

n-Octadecane 으로부터 항공유 제조를 위한 Pt-Mg/mesoporous aluminosilicate 촉매 연구

정은아 · 김철웅* · 전종기†

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

*한국화학연구원 CCP융합연구단

34114 대전광역시 유성구 가정로 141

(2016년 5월 8일 접수, 2016년 8월 3일 수정본 접수, 2016년 8월 3일 채택)

A Study of Pt-Mg/Mesoporous Aluminosilicate Catalysts for Synthesis of Jet-fuel from n-Octadecane

Euna Jung, Chul-Ung Kim* and Jong-Ki Jeon†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea

*Center for Convergent Chemical Process, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

(Received 8 May 2016; Received in revised form 3 August 2016; accepted 3 August 2016)

요 약

Y 제올라이트로부터 합성한 메조 포러스 물질을 지지체로 사용한 백금 촉매를 n-octadecane의 수첨업그레이딩 반응을 통한 항공유 제조에 적용 하였다. Y 제올라이트를 골격 구성물질로 사용하여 메조 포러스 알루미노실리케이트(MMZ_{HY})를 합성 하였다. Pt/MMZ_{HY} 촉매상에서 Mg 첨가가 n-octadecane의 수첨업그레이딩 반응에 미치는 영향을 고찰 하였다. 촉매의 특성은 X 선 회절, 질소 흡착, 승온환원, 암모니아승온탈착 및 흡착 피리딘 적외선 분광법으로 수행 하였다. 본 연구에서 Mg가 2 wt% 첨가된 Pt/MMZ_{HY} 촉매가 가장 높은 항공유 수율을 보였는데, 이는 Mg의 첨가에 의해 Pt금속의 분산도와 환원도가 증가할 뿐만 아니라, 산점의 양과 세기가 증가하기 때문이다. 또한 PtMg/MMZ_{HY} 촉매 상에서 이소 파라핀에 대한 선택도가 80 % 이상임을 확인하였다.

Abstract – Platinum catalysts supported on the mesoporous material synthesized from Y zeolite were applied to synthesis of jet-fuel through n-octadecane hydrougrading. The mesoporous aluminosilicate, MMZ_{HY} was synthesized using Y zeolite as its framework source. The effect of the addition of Mg to Pt/MMZ_{HY} catalyst for n-octadecane hydrougrading was investigated. Catalyst characterization was performed with X-ray diffraction, N₂ adsorption, temperature-programmed reduction in hydrogen flow, temperature-programmed desorption of ammonia, and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine. The high yield of jet-fuel over the PtMg(2.0)/MMZ_{HY} can be attributed not only to the higher dispersion of Pt metal and higher reducibility, but also the higher amount of acid sites and higher strength of acid sites. The selectivity to iso-paraffin in the jet-fuel fraction could be reached above 80% over the optimized PtMg/MMZ_{HY} catalyst.

Key words: n-Octadecane hydrougrading, Jet-fuel, Platinum, Magnesium, Mesoporous aluminosilicate

1. 서 론

최근 지구온난화로 인하여 교통수단의 연료로 사용하고 있는 화석연료가 문제로 대두되고 있다. 특히, 교통수단 중에서도 항공기는 국가 간의 이동하는 주요 수단으로써, 화석연료는 EU에 의해 온실가스 배출가스 규제에 엄격한 제한을 받고 있는 현실이다. EU의 배

출규제에 따르면 항공 산업은 수십억 달러의 탄소 배출권(Carbon credit) 구매에 직면해 있다[1]. 따라서 지구온난화 문제 및 온실가스 배출 저감에 대응하기 위해서는 국외뿐만 아니라 국내에서도 항공유에 관한 연구에 지속적인 관심이 요구된다[2,3].

또한 자원의 한정과 지구온난화 문제에 직면한 항공유를 바이오매스 유래 청정연료로 대체하기 위한 연구개발이 전 세계적으로 진행 중이다[4]. 미국의 경우, 2011년 초에 석유계/바이오항공유의 비율이 50:50인 혼합형 연료 사용에 성공을 거두었으며, 2016년에 미국 국내 공군기의 50%에 해당하는 연료를 청정연료로 유래한 대체 연료를 사용하겠다는 목표를 제시하였다. 따라서 화석연료를 사용하는 항공기의 연료를 바이오매스로부터 유래한 청정연료로 대체하

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.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.

기 위한 공정 개발이 필요하다.

바이오항공유는 대표적인 석유대체자원 중에 하나인 비식용 바이오매스로부터 생산할 수 있으며, 비식용 바이오매스 자원으로는 팜, 자트로파, 카멜라유 등의 비식용 유지작물 및 다크오일(dark oil) 등을 들 수 있다[5]. 바이오매스로부터 제조한 합성유에는 $C_8 \sim C_{24}$ 범위의 탄화수소로 구성되어 있으며, 대부분 선형 알칸이기 때문에 저온 유동성이 떨어져서 항공유로 사용할 수 없다[6,7]. 따라서 바이오매스로부터 제조한 합성유를 항공유로 사용하기 위해서는 항공유 범위($C_8 \sim C_{16}$)의 유분으로 전환하면서 동시에 선형 알칸을 저온 유동성이 우수한 분지형 알칸(branched alkane)으로 전환해야 한다. 즉 바이오매스로부터 제조한 합성유를 항공유로 전환시키기 위해서는 분해반응과 이성화반응이 필요하다.

긴 사슬을 갖는 n-파라핀을 분해반응과 이성화반응을 통해서 유동점이 낮은 항공유로 전환하기 위한 공정은 수첨업그레이딩(hydrougrading) 공정이며, 정유산업에서 수첨업그레이딩 반응용 촉매에 관한 연구가 최근 많이 이루어지고 있다[8,9]. 그러나 문헌에 보고된 수첨업그레이딩 반응의 원료로 대부분 C_{16} 이하의 유분을 사용하였으며, 바이오매스로부터 제조한 합성유의 주성분인 C_{18} 유분(n-octadecane)의 수첨업그레이딩 반응용 촉매에 관한 연구 결과는 많지 않다.

