

Trickle Bed Reactor에서 Pt/Kieselguhr 촉매를 이용한 다환방향족 탄화수소 수소화 반응

오승교¹, 오서현¹, 한기보², 정병훈³, 전종기^{1*}

¹공주대학교 화학공학과
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24
²고등기술연구원
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
³국방과학연구소
34186 대전광역시 유성구 유성우체국 사서함 35호

(2022년 11월 20일 접수; 2022년 12월 6일 수정본 접수; 2022년 12월 6일 채택)

Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Over Pt/Kieselguhr Catalysts in a Trickle Bed Reactor

Seung Kyo Oh¹, Seohyeon Oh¹, Gi Bo Han², Byunghun Jeong³, and Jong-Ki Jeon^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University
1223-24, Cheonandaero, Seobukgu, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
²Institute for Advanced Engineering, Youngin 17180, Korea
³Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received for review November 20, 2022; Revision received December 6, 2022; Accepted December 6, 2022)

요 약

본 연구의 목적은 열분해연료유(pyrolysis fuel oil, PFO)에 포함된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydro, PAHs) 수소화 반응용 촉매로서 Pt(1wt%)/Kieselguhr 비드 촉매 및 펠렛 촉매를 제조하는 것이다. Trickle-bed 반응기에서 PFO-cut 수소화 반응을 통한 포화 고리 화합물(saturated cyclic compound)의 수율을 최대화하기 위한 최적의 반응 온도 및 수소/PFO-cut 유량비는 각각 250°C와 1800으로 결정하였다. PFO-cut의 공간속도(LHSV)가 감소할수록 포화 고리 화합물의 수율이 증가하였다. 펠렛 촉매와 비드 촉매의 수소화 반응 성능 차이는 크지 않았다. Kieselguhr 지지체를 성형한 후에 Pt를 담지한 촉매(AI 촉매)가 kieselguhr 분말에 Pt를 담지한 후에 성형한 촉매(BI 촉매)에 비해 수소화 활성이 높았으며, 이러한 경향은 펠렛 촉매와 비드 촉매에서 공통적으로 나타났다. 이는 AI 촉매의 Pt 활성점 수가 BI 촉매 보다 많기 때문이다. 본 연구에서 제조한 촉매 중에서 AI법으로 제조된 펠렛 촉매가 제조된 촉매 중 반응 활성이 가장 우수한 것을 확인하였다. PFO-cut 수소화 반응 생성물 중 C₈-C₁₅ 범위의 고리 화합물이 대부분을 차지했으며, C₁₁ 고리 화합물의 분포도가 가장 높았다. 수소화 반응과 더불어서 분해 반응도 함께 촉진되어 생성물의 탄소수 분포가 경질 탄화수소 쪽으로 이동함을 확인하였다.

주제어 : 백금/Kieselguhr, 열분해 연료유, 다환 방향족 탄화수소, 수소화, 성형 촉매

Abstract : The objective of this study is to prepare bead-type and pellet-type Pt (1 wt%)/Kieselguhr catalysts as hydrogenation catalysts for the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) included in pyrolysis fuel oil (PFO). The optimal reaction temperature to maximize the yield of saturated cyclic hydrocarbons during the PFO-cut hydrogenation reaction in a trickle bed reactor was determined to be 250 °C. A hydrogen/PFO-cut flow rate ratio of 1800 was found to maximize 1-ring saturated cyclic compounds. The yield of saturated cyclic compound increased as the space velocity (LHSV) of PFO-cut decreased. The difference in hydrogenation reaction performance between the pellet catalyst and the bead catalyst was negligible. However, the catalyst impregnated by Pt after molding the Kieselguhr support (AI catalyst) showed higher hydrogenation activity than the catalyst molded after Pt impregnation on the Kieselguhr powder (BI catalyst), which was a common phenomenon in both the pellet catalysts and bead catalysts. This may be due to a higher number of active sites over the

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2022.28.4.331 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.

AI catalyst compared to the BI catalyst. It was confirmed that the pellet catalyst prepared by the AI method had the best reaction activity of the prepared catalysts in this study. The majority of the PFO-cut hydrogenation products were cyclic hydrocarbons ranging from C₈ to C₁₅, and C₁₁ cyclic hydrocarbons had the highest distribution. It was confirmed that both a cracking reaction and hydrogenation occurred, which shifted the carbon number distribution towards light hydrocarbons.

