(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101254
(43) 공개일자 2019년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/40 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/40 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0021364
(22) 출원일자 2018년02월22일
심사청구일자 2018년02월22일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
우희철
부산광역시 남구 분포로 111, 133동 406호 (용호동, 엘지메트로시티)
박용범
부산광역시 부산진구 연지로39번길 25 (연지동)
임한권
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 404동 1101호
(74) 대리인
특허법인 신태양

전체 청구항 수 : 총 5 항

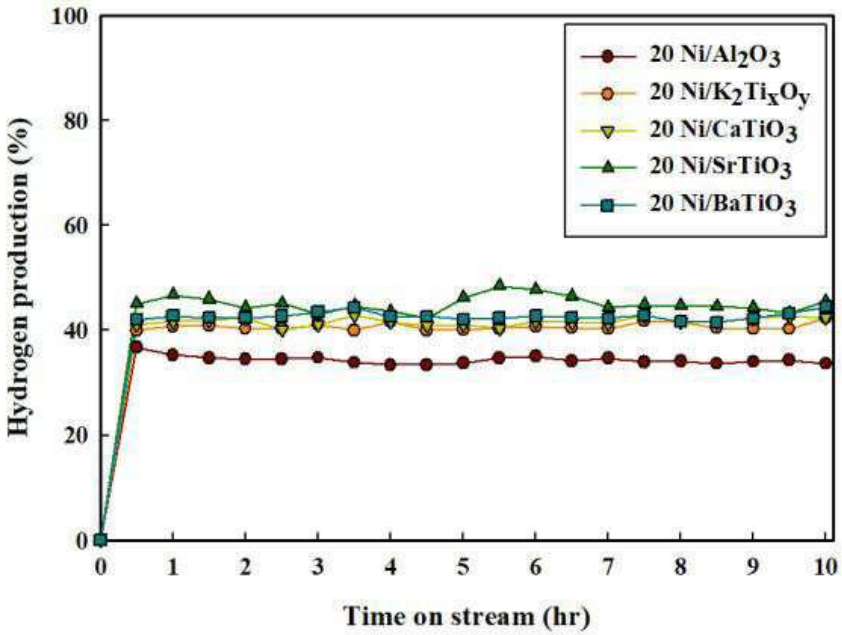
(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법**

(57) 요 약

본 발명은 해조류로부터 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료를 Ni이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 $M1M2_xO_y$ 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의해 수소를 생산하는 것을 특징으로 하는 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응용 촉매 및 이를 이용한 수소의 생산 방법에 관한 것으로,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



수소의 생산 원료로서 기존의 곡물계 및 전분질계 바이오매스와는 달리 해조류 바이오매스를 사용함에 따라 경작지가 불필요하고 식량자원이 아닌 비식용 에너지자원으로도 활용이 가능하며, 또한, 1년 주기의 높은 생산성을 지니고 있으며 이산화탄소 저감효과가 타 바이오매스와 비교하여 우수한 효과가 있으며, Ni이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 $M1M2_xO_y$ 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 상용화 촉매 구조를 지닌 Ni/Al_2O에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
C01B 2203/0233 (2013.01)
C01B 2203/1058 (2013.01)
C01B 2203/1082 (2013.01)
C01B 2203/1235 (2013.01)
C01B 2203/1623 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20140559
부처명 해양수산부
연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원
연구사업명 해양수산생명공학기술개발
연구과제명 해조류 바이오매스 통합공정기반 구축
기 여 율 1/1
주관기관 부경대학교 산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

아래 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 니켈이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법.

(화학식 1)

$Ni/M1M2_xO_y$

상기 화학식 1의 Ni 지지체인 $M1M2_xO_y$에서,

M1 : 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 희귀 토금속 중에서 1종을 선택함

M2 : 전이금속

x : 1~6

y : 3~13

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M1의 알칼리금속은 Na, K, 알칼리토금속은 Ca, Sr, Ba, 희귀 토금속은 La, Sm, Pr인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 전이금속(M2)은 Ti, Fe, Co 또는 Cu 중에서 1종을 선택하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 촉매는 니켈 10~40 중량%와 $M1M2_xO_y$ 지지체 60~90 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수증기 개질 반응은 600 내지 900℃의 반응온도 및 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)가 5~30인 조건에서 수증기 개질 반응하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 해조류로부터 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료를 Ni이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 $M1M2_xO_y$ 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 상용화 촉매구조를 지닌 Ni/Al_2O_3에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 수소는 친환경성, 저장. 운반 가능성, 생산 및 소비의 유연성을 갖춘 미래의 에너지로서 주목을 받고 있으며 화합물, 비료, 음식, 석유화학 및 금속화학 산업에 주요한 화학적 원료의 역할로 널리 활용되고 있다. 수소는 석탄, 천연가스, 나프타와 중유 등의 화석연료를 원료로 촉매를 이용한 수증기 개질 반응을 통해 주로 생성된다. 그러나 화석 연료는 지구온난화의 원인이 되는 온실가스의 발생과 사용량의 제한이라는 문제점으로 인해 이를 대체할 수 있는 에너지원이 필요하다.