분해반응과 이성화반응이 동시에 일어나는 수첨업그레이딩 반응의 iso-파라핀의 선택도는 주로 금속과 산 기능의 균형에 의존한다. 이는 금속 활성점에서는 수소화/탈수소화 반응이 일어나며, 산점에서는 골격 이성화 반응이 일어난다[10]. 수첨업그레이딩 반응에서 수소화/탈수소화 반응에는 백금과 팔라듐 등의 귀금속을 담지한 촉매가 Ni, Mo, Co 및 W와 같은 전이금속을 담지한 촉매보다 높은 활성을 보인다[11-16]. 탄소-탄소 결합의 분해 반응인 집축분해 공정 및 골격 이성화 공정에는 제올라이트 촉매를 주로 사용한다[9,17-25]. 본 저자들은 HY 제올라이트에 백금과 마그네슘이 담지된 촉매가 n-octadecane의 수첨업그레이딩 반응에 효과적임을 보고한 바 있다[26]. 그러나 제올라이트와 같은 미세기공 물질은 기공 크기가 매우 작아 촉매의 비활성화가 일어날 가능성이 높다. 이를 보완하기 위하여 메조기공 물질을 지지체로 사용하는 것을 고려할 수 있다. 그러나 메조기공 실리카는 산점의 세기가 약하기 때문에 강한 세기의 산점을 필요로 하는 분야에서는 사용하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 제올라이트 골격 구조를 갖는 메조기공 물질이 2000년대부터 연구되었다[27]. 제올라이트 골격 구조를 갖는 메조기공 물질은 다양한 방법으로 제조가 가능하며, 그 중 하나는 제올라이트를 소스로 사용하여 top-down 및 bottom-up 방식을 사용해서 규칙적인 메조 기공 구조를 보이는 메조-미세 기공을 동시에 지닌 알루미노실리케이트 물질을 제조하는 방법이다[27].

본 연구의 목적은 바이오매스로부터 제조된 합성유로부터 항공유를 제조하기 위한 수첨업그레이딩용 촉매로서 메조-미세 기공을 동시에 지닌 알루미노실리케이트 물질에 백금과 마그네슘이 담지된 촉매의 성능을 고찰하는 것이다. 바이오매스로부터 제조된 합성유의 주성분인 n-octadecane을 수첨업그레이딩 반응의 모델 반응물로 사용하였다. 촉매의 지지체로는 상업용 HY 촉매를 알칼리 용액에 용해하여 알루미노실리케이트의 소스로 사용하고, 여기에 주형물질을 첨가하여 제조한 메조기공 물질을 사용하였다. 이 지지체에 백금과 마그네슘을 담지하여 촉매로 사용하였다. 촉매의 특성은 BET, XRD, H_2 -TPR, NH_3 -TPD 및 Pyridine-FTIR 등을 사용하여 분석하

였으며, 고정층 촉매반응기에서 n-octadecane을 수첨업그레이딩 반응을 수행하고, n-octadecane 전환율, 항공유 및 이성질체 수율 등에 미치는 촉매의 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 촉매 제조

메조기공 알루미노실리케이트 물질을 제조하기 위한 원료 물질로 Si/Al₂ 몰 비가 60인 HY 제올라이트(Zeolyst, CBV 760)를 구입하여 사용하였다. 메조기공 알루미노실리케이트 물질을 제조하는 과정은 다음과 같다. NaOH 22.5 g과 증류수 76.5 g을 혼합한 NaOH 수용액에 HY 제올라이트 33.8 g을 첨가하여 제올라이트 수용액을 제조하였다. Hexagonal 구조의 메조기공 물질로 합성하기 위해 hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)를 주형물질로 사용하였다. CTAB 수용액은 증류수 1050 g에 CTAB 69 g을 용해하여 제조하였다. CTAB 수용액에 제올라이트 수용액을 첨가하고 24 시간 동안 격렬하게 교반시켰다. 50 wt% 초산을 사용하여 혼합물을 pH 10으로 조절하고, 12시간 동안 100 °C의 오븐에서 건조하였다. pH 조절과 건조과정은 3회 반복하였다. 그 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척과 건조과정을 거쳤다. 남아 있는 불순물과 수분을 제거하기 위하여 550 °C에서 3 시간 동안 소성과정을 진행하였다. 이렇게 HY 제올라이트를 원료로 사용하여 제조한 메조기공 알루미노실리케이트 물질은 ‘mesoporous material from zeolitic framework’이라는 의미를 지닌 ‘MMZ_{HY}’로 명명하였다.

백금 전구체는 Sigma-Aldrich에서 구입한 H_2PtCl_6 용액을 이용하였다. H_2PtCl_6 수용액을 사용하여 incipient wetness 방법으로 Pt의 담지량이 0.5 wt%가 되도록 MMZ_{HY} 지지체에 담지하였다. 이 촉매는 Pt/MMZ_{HY}로 명명하였다. 증진제로 마그네슘을 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich)를 전구체로 사용하여 담지하였다. 마그네슘 담지량이 1.0, 2.0, 3.0 및 5.0 wt%가 되도록 IW 방법으로 MMZ_{HY} 지지체에 담지하였다. 금속을 담지한 촉매는 500 °C에서 3시간 동안 소성과정을 거쳤다. 이 때, 촉매의 표기는 PtMg(No.)/MMZ_{HY}로 표기하였으며, No.는 마그네슘의 담지량을 의미한다.

2-2. 촉매의 특성 분석

촉매의 비표면적은 BEL Japan사의 BELSORP II를 이용하여 측정하였다. 0.1 g의 시료를 cell에 장착하고, 300 °C에서 8시간 동안 전처리 과정을 정을 거친 후에 비표면적을 측정하였다. 시료의 비표면적과 기공 크기는 각각 BET와 BJH 방법을 이용하여 계산하였다. 촉매의 결정구조는 XRD 분석을 통해 확인하였다. XRD는 Cu tube 및 monochromator가 부착된 Rigaku사의 D/MAX-2500를 사용하였으며, 40 kV, 300 mA에서 측정하였다.

담지한 금속의 환원 정도를 분석하기 위해 BEL Japan사의 BEL-CAT-B 장치를 사용하여 H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR) 분석을 수행하였다. 측정할 시료 0.1 g을 석영 반응기에 장착하고, He 분위기(50 ml/min) 하에 300 °C에서 한 시간 동안 전처리를 진행한 후, 50 °C로 냉각하였다. 이 후, H_2 분위기 하에서 분당 10 °C/min의 가열속도로 700 °C까지 H_2 -TPR 분석을 하였으며, 열전도도 검출기를 이용하여 수소 소모량을 검출하였다.

