



- (51) 국제특허분류:
C10G 45/58 (2006.01) *C10G 45/60* (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)
C10G 61/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004359
- (22) 국제출원일: 2012 년 6 월 1 일 (01.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2011-0054066 2011 년 6 월 3 일 (03.06.2011) KR
 10-2011-0073214 2011 년 7 월 22 일 (22.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 대전 유성구 장동 71-2, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **황경란 (HWANG, Kyung-Ran)** [KR/KR]; 대전 서구 월평 2 동 백합아파트 106-1501, 302-752 Daejeon (KR). **박종수 (PARK, Jong-Soo)** [KR/KR]; 대전 서구 만년동 강변아파트 110-1505, 302-741 Daejeon (KR).

이진석 (LEE, Jin-Suk) [KR/KR]; 대전 유성구 노은동 열매마을 11 단지아파트 1109 동 1203 호, 305-768 Daejeon (KR). **이신근 (LEE, Shin-Kun)** [KR/KR]; 대전 서구 둔산동 1380-1 아너스빌 1431 호, 302-120 Daejeon (KR). **이춘부 (LEE, Chun-Boo)** [KR/KR]; 대전 유성구 장동 71-2 한국에너지기술연구원 기숙사 110 호, 305-343 Daejeon (KR). **이성욱 (LEE, Sung-Wook)** [KR/KR]; 대전 유성구 신성동 209-19 B04 호, 305-345 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **황이남 (HWANG, E-Nam)**; 서울 서초구 방배 2 동 442-1 경복빌딩 2 층, 137-818 Seoul (KR).

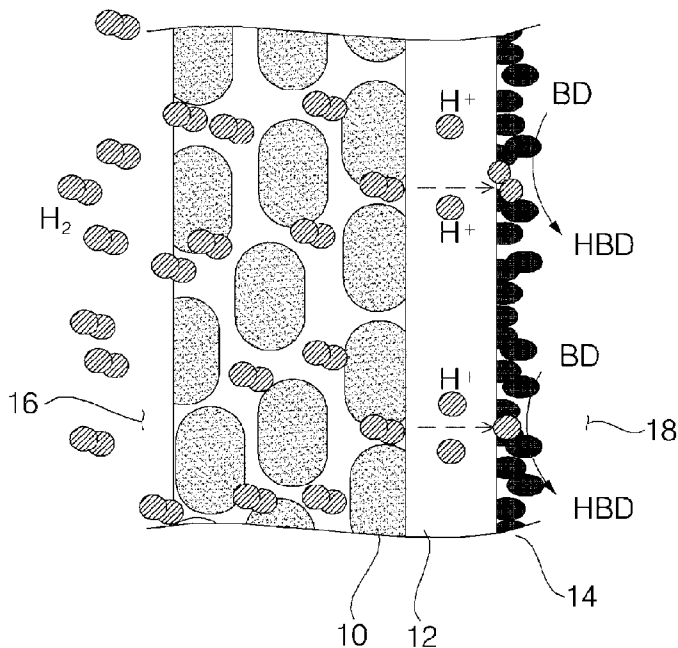
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYDROCARBON ADVANCEMENT METHOD

(54) 발명의 명칭 : 탄화수소 고급화방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for developing fuel such as various raw materials and biodiesel having hydrocarbon wherein a carbon-carbon double bond and oxygen are removed by a hydrotreating reaction using a proton medium having conductivity, and the present invention is capable of producing advanced biofuel at low costs from various hydrocarbon sources and improving energy efficiency and hydrogen usage efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 전도성을 갖는 프로톤 전달매체를 이용한 수소화처리반응(hydrotreating reaction)으로 탄소간 이중결합 및 산소를 제거하여 탄화수소를 갖는 다양한 원료 및 바이오디젤과 같은 연료를 고급화시키는 방법에 관한 것으로, 본 발명을 통하여 다양한 탄화수소 소스로부터 저가의 고급 바이오연료를 생산 가능하며, 에너지효율 및 수소이용 효율을 높일 수 있다.



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 탄화수소 고급화방법

기술분야

- [1] 본 발명은 프로톤 전도성 물질을 이용한 탄화수소 고급화 공정에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 프로톤(H^+) 전도성을 갖는 프로톤 전달매체를 이용한 수소화처리반응(hydrotreating reaction)으로 탄소간 이중결합 및 산소를 제거하여 탄화수소를 갖는 다양한 원료 및 바이오디젤과 같은 연료를 고급화시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 바이오디젤(BD)은 지구온난화의 원인인 CO_2 를 저감시키는 친환경적 연료로서, 반응식 1과 같이 동/식물성 오일과 알코올을 에스테르 교환반응시켜 정제시킨 긴사슬 지방산의 저급 알킬 에스테르 화합물로써, 물리, 화학적 특성이 일반 경유와 거의 유사하여 현재 사용되는 수송용 차량엔진에 적용 가능한 연료이다. 그러나 유지방을 촉매 존재하에서 알콜과 반응시켜 생산한 1세대 바이오디젤(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)은 차량 적용시 연료필터 막힘, 분배형 고압펌프 내부 제어장치의 부식, 연료분사 노즐의 부식 등의 문제점을 수반한다. 이러한 저급 연료 물성 때문에 실제 낮은 혼합율 (5~20%)로 차량에 적용되고 있다. 더불어 바이오디젤 제조시 상당량의 글리세린 및 비누(soap), 염 등이 생성되며 이를 분리 정제하는데 높은 에너지가 소비된다.
- [3] [반응식 1]
- [4] 유지방 + 메탄올 $\rightarrow$ 1세대 바이오디젤(FAME) + 글리세린
- [5] 기존 전이에스테르화 반응식 1을 통한 1세대 바이오디젤 생산 공정의 단점을 개선하기 위해 연속식 공정, 초임계 유체 공정, 생물학적 전환공정 등 새로운 생산 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 1세대 바이오디젤은 분자구조에 모두 산소를 포함하고 있어, 실질적으로 바이오디젤 생산 및 활용 분야에 있어 원천적인 문제점을 가진다. 따라서, 고품질의 바이오디젤 생산을 위해서는 바이오디젤 내 산소 및 이중결합을 제거하는 품질 업그레이딩이 필요하며, 이 결과물이 2세대 바이오디젤이다.
- [6] 1세대 바이오디젤은 원료성상에 따라 연료물성이 달라져 제한된 종류의 원료만이 적용되며, 저가의 대량 원료수급이 원활하지 않다. 한 예로, 식물성 유지 중에서 생산원가가 가장 낮은 팜유로부터 생산된 바이오디젤은 저온유동성이 낮아 차량적용이 힘들다. 즉, 단위면적당 경작성이 우수한 팜유 등 저가 대량 수급이 가능한 다양한 원료를 이용한 고품질의 바이오디젤을 제조하기 위해서는 원료 다변화에 능동적으로 대처할 수 있는 연료 전환기술이 필요하다.
- [7] 수소화처리반응은 고품질의 바이오디젤 생산을 위한 바이오디젤

