Journal of Oil & Applied Science
Vol. 35, No. 3. September, 2018. 865~875
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2018.35.3.865

팜유(Plam Oil)의 탈산소 공정 중 운전 조건이 생성물의 조성에 미치는 영향

김성탁[1,*] · 장정희[1] · 안민회[1] · 곽연수[1] · 한기보[1,†] · 정병훈[2] · 한정식[2] · 김재곤[3,†]

[1]플랜트엔지니어링본부, 고등기술연구원, 대한민국
[2]제4기술연구본부, 국방과학연구소, 대한민국
[3]한국석유관리원 석유기술연구소

(2018년 8월 16일 접수: 2018년 9월 11일 수정: 2018년 9월 18일 채택)

Effects of reaction conditions on composition of the organic liquid product during the deoxygenation process of palm oil

Sungtak Kim[1,*] · Jeong Hee Jang[1] · Minhwei Ahn[1] · Yeonsu Kwak[1]
Gi Bo Han[1,†] · Byung Hun Jeong[2] · Jeong Sik Han[2] · Jae-Kon Kim[3,†]

[1]*Plant Engineering Division, Institute for Advanced Engineering (IAE), Republic of Korea*
[2]*Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Republic of Korea*
[3]*Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Republic of Korea*

(Received August 16, 2018; Revised September 11, 2018; Accepted September 18, 2018)

요 약 : 식물성 오일을 이용한 바이오 항공유의 제조공정에서 탈산소 반응의 적절한 운전조건 선정을 통한 생성물 물성 최적화는 최대의 바이오항공유 수율을 얻기 위해 필수적인 요소이다. 이에 따라 팜유의 탈산소화 반응이 1 wt.% Pt/Al_2O_3촉매가 장입된 내경이 1인치인 고정층 반응기에서 수행되었다. 업그레이딩 공정을 통하여 수송 연료로 활용될 수 있는 액체 생성물(organic liquid product)은 가스 크로마토그래피 방법으로 그 조성을 분석하였다. 피드 내의 팜유/수소 비율과 수소 압력은 탈카르복실레이션과 수첨탈산소 반응에 영향을 주어 생성물의 조성 변화를 초래하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 탈산소 생성물의 연속적 크래킹 반응이 촉진되어 C_5~C_{14}영역의 생성물 조성이 증가하였다. 본 연구의 결과는 팜유의 탈산소화 반응 특성의 이해 뿐 아니라 연속 공정인 수첨 업그레이딩 공정을 통한 바이오 항공유의 제조에 도움을 줄 수 있다.

주제어 : 바이오항공유, 팜유, 탈산소, Pt/Al_2O_3, 반응조건

Abstract : Selection of optimum reaction conditions during deoxygenation process of palm oil is essential factor to obtain the maximum yield of bio-jet fuel. In this context, the deoxygenation of

†Corresponding author
(E-mail: gbhan@iae.re.kr, jkkim@kpetro.or.kr)

palm oil was carried out in a fixed bed reactor with an internal diameter of 1 inch loaded with a 1 wt.% Pt/Al_2O_3 catalyst. The composition of the organic liquid product(OLP), which can be utilized as a transportation fuel through the upgrading process, was analyzed by a gas chromatography method. The palm oil/hydrogen ratio and hydrogen pressure in the feed affected the decarboxylation(DCB) and hydrodeoxygenation(HDO) reactions, resulting in a change in the composition of the OLP. As the reaction temperature increased, the continuous cracking reaction of the deoxygenation product was promoted and the product composition in the C_5~C_{14} region was increased. Thus, the results can help to understand the characteristics of deoxidation reaction of palm oil as well as the subsequent process, hydro-upgrading, to obtain the maximum yield of bio-jet fuel.

Keywords : Bio jet fuel, vegetable oil, Hydrodeoxygenation, reaction conditions, Pt/Al_2O_3

1. 서 론

지난 수십년 동안의 급격한 산업화 및 도시화로 인한 화석 연료 수요의 증가는 화석 연료의 고갈뿐 아니라 온실 가스 배출과 같은 환경 문제를 초래하였다. 특히, 산업 및 운송 부문에서의 연료 사용의 증가는 지구 온난화의 원인이 되는 온실 가스 배출량을 증가 시키는데 더 큰 기여를 하고있다.[1] 예컨대, 제트 연료의 경우, 국제 항공 운송 협회 (IATA)는 항공 분야의 연료 소비가 2030 년까지 매년 5 % 씩 증가 할 것으로 전망했다.[2] 따라서 지속 가능하고 환경 친화적인 대체 에너지 자원의 개발에 요구는 필연적이고, 꼭 달성해야만 하는 인류의 숙제이다. 이러한 맥락에서 바이오 매스로부터 수송 연료 (가솔린, 디젤 및 제트 연료)를 생산하는 공정은 석유 기반 연료를 지속 가능한 탄소원으로 대체할 수 있을 뿐 아니라 CO_2 배출량 또한 감소될 수 있다는 측면에서 최근까지 활발히 연구되고 있다.[3, 4] 특히, 바이오 자원의 활용에 관해 제안된 수많은 기술 중 팜유(palm oil)로부터 수송 연료를 제조하는 기술은 가장 실용화 및 사업화 가능성이 높은 기술로, 수년 동안 많은 연구가 수행되어 왔다.[5-7] 정제된 팜유의 수급은 다른 바이오 메스에 비해 용이하고 수송 연료의 제조를 위한 원료로서 추가적인 가공 없이 직접 사용가능하기 때문이다.[8, 9]

