

수소생산을 위한 해조류 유래 수용액 상 바이오오일의 수증기 개질 반응

박용범 · 임한권*[†] · 우희철[†]

부경대학교 공과대학 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신전로 365

*대구가톨릭대학교 공과대학 신소재화학공학과
38430 경상북도 경산시 하양읍 하양로 13-13

(2016년 1월 12일 접수, 2016년 1월 20일 수정본 접수, 2016년 1월 20일 채택)

Hydrogen Production by Steam Reforming of Aqueous Bio-Oil from Marine Algae

Yong Beom Park, Hankwon Lim*[†] and Hee-Chul Woo[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea

*Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Catholic University of Daegu, 13-13, Hayang-ro, Hayang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38430, Korea

(Received 12 January 2016; Received in revised form 20 January 2016; accepted 20 January 2016)

요 약

해조류 유래 급속열분해를 통해 생성된 바이오오일로부터 수소가스를 생산하기 위해 상용 개질 촉매를 사용하여 수증기 개질 반응을 수행하였다. 반응원료로 급속열분해로부터 생성되는 crude 바이오오일의 상분리를 통해 얻어진 수용액상의 바이오오일이 사용되었으며, 상용 개질 촉매(FCR-4-02, POS-7, Cat. A, RUA), 반응온도 및 수증기/탄소(S/C) 비율에 따른 수증기 개질 반응의 활성을 비교 연구하였다. 실험 결과 원료의 S/C 비율과 촉매의 구성성분에 따라 반응활성이 크게 달라지는 것이 확인되었으며, 특히 POS-7 촉매를 사용한 1073 K, S/C 비율 10의 조건에서의 수증기 개질 반응에서 가장 높은 수소 수율(70%)이 확인되었다.

Abstract – Hydrogen production via steam reforming of bio-oil from algal biomass over fast pyrolysis with commercial catalysts was carried out. Aqueous bio-oil obtained by phase separation from a crude oil over fast pyrolysis was used as a reactant and comparison studies for activity over different catalysts (FCR-4-02, POS-7, Cat. A, RUA), reaction temperature, and steam/carbon (S/C) ratios were performed. Experimental results showed that different catalytic activities were observed with different S/C ratios and catalyst composition and the highest hydrogen yield of 70% was obtained with a POS-7 catalyst at a S/C ratio of 10 and 1073 K.

Key words: Marine Algae, Fast Pyrolysis, Steam Reforming, Nickel Catalyst

1. 서 론

현대 사회에 있어 동력공급장치로서 중요한 역할을 수행하고 있는 내연기관은 화학에너지를 기계에너지로 전환하는 과정에서 질소산화물(NO_x) 및 황산화물(SO_x) 등의 환경오염을 유발시키는 오염물질을 발생시키는 문제점을 보이고 있다. 이를 해결하기 위해 친환경적인 동력장치에 대한 관심이 높아지고 있으며, 한 예로 연료전지는 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 에너지 전환장치로서 수소와 같은 반응 특성이 우수한 연료를 사용할 경우 높은

효율을 가질 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한, 연료전지는 물 이외의 배출가스를 생성하지 않으며 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환시키기 때문에 친환경성과 동시에 높은 효율을 가지게 되며, 소규모의 노트북용 배터리와 같은 소형 동력장치에서 발전소와 같은 대형 동력장치까지 응용범위가 매우 광범위하다는 장점을 지니고 있다[1,2].

하지만 연료전지는 원료인 수소를 공급할 장치가 반드시 필요하기 때문에 수소를 생산, 저장 및 공급하기 위한 시설이 갖추어져야 한다. 수소를 생산하기 위한 다양한 방법 중에서 태양열, 풍력 등의 무공해 에너지를 물의 전기분해에 사용하여 수소를 얻는 기술은 친환경적이지만 효율성이 낮기 때문에, 현 시점에서는 탄화수소 연료를 개질하여 수소를 생산하는 기술이 가장 효율적인 방법이라고 할 수 있다[3].

수소를 생산하기 위한 개질공정의 연료로는 액화천연가스(LNG),

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hklim@cu.ac.kr, woohc@pknu.ac.kr

*이 논문은 KAIST 우성일 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

액화석유가스(LPG), 프로판, 부탄, 메탄올, 휘발유 및 경유 등 모든 종류의 탄화수소가 사용 가능하며[4,5], 개질 방법의 종류로는 수증기 개질 반응(steam reforming reaction), 부분산화 반응(partial oxidation reaction)과 자열개질 반응(auto-thermal reforming reaction) 등을 들 수 있다. 부분산화 반응은 연료를 산소와 반응시킴으로써 수소를 생산하는 방식이며, 발열반응으로 빠른 시스템의 응답이 가능하고 소형의 개질공정에 적합하지만 생성되는 수소의 수율이 낮고 급격한 온도상승을 견딜 수 있는 재료의 반응기가 필요하며 촉매의 열화현상과 탄소 침적이 발생할 수 있다는 단점이 있다. 자열개질 반응은 수증기 개질 반응과 부분산화 반응을 조합한 형태로 연료와 함께 물, 산소가 함께 공급되며, 연료와 산소의 산화 반응 시, 발생하는 열을 이용하여 수증기 개질 반응이 진행되어 자립 운전이 가능하지만 흡열반응과 발열반응을 동시에 제어해야 하기 때문에 고도의 운전기술과 장시간 안정한 운전 상태를 유지할 수 있는 기술을 필요로 한다[6,7].

