

Ni-K₂Ti_xO_y 촉매를 이용한 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응 연구

박용범, 임한권^{1,*}, 우희철*

부경대학교 화학공학과

48547 부산시 남구 신선로 365

¹대구가톨릭대학교 신소재화학공학과

38430 경북 경산시 하양읍 하양로 13-13

(2017년 2월 20일 접수; 2017년 2월 24일 수정본 접수; 2017년 2월 25일 채택)

Steam Reforming of Hydrothermal Liquefaction Liquid from Macro Algae over Ni-K₂Ti_xO_y Catalysts

Yong Beom Park, Hankwon Lim^{1,*}, and Hee-Chul Woo*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Republic of Korea

¹Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Catholic University of Daegu

13-13 Hayang-ro, Hayang-yep, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 38430, Republic of Korea

(Received for review February 20, 2017; Revision received February 24, 2017; Accepted February 25, 2017)

요 약

해조류로부터 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료를 이용하여 수소가스를 생산하기 위해 개질 반응용 상용화 촉매와 K₂Ti_xO_y가 첨가된 니켈(Ni) 제조 촉매를 사용하여 반응온도에 따른 수증기 개질 반응을 수행하였다. 반응원료는 해조류 바이오매스를 503 K의 반응온도에서 2시간 동안 수열 액화를 통해 생성된 액화 원료를 사용하였으며, 상용화 촉매(FCR-4-02)와 제조 촉매(Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-MgO) 및 반응온도에 따른 수증기 개질 반응의 활성을 비교 연구하였다. 실험결과 제조 촉매 4종 모두 상용화 촉매와 비교하여 반응활성이 높게 나타나는 것이 확인되었으며, 제조 촉매의 지지체에 따라 생성되는 가스의 조성이 달라지는 것이 확인되었다. 특히, 산성이나 염기성을 띠는 Al₂O₃와 MgO의 지지체와 중성을 띠는 SiO₂의 지지체에서는 CO가 선택적으로 높게 생성이 되었으며 환원성을 띠는 CeO₂를 포함하는 지지체에서는 수성가스 전환 반응이 일어나 CO₂가 높게 생성됨을 보였다.

주제어 : 해조류 바이오매스, 수증기 개질 반응, 니켈 촉매, K₂Ti_xO_y

Abstract : Hydrogen production via steam reforming of liquefaction liquid from marine algae over hydrothermal liquefaction was carried out at 873 ~ 1073 K with a commercial catalyst and Ni based K₂Ti_xO_y added catalysts. Liquefaction liquid obtained by hydrothermal liquefaction (503 K, 2 h) was used as a reactant and comparison studies for catalytic activity over different catalysts (FCR-4-02, Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ and Ni/K₂Ti_xO_y-MgO), reaction temperature were performed. Experimental results showed Ni/K₂Ti_xO_y based catalysts (Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ and Ni/K₂Ti_xO_y-MgO) have a higher activity than commercial catalyst (FCR-4-02) and In particular, a product composition was different depending on support materials. An acidic support (Al₂O₃) and a basic support (MgO) led to a higher selectivity for CO while a neutral support (SiO₂) and a reducing support (ZrO₂/CeO₂) resulted in a higher CO₂ selectivity due to water gas shift reaction.

Keywords : Marine algae, Steam reforming, Nickel catalyst, K₂Ti_xO_y

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: woohc@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6436; Fax: +82-51-629-6429

hklim@cu.ac.kr; Tel: +82-53-850-2792; Fax: +82-53-359-6660

doi: 10.7464/ksct.2017.23.1.104 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

현재 수소는 친환경성, 저장·운반 가능성, 생산 및 소비의 유연성을 갖춘 미래에너지로서 주목을 받고 있으며 화합물, 비료, 음식, 석유화학 및 금속화학 산업에 주요한 화학적 원료의 역할로 널리 활용되고 있다[1]. 수소는 석탄, 천연가스, 나프타와 중유 등의 화석연료를 원료로 촉매를 이용한 수증기 개질 반응을 통해 주로 생성된다[2]. 하지만 화석연료는 지구온난화의 원인이 되는 온실가스의 발생과 사용량의 제한이라는 문제점으로 인해 이를 대체할 수 있는 에너지원이 필요하다[3]. 이러한 시점에서 바이오매스는 바이오에너지를 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[4,5]. 바이오매스를 원료로 하여 수소를 생산하는 기술은 크게 바이오매스의 가스화 반응과 바이오매스를 급속열분해 하여 생성시킨 바이오오일의 수증기 개질 반응으로 나눌 수 있다[6]. 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[7]. 하지만, 바이오오일을 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였을 때, 원료에 포함되어 있는 높은 탄소수의 탄화수소로 인해 탄소침적이 일어나 촉매의 비활성화가 일어나게 되므로[8] 이러한 촉매 비활성화를 방지하기 위해서는 수증기 개질 반응에 사용되는 원료의 성분들을 달리할 수 있는 전처리와 촉매의 개선에 관한 연구가 필요하다.

수증기 개질 반응의 변수로는 반응온도, 반응속도 및 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 Fe, K, Pt, Pd와 Ru 등이 있으며[9-13], 지지체로는 Al₂O₃, MgO, CeO₂, ZrO₂, SiO₂와 제올라이트 등이 존재한다[14-17].

바이오오일의 수증기 개질 반응에 대한 대표적인 사례는 Kan et al. [18]에서 com stalk를 원료로 한 바이오오일을 NiCuZnAl 촉매를 사용하여 개질 반응과 가스화 반응의 2단 반응을 통해 81.4%의 수소 수율과 87.6%의 탄소 전환율을 얻은 경우를 들 수 있다. Davidian et al. [19]에서는 beech wood의 바이오오일을 Ni/Al₂O₃와 Ni-K/La₂O₃-Al₂O₃ 촉매를 사용하여 크래킹 반응과 개질 반응의 2단 반응을 통해 45~50%의 수소 수율을 얻었다. Domine et al. [20]는 Pt를 사용한 촉매로 1053 K의 반응온도에 S/C ratio 10에서 70%의 수소 수율을 얻었다.

