



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0120311

(43) 공개일자 2023년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/50 (2006.01) C10J 3/72 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07D 307/50 (2013.01)
C10J 3/72 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0016740

(22) 출원일자 2022년02월09일

심사청구일자 2022년02월09일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

권일한

서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움, 334동 101호

조성현

서울특별시 강남구 영동대로 22
디에이치자이개포, 806동 1018호

정성엽

서울특별시 성북구 길음로 16 길음뉴타운, 608동 201호

(74) 대리인

특허법인임앤정

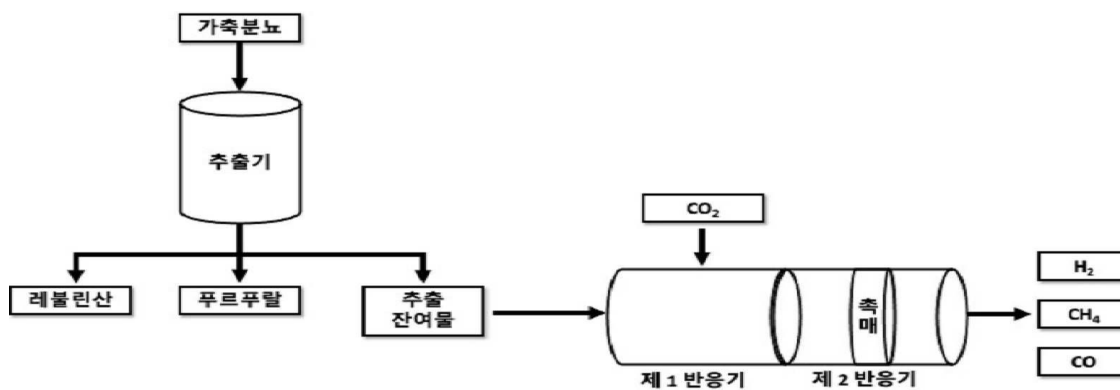
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가축분뇨를 황산 처리하여 액상 생성물과 고상 생성물을 수득하는 단계; 상기 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계; 상기 고상 생성물을 700 도 이상의 온도에서 1차 열분해하는 단계; 및 1차 열분해 생성물을 500-600도의 온도에서 2차 열분해하여 합성가스를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10J 2300/0986 (2013.01)

C10J 2300/1643 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711138866
과제번호	2019R1A4A1027795
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	탄소순환형 폐자원 전환 기초연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

가축분뇨를 황산 처리하여 액상 생성물과 고상 생성물을 수득하는 단계;
상기 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계;
상기 고상 생성물을 700 도 이상의 온도에서 1차 열분해하는 단계; 및
1차 열분해 생성물을 500~600도의 온도에서 2차 열분해하여 합성가스를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,
가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 2차 열분해하는 단계는 다공성 니켈 촉매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 2차 열분해하는 단계는 이산화탄소 분위기에서 다공성 니켈 촉매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계에서 레불린산, 프락토즈, 글루코오스 및 5-메틸하이록시 푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 푸르푸랄과 함께 생성되는 것을 특징으로 하는,
가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 합성가스는 수소, 일산화탄소 및 메탄 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는,
가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 푸르푸랄(Furfural)은 화학식 C_4H_3OCHO 로 표현되는 유기 화합물이다. 이와 같은 푸르푸랄은 비석유 기반의 화학 공급 원료로 이용된다.

[0004] 현재 대다수의 푸르푸랄은 옥수수대, 사탕수수 찌꺼기, 귀리껍질, 쌀겨 등과 같은 농업부산물에서 산을 반응매 개체로 하여, 고온 · 고압 공정을 통해 추출하여 생산되고 있다. 가장 상업화되어 있는 케이커(Quaker) 사의 공정도 153도에서 5.13 bar의 압력을 푸르푸랄을 추출하기 위한 공정조건으로 하고 있다.

[0005] 그런데 농업부산물은 농작물의 가격 변동 및 경작지 상황(계절 및 자연재해)에 따라 공급량이 변화하기 때문에 활용에 있어서 불안정성을 가지고 있다.

