



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월09일
(11) 등록번호 10-1306196
(24) 등록일자 2013년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0039065
(22) 출원일자 2013년04월10일
심사청구일자 2013년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
논문: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY
JP2006110399 A

(73) 특허권자
한국에너지기술연구원
대전 유성구 장동 71-2
(72) 발명자
유지호
경기도 용인시 수지구 풍덕천동 동보1차아파트
101동 1202호
김수현
전라북도 익산시 망성면 신작리 504-17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
문화구

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **탄화수소의 수증기 개질용 촉매 및 이를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법**

(57) 요약

본 발명은 타르 등 탄화수소를 수소와 일산화탄소로 수증기 개질하는 공정의 촉매 및 이를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온교환 능력을 갖는 고급 탄소원을 촉매 담지체로 사용하여 이온교환으로 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 상기 담지체에 분산시켜 고온공정에서도 사용가능한 촉매를 제조하고 이를 이용하여 탄화수소를 수증기 개질하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 고급 탄소원을 담지체로 하는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매는, 촉매 담지체 및 상기 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물을 포함하고, 상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 고급 탄소원이다. 본 발명의 고급 탄소원을 촉매 담지체로 하는 촉매는 담지체의 반응성이 낮으므로 상대적 고온에서도 손실 없이 사용할 수 있고, 고온에서 사용 가능하므로 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane), 부탄(butane) 및 기타 탄화수소들의 개질(reforming) 반응의 촉매로 사용 가능하다. 또한, 화학적 전처리(pre-treatment) 정도에 따라 이온교환 능력 및 수증기 개질 반응성을 조절할 수 있으므로 용도에 따라 적절한 촉매 물질을 생성할 수 있다.

(72) 발명자

최호경

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 405동
1507호

전동혁

대전광역시 서구 월평3동 다모아아파트 112-502

임영준

대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102-502

임정환

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 104동
1004호

이시훈

대전시 유성구 도룡동 주공 타운하우스 5동 204호

김상도

대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을아파트 504동
1502호

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 담지체; 및

상기 촉매 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 포함하고,

상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 아역청탄(sub-bituminous), 역청탄(bituminous), 무연탄(anthracite), 흑연(graphite), 활성탄(active carbon), 및 카본 블랙(carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인,

탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속은 니켈(Ni)이고, 상기 전이금속 혼합물은 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 니켈(Ni)이 이루는 혼합물인,

탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 촉매는 상기 전이금속 또는 전이금속 혼합물을 3 내지 20 weight% 포함하는,

탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 5

촉매 담지체 및 상기 촉매 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 포함하고, 상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 아역청탄(sub-bituminous), 역청탄(bituminous), 무연탄(anthracite), 흑연(graphite), 활성탄(active carbon), 및 카본 블랙(carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 준비하는 단계;

탄화수소에 수증기를 혼합하여 탄화수소-수증기 혼합물을 준비하는 단계; 및

상기 탄화수소-수증기 혼합물을 개질 반응기로 공급하여 상기 탄화수소의 수증기 개질용 촉매의 존재하에서 상기 탄화수소를 분해하는 단계를 포함하는,

촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 전이금속은 니켈(Ni)이고, 상기 전이금속 혼합물은 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 니켈(Ni)이 이루는 혼합물인,

촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 촉매는 상기 전이금속 또는 전이금속 혼합물을 3 내지 20 weight% 포함하는,

촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 탄화수소를 분해하는 단계의 공정 온도는 300 내지 800 °C 인,

촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법.