본 연구에서는 제3세대 바이오매스인 해조류 바이오매스를 활용하여 수열 액화 반응을 통해 수증기 개질 반응의 원료로 사용하고 활성을 평가하고자 한다. 해조류 바이오매스는 기존의 곡물계 및 전분질계 바이오매스와는 달리 육상에서 자라나지 않으므로 경작지가 불필요하고 식량자원이 아닌 비식용 에너지자원으로도 활용이 가능하다. 또한, 1년 주기의 높은 생산성을 지니고 있으며 이산화탄소 저감효과가 타 바이오

오매스와 비교하여 우수하다는 장점이 있다[21]. 해조류 바이오매스를 원료로 한 에너지 전환기술은 생물학적 기술과 열화학적 기술이 있으며, 열화학적 기술에는 수열 액화, 급속열분해와 가스화 등이 있다. 수열 액화 반응은 473~623 K의 온도에서 50~200 MPa의 압력을 통해 바이오매스를 직접 액체연료로 전환하는 방법이며, 급속열분해와 가스화에 비하여 높은 에너지 효율성을 지니고 있다. 해조류를 원료로 하여 수열 액화를 통해 생성된 액체 원료는 급속열분해를 통해 생성되는 바이오오일과 성분조성이 다르며, 수분을 대량으로 함유하고 있다. 이에 본 연구의 주요내용으로 해조류 유래 수열 액화 원료에 높은 활성과 안정성을 지니는 촉매의 제조가 필요하다. 이에 조촉매의 역할을 하는 K를 기반으로 한 K₂Ti_xO_y 형태의 구조를 지닌 지지체에 Ni를 담지한 촉매를 제조하고자 한다. K₂Ti_xO_y는 Ti_xO_y가 비대칭적으로 층을 이루고 있는 구조에서 K 원자가 사이에 있는 형태로 높은 온도에서도 안정성을 지니며 촉매 표면의 탄소를 산화시키는데 효과적이라 알려져 있다. 또한, 친수성의 성질도 지니고 있기 때문에 높은 S/C ratio에도 안정성을 지닌다[22,23]. 본 연구에서는 해조류 바이오매스의 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응을 위해 Ni과 K₂Ti_xO_y를 지니는 제조 촉매 4종(Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂와 Ni/K₂Ti_xO_y-MgO)과 비교 촉매로써 상용화 촉매(FCR-4-02, Sud-Chemie)를 사용하였으며, 수증기 개질 반응의 온도(873~1073 K)에 따른 촉매의 활성과 생성물의 조성을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 수열 액화 반응을 통한 원료 생산

수증기 개질 반응에 사용된 원료는 다음과 같은 방법으로 생성하였다. 먼저 해조류 바이오매스의 한 종류인 *Saccharina japonica*를 오븐에서 383 K의 온도로 12시간 건조 후, 90 μm 크기로 분쇄하였다. 건조·분쇄된 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 수행하였다. 이후, 수열 액화 반응으로부터 회수된 액체를 원심분리기와 감압여과를 통해 잔류입자를 분리하였다. 수열 액화 반응에 사용된 해조류 바이오매스의 원소성분 및 수분함량을 분석한 결과와 수증기 개질반응의 가스 생성물의 수율을 계산하기 위해 필요한 원료의 원소성분 및 수분함량을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of macro algae and liquefaction liquid

Material	Elemental analysis (wt%)					Water content (%)
	C	H	N	O	S	
Macro algae	20.18	3.18	1.42	75.01	0.11	10.42
Liquefaction liquid	6.94	11.12	0.82	79.68	0.18	87.45

2.2. 촉매 제조 방법

본 반응에 사용된 제조 촉매는 Lee et al. [24]의 논문에서 제시된 방법인 용액침침법(wet impregnation method)을 통하여 제조하였다. 촉매 제조 방법은 2가지로 나뉘는데 $K_2Ti_xO_y$ (potassium titanate)와 지지체를 결합하는 방법과 Ni 금속을 함침시키는 방법이다. 먼저 증류수 200 mL에 탄산칼륨(K_2CO_3 , Katayama, 99.5%) 2.19 g을 용해시킨 후, 이산화티타늄(TiO_2 , Degussa P-25) 2.52 g을 첨가하였다. 이후 지지체를 16 g 첨가하여 10분간 용액을 교반하였으며 반응에 사용된 지지체는 산화알루미늄(Al_2O_3 , Sigma-Aldrich, Brockmann I), 실리카(SiO_2 , MERCK, silicagel 60), 지르코니아-세리아(ZrO_2/CeO_2 , MEL chemicals (ZrO_2/CeO_2 ; 81-84 / 16-19))와 산화마그네슘(MgO , Junsei, 98%)으로 총 4종이 사용되었다. 교반 후, 회전증발농축기(rotary evaporator, Eyela N-1110S-W)를 323 K로 가열하면서 3시간 동안 용액 속의 수분을 제거하였다. 이후 회수된 고체를 383 K의 온도에서 12시간 동안 건조하였으며 1123 K에서 6시간 동안 소성하였다.

100 mL의 증류수에 질산니켈 수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Junsei, 97%) 5.11 g을 용해시킨 뒤 소성한 고체 9 g을 용액에 첨가하여 10분간 교반시킨다. 이후, 회전증발농축기를 통해 상기와 같은 방법으로 용액 속의 수분을 제거하고 회수된 고체를 383 K의 온도에서 12시간 동안 건조하였으며 1123 K에서 6시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매는 지지체의 명칭에 따라 각각 $Ni/K_2Ti_xO_y-Al_2O_3$, $Ni/K_2Ti_xO_y-SiO_2$, $Ni/K_2Ti_xO_y-ZrO_2/CeO_2$ 와 $Ni/K_2Ti_xO_y-MgO$ 라 명명하였다.