[0003] 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.

[0004] 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 반응은 가스화 반응과 비교하여 높은 수율의 수소를 생산할 수 있으며, 액체 형태의 원료이기 때문에 저장 및 이동이 용이하여 경제적으로 훨씬 효율적이라고 알려져 있다. 하지만, 바이오오일을 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였을 때, 원료에 포함되어 있는 높은 탄소수의 탄화수소로 인해 탄소침적이 일어나 촉매의 비활성화가 일어나게 되므로 이러한 촉매 비활성화를 방지아래 위해서는 수증기 개질 반응에 사용되는 원료의 성분들을 달리할 수 있는 전처리와 촉매의 개선에 관한 연구가 필요하다.

[0005] 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 되며, 최근 사용되고 있는 조촉매로는 Cu, Co, Fe, K, Pt, Pd와 Ru 등이 있으며, 지지체로는 Al_2O_3, MgO, CeO_2, ZrO_2, SiO_2, La_2O_3와 제올라이트 등이 존재한다. 그 중, 도1에 도시된 바와 같은 페로브스카이트 구조(ABO_3)를 지닌 지지체는 통상적으로 A는 1가 또는 2가 이온을 지닌 금속, B는 4가 또는 5가 이온을 지닌 금속으로 이루어진 화합물로서 수증기 개질 반응 중 발생되는 수성가스 전환 반응을 유도시켜 수소의 수율을 증가시킬 수 있으며, 탄소 침적을 방해함으로써 촉매의 비활성화를 방지할 수 있다고 알려져 있다.

[0006] 바이오매스(biomass)의 원료를 니켈 촉매를 이용하여 개질화 반응에 의해 수소를 생산하는 기술로서, 바이오오일의 수증기 개질 반응에 대한 대표적인 사례는 비특허문헌 1에 옥수수 줄기(corn stalk)를 원료로 한 바이오오일을 NiCuZnAl 촉매를 사용하여 개질 반응과 가스화 반응의 2단 반응을 통해 81.4%의 수소 수율과 87.6%의 탄소 전환율을 얻은 방법에 관한 기술과, 비특허문헌 2에 너도밤나무(beech wood)의 바이오 오일을 Ni/Al_2O_3와 $Ni-K/La_2O_3-Al_2O_3$ 촉매를 사용하여 크래킹 반응과 개질 반응의 2단 반응을 통해 45-50%의 수소 수율을 얻는 방법에 관한 기술들이 알려져 있다.

[0007] 그리고 니켈이 담지된 촉매를 이용한 수증기 개질 방법으로 특허문헌 1에 바이오매스(biomass) 가스화 공정 시 발생하는 타르(tar)의 수증기 개질 공정용으로 세륨 산화물 및 지르코늄 산화물을 포함하는 지지체와, 상기 지지체 내에 담지된 니켈 촉매를 이용하여 수소, 일산화탄소의 합성가스를 생성하는 수증기 개질 공정을 수행하는 방법에 관한 발명과 본 발명자가 특허 등록받은 바 있는 특허문헌 2에 탄화수소의 수증기 개질 반응 사용되는 활성 및 안정성이 향상된 수증기 개질 반응용 니켈 촉매를 이용한 수소가스 제조방법이 알려져 있다.

[0008] 상기 비특허문헌 1, 2와 특허문헌 1, 2의 경우 바이오매스(biomass) 또는 탄화수소류로부터 수증기 개질에 의한 수소를 생산아래 위해 세륨 산화물 및 지르코늄 산화물을 포함하는 지지체 내에 담지된 니켈 촉매를 이용하여

수소를 생산하는 기술에 관한 기술들이지만, 상기의 기술들에 사용되는 촉매들은 개질 반응의 시간이 경과됨에 따라 수소로의 전환율이 점점 낮아지는 문제점들이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 국내 공개특허공보 제10-2009-0041202호(2009년 04월 28일 공개) 타르의 수증기 개질용 촉매 및 이를 이용한 타르의 수증기 개질방법

(특허문헌 0003) 특허문헌 2 : 국내 등록특허공보 제10-1337743호(2013년 11월 29일 등록) 수증기 개질 반응용 니켈 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 수소가스 제조방법

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : Kan, T., Xiong, J., Li, X., Ye, T., Yuan, L., and Torimoto, Y., "High Efficient Production of Hydrogen from Crude Bio-Oil via an Integrative Process between Gasification and Current Enhanced Catalytic Steam Reforming," Int. J. Hydrogen Energy, 35, 518-532 (2010).

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2 ; Davidian, T., Guilhaume, N., Iojoiu, E., Provendier, H., and Mirodatos, C., "Hydrogen Production from Crude Pyrolysis Oil by a Sequential Catalytic Process," Appl. Catal., B., 73, 116-127 (2007).

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3 : Song, M. K., Pham, H. D., Seon, J., and Woo, H. C., "Marine Brown Algae: A Conundrum Answer for Sustainable Biofuels Production," Renew. Sust. Energ. Rev., 50, 782-792 (2015).

