

식물성 오일 기반 바이오항공유 제조공정에서 수소첨가 업그레이딩을 위한 운전조건에 따른 탄화수소화합물의 특성

곽연수^{1,*} · 장정희¹ · 김성탁¹ · 안민희¹ · 이은실¹ · 한기보^{1,†} · 정병훈² · 한정식² · 전철환^{3,†}

¹플랜트엔지니어링본부, 고등기술연구원, 대한민국

²제4기술연구본부, 국방과학연구소, 대한민국

³한국석유관리원 석유기술연구소

(2018년 7월 26일 접수: 2018년 9월 10일 수정: 2018년 9월 20일 채택)

Reaction characteristics of hydrocarbon fuels under various operation conditions of hydro-upgrading process for vegetable oil-based bio-jet fuel production

Yeonsu Kwak^{1,*} · Jung Hee Jang¹ · Sungtak Kim¹ · Minhwei Ahn¹ · Eun-Sil Lee¹
Gi Bo Han^{1,†} · Byung Hun Jeong² · Jeong Sik Han² · Cheol-Hwan Jeon^{3,†}

¹Plant Engineering Division, Institute for Advanced Engineering (IAE), Republic of Korea

²Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Republic of Korea

³Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Republic of Korea

(Received July 26, 2018; Revised September 10, 2018; Accepted September 20, 2018)

요약 : 바이오항공유 제조 공정 내 수첨업그레이딩 공정의 운전조건 선정은 반응물로부터 얻고자 하는 주생성물인 탄화수소 화합물에 대하여 바이오항공유로서 원하는 탄소수 분포의 물성을 갖도록 하기 위한 중요한 인자이다. 본 연구에서는 식물성 오일 유래 노말 파라핀계 탄화수소 화합물에 대한 수첨업그레이딩 반응이 0.5 wt.% Pt/Zeolite 촉매 하에서 수행되었으며, 이를 통해 크래킹 반응과 이성질화 반응이 동반됨으로써 바이오항공유로서 물성을 갖는 탄소수 분포인 C₈-C₁₆에 해당하는 노말 파라핀계와 이소 파라핀계가 혼합된 탄화수소류 화합물이 제조되었다. 반응온도, 반응압력, 반응물 몰비와 공간속도를 변화하여 얻어진 생성물의 수율 및 조성을 분석하였다. 상기 공정 조건에 대한 정보는 수첨업그레이딩 반응특성의 이해뿐 아니라 향후 증류를 통한 바이오항공유 제조에 도움을 줄 수 있다.

주제어: 바이오항공유, 수첨업그레이딩, 크래킹, 이성질화, 운전조건, 반응특성, 탄소수 분포

Abstract : In bio-jet fuel production, selecting operating conditions of hydro-upgrading is of great importance to make iso-Paraffin rich hydrocarbons with carbon distribution including jet fuel

[†]Corresponding author

(E-mail: gbhan@iae.re.kr, chjeon@kpetro.or.kr)

range. Herein, iso-Paraffin rich biofuel including jet fuel range hydrocarbons (C_8-C_{16}) is produced from simultaneous cracking and isomerization using n-Paraffin rich hydrocarbon derived from hydrotreated vegetable oil over 0.5 wt.% Pt/Zeolite catalyst. We report and analyze the yields and compositions in the produced hydrocarbons affected by various operating conditions, such as reaction temperature, reaction pressure, molar ratio of reactants, and weight hourly space velocity. Aforementioned operating conditions not only can help interpret the reaction dynamics of hydro-upgrading, but also further produce bio jet-fuel after distillation.

Keywords : bio-jet fuel, hydro-upgrading, hydrocracking, hydroisomerization, operation conditions, reaction characteristics, carbon number distribution

1. 서론

지구온난화의 주원인인 온실가스를 저감하기 위한 규제가 강화되는 추세이다. 항공 부문은 전체 온실가스 배출량의 2%를 차지하며 배출량이 매년 증가하는 추세이다. 국제항공운송협회(IATA)는 항공기로부터 배출되는 이산화탄소 양의 상한을 설정하였으며, 이산화탄소 배출량에 대하여 향후 2050년까지 2005년 대비 50% 삭감을 목표로 설정하였다. [1] 한편, 석유계 연료를 대체할 수 있는 지속 가능한 에너지원의 공급이 중요한 화두로 떠오르고 있는 가운데, 이에 대한 효과적인 대응 방안으로서 탄소중립이 가능한 바이오 연료의 개발이 주목받고 있다. [2-4] 바이오 항공유 (Bio-jet Fuel)의 제조, 나아가 바이오 항공유를 사용한 시범 운항 및 실제 운항이 세계적으로 이루어지고 있다. 그러나 현재 국내에는 상업화되거나 지속 가능한 바이오 항공유 공급 기술이 전무한 실정이다. 에너지 공급 방법의 다각화, 그리고 효과적인 규제 대응 및 감축을 달성하기 위해 바이오 항공유 제조를 위한 기술확보가 시급한 실정이다. [4]

바이오 항공유를 생산하기 위한 기술은 크게 Oil-to-Jet (식물성오일의 탈산소로 생성된 탄화수소류 화합물의 수첨 업그레이딩), Gas-to-Jet (F-T 반응으로 생성된 탄화수소의 수첨 업그레이딩), Alcohol-to-Jet (알코올의 탈산소로 생성된 탄화수소의 올리고머화) 및 Sugar-to-Jet (이당류의 촉매 전환) 등으로 나뉜다. [5] 이중 Oil-to-jet 기술은 바이오매스 기반 오일로부터 바이오항공유로 전환하는 기술로 2011년에 ASTM 규격화되었으며 경제성 측면에서 가장 상용화 가능성이 높은 기술로 평가된다. [6] 본 연

구에서는 Oil-to-Jet 기술의 일환인 HEFA (Hydro-processed Esters and Fatty Acids) 공정에 기반을 두는 수첨 업그레이딩 공정에 대한 연구가 수행되었다.

HEFA 공정은 촉매 하에서 트리글리세라이드 (Triglyceride) 내 산소를 빼내고 디젤류의 1차 탄화수소류 화합물을 얻는 수첨 탈산소 공정, 이로부터 얻어진 1차 탄화수소류 화합물을 크래킹 및 이성질화함으로써 지온에서 흐름성이 높고 어는 점이 낮은 탄화수소류 화합물을 얻는 수첨 업그레이딩 공정을 연계함으로써 이루어진다. 각 단계 공정을 분리하여 진행함으로써 수첨 업그레이딩 공정 촉매의 비활성화를 늦추고, 바이오 항공유 수율을 극대화 할 수 있다. [7] 바이오항공유 이렇게 제조된 탄화수소류 화합물은 증류 등의 분리공정을 거쳐 나프타, 항공유 또는 바이오디젤 등으로 사용될 수 있다.