수증기 개질 반응은 천연가스, 나프타 등의 탄화수소와 수증기를 반응시켜 수소 및 합성가스를 제조하는 반응으로서 상업적으로 이미 성숙한 기술이다. 특히 천연가스를 이용한 수증기 개질 방법은 경제성이 매우 우수하기 때문에 현재 수소 생산을 위해 가장 널리 사용되고 있는 방식이며[8-10], 수증기 개질 반응은 연료전지 자동차에 수소를 충전하기 위해 필요한 수소스테이션 개발에도 적용될 수 있다. 수증기 개질 반응은 흡열반응이기 때문에 외부에서 열을 공급해 주어야 하며 열역학적으로 고온, 저압의 운전 조건에서 효율이 높다고 할 수 있다. 수증기 개질 반응은 일반적으로 973~1073 K에서 이루어지며, 생성물로서 수소 농도 70~80%와 일산화탄소 농도 10%로 구성된 가스가 생성되며 일산화탄소 농도를 낮추고 추가적인 수소를 생산하기 위하여 수성가스전이반응(water gas shift reaction)용 장치를 부착하기도 한다. 수증기 개질 반응에는 니켈(Ni)을 포함하는 촉매가 주로 사용되며 탄소 침적을 막기 위하여 탄화수소의 수증기(H₂O)와 탄소(C)의 비율을 적절히 조절하는 것이 매우 중요하다[11].

본 연구에서는 탄화수소의 주요 성분인 탄소(C), 수소(H), 산소(O)를 포함하는 바이오매스인 해조류로부터 급속열분해를 통해 생산된 바이오오일에 대해 수증기 개질 반응을 수행하고자 한다. 바이오매스는 신재생에너지의 한 분야인 바이오에너지를 생산하는 원료로서 각광받고 있으며, 그 중 해조류 바이오매스는 기존에 알려진 바이오매스(곡물계 및 전분질계)와 비교하여 높은 생산성과 친환경성을 보유하고 있어 바이오에너지의 원료로 활용이 가능하다[12]. 바이오매스를 통해 수소를 생산하는 방법은 바이오매스의 가스화 반응과 바이오오일의 수증기 개질 반응으로 나눌 수 있으며[13], 바이오오일의 수증기 개질 반응은 바이오매스의 가스화 반응과 비교하여 수소를 생산하는 잠재력이 높고 채취, 저장 및 이동이 용이하며 가격면에서 훨씬 더 효율적이라고 알려져 있다[14]. 본 연구에서는 바이오오일의 수증기 개질 반응을 위해 니켈을 포함한 상용 촉매 3종(FCR-4-02, POS-7, Cat. A)과 루테튬을 포함한 상용 촉매 1종(RUA)을 사용하였으며, 수증기 개질 반응의 온도

(773 K~1173 K)와 S/C 비율(2.25~10)에 따른 각 촉매들의 반응활성을 비교 평가하였다.

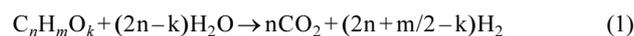
2. 실험

2-1. 급속열분해를 통한 바이오오일 생산

수증기 개질 반응에 사용된 원료는 해조류 바이오매스의 한 종류인 *Saccharina japonica*를 건조·분쇄하여 N₂ (99.999%)가 0.6 mL/min의 유량으로 흘러지는 고정층 반응기에서 723 K의 온도에서 10분 동안의 급속열분해를 통해 얻어졌다[15]. 생성된 crude 바이오오일을 분액깔때기에 넣은 뒤 12시간 방치하였으며, 이 후 분리된 수용액 상의 바이오오일을 회수하여 수증기 개질 반응의 원료로 사용하였다. crude 바이오오일로부터 분리된 수용액 상의 바이오오일과 비수용액 상의 바이오오일의 원소성분 및 수분함량을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

2-2. 수용액 상 바이오오일을 이용한 수증기 개질 반응

수용액 상 바이오오일의 수증기 개질 반응에 사용된 반응장치의 도면을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 고정층 반응기로서 Inconel 625 재질로 63.5 mm의 내경과 600 mm의 길이로 제작하였다. 가열로는 최대 1473 K 온도로 가열이 가능하며 반응온도는 PID 장치를 통해 조절하였다. 반응에 사용된 가스로는 Ar (99.999%)를 사용하였으며 MFC (mass flow controller)를 통하여 1000 GHSV (h⁻¹)의 유량으로 조절하였다. 원료인 바이오오일은 고압 액체펌프를 통하여 1 LHSV (h⁻¹)의 유량으로 조절하였으며 원료가 흐르는 라인에는 323 K의 온도로 유지시키면서 침적 현상이 일어나지 않도록 하였다. 반응에 사용되는 촉매는 425~600 μm의 크기로 1.75 g을 채워하여 고정층 반응기에 투입하였다. 촉매를 환원시키기 위하여 H₂ (N₂ basis) 가스를 673 K에서 12시간 동안 1000 GHSV (h⁻¹)의 유량으로 흘려주었다. 환원 이후, 각 반응온도(773~1173 K)에 따라 온도를 증가시켰으며 반응 시작 전, 1시간 동안 Ar 가스를 흘려주었다. 반응시간 10시간을 기준으로 환원과 수증기 개질 반응을 지속적으로 반복 수행하였다. 수증기 개질 반응 이후 생성되는 가스는 268 K 온도의 환류냉각기를 1차적으로 통과하고 273 K의 트랩을 2차적으로 통과하여 가스 크로마토그래피(gas chromatography, Agilent HP-5890)에서 직접 분석이 이루어지도록 연결하였다. 환류냉각기를 통해 응축된 유기물을 포함한 수용액을 회수하여 원소분석을 수행하였고 생성되는 가스 성분으로는 H₂, CO, CO₂와 CH₄를 분석하였다. 바이오오일 수증기 개질 반응식은 바이오오일의 개질 반응과 수성가스 전환 반응을 통하여 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[16].