촉매의 산 세기와 산량을 분석하기 위해 ammonia-temperature programmed desorption (NH_3 -TPD)분석을 BEL Japan사의 BEL-CAT-B

장치를 사용하여 수행하였다. 0.05 g의 시료를 석영 반응기에 배치하고, 시료의 전처리 과정을 위해 헬륨 분위기(50 ml/min) 하에서 상온으로부터 300 °C까지 6 °C/min의 속도로 가열하였다. 시료를 300 °C에서 한 시간 동안 전처리하고, 100 °C로 냉각하였다. 5% NH₃/N₂ 가스를 이용하여 50 ml/min의 흐름 하에 30분 동안 100 °C에서 암모니아를 흡착하고, 50 ml/min의 유속으로 헬륨을 30분 동안 흘려서 시료에 물리흡착된 암모니아를 제거하였다. 암모니아가 흡착된 시료에 헬륨을 50 ml/min의 유속으로 흘려주면서 10 °C/min의 승온 속도로 550 °C까지 증가시켰다. 이때 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기로 측정하였다.

촉매의 산점 종류를 분석하기 위해 Perkinelmer사의 Spectrum GX장치를 사용하여 pyridine-FTIR 분석을 수행하였다. 0.013 g의 시료를 mold에 넣고 고르게 분포한 뒤, 3 ton의 압력을 mold에 가하여 디스크 형태로 제조하였다. 고온, 고압 및 진공에서 IR spectrum을 측정하기 위해 in-situ IR cell을 스테인레스 스틸로 제작하였다. Window는 직경 20 mm × 두께 4 mm인 CaF₂를 사용하였고, 과열을 방지하기 위해 window 주변에 냉각수를 흘려주었다. 시료 holder와 몸체를 각각 가열할 수 있도록 제작하였으며, 온도를 프로그래밍하기 위해 온도 조절기를 이용하였다. Disk 형태의 시료를 장착시킨 IR cell은 진공 상태(10⁻³ torr)에서 300 °C까지 가열한 후, 한 시간 동안 유지하여 전처리를 진행하였다. Pyridine 증기를 상온에서 30분 동안 시료에 흡착시켰다. 이 후, 1시간 동안 진공 상태를 유지시켜 물리 흡착된 pyridine을 제거한 후에, IR cell의 온도를 100 °C부터 300 °C까지 50 °C 간격으로 상승시키면서 IR 스펙트럼을 얻었다.

2-3. n-Octadecane의 hydrougrading 반응

반응 실험의 원료는 n-octadecane (>99%)를 Aldrich Co.로부터 구입하여 사용하였다. n-Octadecane의 hydrougrading 반응은 상압 조건 하에서 연속식 고정층 반응기에서 수행하였다. 반응기에 0.48 g의 촉매를 장착하고, 반응 실험을 수행하기 전에 400 °C에서 4 시간 동안 수소 흐름 하에 촉매 환원 단계를 진행하였다. 반응물인 n-octadecane의 유량을 syringe pump를 사용하여 1.2 ml/h, (액상 기준)로 투입하였다. MFC를 사용하여 수소 유량을 10 ml/min로 유지하였다. 반응기 출구에 반응 생성물을 응축시키기 위해 condenser를 설치하여 액체를 채집하였다. Condenser에서 응축되지 않은 기체 생성물은 GC 주입구에 직접 투입하여 on-line 으로 분석하였다. 채집한 액체 생성물은 syringe를 사용하여 GC에 주입하여 분석하였다. 생성물 분석은 FID가 장착된 gas chromatograph (DS 6200)를 사용하였다. 검출기는 flame ionization Detector (FID)로 분석하였다. n-Octadecane 전환율, jet-fuel 선택도, jet-fuel 수율, isomer 선택도는 아래 식과 같이 계산하였다.

Conversion of n-octadecane (%) =

$$\left(1 - \frac{\text{amount n-octadecane in product}}{\text{amount of octadecane in feed}}\right) \times 100$$

Selectivity to jet-fuel (%) =

$$\left(\frac{\text{total amount of C}_8\text{-C}_{17} \text{ alkanes in product}}{\text{total amount of all alkanes except n-octadecane in product}}\right) \times 100$$

Isomer selectivity (in jet-fuel, %) =

$$\left(\frac{\text{total amount of C}_8\text{-C}_{17} \text{ iso-alkanes in product}}{\text{total amount of C}_8\text{-C}_{17} \text{ alkanes in product}}\right) \times 100$$

3. 결과 및 토론

Table 1에 Pt담지량이 0.5 wt%이고 Mg의 담지량을 변화시킨 PtMg/MMZ_{HY} 촉매들의 비표면적과 기공 부피를 정리하였다. MMZ_{HY} 지지체의 비표면적과 기공부피는 각각 851 m²/g 및 1.10 cm³/g 이다. Mg의 함량이 증가할수록 비표면적과 기공부피가 감소하여 Mg의 함량이 5.0 wt%인 촉매의 비표면적과 기공부피는 각각 664 m²/g 및 0.89 cm³/g 로 나타났다.

Fig. 1은 PtMg/MMZ_{HY} 촉매의 질소 흡탈착 등온곡선을 나타낸다. PtMg/MMZ_{HY} 촉매는 Mg의 담지량에 상관없이 전형적인 type IV형의 질소 흡탈착 등온곡선을 보인다. P/P₀가 0.2~0.4인 범위에서 흡착량이 급격히 증가하여, 메조기공을 보유한 촉매의 특징이 나타났다. Fig. 2는 BJH 방법으로부터 촉매의 기공 크기 분포 곡선을 나타낸다.