수첨 업그레이딩 공정은 수소가 공급되는 분위기에서 크래킹 및 이성질화 반응이 동시에 진행되는 공정을 의미한다. 이를 위해 금속-산 이원 기능 촉매의 적용이 가능하다. [8, 12-16] 최근에는 해당 공정을 바이오매스 유래 탄화수소에 적용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 수첨 업그레이딩을 통해 바이오 항공유를 제조하는 공정이 큰 주목을 받고 있다. 항공유로 사용되기 위한 요구조건을 만족하기 위해서는 탄소수가 8개에서 16개 사이인 지방족 탄화수소, 그리고 이들 탄화수소 화합물에 대하여 이성질체가 차지하는 비율이 제어됨으로써 기존 석유계 항공유와 물성 상 호환이 가능하다. [9] 원하는 탄소수 범위 내 비율을 제어하기 위하여 업그레이딩 반응성을 적절한 수준으로 조절할 필요가 있다. [10] 업그레이딩 운전 조건을 변화시킴으로써 바이오

항공유 유분이 포함된 액체 생성물의 조성 및 수율을 변화시킬 수 있다.

본 연구에서는 식물성 오일인 비식용 정제 팜유로부터 제조된 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물에 대하여 크래킹 및 이성질화 반응이 동시에 진행되는 수첨 업그레이딩 공정용 벤치 규모 촉매반응시스템을 구축하여 바이오항공유 유분이 포함된 탄화수소류 화합물을 제조하는 과정을 수행하였다. 이러한 과정에서 반응온도, 반응압력, 공간속도 및 원료비 등의 다양한 반응조건을 변화시켜 얻어진 액체생성물에 대한 조성 및 수율 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 수첨 업그레이딩 촉매의 제조

본 연구에서 사용된 수첨 업그레이딩 공정용 촉매를 제조하는 과정은 다음과 같다. 상용 제올라이트(Model No. CBV 720, Zeolyst Co. Ltd, USA) 지지체에 활성물질인 백금(Pt)을 담지한 촉매로서 함침법으로 제조되었다. 1.5 mm 직경의 제올라이트(Zeolyst Co.) 지지체 상에 약 0.5 wt% 정도 백금을 담지하였다. 백금의 전구체는 Tetra-ammine-platinum(II) nitrate ($H_{12}N_6O_6Pt$, Alpha Co.)였으며, 증류수에 용해시켜 수용액 상태에서 촉매 제조과정에 사용되었다. 이때 지지체 표면에 백금을 담지하는 과정에서는 50 L 규모의 플라스크가 장착된 회전식 진공증발기(rotary vacuum evaporator)가 사용되었다. 회전식 진공증발기의 플라스크에 400 g의 제올라이트 지지체와 500 ml에 4 g의 백금 전구체를 용해시킨 수

용액을 투입한 후 3 h 동안 진공증발 과정을 수행하였다. 이 때 진공증발기의 플라스크에 가해진 온도는 45 °C, 진공도는 (0.092 MPa) 정도였다. 진공증발 후 얻어진 생성물은 150 °C에서 12 h 동안 건조과정을 다시 거친 후 400 °C에서 약 4 h 동안 소성함으로써 0.5 wt.% Pt/Zeolite(이후 0.5 wt.% Pt/Z 촉매로 표기) 촉매로 제조되었다.

2.2. 수첨 업그레이딩 공정의 반응물 분석

크래킹 및 이성질화 반응이 동시에 진행되는 수첨 업그레이딩 공정에서 이용된 반응물로는 앞서 수행된 정제 팜유를 이용하여 촉매 탈산소 공정을 통해 제조된 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물(이후 $HCS-R$ 로 표기)이 적용되었으며, 반응물의 조성은 Fig. 1에 나타내었다. 노말 파라핀이 조성의 대부분을 차지하며, C15-C18에 해당하는 탄화수소류 화합물의 분율이 전체의 85% 이상인 탄화수소 화합물이다.

2.3. 수첨 업그레이딩 반응 시스템 구축 및 실험 절차

본 연구에서는 벤치 규모 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물 수첨 업그레이딩용 촉매반응시스템을 다음과 같이 구축하였다. 촉매반응기는 70 cm의 길이와 20 mm의 내경을 지니는 SUS 재질의 원통 수직관형으로 내부에 펠릿형 성형촉매가 고정층으로 충전될 수 있도록 제작되었다. 상기 반응기 내부에는 펠릿 형태(직경: 1.5 mm, 길이: 20 mm 이하)의 0.5 wt.% Pt/Z 촉매를 60 g에 해당하는 양으로 충전하였다. 반응기 온도는 반응기 외부에 장착된 수직형 전기로를 사용하여 전기로 내부 온도로 제어하였으며, 전기로 내부는

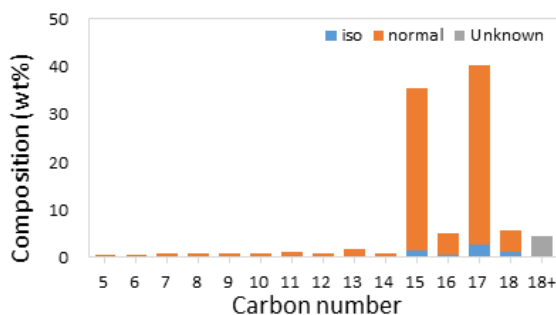


Fig. 1. Carbon number distribution and composition of $HCS-R$ with n-Paraffin rich hydrocarbons derived by hydrotreating process of palm oil.

2개 영역으로 구분지어 상부 및 하부가 나뉘어 각각 제어 가능하도록 제작되었다. 동시에 전기로 내부에는 제어온도에 반응하여 온도 모니터링이 가능한 K 형 열전도대가 설치되었다. 반응물인 H₂ 기체와 액상의 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물 등이 반응기 내부로 유입되기 전에 촉매반응에 필요한 반응온도에 원활하게 도달할 수 있도록 촉매반응기 전단에 내부에 3 m 길이의 코일형태의 관이 장착된 예열기를 설치하였다. 반응기를 거쳐 나온 생성물은 탱크에 저장한 후 수득하였다. 탱크 후단에는 압력 조절기 (Back Pressure Regulator, Model No. 26-1700, TESCOM Co. Ltd, USA)를 설치하여 반응기 내부 압력을 조절한 후 반응기 유출 가스를 배출할 수 있도록 하였다.