업그레이딩(BD upgrading) 또는 오일로부터 직접 바이오디젤 생산을 위해 적용되는 반응으로 이를 이용한 2세대 바이오디젤인 수소 첨가 바이오디젤(Hydrogenated Bio-Diesel, HBD) 생산 공정 연구가 진행되고 있다(반응식 2). 2세대 바이오디젤은 높은 세탄가 (80-90), 구름점 (-5 ~ -30), 저장성 등 연료물성이 아주 뛰어나 기존경유와의 혼합비에 대한 제한이 없다.

[8] [반응식 2]

[9] 유지방 + 수소 → 2세대 바이오디젤(HBD) + 프로판

[10] 2세대 바이오디젤 생산연구는 현 정유공정과 그 부합성이 뛰어나 메이저 정유회사들(Neste Oil(핀란드, NExBTL), UOP(미국, Ecofining), Petrobras(브라질, H-Bio), NipponOil Corporation(일본, BHD))을 중심으로 활발히 진행되고 있는 수소화처리공정으로써, 원료인 연료에 수소가스를 공급하고 촉매를 매개로 한 교반장치에 의해 연료에 수소를 첨가하여 연료를 고급화하는 수소화처리공정이다. 이러한 수소화처리공정은 기존 석유화학산업에서 사용되고 있는 공정으로서 안정성 및 성능이 입증되어 있으나, 반응물인 수소가스를 유지방에 용해시키기 위해서는 고압(50~60bar)의 운전조건이 필수이며, 신규 플랜트 건설시 초기 투자비와 운용비가 높은 단점이 있어, 기존 플랜트와 연계되어야만 상용화 가능한 한계점을 가지고 있다. 더불어, 2세대 바이오디젤 생산 공정은 대량의 수소가 필요한데 반해 그 이용효율이 낮은 편이다.

[11] 선행기술 중 미국특허 7,244,351에는 하이드로카본으로부터 황을 제거하기 위해 막을 통해 수소를 공급하고, 이 때 수소는 전극에 의해 물이나 수용액을 전기분해하는 것으로 발생시킨다. 따라서, 별도의 전기에너지 공급해야 하는 문제점이 있으며, 전기분해시 발생하는 부산물의 처리도 상당한 문제가 된다. 특히, 계속되는 전기분해에 의해 파울링현상이 발생하여 막이 폐색되는 문제점도 발생된다.

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] 미국특허 7,244,351

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 본 발명은, 프로톤(H⁺) 전도성을 갖는 프로톤 전달매체를 이용한 수소화처리반응(hydrotreating reaction)으로 탄소간 이중결합 및 산소를 제거하여 탄화수소를 갖는 다양한 원료 및 바이오디젤과 같은 연료를 고급화시키는 방법을 제공하는 것을 일반적인 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[16] 먼저, 수소화처리반응 공정에서 고압운전 진행이 불가피한 원인은, 탄소간

이중결합과 산소($C=C$, $R-CH=O$, ROH 등)를 제거하기 위해서 수소원자와 원료의 반응이 필요하나, 이의 반응은 수소화처리반응용 촉매표면에서 진행되기 때문에, 원료 중에 수소가스의 용해가 선행되어야 하고(1단계), 용해된 수소는 촉매표면까지 확산되어 촉매표면에 흡착되어야 하며(2단계), 상기 촉매표면에 흡착된 수소가 해리되는 과정(3단계)이, 먼저 진행되어야만 반응에 참여할 수 있게 된다.

[17] 특히, 여기서 유지방 중에 수소가 용해되는 단계(1단계)가 수소화처리반응에서 반응속도를 결정짓는 단계로 유지방 중에 수소분자 용해 단계를 배제할 경우, 공정의 운전 압력을 낮게 유지할 수 있다.

[18] 따라서, 본 발명에서는 수소분자 용해 단계를 배제시키 위하여, 원료에 공급되는 수소의 형태가 프로톤이 되도록, 수소가스가 공급되는 부분과 연료가 공급되는 부분 사이에 프로톤 전도성을 가지는 프로톤 전달매체를 개재하여, 프로톤 전달매체에 의해 수소로부터 직접 해리되어 공급되는 프로톤이 직접 연료에 접촉되도록 하였다.