팜유를 구성하는 주요 물질은 팔미트산 (palmitic acid, 43 wt%) 과 올레산 (oleic acid, 42 wt.%)이 주 성분인 동물성 지방(fatty acid)이거나 트라이글리세라이드(triglyceride)이다.[10] 이러한 유질 원료의 바이오 연료로의 전환은 다단의 촉매 공정을 포함한 여러 단계의 화학 공정을 통하여 수행될 수 있다. 일 예로 식물성오일로부터 바이오 수송 연료를 성공적으로 생산 가능한 HEFA (hydroprocessed esters and fatty acids) 공정과 생산된 바이오 연료의 항공 연료로의 적용이 성공적으로 실증 되었다.[11-14] 수송 연료 제조를 위한 팜유의 전환 단계 중 첫 단계는 동물성 지방의 노말 파라핀(n-paraffins)으로 전환을 위한 수소 처리 (Hydrotreating)를 통한 탈산소 공정이며 두번째 단계는 이성질화 (isomerization)와 크래킹(hydrocracking) 반응을 통해 생산된 노말 파라핀의 C_8~C_{16} 영역의 탄화수소로 전환하는 업그레이딩 공정이다.[8, 15] 특히, 산소분자의 함량이 높은 탄화수소 연료는 동점도, 연료 안정성 등에서 내연기관 엔진의 연료로 쓰이기에 취약점이 있기 때문에 첫번째 전환 단계에서 가능한 최대의 탈산소화를 통한 탄화수소 연료가 제조되도록 하는 것이 중요하다.

식물성 오일의 탈산소 반응에는 Pt, Pd, Ni 과 같은 금속 계열이나 MoS_2 혹은 CoS_2와 같은 황화 금속 계열의 촉매가 사용된다.[16-22] 이러한 촉매들은 동물성 지방 분자들과 수소 분자들 간의 수소이온 활성화 및 수소화-탈수소화 단계를 촉진하여 최종적으로 노말 파라핀을, 부산물로 H_2O, CO_2, CO를 생성하게 하며, 사용되는 촉매 물질에 따라 특정 탈산소 반응 경로, 예를 들면 탈카르복실화(decarboxylation), 탈카르보닐화(decarbonylation), 수첨탈산소화 (hydrodeoxygenation)를 촉진하여 생성물의 조성과 바이오 연료의 물리화학적 특성이 달라진다.[15, 23]

이러한 탈산소 공정은 전형적으로 30 bar 이상의 높은 압력 및 300 ˚C 내지 450 ˚C 의 온도 영역에서 수행될 수 있다. 촉매 물질 뿐 아니라, 반응 온도, 압력, 공급되는 기체 등과 같은 탈산소 반응 조건 또한 반응 경로와 생성물의 특성을 결정 짓는 중요한 요소이다.[9, 24]

본 연구에서는 팜유의 탈산소 반응에서 Pt/Al_2O_3 촉매가 사용된 벤치 규모 고정층 튜브 반응기 시스템에서 공급되는 팜유/수소 비율, 반응압력, 반응온도, 공간속도와 같은 반응조건이 액체 생성물(Organic Liquid Product, OLP)의 조성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 탈산소 촉매의 제조

팜유로부터 탄화수소류 화합물 제조를 위하여 이용된 탈산소 반응용 촉매를 제조하는 과정은 다음과 같다. 알루미나 지지체에 활성물질인 백금(Pt)을 담지한 촉매로서 함침법으로 제조되었다. 5 mm 직경의 펠렛형 감마 알루미나(Strem Co.) 지지체 상에 약 1.0 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 알루미나 지지체와 500 ml에 8 g의 백금 전구체를 용해시킨 수용액을 투입한 후 3 h 동안 진공증발 과정을 수행하였다. 이 때 진공증발기의 플라스크에 가해진 온도는 45 ºC, 진공도는 (0.092 MPa) 정도였다. 진공증발 후 얻어진 생성물은 150 ºC에서 12 h 동안 건조과정을 다시 거친 후 400 ºC에서 약 4 h 동안 소성함으로써 촉매로 제조되었다.

2.2. 탈산소화 반응 시스템 및 생성물 분석

Fig. 1은 팜유의 탈산소화 반응 시스템의 도해와 피드의 흐름도이다. 액체 상태로 가열된 팜유는 펌프를 통하여 mass flow controller (Brooks 5850E) 로 유량이 조절된 수소 가스와 함께 예열기(preheater)로 주입된다. 예열기에서 300 ºC로 가열된 팜유 원료는 약 2 mm 직경으로 파쇄된 1 wt.% Pt/Al_2O_3 촉매 90 g 이 장입된 고정층 반응기(SUS 재질, 내경: 2.54 cm, 길이: 70 cm)로 이동하여 수첨 탈산소화 반응이 진행된다. 반응기 내부 온도는 촉매 층의 6 개 지점에서 실시간으로 확인되고 제어된다. 촉매 층을 지난 생성물은 응축기(condenser)에서 액체 생성물(organic liquid product) 와 배출 가스(effluent gas)로 분리되고, 액체 생성물의 조성은 수집되어 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector)가 장치된 가스 크로마토그래프(DS Science, iGC7200)로 분석되었다.

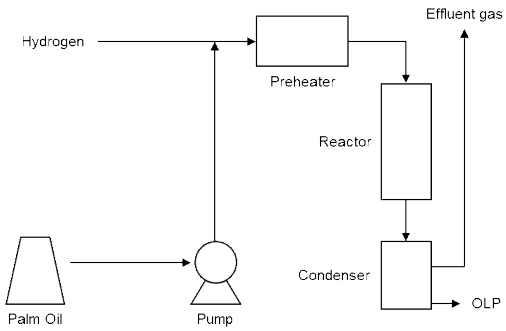

Fig. 1. Configuration and flow chart of the deoxygenation of palm oil (A) and a cross section of the 1 inch reactor tube.