반응특성 실험은 다음과 같이 수행하였다. H₂ 기체는 MFC(Mass Flow Controller, Model No. M3030VA, Line Tech Co. Ltd, Korea)를 통해 반응기로 유입되었다. 우선 반응 전에 촉매층의 활성화를 위한 전처리 과정으로 전기로 내부온도를 400 °C로 설정한 후 H₂ 기체를 약 1 L/min의 유량으로 2 h 동안 환원과정을 진행하였다. 이후 주반응물인 액체 성상의 노말 파라핀계 탄화수소 화합물은 70 °C로 중탕 가열하여 액체상태로 고압 피스톤 펌프 (Model No. LD Class Pump, Teledyne SSI Co. Ltd, USA)를 이용하여 반응기 내부로 공급하였다. 수첨 업그레이딩 반응을 위한 H₂는 주반응물인 액상의 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물 대비 필요한 비(H₂/HCs-R ratio)에 따라 조절 후 공급되었으며, 이후 반응물은 예열기를 통과함으로써 반응물이 충분히 승온된 후 촉매반응기 내부로 유입되어 촉매층을 통과하였다. Fig. 2는 구축된 벤치 규모 촉매반응 시스템에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

Table 1은 벤치 규모 수첨 업그레이딩 반응시스템 운전 조건을 나타낸 것이다. 운전조건은 반응온도, 반응압력, 반응물비(H₂/HCs-R 비,

[mol/mol]), 공간속도 (h⁻¹, WHSV) 였으며, 이들의 운전조건을 변화시켜 이용된 반응물과 반응 후 얻어진 생성물(이후 HC_{S-P}로 표기)의 수율 및 조성변화를 통해 반응특성이 관찰되었다.

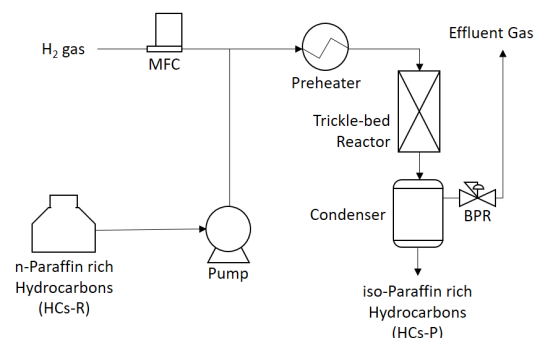


Fig. 2. Schematic diagram of catalytic upgrading process of n-Paraffin-based hydrocarbons.

2.4. 수첨 업그레이딩 생성물 분석

반응물 및 생성물은 FID 검출기(Flame ionization detector)가 장착된 가스 크로마토그래프(Model No. iGC7200, DS Science Co. Ltd, Korea)로 분석되었으며, 분석대상 시료의 구성성분들을 분리하기 위하여 G.C 내부에는 모세관 컬럼(30 m 0.25 mm, Model No. Rtx®-5MS, RESTEK Co. Ltd., USA)이 장착되었다. 초고순도 He 기체(99.999%)가 운반기체로 사용되었다. 주입구 온도는 300 °C로 설정하였다. 주입된 분석시료 내 구성성분들의 원활한 분리를 위하여 컬럼이 장착된 오븐온도는 분석시료 유입 후 45 °C에서 300 °C에 도달하도록 15 °C/min의 속도로 승온되었다. ASTM D-5442에 기반하여 FID 검출기로부터 얻어진 가스 크로마토그래프로 얻어진 피크면적 산출치에 대한 면적 분율을 해당 탄화수소의 질량 분율로 직접 변환하여 계산하였다. [11] 이러한 계산과정에 앞서 탄소수가 5내지

Table 1. Operating conditions of catalytic upgrading process of n-paraffin rich hydrocarbons

Operating Condition	Range
Reaction temperature	259 - 287 °C,
Reaction pressure	20 - 50 bar
H ₂ /HCs-R ratio	14 - 38 mol/mol
Weight hourly space velocity	1.5 - 3.0 h ⁻¹

17에 해당하는 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물에 해당하는 표준시료(Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Japan)를 이용하여 검량과정을 수행하였으며 이를 기반으로 반응특성에 대한 결과물을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 반응온도를 변화시켜 반응 전 반응물인 HCs_{-R} 대비 얻어진 액체 생성물인 HCs_{-P} 내

탄소수 분포 변화를 나타낸 것이다. 수첨 업그레이딩 상의 반응온도가 반응물 전환에 의한 생성물 내 탄소수 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 반응온도가 상승함에 따라 HCs_{-R} 전환율이 증가하면서 반응 후 얻어진 HCs_{-P} 내에는 비교적 낮은 탄소수에 해당하는 탄화수소류 화합물의 분율이 점차 증가하였다. 긴 노말 파라핀계 탄화수소류 화합물이 크래킹 반응에 의해 비교적 높은 온도일수록 낮은 탄소수에 해당하는 탄화수소 화합물들로 우선적으로 전환되어 분율이 낮아진다. 이는 탄화수소류 화합물에 대한 크래킹에 해당하는