[19] 수소분자는 프로톤 전달매체의 표면에 수소원자(atom)로 해리흡착(dissociative adsorption)한 후 수소원자 형태로 이동 또는 프로톤과 전자로 이온화된 후 이동하게 된다. 즉 수소가스가 공급되는 부분과 연료가 공급되는 부분사이에 이러한 프로톤 전달매체를 개재할 경우, 수소원자나 프로톤이 직접 연료에 전달, 접촉될 수 있다. 이 때, 프로톤 전달매체의 표면이동 또는 투과에 의해 수소원자 또는 프로톤은 이동하게 된다.

[20] 따라서, 본 발명은, 일정한 공간 내에서 프로톤 전도성을 가지는 프로톤 전달매체에 수소가스를 접촉시키는 단계; 상기 프로톤 전달매체에 의해 프로톤(H^+)이 해리되는 단계; 상기 프로톤 전달매체를 따라 프로톤(H^+)이 이동하여 상기 프로톤 전달매체에 접촉되는 원료에 프로톤(H^+)이 공급되는 단계; 상기 프로톤 전달매체의 표면 또는 주위에 배치되는 반응촉매 표면에 상기 프로톤과 원료가 접촉하여 상기 원료 내의 탄소 이중결합 및 산소를 제거하는 단계를 포함하는 탄화수소 고급화방법이다.

[21] 이 때, 상기 프로톤 전달매체는 반응촉매가 도포된 상기 수소분리막일 수 있다. 또, 상기 프로톤 전달매체는 프로톤 전도성물질이 표면에 도포된 전달로드일 수 있다. 즉, 프로톤 전달매체의 표면을 따라 프로톤이 이동하거나, 프로톤 전달매체를 투과하여 프로톤이 이동할 수 있다.

[22] 따라서, 이러한 탄화수소 고급화방법으로 탄화수소를 고급화시키는 탄화수소 고급화장치는 프로톤이 프로톤 전달매체의 표면을 이동하는 경우와, 프로톤이 프로톤 전달매체를 투과하는 경우로 나누어 각각 제시할 수 있다.

[23] 먼저, 프로톤이 프로톤 전달매체를 투과하여 이동하는 경우의 탄화수소 고급화장치는, 일측에 반응촉매가 도포되는 프로톤 전달매체인 수소분리막; 상기 수소분리막의 타측에 수소가스를 소정의 압력으로 공급하는 수소공급부; 및 상기 수소분리막에 의해 상기 수소공급부와 격리되고 상기 수소분리막의

일측에 원료와 접촉하는 공간을 가지는 원료이동부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[24] 여기서, 상기 반응촉매는 Co, Ni, Mo, Pt, Pd, Ru 중 한 가지 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[25] 또, 상기 수소분리막의 일측에는 상기 수소분리막을 지지하는 다공성 지지체가 형성되는 것을 특징으로 한다.

[26] 또, 상기 수소분리막은 판의 형상을 가지는 것에 의해 그 중심부에 원료이동부가 형성되고, 상기 수소공급부는 상기 수소분리막을 감싸는 내부에 공간을 가지는 케이싱인 것을 특징으로 한다.

[27] 그리고, 프로톤이 프로톤 전달매체의 표면을 이동하는 경우의 탄화수소 고급화장치는, 내부에 공간을 가지는 하우징; 상기 하우징의 일측에 형성되어 원료가 공급되는 원료공급관; 상기 하우징의 상부에 설치되어 수소가스가 공급되는 수소공급관; 상기 하우징의 하부에 설치되어 반응이 완료된 반응물을 배출시키는 반응물배출관; 상기 하우징 내부에서 원료와 수소가스에 모두 표면이 접촉되며, 상기 표면에는 프로톤 전도물질이 도포되는 프로톤 전달매체인 전달로드; 및 상기 전달로드의 주위에 배치되고 내부에 반응촉매를 수용하는 반응케이지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[28] 상기 전달로드는 복수개가 서로 연결되고, 상기 복수의 전달로드는 상기 하우징 내부에서 교반수단에 의해 회전하는 것을 특징으로 한다.

[29] 상기 하우징에는 하부의 원료를 흡입하여 상부로 다시 공급하는 것에 의해 원료를 순환시키는 원료순환수단이 설치되는 것을 특징으로 한다.

[30] 또, 상기 하우징에는 원료를 가열하기 위한 히팅장치가 설치되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 개시된 프로톤 전도성물질을 이용한 탄화수소 고급화방법은 다양한 탄화수소 소스로부터 저가의 고급 바이오연료를 생산 가능하며, 에너지효율 및 수소이용 효율을 높일 수 있는 공정이다. 더불어, 친환경 바이오디젤의 보급으로 국가 CO₂ 배출량 감축 및 디젤차량 발생오염물질 저감에 기여할수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명의 탄화수소 고급화방법 중 프로톤이 프로톤 전달매체를 투과하는 경우를 개략적으로 도시한 도면이다.

[33] 도 2는 본 발명의 탄화수소 고급화방법을 이용한 탄화수소 고급화장치의 일예를 도시한 사시도이다.

[34] 도 3은 도 2의 탄화수소 고급화장치의 단면도이다.

[35] 도 4는 본 발명의 탄화수소 고급화방법을 이용한 탄화수소 고급화장치의 다른 예를 도시한 개략적인 단면도이다.