명세서

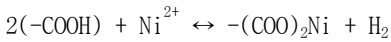
기술분야

- [0001] 본 발명은 타르 등 탄화수소를 수소와 일산화탄소로 수증기 개질하는 공정의 촉매 및 이를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온교환 능력을 갖는 화학적으로 수정된 고등급 석탄을 촉매 담지체로 사용하여 이온교환으로 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 고급 탄소원에 분산시켜 고온 공정에서도 사용가능한 촉매를 제조하고, 이를 이용하여 탄화수소를 수증기 개질하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 가스화 반응은 합성가스를 생산하기 위한 하나의 방법으로 석탄, 바이오매스(biomass), 폐타이어, 폐플라스틱 또는 이들의 혼합물인 다양한 탄소원을 사용한다. 이러한 탄소원은 석유자원의 대체 잠재력을 가진 물질이거나 환경적으로 분해가 어려운 폐기물들로 가스화 반응을 통한 에너지자원의 다원화와 환경문제 해결에 그 목적을 두고 있다.
- [0003] 상기 탄소원의 열분해 생성물은 액상 탄화수소인 타르, 가스, 화(char), 그리고 물로 이루어져 있으며, 이들의 수율비는 공정의 종류, 공급 재료의 수분함량, 운전조건 등에 따라서 차이가 있다. 일반적으로 반응온도가 높고 증기 체류시간이 길수록 가스나 저분자 액상 유기물 생성량이 증가하고, 공급 재료에 염기성 물질이나 회분과 같은 비유기물 함량이 많을수록 화(char) 생성량이 증가한다.
- [0004] 가스화 반응은 탄소와 산화제 사이의 균일 또는 불균일 반응을 통한 탈휘발화 반응과 화(char) 생성반응, 합성 가스 생성반응을 포함한 여러 가지의 반응들을 포함하고 있기 때문에 복잡한 반응들이 연결되어 있다. 가스화 반응에서 타르 등 탄화수소 증기는 고농도의 휘발성물질로 화의 표면에 쉽게 침전되기 때문에 가스화 반응에 부정적인 영향을 미치는 원인이 되기도 한다.
- [0005] 특히, 고형연료의 가스화에 가장 범용적으로 이용되고 있는 고정층 반응기 중 상향류식 가스화기는 적은 초기 투자비, 높은 수분함량을 갖는 연료 이용 가능, 공정이 단순하다는 장점을 갖고 있는 반면에 생성된 합성가스 내에 많게는 100 g/Nm³의 타르 등 탄화수소가 발생되어 후단기기에의 악영향을 초래할 우려가 있기 때문에 합성가스를 활용하기 위해서는 정제 및 제거 공정이 필요하다. 이를 위해 일반적으로 타르 등 탄화수소 분해 공정의 촉매인 전이금속 특히 니켈(Ni)을 사용한 수증기 개질 공정이 주로 사용되며, 촉매의 효율을 높이기 위해 촉매를 고르게 분산시킬 수 있는 촉매 금속의 담지체가 필요하다.
- [0006] 이를 위해, 이온교환(ion-exchange) 능력을 갖는 저등급석탄을 촉매 담지체로 사용하여 전이금속 이온들을 이온

교환을 통하여 저등급석탄에 분산하여 촉매를 만들면 촉매 역할을 하는 전이금속들을 매우 작고 고르게 분산시킬 수 있으며, 관련 식은 아래와 같다.



[0008] 이와 같이, 저등급석탄을 사용하면 일반적인 촉매 담지체를 사용할 때 보다 훨씬 효율적으로 금속이온들을 작고 고르게 분산시킬 수 있다.

[0009] 일본 공개특허 2006-328268는 금속담지 담체를 이용한 바이오매스 가스화 방법과 시스템 및 그 금속 담지 담체로부터 금속입자를 회수하는 방법과 시스템에 관한 기술을 개시하고 있다. 즉, 전이금속을 저등급석탄에 분산하여, 바이오매스의 열분해 및 가스화 공정에서 발생해 버려지는 타르를 유익한 가스 ($\text{H}_2 + \text{CO}$)로 수증기 개질하는 공정의 촉매로 사용하였다.