2.3. 특성분석

제조된 촉매의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD, Rigaku, D/MAX2500)을 수행하였으며 촉매의 비표면적을 확인하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome autosorb-iQ)을 수행하였다. 또한, 제조된 촉매의 구성 성분의 정량분석은 X-선 형광분석법(X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF, Shimadzu, XRF-1700)을 수행하였다.

2.4. 반응장치 및 실험방법

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, 질량흐름조절기(mass flow controller, MFC)를 통하여 $1,000 \text{ h}^{-1}$ GHSV의 유량으로 조절하였다. 원료는 액체펌프를 통하여 1 h^{-1} LHSV의 유량으로 조절하였으며 원료가 흐르는 라인에는 343 K의 온도로 유지하면서 원료의 침적현상이 일어나지 않도록 하였다. 반응에 사용되는 촉매는 소성 이후, 425 ~ 600 μm 의 크기로 2 mL를 채취하여 반응기에 투입하였다. 각 촉매의 환원조건은 H_2 (99.999%) 가스를 823 K에서 5시간 동안 50 mL min^{-1} 의 유량으로 환원시켰다. 환원 이후, 반응온도(873 ~ 1073 K)에 따라 온도를 증가시켰으며 반응 시작 30분 전 다시 Ar 가스를 흘려

주었다. 반응시간은 5시간을 기준으로 환원과 수증기 개질 반응을 지속적으로 반복 수행하였다. 수증기 개질 반응을 통해 생성되는 가스(H_2 , CO, CH_4 와 CO_2)는 1차적으로 277 K의 환류냉각기를 통과하고 2차적으로 273 K의 가스트랩을 통과하여 가스 크로마토그래피(gas chromatography, HP-5890 Model)로 분석이 이루어지도록 연결하였다.

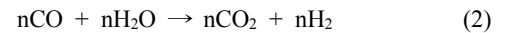
2.5. 수증기 개질 반응식

수열 액화 반응을 통해 생성된 원료는 바이오오일의 구성 성분(C, H, O)과 유사하기 때문에 기존의 바이오오일의 수증기 개질 반응식을 통하여 생성되는 가스의 수율을 계산할 수 있다. 수증기 개질 반응은 개질 반응(reforming reaction)과 수성가스 전환 반응(water gas shift reaction)단계로 나눌 수 있으며 다음과 같이 나타낼 수 있다[25].

개질 반응(reforming reaction):



수성가스 전환 반응(water gas shift reaction):



이에 수증기 개질 반응식은 Equation (3)과 같이 나타낼 수 있다.



수증기 개질 반응으로부터 생성되는 H_2 의 수율과 CO, CH_4 와 CO_2 의 수율은 각각 Equation (4)와 (5)로 나타낼 수 있다. 원료로부터 탄소가스의 전환율은 CO, CH_4 와 CO_2 가스 생성물 수율의 합으로 계산하였으며, 이를 Equation (6)에 나타내었다.

H_2 yield (%) =

$$\frac{\text{moles of } H_2 \text{ obtained}}{(2n+m/2-k) \text{ moles of C on the feed/n}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (4)$$

CO(or CH_4 or CO_2) yield (%) =

$$\frac{\text{moles of CO (or } CH_4 \text{ or } CO_2) \text{ obtained}}{\text{moles of C on the feed/n}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (5)$$

Carbon gases conversion (%) =

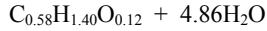
$$\frac{\text{moles of CO, } CH_4 \text{ and } CO_2 \text{ obtained}}{\text{moles of C on the feed/n}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오오일 원료 특성분석

Table 1에 수증기 개질 반응에 사용할 수열 액화 원료에 대한 원소분석과 수분함량에 대한 결과를 나타내었다. 수열 액

화 반응을 통해 생성된 원료의 탄소함량 6.94 wt%, 수소함량 11.12 wt%와 산소함량 79.68 wt%로 이루어져 있었으며 수분함량은 87.45 wt%로 나타났다. 수열 액화 원료의 원소분석과 수분함량을 통하여 실제 구성성분은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



구성성분을 통해 계산된 수열 액화 원료의 S/C ratio는 8.38로 나타남을 보였다. 이는 해조류 유래 열분해를 통해 생성된 수용액 상 바이오오일의 S/C ratio (2.25) 보다 수열 액화 원료가 약 3.7배 이상 높게 나타났으며, 이는 원료 내 탄소 대비 수분이 높게 포함되어 있다는 것을 확인하였다[26].

3.2. 촉매 특성분석

제조 촉매 4종에 대한 결정성을 XRD 분석을 통하여 알아 보았다. Figure 1에서 각각의 지지체(Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂/CeO₂와 MgO)에 Ni이 함침이 되었다는 것을 알 수 있고 특히 K₂Ti_xO_y 구조는 K₂Ti₂O₅와 K₂Ti₆O₁₃의 형태로 이루어져 있다는 것을 확인하였다.

제조한 촉매의 구성성분 함량과 비표면적 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 상용화 촉매인 FCR-4-02의 표면적은 3.5 m² g⁻¹이었으며, Ni와 K₂Ti_xO_y를 포함한 제조 촉매 4종은 지지체인 Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂/CeO₂와 MgO에 따라 72.3, 380.2, 112.8와 58.4 m² g⁻¹으로 나타났으며 비표면적은 Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂가 가장 높게 나타남을 보였다. 제조 촉매를 XRF로 정량분석을 수행한 결과 촉매의 주요 활성물질인 Ni의 함량은 FCR-4-02에서 22.8 wt%로 가장 높게 나타났으며, 제조 촉매 4종은 5.4 ~ 8.8 wt%의 범위로 나타났다. 제조 촉매의 지지체 함량은 68.4 ~ 69.4 wt%의 범위였으며, 첨가된 K₂Ti_xO_y 구조 내 K와 Ti의 비율은 일정하게 나타남을 보였다.