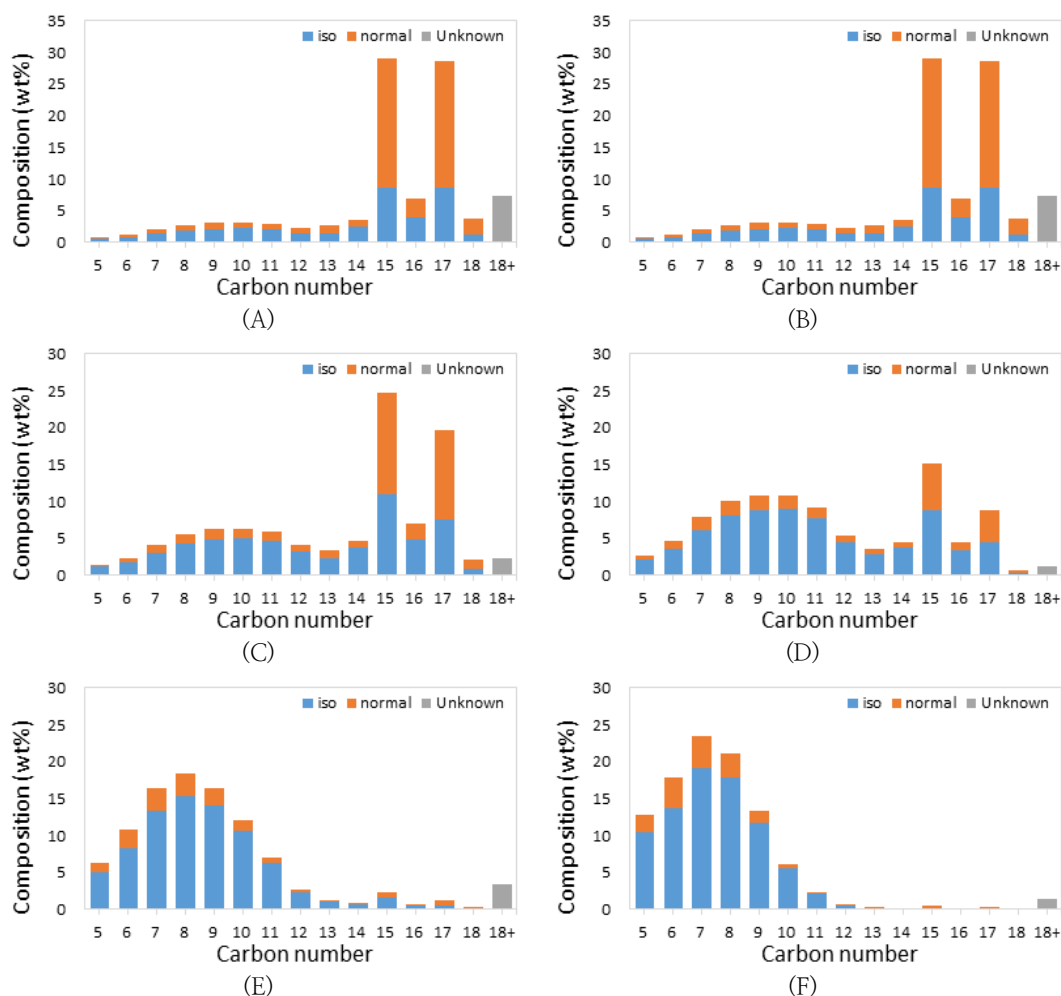


Fig. 3. Effect of reaction temperature on carbon number distribution of HCs_{-P} after upgrading process of HCs_{-R} over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst ((A) 253 °C (B) 259 °C (C) 265 °C (D) 272 °C (E) 279 °C (F) 287 °C (P = 40 bar, WHSV = 2 hr⁻¹, H₂/HCs_{-R} ratio = 32 mol/mol).

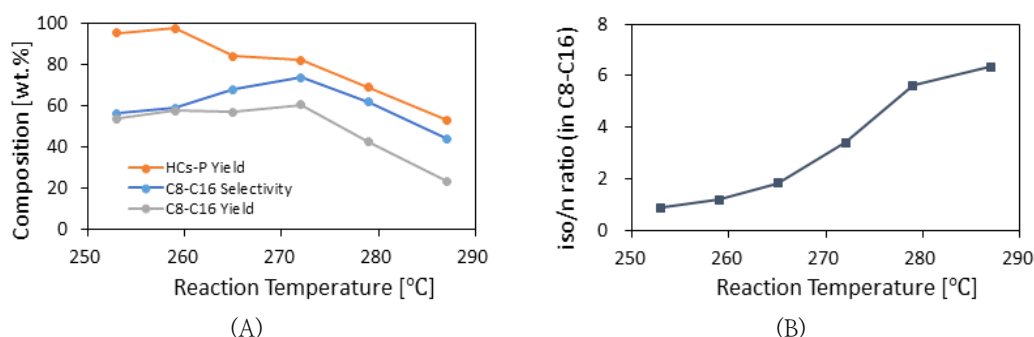


Fig. 4. Effect of reaction temperature on (A) HCs_P yield, C₈-C₁₆ selectivity, expected C₈-C₁₆ yield after distillation and (B) iso/n-Paraffin ratio in C₈-C₁₆ fraction after upgrading process of HCs_R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst (P = 40 bar, WHSV = 2 hr⁻¹, H₂/HCs_R ratio = 32 mol/mol).

반응속도가 촉매흡착에 의해 결정되고, 흡착력이 가장 큰 영향을 미치는 요소가 탄화수소류 화합물의 사슬길이이기 때문이며 이는 Denayer et al.에 의해 보고된 내용과 일치함을 알 수 있다. [12-13]

Fig. 4-(A)는 반응온도 변화 시 HCs_R 대비 HCs_P의 수율, 생성물 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 질량분율, 증류 후 예상되는 HCs_R 대비 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆)의 수율을 나타낸다. HCs_P의 수율은 반응온도의 상승에 따라 점차 감소하였다. 한편 HCs_P 내 바이오항공유 유분은 증가하다가 점차 감소하였다. 이는 HCs_R의 전환율이 올라감에 따라 C₈-C₁₆에 해당하는 탄화수소가 증가하다가 일정 온도 이상에서 C₈-C₁₆의 증가 효과보다 C₁₅ 및 C₁₆에 해당하는 탄화수소가 크래킹 되어 감소되는 효과가 커지기 때문이다. 증류 후 예상되는 바이오항공유 유분의 수율은 HCs_P의 수율과 바이오 항공유분 탄화수소의 질량분율의 곱으로 계산되었다. 반응온도가 높아질수록 수율의 감소효과와 바이오항공유 유분 질량분율의 증가효과가 서로 상쇄되어 예상 바이오항공유 유분의 수율은 다소 정체되다가 이후 바이오항공유 유분 질량분율이 감소함에 따라 예상 바이오항공유 수율이 감소하였다. 해당 실험에서 예상 바이오항공유 수율이 가장 높은 반응온도조건은 275 °C 일 때였다. Fig. 4-(B)는 HCs_P 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 iso/n-Paraffin 비를 온도변화에 따라 나타내었다. 높은 반응온도일수록 이성질화 반응 또한

더욱 활발하게 진행되어 HCs_P의 바이오항공유 유분 내 이소 파라핀 대 노말 파라핀의 비는 점차 상승하였다. 반응온도는 크래킹 및 이성질화 반응에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있으며 [14], 반응온도가 조절됨에 따라 원하는 탄소수 분포 범위의 수율을 극대화할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 5는 반응 압력 변화에 따른 생성물 조성 변화를 나타낸다. 수첨 업그레이딩 상의 반응압력이 반응물 전환에 의한 생성물 내 탄소수 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 압력이 상승할수록 전환율이 하락하고 반응이 상대적으로 적게 진행됨을 확인하였으며, 이는 Weitcamp et al. 등이 보고한 내용과 일치한다. [15-18] Ribeiro et al. 이 보고한 노말 파라핀의 수첨 업그레이딩 공정에 이용되는 금속-산 이원기능 촉매 상에서 이성질화에 관해 랭뮤어-힌셀우드 반응기구에 기반하여 구축된 반응속도 식 (Eq. 1) 에 따르면 반응속도는 탄화수소의 분압에 비례하고 수소의 분압에 반비례하며, 이는 이성질화의 속도결정단계가 올레핀에서부터 형성된 카베니움 이온의 전위 (rearrangement) 반응이기 때문임이 알려져 있다. [19] 따라서, 압력을 높이는 과정에서 반응계 내의 수소 분압이 높아지면 반응속도가 하락하여 낮은 전환율로 이어지게 되는 것으로 보인다. 압력이 낮을수록 크래킹 및 이성질화가 원활히 진행되나 수소의 분압이 상대적으로 낮은 경우 촉매 내 코크 형성에 의한 촉매 비활성화가 가속화된다고 알려져 있어 주의가 필요하다. [20]

$$r = k_{iso} C_{brons} \frac{(K_{dehydr} K_{proto} P_{n-paraffin})}{(P_{H_2} + K_{dehydr} K_{proto} P_{n-paraffin})} \quad (\text{Eq. 1})$$

k_{iso} = 알킬 카베니움 이온의 이성질화 속도 상수
 C_{brons} = 제올라이트 촉매의 브뢴스테드 산점 농도
 K_{dehydr} = n-Paraffin계 탄화수소의 탈수소화 반응 평형 상수
 K_{proto} = n-Paraffin계 탄화수소의 알킬 카베니움 이온 형성 반응 평형 상수
 $P_{n-paraffin}$ = 반응계 내 n-Paraffin계 탄화수소의 분압
 P_{H_2} = 반응계 내 수소 기체의 분압