[0006] 본 발명에서는 이와 같은 농업부산물의 공급 불안정성의 문제를 해소하기 위하여 농업부산물을 대체할 수 있는 새로운 원료를 제안하고, 나아가 푸르푸랄의 생산과정에서 발생하는 부산물을 재활용할 수 있는 방안을 제안하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2021-0066821호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2021-0142227호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 농업부산물이 아닌 가축분뇨로부터 푸르푸랄을 추출하고, 푸르푸랄의 추출과정에서 발생한 추출부산물로부터 수소, 일산화탄소 및 메탄을 포함하는 합성가스를 제조하는 방법을 제안하는 것이다.

[0010] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 이상에서 설명한 문제를 해결하기 위해 다음과 같은 해결 수단을 제안한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 가축분뇨를 황산 처리하여 액상 생성물과 고상 생성물을 수득하는 단계; 상기 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계; 상기 고상 생성물을 700 도 이상의 온도에서 1차 열분해하는 단계; 및 1차 열분해 생성물을 500~600도의 온도에서 2차 열분해하여 합성가스를 생성하는 단계;를 포함한다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 2차 열분해하는 단계는 다공성 니켈 촉매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 2차 열분해하는 단계는 이산화탄소 분위기에서 다공성 니켈 촉매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계에서 레불린산, 프락토즈, 글루코

오스 및 5-메틸하이록시 푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 푸르푸랄과 함께 생성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 합성가스는 수소, 일산화탄소 및 메탄 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 농업부산물인 아닌 가축분뇨로부터 푸르푸랄 등의 유용 화합물을 생산하고, 동시에 추출부산물을 열분해하여 합성가스를 제조함으로써 오염을 방지하고 경제성을 높이는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 추출부산물을 열분해하여 연료로 사용가능한 일산화탄소, 수소 및 메탄을 생성할 수 있다.

[0021] 나아가 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 추출부산물을 다공성 니켈 촉매의 존재하에서 열분해하게 되는데, 열분해 과정에서 이산화탄소를 주입함으로써 다공성 니켈 촉매의 표면에 코크 형성을 방지하는 효과가 있다.

[0022] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법의 개략적 구성도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.

도 3은 가축분뇨(마분)의 열중량분석(TGA: Thermogravimetric analysis 분석 결과로서, 잔류질량 분석 결과(좌)와 DTG(derivative thermo gravimetry) 분석 결과이다.

도 4는 가축분뇨를 황산처리하는 과정하여 푸르푸랄을 생산하는 과정에서 황산 농도에 따른 푸르푸랄 및 레볼린산의 수율 변화를 측정한 결과이다.

도 5는 질소와 이산화탄소 분위기에 따른 열분해가스의 생성 결과와 다공성 니켈 촉매의 사용에 따른 열분해가스의 생성 결과를 함께 도시한 것이다.

도 6은 열분해 오일의 GC 프로파일 측정 결과이다.

도 7은 추출부산물을 열분해하는 과정에서 이용되는 다공성 니켈 촉매의 표면을 촬영한 전자 현미경 사진으로서, 각각 (a) 사용 전, (b) 사용 후(N_2 분위기 하에서 열분해한 경우), (c) 사용 후(CO_2 분위기 하에서 열분해한 경우)의 이미지이다.

도 8은 추출부산물을 열분해하는 과정에서 이용되는 다공성 니켈 촉매를 열중량 분석한 것으로서, 각각 사용 전, 사용 후(N_2 분위기 하에서 열분해한 경우), 사용 후(CO_2 분위기 하에서 열분해한 경우)의 다공성 니켈 촉매의 열중량 분석 결과이다.

첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예가 안내하는 본 발명의 구성과 그 구성으로부터 비롯되는 효과에 대해 살펴본다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로

