간, 철, 코발트 및 지지체 물질을 포함하되, 철, 코발트 및 망간을 금속 형태의 활성 성분의 함량을 기준으로 2 내지 98 몰%의 양으로 함유하는 촉매에 이 방법이 바람직하게 사용된다. 추가로 바람직하게는, 추가로 폴리브데늄을 포함하는 촉매에 이 방법이 사용된다.
- [0066] 지지체 상에 담지되는 촉매의 직경은 0.2 nm~2000 nm인 것이 바람직하고 10 nm~1000 nm인 것이 더욱 바람직하다. 촉매의 직경은 원자간력 현미경(AFM)에 의해 측정할 수 있다. 촉매 담체층과 촉매와의 조합으로 해서는, 탄소 나노튜브의 생산성 관점에서 촉매 담체층이 Al₂O₃이며 촉매가 Fe인 것이 바람직하다. 또한 직경이 작은 탄소 나노튜브를 효율적으로 얻는 관점에서는 촉매 담체층이 Al₂O₃이며 촉매가 Co인 것이 바람직하다.
- [0068] 지지체는 내열성을 가지는 입자형 내열성 비즈로 구성되어 있다. 지지체의 재질로서는 Si, Al, Mg, Zr, Ti, O, N, C, Mo, Ta 및 W로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 구체적인 재질로서는 SiO₂, Al₂O₃ 및 MgO 등의 산화물, SiN₄ 및 AlN 등의 질화물 및 SiC 등의 탄화물 등을 들 수 있다. 또한 Al₂O₃-SiO₂와 같은 복합 산화물이라도 좋다.
- [0070] 지지체의 직경은 100~2000 μm인 것이 바람직하고 200~2000 μm인 것이 더욱 바람직하다. 지지체의 직경이 100 μm 이상이면 반응관 내에 지지체가 안정적으로 지지되어 효율적으로 유동하기 쉬운 경향이 있고, 또한 동일한 반응관 내에서 지지체와 탄소 나노튜브를 분리하기 쉬운 경향이 있다. 한편, 지지체의 직경이 2000 μm 이하이면 지지체가 유동하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0072] 본 발명의 일 구체예로서, 지지체 상의 촉매 담체를 포함할 수 있다. 실시 형태에 따라서는 촉매 담지 공정에 있어서 지지체 상에 촉매 담체층을 형성한 후, 촉매 담체층 상에 촉매를 담지시키거나, 촉매 담체층이 없이 지지체에 촉매를 담지할 수도 있다.
- [0074] 촉매 담체로서는 Si, Al, Mg, O, C, Mo 및 N 중에서 선택되는 1 이상의 원소를 포함하는 것이 좋다. 그 중에서도 특히 촉매 담체의 전구체는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 MgO 등의 산화물, Si₃N₄ 또는 AlN 등의 질화물, 혹은 SiC 등의 탄화물을 포함한 촉매 담체층을 형성하는 것이라고 좋다. 또한 촉매 담체의 전구체는 Al₂O₃-SiO₂의 복합 산화물을 포함한 촉매 담체층을 형성하는 것이라고 좋다. 특히 촉매 담체의 전구체는 촉매 입자의 안정성 관점에서 Al₂O₃로 구성되는 촉매 담체층을 형성하는 것인 것이 바람직하다. 촉매의 전구체로서 구체적으로는 알루미늄 이소프로폭시드, 알루미늄 sec-부톡사이드 등의 알콕사이드, 트리에틸 알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 등의 알킬알루미늄, 염화알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0076] 지지체 상에 형성되는 촉매 담체층의 평균 두께는 1 nm~100 nm인 것이 바람직하고 1 nm ~ 50 nm인 것이 더욱 바람직하다. 촉매 담체층의 두께가 1 nm 이상이면 촉매 입자가 촉매 담체층에 안정적으로 담지되고 오스트왈드라이프닝(Ostwald ripening)이 잘 발생하지 않고 탄소 나노튜브가 장척 성장하기 쉬워지는 경향이 있다. 한편, 촉매 담체층의 두께가 100 nm 이하이면 합성 중에 촉매 입자가 촉매 담체층에 받아들여지기 어렵고 탄소 나노튜브가 장척으로 성장하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0078] 탄소 나노튜브의 제조를 위해, 지방족 및 올레핀과 같은 가벼운 기체상 탄화수소를, 개별적으로 또는 혼합물로서 분해한다. 그러나, 알콜, 탄소 산화물, 특히 CO, 헤테로원자를 갖거나 갖지 않는 방향족 화합물 및 작용화 탄화수소, 예를 들면 알데히드 또는 케톤이 촉매 상에서 분해되는 한, 이것들을 사용할 수도 있다. 전술된 탄화수소들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0080] 특히 적합한 반응물 기체는 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 또는 보다 고분자량의 지방족, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 또는 보다 고분자량의 올레핀, 또는 방향족 탄화수소 또는 탄소 산화물 또는 알콜 또는 헤