바이오오일 수증기 개질 반응으로부터 생성되는 H₂의 수율은 식 (2)로 나타낼 수 있으며 CO, CO₂와 CH₄의 수율은 식 (3)으로 나타낼

Table 1. Chemical compositions of two phase crude bio-oil

Phase	Elemental Analysis (wt%)					Water Content (wt%)
	C	H	N	O	S	
Water soluble phase	18.56	9.96	0.54	66.61	0.04	62.84
Water insoluble phase	71.02	8.53	2.54	16.12	0.28	3.44

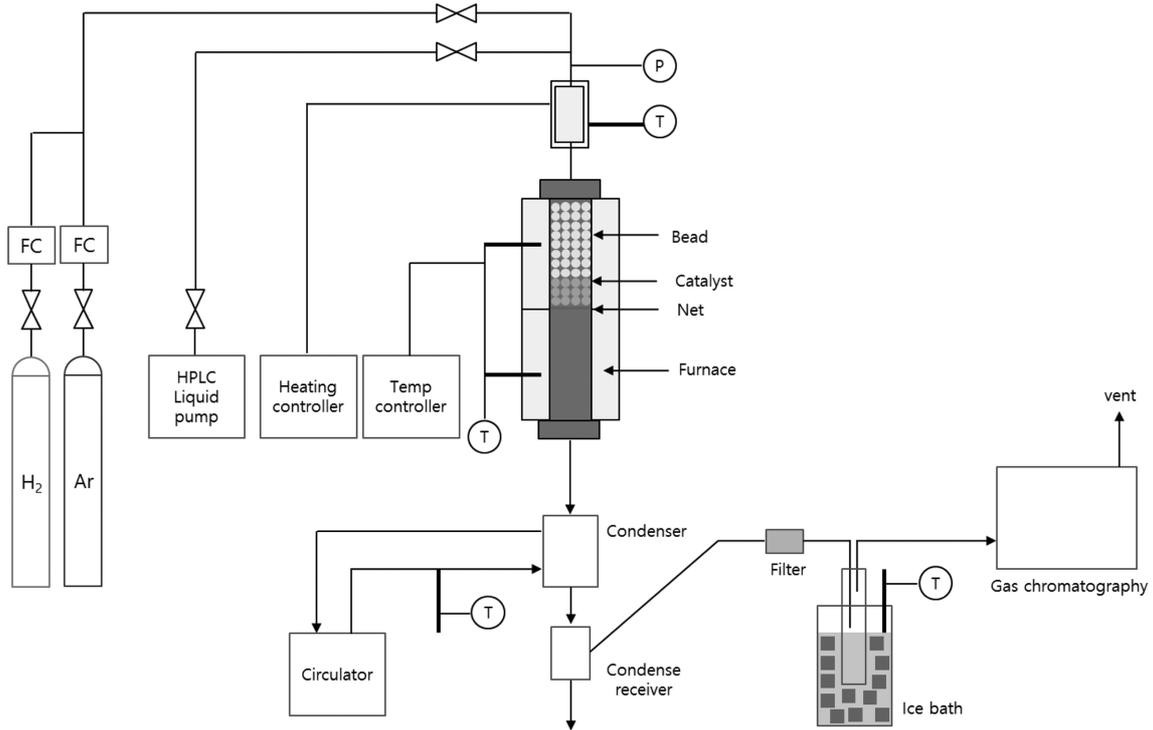


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for catalytic steam reforming of bio-oil.

수 있다. 바이오오일의 원료로부터 탄소 전환율은 탄소를 포함하는 가스 생성물 수율의 합으로 계산하였으며 이를 식 (4)에 나타내었다.

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

$$CO \text{ (or } CO_2 \text{ or } CH_4) \text{ yield (\%)} = \frac{\text{moles of } CO \text{ (or } CO_2 \text{ or } CH_4) \text{ obtained}}{\text{moles of C on the feed}/n} \times 100(\%) \quad (3)$$

$$C \text{ Conversion (\%)} = \frac{\text{moles of } CO, CO_2 \text{ and } CH_4 \text{ obtained}}{\text{moles of C on the feed}} \times 100(\%) \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 바이오오일 원료 특성분석

해조류 유래 급속열분해를 통해 생성된 crude 바이오오일의 수용액 상 바이오오일과 비수용액 상 바이오오일의 원소분석과 수분함량분석에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 비수용액 상 바이오오일의 탄소 함량은 71.02 wt%로 수용액 상의 바이오오일의 탄소 함량인 18.56 wt%에 비하여 약 3.8배 이상 높게 나타남을 보였다. 그러나 수용액 상 바이오오일의 수분 함량은 약 62.84 wt%로 비수용

액 상 바이오오일에 비하여 약 18.3배 높게 나타남을 보였다. 수용액 상 바이오오일은 높은 수분함량과 높은 산소함량도 보였으며, 이를 원료로 하였을 때 실제 구성성분은 다음과 같이 나타낼 수 있게 된다.



