



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월09일
 (11) 등록번호 10-1416755
 (24) 등록일자 2014년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C10L 1/02 (2006.01) C10L 1/32 (2006.01)
 C10J 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0020450
 (22) 출원일자 2013년02월26일
 심사청구일자 2013년02월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009149773 A
 KR1020110127495 A
 JP2011050304 A

(73) 특허권자
(주)세진영테크
 부산광역시 강서구 신호산단3로 88번길 25(신호동)
 (72) 발명자
류성혜
 부산광역시 사하구 낙동대로520번길 14, 청구아파트 101동 1409호 (하단동)
조후갑
 부산광역시 서구 까치고개로245번길 17-12 (토성동1가)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인리온

전체 청구항 수 : 총 20 항

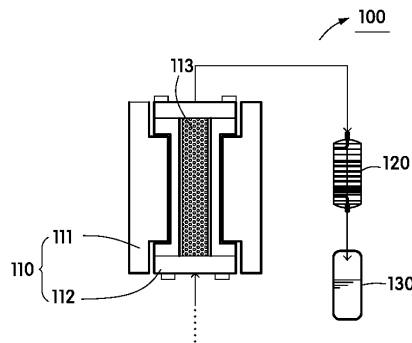
심사관 : 오정아

(54) 발명의 명칭 초임계 수 가스화 공정을 이용한 바이오연료 제조 장치

(57) 요약

본 발명의 바이오연료 제조장치는 초임계 수(Supercritical water) 가스화 공정을 이용하여 종래의 가스화 공정보다 낮은 온도에서 바이오매스(Bio-mass)를 바이오연료로 제조하는 바이오연료 제조장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

노명균

부산 서구 보수대로188번길 29, 401호 (동대신동2
가, 중앙주택)

이주하

부산광역시 영도구 상리로 1 동삼동 동삼그린힐 아
파트 410동 1008호

지정완

부산광역시 북구 덕천로 182 벽산라인 아파트 209
동 602호

특허청구의 범위

청구항 1

미세조류 및 물을 포함하는 바이오매스가 유입되며, 금속 촉매가 충전되어 있고, 고온 전기로가 구비된 초임계 수 가스화 반응기(110);

상기 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입된 생성물을 70 ~ 80 °C 로 냉각시키는 냉각기(120); 및

상기 냉각기에서 냉각된 생성물을 액상(liquid phase) 생성물 및 기상(gas phase) 생성물로 분리하는 분리기(130);

를 포함하는 바이오연료 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초임계 수 가스화 반응기 이전에 구비되며, 바이오매스를 예열시키기 위한 고압 관형 반응기(220)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고압 관형 반응기는 바이오매스를 200 ~ 300 °C 및 200 ~ 300 bar로 예열 및 가압시키는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 고압 관형 반응기 이전에 구비되며, 바이오매스를 초임계 수 가스화 반응기로 이송하기 위한 가압펌프(210)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 초임계 수 가스화 반응기는

온도 450 ~ 600 °C 및 압력 200 ~ 300 bar 하에서, 바이오매스를 초임계 수(Supercritical water) 가스화 공정을 통하여 생성물을 제조하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 촉매가 금속산화물-니켈 복합 촉매, 제올라이트(Zeolite), 백금(Pt)-알루미나(Al_2O_3) 촉매 및 백금(Pt)-레늄(Re)-알루미나(Al_2O_3) 촉매로 구성된 군에서 선택된 2종 이상의 촉매를 포함하며,

상기 금속산화물-니켈 복합 촉매는 산화크로뮴(Cr_2O_3), 알루미나(Al_2O_3) 및 산화철(Fe_2O_3)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속 산화물 및 니켈(Ni)을 포함하고,

상기 제올라이트는 실리카(SiO_2) 및 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 분리기로부터 유입되는 액상 생성물을 30 ~ 100 °C로 가열하는 증발기(280)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 분리기로부터 유입되는 기상 생성물 중 이산화탄소를 제거하는 가스 세정조(270); 및

상기 가스 세정조로부터 유입되는 이산화탄소가 제거된 기상 생성물 중 잔여 수분을 흡수하는 흡습기(271);

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 가스 세정조는 물 및 탄산나트륨으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 상기 흡습기는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 흡습제를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 흡습기로부터 수분이 제거된 기상 생성물이 유입되고, 비귀금속 촉매가 충전되어있으며, 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 합성 반응을 통해 피셔-트로프쉬 반응 생성물을 제조하는 합성가스 액화반응기(Syn-gas to liquid reactor)(380);
 상기 합성가스 액화반응기로부터 유입된 피셔-트로프쉬 반응 생성물을 70 ~ 80 °C로 냉각시켜 피셔-트로프쉬 반응 액상 생성물 및 피셔-트로프쉬 반응 기상 생성물로 분리하는 응축기(390); 및
 제습제로 충전되어있으며, 상기 응축기로부터 유입된 피셔-트로프쉬 반응 기상 생성물 중 수분을 흡수하는 제습조(392);
 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 합성가스 액화반응기는 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 합성 반응을 온도 200 ~ 300 °C 및 압력 10 ~ 40 bar 하에서 수행하며, 상기 비귀금속 촉매는 철(Fe) 또는 코발트(Co)를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 제습제는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 냉각기 및 분리기 사이에 구비되고, 상기 초임계 수 가스화 반응기의 압력을 제어 및 상기 냉각기로부터 유입되는 생성물의 압력을 조절하는 압력조절기(250)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 압력조절기는 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입되는 생성물의 압력이 300 bar 이상 일 때, 초임계 수 가스화 반응기에서 냉각기로 생성물이 배출되도록 하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 바이오매스는 수분 함량이 10 ~ 65 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 미세조류는 탄수화물 함량이 5 ~ 40 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 미세조류는 지질 함량이 10 ~ 80 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 미세조류는 포피리듐 크루엔툼(*Porphyridium Cruentum*), 클로렐라(*Chlorella sp.*), 나노클롭시스(*Nannochloropsis sp.*), 스키흐키트리움(*Schizochytrium sp.*) 및 네오클로리스 올레부단(*Neochloris oleoabundans*)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 미세조류를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 19