3.3. 반응온도에 대한 반응 활성 평가

해조류 바이오매스의 유래 수열 액화 반응을 통해 생성된 원료의 수증기 개질 반응 활성에 대한 반응온도의 효과를 알

Table 2. Composition of used catalysts in steam reforming

Catalyst	Composition (wt%) ^{a)}								Surface area ^{b)} (m ² g ⁻¹)
	Ni	K	Ti	Al	Si	Zr	Ce	Mg	
FCR-4-02	22.8	-	-	76.8	0.2	-	-	-	3
Ni/K ₂ Ti _x O _y -Al ₂ O ₃	6.1	3.3	21.6	68.9	-	-	-	-	72
Ni/K ₂ Ti _x O _y -SiO ₂	5.4	3.4	21.5	-	69.4	-	-	-	380
Ni/K ₂ Ti _x O _y -ZrO ₂ /CeO ₂	5.4	2.4	18.1	-	-	58.3	15.8	-	112
Ni/K ₂ Ti _x O _y -MgO	8.8	2.9	19.8	-	-	-	-	68.4	58

^{a)} Calculated using the XRF

^{b)} Calculated using the BET

아보기 위하여 873 ~ 1073 K 범위의 반응온도에서 상용화 촉매와 제조 촉매의 활성을 비교 평가하였다. 비교 촉매로 수증기 개질 반응의 상용화 촉매로 알려진 FCR-4-02를 사용하였다. Figure 2는 수증기 개질 반응의 상용화 촉매인 FCR-4-02 촉매를 사용하여 반응온도에 따라 5시간 동안 생성되는 수소의 수율과 탄소가스(CO, CH₄와 CO₂) 전환율에 대한 결과를 보여주고 있다. Figure 2(a)에서는 반응온도가 873 K에서 1073 K로 증가할수록 수소의 수율이 약 20%에서 40%로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 반응시간 1시간 이후부터 생성되는 수소의 수율이 일정하게 유지되는 것으로 보아 반응시작 후, 1시간까지 반응의 도입기(induction period)라고 판단된다. Figure 2(b)에서는 생성되는 탄소가스의 전환율에 대한 결과를 보여주고 있으며 반응온도 873 K에서 1073 K로 증가할수록 탄소 가스 전환율은 약 17%에서 45%로 증가하는 경향을 보인다.

K₂Ti_xO_y를 포함하는 제조 촉매 중, Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃ 촉매를 사용한 활성분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 수소 수율을 확인한 결과 873 K에서 1073 K로 증가

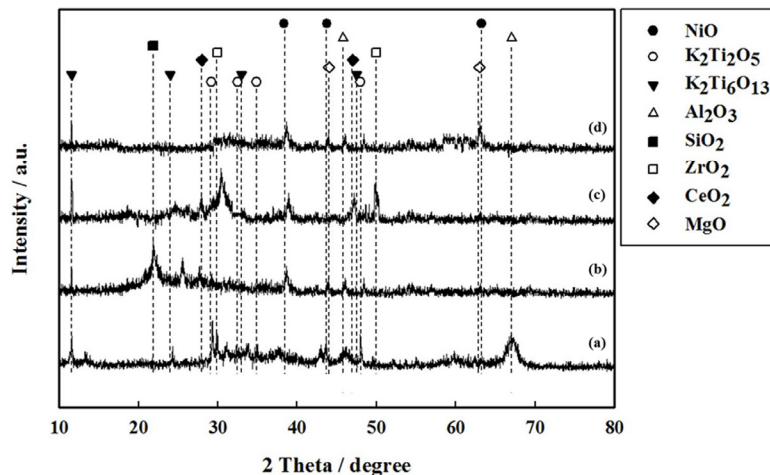


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, (b) Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, (c) Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ and (d) Ni/K₂Ti_xO_y-MgO.

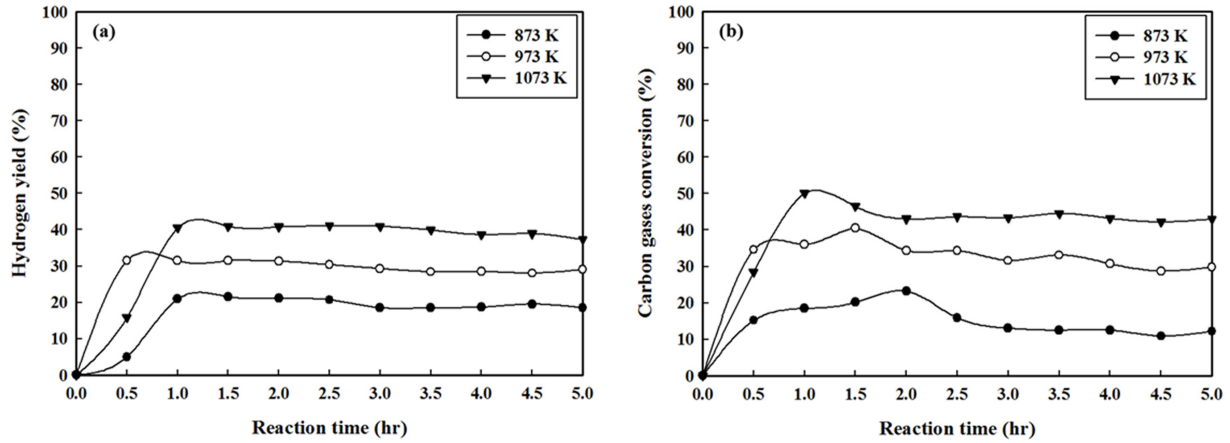


Figure 2. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon gases conversion with a FCR-4-02 commercial catalyst (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 5 h).