위의 구성성분을 통해 실제 수용액 상 바이오오일의 수증기와 탄소의 비율(S/C ratio)이 2.25로 나타남을 보였다. 그러나 Medrano *et al.*[17]은 목질계 바이오매스의 경우, S/C 비율이 6~10일 경우 H₂의 수율이 가장 높게 나타나며 촉매의 활성이 오래 유지된다고 보고하였다.

3-2. 반응온도에 따른 수증기 개질 반응 활성 평가

해조류 유래 수용액 상 바이오오일의 수증기 개질 반응의 활성에 대한 분석과정으로서 반응온도에 따른 효과를 알아보기 위해 773~1173 K 범위의 반응온도에서의 각 촉매활성을 비교 평가하였다. 대표적인 수증기 개질 반응의 촉매로 알려진 니켈을 포함하는 촉매로는 FCR-4-02, POS-7과 Cat. A를 사용하였고 루테튬의 영향을 확인하기 위하여 RUA 촉매를 사용하였다. 사용된 촉매들에 대한 조성과 물성치는 Table 2에서 확인할 수 있다. Fig. 2는 FCR-4-02 촉매를 사용하여 S/C 비율을 5로 고정하였을 때, 반응온도에 따라 10시간동안 생성되는 수소의 수율과 탄소 전환율에 대한 결과를 보

Table 2. Compositions of used catalysts in steam reforming

Catalyst	Composition (wt%)							Surface Area (m ² /g)
	Ni	Ru	Al	Si	Fe	Cr	Cu	
FCR-4-02	22.80	-	76.82	0.20	0.11	-	0.07	3.48
POS-7	57.65	-	10.04	31.47	0.24	-	-	26.79
Cat. A	80.48	-	19.15	0.26	0.12	-	-	45.82
RUA	-	2.98	96.26	0.26	0.12	-	-	11.42

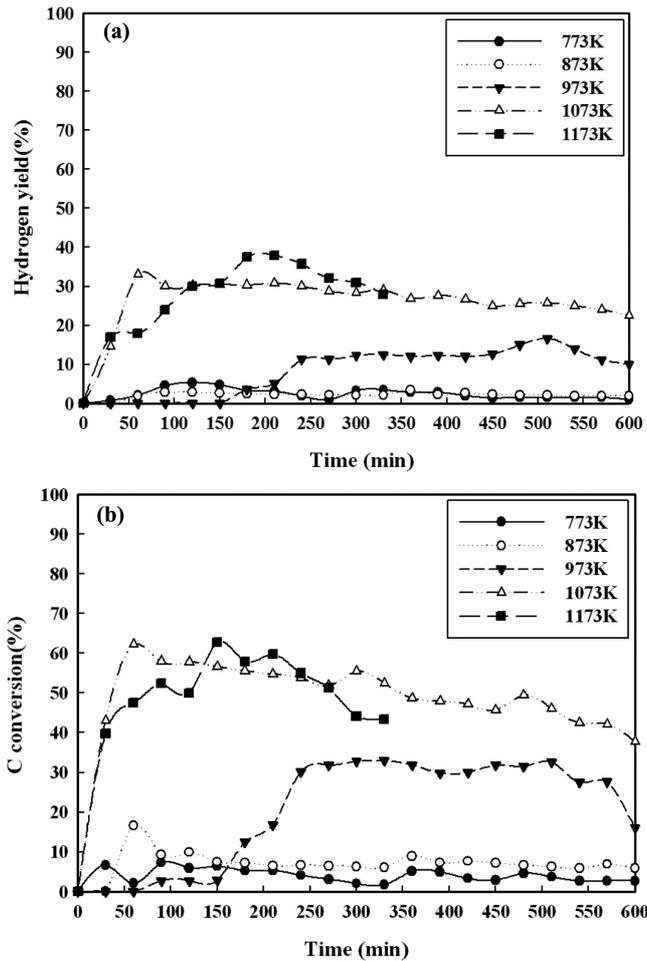


Fig. 2. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon conversion with a FCR-4-02 catalyst (conditions: S/C ratio (5), GHSV (1000 h^{-1}), LHSV (1 h^{-1}), 10 h).