로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법의 개략적 구성도이며, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.
- [0027] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법에 대해 상세히 살펴보도록 한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 가축분뇨를 황산 처리하여 액상 생성물과 고상 생성물을 수득하는 단계(S10), 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계(S20), 고상 생성물을 700 도 이상의 온도에서 1차 열분해하는 단계(S30) 및 1차 열분해 생성물을 500~600도의 온도에서 2차 열분해하여 합성가스를 생성하는 단계(S40)를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 농업 부산물이 아닌 가축분뇨를 이용한다. 가축분뇨에는 가축이 미처 소화하지 못한 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스 등이 포함되어 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 이로부터 푸르푸랄 등을 생성하게 된다. 가축분뇨는 마분, 우분, 계분 및 돈분으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 가축분뇨를 황산 처리하여 액상 생성물과 고상 생성물을 수득하는 단계(S10)는 다음과 같이 수행된다.
- [0031] 먼저, 가축분뇨를 황산과 혼합하여 혼합물을 형성하고, 혼합물을 가열시켜 반응을 진행한다. 혼합물을 형성하는 과정에서 황산은 0.1 ~ 1 몰랄 농도로 혼합된다. 혼합물을 가열하여 반응시키는 단계는 80 ~ 120도의 온도, 상압에서 약 20시간 이상 진행된다. 한편, 농업부산물로부터 푸르푸랄을 제조하는 방법 중 가장 상업화되어 있는 케이커(Quaker)사의 공정이 153 도, 5.13 bar의 압력에서 수행된다는 점을 고려해보면, 본 발명과 같이 가축분뇨를 이용할 경우 더 낮은 온도와 현저히 낮은 압력에서 공정이 수행됨을 알 수 있다.
- [0032] 다음으로 액상 생성물을 분리하여 푸르푸랄을 회수하는 단계(S20)가 수행된다.
- [0033] 반응이 완료된 혼합물을 여과기 등을 이용하여 액상 생성물과 고상 생성물로 서로 분리한다. 한편, 분리된 고상 생성물은 건조시킨다.
- [0034] 분리된 액상 생성물에는 유용 화합물은 푸르푸랄이 추출되어 있으며, 그 외에 레블린산, 프락토즈, 글루코오스 및 5-메틸하이록시 푸르푸랄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 푸르푸랄과 함께 생성된다.
- [0035] 액상 생성물과 분리된 고상 생성물에 대해서는 고상 생성물을 700 도 이상의 온도에서 1차 열분해하는 단계(S30) 및 1차 열분해 생성물을 500~600도의 온도에서 2차 열분해하여 합성가스를 생성하는 단계(S40)가 수행된다.
- [0036] 고상 생성물을 1차 열분해 및 2차 열분해하는 과정은 2단으로 연결된 2개의 반응기(제1반응기 및 제2반응기)에서 수행된다.
- [0037] 먼저, 고상 생성물을 제1반응기에 투입한다. 제1반응기에서는 목표온도까지 승온하면서 1차 열분해가 수행된다. 구체적으로 1차 열분해는 상온에서 목표 온도인 700 도까지 분당 10도씩 승온시켜 수행될 수 있다. 1차 열분해는 고상인 가축분뇨에 포함된 여러가지 물질들을 가스화하는 과정이며, 1차 열분해를 통해 2차 열분해에 의한 합성가스의 생성이 증진된다. 도 3을 에서 보는 바와 같이 가축분뇨를 열분해할 경우 700도까지 질량감소가 관측되며, 700도 이상에서는 질량감소가 거의 존재하지 않는다. 따라서 1차 열분해는 가축분뇨를 700도까지 승온하여 수행함으로써 가축분뇨에 포함된 다양한 물질들을 가스화하여 제2반응기로 전달하게 된다.
- [0038] 1차 열분해에서 생성된 기체 생성물은 제1반응기에서 제2반응기로 흘러들어가게 된다.
- [0039] 제2반응기에서는 500 ~ 600도의 온도로 2차 열분해가 수행된다. 2차 열분해를 통해 수소, 일산화탄소 및 메탄을 포함하는 합성가스가 생성된다. 이와 같은 합성가스는 연료로 사용이 가능하다.
- [0040] 종래 농업부산물로부터 푸르푸랄을 제조하는 공정에서 생성되는 부산물은 폐기하거나, 연소시켜 공정에 필요한 열에너지를 공급하는 에너지원으로 사용되었다. 하지만 이러한 부산물의 연소는 공정과정에서 사용된 황산으로 인한 황산화물의 발생, 부산물의 높은 리그닌 함량으로 인해 발암물질인 다환성 방향족 유기화합물 생성 등의 문제가 있었다. 하지만 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성

가스 제조방법은 합성가스로 수소, 일산화탄소 및 메탄과 같은 연료가스를 생성함으로써 황산화물 발생이나 다환성 방향족 유기화합물 생성을 방지할 수 있다는 장점이 있다.