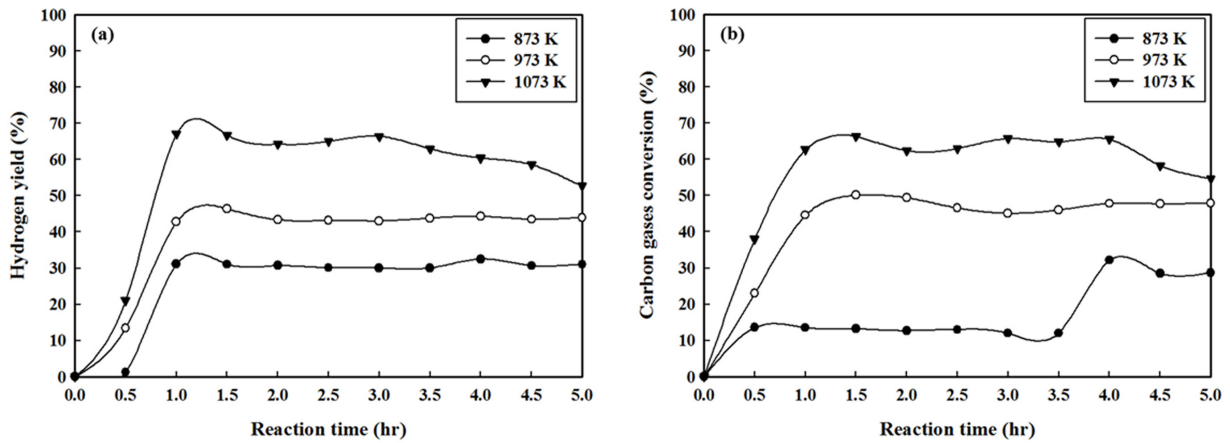


Figure 3. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon gases conversion with a Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃ catalyst (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 5 h).

할수록 30%에서 최대 67%까지 증가하는 경향을 보였다. 이는 상용화 촉매인 FCR-4-02의 수소 수율과 비교하였을 때, 약 1.5배 이상의 활성을 보였다. Figure 3(b)에서 탄소가스의 전

환율을 살펴본 결과, 873 K에서는 약 4시간까지 10%로 나타났으며 4시간 이후에는 30%로 증가하였다. 973 K에서 약 50%, 1073 K에서 약 60%의 탄소가스 전환율이 나타남을 보였다.

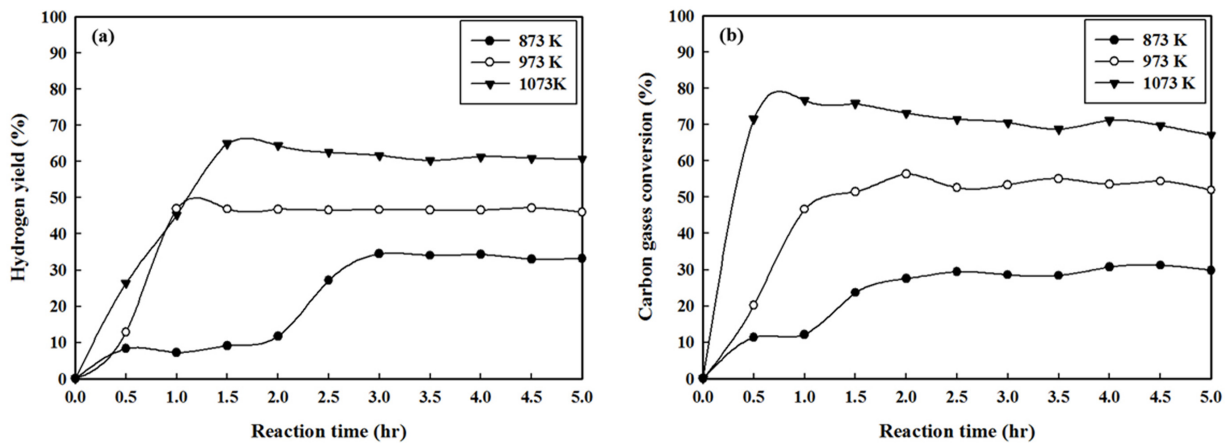


Figure 4. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon gases conversion with a Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂ (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 5 h).

그러나 1073 K의 반응온도에서 3시간 이후에 수소의 수율 및 탄소가스의 전환율이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 촉매의 비활성화가 일어나면서 활성이 감소되는 것이며, 이러한 이유는 Al₂O₃의 지지체가 지니는 산도에 의해 수열 액화 원료의 크래킹(cracking) 반응이 일어나 원료 내 탄소 성분의 침적이 다른 촉매와 비교하여 짧은 시간 내에 일어나는 것이라 여겨지며 탄소 성분의 침적을 통해 촉매의 비활성화가 일어나는 것이라 판단된다[27].

Figure 4에서는 Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂ 촉매를 사용한 결과를 나타내었다. Figure 4(a)에서 각 반응온도에 대한 수소 수율을 살펴본 결과, 873 K에서 약 8%의 수율을 나타냈으나 3시간 이후에는 활성이 증가하여 30%의 수율을 보였다. 973 K와 1073 K의 반응온도에서 수소 수율은 45%와 60%로 나타남을 보였으며, FCR-4-02 촉매를 사용한 결과와 비교하였을 때 1.5배의 활성을 보였다. Figure 4(b)의 탄소가스 전환율에 대한 결과를 살펴보면 873 K에서 1073 K로 온도가 증가할수록 탄소가스의 전환율이 30%에서 70%로 2배 이상 높게 나타남을 보인다. 또한, Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃ 촉매와 달리 1073 K의 반응온도

에서 수소 수율 및 탄소가스 전환율이 감소하는 경향을 보이지 않았으며, 촉매의 활성이 유지되고 있음을 알 수 있다.

Figure 5에서 Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ 촉매의 활성을 확인할 수 있는데 수소 수율을 Figure 5(a)에서 살펴보면 873 K에서 수소 수율은 30%, 1073 K에서 65%로 나타났으며 온도가 증가할수록 반응의 활성이 증가함을 보였다. 탄소가스 전환율을 살펴보면, 873 K에서 25%의 전환율을 보였으며, 1073 K에서 60%의 전환율을 보였다. FCR-4-02와 비교할 때 약 1.5배의 활성을 보였으며, 1073 K의 반응온도에서 촉매의 활성이 지속적으로 유지되고 있음을 확인하였다.