Keywords : Pt/Kieselguhr, Pyrolysis fuel oil, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Hydrogenation, Pellet catalyst

1. 서 론

2022년 국제 유가 시장에서 수급 불균형이 가장 두드러지는 부분은 중간유분인 경유, 등유, 항공유이다. 오미크론 변이 유행이 지나간 후 경기회복이 본격화되면서 산업용과 운송용 경유 수요가 증가하였고, 해당 부문은 특성상 수요의 가격탄력성이 낮아 높은 가격에도 수요 강세가 이어지고 있다. 또한, 러시아와 우크라이나 전쟁으로 유럽의 경유 수입량 중 약 절반을 차지하던 러시아산 경유가 제재 우려로 공급 차질을 빚게 되었다[1]. 이처럼 자원 한정 문제와 직면한 항공유 문제를 해결하기 위해 light cycle oil (LCO), vacuum residue, 열분해 연료유(pyrolysis fuel oil, PFO) 등의 미활용 에너지원에 관한 연구가 요구되고 있다[2,3].

이 중에서도 PFO는 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)로 구성되어 있으며 나프타를 원료로 780~850 °C의 고온 열분해하는 분해공정을 거쳐 생성되는 필수적인 부산물이다. PFO는 방향족 함량이 높고 황과 같은 불순물이 적어 고부가가치의 탄소 재료에 적합한 원료로 알려져 있다[4]. PFO는 국내의 나프타 분해 공정(NCC)로부터 연간 약 100만톤 이상의 양이 부생되는 난전환성 유분이며, 재처리가 매우 어렵기 때문에 대부분 공정 연료(plant fuel)로 사용되고 있다[5,6].

항공유로 사용되는 열 안정성 연료는 C₁₀-C₁₃ 범위의 branched alkane 및 cycloalkane, C₁₃-C₁₆의 multiply branched alkane이 적합한 구성 요소이다[7-9]. 일반적으로 방향족 화합물은 고온에서 안정적으로 존재하지만 항공유의 작동 표준온도(325 °C)에서 다량의 침전물이 발생하여 최종적으로 열 안정성을 저하시킨다[10-12]. 그러나 cycloalkane은 산화 안정성이 높아 침전물의 발생이 억제되어 열 안정성이 높다. 따라서 연료의 열 안정성을 높이기 위해서는 방향족 화합물보다 mono 및 di-cycloalkane이 유리하다[12,13].

PAHs는 나프탈렌, 나프탈렌 유도체 및 페난트렌 등과 같은 2-ring 탄화수소 및 3-ring 탄화수소로 구성되어 있다[14]. 따라서 PAHs로부터 mono and di-cycloparaffins로의 전환을 위해서는 수소화 반응이 필요하다. 활성금속이 담지된 촉매를 활용하여 PAHs의 수소화를 진행하는 연구들이 활발히 이루어졌다. 금속 담지 촉매는 불균일 수소화 반응과 같은 촉매 분야[15]에서 널리 사용되는 것으로 잘 알려져 있다. 본 연구는 경제적으로 이점이 있는 규조토(Kieselguhr)를 지지체로 선택하여 Pt를 담지한 Pt(1wt%)/Kieselguhr 촉매를 제조하여, trickle-bed reactor에서 촉매의 수소화 성능을 평가하였다. 본 연구는 PFO로부터 mono 및 di-cycloparaffins을 제조하기 위한 수소화 반응용 촉

매로서 Pt(1wt%)/Kieselguhr 성형 촉매를 제조하고 반응 조건을 최적화하는 것에 초점을 두었다.

2. 실험방법

2.1. Pt/Kieselguhr 촉매 제조방법

백금 전구체를 지지체에 담지하는 방법으로 초기 습윤 함침법(incipient wetness impregnation)을 사용했다. 촉매 담지 순서는 다음과 같다. 고체상태의 chloroplatinic acid hydrate를 수용액 상태로 제조한 다음, 지지체인 kieselguhr 분말에 한방울씩 떨어뜨려 담지한 후 유리 막대를 이용해 분산시켰다. 담지를 마친 후 100 °C 오븐에 1 h 이상 충분히 마를 때까지 건조했다. 이후 금속과 지지체의 결합력을 높이고 염과 불순물을 제거하기 위해 400 °C에서 4 h 동안 소성(calcination)하여 Pt(1wt%)/Kieselguhr 분말 촉매를 완성했다.