여주고 있다. Fig. 2(a)에서는 반응온도에 따라 생성되는 수소의 수율을 비교하였으며 773~873 K의 온도범위에서는 5% 이하의 낮은 수율이 관찰되었다. 그러나 973 K의 반응온도에서 10%의 수율을 보이며 지속적으로 유지되는 것이 관찰되었으며, 1073 K의 반응온도에서는 30%의 수율로 973 K에 비하여 3배 이상의 수소가 생성되는 것을 확인하였다. 1173 K에서는 최대 35%의 수율을 보였으나 5시간 이후 수소가 생성되지 않는 현상을 보였으며, 이는 반응과정에서 발생된 탄소 침적의 결과로 판단된다. 탄소 침적은 개질 촉매의 비활성화를 일으키며, 공간속도를 저하시키기 때문에 반응의 활성이 감소되는 주요 역할을 한다. Fig. 2(b)는 탄소 전환율에 대한 결과를 보여주고 있으며 앞서 관찰된 수소 수율과 유사한 경향을 보였다. 973 K의 반응온도에서 탄소 전환율은 약 30%로 유지되었으며 1073~1173 K의 온도범위에서 약 50%의 탄소 전환율을 보였다. 이는 반응온도가 증가할수록 흡열반응인 개질 반응과 발열반응인 수성가스전이반응의 역반응이 동시에 일어나 수소와 일산화탄소가 주로 생성되는 것이라 여겨진다. POS-7 촉매의 활성은 Fig. 3에서 확인할 수 있으며 773 K에서는 약 3%, 873 K에서는 약 15%의 수율로 유지되는 경향을 보이지만, 973 K에서는 6시간 이후부터 반응활성이 크게 증가하며 최대 35%의 수율로 수소가 생성됨을 확인할 수 있었다. 1073~1173 K의 온도범위에서 수소 수율이 최대 50%까지

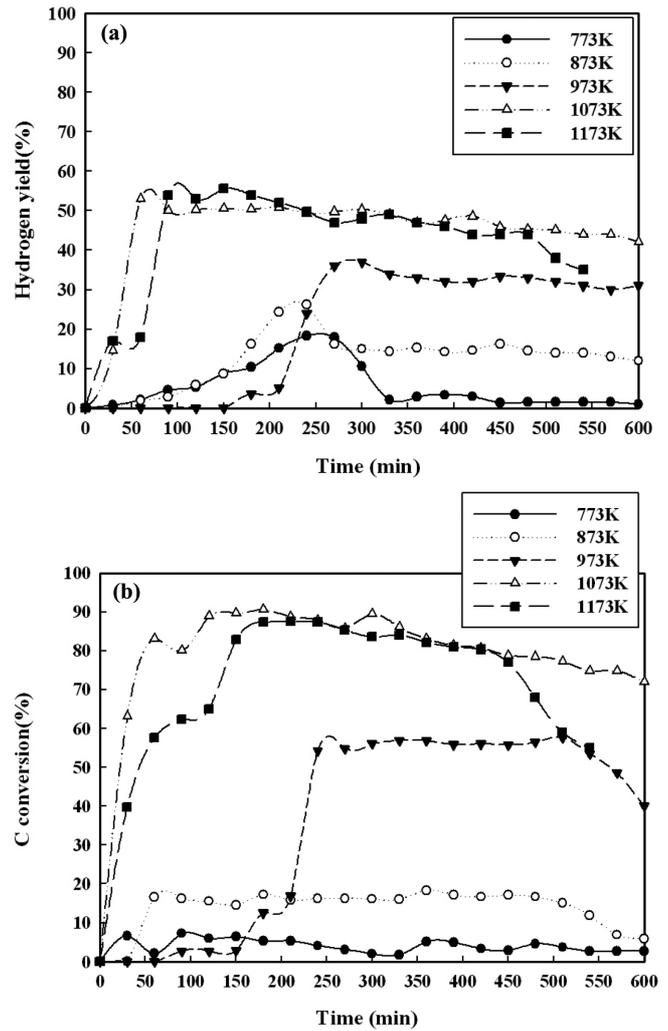


Fig. 3. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon conversion with a POS-7 catalyst (conditions: S/C ratio (5), GHSV (1000 h^{-1}), LHSV (1 h^{-1}), 10 h).

증가함을 보였으며, 이러한 수소 수율에 대한 결과로부터 POS-7의 촉매활성이 FCR-4-02 촉매보다 더 높다고 판단된다. Fig. 3(b)에서의 탄소 전환율을 살펴보면 1073 K과 1173 K에서 최대 90%로 나타남을 보였으나, 1173 K의 반응온도에서는 7시간 이후, 탄소 전환율이 급격히 감소되는 경향을 확인할 수 있었으며, 반응과정 중에서 발생된 탄소 침적의 결과로 판단된다.

다음으로 Cat. A 촉매의 활성은 Fig. 4에서 확인할 수 있으며, 이 촉매는 FCR-4-02와 비교하여 Ni의 함량이 약 80%로 3.6배 이상 포함하고 있기 때문에 상대적으로 높은 수소 수율을 확인할 수 있었다. 773~873 K의 온도범위에서는 2시간 이후 수소의 수율이 급격히 증가하나 4시간 이후 다시 활성이 감소되는 경향을 보였다. 또한, 973 K 이상의 온도에서는 생성되는 수소의 수율이 급격히 증가하는 경향을 보였으며, 1073 K에서 최대 45% 수율로 수소가 생성되는 것을 확인하였다. 그러나 1173 K의 반응온도에서는 2시간 이후 수소가 생성되지 않는 경향을 보였는데 이는 반응기 내 탄소 침적이 일어나기 때문이라 여겨진다.