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오연료는 C₁ ~ C₄의 알케인(alkane), 합성가스(Syn-gas), 벤젠(benzene) 및 톨루엔(toluene)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오연료는 C₅ ~ C₁₀의 알케인(alkane), 알켄(alkene), 알카인(alkyne) 및 아렌(arene)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 액체 연료를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오연료 제조장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 초임계 수 가스화 공정을 이용한 바이오연료 제조장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 바이오매스(Bio-mass)를 비교적 낮은 온도에서 가스화 반응을 통해 저장 및 사용성이 우수한 바이오연료를 높은 수율로 제조하는 바이오연료 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 바이오연료(Bio-fuel)은 현재 가장 활발히 연구되고 있는 대체 에너지 분야들 중 하나이다. 바이오연료는 바이오매스(Bio-mass)로부터 생물학적, 화학적 또는 물리적인 처리를 통해 생산되는 고체, 액체, 기체 상태의 다양한 연료를 의미한다. 좁은 관점에서, 바이오매스는 재생 가능한 식물체에서 광합성 과정으로부터 생산되는 유기물만을 의미하지만, 넓은 범위에서는 동물 배설물, 도시 쓰레기, 수생생물들과 같은 유기성 폐기물까지도 포함한다.

[0003] 현재 바이오매스로부터 생산되는 바이오연료는 에탄올, 부탄올, 디젤 같은 수송용 연료와 수소, 메탄과 같은 기체용 연료 등이 있다. 바이오연료는 재생이 가능하고, 폐기물의 유용한 처리가 가능하며, 화석연료에 비해 상대적으로 높은 온실가스 저감 효과 등이 장점이며, 그로 인해 앞서 지적하였던 자원고갈, 환경오염, 지구 온난화 같은 문제들을 해결하는데 크게 기여할 수 있다.

[0004] 최근 바이오연료 생산을 위한 바이오매스의 확보에 대한 관심이 여러 국가들을 중심으로 증대되고 있다. 미국과 브라질에서는 주로 전분질계(옥수수) 및 당질계(사탕수수)를 이용한 바이오에탄올 생산과 EU에서는 동식물 유지를 이용한 바이오디젤 생산에 주력하고 있다.

[0005] 한편, 곡물 바이오매스를 이용한 바이오연료 생산 시 곡물 바이오매스의 연소로 인해 발생하는 이산화탄소는 원래 식물체가 대기에서 광합성작용을 통해 흡수한 것으로 대기 내 전체 이산화탄소의 양은 변화가 없으므로 온실 효과 저감 효과를 기대할 수 있다. 하지만 곡물 바이오매스의 이용은 제한된 경작지 면적으로 인한 식량 부족, 곡물가격의 상승, 농업용수의 부족, 비료로 인한 토양오염화 등의 문제점을 안고 있는 실정이다.

[0006] 곡물 바이오매스와 달리 미세조류는 해양으로부터 풍부한 양의 비식용 원료를 수확할 수 있다. 미세조류(Micro-algae)는 현미경으로 관찰할 수 있는 크기가 작은 단세포 모양을 가진 원핵 또는 진핵 조류를 지칭하며, 식물과 마찬가지로 광합성기작을 가지고 있으므로 광독립영양 성장을 할 수 있다. 지구상에는 최소한 5 만종 이상의 다양한 미세조류들이 해양 생태계에 광범위하게 분포되어 있는 것으로 추정되며, 지구 전체 산소 발생량의 50% 이상을 차지하고 있는 것으로 알려지고 있다.

[0007] 최근에는 이러한 이유로 대체 바이오 에너지 생산을 위한 원료로 미세조류가 주목을 받고 있고, 효율적인 생산을 위한 새로운 미세조류 종의 동정 및 분리 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 많은 장점에도 불구하고 미

세조류의 배양 후 수확 시 높은 수분함량으로 인해 미세조류 바이오매스의 탈수 공정 및 건조 공정에 많은 에너지가 필요하기 때문에 미세조류의 바이오매스화는 아직 경제적인 면에서는 불리한 입장이다.

