



등록특허 10-2376875



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월18일

(11) 등록번호 10-2376875

(24) 등록일자 2022년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/32 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 3/326 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0163643

(22) 출원일자 2021년11월24일

심사청구일자 2021년11월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005224722 A*

JP2014507274 A*

JP2009233662 A

KR1020190101254 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

우희철

부산광역시 남구 분포로 111, 133동 406호 (용호동, 엘지메트로시티)

이성찬

경상남도 창원시 의창구 창원천로 34, 110동 1602호 (대원동, 대원 꿈에그린)

(74) 대리인

백승준

전체 청구항 수 : 총 1 항

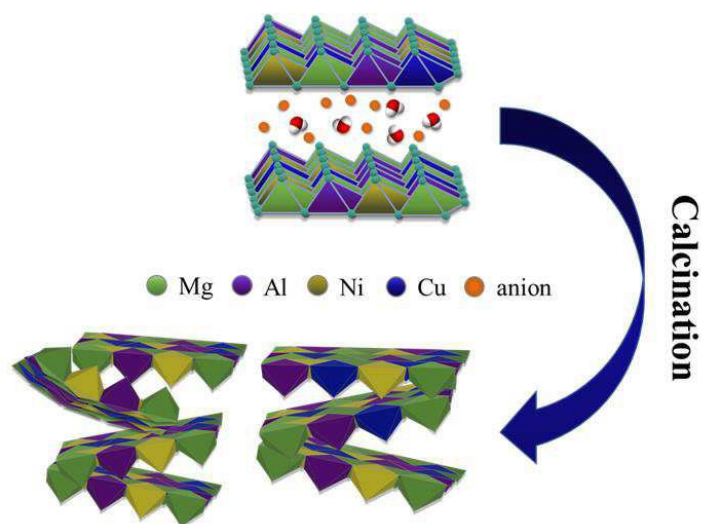
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법에 관한 것으로, 탄소의 침적을 억제하고, 상용화 촉매구조를 지닌 Ni/Al₂O₃ 또는 Cu_{1.5}Mg_{1.5}Al_{1.0}에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 2203/1017 (2013.01)

C01B 2203/1058 (2013.01)

C01B 2203/1076 (2013.01)

C01B 2203/1211 (2013.01)

C01B 2203/1614 (2013.01)

C01B 2203/169 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109720
과제번호	2017R1E1A1A01074445
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	해조류 기반 바이오고분자 및 수소 제조 융복합 기초연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

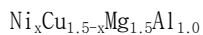
명세서

청구범위

청구항 1

케톤이 주성분인 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 아래 화학식 1로 표시되는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 최적 액상공간속도는 $1.0 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 이고, 최적 온도는 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 이며, 수증기/탄소 몰 비(S/C ratio)는 $5.0 \sim 12.0$ 의 조건에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법.

(화학식 1)



상기 화학식 1에서,

x는 0.5, 0.75, 1.0 임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 탄소의 침적을 억제하고, 수소의 생산 수율을 높이는 것을 특징으로 하는 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 세계적으로 한정된 화석연료의 사용량 증가와 그로 인한 온실가스 배출에 따른 기후변화라는 에너지 및 환경 문제에 대한 심각성이 높아지고 있어 이를 대체할 수 있는 바이오연료의 개발 및 활용성이 중요시 되고 있다.

[0003] 현재 국내에서는 육상 바이오매스유래 식물성 오일인 팜유와 캐슈 너트 껍질액(cashew nut shell liquid, CNSL)이 바이오디젤과 바이오중유의 원료로 사용되고 있으며, 해양 바이오매스인 다시마의 액화오일과 열분해 오일은 액체연료 및 합성가스 생산에 사용되고 있다. 이런 바이오매스를 적절히 이용할 수 있는 물리화학적 공정을 적용하여 환경과 에너지 문제를 완화하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