Ni/K₂Ti_xO_y-MgO 촉매를 사용한 결과를 살펴보면 Figure 6(a)의 수소 수율은 873 K에서 30%의 수율을 보였으며 1073 K에서는 60%의 수소 수율을 보이면서 반응온도가 올라갈수록 증가하는 경향을 확인하였다. 탄소가스 전환율 또한 873 K에서 22%의 전환율을 보였으며, 1073 K의 반응온도에서 약 62%의 전환율을 보였다. 다른 촉매와 마찬가지로 Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃ 촉매와 달리 1073 K의 반응온도에서 촉매의 활성이 유지되고 있음을 확인하였다.

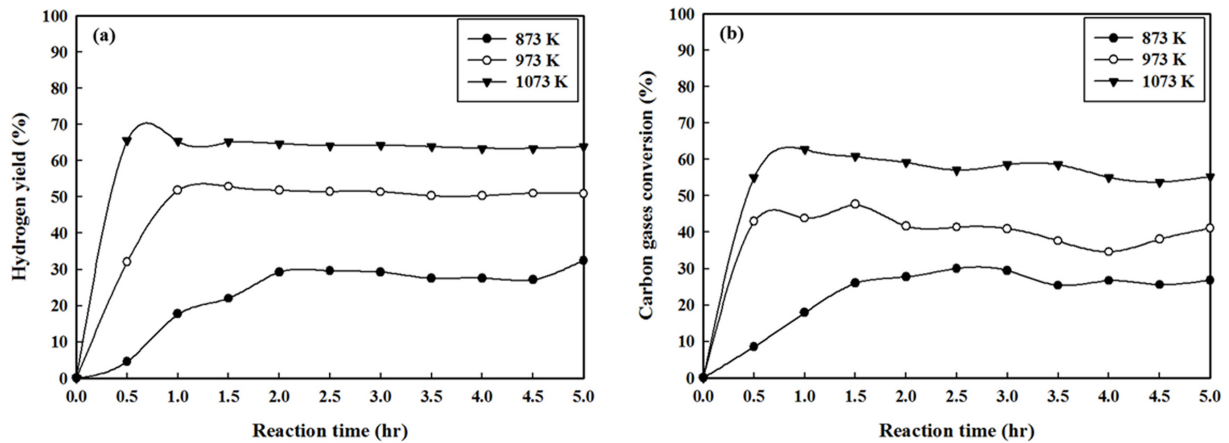


Figure 5. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon gases conversion with a Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 5 h).

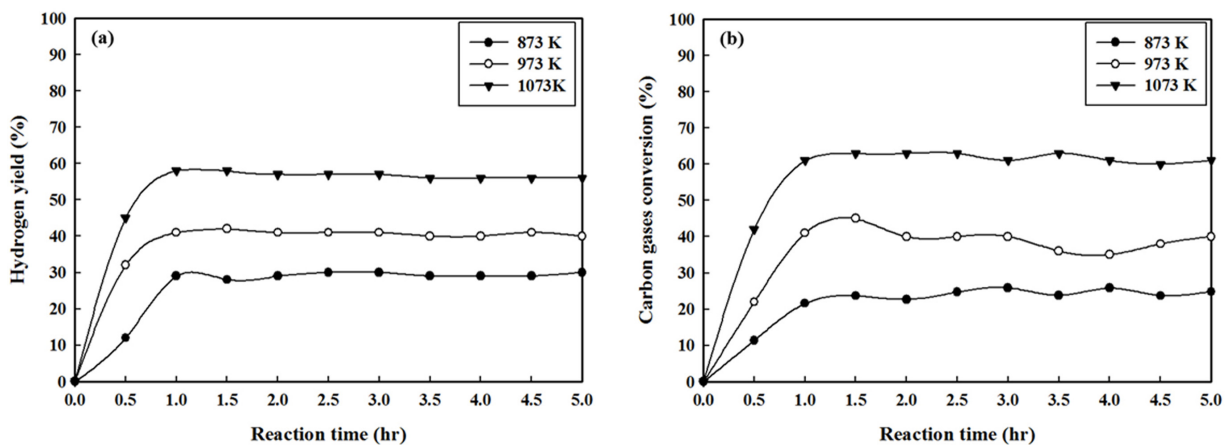


Figure 6. The effect of reaction temperature on (a) hydrogen yield and (b) carbon gases conversion with a Ni/K₂Ti_xO_y-MgO (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 5 h).

FCR-4-02와 제조 촉매 4종(Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂와 Ni/K₂Ti_xO_y-MgO)을 사용하여 수증기 개질 반응의 주요 생성물인 수소 및 탄소가스의 수율을 살펴보면 반응온도가 증가할수록 수율이 증가하는 경향을 보였으며 반응온도 1073 K에서 가장 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있다. 상용화 촉매와 비교하여 제조 촉매 4종 모두 반응활성이 약 1.5배 이상으로 높게 나타났으며, 이는 제조된 촉매가 지니는 K₂Ti_xO_y의 구조가 1073 K의 반응온도에서 높은 안정성을 지님과 동시에 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 수행한다고 여겨진다. 또한, 산성을 띄는 Al₂O₃ 지지체를 포함한 촉매는 촉매의 활성이 감소하는 경향을 보였으나 중성 또는 염기성을 띄는 SiO₂, ZrO₂/CeO₂, MgO 지지체를 포함하는 촉매들은 촉매 활성이 지속적으로 유지되는 경향을 보였다.

3.4. 반응촉매에 대한 생성물 조성

상용화 촉매와 제조 촉매 4종에 대하여 수증기 개질 반응을 통해 생성되는 가스의 조성에 대한 비교를 Figure 7에 나타내었다. 각 촉매에 대하여 반응온도 1073 K에서 5시간 재 생성된 H₂, CO, CH₄와 CO₂의 조성(vol%)에 대하여 비교한 결과, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ 촉매에서 수소가 68%로 가장 높게 나타났으며, 탄소가스 전환율은 Ni/K₂Ti_xO_y-MgO 촉매에서 49%로 가장 높게 나타났다. 개질 반응으로부터 생성된 탄소가스의 조성을 살펴보면 Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ 촉매를 제외한 4종의 촉매는 모두 탄소가스 중, CO의 조성이 22~24%로 가장 높게 나타남을 보였다.