- [0008] 바이오매스 자원을 에너지로 전환시키는 기술은 종래 기술에서 보듯이 바이오매스 자원을 500 ~ 900 °C의 온도에서 조업되는 가스화기에 주입하고, 산소 또는 증기를 이용하여 수소, 일산화탄소 등으로 구성된 합성가스로 전환하는 것으로 기재되어 있다. 그러나 상기 방법은 바이오매스의 수분 함량이 30% 이상이 되면 주입되는 바이오매스 내의 수분을 고온의 증기로 전환시키기에 필요한 열을 공급하기 어려워 석탄, LNG, 등유 등의 화석연료 자원을 반드시 이용해야 한다. 특히 수분 함량이 97 ~ 99 %인 미세조류 및 50 ~ 60 % 이상의 미세조류 부산물을 이용하기 위해서는 건조를 위해 에너지를 추가로 소비해야 하는 문제점이 있었다.
- [0009] 또한, 일반적으로 미세조류로부터 바이오 에너지 생산 시 필요한 전처리과정으로 수확 및 농축하는 단계가 요구된다. 이것은 전체적인 바이오매스 생산 가격의 20 ~ 30 %를 차지하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 미세조류의 종류와 특성이 다양하기 때문에 아직까지는 보편적인 수확 방법이 개발되어 있지 않은 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 미세조류의 전처리과정이 필요하지 않으며, 낮은 반응 온도에서 짧은 반응시간 동안 높은 반응성으로 인해 바이오매스를 높은 수율로 전환시킬 수 있으며, 이로 인해 기존의 바이오연료 제조장치보다 적은 비용으로 바이오연료를 생산할 수 있는 제조장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 미세조류 및 물을 포함하는 바이오매스가 유입되며, 금속 촉매가 충전되어 있고, 고온 전기로가 구비된 초임계 수 가스화 반응기(110); 상기 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입된 생성물을 70 ~ 80 °C 로 냉각시키는 냉각기(120); 및 상기 냉각기에서 냉각된 생성물을 액상(liquid phase) 생성물 및 기상(gas phase) 생성물로 분리하는 분리기(130);를 포함하는 바이오연료 제조장치를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 초임계 수 가스화 반응기 이전에 구비되며, 바이오매스를 예열시키기 위한 고압 관형 반응기(220)를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 고압 관형 반응기는 바이오매스를 200 ~ 300 °C 및 200 ~ 300 bar로 예열 및 가압시킬 수 있다.
- [0014] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 고압 관형 반응기 및 초임계 수 가스화 반응기 사이에 구비되며, 바이오매스를 초임계 수 가스화 반응기로 이송하기 위한 가압펌프(210)를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 초임계 수 가스화 반응기는 온도 450 ~ 600 °C 및 압력 200 ~ 300 bar 하에서, 바이오매스를 초임계 수(Supercritical water) 가스화 공정을 통하여 생성물을 제조할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 금속 촉매가 금속산화물-니켈 복합 촉매, 제올라이트(Zeolite), 백금(Pt)-알루미나(Al₂O₃) 촉매 및 백금(Pt)-레늄(Re)-알루미나(Al₂O₃) 촉매로 구성된 군에서 선택된 2종 이상의 촉매를 포함하며, 상기 금속산화물-니켈 복합 촉매는 산화크로뮴(Cr₂O₃), 알루미나(Al₂O₃) 및 산화철(Fe₂O₃)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속 산화물 및 니켈(Ni)을 포함하고, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 및 알루미나(Al₂O₃)를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 분리기로부터 유입되는 액상 생성물을 30 ~ 100 °C로 가열하는 증발기(280)를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 분리기로부터 유입되는 기상 생성물 중 이산화탄소를 제거하는 가스 세정조(270); 및 상기 가스 세정조로부터 유입되는 이산화탄소가 제거된 기상 생성물 중 잔여 수분을 흡수하는 흡습기(271); 를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 가스 세정조는 물 및 탄산나트륨으로

구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 흡습기는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 흡습제를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 흡습기로부터 수분이 제거된 기상 생성물이 유입되고 비귀금속 촉매가 충전되어있으며, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성 반응을 통해 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 제조하는 합성가스 액화반응기(Syn-gas to liquid reactor)(380); 상기 합성가스 액화반응기로부터 유입된 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 70 ~ 80 °C로 냉각시켜 피셔-트롭쉬 반응 액상 생성물 및 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물로 분리하는 응축기(390); 및 제습제로 충전되어있으며, 상기 응축기로부터 유입된 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물 중 수분을 흡수하는 제습조(392); 를 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 합성가스 액화반응기는 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성 반응을 온도 200 ~ 300 °C 및 압력 10 ~ 40 bar 하에서 수행하며, 상기 비귀금속 촉매는 철(Fe) 또는 코발트(Co)를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 제습제는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 초임계 수 가스화 반응기의 압력을 제어 및 냉각기로부터 유입되는 생성물의 압력을 조절하며, 냉각기 및 분리기 사이에 설치되는 압력조절기를 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치는 냉각기 및 분리기 사이에 구비되고, 상기 초임계 수 가스화 반응기의 압력을 제어 및 상기 냉각기로부터 유입되는 생성물의 압력을 조절하는 압력조절기(250)를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 농축된 바이오매스는 수분 함량이 10 ~ 65 중량% 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 미세조류는 탄수화물 함량이 5 ~ 40 중량% 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 제조장치의 미세조류는 지질 함량이 10 ~ 80 중량% 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 바이오연료 장치의 미세조류는 포피리듐 크루엔툼(*Porphyridium Cruentum*), 클로렐라(*Chlorella sp.*), 나노클롭시스(*Nannochloropsis sp.*), 스킨조키트리움(*Schizochytrium sp.*) 및 네오클로리스 올레분단(*Neochloris oleabundans*)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 미세조류를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 생성된 바이오연료는 C₁ ~ C₄의 알케인(alkane), 합성가스(Syn-gas), 벤젠(benzene) 및 톨루엔(toluene)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 가스를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 생성된 바이오연료는 C₅ ~ C₁₀의 알케인(alkane), 알켄(alkene), 알카인(alkyne) 및 아렌(arene)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 액체 연료를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 바이오연료 제조장치는 바이오매스의 수분함량을 제거하는 전처리가 불필요하며, 종래의 가스화 반응 장치보다 낮은 반응 온도에서 짧은 반응시간 동안 높은 수율의 바이오연료를 수득할 수 있어, 기존의 바이오연료 제조장치보다 적은 비용으로 바이오연료를 제조할 수 있다. 또한, 저장성이 불량한 합성가스를 액화하여 저장 및 수송이 우수한 연료 형태로 전환시킬 수 있으며, 공정의 단일화에 의해 작업시간의 단축 및 생산표준화의 용이성이 향상된 바이오연료 제조장치를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 바람직한 일구현예에 따른 바이오연료 제조장치의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 다른 일구현예에 따른 바이오연료 제조장치의 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 또 다른 일구현예에 따른 바이오연료 제조장치의 흐름도이다.