[0004] 이러한 시점에서 바이오매스(biomass)는 바이오 에너지를 생산할 수 있는 원료로서 화석연료의 주요 성분인 탄소(C), 수소(H), 산소(O)를 포함하고 있으며 높은 생산성과 이산화탄소 배출을 저감시키는 효과를 지니고 있어 현재 바이오매스를 활용한 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 바이오매스(biomass)를 원료로 하여 수소를 생산하는 기술은 크게 바이오매스의 가스화 반응과 바이오매스를 급속열분해 하여 생성시킨 바이오오일의 수증기 개질 반응으로 나눌 수 있다. 특히, 바이오오일의 수증기 개질 반

응은 가스화 반응과 비교하여 높은 수율의 수소를 생산할 수 있으며, 액체 형태의 원료이기 때문에 저장 및 이동이 용이하여 경제적으로 훨씬 효율적이라고 알려져 있다.

- [0006] 하지만, 바이오오일을 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였을 때, 원료에 포함되어 있는 높은 탄소수의 탄화수소로 인해 탄소침적이 일어나 촉매의 비활성화가 일어나게 되므로 이러한 촉매 비활성화를 방지하기 위해서는 수증기 개질 반응에 사용되는 원료의 성분들을 달리할 수 있는 전처리와 촉매의 개선에 관한 연구가 필요하다.
- [0007] 수증기 개질 반응의 변수로는 반응온도, 반응속도 및 수증기/탄소 몰비(S/C ratio) 등이 있는데 그 중, 촉매의 역할이 주요 요인으로 작용할 수 있다. 일반적으로 사용되는 촉매의 종류로는 니켈(Ni)을 포함하는 촉매로 조촉매와 지지체의 종류에 따라 다양한 활성이 나타나게 된다.
- [0008] 니켈이 담지된 촉매를 이용한 수증기 개질 방법으로 특허문헌 1에 타르의 수증기 개질용 촉매 및 이를 이용한 타르의 수증기 개질방법에 관한 발명과 본 출원인이 특허 등록받은 바 있는 특허문헌 2에 탄화수소의 수증기 개질 반응 사용되는 활성 및 안정성이 향상된 수증기 개질 반응용 니켈 촉매를 이용한 수소가스 제조방법이 알려져 있지만, 상기 특허문헌 1, 2에서 사용되는 촉매들은 개질 반응의 시간이 경과됨에 따라 수소로의 전환율이 점점 낮아지는 문제점들이 있었다.
- [0009] 또한, 본 출원인이 특허 등록받은 바 있는 특허문헌 3에 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법이 알려져 있지만, 특허문헌 3은 본 발명의 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매와는 달리 탄소의 전환율이 아주 낮은 문제점이 있었다.
- [0010] 따라서, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점들을 개선하고자 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 국내 공개특허공보 제10-2009-0041202호(2009년 04월 28일 공개) 타르의 수증기 개질용 촉매 및 이를 이용한 타르의 수증기 개질방법
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 국내 등록특허공보 제10-1337743호(2013년 11월 29일 등록) 수증기 개질 반응용 니켈 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 수소가스 제조방법
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 국내 등록특허공보 제10-2029203호(2019년 09월 30일 등록) 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 개선하기 위한 방안으로, 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 탄소의 침적을 억제하고, 수소의 생산 수율을 높이는 것을 특징으로 하는 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 아래 화학식 1로 표시되는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법을 과제의 해결 수단으로 한다.
- [0014] (화학식 1)

[0015] $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$

[0016] 상기 화학식 1에서,

[0017] x 는 0.5, 0.75, 1.0 임.

[0018] 상기 수증기 개질 및 수소화 반응에서 최적 액상공간속도는 $1.0\sim 2.0\text{ h}^{-1}$ 이고, 최적 온도는 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 이며, 수증기/탄소 몰 비(S/C ratio)는 5.0~12.0인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매상에서 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 탄소의 침적을 억제하고, 상용화 촉매구조를 지닌 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 하이드로탈사이트 구조의 전구체를 이용하여 본 발명에 적용하는 활성 성분인 니켈과 구리가 이성분계로 이루어진 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매를 합성하는 과정을 나타낸 모식도.