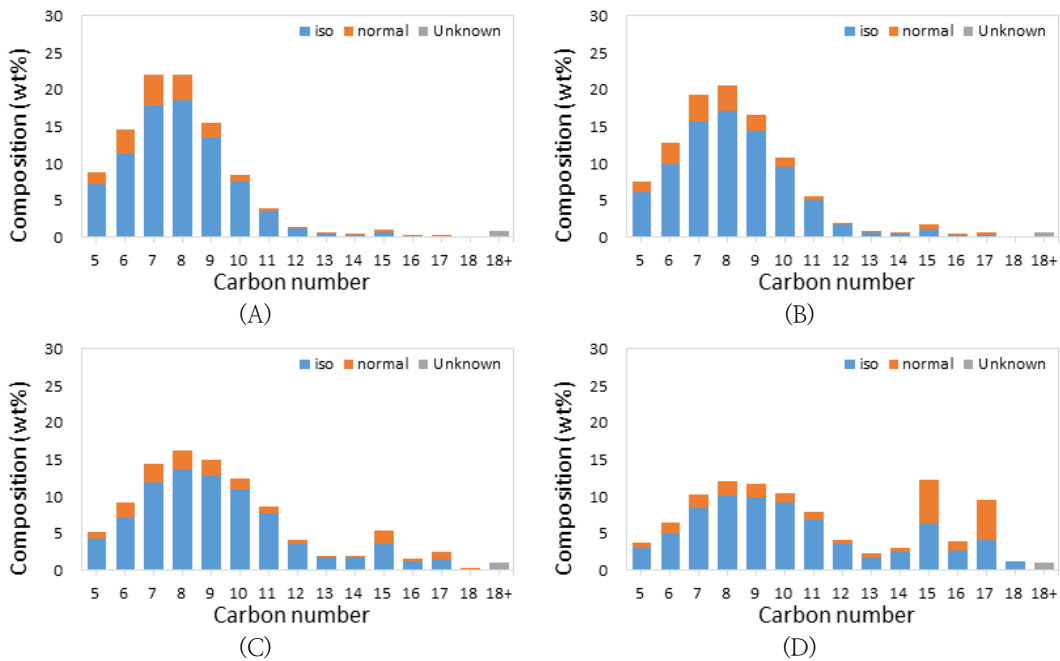


Fig. 5. Effect of reaction pressure on carbon number distribution of HCS_P after upgrading process of HCS_R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst ((A) 20 bar (B) 30 bar (C) 40 bar (D) 50 bar °C (T = 275 °C, WHSV = 2 hr⁻¹, H₂/HCS_R ratio = 32 mol/mol).

Fig. 6-(A)는 반응압력 변화 시 HCS_R 대비 HCS_P의 수율, 생성물 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 질량분율, 증류 후 예상되는 HCS_R 대비 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆)의 수율을 나타낸다. HCS_P의 수율은 반응압력의 상승에 따라 점차 증가하였다. HCS_P 내 바이오항공유 유분 또한 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 HCS_R의 전환율이 내려감에 따라 C₈-C₁₆에 해당하는 탄화수소가 증가하기 때문이며, C₈-C₁₄에 해당하는 탄화수소 생성물이 점차 감소하는

경향으로부터 C₈-C₁₆에 해당하는 탄화수소 또한 더 높은 압력에서는 감소할 것임을 예측할 수 있다. 바이오항공유 유분의 수율은 아래 그래프에서 점차 증가하는 경향을 보이나, 이 또한 더 높은 압력에서는 C₈-C₁₄에 해당하는 탄화수소 생성물이 줄어들에 따라 감소할 것이다. 해당 실험에서 예상 바이오항공유 수율이 가장 높은 반응온도 조건은 50 bar 일 때였다. Fig. 6-(B)는 HCS_P 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 iso/n-paraffin 비를 압력변화에 따라 나타내었다. 높은 반응압력일수록 이성질화 반응은 더디게

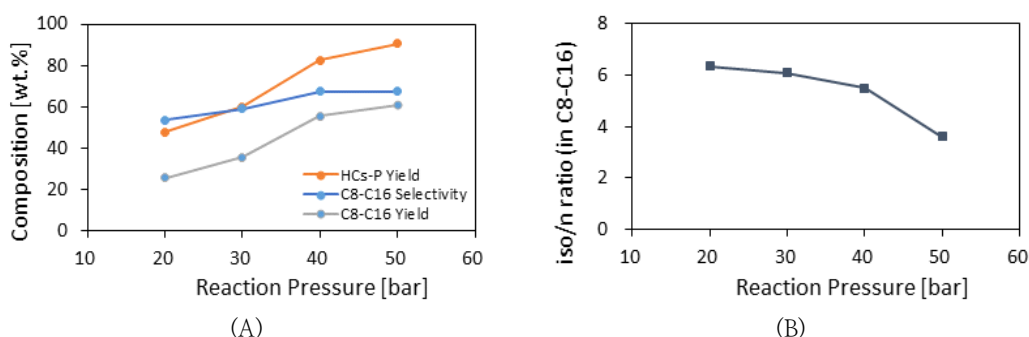


Fig. 6. Effect of reaction pressure on (A) HCs-P Yield, C₈-C₁₆ selectivity, expected C₈-C₁₆ yield after distillation and (B) iso/n-Paraffin ratio in C₈-C₁₆ fraction after upgrading process of HCs-R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst (T = 275 °C, WHSV = 2 hr⁻¹, H₂/HCs-R ratio = 32 mol/mol).

진행되어 HCs-P의 바이오항공유 유분 내 이소 파라핀 대 노말 파라핀의 비는 점차 감소하였다. 반응압력 또한 업그레이딩 반응에 큰 영향을 미치는 요소임을 확인하였으며, 반응압력이 조절됨에 따라 원하는 탄소수 분포 범위의 수율을 조절할 수 있음을 보였다.

Fig. 7은 반응물의 몰비 (H₂/HCs-R 비)에 따른 생성물 조성 변화를 나타낸다. 수첨 업그레이딩 상의 반응물 몰비가 반응물 전환에 의한 생성물 내 탄소수 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 주입되는 HCs-R에 비해 수소의 주입량이 많을수록 크래킹 및 이성질화가 더 많이 적게 진행되었다. 이는 앞서 서술한 내용과 마찬가지로 (Eq. 1)에 연관지어 해석할 수 있다. [14] 즉, 단위 시간 내 공급된 수소의 양이 적어 반응계 내 수소의 분압이 많아짐으로 인해 반응속도가 감소하여 전환을 또한 낮아진 것이다.