테로원자를 갖는 탄화수소이다. 단쇄 및 중쇄의, 즉 각각 1 또는 2 내지 10의 탄소 개수를 갖는 지방족 또는 올레핀성 탄화수소 또는 1핵 또는 2핵 방향족 탄화수소가 바람직하게 사용된다. 각각 1 내지 4, 또는 2 내지 4의 탄소 개수 x를 갖는 지방족(C_xH_{2x+2}) 및 올레핀(C_xH_y)이 특히 바람직하게 사용된다.

[0082] 공정을 실행함에 있어서, 예를 들면 질소, 수소 또는 아르곤 같은 불활성 기체를 첨가함으로써 기체 혼합물을 적합한 기체 분배기를 통해 반응기의 하부 말단에 있는 장치에 통과시킨다. 기체 혼합물 중 불활성 기체의 몰비는 0.1~0.5인 것이 바람직하다.

[0084] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0086] 실시예

[0087] 반응에 사용된 유동층 반응기는 상하방향으로 직선형으로 연장되며 내경 0.15m 및 길이 2.0m 인 도입부와, 상기 도입부와 경사로 연결되며 내경 0.30m 및 길이 0.65m 인 팽창부로 구성되고, 반응 종료 후 CNT를 배출하기 위한 내경 25mm의 관통공이 형성된 분산판을 구비하며, 그 하단에서 가스를 공급하고 상단에서 가스를 배출하는 구조로 되어 있다. 또한, 가열부는 도입부 및 팽창부의 소정 높이 위치까지의 구간의 주위를 덮어, 도입부 및 팽창부를 가열하는 가열 장치이다.

[0089] Al₂O₃ 지지체에 철 및 코발트가 담지된 130 마이크론의 입경 및 1300 kg/m³의 밀도를 갖는 촉매를 도 3에 도시된 구조를 갖는 유동층 반응기에 투입하였다. 반응기내의 촉매의 온도를 690 °C로 유지하고 불활성 기체로 수소(몰비 0.2) 및 에틸렌을, 530°C의 온도로 반응기에 도입하였다. 사용된 촉매 및 탄소나노튜브의 물리적 특성을 표 1에 나타내었다.

[0091] 냉간모델(Cold model)에서 수력학적 특성을 확인한 결과 U_t 값은 22~24 cm/s로 예상되며 이 유속을 전후로 유수 체계(flow regime)이 변할 것으로 예상됨에 따라, 탄화수소 및 촉매의 유동화 속도를 표 2에 기재된 바와 같이 변경시키면서 30분간 반응시켰다.

[0093] 유속이 증가하면 유량이 많아지므로(즉, 유동화 속도가 높을수록) 동일한 시스템 내에서 반응 압력은 비례하여 소폭 증가한다. 한편, 원활한 유동화를 위해 동일한 방법으로 제조한 탄소나노튜브를 250g 충전한 뒤, 촉매는 유속에 따라 동일한 비유속(specific velocity)를 유지할 수 있게 충전하였다.