Table 1. Effect of Mg addition on BET surface area of Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts

Catalysts	S_{BET} (m ² /g)	V_p^a (cm ³ /g)	D_p (nm)
MMZ _{HY}	851	1.10	2.71
Pt/MMZ _{HY}	793	1.04	2.43
PtMg(1.0)/MMZ _{HY}	774	1.02	2.43
PtMg(2.0)/MMZ _{HY}	758	0.99	2.43
PtMg(3.0)/MMZ _{HY}	738	0.94	2.43
PtMg(5.0)/MMZ _{HY}	664	0.89	2.43

S_{BET} : surface area; V_p : pore volume; D_p : pore diameter

^aMeasured at $p/p_0 = 0.99$

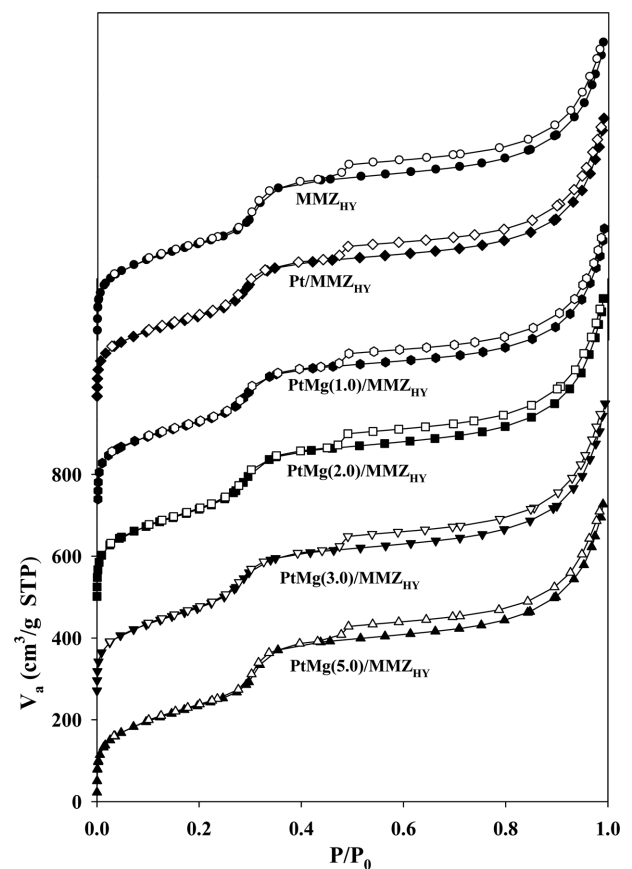
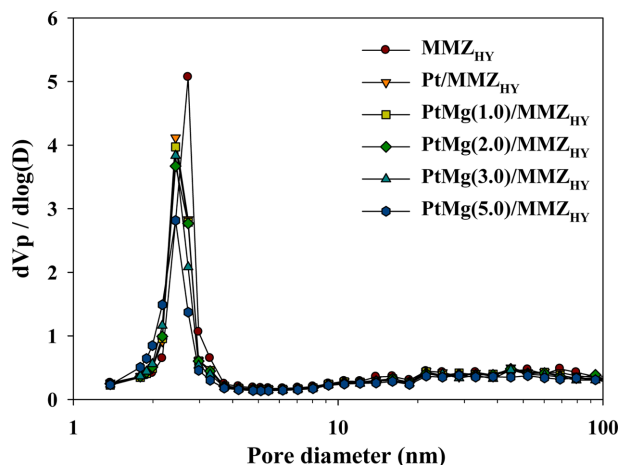
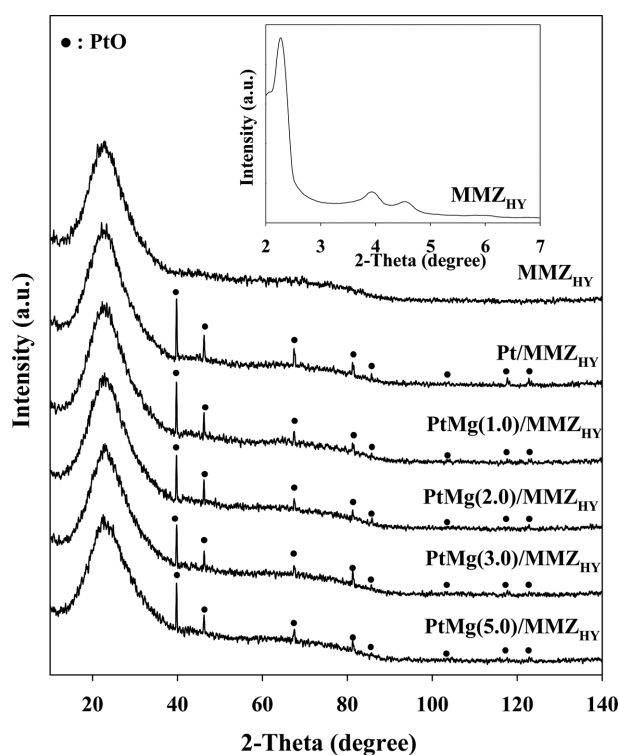


Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of various catalysts (filled symbols: adsorption isotherms, open symbols: desorption isotherms).

Fig. 2. Pore size distribution of Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts.Fig. 3. XRD results of Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts.

MMZ_{HY}의 메조기공의 평균크기는 2.71 nm이었으며, Pt와 Mg를 담지한 촉매들의 메조기공의 평균크기는 2.43 nm로 큰 변화를 보이지 않았다.

촉매의 지지체로 사용된 MMZ_{HY}의 small angle XRD와 PtMg/MMZ_{HY}의 XRD를 Fig. 3에 나타냈다. MMZ_{HY}의 small angle XRD pattern을 보면 2θ가 2.5, 4, 및 4.7°인 위치에서 peak를 관찰할 수 있다. 2.5°의 peak는 2-D hexagonal 구조를 나타내며, 약 4~5°의 두 peak는 메조기공을 가지고 있는 물질의 특징적인 peak이다[25]. MMZ_{HY} 지지체에 메조기공이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. PtMg/MMZ_{HY} 촉매의 XRD pattern에서는 Pt 산화물의 peak가 관찰되었지만, Mg의 peak는 관찰할 수 없었다. 이는 촉매에서 Mg의 형태가 무정형으로 촉매 표면에 고르게 분산되어 peak를 관찰할 수 없기 때문이다.