(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4 : Lee, S. Y., Lim, H., and Woo, H. C., "Catalytic Activity and Characterizations of Ni/K2TixOy-Al2O3 Catalyst for Steam Methane Reforming," Int. J. Hydrogen Energy, 39, 17645-17655 (2014).

(비특허문헌 0005) 비특허문헌 5 : Kim, T., Song, K. H., Yoon, H.. and Chung, J. S., "Steam reforming of n-dodecane over K2Ti2O5-added Ni-alumina and Ni-zirconia (YSZ) catalysts," Int. J. Hydrogen Energy, 41, 17922-17932 (2016).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 개선아래 위한 방안으로, 해조류로부터 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료를 Ni이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 $M1M2_xO_y$ 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 상용화 촉매구조를 지닌 Ni/Al_2O_3에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0012] 특히 본 발명은 수소의 생산 원료로서 기존의 곡물계 및 전분질계 바이오매스와는 달리 해조류 바이오매스를 사용함에 따라 경작지가 불필요하고 식량자원이 아닌 비식용 에너지자원으로도 활용이 가능하며, 또한, 1년 주기의 높은 생산성을 지니고 있으며 비특허문헌 3에 알려진 바와 같이 이산화탄소 저감효과가 타 바이오매스와 비교하여 우수한 효과가 있는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법을 제공하는 것을 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 과제를 달성아래 위한 본 발명은 아래 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 니켈이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0014] (화학식 1)

[0015] $Ni/M1M2_xO_y$

[0016] 상기 화학식 1의 Ni 지지체인 $M1M2_xO_y$에서,

[0017] M1 : 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 희귀 토금속 중에서 1종을 선택함

[0018] M2 : 전이금속

[0019] x : 1~6

[0020] y : 3~13

[0021] 그리고 상기 M1의 알칼리금속은 Na, K, 알칼리토금속은 Ca, Sr, Ba, 희귀 토금속은 La, Sm, Pr이고, 상기 화학식 1의 전이금속(M2)은 Ti, Fe, Co 또는 Cu 중에서 1종을 선택하며, 상기 화학식 1의 촉매는 니켈 10~40 중량%와 $M1M2_xO_y$ 지지체 60~90 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 수증기 개질 반응은 600 내지 900℃의 반응온도 및 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)가 5~30인 조건에서 수증기 개질 반응하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 수소의 생산 원료로서 기존의 곡물계 및 전분질계 바이오매스와는 달리 해조류 바이오매스를 사용함에 따라 경작지가 불필요하고 식량자원이 아닌 비식용 에너지자원으로도 활용이 가능하며, 또한, 1년 주기의 높은 생산성을 지니고 있으며 이산화탄소 저감효과가 타 바이오매스와 비교하여 우수한 효과가 있으며, Ni이 담지된 페로브스카이트 복합체 구조의 $M1M2_xO_y$ 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의해 수소를 생산함으로써, 상용화 촉매구조를 지닌 Ni/Al_2O_3에 비해 반응 활성이 높고, 장시간 동안의 수증기 개질 반응에도 높은 수소 전환율을 지속적으로 유지하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 적용하는 페로브스카이트 구조(ABO_3)를 지닌 지지체를 나타낸 도면.

도 2는 본 발명에 따른 수증기 개질 반응에서 반응시간에 경과에 따른 지지체의 금속 성분의 종류 별로의 수소 수율을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명에 따른 수증기 개질 반응에서 반응시간에 경과에 따른 복합체의 금속 성분의 종류 별로의 수소 수율을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 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 간략하게 설명하였다.

[0026] 본 발명에서 사용하는 해조류 유래 액화원료는 해조류 바이오매스를 오븐에서 380~390 K의 온도로 10~14 시간 건조 후, 80~90 μm 크기로 분쇄한 다음 건조, 분쇄된 해조류 바이오매스를 증류수와 함께 1~2 : 8~9(해조류 바이오매스 : 증류수)의 무게 비율로 오토클레이브(Auto-clave) 반응기에 주입하여 500~505K의 반응온도에서 1.5~2 시간 동안 수열 액화 반응을 수행한 다음 회수된 액체를 500 rpm의 속도로 원심분리와 100~150 mmHg의 감압여과를 통해 잔류입자를 분리한 해조류 유래 액화원료를 사용한다.

[0027] 상기에서 수열 액화 반응의 조건이 상기에서 한정한 범위를 벗어날 경우에는 해조류 유래 액화원료가 높은 수율

로 획득할 수 없는 우려가 있다.

[0028] 상기 해조류 유래 액화원료에 사용하는 해조류 바이오매스는 다시마((*Saccharina japonica*), 미역(*Undaria pinnatifida*), 파래(*Enteromorpha*) 등과 같은 해조류가 적용되며, 상기에서 한정한 종류 이외의 해조류도 적용되어 질 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응용 촉매는 아래 화학식 1로 표시되는 니켈이 담지된 다공성 지지체로 이루어지는 페로브스카이트 복합체 인 것을 특징으로 한다.