표 1

[0095]		촉매	탄소나노튜브
	크기 [micron]	130	400
	입자 밀도 [kg/m ³]	1300	150

표 2

[0097]	조건	Value					
	최초 촉매온도 [°C]	690					
	반응시간 [min]	30					
	불활성 기체(수소) 몰비 (mol Ratio)	0.2					
	Feed 온도 [°C]	530					
	유동화 속도 [cm/s]	18	21	24	26	29	32
	반응 압력 [bar.g]	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6
	수율 [%]	22.7	21.3	39.2	37.4	39.0	43.2
	촉매 당 탄소나노튜브 [g]	2.6	2.5	4.5	4.3	4.5	5.0
	탄소나노튜브 순도 [%]	72.5	70.1	84.8	85.1	84.0	85.2

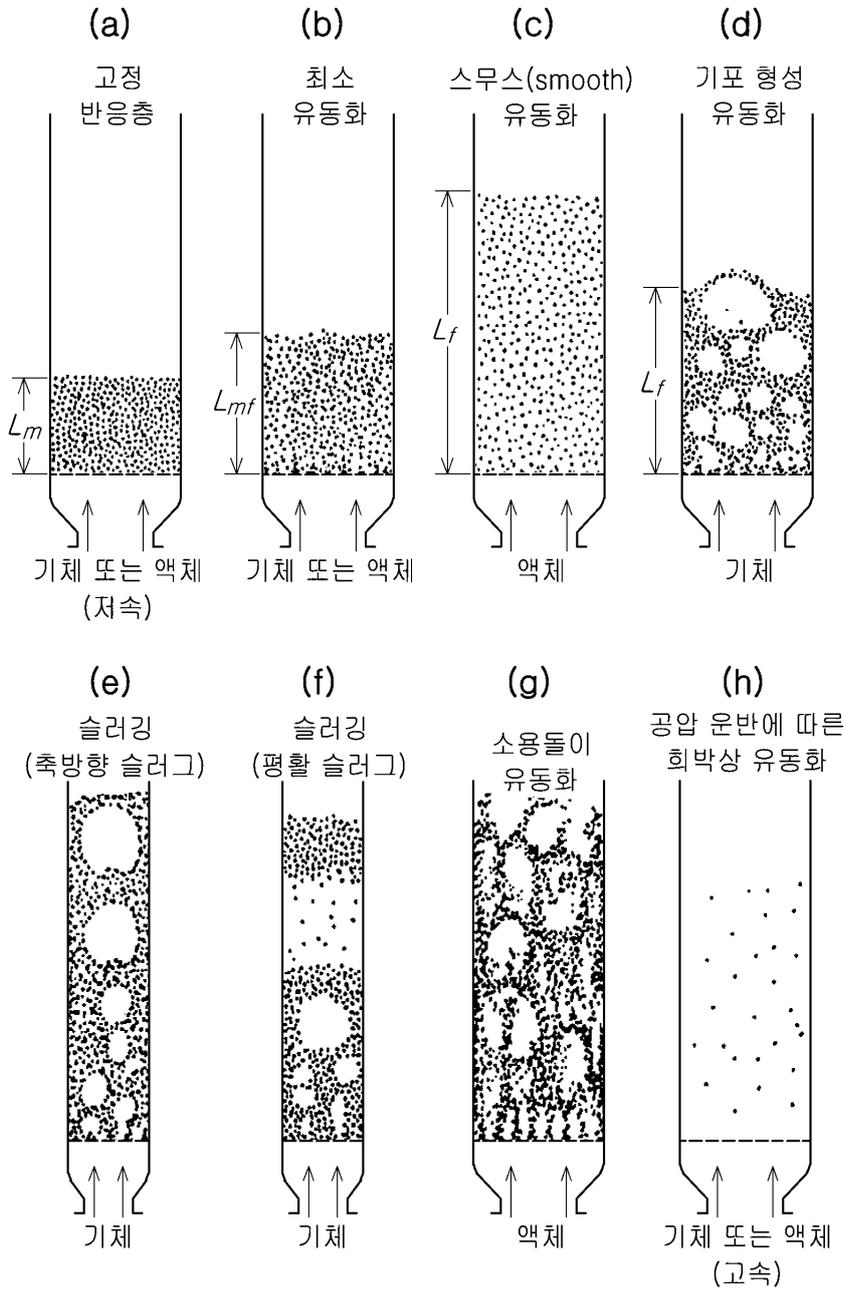
[0099] 반응 실험 결과 수율(yield) 및 촉매 당 탄소 나노튜브 생산량이 예측한 U_t 값을 기준으로, 그 이하에서 보다 이상일 때 비약적으로 늘어난 것이 확인되었고(도 4~5 참조), 촉매 당 탄소 나노튜브 가 더 많이 생산되었기 때문에 최종 제품의 순도(purity) 역시, 이를 기점으로 크게 변하는 것을 확인할 수 있었다(도 6 참조).