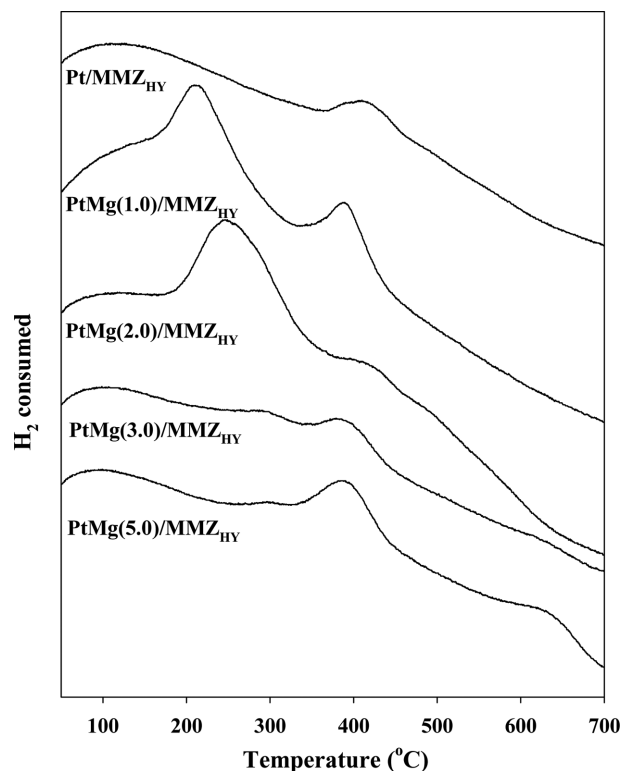
Fig. 4. Effect of Mg addition on H₂-TPR over Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts.

Fig. 4에는 촉매의 H₂-TPR 결과를 나타내었다. 본 연구에서 사용한 촉매는 200~250 °C 부근 또는 415 °C에서 peak이 나타났는데, Pt의 H₂-TPR분석에서 220 °C와 420 °C에서 peak이 존재한다는 참고문헌과 유사한 결과이다[28]. 본 연구의 Pt/MMZ_{HY} 촉매는 415 °C에서 peak가 나타났다. Mg를 첨가한 촉매의 H₂-TPR 결과에서는 두 가지 변화가 관찰되었다. 첫 번째, Mg의 담지량이 1~2 wt%인 촉매는 200~250 °C 부근의 peak가 추가로 확인되었다. 두 번째, Mg의 담지량이 1~2 wt%일 때 peak의 면적이 크게 증가하여 수소 소모량이 증가되었음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Mg의 함량이 1~2 wt%일 때, Pt의 환원도가 증가함과 더불어서 Pt의 분산도가 증가되었음을 알 수 있다. 그러나 Mg 담지량이 3% 이상으로 증가하면 TPR peak의 면적이 뚜렷하게 감소함과 동시에 200~250 °C 부근의 peak에 비하여 400 °C 이상의 peak가 상대적으로 크게 나타난다. 이는 Pt의 분산도와 환원도가 동시에 감소함을 의미한다.

NH₃-TPD 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. NH₃-TPD 그래프에서 peak의 면적은 탈착된 NH₃의 양을 의미하며, 이 면적을 적분한 결과로부터 산점의 양을 알 수 있다. 또한 peak의 최고점은 산세기를 의미한다. Pt-Mg/MMZ_{HY} 촉매는 160 °C 부근에서 나타나는 약한 약한 세기의 산점만 보유하였다. Mg를 담지하였을 때, NH₃-TPD 분석 결과에서 두 가지 변화를 확인할 수 있다. 첫 번째, Mg의 첨가에 따라 Pt/MMZ_{HY} 촉매에서 관찰할 수 없는 강한 세기의 산점이 생성되었다. 또한 강한 세기의 산점을 나타내는 peak는 Mg의 함량이 증가할수록 고온으로 이동하였다. 즉 Mg 함량이 증가함에 따라 강산점의 세기가 강해지는 것을 알 수 있다. 두 번째, Mg의 담지량이 증가할수록 산점의 양이 증가되었다. PtMg(5.0)/MMZ_{HY} 촉매가 160 °C 및 430 °C 부근에서 암모니아 탈착량이 가장 많은 것으로 보아, 산

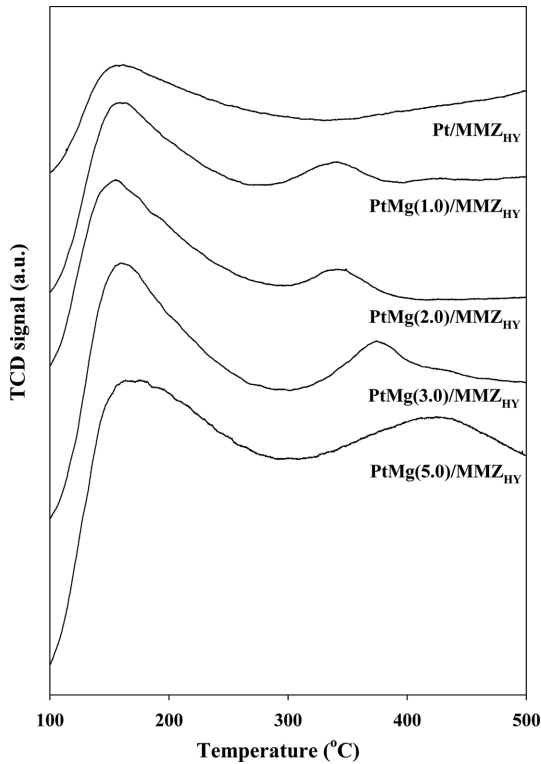


Fig. 5. NH_3 -TPD results of Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts.

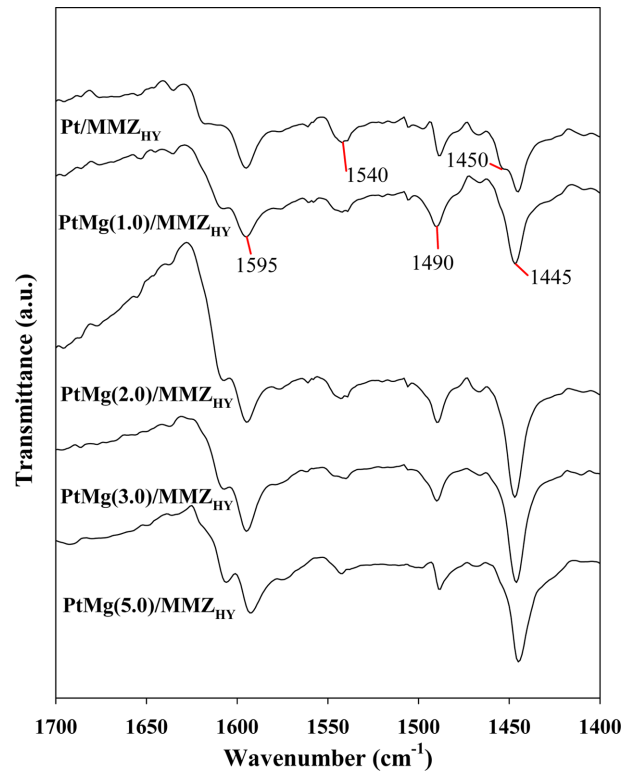


Fig. 7. Effect of Mg addition on pyridine-FTIR spectra over Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts [temp.: 150 °C].