3. 결과 및 고찰

팜유로부터 바이오 항공유 생성을 위한 중요한 단계인 탈산소 공정에서 반응 조건이 액체 생성물 (OLP)의 조성에 미치는 영향에 대해 조사하기 위하여 먼저 공급되는 팜유와 수소의 몰비율(H_2/P.O.)을 10 에서 40 으로 변화하여 이에 따른 액체 생성물의 조성 변화를 관찰하였다. 생성물의 탄소수를 토대로 계산된 각 구성물이 액체 생성물에서 차지하는 중량비와 light, medium, heavy 그룹으로 분류된 조성비 및 iso/n, 탈카르복실레이션화(decarboxylation, DCB)/수첨탈산소화(hydrodeoxygenation, HDO) 비율이 각각 Fig. 2 과 Table. 1에 나타내었다.

팜유/수소 비율이 증가할수록 낮은 탄소수(C_5~C_{14}) 영역에 해당하는 액체 생성물의 조성비는 11.5%에서 34.4% 까지 증가하였지만 중간(C_{15}~C_{18})과 높은(C_{18}^+) 탄소수 영역에 해당하는

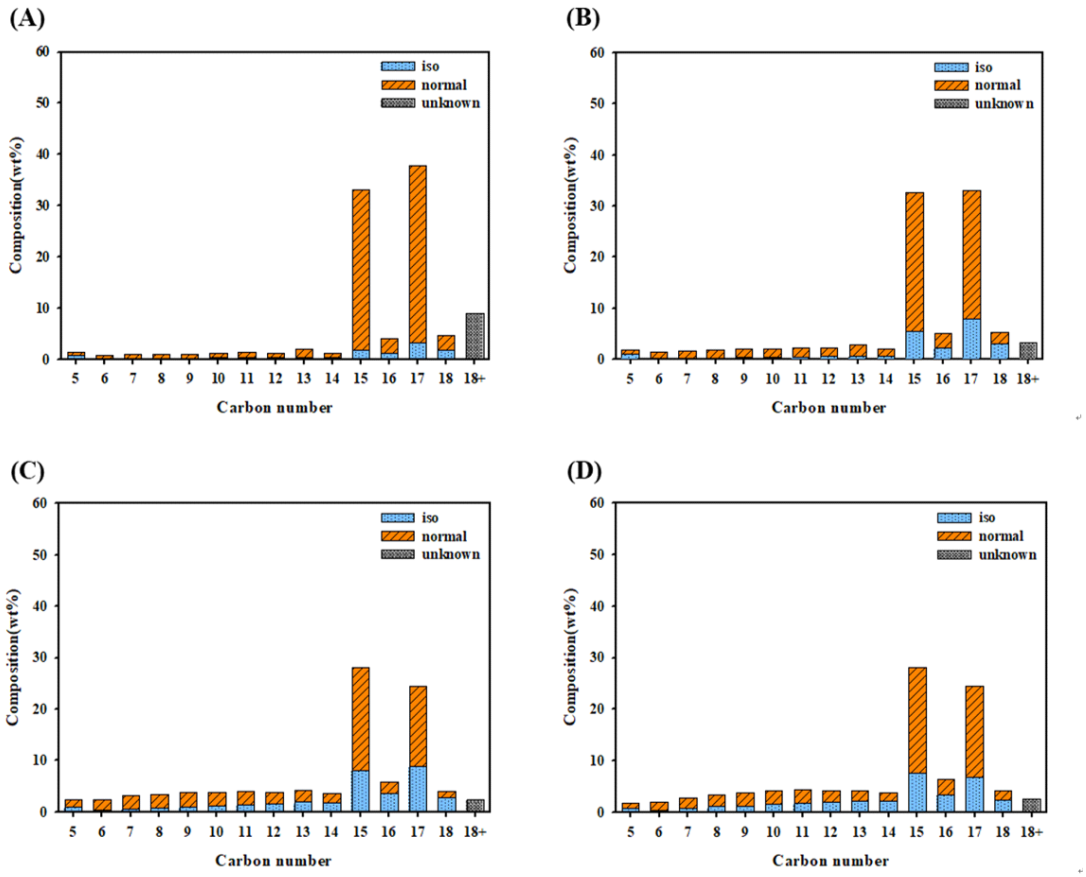

Fig. 2. Composition of the OLPs as carbon number obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalystat WHSV = $2h^{-1}$, T = 430 °C, P = 40 bar with varying H_2/P.O (mol/mol) . of (A) 10, (B) 20, (C) 30, and (D) 40.

Table 1. Fraction of light (C_5~C_{14}), medium (C_{15}~C_{18}), and heavy (C_{18}^+) and ratio of iso to normal paraffins and DCB to HDO products of the OLPs obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at WHSV = 2 h^{-1}, T = 430 °C, P = 40 bar with varying H_2/P.O (mol/mol) .of 10, 20, 30, and 40

H_2/P.O.	C_5~C_{14}[a]	C_{15}~C_{18}[b]	C_{18}^+	iso/n[c]	DCB/HDO[d]
10	11.5	79.6	8.9	0.20	8.26
20	20.6	76.1	3.3	0.44	6.41
30	35.1	62.5	2.4	0.74	5.25
40	34.4	63.0	2.6	0.70	4.97

[a]Fraction of C_5~C_{14} was calculated by sum of the fraction from C_5 to C_{14} production in the OLPs.
[b]Fraction of C_{15}~C_{18} was calculated by sum of the fraction from C_{15} to C_{18} production in the OLPs. A maximum error range of C_5~C_{14},, C_{15}~C_{18},, and C_{18}^+ is ±4%.
[ci]so/n ratio was calculated by sum of all iso-paraffins divided by sum of all normal-pararrins, and a error range of the features is ±0.02
[d]DCB/HDO was calculated by sum of C_{15} and C_{17} products divided by sum of C_{16} and C_{18} products in the OLPs, and a error ragne of the features is ±0.05