[0101]

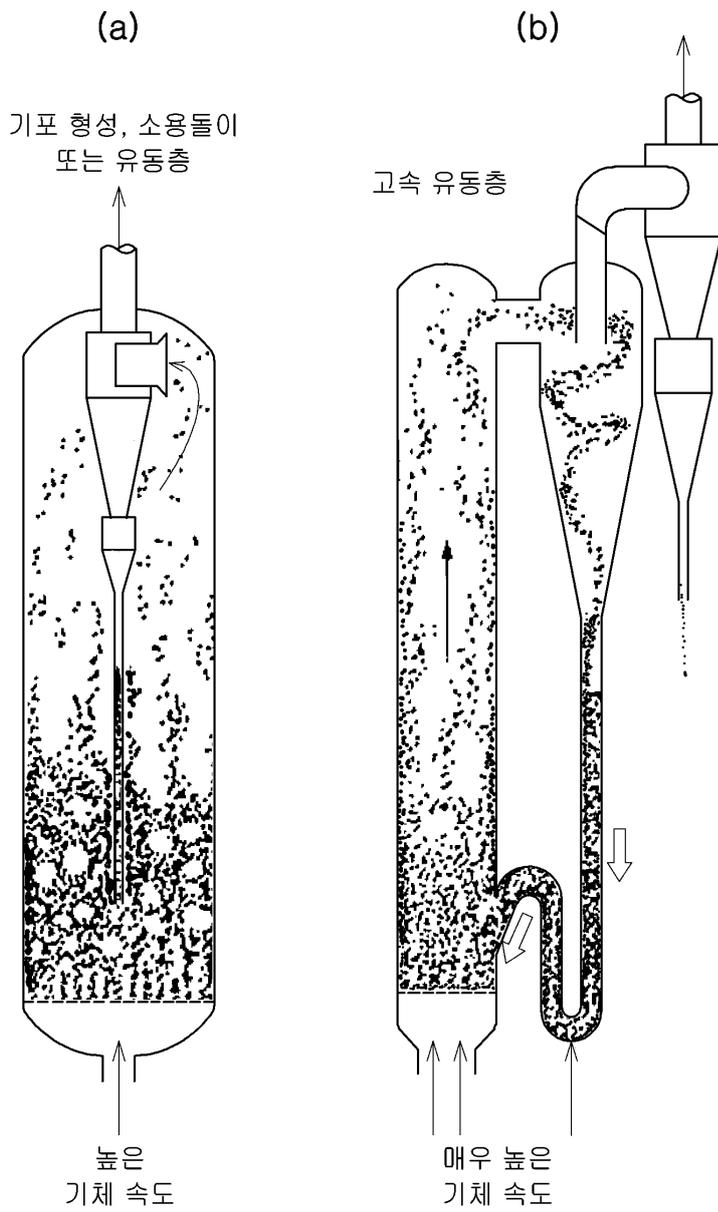
이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면