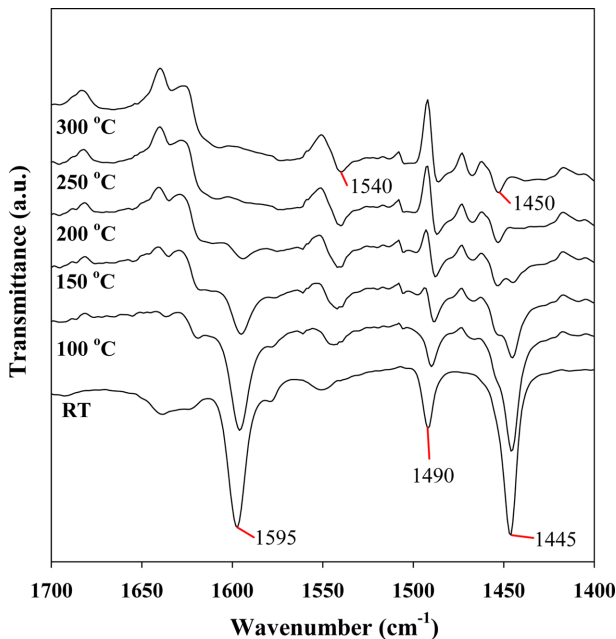


Fig. 6. Effect of temperature on pyridine-FTIR spectra over Pt/MMZ_{HY} catalysts [pressure : 10^{-3} torr]

량을 가장 많이 보유하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Mg의 함량이 증가될수록 산점의 양과 강산점의 세기가 동시에 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

Pyridine-FTIR을 통해서 촉매의 산점의 종류를 확인한 결과를 Fig. 6와 7에 보였다. Fig. 6은 Pt/MMZ_{HY} 촉매에 pyridine을 흡착시킨 후에 진공 하에서 온도를 올리면서 pyridine-FTIR 스펙트럼을 얻은 결과이다. 상온에서 1445와 1595 cm^{-1} 에 뚜렷한 peak가 나타났는데

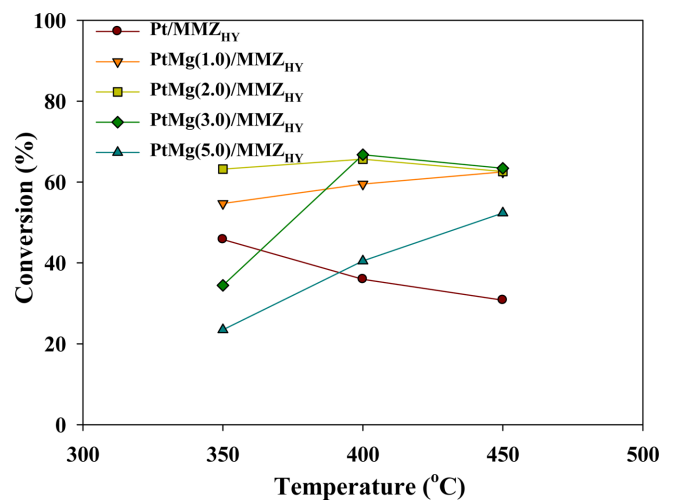


Fig. 8. Conversion according to the temperature of the Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts [WHSV 1.94 h^{-1}].

이 두 peak는 탈착 온도를 200 °C 이상으로 증가시키기에 따라 급격하게 사라진다. 이 두 peak는 약한 세기의 결합인 H 산점인 것을 알 수 있다[26]. 1450 cm^{-1} 에 나타난 peak는 300 °C까지 사라지지 않는 강한 결합을 보이는데 이는 Lewis 산점에 해당한다. 한편 1490 cm^{-1} 에 나타난 peak는 Brönsted 산점과 Lewis 산점 모두에 해당하는 peak로 알려져 있다. 1540 cm^{-1} 에 나타난 peak도 300 °C까지 사라지지 않았는데 이는 Brönsted 산점으로 널리 알려져 있다. 따라서 Pt/MMZ_{HY} 촉매에는 Brönsted 산점과 Lewis 산점이 모두 존재함을 알 수 있다. 150 °C에서 분석한 PtMg/MMZ_{HY} 촉매들의 pyridine-FTIR 결과를 Fig. 7에 나타냈다. PtMg/MMZ_{HY} 촉매들도 모두 Brönsted

산점과 Lewis 산점을 보유하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 n-octadecane의 hydrougrading 반응 실험에서 n-octadecane의 전환율을 비교한 그래프이다. Pt/MMZ_{HY} 촉매에 비하여 Mg를 1~2 wt% 첨가한 촉매 상에서 n-octadecane의 전환율이 더 높았다. 이 결과는 Pt/MMZ_{HY} 촉매에 비하여 Mg를 1~2 wt% 첨가한 촉매가 산점의 양과 세기가 더 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 한편, Mg의 함량이 3~5 wt%인 촉매는 400 °C 이상의 온도에서 전환율이 큰 폭으로 올라갔다. 이 촉매들은 H₂-TPR 분석에서 Pt의 환원온도가 주로 400 °C 이상에서 나타났다(Fig. 4). 즉 Pt의 환원온도가 높기 때문에, 400 °C 이상에서 반응이 진행된 것을 알 수 있었다. 즉, Mg의 함량이 3~5 wt%인 촉매는 환원도가 낮기 때문에 낮은 온도에서는 반응 활성이 낮다가, 높은 반응온도에서 반응활성이 커지는 것으로 해석된다.

Fig. 9에 jet-fuel의 수율과 이성화 선택도 결과를 나타냈다. Jet-fuel 수율은 PtMg(2.0)/MMZ_{HY} 촉매상에서 350 °C에서 56%로 가장 높았다. 한편, 항공유로 사용하기 위해서는 어는점이 낮아야 하는데, 이를 위해서는 항공유 유분 중에 직쇄상 유분보다 이성질체가 많이 존재할 수록 유리하다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 PtMg/MMZ_{HY} 촉매상에서 이성화 선택도는 80%를 상회함을 확인하였다.