도 2는 본 발명에 따른 수증기 개질 반응에서 반응시간에 경과에 따른 복합체의 금속 성분의 종류별 수소 수율을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법을 첨부된 도면에 의거하여 상세히 설명하며, 본 발명의 기술적 특징과 직접적으로 연관되지 않는 요소의 기술적 구성 및 작용에 대한 설명은 생략하거나 또는 간략하게 설명하였다.

[0022] 본 발명에서 사용하는 해조류 유래 액화원료는 해조류 바이오매스를 오븐에서 $380\sim 390\text{ K}$ 의 온도로 10~14 시간 건조 후, $80\sim 90\text{ }\mu\text{m}$ 크기로 분쇄한 다음 건조, 분쇄된 해조류 바이오매스를 증류수와 함께 1~2 : 8~9(해조류 바이오매스 : 증류수)의 무게 비율로 오토클레이브(Auto-clave) 반응기에 주입하여 $500\sim 505\text{ K}$ 의 반응온도에서 1.5~2 시간 동안 수열 액화 반응을 수행한 다음 회수된 액체를 500 rpm의 속도로 원심분리와 $100\sim 150\text{ mmHg}$ 의 감압여과를 통해 잔류입자를 분리한 해조류 유래 액화원료를 사용한다.

[0023] 상기에서 수열 액화 반응의 조건이 상기에서 한정된 범위를 벗어날 경우에는 해조류 유래 액화원료가 높은 수율로 획득할 수 없는 우려가 있다.

[0024] 상기 해조류 유래 액화원료에 사용하는 해조류 바이오매스는 다시마(*Saccharina japonica*), 미역(*Undaria pinnatifida*), 파래(*Enteromorpha*) 등과 같은 해조류가 적용되며, 상기에서 한정된 종류 이외의 해조류도 적용되어 질 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응용 촉매는 아래 화학식 1로 표시되는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매인 것을 특징으로 한다.

[0026] (화학식 1)

[0027] $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$

[0028] 상기 화학식 1에서,

[0029] x 는 0.5, 0.75, 1.0 임.

[0030] 본 발명에서 적용하는 촉매는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매로서, 아래 [표 3]에 기재된 바와 같이 넓은 비표면적을 제공하는 물질로 이루어진다.

[0031] 본 발명에서 사용하는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매에서 니켈은 활성금속으로서의 역할을 하며, 니켈의 함량이 상기에서 한정된 범위 미만일 경우에는 탄화수소의 수증기

개질 반응을 위한 촉매로서의 활성을 유지하기가 어려우며, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 활성금속 입자 간의 응집이 일어나게 되므로 효율적인 분산성 측면에서 바람직하지 못한 문제점이 있다.