비드와 펠렛 형태의 촉매 제조 방법은 다음과 같다. 분말형 촉매에 유기 결합제인 carboxymethyl cellulose sodium salt를 5 wt% 비율로 섞었다. 그 후, 증류수를 섞어 반죽 과정을 거친 후 피스톤 압출기와 비드 성형기를 이용하여 직경 4 mm 및 길이 7 mm 크기의 펠렛 촉매와 직경 2 mm의 비드 촉매를 각각 제조했다[16]. 그 후, 400 °C에서 4 h 동안 소성하여 비드 및 펠렛 형태의 Pt(1wt%)/Kieselguhr 촉매를 완성했다. 촉매를 성형하는 정치는 두 가지 방법을 사용하였는데, 첫번째는 분말형 촉매를 제조한 후 성형하는 방법이며 이를 'BI method'라 칭하였고, 두번째는 지지체를 먼저 성형한 후 그 위에 백금을 담지하는 방법이며 이 방법을 'AI method'라 칭했다(Figure 1). 성형된 촉매의 사진을 Table 1에 나타냈다.

2.2. 촉매 특성 분석방법

촉매의 표면적 측정 실험(BET)은 BEL JAPAN의 BELL SORP-mini II 장치에 의해 실행되었다. 샘플 0.1 g을 cell에 넣어 200 °C로 8 h 동안 전처리를 진행하고, 흡착등온선은 -196 °C에서 측정하여 얻었다.

촉매의 산세기와 산량을 분석하기 위한 암모니아 승온탈착 실험(temperature programmed desorption, TPD)은 BEL JAPAN의 BEL-CAT-B를 사용했다. 샘플 0.05 g을 quartz cell에 넣고 승온 속도 6 °C/min로 하여 300 °C까지 승온하여 헬륨 분위기(50 mL/min)에서 전처리 하였다. 샘플을 300 °C에서 1 h 유지한 후, 100 °C까지 냉각하였다. 5% NH₃/N₂ gas를 50 mL/min으로 흘려주면서 100 °C에서 30분간 암모니아를 흡착시키고, 시료에 물리적으로 흡착된 암모니아를 제거하기 위해 헬륨을 50 mL/min의 유속으로 30분간 흘려주었다. 암모니아가 흡착된 시

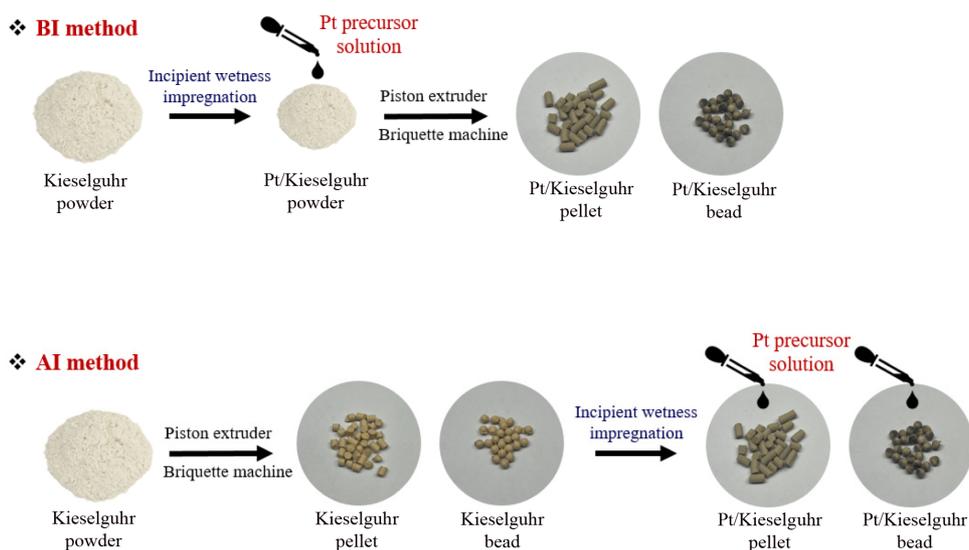


Figure 1. Preparation procedure of Pt/Kieselguhr catalysts

Table 1. Images of bead type and pellet type catalysts

Pellet type		Bead type	
			

료에 헬륨을 50 mL/min의 유속으로 흐르게 하면서 온도를 10 °C/min의 승온속도로 550 °C까지 상승시켰다. 이때 탈착된 암모니아는 열전도도 검출기로 측정하였다.