도 4는 실험예에서 실시한 기상 생성물의 가스 크로마토그래피 결과이다.

도 5는 실험예에서 실시한 액상 생성물의 가스 크로마토그래피 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- [0034] 상술한 바와 같이, 종래의 바이오연료 제조장치는 바이오매스의 높은 수분함량으로 인해 많은 에너지가 필요한 바이오매스를 탈수 및 건조하는 전처리 공정의 필요로 인해 바이오연료의 경제적인 면에서 문제점이 있었다. 또한, 800 °C 이상의 고온에서 스팀을 이용한 바이오매스 가스화의 경우, 스팀에 고상(solid phase)인 바이오매스가 용해되지 않기 때문에 물질 전달 저항이 크게 작용하여 가스화 반응속도가 낮은 문제점이 있었다.

- [0035] 이에, 본 발명에서는 미세조류 및 물을 포함하는 바이오매스가 유입되며, 금속 촉매가 충전되어 있고, 고온 전기로가 구비된 초임계 수 가스화 반응기; 상기 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입된 생성물을 70 ~ 80 °C 로 냉각시키는 냉각기; 및 상기 냉각기에서 냉각된 생성물을 액상(liquid phase) 생성물 및 기상(gas phase) 생성물로 분리하는 분리기; 를 포함하는 바이오연료 제조장치를 제공할 수 있다. 따라서, 바이오매스의 과도한 수분 제거를 위한 전처리 공정이 필요하지 않으며 낮은 반응 온도에서 짧은 반응시간 동안 높은 반응성으로 인해 바이오매스를 높은 수율로 전환시킬 수 있어서, 기존의 바이오연료 제조장치보다 적은 비용으로 바이오연료를 생산할 수 있다.

- [0036] 구체적으로, 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 바이오연료 제조장치의 흐름도(100)이다. 바이오연료 제조장치는 미세조류 및 물을 포함하는 바이오매스가 유입되며, 금속 촉매(113)가 충전되어 있고, 고온 전기로(111)가 구비된 초임계 수 가스화 반응기(110); 상기 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입된 생성물을 70 ~ 80 °C 로 냉각시키는 냉각기(120); 및 상기 냉각기에서 냉각된 생성물을 액상(liquid phase) 생성물 및 기상(gas phase) 생성물로 분리하는 분리기(130); 를 포함한다.

- [0037] 먼저, 초임계 수 가스화 반응기(110)에 대해 설명한다. 초임계 수 가스화 반응기는 통상적으로 가스화 공정에서 사용하는 것이라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 반응기의 재질(112)이 금속인 것, 더욱 바람직하게는 내부가 세라믹으로 코팅된 금속인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0038] 초임계 수 가스화 반응기의 반응 조건은 물이 초임계 수로 존재할 수 있는 조건이라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 온도 450 ~ 600 °C 및 압력 200 ~ 300 bar 하에서 반응될 수 있다. 또한, 초임계 수 가스화 반응기의 반응물은 미세조류 및 물을 포함하는 바이오매스, 촉매는 초임계 수 가스화 반응기에 충전되어 있는 금속 촉매를 사용하여 초임계 수(Supercritical water) 가스화 공정을 통해 생성물을 제조할 수 있다.

- [0039] 초임계 수 가스화 반응기는 고온 전기로(111)가 구비되어 있어, 초임계 수 가스화 반응기의 반응 조건에 항상성을 유지할 수 있다. 바람직하게는, 고온 전기로는 초임계 수 가스화 반응기의 온도 450 ~ 600 °C로 유지하여 바이오매스 내에 포함된 물이 초임계 수로 유지되어 가스화 반응의 수율을 높일 수 있다.

- [0040] 초임계 수 가스화 반응기에 충전되어 있는 금속 촉매(113)는 통상적으로 가스화 공정에서 사용하는 금속 촉매하면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 금속산화물-니켈 복합 촉매, 제올라이트(Zeolite) 및 백금(Pt)-알루미나(Al₂O₃) 복합촉매로 구성된 군에서 선택된 2종 이상의 촉매를 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

- [0041] 금속 촉매에 포함되는 금속산화물-니켈 복합 촉매는 통상적으로 탈수소화 반응에서 사용되는 것이라면 특별히

제한이 없으나, 바람직하게는 산화크로뮴(Cr_2O_3), 알루미늄(Al_2O_3) 및 산화철(Fe_2O_3)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 금속 산화물 및 니켈(Ni)을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0042] 금속 촉매에 포함되는 제올라이트는 통상적으로 크래킹(cracking) 반응에서 사용되는 합성 제올라이트 또는 천연 제올라이트 모두 사용할 수 있다. 또한, 상기 제올라이트는 실리카(SiO_2) 및 알루미늄(Al_2O_3)를 포함할 수 있다.