액체 생성물의 조성비는 각각 79.6%에서 63.0%, 8.9%에서 2.6%로 감소하였다. 액체 생성물 내의 iso/n 비율 또한 공급되는 팜유/수소 비율의 증가에 따라 증가하였지만 DCB/HDO 비율은 반대로 감소하였다. 이러한 생성물 조성의 변화는 팜유/수소비가 10에서 30으로 변할 때 두드러지게 확인되었으며 팜유/수소비가 30에서 40으로 변할 때에는 큰 차이를 보이지 않았다.

수소 공급의 차이에 따른 반응 경로의 변화는 이전의 논문에서도 확인된 바가 있다. 예컨대, Sotelo-Boyas et al.은 수소량의 증가에 따라 HDO 반응 생성물의 수율이 증가하는 현상을 보고하였고 다른 연구 그룹에서 유사한 결과를 보고하였으며,[25, 26] 이것은 본 연구의 결과와도 일치하는 결과이다.

본 연구에서 사용된 촉매 물질이 1 wt.% Pt/Al_2O_3임을 고려하면 팜유의 탈산소 반응은 Pt 금속의 활성점에서 진행되는 DCB 반응이 주된 반응 경로가 된다. 이 경우 팜유를 구성하고 있는 지방산의 탄소수보다 하나가 적은, 즉 C_{15} 혹은 C_{17} 등에 해당하는 탄화수소류 화합물이 주요 생성물이 된다.[27] 뿐만 아니라 지지체로 쓰인 알루미나 표면에 분포된 약산점에 의해 HDO 혹은 탈수 반응이 일부 진행될 수 있다.[27] 따라서 해당 반응의 경우 DCB 반응 생성물이 HDO 반응 생성물보다 월등한 결과를 보인다.

팜유의 탈산소 반응에서 공급되는 팜유와 수소의 몰비, 공간속도, 반응온도가 고정된 조건에서 반응압력을 30, 40, 50 bar로 변화시켰을 때 액체 생성물의 조성 변화를 조사하였다 (Fig. 3, Table 2). 반응 압력의 변화에도 액체 생성물에서 각 탄소수에 해당하는 생성물이 차지하는 중

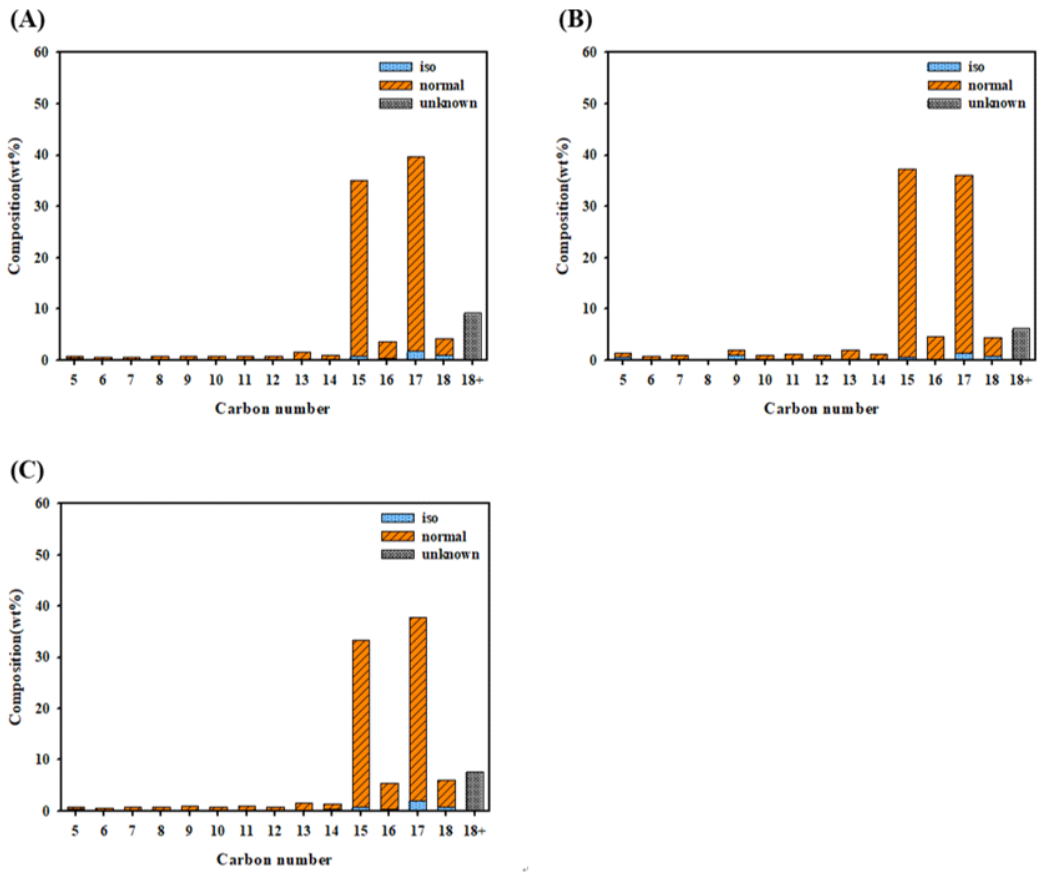

Fig. 3. Composition of the OLPs as carbon number obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O. (mol/mol) = 20, WHSV = 2 h^{-1}, T = 430 °C with varying pressure of (A) 30, (B) 40, and (C) 50.