[0030] (화학식 1)

[0031] $Ni/M1M2_xO_y$

[0032] 상기 화학식 1의 Ni 지지체인 $M1M2_xO_y$에서,

[0033] M1 : 알칼리금속(Na, K), 알칼리토금속(Ca, Sr, Ba) 또는 희귀 토금속(La, Sm, Pr) 중에서 1종을 선택함

[0034] M2 : 전이금속

[0035] x : 1~6

[0036] y : 3~13

[0037] 그리고 본 발명에 따른 지지체는 구체적으로 $M1M2_xO_y$ 구조로 M1인 금속성분은 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 희귀 토금속 중에서 1종을 선택하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 M1의 알칼리금속은 Na, K, 알칼리토금속은 Ca, Sr, Ba, 희귀 토금속은 La, Sm, Pr이고, 상기 화학식 1의 전이금속(M2)은 Ti, Fe, Co 또는 Cu 중에서 1종을 선택하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기에서 $M1M2_xO_y$는 구체적으로 $K_2Ti_2O_5$, $K_2Ti_6O_{13}$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ 또는 $BaTiO_3$인 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명에 따른 상기 촉매는 니켈을 지지하는 작용을 하며, 넓은 비표면적을 제공하는 물질로서, 니켈 10~40 중량%와 $M1M2_xO_y$ 지지체 60~90 중량%로 이루어진다.

[0040] 본 발명에서 사용하는 니켈은 활성금속으로서의 역할을 하며, 니켈의 함량이 상기에서 한정한 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.

[0041] 그리고 지지체는 지지체의 함량이 상기에서 한정한 범위 미만일 경우에는 촉매의 충분한 비활성화 저항성을 나타내기가 어렵고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 활성금속인 니켈의 노출 면적이 감소하여 실질적으로 활성 부위가 줄어들 우려가 있다.

[0042] 본 발명에 따른 지지체는 지지체 함량이 상기에서 한정한 범위를 벗어날 경우에는 수증기 개질 반응 시 수소의 생산 수율이 저하하는 문제점이 발생한다.

[0043] 본 발명에서 사용하는 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매의 제조방법을 구체적으로 설명하면 아래의 내용과 같다.

[0044] 본 발명에서 사용하는 로브스카이트 복합체 구조의 촉매는 비특허문헌 4와 5에 제시된 방법인 고체상 합성법(solid-state synthesis method)과 용액함침법(wet impregnation method)으로 제조하며, 촉매 제조 방법은 2가지로 나뉘는데 담체인 $M1M2_xO_y$를 결합하는 방법과 Ni 금속을 함침시키는 방법에 의해 제조한다.

[0045] 먼저, 볼밀 반응기에 탄산칼륨(K_2CO_3, Katayama, 99.5중량%) 4.38 g, 탄산칼슘($CaCO_3$, Junsei, 98중량%) 3.16 g, 탄산스트론튬($SrCO_3$, KOJUNDO, 99.9중량%) 4.66 g과 탄산바륨($BaCO_3$ Junsei, 98중량%) 6.14 g 각각과 이산화티타늄(TiO_2, Degussa P-25) 5.04 g을 첨가한다. 이후 24시간 볼밀을 돌린 후, 고체 분말을 회수한다. 이후, 회수된 고체를 383 K의 온도에서 12시간 동안 건조한 다음 1173 K에서 6시간 동안 소성한다.

[0046] 100 mL의 증류수에 질산니켈 수화물($Ni(NO_3)_2 \circ 6H_2O$, Junsei, 97중량%) 5.11 g을 용해시킨 뒤 소성한 고체 9 g을 용액에 첨가하여 10분간 교반시킨다. 교반 후, 회전증발농축기(rotary evaporator, Eyela N-1110S-W)를 323

K로 가열하면서 3시간 동안 용액 속의 수분을 제거한다. 이후 회수된 고체를 383K의 온도에서 12시간 동안 건조시키며 1173 K에서 6시간 동안 소성한다. 제조된 촉매는 각각 20 Ni/$K_2Ti_xO_y$, 20 Ni/$CaTiO_3$, 20 Ni/$SrTiO_3$와 20 Ni/$BaTiO_3$라 명명하였다.

[0047] 그리고 본 발명에 따른 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응용 촉매를 이용한 수소의 생산 방법은 본 발명에 따른 수증기 개질 반응용 촉매를 이용하여 600 내지 900℃의 반응온도 및 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)가 5~30인 조건에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0048] 반응조건이 상기에서 한정한 반응온도 및 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)의 범위를 벗어날 경우에는 수증기 개질 반응 시 수소의 생산 수율이 저할하는 문제점이 발생할 우려가 있다. 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 대비 수증기의 몰비가 5.0을 초과하면, 탄소 생성은 억제되나 에너지 비용이 증가하는 문제점이 있다.

[0049] 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.