[0043] 금속 촉매에 포함되는 백금(Pt)-알루미늄(Al_2O_3) 복합촉매는 통상적으로 개질 반응에서 사용되는 촉매라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 백금(Pt)-알루미늄(Al_2O_3) 또는 백금(Pt)-레늄(Re)-알루미늄(Al_2O_3)를 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0044] 초임계 수 가스화 반응기로 유입되는 바이오매스는 미세조류 및 물을 포함하는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 수분 함량이 10 ~ 65 중량% 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 미세조류는 통상적으로 바이오매스로 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 탄수화물 함량이 5 ~ 40 중량% 포함하는 것 또는 지질 함량이 10 ~ 80 중량% 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 포피리둠 크루엔툼(*Porphyridium Cruentum*), 클로렐라(*Chlorella sp.*), 나노클롭시스(*Nannochloropsis sp.*), 스키토트리움(*Schizochytrium sp.*) 및 네오클로리스 올레분단(*Neochloris oleoabundans*)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 미세조류를 포함할 수 있다.

[0046] 다음, 냉각기(120)에 대해 설명한다. 냉각기는 초임계 수 가스화 반응기로부터 유입되는 생성물을 냉각시키는 역할을 하며, 통상적으로 응축기 또는 냉각기로 사용되는 재질 및 크기라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 70 ~ 80 °C로 생성물을 냉각시킬 수 있다.

[0047] 다음으로 분리기(130)에 대해 설명한다. 분리기는 냉각기로부터 유입되는 냉각된 생성물을 액상(liquid phase) 생성물 및 기상(gas phase) 생성물로 분리하는 역할을 하며, 통상적으로 기체-액체 분리기(separator)로 사용되는 것이라면 제한하지 않으나, 바람직하게는 감압에 의해 기체 생성물 및 액체 생성물을 분리할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 200 ~ 300bar의 생성물을 40 ~ 60 bar로 감압하여 분리할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 바이오연료 제조장치는 도 2에 도시된 바와 같이, 초임계 수 가스화 반응기(230) 이전에 가압펌프(210) 및 고압 관형 반응기(220)를 포함하고, 냉각기(240) 및 분리기(260) 사이에 압력조절기(250), 분리기 이후에 가스 세정조(270), 흡습기(271) 및 증발기(280)를 더 포함하는 바이오연료 제조장치(200)를 제공할 수 있다.

[0049] 먼저, 가압펌프(210)에 대해 설명한다. 가압펌프는 바이오매스를 초임계 수 가스화 반응기로 이송하기 위해 압력을 가하는 역할을 하며, 통상적으로 액체를 이송하기 위해 사용되는 가압펌프라면 특별히 제한하지 않는다.

[0050] 다음으로 고압 관형 반응기(220)에 대해 설명한다. 고압 관형 반응기는 바이오매스를 예열하여 초임계 수 가스화 반응기의 항상성 유지를 돕는 역할을 하며, 통상적으로 액체를 가열할 수 있는 반응기라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 바이오매스를 200 ~ 300 °C 및 200 ~ 300 bar로 예열 및 가압시킬 수 있는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0051] 다음, 압력조절기(250)에 대해 설명한다. 압력조절기는 초임계 수 가스화 반응기의 내부 압력 및 냉각기로부터 배출되는 생성물의 압력을 조절하는 역할을 하며, 통상적으로 압력을 조절하는데 사용되는 조절기라면 특별히 제한하지 않는다. 압력조절기는 초임계 수 가스화 반응기에서 배출되는 생성물이 압력이 300 bar 이상의 압력에 도달할 때, 초임계 수 가스화 반응기에서 냉각기로 생성물이 배출되도록 할 수 있고, 이로 인해 초임계 수 가스

화 반응기의 압력을 조절하여 초임계 수 가스화 반응기의 항상성을 유지시킬 수 있다.