반응 실험 결과를 뚜렷하게 비교하기 위하여 n-octadecane의 전환율에 따른 jet-fuel 수율 그래프를 Fig. 10에 나타냈다. 동일한 n-octadecane 전환율에서 Pt/MMZ_{HY} 촉매에 비하여 Mg를 첨가한 촉매가 jet-fuel 수율이 뚜렷하게 높게 나오는 것을 확인할 수 있다. Mg의 함량이 1~3 wt%인 촉매는 전환율과 선택도 모두 높았으며, 그 중 PtMg(2.0)/MMZ_{HY} 촉매상에서 jet-fuel 수율이 가장 높았다. 촉매 특성 분석을 통해서 확인한 바에 의하면, Pt/MMZ_{HY} 촉매에 Mg의 첨가량이 증가함에 따라 산점의 세기와 양이 증가하였다. 또한 Mg를 2 wt% 까지 첨가하면 Pt 분산도와 환원도가 증가하지만 Mg 담지량이 3 wt% 이상으로 증가하면 환원도가 감소하는 현상이 나타남을 확인한 바 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 촉매 중에서 PtMg(2.0)/MMZ_{HY} 촉매가 산점의 양과 세기, Pt 분산도 및 환원도 측면에서 n-octadecane의 hydrougrading 반응을 통한 jet-fuel 제조 반응에 최적화된 촉매로 판단된다.

상기 결과는 HY 제올라이트에 백금과 마그네슘이 담지된 촉매를

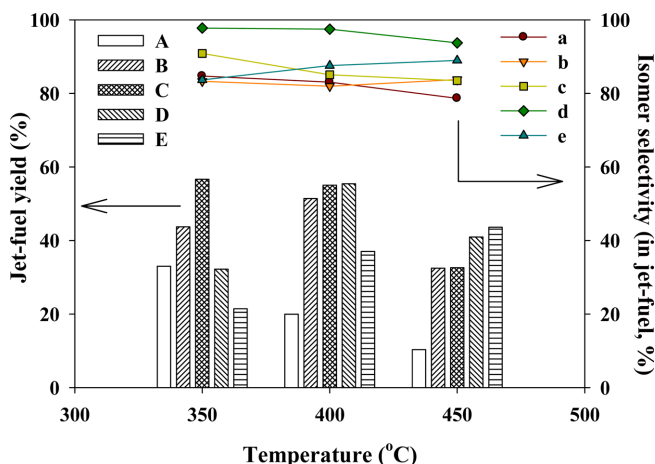


Fig. 9. Jet fuel yield and isomer selectivity in jet-fuel range according to the temperature of the Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts [WHS 1.94 h⁻¹, A,a: Pt/MMZ_{HY}, B,b: PtMg(1.0)/MMZ_{HY}, C,c: PtMg(2.0)/MMZ_{HY}, D,d: PtMg(3.0)/MMZ_{HY}, E,e: PtMg(5.0)/MMZ_{HY}]

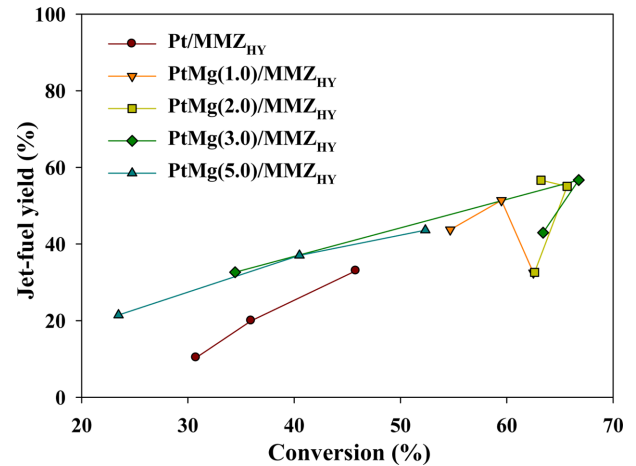


Fig. 10. The jet-fuel selectivity vs conversion over Pt-Mg/MMZ_{HY} catalysts.

이용한 n-octadecane의 수첨업그레이딩 반응에 관한 연구결과에서 나타난 경향과 잘 일치한다[24]. 본 연구에서 최적화된 촉매 상에서의 jet fuel 수율과 iso paraffine 선택도는 동일한 반응조건에서의 HY 제올라이트에 백금과 마그네슘이 담지된 촉매 상에서의 jet fuel 수율과 iso paraffine 선택도보다 동등 이상의 결과를 보이기 때문에, 반응 활성과 선택도 측면에서 우수한 촉매로 확인되었다. 그러나 본 연구에서 사용한 촉매는 HY 제올라이트에 백금과 마그네슘이 담지된 촉매에 비해 기공 크기가 훨씬 크고 표면적이 넓기 때문에 비활성화 방지에 유리할 것으로 판단되며, 장시간 반응을 통한 촉매 비활성화 연구는 추후 연구를 통해서 확인할 예정이다.

4. 결 론

PtMg/MMZ_{HY} 촉매의 메조기공의 평균크기는 약 2.43 nm로 나타났다. Mg의 함량이 1~2 wt%일 때, Pt의 환원도가 증가함과 더불어 Pt의 분산도가 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 Mg 담지량이 3% 이상으로 증가하면 Pt의 분산도와 환원도가 동시에 감소하였다. 한편, Mg의 함량이 증가될수록 산점의 양과 산점의 세기가 동시에 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용한 촉매 중에서 Mg가 2.0 wt% 첨가된 촉매가 n-octadecane의 hydrougrading 반응을 통한 jet-fuel 제조 반응에 산점과 환원도 측면에서 최적화된 촉매로 판단된다.

감 사

본 연구는 미래창조과학부/국가과학기술연구회 융합연구사업의 지원으로 수행되었음(과제번호 CMP-13-06-KIER).

References

- Pope, J. and Owen, A. D., "Emission Trading Schemes: Potential Revenue Effects, Compliance Costs and Overall Tax Policy Issues," *Energy Policy*, **37**, 4595-4603(2009).
- Han, J., Elgowainy, A., Cai, H. and Wang, M. Q., "Life-cycle Analysis of Bio-based Aviation Fuels," *Bioresour. Technol.*, **150**, 447-456(2013).