Table 2. Fraction of light (C_5~C_{14}), medium (C_{15}~C_{18}), and heavy (C_{18}^+) and ratio of iso to normal paraffins and DCB to HDO products of the OLPs obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O. (mol/mol) = 20, WHSV = 2 h^{-1}, T = 430 °C with varying pressure of 30, 40, and 50.

Pressure (bar)	C_5~C_{14}[a]	C_{15}~C_{18}[b]	C_{18}^+	iso/n[c]	DCB/HDO[d]
30	8.1	82.7	9.3	0.09	9.54
40	11.4	82.4	6.1	0.08	8.16
50	9.7	82.6	7.7	0.09	6.21

[a]Fraction of C_5~C_{14} was calculated by sum of the fraction from C_5 to C_{14} production in the OLPs.
[b]Fraction of C_{15}~C_{18} was calculated by sum of the fraction from C_{15} to C_{18} production in the OLPs. A maximum error range of C_5~C_{14},, C_{15}~C_{18},, and C_{18}^+ is ±4%.
[c]iso/n ratio was calculated by sum of all iso-paraffins divided by sum of all normal-pararrins, and a error range of the features is ±0.02
[d]DCB/HDO was calculated by sum of C_{15} and C_{17} products divided by sum of C_{16} and C_{18} products in the OLPs, and a error ragne of the features is ±0.05

량비의 변화는 1 wt.% 미만이었으며 light, medium, heavy 로 분류하여도 각 영역이 차지하는 조성비의 변화는 3 wt.% 이내인 것으로 나타났다. 특히, 반응 중 이성질화의 정도는 반응압력에 직접적인 영향을 받지 않는 것으로 밝혀졌다. 그럼에도 불구하고 높은 압력에서 수첨탈산소 반응이 촉진되는 경향이 나타났다.

피드 내 팜유/수소 비와 마찬가지로 반응기 내의 수소 압력도 탈산소 반응 중 반응경로와 생성물 조성에 영향을 준다고 알려져 있다. DCB 촉매 물질로 알려진 Pd나 Pt와 같은 귀금속 계열 촉매를 사용한다고 하더라도 20 bar 이상의 수소 압력에서는 비록 작은 비율이지만 HDO 반응이 진행된다고 알려져 있다.[28] 따라서, 수소 압력을 60 bar 이상으로 유지한다면 DCB/HDO 비율은 더욱 증가할 것으로 판단된다.

팜유의 탈산소 반응에서 반응온도의 변화가 생성물의 조성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. Fig. 4 과 Table 3에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 C_{14} 이하의 모든 탄화수소 생성은 점차 증가하였고 C_{15} ~ C_{18} 영역의 탄화수소 화합물 생성은 감소하였다. 이러한 경향과는 다르게 C_{18}^+ 영역의 탄화수소 생성물과 DCB/HDO 비율은 반응온도 430 °C 에서 최대값을 보이다가 반응온도 440 °C부터 감소하는 추세를 보였다.

반응온도가 높아질수록 열적 효과에 의한 크래킹 반응이 활성화된다. 그러므로 medium 영역의 탈산소 생성물 중 상당량은 탈산소 후 연속적인 β-scission 에 의한 크래킹 반응으로 light 영역의 탄화수소 생성물로 전환되었을 가능성이 높다. 뿐만 아니라, 반응 온도가 높아짐에 따라 크래킹 반응 중 생성된 light 영역의 탄화수소 중간체가 탈산소 반응 중의 중간체와 결합하는 올리고머화 반응으로도 진행하여 C_{18}^+탄화수소 생성의 증가를 초래하였을 가능성이 있다. 하지만 반응온도 440 °C 이상에서는 크래킹 반응과 이성질화 반응이 우세하여 C_{18}^+ 탄화수소의 생성이 감소되었고 iso/n 비율이 급격히 증가하였을 것으로 판단된다.

마지막으로 피드 내의 팜유와 수소 몰비, 반응압력, 반응온도를 고정한 조건에서 공간속도를 1에서 3까지 증가하였을 경우 액체 생성물 조성 변화를 조사하였다 (Fig. 5, Table 4). 공간 속도가 증가함에 따라 액체 생성물 내 C_5~C_{14} 영역의 탄화수소 생성물의 조성비, iso/n, DCB/HDO 는 점차 증가하였고, 액체 생성물 내의 C_{15}~C_{18} 과 C_{18}^+ 탄화수소 생성물의 조성비는 감소하는 추세를 보였다.

팜유의 조성을 고려하면 light 영역의 탄화수소류 화합물 생성의 증가는 추가적인 크래킹 반응에 의한 결과라 해석될 수 밖에 없다. 공간 속도의 증가는 촉매 활성점과의 접촉시간을 오히려 짧게 하기 때문에 반응 속도론 적인 측면에서는 크래킹 반응이 저해되어야 한다. 공간속도의 증가에 따른 크래킹 반응의 증가 원인은 반응물의 몰