그러나 Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ 촉매를 사용할 경우 탄소가스 중 CO₂의 조성이 18% (CO 9%와 CH₄ 3%)로 가장 높게 나타남을 보였다. 이는 CO₂가 선택적으로 높게 생성되는 것을 의미하며, 수증기 전환 반응이 주로 일어난다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂ 촉매가 지니는 지지체의 성분 중 CeO₂의 환원적 성질에 의해 일어난다고 여겨진다. 금속활성 물질을 담지하고 있는 CeO₂가 포함된 지지체를 촉매로 사용할 경우, 금속활성 물질은 개질 반응을 통해 CO를 생성시킴과 동시에 CeO₂는 개질 반응에 내에 포함되어 있는 H₂O의 산소 원자를 전달하여 CO의 산화반응을 일으켜 CO₂를 생성하는 역할을 지니고 있다고 알려져 있다[28]. 더욱이 CeO₂의 산소 전달 메커니즘은 촉매에 발생하는 탄소침적 현상을 방지하는데 있어 큰 역할을 지니고 있다[29].

4. 결론

본 연구에서는 해조류 바이오매스의 수열 액화 반응을 통해 생산된 액체를 원료로 수증기 개질 반응을 수행하였다. 금속활성 물질로 Ni를 포함하는 K₂Ti_xO_y 구조를 지닌 촉매를 지지체의 성질(산성, 중성, 염기성 및 환원성)에 따라 Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃, Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂와 Ni/K₂Ti_xO_y-MgO 4종을 제조하였고 촉매 활성 비교를 위해 상용화 촉매인 FCR-4-02를 사용하였다.

제조 촉매 4종과 상용화 촉매의 반응온도에 대한 활성을 평가한 결과, 제조 촉매 4종 모두 상용화 개질 촉매인 FCR-4-02에 비하여 1.5배의 활성을 나타냈으며 1073 K에서 가장 높

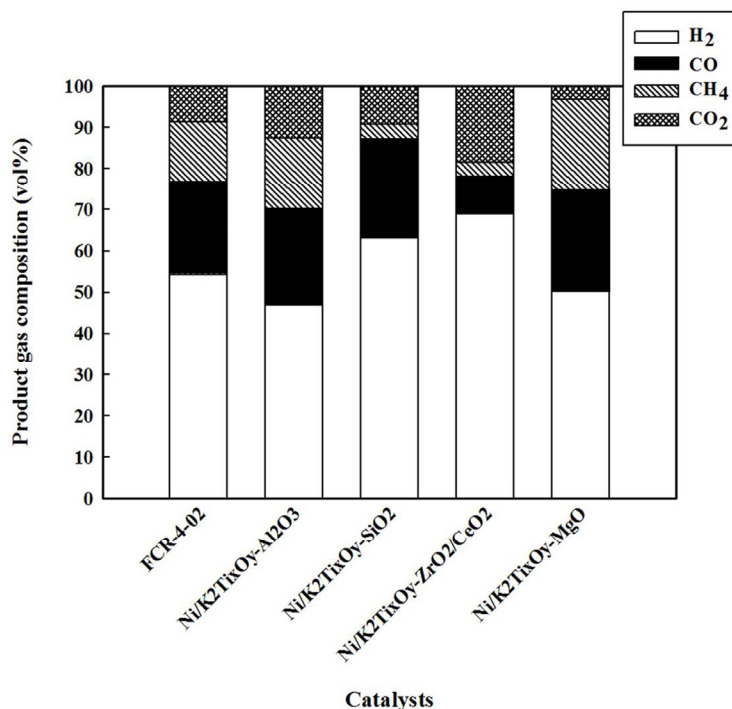


Figure 7. Comparison of the product gas composition with different catalysts (conditions: S/C ratio = 8.38, GHSV = 1,000 h⁻¹, LHSV = 1 h⁻¹, 1073 K, 5 h).

은 반응활성을 보였다. Ni/K₂Ti_xO_y-Al₂O₃ 촉매에서 1073 K, 3 시간, 1,000 h⁻¹ GHSV, 1 h⁻¹ LHSV의 조건에서 가장 높은 67%의 수율로 수소가 생성되었으나 3시간 이후 반응활성이 감소되는 경향을 보인 반면, 그 외의 Ni/K₂Ti_xO_y-SiO₂, Ni/K₂Ti_xO_y-ZrO₂/CeO₂와 Ni/K₂Ti_xO_y-MgO 촉매에서는 상용화 촉매와 같이 반응활성이 안정적으로 유지되는 경향을 보였다.

특히, 제조 촉매에 포함된 지지체의 종류에 따라 촉매의 활성이 달라짐을 보였으며 탄소가스 생성물의 조성이 CO 또는 CO₂가 선택적으로 높게 생성되는 것을 확인하였다. Al₂O₃(산성)과 MgO(염기성)에서 개질 반응이 선택적으로 일어나 CO의 수율이 높게 나타나며 ZrO₂/CeO₂(환원성)에서는 수성가스 전환 반응이 선택적으로 일어나면서 CO₂의 수율이 높게 나타남을 확인하였으며, 이러한 결과를 바탕으로 향후 다양한 변수를 통하여 해조류 유래 수열 액화 원료의 수증기 개질 반응에 대한 최적화 조건을 확인할 필요가 있다고 판단되며, 상업적으로 사용되는 수소를 분리하는 공정의 비용을 줄이기 위해 수소를 다른 가스들에 비하여 선택적으로 높게 생성하는 것이 중요하다고 여겨진다.

감사

이 논문은 2015년도 부경대학교 자율창의학술연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(C-D-2015-0911).