[0041] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 2차 열분해 과정에서 다공성 니켈 촉매를 이용하여 제조되는 합성가스의 생산량을 증가시킬 수 있다. 특히, 다공성 니켈 촉매를 이용할 경우 합성가스 중 수소 및 일산화탄소의 함량을 크게 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 2차 열분해 과정에서 합성가스의 함량을 증가시키기 위해 다공성 니켈 촉매는 다공성 니켈 촉매 중 니켈의 함량이 5 wt% 이상인 것을 제2반응기 중앙에 충전시켜 형성할 수 있다.

[0042] 다공성 니켈 촉매의 제조방법은 다공성 이산화규소 입자와 질산 니켈 수용액을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계, 제조한 슬러리를 건조하는 단계, 건조물을 500 ~ 600도의 온도에서 소성하는 단계, 소성물을 500 ~ 600도의 온도에서 수소 분위기 하에서 환원시키는 단계 및 상온까지 냉각하여 다공성 니켈 촉매를 제조하는 단계로 진행된다.

[0043] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 2차 열분해 과정에서 다공성 니켈 촉매를 이용하는 것과 함께 이산화탄소 분위기 하에서 열분해가 수행될 수 있다. 이때 이산화탄소는 제1반응기로 주입되어 1차 열분해 반응이 이산화탄소 분위기 하에서 수행된다. 또한, 제1반응기와 연결된 제2반응기도 주입된 이산화탄소가 유입되어 이산화탄소 분위기를 조성함으로써 2차 열분해도 이산화탄소 분위기에서 수행된다.

[0044] 다공성 니켈 촉매를 이용하여 유기물을 열분해할 경우 다공성 니켈 촉매의 기공과 표면에 코크가 침착된다. 이와 같은 다공성 니켈 촉매의 기공과 표면에 코크가 침착되면 촉매가 비활성화되어 촉매능이 감소하는 문제가 발생한다. 코크 침착 문제는 공정에서 촉매 관련 비용(구입, 재생, 폐기 등)을 증가시키는 문제가 되며, 특히 대규모 생산으로 갈수록 더욱 심각한 문제가 된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 가축분뇨를 이용한 푸르푸랄 추출 및 추출부산물 유래 합성가스 제조방법은 2차 열분해 과정에서 다공성 니켈 촉매를 이용하는 것과 함께 이산화탄소 분위기 하에서 2차 열분해를 수행함으로써 코크 침착문제를 해결하였다. 즉, 이산화탄소가 다공성 니켈 촉매의 기공과 표면에 침착될 코크의 탄소원(휘발성 물질)을 합성가스로 전환함으로써 다공성 니켈 촉매에 코크가 침착되지 않게 한다. 뿐만 아니라 이산화탄소 분위기 하에서 2차 열분해를 수행할 경우 그렇지 않은 경우(예를 들어서, 질소분위기에서 열분해하는 경우)에 비해 생산되는 합성가스의 양이 증가되는 효과도 있다.

[0046] 실시예

[0047] 마분을 0.1에서 1 몰랄 농도의 황산 용액에 혼합하고, 그 혼합물을 가열하였다. 혼합물은 100도에서 24시간 동안 상압에서 반응이 진행되었다. 반응이 진행되는 반응기 상부에는 냉각기를 설치하여 수분 및 기타 증발할 수 있는 물질의 증발을 억제하였다.

[0048] 24시간 후 진공여과장치를 이용하여 액상 생성물을 분리해내고, 분리된 고체 잔여물은 120도에서 24시간 동안 건조하였다.

[0049] 도 4는 가축분뇨를 황산처리하는 과정하여 푸르푸랄을 생산하는 과정에서 황산 농도에 따른 푸르푸랄 및 레볼린산의 수율 변화를 측정한 결과이다.

[0050] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 액상 생성물로 내 유용 화합물로 푸르푸랄(FF), 레볼린산(LA)이 황산 0.5 M 조건에서 각각 3.7 wt.%, 0.68 wt.% 생산되었으며, 미량인 5-메틸하이록시푸르푸랄(5-HMF)도 생산되었다. 도 3에 표시하지 않았으나, 이외에도 레볼린산의 전구체들인 프락토즈, 글루코오스도 생산되는 것을 확인하였다.

[0051] 건조한 고체 생성물은 다공성 니켈 촉매를 사용한 2단으로 구성된 열분해 장치를 사용하여 열분해하였다.