- [36] 도 5는 도 4의 프로톤전달물질이 코팅된 전달로드를 통해 수소가스가 수소 프로톤(H⁺)으로 전달되는 단면도이다.
- [37] 도 6은 도 4의 수소화 반응촉매가 내장된 반응케이지의 확대단면도이다.
- [38] 도 7은 프로톤 전달매체를 이용한 탄화수소 고급화 장치의 또 다른 예를 도시한 사시도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 이하, 본 발명을 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 설명하기로 한다. 하기의 각 도면의 구성 요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [40] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에서는 바이오디젤 또는 탄화수소로 구성된 액체상태의 원료에 수소가스를 용해시키는 단계를 배제하기 위해 프로톤 전달매체로써 수소분리막을 이용한다.
- [41] 좀 더 상술하면, 반응기 챔버는 수소를 투과시키는 수소분리막(12)을 경계로 수소공급부(16)와 반응물이동부(18)로 구분된다. 여기서, 상기 수소분리막(12) 중 수소가 공급되는 수소공급부(16)와 접촉하는 면에는 다공성 지지체(10)가 배치되고, 반응물이 공급되는 반응물이동부(18)와 접촉하는 면에는 반응촉매(14)가 위치한다.
- [42] 본 발명의 실시예에서는 상기 수소분리막(12)으로 Pd계 수소분리막을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 수소분리막(12)의 제조과정을 상술하면, 다공성 지지체(10)를 마련하고, 다공성 지지체(10)에 미세 연마 공정을 실시한다. 미세 연마 공정은 약 10 μ m 이하의 표면 기공을 갖도록 하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 다공성 지지체는 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 스테인리스 스틸(SUS), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti) 중 선택된 하나의 금속으로 이루어진 금속 지지체 또는 세라믹 지지체일 수 있다. 미세 연마 공정은 실리콘 카바이드 연마지(SiC)를 이용하여 소정의 연마 속도로 소정 시간 동안 다공성 지지체를 미세연마한다. 추가적으로, 금속 파우더(Powder) 슬러리를 이용하여 소정의 연마 속도로 소정 시간 동안 다공성 지지체를 미세연마할 수 있다. 상기 금속 파우더 슬러리로는 증류수에 알루미나(Alumina) 파우더를 혼합한 것을 사용할 수 있다.
- [43] 그리고, 다공성 지지체(10)에 팔라듐과의 접착력을 높이기 위하여, 공지의 건식플라즈마를 이용한 표면개질가공을 수행할 수 있다. 그리고, 상기 다공성 지지체(10) 상에 스퍼터 공정으로 팔라듐층을 형성하고, 그 상층에 반응촉매(14)를 코팅한다. 상기 반응촉매(14)로는 Ni, Co, Mo, Pd, Pt, Ru 중에 한가지 이상의 촉매를 사용할 수 있다. 이후에, 리플로우와 같은 열처리 공정을 추가할 수 있다. 수소화 처리반응은 상기 반응촉매(14)의 표면에서

이루어지므로, 상기 반응촉매(14)가 액상 반응물과 잘 접촉되도록 도 1에 도시된 바와 같이 표면적이 넓은 것이 바람직하다.

- [44] 따라서, 이러한 수소분리막(12)은 다음과 같은 과정을 거쳐 오일을 고급화시킨다. 먼저, 도시되지 않은 펌프와 같은 수소공급원으로부터 상기 수소공급부(16) 통해 적당한 압력(P1)으로 공급되는 수소가스는 수소분리막을 통해 프로톤 형태로 반대편 반응물쪽으로 이동한다. 반응물(액상오일)은 수소투과에 영향을 미치는 않는 압력(P2)으로 촉매표면으로 이동하여 분리막을 통해 확산된 프로톤 또는 프로톤이 재결합된 수소와 직접 반응되어 HBD를 생산하게 된다.
- [45] 도 1에 도시된 바와 같이, 펌프를 통해 공급된 수소가스 수소분리막(12)의 표면에 흡착돼서 프로톤(H⁺)으로 해리되고, 그 프로톤은 상기 수소분리막(12) 내에서 확산하여 상기 수소분리막(12)의 반응물이동부(18)과 맞닿는 표면으로 이동한다. 이 때, 상기 수소투과가 이동하는 압력은 상기 펌프에 의해 제공될 수 있다. 따라서, 별도의 가압장치 없이도, 펌프 자체의 압력만으로도 수소를 공급하게 되므로, 상대적으로 저압운전이 가능하며, 수소 이용효율을 향상시킬 수 있다.
- [46] 이러한 수소분리막을 이용하여 도 2에 도시된 바와 같이, 탄화수소 고급화장치(30)를 구현할 수 있다.
- [47] 즉, 수소분리막(20)이 관형으로 이루어져 내부에 반응물이동부(28)가 형성되고, 상기 수소분리막(20)의 외측으로 케이싱(22)을 형성하여, 상기 수소분리막(20)의 표면과 상기 케이싱(22)의 내벽면 사이의 공간이 수소공급부(26)를 이루도록 한다.
- [48] 상기 케이싱(22)에는 도시되지 않은 수소공급원과 연결되는 수소공급관(24)이 배치된다.
- [49] 그리고, 상기 케이싱(22)에는 상기 반응물이동부(28)와 연통되는 반응물공급관(32) 및 반응물배출관(34)이 결합된다. 상기 반응물공급관(32) 및 상기 반응물배출관(34)은 용접 또는 나사결합 등의 공지의 기술로 상기 케이싱(22)과 연결된다.
- [50] 따라서, 상기 수소공급관(24)을 통해 수소가스를 소정의 압력(P1)으로 공급하고, 상기 반응물공급관(30)을 통해 소정의 압력(P2)으로 반응물을 통과시키는 것에 의해 바이오디젤과 같은 반응물의 고급화가 가능해진다.
- [51] 또한, 고급화 효율을 향상시키기 위하여 상기 탄화수소 고급화장치(30) 복수개를 직렬로 배치하는 것도 가능하다.
- [52] 또는, 수소가 공급되는 하나의 케이싱(22) 내부에 관형태의 수소분리막(20)을 복수개 설치하는 것도 가능하다.
- [53] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 프로톤 전달물질을 이용한 탄화수소 고급화장치(100)에서는 바이오디젤 또는 탄화수소로 구성된 액체상태의 원료에 수소가스를 용해시키는 단계를 배제하기 위해 프로톤 전달물질이 도포된