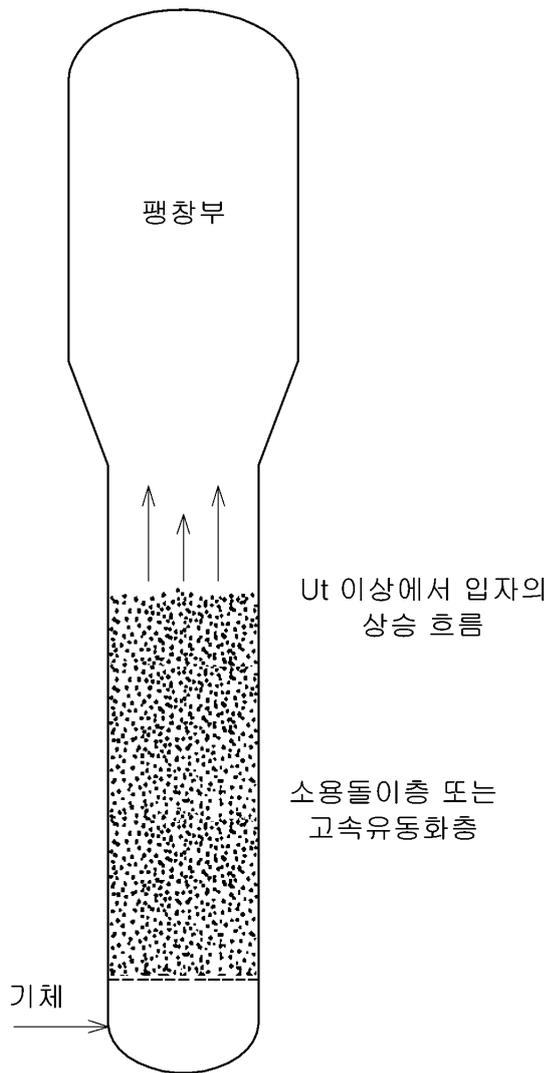
도면1



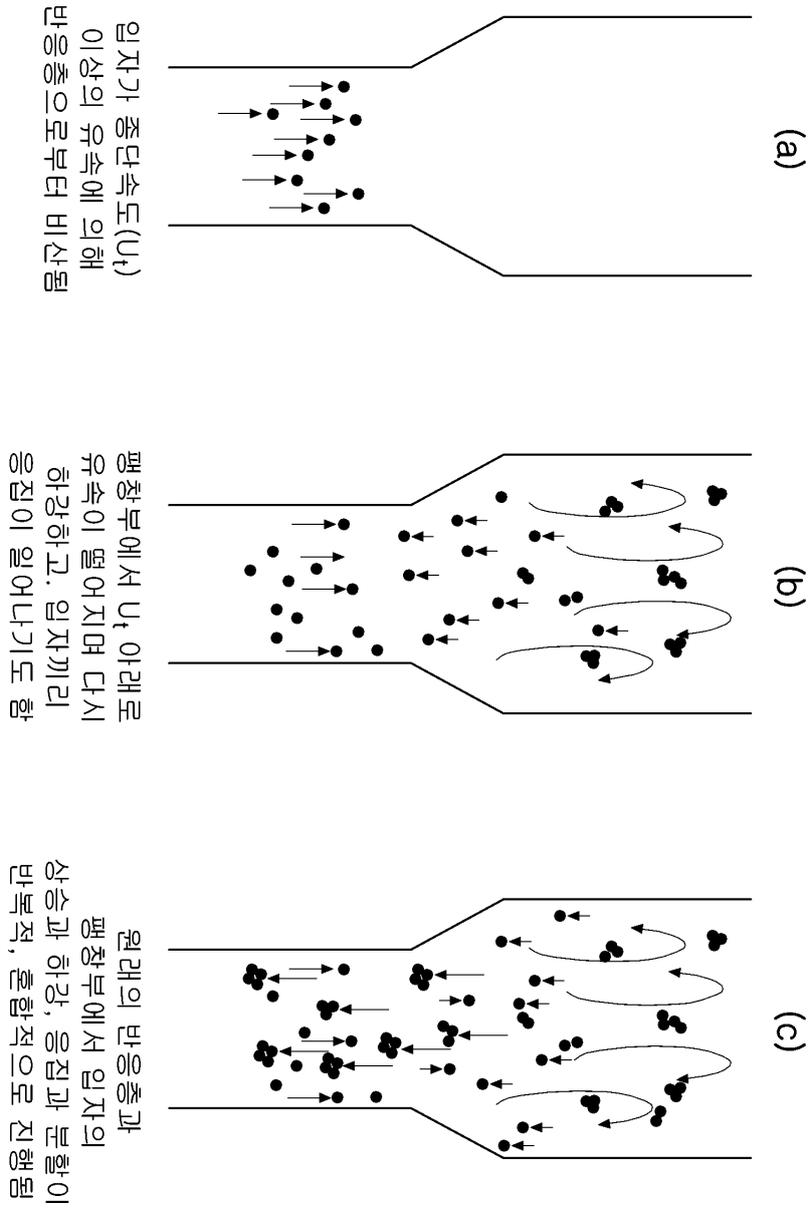
도면2