[0052] 다공성 니켈 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 60 nm 공극을 가지고 있으며 평균 입자크기가 200 마이크로미터 미만인 이산화규소 (SiO₂) 입자에 질산 니켈 수용액을 골고루 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 105도의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 건조된 결과물을 550도에서 4시간 동안 소성하였다. 소성된 결과물은 550도에서 4시간 동안 질소로 희석한 20% 수소를 분당 50mL씩 주입해가며 환원을 진행하였다. 환원이 완료된 후 상온까지 식혀 다공성 니켈 촉매를 완성하였다.

[0053] 건조한 고체 생성물을 열분해하는 열분해 장치는 2단으로 연결된 2 개의 반응기(제 1 반응기와 제 2 반응기)로 구성된다.

- [0054] 고체 생성물은 제 1 반응기에 투입된다. 제 1 반응기에 이산화탄소가 질량유량조절기(Mass flow controller)를 통해 일정한 유량으로 지속적으로 주입되어 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기를 조성한다. 제1반응기와 제2 반응기가 연결되어 있으며, 제1반응기에서 생성된 기체 생성물이 제2반응기로 흘러들어가도록 구성되므로, 제1 반응기에 주입된 질소 또는 이산화탄소에 의해 제2반응기에서도 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기가 조성된다.
- [0055] 제1 반응기에 고체 생성물을 투입하고 상온에서 700도까지 분당 10도 씩 승온하며 열분해한다. 고체 생성물의 1차 열분해를 통해 생성된 기체생성물은 제2 반응기로 흘러가게 된다. 제 2 반응기에는 앞서 제조한 다공성 니켈 촉매가 반응기 중앙 내부에 충전되어져 있으며, 2차 열분해 온도는 500도에서 600도의 범위에서 유지된다.
- [0056] 도 5는 질소와 이산화탄소 분위기에 따른 열분해가스의 생성 결과와 다공성 니켈 촉매의 사용에 따른 열분해가스의 생성 결과를 함께 도시한 것이다. 도 5에서 X축의 온도는 1차 열분해의 온도이며, 2차 열분해는 600도에서 수행되었다.
- [0057] 도 5는 다공성 니켈 촉매의 역할과 이산화탄소의 역할의 두가지 관점에서 해석될 수 있다.
- [0058] 도 5에서 알 수 있듯이, 다공성 니켈 촉매를 이용할 경우 300 도에도에서부터 합성가스(특히, 수소와 일산화탄소)의 양이 증가되는 것을 확인할 수 있다.
- [0059] 또한, 도 5에서 알 수 있듯이, 이산화탄소 분위기에서 열분해를 수행할 경우 600 도 이상의 온도에서 합성가스 중 일산화탄소의 양이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0060] 한편, 이러한 제 1 반응기에서 제 2 반응기까지 이어지는 이산화탄소 분위기에서의 일련의 반응에 의해 고체 잔여물 열분해 중 생성되는 대기오염물질 등이 저감될 수 있다. 그 결과를 도 6 및 표 1에 나타내었다.
- [0061] 도 6는 열분해 생성물의 GC 프로파일 측정 결과이며, 표 1은 열분해 생성물의 각 성분들의 피크를 측정한 것이다.

표 1

Label	Retention Time, [min]	Components	Molecular formula	Area in N ₂ , [abs x 10 ⁶]	Area in CO ₂ , [abs x 10 ⁶]	Difference in area, [%]
(a)	8.72	toluene	C ₇ H ₈	78.5	30.6	-61.0
(b)	12.8	pyridine	C ₅ H ₅ N	24.6	10.9	-55.8
(c)	14.9	styrene	C ₈ H ₈	17.0	7.5	-55.6
(d)	21.8	pyrrole	C ₄ H ₅ N	41.8	18.1	-56.7
(e)	27.6	acetamide	C ₂ H ₅ NO	28.1	12.0	-57.3
(f)	32.7	phenol	C ₆ H ₆ O	141	92.8	-34.0
(g)	34.1	4-methylphenol	C ₇ H ₈ O	27.5	17.3	-37.3
(h)	34.3	3-methylphenol	C ₇ H ₈ O	14.5	9.7	-33.1
(i)	40.7	indole	C ₈ H ₇ N	15.8	5.1	-67.9