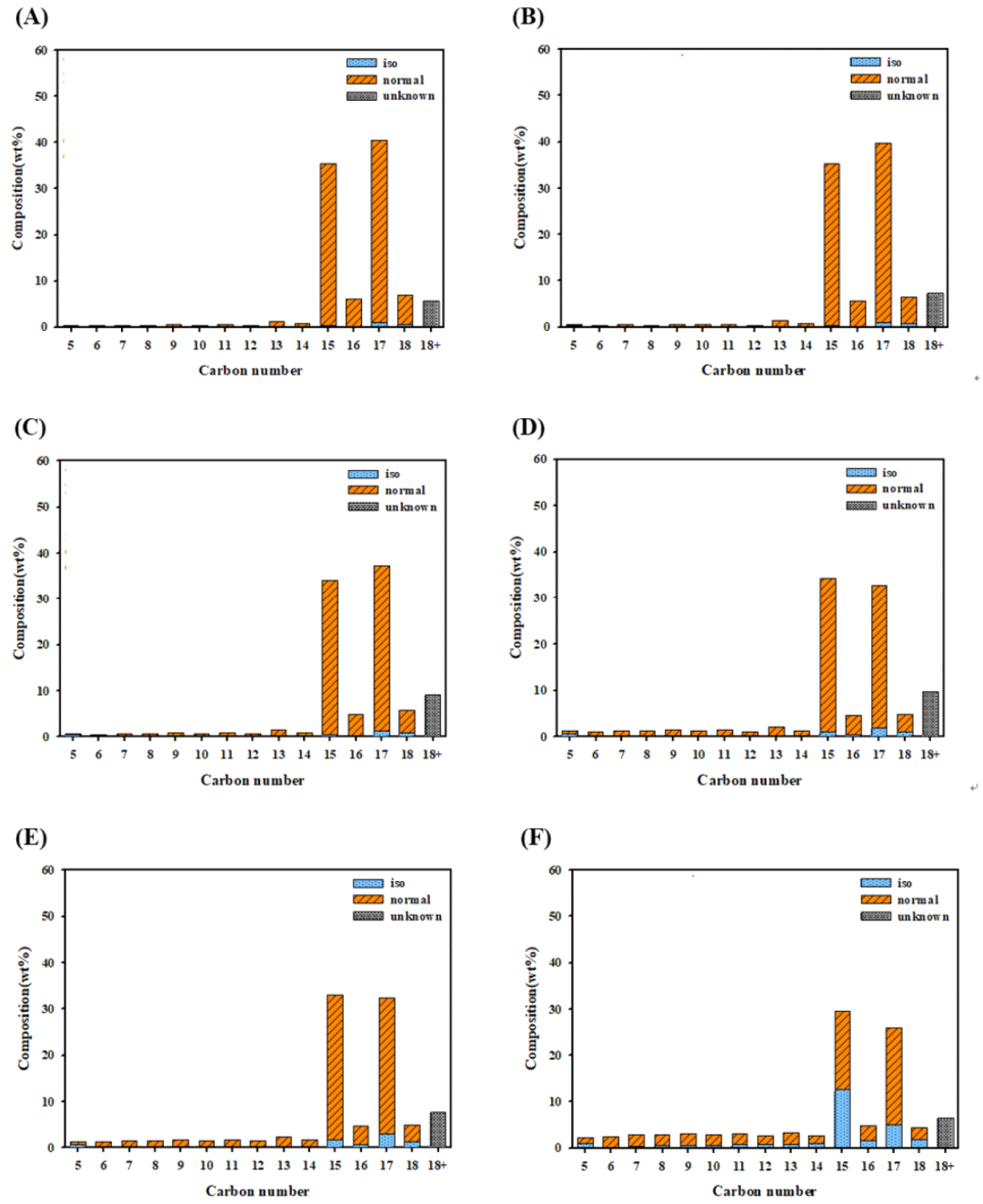

Fig. 4. Composition of the OLPs as carbon number obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O.=20 (mol/mol), P = 40 bar, WHSV = 2 h^{-1} with varying temperature of (A) 390 °C, (B) 400 °C, (C) 410 °C, (D) 430 °C, (E) 440 °C, and (F) 450 °C.

Table 3. Fraction of light (C_5~C_{14}), medium (C_{15}~C_{18}), and heavy (C_{18}^+) and ratio of iso to normal paraffins and DCB to HDO products of the OLPs obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O.=20 (mol/mol), P = 40 bar, WHSV = 2 h^{-1} with varying temperature of (A) 390 °C, (B) 400 °C, (C) 410 °C, (D) 430 °C, (E) 440 °C, and (F) 450 °C

Temperature (°C)	C_5~C_{14}[a]	C_{15}~C_{18}[b]	C_{18}^+	iso/n[c]	DCB/HDO[d]
390	5.3	89.0	5.7	0.04	5.77
400	5.7	86.9	7.3	0.05	6.19
420	8.6	82.3	9.2	0.07	6.59
430	13.5	76.7	9.7	0.10	7.02
440	16.8	75.0	7.8	0.17	6.85
450	28.0	64.4	6.5	0.63	6.16

[a]Fraction of C_5~C_{14} was calculated by sum of the fraction from C_5 to C_{14} production in the OLPs.
[b]Fraction of C_{15}~C_{18} was calculated by sum of the fraction from C_{15} to C_{18} production in the OLPs.
A maximum error range of C_5~C_{14},, C_{15}~C_{18},, and C_{18}^+ is ±4%.
[ci]so/n ratio was calculated by sum of all iso-paraffins divided by sum of all normal-pararrins, and a error range of the features is ±0.02
[d]DCB/HDO was calculated by sum of C_{15} and C_{17} products divided by sum of C_{16} and C_{18} products in the OLPs, and a error ragne of the features is ±0.05

Table 4. Fraction of light (C_5~C_{14}), medium (C_{15}~C_{18}), and heavy (C_{18}^+) and ratio of iso to normal paraffins and DCB to HDO products of the OLPs obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O. (mol/mol) = 20, P = 40 bar, T = 430 °C with varying WHSV of (A) 1 h^{-1}, (B) 2 h^{-1}, and (C) 3 h^{-1}

WHSV (h^{-1})	C_5~C_{14}[a]	C_{15}~C_{18}[b]	C_{18}^+	iso/n[c]	DCB/HDO[d]
1	9.9	79.2	10.9	0.14	5.95
2	16.4	71.1	10.5	0.18	6.59
3	21.1	67.5	7.3	0.24	6.61