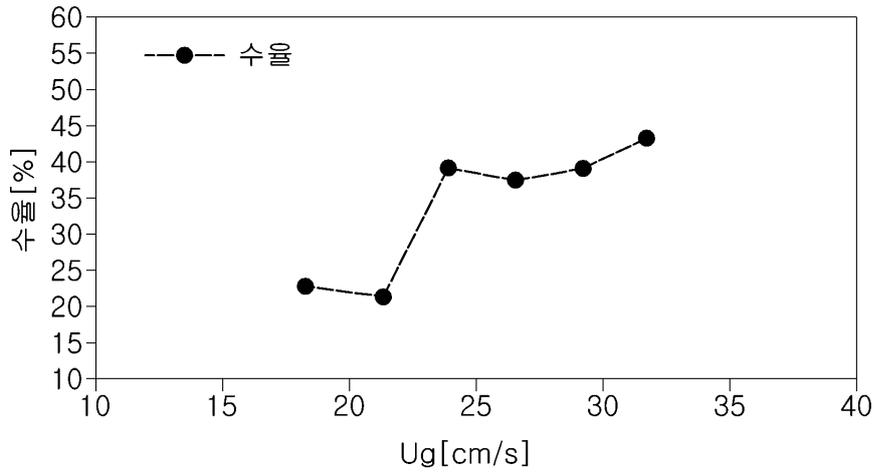
도면3



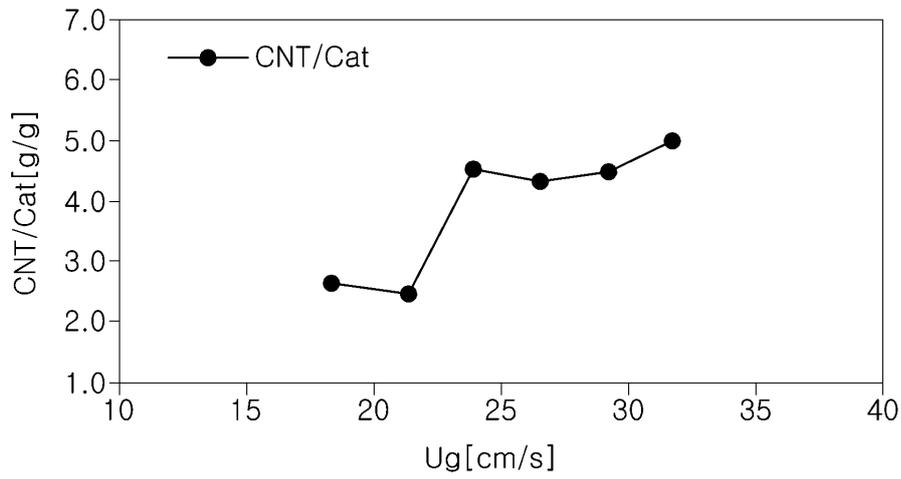
도면4



도면5



도면6



도면7