[0050] 개질 반응(reforming reaction):

[0051] $C_nH_mO_k + (n-k)H_2O \rightarrow nCO + (n+m/2-k)H_2$ (반응식 1)

[0052] 수성가스 전환 반응(water gas shift reaction):

[0053] $nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$ (반응식 2)

[0054] 이에 수증기 개질 반응식은 아래 반응식 3과 같이 나타낼 수 있다.

[0055] $C_nH_mO_k + (2n-k)H_2O \rightarrow nCO_2 + (2n+m/2-k)H_2$ (반응식 3)

[0056] 수증기 개질 반응으로부터 생성되는 H_2의 수율과 CO, CH_4와 CO_2의 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.

$$H_2\ yield\ (\%) = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ obtained}}{(2n+m/2-k) \text{ moles of C on the feed/n}} \times 100\ (\%) \quad \text{(방정식 1)}$$

$$CO(\text{or } CH_4 \text{ or } CO_2)\ yield\ (\%) = \frac{\text{moles of CO, } CH_4 \text{ and } CO_2 \text{ obtained}}{(2n+m/2-k) \text{ moles of C on the feed/n}} \times 100\ (\%) \quad \text{(방정식 2)}$$

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

[0057]

[0058] 이하 본 발명을 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0059] 1. 수열 액화 반응을 통한 해조류 유래 액화원료의 제조

[0060] 수증기 개질 반응에 사용된 원료는 다음과 같은 방법으로 생성하였다. 먼저, 해조류 바이오매스의 한 종류인 다시마(*Saccharina japonica*)를 오븐에서 383 K의 온도로 12시간 건조 후, 90 μm 크기로 분쇄하여 건조시킨 해조류 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.

[0061] 해조류 유래 액화원료의 원소성분 및 수분함량을 분석한 결과는 아래 [표 1]의 내용과 같다.

표 1

[0062]

구분	원소 성분(중량%)			물 함량 (중량%)
	C	H	O	
다시마 (*Saccharina japonica*)	20.21	3.23	75.15	10.40
액화 액체 (Liquefaction liquid)	3.48	10.92	76.74	81.81

[0063] 2. 촉매 제조 방법

[0064] 먼저, 볼밀 반응기에 탄산칼륨(K_2CO_3, Katayama, 99.5중량%) 4.38 g, 탄산칼슘($CaCO_3$, Junsei, 98중량%) 3.16 g, 탄산스트론튬($SrCO_3$, KOJUNDO, 99.9중량%) 4.66 g과 탄산바륨($BaCO_3$ Junsei, 98중량%) 6.14 g 각각과 이산화티타늄(TiO_2, Degussa P-25) 5.04 g을 첨가하였다. 이후 24시간 볼밀을 돌린 후, 고체 분말을 회수하였다. 이후, 회수된 고체를 383 K의 온도에서 12시간 동안 건조하였으며 1173 K에서 6시간 동안 소성하였다.

[0065] 100 mL의 증류수에 질산니켈 수화물($Ni(NO_3)_2 \circ 6H_2O$, Junsei, 97중량%) 5.11 g을 용해시킨 뒤 소성한 고체 9 g을 용액에 첨가하여 10분간 교반시켰다. 교반 후, 회전증발농축기(rotary evaporator, Eyela N-1110S-W)를 323 K로 가열하면서 3시간 동안 용액 속의 수분을 제거하였다. 이후 회수된 고체를 383K의 온도에서 12시간 동안 건조시키며 1173 K에서 6시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매는 각각 20 Ni/$K_2Ti_xO_y$, 20 Ni/$CaTiO_3$, 20 Ni/$SrTiO_3$와 20 Ni/$BaTiO_3$라 명명하였다. 상기에서 20 Ni/M1M2$_x$O$_y$ (M=K, Ca, Sr과 Ba)의 수치값 10은 지지체 100 중량부에 Ni 10 중량부가 혼합된 것을 의미한다.

[0066] 3. 수증기 개질 반응용 촉매를 이용한 수소의 생산

[0067] 상기 1에서 해조류 바이오매스의 수열 액화 반응을 통해 생산된 액체를 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였다. 금속 활성 물질로 Ni을 포함하는 M1M2$_x$O$_y$ 구조를 지닌 촉매를 지지체의 금속성분(K, Ca, Sr과 Ba)에 따라 20 Ni/$K_2Ti_xO_y$, 20 Ni/$CaTiO_3$, 20 Ni/$SrTiO_3$와 20 Ni/$BaTiO_3$ 4종을 제조하였고 촉매 활성 비교를 위해 상용화 촉매 구조를 지닌 Ni/Al_2O_3를 상기방법과 같이 제조하여 사용하였으며 제조한 니켈 촉매(Ni/Al_2O_3)는 Ni 21.3 중량%, Al 78.7 중량%로 이루어져 있다.

[0068] 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 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 μm의 크기로 2 mL를 채취하여 반응기에 투입하였다. 각 촉매의 환원조건은 H_2 (99.999몰%) 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_4와 CO_2)는 1차적으로 277 K의 환류냉각기를 통과하고 2차적으로 273 K의 가스트랩을 통과하여 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, HP-5890 Model)로 분석이 이루어지도록 연결하였다.