BELLCAT-B (BELL-JAPAN)를 이용하여 제조된 촉매의 H₂-승온 환원 실험(temperature programmed reduction, TPR)을 수행하였다. 샘플 0.1 g을 quartz cell에 넣고 헬륨을 50mL/min으로 300 °C에서 1시간동안 degassing한 후에, 50 °C까지 냉각시켰다. 그 후에 수소(10% H₂/He)를 50 mL/min으로 흘리면서 700 °C까지 온도를 상승시키면서 열전도도검출기(thermal conductivity detector)로 수소소모량을 측정하였다.

2.3. PFO 수소화 반응 실험 장치 및 방법

Crude PFO는 Yeochun NCC Co., Ltd로부터 제공받았다. 이 미정제 PFO는 더 무거운 PAHs를 포함하고 있기 때문에 증류해야 하며, 이는 후속 반응 동안 코크스 생성 및 촉매 비활성화로 이어질 수 있다. 170 °C 및 20 mbar의 조건에서 진공증류를 통해 crude PFO 기준 50 wt%의 PFO(PFO-cut)를 얻었고, 이를 수소화 반응의 원료로 사용하였다. Table 2에 PFO-cut의 조성 분석 결과를 정리하였다[16]. PFO-cut의 대부분은 방향족 탄화수소로 구성되어 있으며, 알칸과 사이클로알칸은 거의 발견되지 않았다. 주성분으로 나프탈렌 및 그 유도체(49.7%), 알킬화 벤젠(19.1%), 인덴 및 그 유도체(16.3%), 비페닐(5.6%), 플루오렌(1.9%), 페난트렌(1.3%)이 존재하였다. 고리의 수에 따라

Table 2. Composition of PFO-cut [16]

Component ^a	Area (%) ^b
C2-Benzene	5.1
C3-Benzene	7.4
C4-Benzene	5.6
C6-Benzene	0.8
C9-Benzene	0.2
Indene	8.3
C1-Indene	5.0
C2-Indene	3.0
Indane	1.0
Naphthalene	25.5
C1-Naphthalene	15.8
C2-Naphthalene	7.5
C3-Naphthalene	0.9
Biphenyl	5.6
Fluorene	1.9
Phenanthrene	1.3
Anthracene	0.2
Miscellaneous	4.9

^a The 'C' number refers to the number of carbons included in the branched functional group; e.g., 'C2-Benzene' means benzene with two methyl groups or one ethyl branch.