- [0032] 본 발명에서 사용하는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매의 제조 방법을 구체적으로 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [0033] 본 발명에서 사용하는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure)의 촉매는 도 1에 도시된 바와 같은 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 전구체를 소성하여 제조한다.
- [0034] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 1은 하이드로탈사이트 구조의 전구체를 이용하여 본 발명에 적용하는 활성 성분인 니켈과 구리가 이성분계로 이루어진 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매를 합성하는 과정을 나타낸 모식도에 관한 것이다.
- [0035] 본 실시예에서 사용하는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure)의 전구체인 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 를 얻기 위해 사용된 화학물질은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97.0wt%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Katayama, 99.0wt%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97.0wt%) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 99.0wt%)이고, 증기 개질에 사용된 가스는 Ar이다.
- [0036] 먼저, Na_2CO_3 (2 M)이 들어있는 비커에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 첨가하여 함침시키며 10 ± 0.5 의 일정한 pH를 달성하기 위해 실온에서 교반한다. 이 때, 용액의 pH는 NaOH(2M) 수용액으로 조정한다. 생성된 현탁액을 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 16 ± 0.5 시간 동안 유지하며 교반 한 다음 침전물을 여과하고, 증류수로 여러 번 세척하고, $383 \pm 10\text{K}$ 에서 12 ± 0.5 시간 동안 건조시킨다. 그 후, 침전물을 미세 분말로 분쇄하고 공기 분위기에서 $873 \pm 10\text{K}$ 에서 6 ± 0.5 시간 동안 소성한다.
- [0037] 이어서, 얻어진 분말을 디스크로 압착하고, 분쇄하여, 0.4-0.6 mm 직경(30-40 메쉬 크기)의 입자로 체질한다. Ni-Cu-Mg-Al 하이드로탈사이트 유사 화합물에서 파생된 혼합 산화물 촉매는 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 으로 표시되며, $(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mg})/\text{Al}$ 의 몰비는 3으로 고정되고 $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Cu})$ 의 몰비는 0에서 1.0까지 다양하게 조정할 수 있다. Ni 및 Cu의 총 몰 비는 1.5로 고정하는 것이 바람직하다.
- [0038] 그리고 본 발명에 따른 해조류 바이오매스(biomass) 액화오일을 수증기 개질 및 수소화 반응에 의해 수소를 생산하는 방법은 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure) 유래 혼합산화물 촉매를 이용하여 최적 액상공간속도는 $1.0 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 이고, 최적 온도는 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 이며, 수증기/탄소 몰 비(S/C ratio)는 5.0~12.0의 조건에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 반응조건에서 한정한 액상공간속도 및 온도의 범위를 벗어날 경우에는 수증기 개질 반응 시 수소의 생산 수율이 저하하는 문제점이 발생할 우려가 있다.
- [0040] 상기에서 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)의 경우 상기에서 한정한 범위 미만일 경우에는 탄화수소의 열분해 반응과 흡사하게 진행되므로 풍부한 수소가스를 얻기 위한 수증기 개질 반응의 이점을 살리지 못하고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 탄소 생성은 억제되나 에너지 비용이 증가하는 문제점이 있다.
- [0041] 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료는 바이오오일의 구성성분(C, H, O)과 유사하기 때문에 기존의 바이오오일의 수증기 개질 반응식을 통하여 생성되는 가스의 수율을 계산할 수 있다. 수증기 개질 반응은 아래 반응식 1로 나타낸 바와 같은 반응(reforming reaction)과 아래 반응식 2로 나타낸 바와 같은 수성가스 전환 반응(water gas shift reaction)단계로 나눌 수 있으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.
- [0042] 개질 반응(reforming reaction):
- [0043] $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k + (n-k)\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (n+m/2-k)\text{H}_2$ (반응식 1)
- [0044] 수성가스 전환 반응(water gas shift reaction):
- [0045] $n\text{CO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2$ (반응식 2)
- [0046] 이에 수증기 개질 반응식은 아래 반응식 3과 같이 나타낼 수 있다.
- [0047] $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k + (2n-k)\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO}_2 + (2n+m/2-k)\text{H}_2$ (반응식 3)

[0048] 수증기 개질 반응으로부터 생성되는 H₂의 수율과 CO, CH₄와 CO₂의 수율은 각각 방정식 1, 2로 나타낼 수 있다. 원료로부터 탄소의 전환율은 아래 방정식 3에 의해 반응에 들어간 원료와 반응 후, 나오는 원료의 탄소 몰수에 의해 계산하면 된다.

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ obtained}}{(2n+m/2-k) \text{ moles of C on the feed/n}} \times 100 (\%) \quad (\text{방정식 1})$$

$$\text{CO(or CH}_4 \text{ or CO}_2\text{) yield (\%)} = \frac{\text{moles of CO, CH}_4 \text{ and CO}_2 \text{ obtained}}{(2n+m/2-k) \text{ moles of C on the feed/n}} \times 100 (\%) \quad (\text{방정식 2})$$

$$\text{Carbon conversion (\%)} = \frac{\text{C moles of feed}_{\text{in}} - \text{C moles of feed}_{\text{out}}}{\text{C moles of feed}_{\text{in}}} \times 100 (\%) \quad (\text{방정식 3})$$

[0049]

[0050] 이하 본 발명을 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해 서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0051]

1. 수열 액화 반응을 통한 해조류 유래 액화원료의 제조

[0052]