Fig. 5에서 RUA 촉매의 활성을 관찰할 수 있으며, 773~1173 K의 온도범위에서 20% 이하의 낮은 수율로 수소가 생성됨을 확인하였

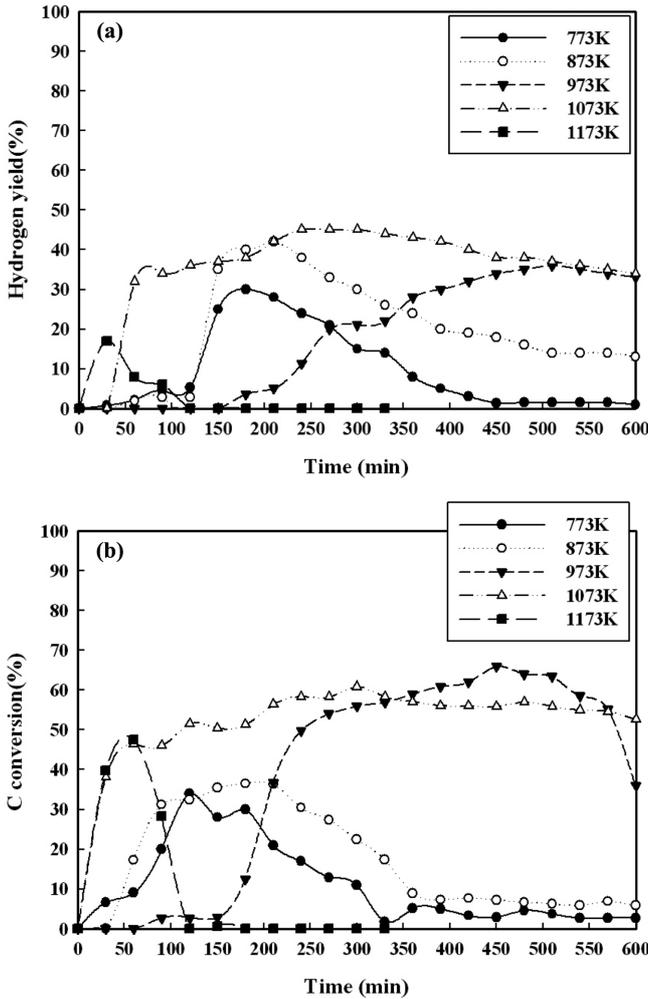


Fig. 4. The effect on reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon conversion with a Cat. A catalyst (conditions: S/C ratio (5), GHSV (1000 h⁻¹), LHSV (1 h⁻¹), 10 h).

다. 1073 K에서는 약 13%의 수율로 수소가 생성되지만 니켈을 포함하는 촉매 3종과 비교하면 상대적으로 낮은 촉매 활성을 보인다고 할 수 있다. 탄소 전환율의 결과를 살펴보면 973 K에서 30%의 탄소 전환율을 보였으며, 1073 K에서 최대 40%의 탄소 전환율을 보였는데, 이러한 결과로부터 수증기 개질 반응에 RUA 촉매를 사용할 경우 수소의 생성보다는 탄소가스(CO, CO₂와 CH₄)가 선택적으로 높게 생성된다고 볼 수 있다.

수증기 개질 반응의 주요 생성물인 수소의 수율을 비교 평가한 결과, 니켈을 포함하는 촉매들의 경우 온도가 증가할수록 생성되는 수소의 수율이 증가하며 1073 K에서 가장 높은 수율로 수소가 생성됨을 확인하였다. 한편, 루테튬을 포함하는 촉매의 경우, 773~1173 K의 온도범위에서 전체적으로 낮은 활성을 보였으며 수증기 개질 반응을 통해 수소를 생성하기 위한 촉매로서 RUA 촉매는 적절하지 않음을 확인할 수 있었다.

3-3. S/C 비율에 따른 수증기 개질 반응의 활성 평가

수증기 개질 반응의 주요 요소인 수용액 상 바이오오일과 수증기의 비율에 의한 효과를 확인하기 위해 다양한 S/C 비율에 대해 POS-7 촉매를 사용하여 수증기 개질 반응을 수행하였다(Fig. 6). 해