References

- Goyal, N., Pant, K. K., and Gupta, R., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Model Bio-oil Using Structured Ni/Al₂O₃ Catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 921-933 (2013).
- Heracleous, E., "Well-to-Wheels Analysis of Hydrogen Production from Bio-oil Reforming for Use in Internal Combustion Engines," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 11501-11511 (2011).
- Maximiliano, M., Guido, W. S., Francese, C., and Daniel, M., "Life Cycle Inventory Analysis of Hydrogen Production by the Steam-Reforming Process: Comparison between Vegetable Oils and Fossil Fuels as Feedstock," *Green Chem.*, **4**, 414-423 (2002).
- Bbridgwater, A. V., "Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading," *Biomass Bioenergy*, **38**, 68-94 (2012).
- Czemik, S., Evans, R., and French, R., "Hydrogen from Biomass Production by Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Oil," *Catal. Today*, **129**, 265-268 (2007).
- Christensen, J. M., Mortense, P. M., Trane, R., Jensen, A. D., and Jense, P. A., "Effects of H₂S and Process Conditions in the Synthesis of Mixed Alcohols from Syngas over Alkali Promoted Cobalt-Molybdenum Sulfide," *Appl. Catal., A.*, **366**, 29-43 (2009).
- 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," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **129**, 153-164 (2006).
- Song, C., "Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells: Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century," *Catal. Today*, **77**, 17-49 (2002).
- Li, D., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., and Takehira, K., "Self-Regenerative Activity of Ni/Mg(Al)O Catalysts with Trace Ru during Daily Startup and Shut-Down Operation of CH₄ Steam Reforming," *J. Catal.*, **250**, 299-312 (2007).
- Juan, J., Roman-Martinez, M., and Illan-Gomez, M., "Effect of Potassium Content in the Activity of K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for the Dry Reforming of Methane," *Appl. Catal., A.*, **301**, 9-15 (2006).
- Li, B., Kado, S., Mukainakano, Y., Miyazawa, T., Miyao, T., and Naito, S., "Surface Modification of Ni Catalysts with Trace Pt for Oxidative Steam Reforming of Methane," *J. Catal.*, **245**, 144-155 (2007).
- Mukainakano, Y., Li, B., Kado, S., Miyazawa, T., Okumura, K., and Miyao, T., "Surface Modification of Ni Catalysts with Trace Pd and Rh for Oxidative Steam Reforming of Methane," *Appl. Catal., A.*, **318**, 252-264 (2007).
- Tomishige, K., Asadullah, M., and Kunimori, K., "Novel Catalysts for Gasification of Biomass with High Conversion Efficiency," *Catal. Surv. Asia.*, **7**, 219-233 (2003).
- Aingeru, R., Beatriz, V., Lide O. A., Andres, T. A., Javier, B., and Ana, G. G., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil/Bio-Ethanol Mixtures in an Continuous Thermal-Catalytic Process," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 6889-6898 (2014).
- Fangbai, Z., Ning, W., Lu, Y., Mao, L., and Lihong, H., "Ni-Co Bimetallic MgO-Based Catalysts for Hydrogen Production via Steam Reforming of Acetic Acid from Bio-Oil," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 18688-18694 (2014).
- Kechagiopoulos, P. N., Voutetakis, S. S., Lemonidou, A. A., and Vasalos, I. A., "Hydrogen Production via Steam Reforming of the Aqueous Phase of Bio-Oil in a Fixed Bed Reactor," *Energy Fuels*, **20**, 2155-2163 (2006).
- Matsumura, Y., and Nakamori, T., "Steam Reforming of Methane over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature," *Appl. Catal., A.*, **258**, 107-114 (2004).
- 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).
- Davidian, T., Guillaume, 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).
- Domine, M. E., Iojoiu, E. E., Davidian, T., Huilhaume, N., and Mirodatos, C., "Hydrogen Production from Biomass-

- Derived Oil over Monolithic Pt- and Rh-Based Catalysts Using Steam Reforming and Sequential Cracking Processes,” *Catal. Today*, **133-135**, 565-573 (2008).
21. 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).
 22. Andersson, S., and Wadsley, A. D., “Five Co-Ordinated Titanium in $K_2Ti_2O_5$,” *Nature*, **187**, 499-500 (1960).
 23. Kim, T., Song, K. H., Yoon, G., and Chung, J. S., “Steam Reforming of n-Dodecane over $K_2Ti_2O_5$ -added Ni-Alumina and Ni-Zirconia (YSZ) Catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 17922-7932 (2016).
 24. Lee, S. Y., Lim, H., and Woo, H. C., “Catalytic Activity and Characterizations of $Ni/K_2Ti_xO_y-Al_2O_3$ Catalyst for Steam Methane Reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 17645-17655 (2014).
 25. Ping, L., Qingli, X., Ming, Z., Lihong, L., Suping, Z., and Yongjie, Y., “Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Bio-Oil in Fixed Bed and Fluidized Bed Reactors,” *Chem. Eng. Technol.*, **12**, 2021-2028 (2010).
 26. Park, Y. B., Lim, H., and Woo, H. C., “Hydrogen Production by Steam Reforming of Aqueous Bio-Oil from Marine Algae,” *Korean Chem. En. Res.*, **54**, 94-100 (2016).
 27. Vizcaino, A. J., Arena, P., Baronetti, G., Carrero, A., Calles, J. A., Laborde, M. A., and Amadeo, N., “Ethanol Steam Reforming on Ni/Al_2O_3 Catalysts: Effect of Mg Addition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 3489-3492 (2007).
 28. Swartz, S. L., “Nano-Scale Water-Gas-Shift Catalysts,” DOE CRAFT Program (2003).
 29. Dong, W. S., Roh, H. S., Jun, K. W., Park, S. E., and Oh, Y. S., “Methane Reforming over $Ni/Ce-ZrO_2$ Catalysts: Effect of Nickel Content,” *Appl. Catal., A*, **226**, 63-72 (2002).