전달로드를 프로톤 전달매체로써 이용한다.

- [54] 좀 더 상술하면, 상기 프로톤 전달물질을 이용한 탄화수소 고급화장치(100)는, 내부에 공간을 가지는 하우징(110)과, 상기 하우징(110)의 일측에 형성되어 원료가 공급되는 원료공급관(114)과, 상기 하우징(110)의 상부에 설치되어 수소가스가 공급되는 수소공급관(112)과, 상기 하우징(110)의 하부에 설치되어 반응이 완료된 반응물을 배출시키는 반응물배출관(116)과, 상기 하우징(110) 내부에서 원료와 수소가스에 모두 표면이 접촉되며 상기 표면에는 프로톤 전달물질(126)이 도포되는 전달로드(124)와, 상기 전달로드(124)의 주위에 배치되고 내부에 반응촉매(130)를 수용하는 반응케이지(128)를 포함할 수 있다.
- [55] 상기 하우징(110)은 수소로부터 발생하는 전자를 수용하여, 외부로 접지시킬 수 있는 강체와 같은 금속재질로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [56] 상기 원료공급관(114)은 위치의 제한은 없으나, 상기 하우징(110)의 상부에 배치되는 것이 이미 저장된 원료에 의한 압력을 받지 않아서 바람직하며, 상기 하우징(110) 내부에는 레벨센서를 설치하여, 상기 원료공급관(114)을 통하여 공급되는 원료의 유량을 제어하도록 하는 것이 바람직하다.
- [57] 상기 수소공급관(112)을 통해서는 수소를 공급하며, 저압(10bar 이하)으로 공급될 수 있다.
- [58] 상기 반응물배출관(116)은 고급화 공정이 완료된 반응물을 배출하는 것으로, 상기 반응물배출관(116)에는 도시되지 않은 개폐밸브가 장착된다.
- [59] 상기 전달로드(124)는 상기 하우징(110)의 내부에 설치되어, 수소가스와 액체상태의 원료에 모두 접촉할 수 있는 형상 및 길이를 가진다. 따라서, 상기 전달로드(124)는 수직방향으로 서 있는 봉형태가 바람직하다. 상기 전달로드(124)는 SUS 재질을 사용할 수 있다.
- [60] 상기 전달로드(124)의 외주면에는 프로톤 전달물질(126)이 도포된다. 상기 프로톤 전달물질로는 Pd, Nb, Ti, Tb 중 한가지 이상을 포함하고, 상기 프로톤 전달물질(126)은 상기 전달로드(124)에 고정될 수 있다. 상기 전달로드(124)는 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 스테인리스 스틸(SUS), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti) 중 선택된 하나의 금속으로 이루어진 금속 지지체 또는 세라믹 지지체일 수 있다.
- [61] 상기 전달로드(124)의 하측에는 내부에 공간을 가지는 반응케이지(128)가 일체로 고정되며, 상기 반응케이지(128)는 벽체가 망상구조로 되어 있어서, 액체상태인 원료가 자유롭게 출입할 수 있다.
- [62] 그리고, 상기 반응케이지(128) 내부에는 Co, Ni, Mo, Pt, Pd, Ru 중 한 가지 이상을 포함하는 반응촉매(130)가 내장된다. 상기 반응촉매(130)는 펠릿 또는 구형상을 가지는 것에 의해 프로톤 및 원료와의 접촉면적을 넓힐 수 있다.
- [63] 또한, 상기 반응케이지(128)의 단면은 다각형, 원형, 십자형과 같이 다양한 형태 중에서 선택될 수 있다.
- [64] 특히, 상기 반응촉매(130)와 원료의 접촉을 원활히 함과 동시에, 상기

전달로드(124)와 수소가스의 접촉을 원활히 하도록, 교반수단 또는 순환수단을 구비하는 것이 바람직하다.