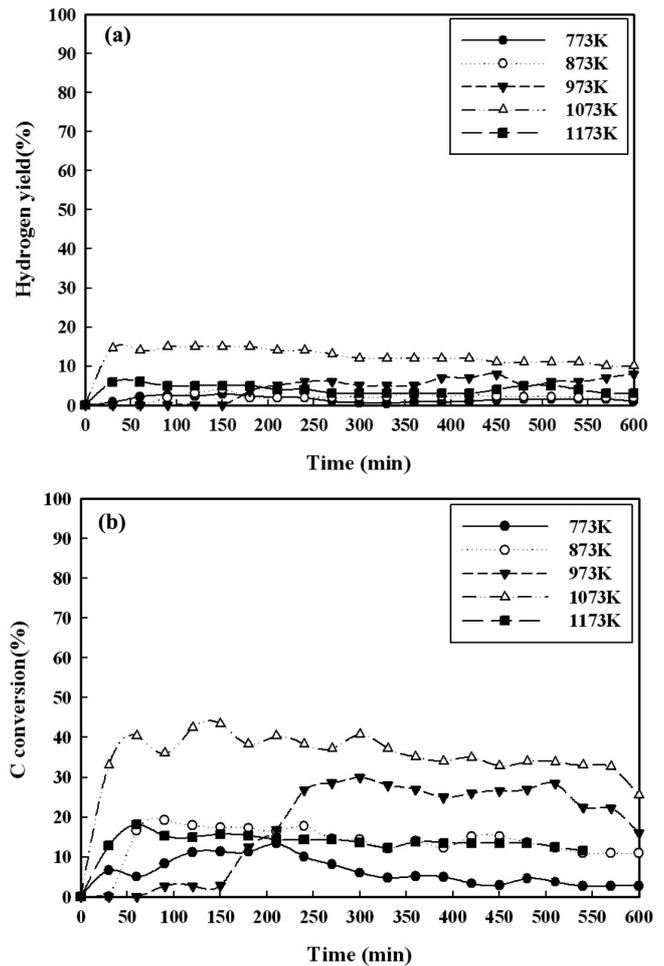


Fig. 5. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon conversion with a RUA catalyst (conditions: S/C ratio (5), GHSV (1000 h⁻¹), LHSV (1 h⁻¹), 10 h).

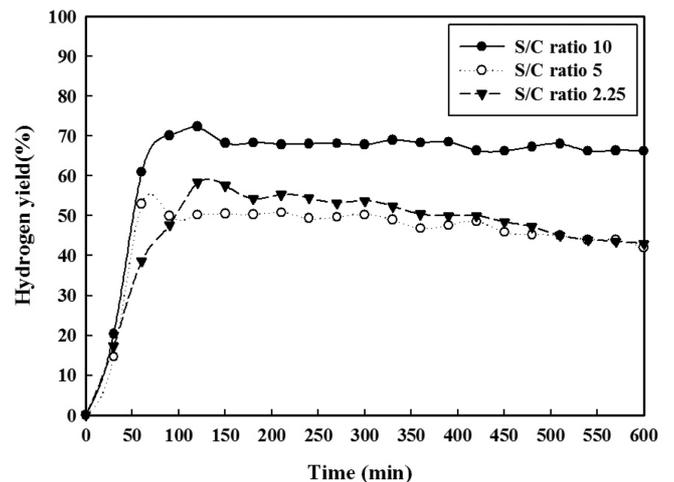


Fig. 6. The effect of S/C ratio on hydrogen yield with a POS-7 catalyst (conditions: GHSV (1000 h⁻¹), LHSV (1 h⁻¹), 1073 K, 10 h).

조류 바이오매스 급속열분해를 통해 생성된 crude 바이오오일의 상분리를 통해 얻어지는 수용액 상 바이오오일의 S/C 비율은 분석을 통해 2.25로 확인되었으며, 이후 S/C 비율을 5와 10으로 맞추기 위하여 수분을 추가로 첨가하였다. 기존에 발표된 연구결과에 의하면

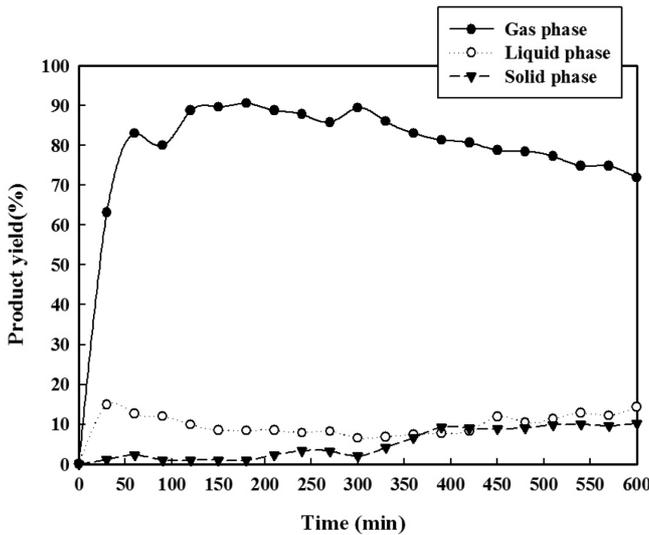


Fig. 7. Carbon balance of steam reforming with a POS-7 catalyst (conditions: S/C ratio (5), GHSV (1000 h^{-1}), LHSV (1 h^{-1}), 1073 K , 10 h).