- [0065] 도 6 및 표 1에서 알 수 있듯이, 고체 생성물을 질소 분위기에서 열분해 한 경우보다 이산화탄소 분위기에서 열분해한 경우에 오염물질들의 피크 면적이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0066] 도 7은 추출부산물을 열분해하는 과정에서 이용되는 다공성 니켈 촉매의 표면을 촬영한 전자 현미경 사진으로서, 각각 (a) 사용 전, (b) 사용 후(N₂ 분위기 하에서 열분해한 경우), (c) 사용 후(CO₂ 분위기 하에서 열분해한 경우)의 이미지이다.
- [0067] 질소 분위기에서 2차 열분해에 사용된 다공성 니켈 촉매의 경우(도 7b), 필라멘트 형태의 탄소(코크)가 촉매 표면에 형성된 것을 관찰 할 수 있다. 반면에 이산화탄소 분위기에서 2차 열분해에 사용된 다공성 니켈 촉매의 경

우(도 7c), 질소 분위기 조건과는 다르게 표면에 코크 침착이 거의 발견되지 않으며 사용 전 다공성 니켈 촉매(도 7a)와 유사하게 촉매 표면에 니켈 입자들의 형상이 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0068] 도 8은 추출부산물을 열분해하는 과정에서 이용되는 다공성 니켈 촉매를 열중량 분석한 것으로서, 각각 사용 전, 사용 후(N_2 분위기 하에서 열분해한 경우), 사용 후(CO_2 분위기 하에서 열분해한 경우)의 다공성 니켈 촉매의 열중량 분석 결과이다.

[0069] 침착된 코크의 양을 측정하기 위해 사용 전 · 후 촉매들의 열중량 분석을 시행하였다. 열중량 분석 시 산소를 주입하여 사용 후 촉매에 침착된 코크를 산화시켜 침착된 코크의 양을 평가하였다.

[0070] 사용하지 않은 다공성 니켈 촉매는 코크를 함유하지 않기 때문에 최종 질량이 다공성 니켈 입자들의 산화($Ni \rightarrow NiO$)로 증가하게 된다. 반면, 사용된 다공성 니켈 촉매들은 탄소를 함유하고 있어, 최종 질량이 촉매 내 코크들의 산화($C(s) \rightarrow CO_2(g)$)로 감소하게 된다. 질소 분위기에서 2차 열분해에 사용된 다공성 니켈 촉매의 경우, 이 이산화탄소 분위기 조건에서 사용된 다공성 니켈 촉매보다 질량 감소 폭이 더 큰 것을 알 수 있다.

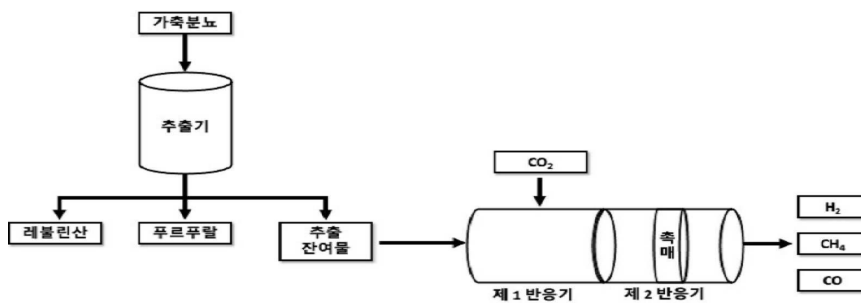
[0071] 이처럼 질소 분위기 조건에서 질량 감소 폭이 더 큰 것은 질소 분위기 조건에서 사용된 다공성 니켈 촉매의 탄소 침착량이 이산화탄소 분위기 조건에서 사용된 다공성 니켈 촉매보다 더 큰 것을 의미한다. 이는 도 6의 전자현미경 결과와도 일치한다.

[0072] 즉, 2차 열분해 과정에서 다공성 니켈 촉매를 이산화탄소 분위기에서 사용함으로써 다공성 니켈 촉매의 기공 및 표면에 코크 형성 및 침착을 방지할 수 있다.