[a]Fraction of C_5~C_{14} was calculated by sum of the fraction from C_5 to C_{14} production in the OLPs.
[b]Fraction of C_{15}~C_{18} was calculated by sum of the fraction from C_{15} to C_{18} production in the OLPs.
A maximum error range of C_5~C_{14},, C_{15}~C_{18},, and C_{18}^+ is ±4%.
[ci]so/n ratio was calculated by sum of all iso-paraffins divided by sum of all normal-pararrins, and a error range of the features is ±0.02
[d]DCB/HDO was calculated by sum of C_{15} and C_{17} products divided by sum of C_{16} and C_{18} products in the OLPs, and a error ragne of the features is ±0.05

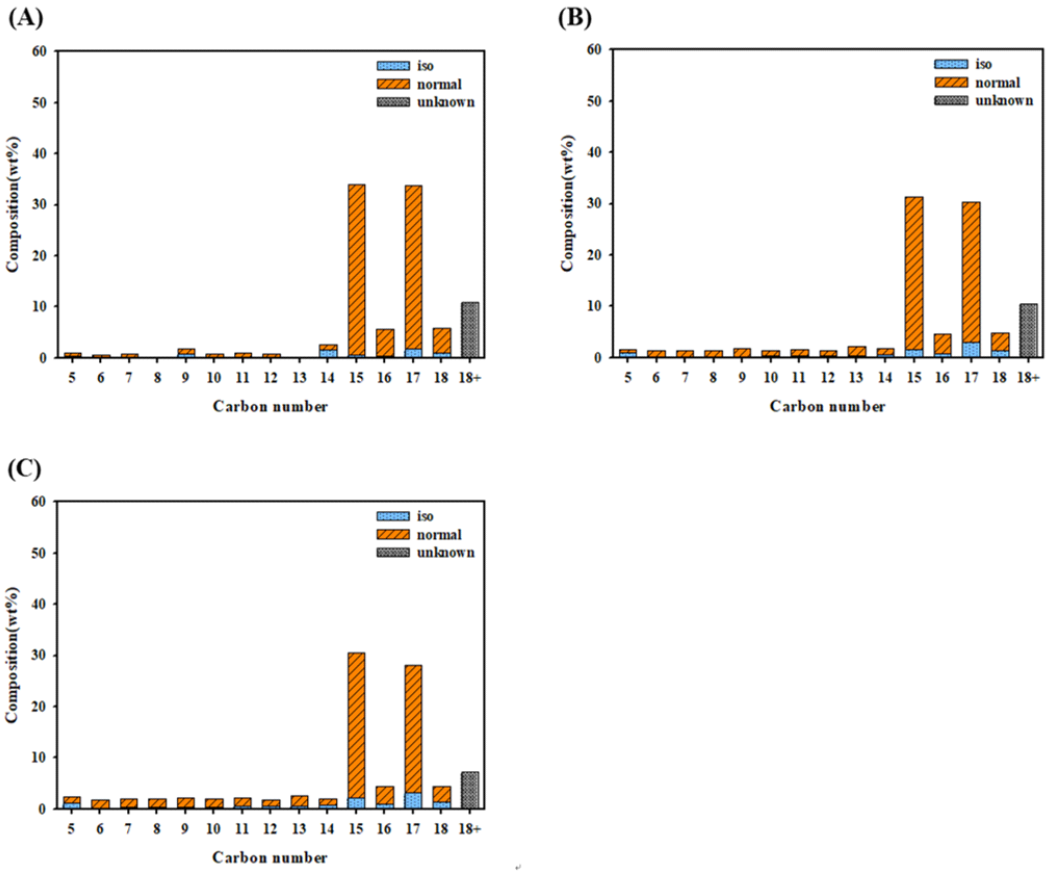

Fig. 5. Composition of the OLPs as carbon number obtained from the hydrotreating process over the 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst at H_2/P.O. = 20 (mol/mol), P = 40 bar, T = 430°C with varying WHSV of (A) 1 h^{-1}, (B) 2 h^{-1}, and (C) 3 h^{-1}.

수 증가에 따른 반응기 내 촉매층에서의 반응열 증가에 따른 결과라 해석되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 팜유로부터 바이오 연료의 생산을 위한 공정 중 첫 번째 화학적 전환 단계인 탈산소 반응에서 제어 가능한 공정 변수인 피드 내의 수소와 팜유의 몰비, 반응압력, 반응온도, 공간속도의 변화가 액체 생성물의 변화에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 제어된 운전 조건 내에서 팜유와 수소의 몰비가 10에서 30으로 변화하였을 때 C_5~C_{14}, C_{15}~C_{18}, C_{18}^+, iso/n, DCB/HDO 값의 급격한 변화가 관찰되었다. 반응 압력 변화에 의한 생성물의 조성 및 이성질화 변화는 최대 3 % 이내로 작았으나 40 bar 이상의 압력에서는 수첨탈산소 반응이 촉진되는 경향을 관찰할 수 있었다. 반응 온도의 제어 시 430 °C 이하에서는 크래킹 후 연속되는 올리고머화 반응에 의하여 C_{18}^+ 탄화수소 생성이 유도되었지만 그 이상의 온도에서는 2차적인 크래킹 반응이 유도되어 light 영역(C_5~C_{14})의 탄화수소의 생성이 촉진되었다. 공간속도의 증가 또한 light 영역의 탄화수소 생성이 촉진되었으며, 이는 반응 온도 증가와 마찬가지로 2차 크래킹 반응의 결과라 판단된다. 종합하면, 피드 내 수소와 팜유의 몰비 30, 반응압력 40 bar, 반응온도 400 °C ~ 420 °C,

공간속도 2 이하인 조건에서 C_{15}~C_{18} 조성비와 이성질화가 최대값을 보이고 C_5~C_{14} 와 C_{18}^+ 최소값을 보였다.