Fig. 8-(A)는 반응물 몰비 변화 시 HCs-R 대비 HCs-P의 수율, 생성물 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 질량분율, 증류 후 예상되는 HCs-R 대비 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆)의 수율을 나타낸다. HCs-P의 수율은 수소 투입량 상승에 따라 점차 증가하였다. HCs-P 내 바이오항공유 유분 또한 점차 증가하는 경향을 보였다. 이 또한 HCs-R의 전환율이 내려감에 따라 C₈-C₁₆에 해당하는 탄화수소가 증가하기 때문이며, C₈-C₁₄에 해당하는 탄화수소 생성물이 점차 감소하는 경향으로부터 C₈-C₁₆에 해당하는 탄화수소 또한 더 높은 수소대 HCs-R비에서는 감소할 것임을 예측할 수 있다. 바이오항공유 유분의

수율은 아래 그래프에서 점차 증가하는 경향을 보이나, 이 또한 더 높은 수소대 HCs-R 비에서는 C₈-C₁₄에 해당하는 탄화수소 생성물이 줄어들어 따라 감소할 것이다. 해당 실험에서 예상 바이오항공유 수율이 가장 높은 반응물 비는 수소대 HCs-R비가 38 mol/mol 일 때였다. Fig. 8-(B)는 HCs-P 내 바이오항공유 유분 (C₈-C₁₆) 탄화수소의 iso/n-Paraffin 비를 반응물 몰비변화에 따라 나타내었다. HCs-P의 바이오항공유 유분 내 이소 파라핀 대 노말 파라핀의 비는 반응물의 비의 증가에도 불구하고 전반적으로 비슷한 경향을 보였다. 이처럼 수첨 업그레이딩으로 생성된 중간 영역대 탄화수소의 이성질화 정도가 수소비와 무관하다는 것은 Calemma et al. 에 의해 수행된 연구결과와 일치한다. [14] 상기 연구그룹의 다른 연구결과에 따르면 수소대 HCs-R 비의 증가가 저비점을 가진 탄화수소의 증발을 일으켜 반응계 내 액상 대비 기상의 양을 증가시키미 알려져 있다. 반응물 액상의 양의 감소는 유효공간속도가 감소하는 효과를 일으켜 이성질화 반응을 촉진하며, 이는 앞서 말한 수소대 HCs-R비의 증가에 의한 이성질화 감소 효과와 상쇄된다. [21] 반응물의 비가 업그레이딩 반응에 영향을 미치는 운전조건임을 확인하였으며, 반응물의 비가 조절됨에 따라 원하는 탄소수 분포 범위의 수율을 조절할 수 있음을 보였다.

Fig. 9는 반응물의 공간속도에 따른 생성물의 조성 변화를 나타낸다. 수첨 업그레이딩 상의 공간속도가 반응물 전환에 의한 생성물 내 탄소수 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 전반적으로 공

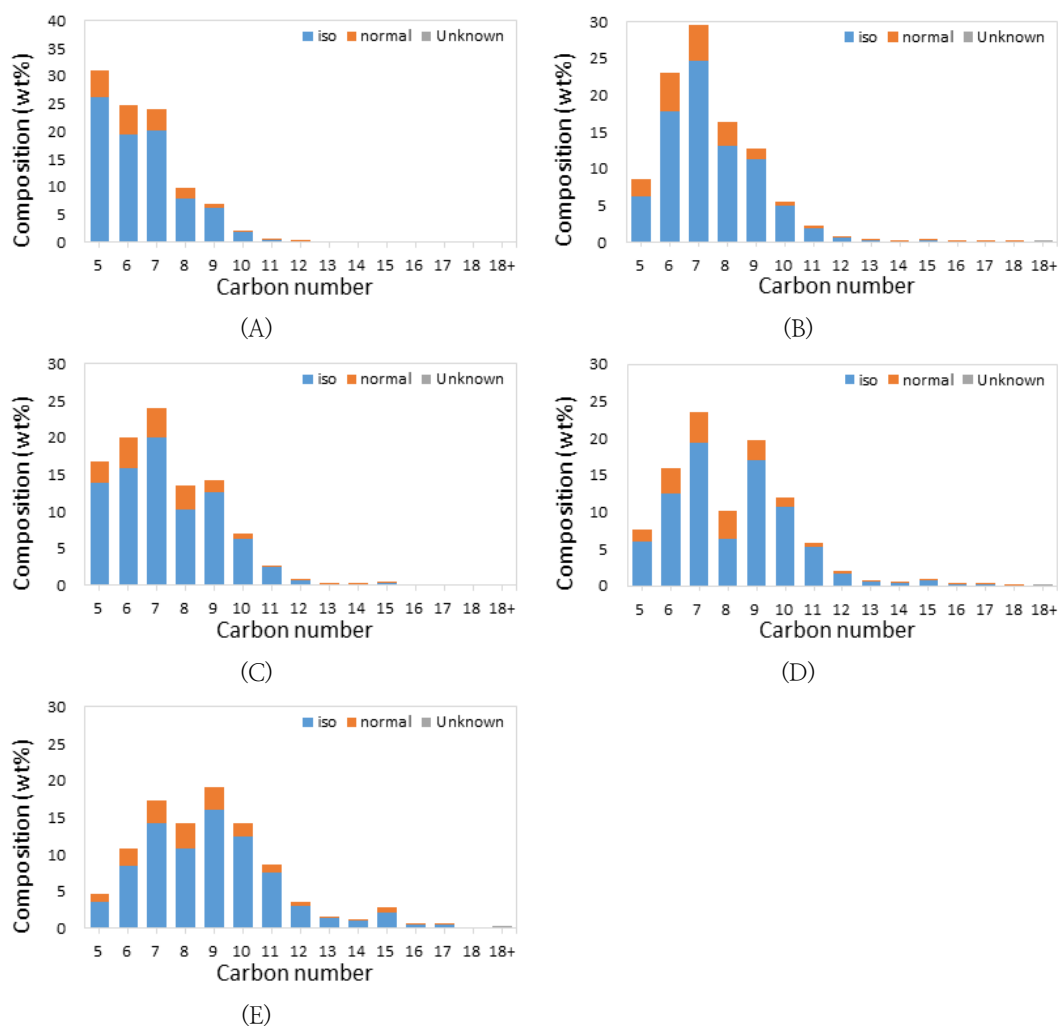


Fig. 7. Effect of $H_2/HCS-R$ ratio on carbon number distribution of $HCS-P$ after upgrading process of $HCS-R$ over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst ((A) 14 mol/mol (B) 20 mol/mol (C) 26 mol/mol (D) 32 mol/mol (E) 38 mol/mol ($T = 275\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 40\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ hr}^{-1}$)).