수증기 개질 반응에 사용된 원료는 다음과 같은 방법으로 생성하였다. 먼저, 해조류 바이오매스의 한 종류인 다 시마(*Saccharina japonica*)를 오븐에서 383 K의 온도로 12시간 건조 후, 90 μm 크기로 분쇄하여 건조시킨 해조 류 바이오매스를 증류수와 함께 1 : 9(*Saccharina japonica* : distilled water)의 무게 비율로 오토클레이브 (Auto-clave) 반응기에 주입하였으며, 503 K의 반응온도에서 2시간 동안 수열 액화 반응을 수행한 다음 회수된 액체를 500 rpm의 속도로 원심분리와 150 mmHg의 감압여과를 통해 잔류입자를 분리한 해조류 유래 액화원료를 사용하였다.

[0053]

해조류 유래 액화원료의 원소성분 및 수분함량을 분석한 결과는 아래 [표 1]의 내용과 같다.

표 1

[0054]

구분	원소성분 (중량%)			물 함량 (중량%)
	C	H	O	
다시마 (<i>Saccharina japonica</i>)	20.11	3.33	75.09	10.23
액화 액체 (Liquefaction liquid)	3.51	10.82	76.77	81.76

[0055]

그리고 상기 [표 1]의 액화 액체의 구성 성분은 아래 [표 2]의 내용과 같다.

표 2

[0056]

구분	구성 성분(몰%)							
	케톤	질소를 포 함하는 화 합물	산	탄화수소	알코올	황을 포 함 하는 화합 물	알데히드	기타
액화 액체 (Liquefaction liquid)	74.6	18.3	0.8	0.3	0.5	0.4	0.1	4.9

[0057]

2. 촉매 제조 방법

[0058]

본 실시예에서 사용하는 니켈-구리 하이드로탈사이트 구조(hydrotalcite structure)의 전구체인 Ni_xCu_{1.5-}

$x\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 를 얻기 위해 사용된 화학물질은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97.0wt%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Katayama, 99.0wt%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97.0wt%) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 99.0wt%)이고, 증기 개질에 사용된 가스는 Ar이다.

[0059] 먼저, Na_2CO_3 (2M)이 들어있는 비커에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 첨가하여 함침시키며 10 ± 0.5 의 일정한 pH를 달성하기 위해 실온에서 교반하였다. 이 때, 용액의 pH는 NaOH (2M) 수용액으로 조정하였다. 생성된 현탁액을 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 16 ± 0.5 시간 동안 유지하며 교반 한 다음 침전물을 여과하고, 증류수로 여러 번 세척하고, $383 \pm 10\text{K}$ 에서 12 ± 0.5 시간 동안 건조시킨다. 그 후, 침전물을 미세 분말로 분쇄하고 공기 분위기에서 $873 \pm 10\text{K}$ 에서 6 ± 0.5 시간 동안 소성하였다.

[0060] 이어서, 얻어진 분말을 디스크로 압착하고, 분쇄하여 0.4-0.6 mm 직경(30-40 메쉬 크기)의 입자로 체질하였다. Ni-Cu-Mg-Al 하이드로탈사이트 유사 화합물에서 파생된 혼합 산화물 촉매는 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.5-x}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 으로 표시된다.

[0061] 3. 수증기 개질 반응용 촉매를 이용한 수소의 생산

[0062] 상기 1에서 해조류 바이오매스의 수열 액화 반응을 통해 생산된 액체를 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였다. 사용된 촉매는 아래 [표 3]에 기재된 바와 같다.