[0069] 4. 바이오오일 원료 특성분석

[0070] 상기 [표 1]에 수증기 개질 반응에 사용할 수열 액화 원료에 대한 원소분석과 수분함량에 대한 결과를 나타내었다. 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료의 탄소함량 3.48 중량%, 수소함량 10.92 중량%와 산소함량 76.74 중량%로 이루어져 있었으며 수분함량은 81.81 중량%로 나타났다. 수열 액화 원료의 원소분석과 수분함량을 통하여 실제 구성성분은 아래의 화학식 2와 같이 나타낼 수 있다.

[0071] $C_{0.29}H_{1.83}O_{0.25}$ + 4.54H_2O (화학식 2)

[0072] 구성성분을 통해 계산된 수열 액화 원료의 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)는 15.67로 나타남을 보였다. 이는 해조류 유래 열분해를 통해 생성된 수용액 상 바이오오일의 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)(2.25) 보다 수열 액화 원료가 약 6.9배 이상 높게 나타났으며, 이는 원료 내 탄소 대비 수분이 높게 포함되어 있다는 것을 확인하였다.

[0073] 5. 촉매 특성분석

[0074] 제조 촉매 4종에 대한 결정성을 XRD 분석을 통하여 알아보았다. 도 2에서 각각의 지지체($K_2Ti_2O_5$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$와 $BaTiO_3$)에 Ni이 함침이 되었다는 것을 알 수 있고 특히 $K_2Ti_xO_y$ 구조는 $K_2Ti_2O_5$의 형태로 주로 이루어져 있다는 것을 확인하였다.

[0075] 제조한 촉매의 구성성분 함량과 비표면적 분석한 결과를 아래 [표 2]에 나타내었다. 상용화 촉매구조를 지닌 Ni/Al_2O_3의 표면적은 152.4 m^2g^{-1}이었으며, Ni와 $M1M2_xO_y$를 포함한 제조 촉매 4종은 지지체인 $K_2Ti_xO_y$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$와 $BaTiO_3$에 따라 48.3, 37.6, 31.5와 22.7 m^2/g으로 나타났으며 비표면적은 Ni/Al_2O_3가 가장 높게 나타남을 보였다.

표 2

[0076]

촉매	표면적a) (m^2/g)
20 Ni/Al_2O_3	152.4
20 $Ni/K_2Ti_xO_y$	48.3
20 $Ni/CaTiO_3$	37.6
20 $Ni/SrTiO_3$	31.5
20 $Ni/BaTiO_3$	22.7
a) BET를 사용하여 측정함 상기에서 20 Ni은 Ni 20 중량부와 지지체 80 중량부가 혼합된 것을 의미한다.	

[0077] 6. 지지체에 의한 촉매의 활성 평가

[0078] 지지체의 금속 성분에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 3]에 기재된 내용과 같이, Al_2O_3 지지체를 사용한 비교 예 1이 $K_2Ti_xO_y$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$와 $BaTiO_3$의 지지체를 사용한 실시 예 1 내지 4에 비해 액화 원료 전환율이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 가스 조성은 실시 예 1 내지 4가 비교 예 1에 비해 H_2 및 CO_2의 조성이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

표 3

[0079]

구분	촉매	S/C ratio	온도 (℃)	전환율 (%)	가스 조성(mol%)			
					H_2	CO	CH_4	CO_2
비교예1	20 Ni/Al_2O_3	15	800	83.0	30.2	66.9	0.9	2.0
실시예1	20 $Ni/K_2Ti_xO_y$	15	800	66.7	40.7	7.8	3.0	48.5
실시예2	20 $Ni/CaTiO_3$	15	800	70.7	41.7	7.6	2.8	47.9
실시예3	20 $Ni/SrTiO_3$	15	800	72.7	45.7	6.1	3.4	44.8
실시예4	20 $Ni/BaTiO_3$	15	800	72.3	40.4	7.2	2.0	50.4
상기에서 20 Ni은 Ni 20 중량부와 지지체 80 중량부가 혼합된 것을 의미한다.								

[0080] 반응시간에 경과에 따른 담체의 금속 성분 별로의 수소 수율은 첨부된 도면인 도 3에 도시된 바와 같이, 실시

예 1 내지 4의 경우에는 수소의 몰% 변화가 거의 일정하게 유지되는데 반해, 비교 예 1 경우에는 시간이 경과함에 따라 수소의 몰% 가 줄어듦에 따라 촉매의 활성화가 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 7. Ni 함량에 따른 촉매의 활성 평가

[0082] Ni 함량에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 4]에 기재된 내용과 같이, 지지체 100 중량부에 대하여 Ni 함량이 20 중량부 혼합된 실시 예 3이 액화 원료 전환율이 가장 높고, 실시 예 6 내지 7의 경우에는 실시 예 3에 비해 Ni 함량이 높지만 액화 원료 전환율은 실시 예 6에 비해 낮은 것으로 확인되었다.