- [0052] 다음으로, 가스 세정조(270)에 대해 설명한다. 가스 세정조는 분리기에서 액상 생성물과 분리된 기상 생성물에 포함되어있는 이산화탄소를 제거하는 역할을 하며, 바람직하게는 물 및/또는 탄산나트륨을 포함하고 있을 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0053] 다음, 흡습기(271)에 대해 설명한다. 흡습기는 가스 세정조로부터 유입되는 기상 생성물에 포함되어있는 수분을 흡수하는 역할을 하며, 통상적으로 수분을 제거할 수 있는 장치라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 흡습제를 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0054] 다음으로 증발기(280)에 대해 설명한다. 증발기는 분리기에서 기상 생성물과 분리된 액상 생성물을 가열하며, 통상적으로 액체를 가열할 수 있는 장치라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 액상 생성물을 30 ~ 100 °C로 가열할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 바이오연료 제조장치는 바이오연료 포집부(281, 282, 293)을 포함할 수 있다. 상기 바이오연료 포집부는 바이오연료 제조장치에 의해 생산된 가스 연료를 포집하는 가스탱크(293), 바이오연료 제조장치에 의해 생산된 액체 연료 중 끓는점이 80°C 이하인 것을 포집하는 경질 액체 포집부(281) 및 생산된 액체 연료 중 끓는점이 80 °C를 초과하는 것을 포집하는 중질 액체 포집부(282)를 포함할 수 있다.
- [0056] 나아가, 본 발명의 바이오연료 제조장치는 도 3에 도시된 바와 같이, 합성가스 액화반응기(380), 응축기(390) 및 제습조(392)를 더 포함하는 바이오연료 제조장치(300)을 제공할 수 있다.
- [0057] 먼저, 합성가스 액화반응기(380)을 설명한다. 합성가스 액화반응기(Syn-gas to liquid reactor)는 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성 반응이 일어나 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 제조하며, 통상적으로 합성가스 액화반응기로 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 비귀금속 촉매가 충전되어 있는 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 합성가스 액화반응기는 200 ~ 300 °C 및 압력 10 ~ 40 bar 하에서 반응되는 것이 바람직하나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0058] 상기 비귀금속 촉매는 고가인 백금(Pt), 루테튬(Rh) 또는 팔라듐(Pd) 등과 같은 귀금속이 아니라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 철(Fe) 또는 코발트(Co)를 포함할 수 있다.
- [0059] 다음으로 응축기(390)을 설명한다. 응축기는 합성가스 액화반응기로부터 유입된 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 냉각시켜 피셔-트롭쉬 반응 액상 생성물 및 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물로 분리하며, 통상적으로 응축기 또는 냉각기로 사용되는 재질 및 크기라면 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 70 ~ 80 °C로 냉각 및 1 ~ 10 bar로 감압시킬 수 있다.
- [0060] 다음, 제습조(392)를 설명한다. 제습조는 응축기로부터 유입되는 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물에 포함되어있는 수분을 제거하며, 통상적으로 수분을 제거할 수 있는 장치라면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 활성탄, 실리카겔(Silica gel), 염화칼슘(CaCl₂), 제올라이트(Zeolite) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 제습제를 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0061] 또한, 본 발명의 바이오연료 제조장치는 생성물 포집부(391, 393)를 포함할 수 있다. 상기 생성물 포집부는 바이오연료 제조장치에 의해 생산된 가스 연료를 포집하는 탱크(293) 및 바이오연료 제조장치에 의해 생산된 액체 연료를 포집하는 포집부(391)을 포함할 수 있다.

- [0062] 상술한 바이오연료 제조장치를 통해 제조된 바이오연료는 C₁ ~ C₄의 알케인(alkane), 합성가스(Syn-gas), 벤젠(benzene) 및 톨루엔(toluene)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 가스 또는 C₅ ~ C₁₀의 알케인(alkane), 알켄(alkene), 알카인(alkyne) 및 아렌(arene)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 액체 연료를 포함한다.
- [0063] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] **[실시예]**
- [0065] **실시예 1.**
- [0066] 미세조류 90 중량% 및 물 10 중량%를 포함하는 바이오매스를 가압펌프를 이용하여 300 bar, 50 ml/분의 유량으로 고압 관형 반응기로 이송하였다. 이후 고압 관형 반응기에서 300 °C로 바이오매스를 예열 후 초임계 수 가스화 반응기로 이송하였으며, 상기 초임계 수 가스화 반응기는 산화철(Fe₂O₃)-니켈(Ni) 촉매 및 제올라이트를 1:1 중량비로 혼합하여 충전하였다. 이후 초임계 수 가스화 반응기 내부의 발생가스 및 생성물은 냉각기에서 70 °C로 냉각시켜 분리기로 이송하였으며, 분리기에서는 300 bar의 생성물을 60 bar로 감압시켜 기상 생성물 및 액상 생성물로 분리시켰다.
- [0067] 분리된 액상 생성물은 80 °C의 증발기로 이송되어 가열시켰으며, 휘발된 액체 생성물은 경질 액체 포집부로 이송시키고, 증발기 하부층의 액체는 중질 액체 포집부로 배출시켰다.
- [0068] 분리된 기상 생성물은 물이 들어있는 가스 세정조 및 활성탄이 충전되어있는 흡습기를 거쳤다. 이후 40 bar의 압력으로 합성가스 액화반응기로 이송시켰는데, 상기 합성가스 액화반응기는 철을 충전하여 사용하였고, 상기 기상 생성물은 합성가스 액화반응기에서 온도 250 °C, 압력 40 bar에서 10초 동안 반응시켜 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 제조하였다. 이후 피셔-트롭쉬 반응 생성물은 응축기로 이송되며, 응축기는 70 °C, 1 bar로 상기 피셔-트롭쉬 반응 생성물을 피셔-트롭쉬 반응 액상 생성물 및 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물로 분리시켰다.
- [0069] 분리된 피셔-트롭쉬 반응 기상 생성물은 활성탄이 충전되어 있는 제습조에서 수분을 제거한 후 탱크에 저장시켰다.
- [0070] 분리된 피셔-트롭쉬 반응 액상 생성물은 상기 경질 액체 포집부로 이송시켰다.
- [0071] **실험예.**
- [0072] 상기 실시예 1에서 경질 액체 포집부, 중질 액체 포집부 및 탱크에 저장된 생성물들은 영하 15 °C 냉동고에 보관시켰으며, 상기 생성물들의 구성성분 분석을 위해 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 분석한 가스 크로마토그래피 결과는 하기 도 4 내지 5에 나타내었다.
- [0073] 도 4에서 확인되는 바와 같이, 탱크에 저장된 생성물들은 메테인(methane), 에테인(ethane), 프로테인(protane), 뷰테인(butane), 뷰텐(butene), 벤젠(benzene) 및 톨루엔(toluene)을 다량 함유하는 것을 알 수 있었다.
- [0074] 도 5에서 확인되는 바와 같이, 경질 액체 포집부 및 중질 액체 포집부에 포집된 액상 생성물들은 펜테인(pentane), 헥세인(hexane), 헵테인(heptane) 및 옥테인(oxtane) 등의 알케인(alkane); 펜텐(pentene), 헥센(hexene) 및 헵텐(heptene) 등의 알켄(alkene); 및 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 페난트렌 등의 아렌(arene)이 다량 함유하는 것을 알 수 있었다.
- [0075] 상기 실시예 및 실험예를 통해 확인할 수 있듯이, 본 발명의 바이오연료 제조장치는 종래의 600 ~ 900 °C에서 수행하는 바이오매스 가스화 방법보다 낮은 온도인 450 ~ 600 °C에서 짧은 반응시간 동안 높은 반응성으로 인해