[0063] 해조류 유래 액화원료의 수증기 개질 반응을 위해 사용된 반응장치는 Inconel 625 재질의 고정층 반응기로 63.5 mm의 내경과 600 mm의 길이로 제작하였다. 반응기에 주입되는 가스는 Ar(99.999%)를 사용하였으며, MFC(Mass Flow Controller)를 통하여 $1,000 \text{ h}^{-1}$ GHSV의 유량으로 조절하였다. 원료는 액체펌프를 통하여 1 h^{-1} LHSV의 유량으로 조절하였으며 원료가 흐르는 라인에는 343 K의 온도로 유지하면서 원료의 침적 현상이 일어나지 않도록 하였다. 반응에 사용되는 촉매는 소성 이후, 425-600 μm 의 크기로 2 mL를 채취하여 반응기에 투입하였다. 각 촉매의 환원조건은 H_2 (99.999mol%) 가스를 823 K에서 5시간 동안 50 mL/min의 유량으로 환원시켰다. 환원이후, 반응온도(873~1173 K)에 따라 온도를 증가시켰으며 반응 시작 30분 전 다시 Ar 가스를 흘려주었다. 반응시간은 5시간을 기준으로 환원과 수증기 개질 반응을 지속적으로 반복 수행하였다. 수증기 개질 반응을 통해 생성되는 가스(H_2 , CO, CH_4 와 CO_2)는 1차적으로 277 K의 환류냉각기를 통과하고 2차적으로 273 K의 가스트랩을 통과하여 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, HP-5890 Model)로 분석이 이루어지도록 연결하였다.

[0064] 4. 바이오오일 원료 특성분석

[0065] 상기 [표 1]에 수증기 개질 반응에 사용할 수열 액화 원료에 대한 원소분석과 수분함량에 대한 결과를 나타내었다. 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료의 탄소함량 3.51 중량%, 수소함량 10.82 중량%와 산소함량 76.77 중량%로 이루어져 있었으며 수분함량은 81.76 중량%로 나타났다. 수열 액화 원료의 원소분석과 수분함량을 통하여 실제 구성성분은 아래의 화학식 2와 같이 나타낼 수 있다.

[0066] $\text{C}_{0.29}\text{H}_{1.83}\text{O}_{0.25} + 4.54\text{H}_2\text{O}$ (화학식 2)

[0067] 5. 촉매 특성분석

[0068] 본 실시예 및 비교예에서 사용되는 촉매의 구성성분 함량과 비표면적 분석한 결과를 아래 [표 3]에 나타내었다.

[0069] 실시예에서 사용하는 촉매인 $\text{Ni}_{1.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 의 표면적은 $100.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.75}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 의 표면적은 $120.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 의 표면적은 $122.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, 실시예에서 사용하는 촉매 중에서 비표면적은 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 이 가장 높게 나타났다.

[0070] 비교예에서 사용되는 상용화 촉매구조를 지닌 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면적은 $150.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, $\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 의 표면적은 $100.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ 의 표면적은 $134.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, 비교예에서 사용하는 촉매 중에서 비표면적은 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 가장 높게 나타났다.

표 3

[0071]

구분	촉매	촉매 금속 비율 ^{a)} (Ni / (Ni+Cu))	표면적 ^{b)} (m ² / g)
실시예	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	0.60	100.3
	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	0.43	120.1
	Ni _{0.5} Cu _{1.0} Mg _{1.5} Al _{1.0}	0.32	122.8
비교예	20wt% Ni/Al ₂ O ₃	1.00	150.0
	Ni _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	1.00	100.8
	Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	0.00	134.4
a) ICP 분석을 사용하여 측정함 b) BET를 사용하여 측정함 c) 상기에서 20wt Ni는 Ni 20 중량부와 지지체 80 중량부가 혼합된 것을 의미함.			

[0072]

6. 구성성분에 의한 촉매의 활성 평가

[0073]

촉매의 구성 성분에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 4]에 기재된 내용과 같이, Ni_{1.0}Cu_{0.5}Mg_{1.5}Al_{1.0}, Ni_{0.75}Cu_{0.75}Mg_{1.5}Al_{1.0} 및 Ni_{0.5}Cu_{1.0}Mg_{1.5}Al_{1.0}의 촉매를 사용한 실시예 1 내지 3이 20wt% Ni/Al₂O₃ 및 Cu_{1.5}Mg_{1.5}Al_{1.0}의 촉매를 사용한 비교예 1, 2에 비해 액화원료 전환율이 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 가스 조성은 실시 예 1 내지 3이 비교 예 1, 2에 비해 H₂의 조성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 4