- [65] 상기 탄화수소 고급화장치(100)는 교반수단을 구비한다. 상기 교반수단으로는, 상기 전달로드(124)는 복수개를 서로 연결시키는 교반암(122)과, 상기 교반암(122)에 일체로 고정되는 교반축(120)과, 상기 교반축(120)을 강제로 회전시키도록 회전력을 부여하는 교반구동부(118)를 포함한다.
- [66] 그리고, 상기 하우징(110)에는 히팅장치(132)가 설치된다. 상기 히팅장치(132)는 원료를 반응온도까지 가열하는 역할을 한다. 원료 공급시 가열된 상태로 상기 하우징(110)에 공급되는 것도 가능하나, 반응시간동안 열손실이 발생하므로, 히팅장치(132)를 구비하는 것이 바람직하다. 상기 히팅장치(132)로는 전기히터를 사용할 수 있으며, 그 밖의 공지의 히팅장치를 사용할 수 있다.
- [67] 본 발명의 탄화수소 고급화장치(100)는 기본적으로 상술한 바와 같이 구성된다. 이하, 상기 탄화수소 고급화장치(100)의 작동모습에 대하여 설명한다.
- [68] 먼저, 일정한 공간을 가지는 하우징(110) 내부로 상기 전달로드(124)의 상부가 노출되도록 액체상태의 원료가 공급된다. 그리고, 상기 하우징(110) 내부에 수소가스를 공급한다. 또한, 상기 교반구동부(118)를 작동시켜, 상기 전달로드(124)의 상부와 수소가스의 접촉을 늘리고, 상기 전달로드(124)의 하부에서 원료 및 프로톤이 상기 반응촉매(130)의 표면과의 접촉을 향상시킨다.
- [69] 이 때, 적절한 반응온도(200~400°C) 하에서 상기 전달로드(124)의 상부측 표면에서는 수소가스가 프로톤으로 해리되어, 상기 프로톤 전달물질(126)을 통해 상기 전달로드(124)의 하부측으로 이동하게 된다. 그리고, 수소가스가 해리되면서 발생하는 전자는 상기 하우징(110)을 통해 접지되는 것으로 제거할 수 있다.
- [70] 해리된 프로톤은 상기 전달로드(124)의 하부에서 상기 전달로드(124)의 표면에 근접한 반응촉매(130)에 도달하게 되고, 이 때 상기 반응촉매(130) 주위의 원료가 상기 프로톤과 결합하여 상기 원료 내의 탄소 이중결합 및 산소를 제거하게 된다.
- [71] 따라서, 원료는 탄소 단일결합과 물이 발생되며, 일정시간 이후 상기 하우징(110) 내부의 원료 전부가 고급화가 완료되면, 상기 반응물배출관(116)을 통해 외부로 배출하여, 반응물로부터 물을 제거하는 공정을 거치게 된다.
- [72] 상기와 같은 과정을 반복하여, 연료를 고급화시키는 것이 가능하다.
- [73] 도 7에는 본 발명의 탄화수소 고급화장치(200)의 다른 예가 개시된다. 상기 탄화수소 고급화장치(200)는 기본적으로 상기 탄화수소 고급화장치(100)와 동일하며, 원료를 순환시키는 위한 수단의 차이가 있다. 따라서, 상기 탄화수소 고급화장치(200)에서 상기 탄화수소 고급화장치(100)와 동일한 구성요소에 대해서는 설명을 생략한다.
- [74] 상기 탄화수소 고급화장치(100)가 원료를 교반시키는 것과 달리, 상기

탄화수소 고급화장치(200)에서는 원료를 상하측으로 순환시키는 원료순환수단이 배치된다.

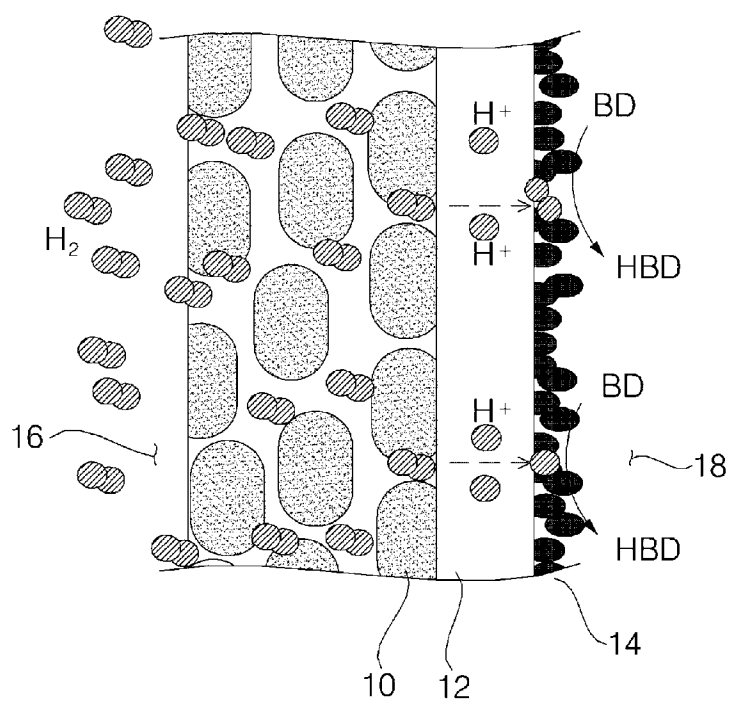
- [75] 상기 원료순환수단은, 하우징(210)의 외측으로 설치되는 순환관(222)과, 상기 순환관(222) 상에 설치되는 순환펌프(224)를 포함한다.
- [76] 상기 순환관(222)은 상기 하우징(210)의 하부와 상부를 서로 연통시키고, 상기 순환펌프(224)의 토출방향이 상기 하우징(210)의 상부방향을 가지기 때문에, 상기 하우징(210)의 하부측의 원료가 계속적으로 상기 하우징(210)의 상부측으로 이동할 수 있다.
- [77] 따라서, 원료의 계속적인 순환에 의해 반응촉매에 대한 원료의 접촉효율이 증가하게 된다.
- [78] 또한, 상기 탄화수소 고급화장치(100)의 교반수단과 상기 탄화수소 고급화장치(200)의 순환수단은 동시에 적용하는 것도 가능하다.
- [79] 상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [80] [부호의 설명]
- [81] 10: 다공성 지지체 12,20: 수소분리막
- [82] 14: 반응촉매 16,26: 수소공급부
- [83] 18,28: 반응물이동부 22: 케이싱
- [84] 24: 수소공급관 30: 탄화수소 고급화장치
- [85] 32: 반응물공급관 34: 반응물배출관
- [86] 100,200: 탄화수소 고급화장치 110,210: 하우징
- [87] 112,212: 수소공급관 114,214: 원료공급관
- [88] 116,216: 반응물배출관 118: 교반기동부
- [89] 120: 교반축 122: 교반암
- [90] 124,218: 전달로드 126: 프로톤 전달물질
- [91] 128,220: 반응케이싱 130: 반응촉매
- [92] 132,230: 히팅장치 222: 순환관
- [93] 224: 순환펌프