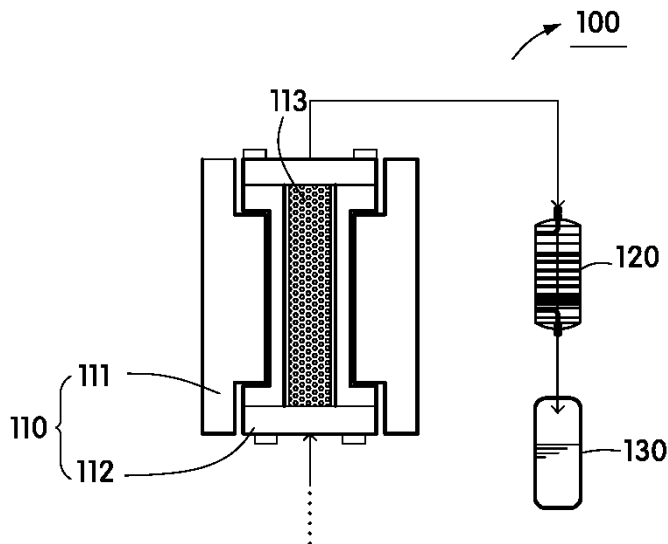
높은 수율로 바이오매스를 바이오연료로 전환시킬 수 있으며, 이로 인해 기존의 바이오연료 제조장치보다 적은 비용으로 바이오연료를 제조할 수 있었다.

부호의 설명

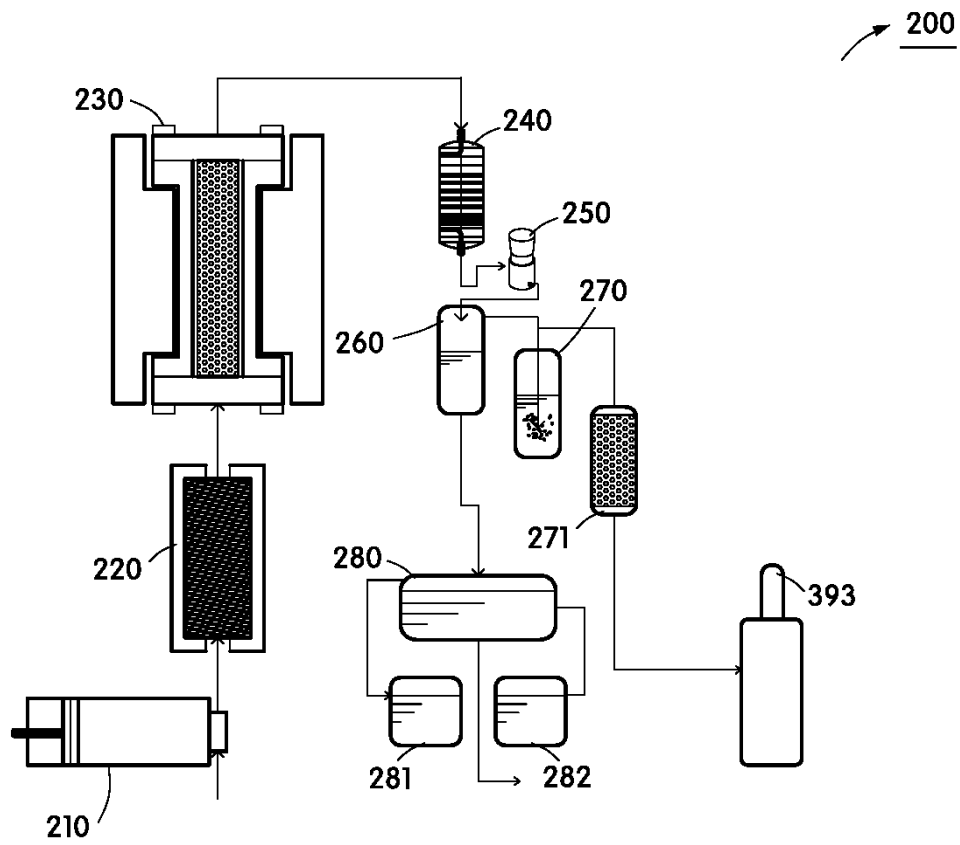
- | | | |
|--------|----------------------------|-----------------|
| [0076] | 100, 200, 300 : 바이오연료 제조장치 | 111 : 고온 전기로 |
| | 110, 230 : 초임계 수 가스화 반응기 | 113 : 금속 촉매 |
| | 120, 240 : 냉각기 | 130, 260 : 분리기 |
| | 210 : 가압펌프 | 220 : 고압 관형 반응기 |
| | 250 : 압력조절기 | 270 : 가스 세정조 |
| | 271 : 흡습기 | 280 : 증발기 |
| | 281 : 경질 액체 포집부 | 282 : 중질 액체 포집부 |
| | 380 : 합성가스 액화반응기 | 390 : 응축기 |
| | 392 : 제습조 | 393 : 탱크 |