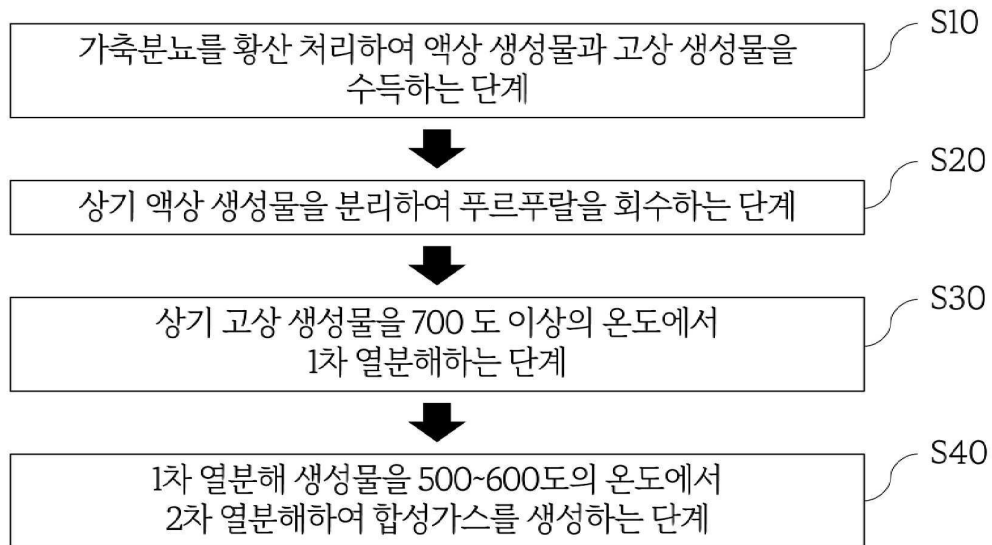
[0073] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨부한다.