3. Liu, G., Yan, B. and Chen, G., "Technical Review on Jet Fuel Production," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **25**, 59-70(2013).
4. Cai, C., Liu, Q., Tan, J., Wang, T., Zhang, Q. and Ma, L., "Synthesis of Renewable Jet Fuel Precursors from C-C Bond Condensation of Furfural and Ethyl Levulinate in Water," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 519-526(2016).
5. Sim, Y. J., Kim, J. H. and Kim, E. Y., "Development of Solid Base Catalyst $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ for the Production of Biodiesel," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 64-69(2016).
6. Bouchy, C., Hastoy, G., Guillon, E. and Martens, J. A., "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization," *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, **64**, 91-112(2009).
7. Liu, Y., Murata, K. and Sakanishi, K., "Hydroisomerization-cracking of Gasoline Distillate from Fischer-Tropsch Synthesis over Bifunctional Catalysts Containing Pt and Heteropolyacids," *Fuel*, **90**, 3056-3065(2011).
8. Busto, M., Lovato, M. E., Vera, C. R., Shimizu, K. and Grau, J. M., "Silica Supported Tungsta-zirconia Catalysts for Hydroisomerization-cracking of Long Alkanes," *Appl. Catal. A: Gen.*, **355**, 123-131(2009).
9. Deldari, H., "Suitable Catalysts for Hydroisomerization of Long-chain Normal Paraffins," *Appl. Catal. A: Gen.*, **293**, 1-10(2005).
10. Park, K. C. and Ihm, S. K., "Comparison of Pt/Zeolite Catalysts for n-hexadecane Hydroisomerization," *Appl. Catal. A: Gen.*, **203**, 201-209(2000).
11. Hanafi, S. A., Gobara, H. M., Elmelawy, M. S., Abo-El-Enein, S. A. and Alkahlawy, A. A., "Catalytic Behavior of Pt Nanoparticles Dealuminated Y-zeolite for Some n-alkane Hydroisomerization," *Egypt. J. Pet.*, **23**, 151-161(2014).
12. Ren, X. T., Li, N., Cao, J. Q., Wang, Z. Y., Liu, S. Y. and Xiang, S. H., "Hydroisomerization of n-decane over Pt/SAPO-41 Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **298**, 144-151(2006).
13. De Lucas, A., Sánchez, P., Fúnez, A., Ramos, M. J. and Valverde, J. L., "Influence of Clay Binder on the Liquid Phase Hydroisomerization of n-octane over Palladium-containing Zeolite Catalysts," *J. Mol. Catal. Chem.*, **259**, 259-266(2006).
14. Yang, X., Ma, H., Xu, Z., Xu, Y., Tian, Z. and Lin, L., "Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/MeAPO-11 (Me = Mg, Mn, Co or Zn) Catalysts," *Catal. Commun.*, **8**, 1232-1238(2007).
15. Ravishankar, R. and Sivasanker, S., "Hydroisomerization of n-hexane over Pt-H-MCM-22," *Appl. Catal. A: Gen.*, **142**, 47-59(1996).
16. Geng, C. H., Zhang, F., Gao, Z. X., Zhao, L. F. and Zhou, J. L., "Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 Catalyst," *Catal. Today*, **93-95**, 485-491(2004).
17. Yun, S. Y., Lee, E. O., Park, Y. K., Jeong, S. Y., Han, J. S., Jeong, B. H. and Jeon, J. K., "Selective Hydroisomerization of n-dodecane over Platinum Supported on Zeolites," *Res. Chem. Intermed.*, **37**, 1215-1223(2011).
18. Wang, G., Liu, Q., Su, W., Li, X., Jiang, Z., Fang, X., Han, C. and Li, C., "Hydroisomerization Activity and Selectivity of n-dodecane over Modified Pt/ZSM-22 Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **335**, 20-27(2008).
19. Ren, X. T., Li, N., Cao, J. Q., Wang, Z. Y., Liu, S. Y. and Xiang, S. H., "Hydroisomerization of n-decane over Pt/SAPO-41 Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **298**, 144-151(2006).
20. Liu, P., Zhang, X., Yao, Y. and Wang, J., "Pt Catalysts Supported on β Zeolite Ion-exchanged with Cr(III) for Hydroisomerization of n-heptane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **371**, 142-147(2009).
21. Calemme, V., Peratello, S. and Perego, C., "Hydroisomerization and Hydrocracking of Long Chain n-alkanes on Pt/amorphous $SiO_2-Al_2O_3$ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **190**, 207-218(2000).
22. Liu, P., Ren, J. and Sun, Y. H., "Effect of Template Content on the Physicochemical Characterization and Catalytic Performance of SAPO-11 for the Hydroisomerization of n-tetradecane," *J. Fuel Chem. Technol.*, **36**, 610-615(2008).
23. Fan, Y., Bao, X., Shi, G., Wei, W. and Xu, J., "Olefin Reduction of FCC Gasoline via Hydroisomerization Aromatization over Modified HMOR/HZSM-5/H β Composite Carriers," *Appl. Catal. A: Gen.*, **275**, 61-71(2004).
24. Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York(1993).
25. Lee, S. W. and Ihm, S. K., "Hydroisomerization and Hydrocracking over Platinum Loaded ZSM-23 Catalysts in the Presence of Sulfur and Nitrogen Compounds for the Dewaxing of Diesel Fuel," *Fuel*, **134**, 237-243(2014).
26. Jung, E. A., Jeon, S. H., Kim, C. U., Jeong, S. Y., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "Hydro-upgrading of n-octadecane over Pt-Mg/HY Catalysts," *Catal. Today*, **265**, 124-130(2016).
27. Lee, H. I., Park, H. J., Park, Y. K., Hur, J. Y., Jeon, J. K. and Kim, J. M., "Synthesis of Highly Stable Mesoporous Aluminosilicates from Commercially Available Zeolites and Their Application to the Pyrolysis of Woody Biomass," *Catal. Today*, **132**, 68-74(2008).
28. Raddi de Araujo, L. R. and Schmal, M., "Pt-Cr/ZSM-5 Catalysts for Propane and Cyclohexane Conversions," *Appl. Catal. A: Gen.*, **235**, 139-147(2002).