^b Based on GC-MS using THF as a solvent

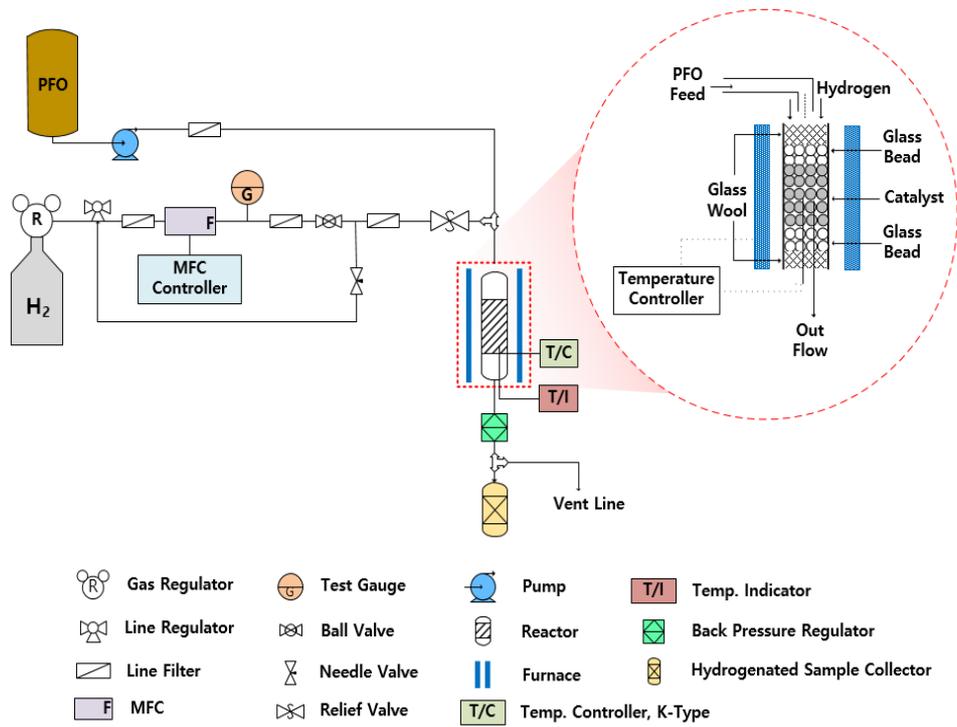


Figure 2. Schematic diagram of trickle-bed reactor for PFO [16]

성분을 분류하면 이환식 방향족 탄화수소(bicyclic aromatic hydrocarbons)의 분율이 72.5%로 가장 많고, 단환식 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbons)와 삼환식 방향족 탄화수소(tricyclic aromatic hydrocarbons)의 분율이 각각 19.1%와 3.5%를 차지한다[16].

PFO-cut에 포함된 PAHs 수소화 반응은 trickle-bed continuous-flow 반응기에서 수행하였다(Figure 2). 반응기 설치 방법 및 수소화 반응 실험 절차는 문헌[16,17]에 자세히 설명되어 있다. 반응기는 내경이 1.3 cm이며 길이가 10 cm인 SUS tube를 사용하여 제작하였고, 이를 trickle-bed reactor로써 사용하였다. 반응기 상부와 하부에 1 mm 직경의 유리 비드를 채워주고, 유리 비드층 사이에 촉매 5 cc를 채워서 반응기에 적재하였다. 촉매는 수소분위기 상압에서 400 °C로 환원하여 사용하였다. PAHs는 고압 계량 펌프를 사용하여 주입되었으며, 질량유량조절기(mass flow controller)를 사용하여 수소의 유량을 제어하였다. 반응 시간에 따른 촉매 활성 변화를 모니터링하기 위해 일정한 간격으로 시료를 취하여 기체 크로마토그래피(Younglin chrozen)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석 결과

Pt/Kieselguhr 분말 촉매의 질소흡탈착 곡선은 International Union of Pure and Applied Chemistry classification의 type IV와 유사하다(Figure 3(a)). P/P₀ 0.5부터 0.9 사이에서 히스테리시스(hysteresis) 현상이 발생되며, 이러한 현상은 메조 기공 물질에서 주로 관찰된다[18,19]. 또한, Pt/Kieselguhr 분말 촉매는

slit 모양 또는 병목 채널과 관련된 H2 또는 H4 유형 히스테리시스 루프가 있는 유형 IV 등온선을 나타낸다[19]. Bead 또는 pellet 형태로 성형된 촉매의 경우에도 powder 촉매와 유사한 질소 흡탈착선을 보인다. 반면 Figure 1(b)에 보이는 BJH 분석 결과에서 살펴보면 성형 전후의 기공 크기 분포가 약간 달라졌다. 즉, 분말 형태의 Pt/Kieselguhr 촉매는 100 nm부근의 거대 기공이 관찰되어 평균 기공의 크기가 93.7 nm였으나, 펠릿이나 비드 형태로 성형되면서 100 nm부근의 거대기공은 대폭 감소하여 평균 기공 크기가 3.7 nm로 감소되었다(Table 3). 즉, 성형 과정에서 100 nm 부근의 거대기공이 대부분 붕괴되었음을 알 수 있다.