청구범위

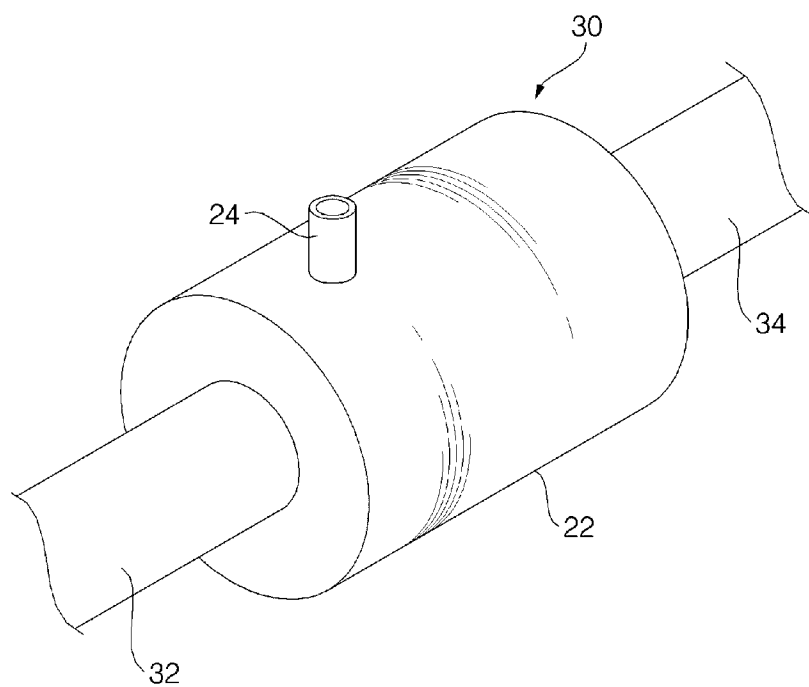
- [청구항 1] 일정한 공간 내에서 프로톤 전도성을 가지는 프로톤 전달매체에 수소가스를 접촉시키는 단계;
상기 프로톤 전달매체에 의해 프로톤(H⁺)이 해리되는 단계;
상기 프로톤 전달매체를 따라 프로톤(H⁺)이 이동하여 상기 프로톤 전달매체에 접촉되는 원료에 프로톤(H⁺)이 공급되는 단계;
상기 프로톤 전달매체의 표면 또는 주위에 배치되는 반응촉매 표면에 상기 프로톤과 원료가 접촉하여 상기 원료 내의 탄소 이중결합 및 산소를 제거하는 단계를 포함하는 탄화수소 고급화방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 프로톤 전달매체는 반응촉매가 도포된 상기 수소분리막인 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 프로톤 전달매체는 프로톤 전도성물질이 표면에 도포된 전달로드인 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화방법.
- [청구항 4] 제1항의 탄화수소 고급화방법으로 탄화수소를 고급화시키는 탄화수소 고급화장치에 있어서,
일측에 반응촉매가 도포되는 프로톤 전달매체인 수소분리막;
상기 수소분리막의 타측에 수소가스를 소정의 압력으로 공급하는 수소공급부; 및
상기 수소분리막에 의해 상기 수소공급부와 격리되고 상기 수소분리막의 일측에 원료와 접촉하는 공간을 가지는 원료이동부를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 반응촉매는 Co, Ni, Mo, Pt, Pd중 한 가지 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화 장치.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 수소분리막의 일측에는 상기 수소분리막을 지지하는 다공성 지지체가 형성되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 수소분리막은 관의 형상을 가지는 것에 의해 그 중심부에 원료이동부가 형성되고, 상기 수소공급부는 상기 수소분리막을 감싸는 내부에 공간을 가지는 케이싱인 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 8] 제1항의 탄화수소 고급화방법으로 탄화수소를 고급화시키는 탄화수소 고급화장치에 있어서,
내부에 공간을 가지는 하우징;
상기 하우징의 일측에 형성돼서 원료가 공급되는 원료공급관;
상기 하우징의 상부에 설치돼서 수소가스가 공급되는 수소공급관;

- 상기 하우징의 하부에 설치되어 반응이 완료된 반응물을 배출시키는 반응물배출관;
- 상기 하우징 내부에서 원료와 수소가스에 모두 표면이 접촉되며, 상기 표면에는 프로톤 전도물질이 도포되는 프로톤 전달매체인 전달로드; 및
- 상기 전달로드의 주위에 배치되고 내부에 반응촉매를 수용하는 반응케이지를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 전달로드는 복수개가 서로 연결되고, 상기 복수의 전달로드는 상기 하우징 내부에서 교반수단에 의해 회전하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 하우징에는 하부의 원료를 흡입하여 상부로 다시 공급하는 것에 의해 원료를 순환시키는 원료순환수단이 설치되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 하우징에는 원료를 가열하기 위한 히팅장치가 설치되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 고급화장치.