수증기 수증기 개질 반응의 최적화된 S/C 비율은 6~10의 범위로 보고 있으며, 반응실험 결과 S/C 비율이 2.25와 5일 경우 생성되는 수소 수율은 큰 차이를 나타내지 않았으나 S/C 비율이 10으로 증가될 경우 생성되는 수소의 수율은 70%로 확인되었으며 S/C 비율이 2.25와 5일 경우에 비해 약 1.4배 증가하는 경향을 보였다. 이러한 사실을 통해 수증기 개질 반응에 사용된 해조류 바이오매스 유래 바이오오일 또한 목질계 바이오매스 바이오오일과 유사한 조건에서 반응이 이루어지는 것이라 판단된다. 또한, 반응이 시작된 10시간 이후 수소의 수율이 감소되지 않고 계속 유지되는 경향을 보였는데 이는 S/C 비율이 10인 경우 2.25와 5일 때와 달리 반응기 내부에 탄소 침적이 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다. 수용액 상 바이오오일의 원료로부터 생성되는 가스(CO , CO_2 와 CH_4), 응축된 액체와 반응기 내에 침적된 탄소함량을 분석하여 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. POS-7 촉매 상에서 S/C 비율이 5인 경우 1073 K 의 온도에서 각 생성물의 탄소 수율을 비교하였다. 이에 5시간까지 가스 수율은 80~90%, 응축된 액체 수율은 10~15%, 반응기 내 고형물의 수율은 거의 나타나지 않았으나 5시간 이후, 액체 수율은 크게 변함이 없으나 가스 수율은 70~80%로 감소하면서 고형물의 수율은 8~10%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 반응이 진행되면서 원료에 포함되어 있는 탄소성분이 반응기 내 탄소 침적을 일으킨다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 해조류 바이오매스로부터 급속열분해와 상분리를 통해 얻어진 수용액 상 바이오오일을 원료로 다양한 상용 촉매(FCR-4-02, POS-7, Cat. A, RUA)를 사용하여 수증기 개질 반응을 수행하였다. 니켈 또는 루테튬을 포함한 상용 개질 촉매를 사용하여 반응 온도에 대한 활성을 평가한 결과, POS-7 촉매를 사용하였을 때 S/C 비율 10, 1073 K , $1000 \text{ GHSV} (\text{h}^{-1})$, $1 \text{ LHSV} (\text{h}^{-1})$ 의 반응조건에서 최대 70%의 수소 수율이 확인되었다. 니켈을 포함한 상용 개질 촉매들은 모두 1073 K 에서 높은 반응활성을 보였으며 루테튬을 포함

하는 촉매는 상대적으로 낮은 반응활성을 보였다. 또한, POS-7 촉매를 사용한 수증기 개질 반응 실험을 통해 S/C 비율이 증가할수록 생성되는 수소의 수율이 증가하고 반응기 내부의 탄소 침적 현상이 일어나지 않음이 확인되었다.

감 사

이 논문은 2014도 부경대학교 차용창의학술연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(C-D-2014-0313).

References

- David, S. S., "Inside Fuelcells," *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**(12), 1203-1211(2004).
- Stephen, E. and James, E., "A Cost Comparison of Fuel-cell and Battery Electric Vehicles," *Journal of Power Sources*, **130**, 208-212(2004).
- Sonal, S., Shikha, J., Venkateswaran, P. S., Avani, K. T., Mansa, R. N., Jitendra, K. P. and Sanket, G., "Hydrogen: A Sustainable Fuel for Future of the Transport Sector," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 623-633(2015).
- Park, S., Bang, Y., Han S. J., Yoo, J., Song, J. H., Song, J. C., Lee, J. and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) over Mesoporous Nickel-iron-alumina Catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(17), 5869-5877(2015).
- Feyza, K. Burcu, S. C., Z. Llsen, O. and A. Erhan, A., "Hydrogen Production by Autothermal Reforming of LPG for PEM Fuel cell Applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(4), 1383-1391(2008).
- Elka, K., Marga, M. P., Astrid, J. and Heike, E., "Hydrogen Production by Bioethanol Partial Oxidation over Ni Based Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 509-520(2015).
- Lihong, H., Fangbai, Z., Rongrong, C. and Andrew, T. H., "Manganese-promoted Nickel/alumina Catalysts for Hydrogen Production Via Auto-thermal Reforming Ethanol," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(21), 15908-15913(2012).
- Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A., "Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chemical Reviews*, **106**, 4044-4098(2006).
- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J. and Nørskov, J. K., "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO_2 Refining," *Advances in Catalysis*, **47**, 65-139(2002).
- Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y. and Wang, F., "Hydrogen Production via Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Bio-oil in a Two-stage Fixed Bed Reactor System," *Fuel Process Technology*, **89**(12), 1306-1316(2008).
- Fatsikostas, A. N. and Verykios, X. E., "Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-based Catalysts," *Journal of Catalysis*, **225**(2), 439-452(2004).
- Luo, L., Van der Voet, E. and Huppel, G., "Biorefining of Lignocellulosic Feedstock - Technical, Economic and Environmental Considerations," *Bioresource Technology*, **101**, 5023-5032(2010).
- Christensen, J. M., Mortensen, P. M., Trane, R., Jensen A. D. and Jensen, P. A., "Effects of H_2S and Process Conditions in the Synthesis of Mixed Alcohols from Syngas over Alkali Promoted Cobalt-

- molybdenum Sulfide;" *Applied Catalysis A: General*, **366**, 29-43 (2009).
14. Raffelt, K., Henrich, E., Kogel, A., Stahl, R., Steinhardt, J. and Weirich, F., "The BTL2 Process of Biomass Utilization Entrained-flow Gasification of Pyrolyzed Biomass Slurries;" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **129**, 153-164(2006).
 15. Choi, J. H., Woo, H. C. and Suh, D. J., "Pyrolysis of Seaweeds for Bio-oil and Bio-char Production;" *Chemical Engineering Transactions*, **37**, 121-126(2014).
 16. Ping, L., Qingli, X., Ming, Z., Lihong, L., Suping, Z. and Yongjie, Y., "Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Bio-Oil in Fixed and Fluidized Bed Reactors;" *Chemical Engineering Technology*, **33**(12), 2021-2028(2010).
 17. Medrano, J. A., Oliva, M., Ruiz, J. and Garcia, L., "Hydrogen from Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Liquids by Catalytic Steam Reforming in Fluidized Bed;" *Energy*, **36**, 2215-2224(2011).