도면

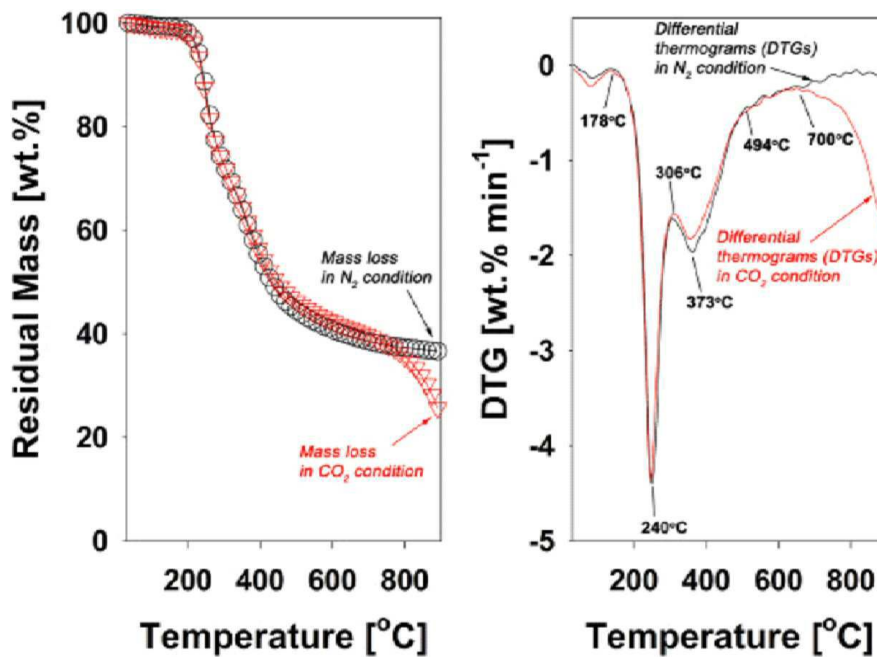
도면1



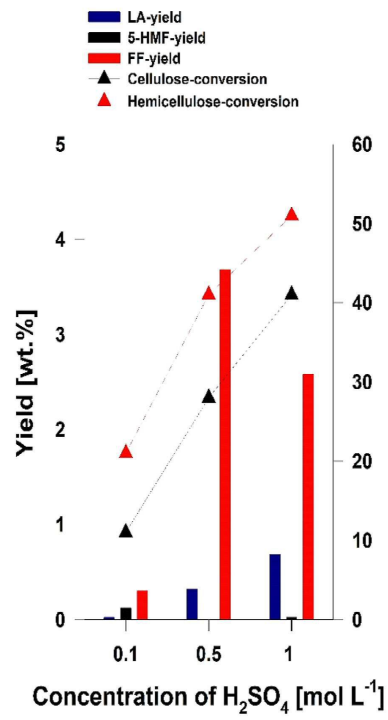
도면2



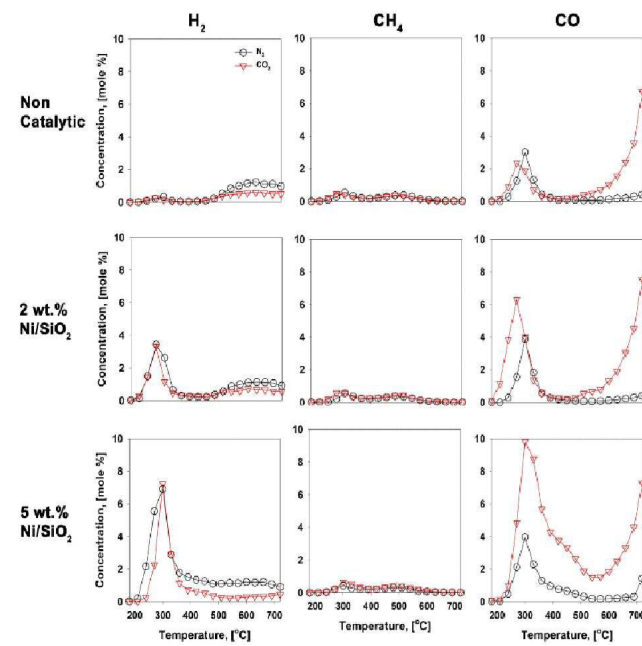
도면3



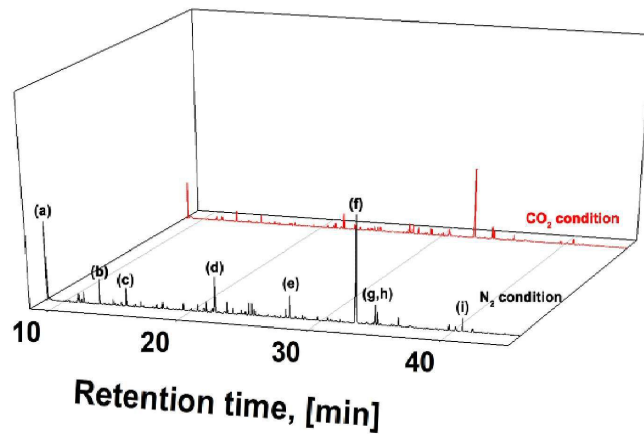
도면4



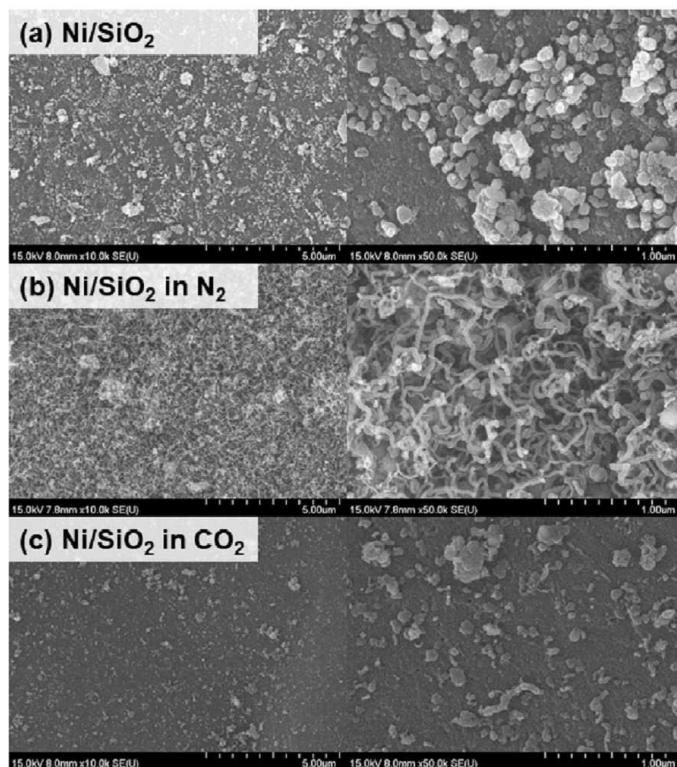
도면5



도면6



도면7



도면8