성형 과정의 차이가 성형 촉매의 기공 특성에 미치는 영향도 관찰되었다. 분말 형태의 kieselguhr에 Pt를 담지하여 성형한 BI촉매가 펠릿이나 비드 위에 Pt를 담지한 AI 촉매에 비해 표면적이 훨씬 넓었으며, 이러한 경향은 펠릿과 비드 촉매에서 공통적으로 나타났다. 한편, 비드 촉매의 기공부피가 펠릿 촉매에 비해서 훨씬 큰 것을 알 수 있는데, 이는 펠릿 촉매의 성형 과정에서 훨씬 더 높은 압력이 가해지기 때문이다.

Figure 4의 NH₃-TPD 분석결과를 살펴보면, Pt/Kieselguhr 촉매들의 탈착 곡선은 170 °C부근에서 발생하였음을 알 수 있다. 성형 형태에 따라서 피크의 온도와 면적의 큰 변화가 관찰되지 않았다. 즉, Pt/Kieselguhr 분말 촉매와 성형 촉매는 약한 산점을 보유하고 있으며, 성형 과정에서 산 특성이 크게 변화하지 않음을 알 수 있다.

Figure 5에는 H₂-TPR 분석결과를 나타냈다. 펠릿 촉매와 비드 촉매에서 공통적으로 AI 촉매의 피크 면적이 BI 촉매에 비해서 큰 것을 알 수 있다. 이는 AI 촉매의 수소소모량이 BI 촉

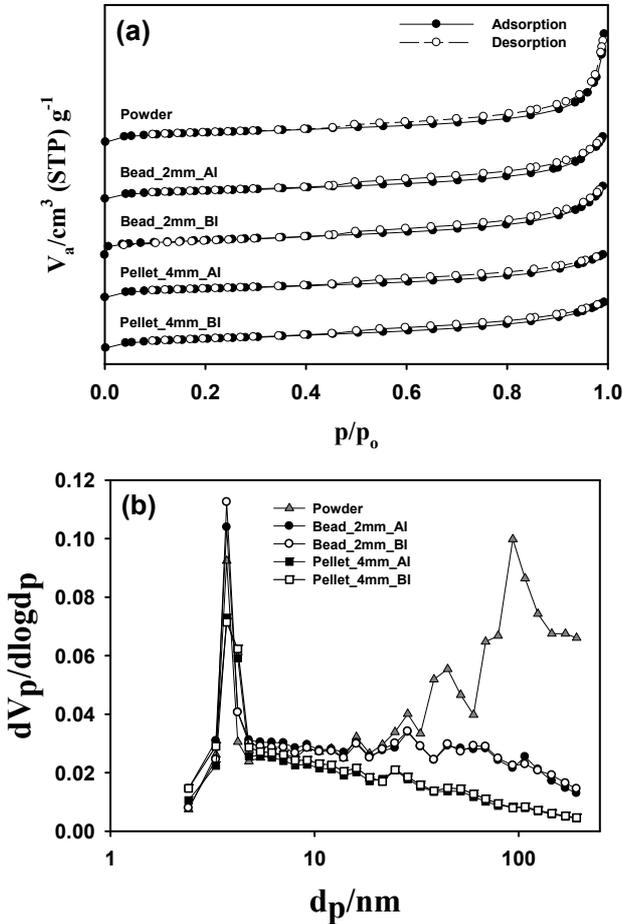


Figure 3. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms, (b) Pore size distribution of the Pt/Kieselguhr catalysts

Table 3. Physical properties of Pt/Kieselguhr catalysts

Catalysts	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	D _p ^c (nm)
Powder	30	0.086	93.7
Pellet 4 mm AI	24	0.037	3.7
Pellet 4 mm BI	31	0.040	3.7
Bead 2 mm AI	22	0.055	3.7
Bead 2 mm BI	31	0.057	3.7

^aSurface areas calculated using the BET method

^bTotal pore volumes estimated from the isotherm at p/p₀=0.99

^cPore sizes calculated using the BJH method

매에 비해서 많기 때문이며, AI 촉매의 표면에 존재하는 Pt 활성점의 개수가 BI 촉매에 비해서 많다는 것을 의미한다.