[0010] 그러나, 저등급석탄을 촉매의 담지체로 사용하는 경우 수증기 개질 공정에서 저등급석탄도 일정온도 이상에서는 수증기 개질 반응에 참여하여 소모된다. 즉 촉매 작용이 낮은 온도로 한정되고, 고온에서는 수명이 짧아 재사용이 불가능하므로 촉매로서의 가치가 떨어진다. 또한 산소 기능기를 많이 포함하는 석탄만이 이온교환에 효율적으로 사용될 수 있으므로, 산소기능기가 많은 석탄만 촉매의 지지체로 사용 가능하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 저등급석탄에 비하여 가스화 반응성이 낮은 고등급석탄을 촉매 담지체로 사용하여 고온에서도 손실 없이 사용 가능한 탄화수소 분해용 촉매 및 이를 이용한 탄화수소 열분해 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은 저등급석탄에 비하여 수증기 개질 반응성이 낮은 고등급 석탄 또는 기타 탄소 물질을 대상으로 화학적 전처리를 통해 이온교환 가능한 기능기를 생성시켜 담지체로 만들고 이온교환 반응으로 금속이온을 상기 담지체에 분산시켜 촉매를 제조하면, 탄화수소의 수증기 개질 반응에 대한 촉매로 사용가능하고 자체 반응성이 낮으므로 고온에서도 손실 없이 사용할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0013] 본 발명은 촉매 담지체; 및 상기 촉매 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 포함하고, 상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 고급 탄소원인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 상기 고급 탄소원은 아역청탄(sub-bituminous), 역청탄(bituminous), 무연탄(anthracite), 흑연(graphite), 활성탄(active carbon), 및 카본 블랙(carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 상기 전이금속은 니켈(Ni)이고, 상기 전이금속 혼합물은 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 니켈(Ni)이 이루는 혼합물인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, 상기 촉매는 상기 전이금속 또는 전이금속 혼합물을 3 내지 20 weight% 포함하는, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 촉매 담지체 및 상기 촉매 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 포함하고, 상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 고급 탄소원인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 준비하는 단계; 탄화수소에 수증기를 혼합하여 탄화수소-수증기 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 탄화수소-수증기 혼합물을 개질 반응기로 공급하여 상기 탄화수소의 수증기 개질용 촉매의 존재 하

에서 상기 탄화수소를 분해하는 단계를 포함하는, 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법을 제공한다.

- [0018] 본 발명은 또한, 상기 고급 탄소원은 아역청탄(sub-bituminous), 역청탄(bituminous), 무연탄(anthracite), 흑연(graphite), 활성탄(active carbon) 및 카본 블랙(carbon black)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인, 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 전이금속은 니켈(Ni)이고, 상기 전이금속 혼합물은 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과 니켈(Ni)이 이루는 혼합물인, 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한, 상기 촉매는 상기 전이금속 또는 전이금속 혼합물을 3 내지 20 weight% 포함하는, 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명은 또한, 상기 탄화수소를 분해하는 공정의 온도는 300 내지 800 °C 인, 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 고급 탄소원인 고등급석탄 또는 탄소원료들을 촉매 담지체로 하는 촉매는 담지체의 반응성이 낮으므로 상대적 고온에서도 손실 없이 사용할 수 있고, 고온에서 사용 가능하므로 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane), 부탄(butane) 및 기타 지방족 및 방향족 탄화수소들의 개질(reforming) 반응의 촉매로 사용 가능하다. 또한, 화학적 전처리(pre-treatment) 정도에 따라 이온교환 능력 및 수증기 개질 반응성을 조절할 수 있으므로 용도에 따라 적절한 촉매물질을 생성할 수 있다.

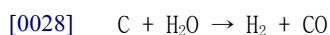
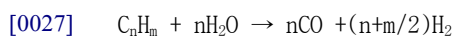
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 탄소원을 열분해 또는 가스화할 때 부산물로 생성되는 타르 등 탄화수소에 촉매를 사용하여 수증기 개질하면, 고온에서 타르 등 탄화수소의 분해(decomposition)는 다양한 반응들을 수반하게 되는데, 촉매와 수증기가 주입되는 조건에서 일어나는 반응의 종류는 아래 표와 같다. 상기 촉매는 전이 금속 또는 전이금속 혼합물이며 본 발명의 일 구현예에서 상기 전이금속은 니켈(Ni)이고 상기 전이금속 혼합물은 알칼리금속인 칼륨(K) 또는 나트륨(Na), 알칼리토금속인 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg), 및 전이금속인 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나와 니켈(Ni)이 이루는 혼합물이다.