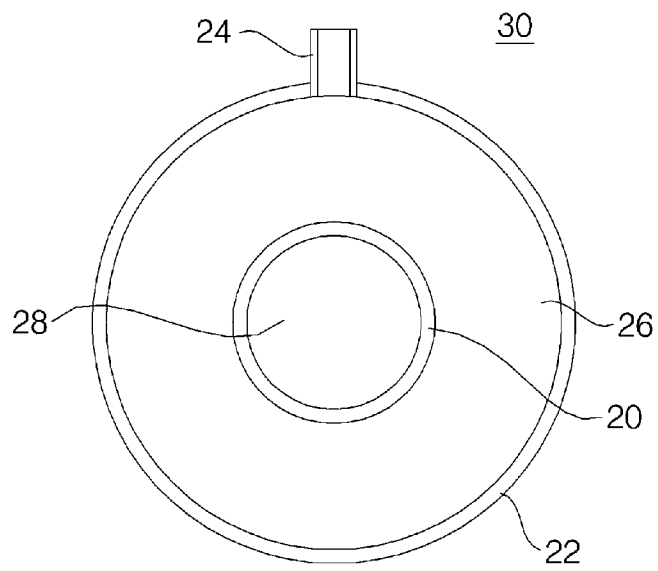
[Fig. 1]



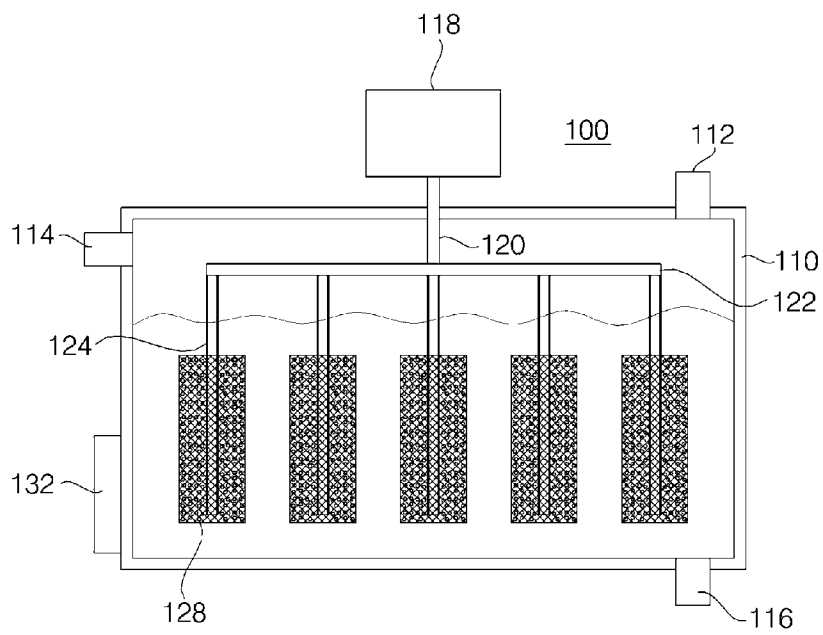
[Fig. 2]



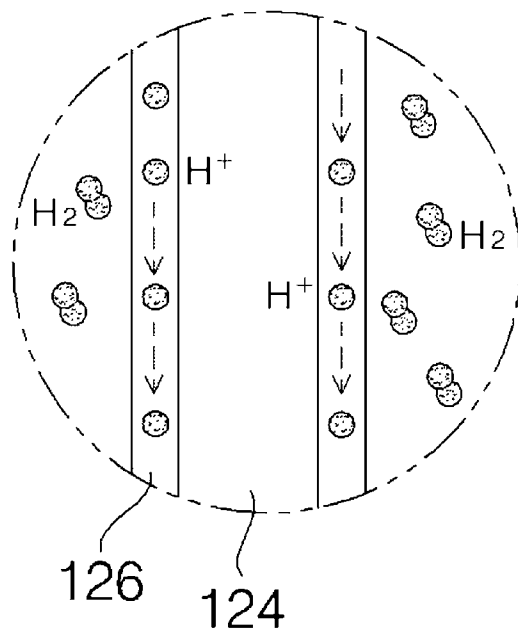
[Fig. 3]



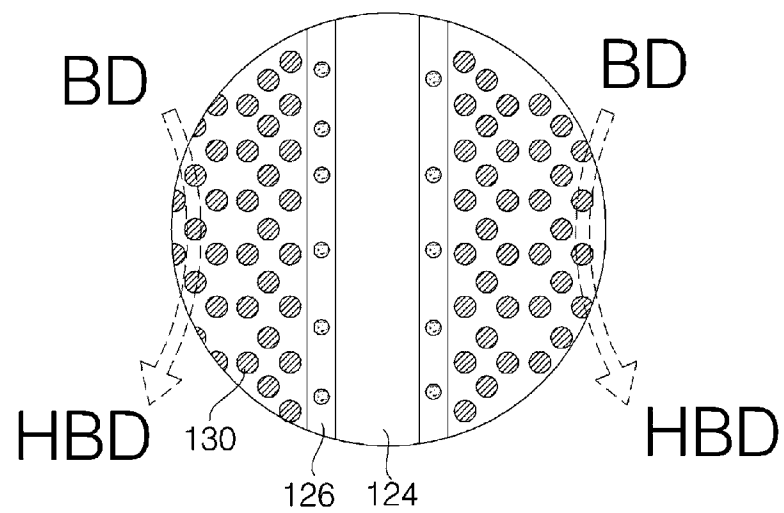
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]