표 4

[0083]

구분	촉매	S/C ratio	온도 (℃)	전환율 (%)	가스 조성(mol%)			
					H_2	CO	CH_4	CO_2
실시예5	10 Ni/$SrTiO_3$	15	800	68.0	40.5	10.6	2.0	49.9
실시예3	20 Ni/$SrTiO_3$	15	800	72.7	45.7	6.1	3.4	44.8
실시예6	30 Ni/$SrTiO_3$	15	800	72.4	42.8	7.5	5.4	44.3
실시예7	40 Ni/$SrTiO_3$	15	800	74.6	42.4	6.2	6.7	44.7
상기에서 10-40 Ni은 Ni 10~40 중량부와 지지체 60~90중량부가 혼합된 것을 의미한다.								

[0084]

[0085] 8. 반응온도에 따른 촉매의 활성 평가

[0086] 반응온도에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 5]에 기재된 내용과 같이, Al_2O_3 담체를 사용한 비교 예 1 내지 4가 실시 예 1 내지 19에 비해 액화 원료 전환율이 높게 나타남을 보였다. 또한, 반응온도가 각각 800℃, 900℃인 실시 예 3 및 10는 반응온도가 각각 600℃, 700℃인 실시 예 8 및 9에 비해 액화 원료 전환율이 대단히 높은 것으로 나타났다.

[0087] 아래 [표 5]의 내용에 의하면, 반응온도가 액화 원료 전환율에 미치는 영향이 대단히 큰 것을 알 수 있다.

표 5

[0088]

구분	촉매	S/C ratio	온도 (℃)	전환율 (%)	가스 조성(mol%)			
					H_2	CO	CH_4	CO_2
비교예2	20 Ni/Al_2O_3	15	600	65.1	33.7	62.1	0.5	3.7
비교예3	20 Ni/Al_2O_3	15	700	74.4	32.6	63.6	0.7	3.1
비교예1	20 Ni/Al_2O_3	15	800	83.0	30.2	66.9	0.9	2.0
비교예4	20 Ni/Al_2O_3	15	900	86.0	26.2	67.4	0.7	5.7
실시예8	20 Ni/$K_2Ti_xO_y$	15	600	38.9	41.1	7.9	1.9	47.1
실시예9	20 Ni/$K_2Ti_xO_y$	15	700	45.2	41.4	7.5	2.2	48.9
실시예1	20 Ni/$K_2Ti_xO_y$	15	800	66.7	40.7	7.8	3.0	48.5
실시예10	20 Ni/$K_2Ti_xO_y$	15	900	71.1	40.3	10.4	1.2	46.1
실시예11	20 Ni/$CaTiO_3$	15	600	47.9	42.1	7.9	1.9	48.1
실시예12	20 Ni/$CaTiO_3$	15	700	60.2	42.4	7.5	2.3	47.8
실시예2	20 Ni/$CaTiO_3$	15	800	70.7	41.7	7.6	2.8	47.9
실시예13	20 Ni/$CaTiO_3$	15	900	74.1	40.1	9.4	2.4	45.9
실시예14	20 Ni/$SrTiO_3$	15	600	55.4	47.1	7.9	2.5	42.5
실시예15	20 Ni/$SrTiO_3$	15	700	63.2	47.5	7.6	3.2	41.7

실시예3	20 Ni/$SrTiO_3$	15	800	72.7	45.7	6.1	3.4	44.8
실시예16	20 Ni/$SrTiO_3$	15	900	74.3	43.3	10.4	4.2	42.1
실시예17	20 Ni/$BaTiO_3$	15	600	46.9	40.1	7.2	3.0	49.7
실시예18	20 Ni/$BaTiO_3$	15	700	62.2	41.4	6.8	2.2	49.6
실시예4	20 Ni/$BaTiO_3$	15	800	72.3	40.4	7.2	2.0	50.4
실시예19	20 Ni/$BaTiO_3$	15	900	74.1	40.3	12.4	2.1	46.2
상기에서 20 Ni은 Ni 20 중량부와 지지체 80 중량부가 혼합된 것을 의미한다.								

[0089] 9. 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)에 따른 촉매의 활성 평가

[0090] 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)에 따른 액화 원료 전환율을 살펴 보면, 아래 [표 6]에 기재된 내용과 같이, 수증기/탄소 몰비(S/C ratio)가 10~30인 경우 액화 원료 전환율이 70%인데 반해 상기 범위를 벗어난 실시 예 20은 액화 원료 전환율이 70% 미만인 것으로 나타났다.