[0074]

구분	촉매	S/Cratio	LHSV (h ⁻¹)	온도 (°C)	전환율 (%)	구성 성분(mol%)				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁺ a)
실시예 1	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	92.5	70.5	7.8	19.5	2.2	0.0
실시예 2	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.9	73.1	3.4	21.1	2.4	0.0
실시예 3	Ni _{0.5} Cu _{1.0} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.2	73.0	9.4	17.3	0.3	0.0
비교예 1	20wt% Ni/Al ₂ O ₃	8.0	1.0	750	78.3	33.2	58.0	8.0	0.7	0.1
비교예 2	Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	67.2	41.0	38.3	18.7	1.9	0.0
a) C ₂ ⁺ 은 에틸렌(C ₂ H ₄) 및 에테인(C ₂ H ₆) 성분임.										

[0075]

반응시간에 경과에 따른 담체의 금속 성분 별로의 수소 수율은 첨부된 도면인 도 2에 도시된 바와 같이, 실시 예에 사용되는 Ni_{1.0}Cu_{0.5}Mg_{1.5}Al_{1.0}, Ni_{0.75}Cu_{0.75}Mg_{1.5}Al_{1.0} 및 Ni_{0.5}Cu_{1.0}Mg_{1.5}Al_{1.0}의 촉매를 사용한 경우에는 수소의 몰 % 변화가 거의 일정하게 유지되는데 반해, 비교 예에 사용되는 촉매 중 Ni_{1.5}Mg_{1.5}Al_{1.0} 및 Cu_{1.5}Mg_{1.5}Al_{1.0}의 촉매를 사용한 경우에는 시간이 경과함에 따라 수소의 몰% 가 줄어들어 따라 촉매의 활성도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[0076]

7. 액상공간속도에 따른 촉매의 활성 평가

[0077]

액상공간속도[LHSV(h⁻¹)]에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 5]에 기재된 내용과 같이, 실시예 2, 4 및 실시예 5의 경우에는 액상공간속도[LHSV(h⁻¹)]가 0.5~2.0의 범위에서 액화 원료 전환율이 88.0% 내지 97.0%인데 반해, 비교예 3 내지 5의 경우에는 액상공간속도[LHSV(h⁻¹)]가 0.5~2.0의 범위에서 액화 원료 전환율

이 35.5% 내지 76.8%로서, 실시예 2, 4 및 실시예 5가 비교예 3 내지 5에 비해 액화 원료 전환율과 수소의 몰%가 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 5

[0078]

구분	촉매	S/Cratio	LHSV (h ⁻¹)	온도 (℃)	전환율 (%)	구성 성분(mol%)				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁺ a)
실시예 2	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.9	73.1	3.4	21.1	2.4	0.0
실시예 4	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	2.0	750	88.0	72.7	3.7	23.3	0.3	0.0
실시예 5	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	0.5	750	97.0	70.2	5.7	21.1	3.0	0.0
비교예 3	20wt% Ni/Al ₂ O ₃	8.0	0.5	750	60.2	30.0	62.1	4.0	0.3	0.0
비교예 4	20wt% Ni/Al ₂ O ₃	8.0	1.0	750	35.5	40.2	55.0	4.8	0.0	0.0
비교예 5	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	3.0	750	76.8	55.0	24.0	20.5	0.5	0.0

a) C₂⁺ 은 에틸렌(C₂H₄) 및 에테인(C₂H₆) 성분임.

[0079]

8. 반응온도에 따른 촉매의 활성 평가

[0080]

반응온도에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 6]에 기재된 내용과 같이, 실시예 6 내지 실시예 10이 비교예 6 내지 14에 비해 액화 원료 전환율이 높게 나타남을 보였다. 또한, 실시예 6 내지 실시예 10의 경우에는 반응온도가 각각 700℃, 750℃ 및 750℃와 같이 점차적으로 반응온도가 높아질수록 액화 원료 전환율도 비례하여 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0081]

아래 [표 6]의 내용에 의하면, 반응온도가 액화 원료 전환율에 미치는 영향이 대단히 큰 것을 알 수 있다.