도면

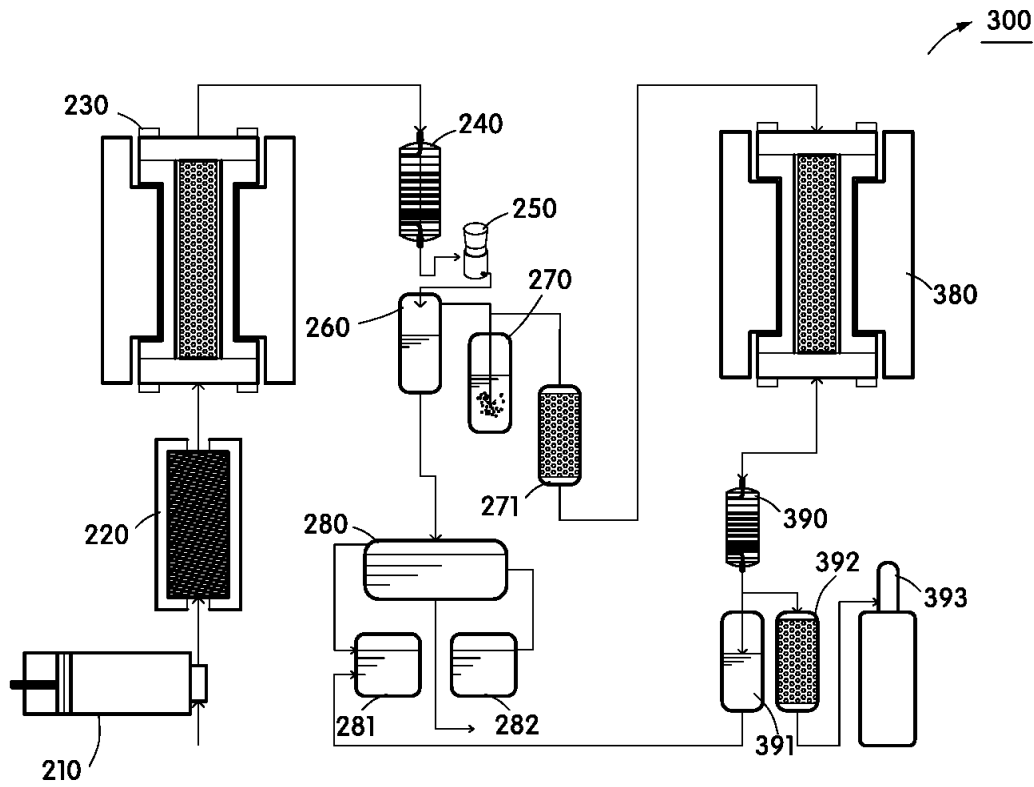
도면1



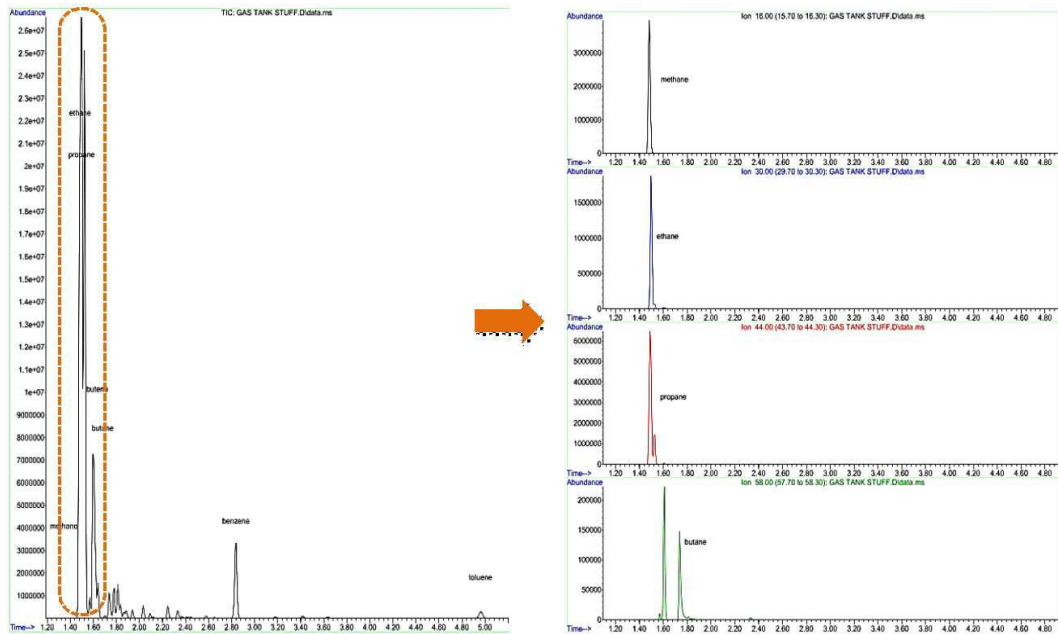
도면2



도면3



도면4



도면5