표 6

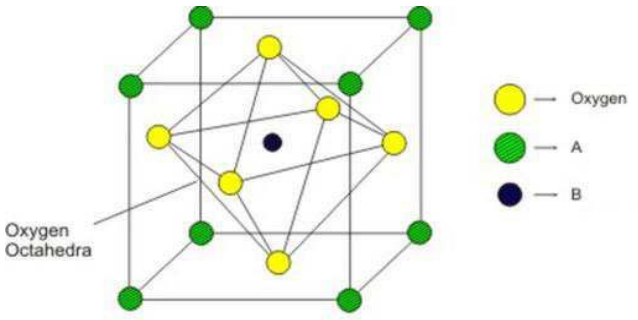
[0091]

구분	촉매	S/C ratio	온도 (℃)	전환율 (%)	가스 조성(mol%)			
					H_2	CO	CH_4	CO_2
실시예20	20 Ni/$SrTiO_3$	5	800	65.3	40.1	13.0	1.0	45.9
실시예21	20 Ni/$SrTiO_3$	10	800	70.5	45.3	6.0	2.5	46.2
실시예3	20 Ni/$SrTiO_3$	15	800	72.7	45.7	6.1	3.4	44.8
실시예22	20 Ni/$SrTiO_3$	30	800	73.2	44.3	5.8	3.9	46.0
상기에서 20 Ni은 Ni 20 중량부와 지지체 80 중량부가 혼합된 것을 의미한다.								

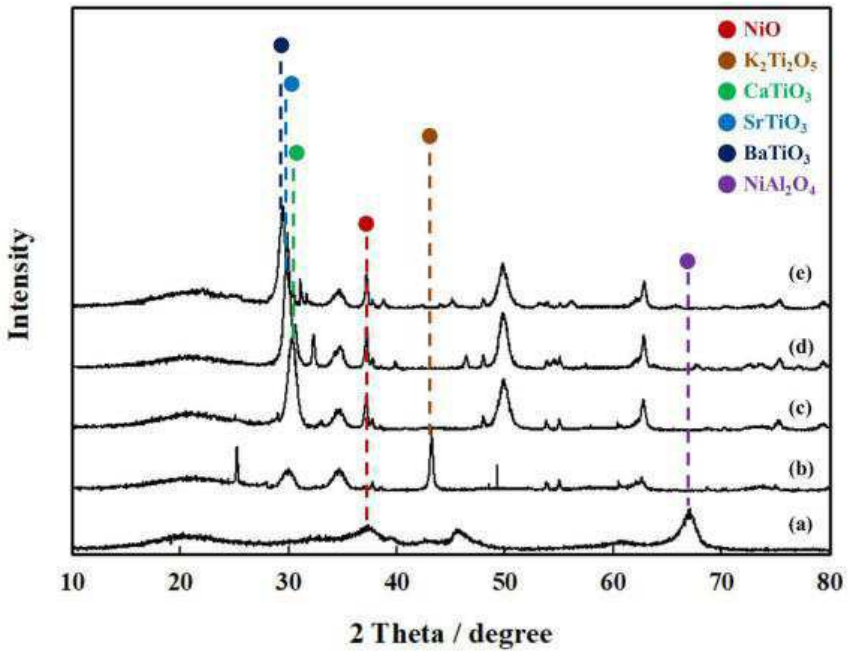
[0092] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체 구조의 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 의한 수소의 생산 방법을 상기에서 설명하고 도면에 도시하였지만, 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

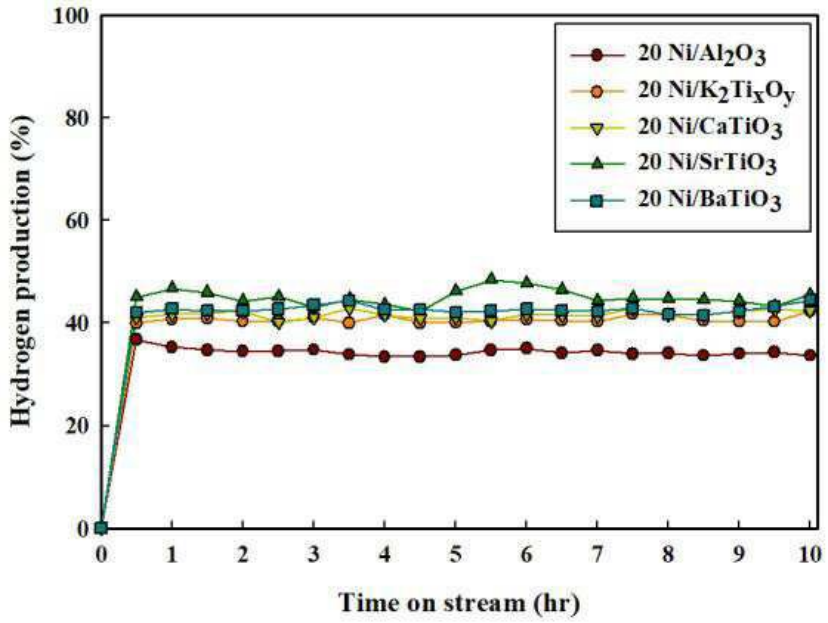
도면1



도면2


NiO
$K_2Ti_2O_5$
$CaTiO_3$
$SrTiO_3$
$BaTiO_3$
$NiAl_2O_4$
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta / degree

도면3


20 Ni/Al_2O_3
20 Ni/$K_2Ti_xO_y$
20 Ni/$CaTiO_3$
20 Ni/$SrTiO_3$
20 Ni/$BaTiO_3$
Hydrogen production (%)
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Time on stream (hr)