표 6

[0082]

구분	촉매	S/Cratio	LHSV (h ⁻¹)	온도 (℃)	전환율 (%)	구성 성분(mol%)				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ ⁺ a)
실시예 6	Ni _{0.5} Cu _{1.0} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	700	89.0	74.2	6.5	18.7	0.6	0.0
실시예 7	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	700	88.7	74.0	3.1	20.9	1.9	0.0
실시예 8	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.4	70.5	7.8	19.5	2.2	0.0
실시예 9	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.9	73.1	3.4	21.1	2.4	0.0
실시예 10	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	800	98.3	70.6	8.8	18.6	2.0	0.0
비교예 6	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	600	54.6	69.2	3.5	22.6	4.4	0.3
비교예 7	Ni _{1.0} Cu _{0.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	700	76.0	70.6	8.8	18.6	2.0	0.0
비교예 8	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	600	39.0	71.4	2.0	22.7	4.0	0.0
비교예 9	Ni _{0.5} Cu _{1.0} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	600	46.9	73.6	2.7	21.4	2.3	0.0
비교예 10	Ni _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	600	44.2	51.3	8.0	28.1	6.5	6.1

비교예 11	Ni _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	700	67.7	57.0	13.1	21.6	6.1	2.1
비교예 12	Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	700	62.9	70.0	8.1	19.3	2.6	0.0
비교예 13	Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	67.2	71.0	8.4	18.7	1.9	0.0
비교예 14	Cu _{1.5} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	800	68.5	60.2	14.4	19.0	6.4	0.0

[0083] 9. 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)에 따른 촉매의 활성 평가

[0084] 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 7]에 기재된 내용과 같이, 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)가 5.0~12.0인 경우 액화 원료 전환율이 80.0~95.5%인 것으로 나타났고, 수소의 몰%도 71.0~73.1인 것을 확인할 수 있었다.

표 7

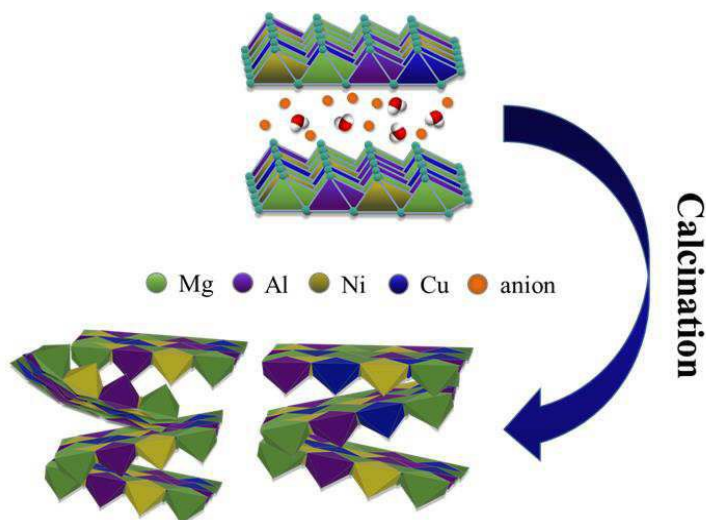
구분	촉매	S/Cratio	LHSV (h ⁻¹)	온도 (℃)	전환율 (%)	구성 성분(mol%)				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ ^{+ a)}
실시예 11	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	5.0	1.0	750	80.0	71.0	4.7	22.8	1.5	0.0
실시예 3	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	8.0	1.0	750	94.9	73.1	3.4	21.1	2.4	0.0
실시예 12	Ni _{0.75} Cu _{0.75} Mg _{1.5} Al _{1.0}	12.0	1.0	750	95.5	73.0	3.6	20.5	2.9	0.0

a) C₂⁺ 은 에틸렌(C₂H₄) 및 에테인(C₂H₆) 성분임.

[0086] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 니켈계 촉매상에서 바이오매스 유래 오일의 수증기 개질 및 수소화 반응에 의한 수소의 생산 방법을 상기에서 설명하고 도면에 도시하였지만, 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