간속도가 상승할수록 반응물의 전환율은 낮아졌으며 크래킹 및 이성질화도 적게 발생하였다. 공간속도가 높을수록 체류시간이 짧아지므로 촉매 반응이 저하되는 것으로 해석할 수 있다. [22]

Fig. 10-(A)는 공간속도 변화 시 대비 $HCS-P$ 의 수율, 생성물 내 바이오항공유 유분 (C_8-C_{16}) 탄화수소의 질량분율, 증류 후 예상되는 $HCS-R$ 대비 바이오항공유 유분 (C_8-C_{16})의 수율을 나타낸다. 공간속도가 낮을 때 크래킹이 과하게 진행되므로 $HCS-P$ 의 수율 및 바이오항공유 유분이

낮게 나타나지만, 공간속도가 높아지면서 점차 상승함을 알 수 있다. 일정 공간속도 이상에서는 전환율이 내려가면서 수율은 계속 상승하지만 바이오항공유 유분에 해당하는 탄화수소의 양은 감소하였다. 해당 실험에서 예상 바이오항공유 수율이 가장 높은 공간속도는 2.5 hr^{-1} 이었다. Fig. 10-(B)는 $HCS-P$ 내 바이오항공유 유분 (C_8-C_{16}) 탄화수소의 iso/n-Paraffin 비를 공간속도 변화에 따라 나타내었다. 높은 공간속도일수록 이성질화 반응은 더디게 진행되어 $HCS-P$ 의 바이오항공유

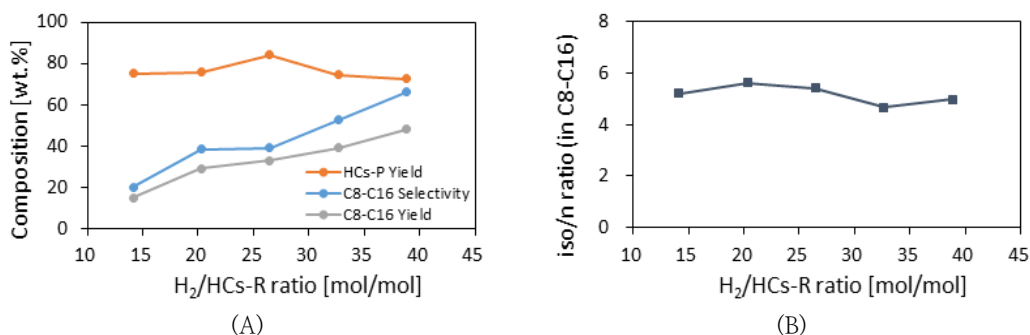


Fig. 8. Effect of H₂/HCS-R ratio on (A) HCS-P yield, C₈-C₁₆ selectivity, expected C₈-C₁₆ yield after distillation and (B) iso/n-Paraffin ratio in C₈-C₁₆ fraction after upgrading process of HCS-R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst (T = 275 °C, P = 40 bar, WHSV = 2 hr⁻¹).

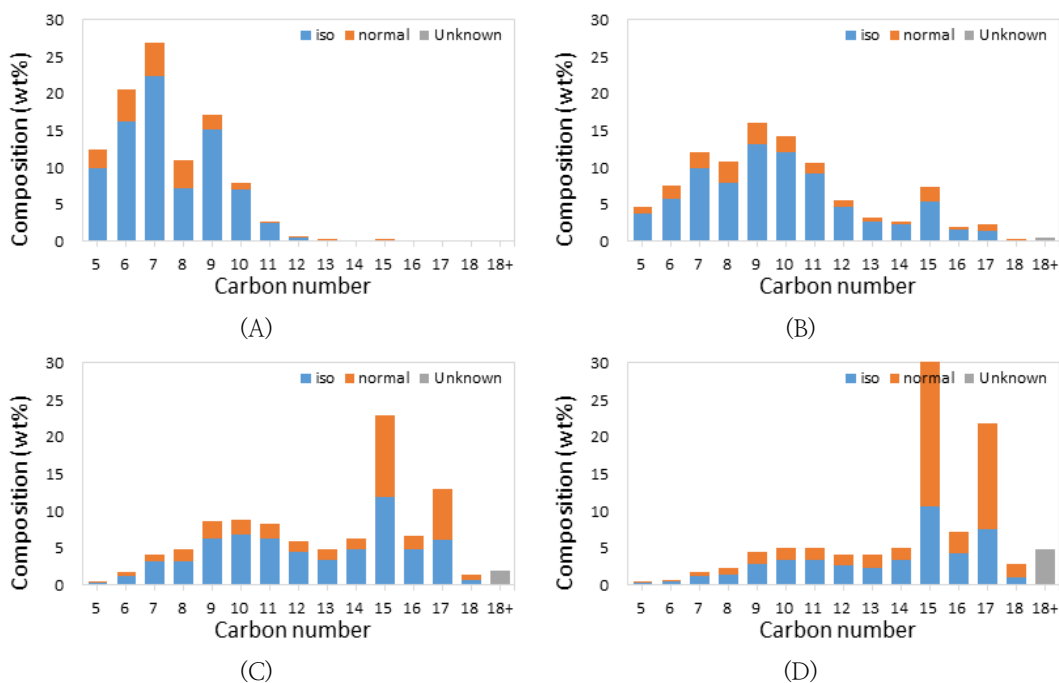


Fig. 9. Effect of weight hourly space velocity on carbon number distribution of HCS-P after upgrading process of HCS-R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst ((A) 1.5 hr⁻¹ (B) 2.0 hr⁻¹ (C) 2.5 hr⁻¹ (D) 3.0 hr⁻¹ (T = 275 °C, P = 40 bar, H₂/HCS-R ratio = 32 mol/mol).

유분 내 이소 파라핀 대 노말 파라핀의 비율은 점차 감소하였다.

상기 다른 운전조건에서 수행된 결과를 바탕으로 공간속도가 높은 조건에서도 온도, 압력, 반응물 비 등의 보상을 통해 크래킹 및 이성질화를

적정 수준으로 일으킬 수 있을 것으로 판단된다. 다만, 촉매의 열적 안정성 및 코크 생성 등을 고려하였을 때 반응 온도를 계속 높이는 것은 어려우므로 지속적인 공정을 위한 적정 공간 속도를 찾는 것이 중요하다. Bouchy et al. 에 따르면 일반

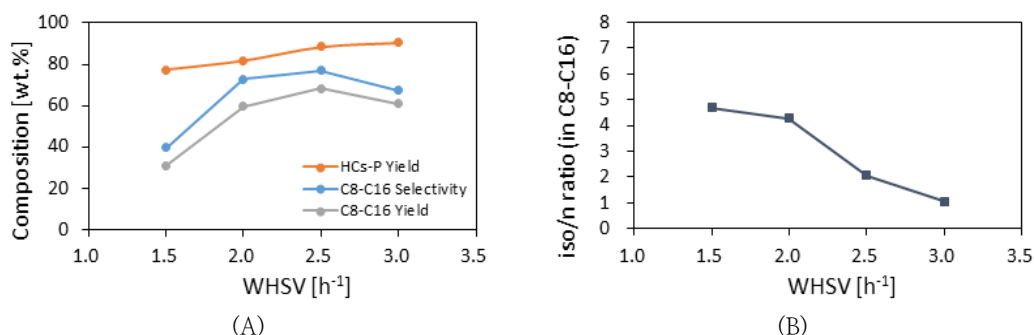


Fig. 10. Effect of weight hourly space velocity on (A) HCs_P Yield, C₈-C₁₆ selectivity, expected C₈-C₁₆ yield after distillation and (B) iso/n-Paraffin ratio in C₈-C₁₆ fraction after upgrading process of HCs_R over 0.5 wt.% Pt/Z catalyst (T = 275 °C, P = 40 bar, H₂/HCs_R ratio = 32 mol/mol).