감사의 글

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

References

1. H. Nojoumi, I. Dincer, G. F. Naterer, "Greenhouse gas emissions assessment of hydrogen and kerosene-fueled aircraft propulsion", *Int J Hydrogen Energy.*, Vol.34, No.3, pp. 1363-1369, (2009).
2. F. Rosillo-Calle, S. Teelucksingh, D. Thran, M. Seiffert, "IEA Boienergy", pp. (2012).
3. A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. F. Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science*, Vol.311, No.5760, pp. 484-489, (2006).
4. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", *Chem. Rev.*, Vol.106, No.9, pp. 4044-4098, (2006).
5. G. W. Huber, A. Corma, "Synergies between Bio- and Oil Refineries for theProduction of Fuels from Biomass", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.46, pp. 7184-7201, (2007).
6. H. Zhang, H. Lin, W. Wang, Y. Zheng, P. Hu, "Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect", *Appl. Catal. B*, Vol.150-151, pp. 238-248, (2014).
7. H. Wang, H. Lin, P. Feng, X. Han, Y. Zheng, "Integration of catalytic cracking and hydrotreating technology for triglyceride deoxygenation", *Catal. Today*, pp. in press, (2017).
8. X. Wu, P. Jiang, F. Jin, J. Liu, Y. Zhang, L. Zhu, T. Xia, K. Shao, T. Wang, Q. Li, "Production of jet fuel range biofuels by catalytic transformation of triglycerides based oils", *Fuel*, Vol.188, pp. 205-211, (2017).
9. L. Hermida, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, "Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.42, pp. 1223-1233, (2015).
10. M. Y. Kim, J.-K. Kim, M.-E. Lee, S. Lee, M. Choi, "Maximizing Biojet Fuel Production from Triglyceride: Importance of the Hydrocracking Catalyst and Separate Deoxygenation/Hydrocracking Steps", *ACS Catal.*, Vol.7, pp. 6256-6267, (2017).
11. T. Cattermole, "Gulfstream G450 crosses the Atlantic on 50/50 biofuel-jetfuel blend, NEW ATLAS, http://newatlas.com/honeywell-gulstream-g450-transatlantic-biofuel/18998/", pp.(accessedApr17,2017).
12. D. Chiaramonti, M. Prussi, M. Buffi, D. Tacconi, "Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels", *Appl. Eergy.*, Vol.136, pp. 767-774, (2014).
13. A. Ray, PROCESSES FOR PRODUCING FUELS FROM A RENEWABLE FEED, US9,822,314B2, UOP LLC, US, 2017.
14. R. Mawhood, E. Gazis, S. de Jong, R. Hoefnagels, R. Slade, "Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects", *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, Vol.10, pp. 462-484, (2016).
15. R. W. Gosselink, S. A. W. Hollak, S.-W. Chang, J. v. Haveren, K. P. d. Jong, J. H. Bitter, D. S. v. Es, "Reaction Pathways for

the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds", *ChemSus Chem*, Vol.6, pp. 1576-1594, (2013).
16. B. Veriansyah, J. Y. Han, S. K. Kim, S.-A. Hong, Y. J. Kim, J. S. Lim, Y.-W. Shu, S.-G. Oh, J. Kim, "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts", *Fuel*, Vol.94, pp. 578-585, (2012).
17. J. G. Immer, M. J. Kelly, H. H. Lamb, "Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids", *Appl. Catal. A*, Vol.375, pp. 134-139, (2010).
18. R. Raut, V. V. Banakar, S. Darbha, "Catalytic decarboxylation of non-edible oils over three-dimensional, mesoporous silica-supported Pd", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol.417, pp. 126-134, (2016).
19. B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, J. A. Lercher, "Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.51, pp. 2072-2075, (2012).
20. O. I. Senol, T.-R. Viljava, A. O. I. Krause, "Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/g-Al_2O_3 and CoMo/g-Al_2O_3 catalysts", *Catal. Today*, Vol.100, pp. 331-335, (2005).
21. T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A. E. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb, M. Crocker, "Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts", *Chem. Eng. J.*, Vol.189-190, pp. 346-355, (2012).
22. J. Horácek, D. Kubicka, "Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: The role of reaction conditions and additives", *Fuel*, Vol.198, pp. 49-57, (2016).
23. B. P. Pattanaik, R. D. Misra, "Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.73, pp. 545-557, (2017).
24. A. Vita, L. Pino, F. Cipitì, M. Laganà, V. Recupero, "Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO2 catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content", *Fuel Processing Technology*, Vol.127, pp. 47-58, (2014).
25. R. Sotelo-Boyas, Y. Liu, T. Minowa, "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al_2O_3Catalysts",*Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.50, pp. 2791-2799, (2011).
26. E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, "Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol.87, pp. 1041-1050, (2012).
27. A. S. Berenblyum, T. A. Podoplelova, R. S. Shamsiev, E. A. Katsman, V. Y. Danyushevsky, "On the Mechanism of Catalytic Conversion of Fatty Acids into Hydrocarbons in the Presence of Palladium Catalysts on Alumina", *Pet. Chem.*, Vol.51, pp. 336-341, (2011).
28. P. Maki-Arvela, B. Rozmyslowicz, S. Lestari, O. Simakova, K. Eranen, T. Salmi, D. Y. Murzin, "Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon", *Energy & Fuels*, Vol.25, No.7, pp. 2815-2825, (2011).