- [0024] [표 1.] 타르 분해 반응

Thermal cracking	$pC_nH_x \rightarrow qC_mH_y + rH_2$
Steam reforming	$C_nH_x + nH_2O \rightarrow (n+x/2)H_2 + nCO$
Dry reforming	$C_nH_x + nCO_2 \rightarrow (x/2)H_2 + 2nCO$
coke formation	$C_nH_x \rightarrow nC + x/2H_2$
Water gas shift reaction	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Boudouard reaction	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$

- [0025]
- [0026] 이 중 흡열반응에 의해 고온 수증기에 의해 이루어지는 타르의 수증기 개질반응은 다음과 같다.



- [0029] 상기 반응은 300 내지 800 °C에서 이루어진다. 저등급석탄을 촉매의 담지체로 하여 촉매를 제조하여 사용하는 경우는 수증기 개질 공정에서 저등급석탄도 많은 경우 400 °C 이상에서는 수증기 개질 반응에 참여하여 소모되므로, 촉매 작용 온도를 400 °C 내지 600 °C로 제한하게 된다.

- [0030] 고등급석탄인 아역청탄(sub-bituminous), 역청탄(bituminous), 무연탄(anthracite), 및 흑연(graphite)과 탄소원료인 활성탄(active carbon), 및 카본 블랙(carbon black) 등의 고급 탄소원은 저등급석탄에 비하여 수증기 개질 반응성이 떨어지며, 이는 당업계에 널리 알려진 사실(Takayuki Takarada, Yasukastu Tamei and Akira Tomota, "Reactivities of 34 coal under steam gasification", Fuel, 1985, 64, 1438 등 참조)이다. 따라서, 고등급석탄이나 기타 탄소물질을 촉매 금속의 담지체로 하여 촉매를 제조하게 되면 상기 400 ℃ 이상 고온에서도 촉매기능을 할 수 있다.
- [0031] 상기 고등급석탄 또는 탄소원료를 촉매의 담지체로 사용하기 위해서는 이온교환 가능한 기능기를 생성시켜야 하므로, 이를 위한 미립화 분쇄와 화학적 전처리가 필요하다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 미립화 분쇄한 고등급석탄은 입자의 평균 입경이 1 내지 5 mm이다.
- [0032] 상기 미립화 분쇄된 고급 탄소원은 화학적 전처리를 거쳐 이온교환이 가능한 기능기를 생성한다. 본 발명의 일 구현예에서, 상기 미립화 분쇄된 입자의 화학적 전처리를 위한 공정은 acid washing이다. 상기 전처리 조건에 따라 이온교환 가능한 기능기의 생성량이 변화한다.
- [0033] 상기 전처리된 고급 탄소원에 이온교환 반응을 통해 전이금속 이온을 분산시켜 촉매를 제조한다. 이온교환 반응에서 상기 고급 탄소원의 이온교환 능력은 상기 전처리 정도에 따라 조절 가능하다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법은 촉매 담지체 및 상기 촉매 담지체에 분산된 전이금속 이온 또는 전이금속 혼합물 이온을 포함하고, 상기 촉매 담지체는 구성 입자의 입경이 1 내지 5 mm이고, acid washing 처리된 고급 탄소원인, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 준비하는 단계; 탄화수소에 수증기를 혼합하여 탄화수소-수증기 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 탄화수소-수증기 혼합물을 개질 반응기로 공급하여 상기 탄화수소의 수증기 개질용 촉매의 존재 하에서 상기 탄화수소를 분해하는 단계를 포함한다.
- [0035] 상기 촉매는 전이 금속 또는 전이금속 혼합물이며 본 발명의 일 구현예에서 상기 전이금속은 니켈(Ni)이고, 상기 전이금속 혼합물은 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나와 니켈(Ni)이 이루는 혼합물이다.
- [0036] 탄화수소에는 수증기를 혼합하여 탄화수소-수증기 혼합물을 생성시키고, 상기 제조된 촉매와 상기 탄화수소-수증기 혼합물을 고온에서 접촉시켜 탄화수소를 수증기 개질한다. 본 발명의 일 구현예에서 상기 고온은 400 ℃ 이상이다.
- [0037] 본 발명의 촉매를 이용한 탄화수소의 수증기 개질방법은 고온에서 진행 가능하므로, 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane), 부탄(butane), 기타 지방족 및 방향족 탄화수소의 개질 반응에 사용 가능하다.