적인 수첨 업그레이딩의 공간속도는 1-3 hr⁻¹ 이 내가 적합하다고 알려져 있으며 [23], Gutierrez et al. 은 유사한 이원기능 촉매를 수첨 업그레이딩에 이용하였을 때 4 hr⁻¹ 이상의 공간속도에서 심각한 촉매의 비활성화가 일어난다고 보고한 바 있다. [24] iso/n-Paraffin ratio 까지 포함하여 다면적으로 고려하였을 때 현재 온도 및 압력, 반응물 비 조건에서는 WHSV = 2 hr⁻¹ 이 가장 적합한 조건으로 여겨진다. 공간속도가 수첨 업그레이딩 반응에 영향을 미치는 운전조건임을 확인하였으며, 공간속도가 조절됨에 따라 원하는 탄소수 분포 범위의 수율을 조절할 수 있음을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 바이오매스 유래 노말 파라핀계 탄화수소로부터 흐름성이 높은 연료를 얻기 위해 벤치 규모 수첨 업그레이딩 반응기를 구축하였다. 반응온도, 반응압력, 반응물의 비, 공간 속도 등 운전 조건에 따른 생성물의 조성을 분석하여 운전 조건의 변화가 생성물에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 제어된 운전 조건 중 반응 온도의 상승은 크래킹 및 이성질화 반응을 촉진하였고, 반응 압력, 반응물 비, 공간속도의 상승은 크래킹 및 이성질화 반응을 저해하는 것으로 나타났다. 운전 조건에 따른 조성 및 수율 변화를 분석하여 반응특성을 해석하고, 생성물 중 목적 바이오항공유 유분 탄화수소의 양을 극대화하기 위해 적정

운전 조건의 탐색이 효과적임을 보였다. 본 연구 결과는 향후 증류를 통한 바이오항공유 제조에 있어 유용할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소(Agency for Defense Development) 의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. The International Air Transport Association, *IATA Sustainable Aviation Fuel Roadmap*, 1st Ed., pp.3-20, (2015).
2. G. Liu, B. Yan, G. Chen, "Technical review on jet fuel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 25, pp. 59-70, (2013).
3. W. Wang, L. Tao, "Bio-jet fuel conversion technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.53 pp. 801-822, (2016).
4. J. Kim, J. Park, E. Yim, K. Min, C. Park, J. Ha, "Bio-jet Fuel Production Technologies for GHG reduction in Aviation Sector", *Trans. of the Korean*

- Hydrogen and New Energy Society*, Vol 26, No. 6, pp. 609–628, (2015).
5. M. Ameen, M. Azizan, S. Yusup, A. Ramli, M. Yasir, “Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 80, pp. 1072–1088, (2017).
 6. International Renewable Energy Agency, *Biofuels for Aviation: Technology Brief*, pp. 5–7, (2017).
 7. M. Kim, J. Kim, M. Lee, S. Lee, M. Choi, “Maximizing Biojet Fuel Production from Triglyceride: Importance of the Hydrocracking Catalyst and Separate Deoxygenation/Hydrocracking Steps”, *ACS catalysis*, Vol. 7, pp. 6256–6267, (2017).
 8. H. Deldari, “Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 293, pp. 1–10, (2005).
 9. E. Corporan, T. Edwards, L. Shafer, M. J. Dewitt, C. Klingshim, S. Zabamick, Z. West, R. Striebich, J. Graham, J. Klein, “Chemical, Thermal Stability, Seal Swell, and Emissions Studies of Alternative Jet Fuels”, *Energy & Fuels*, Vol.25, pp. 955–966, (2011).
 10. H. Robota, J. Alger, L. Shafer, “Converting Algal Triglycerides to Diesel and HEFA Jet Fuel Fractions”, *Energy & Fuels*, Vol. 27, pp. 985–996, (2013).
 11. ASTM D-5442-93 Standard Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography, ASTM: West Conshohocken, PA, 2008.
 12. J. F. Denayer, G.V. Baron, W. S. Souverjins, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, “Hydrocracking of n-Alkane Mixtures on Pt/H-Y Zeolite: Chain Length Dependence of the Adsorption and the Kinetic Constants”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, No.8, pp. 3242–3247, (1997).
 13. J. Weitkamp, “The Influence of Chain Length in Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Alkanes”, *ACS Symposium Series: American Chemical Society*, (1975).
 14. H. V. Calemma, S. Corraera, C. Perego, P. Pollesel, L. Pellegrini, “Hydroconversion of Fischer-Tropsch waxes: Assessment of the operating conditions effect by factorial design experiments”, *Catalysis Today*, Vol. 106, pp. 282–287, (2005).
 15. J. Weitcamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens, “Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HSZM-5 zeolite”, *Applied Catalysis*, Vol. 8, Issue 1, pp. 123–141, (1983).
 16. R. Beecher, A. Voorhies Jr., “Hexane Isomerization over a Zeolite Catalyst”, *I&EC Product Research and Development*, Vol.8, Issue 4, pp. 366–371, (1969).
 17. P. Dufresne, P. H. Bigeard, A. Billon, “New developments in hydrocracking: low pressure high-conversion hydrocracking”, *Catalysis Today*, Vol.1, No.4, pp. 367–384, (1986).
 18. G. F. Froment, “Kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional γ -zeolite”, *Catalysis Today*, Vol.1, pp. 455–473, (1987).
 19. F. Rebeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, “Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum Zeolites I. Kinetic Study of the Reaction on Platinum/Y-Zeolite Catalysts: Influence of the Platinum Content”, *Journal of Catalysis*, Vol. 78, pp. 267–274, (1982).
 20. F. C. Price, A. J. Tulleners, C. P. Reeg, “Low pressure hydrocracking process with hydrofining of feed”, U.S Patent No. 3159658A, Los Angeles, Union Oil Co. of California, (1961).
 21. V. Calemma, S. Peratello, S. Pavoni, G. Clerici, C. Perego, “Hydroconversion of a mixture of long chain n-paraffins to middle distillate: effect of the operating parameters and product properties”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp.

- 307-312, (2001).
22. I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma, "Hydrocracking of long chain linear paraffins", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 154, pp. 295-301, (2009).
23. C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J. A. Martens, "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Vol. 64, No. 1, pp. 91-112, (2009).
24. A. Gutierrez, J. M. Arandes, P. Castano, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, "Effect of space velocity of Light Cycle Oil over a Pt-Pd/HY zeolite catalyst", *Fuel Processing Technology*, Vol 95, pp. 8-15, (2012).