3.2. 반응 조건이 PFO 수소화 반응 생성물 수율에 미치는 영향

분말 형태의 Pt/Kieselguhr 촉매를 이용하여 반응 조건이 PFO 수소화 생성물 수율에 미치는 영향을 탐색하였다. Trickle bed 반응기에서 PFO-cut 수소화 반응을 통해서 채집된 생성물 중에서 탄소수 10부터 13범위의 1-ring과 2-ring의 구조를 가진 생성물을 기준으로 수율을 나타냈다. Figure 6는 PFO 수소화 반응에 반응온도가 미치는 영향을 나타냈다. 반응온도가 200 °C

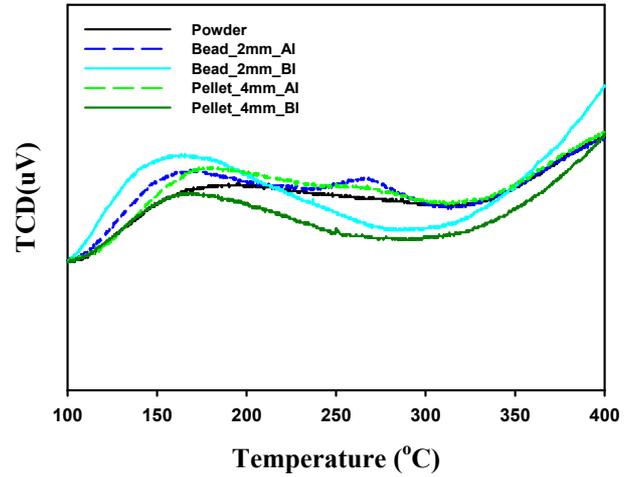


Figure 4. NH₃-TPD profiles of the Pt/Kieselguhr catalysts.

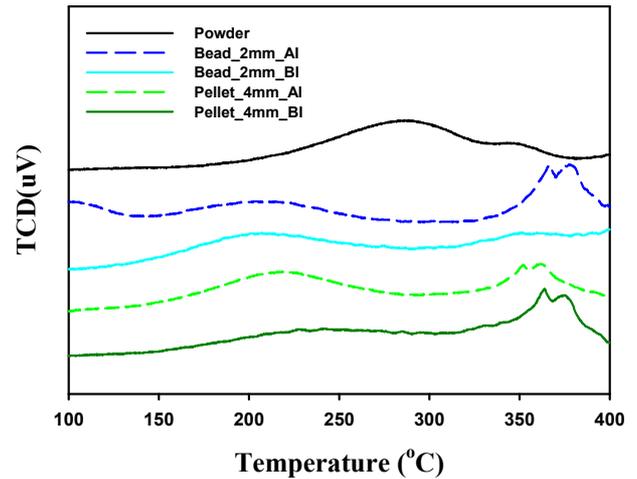


Figure 5. H₂-TPR profiles of the Pt/Kieselguhr catalysts.

에서 250 °C까지 증가하였을 때는 포화 고리 화합물의 수율이 증가하였으나, 300 °C이후에는 감소하는 경향을 보였다. 방향족 화합물의 수소화 반응은 발열 반응이므로 온도가 높을수록 열역학적으로 덜 유리한 반응이 되고 평형 전환율이 낮아진다 [20,21]. 그 결과, 주어진 반응 조건에서 PAHs의 전환을 최대화하기 위한 최적의 반응 온도는 250 °C로 결정되었다.

Figure 7에는 수소의 공간속도(VHSV)가 PFO 수소화에 반응에 미치는 영향을 정리하였다. 수소/PFO-cut유량비가 1200부터 3000까지 증가할 경우에 포화 고리 화합물의 수율이 감소하였으나, 수소/PFO-cut 유량의 비가 3600에서는 포화 고리 화합물의 수율이 증가하였다. 포화 고리 화합물의 수율은 수소/PFO-cut 유량비가 1200인 조건에서 가장 높았지만, 생성물 중에서 선호되는 1-ring 형태의 포화 고리 화합물의 비율은 1800에서 가장 높기 때문에 이 조건을 최적의 수소 공간 속도로 결정하였다.

PFO-cut의 공간속도(LHSV)가 Pt/Kieselguhr 촉매의 PFO 수소화 반응에서 미치는 영향을 Figure 8에 나타냈다. 액체 반응물의 유속이 증가함에 따라 액체의 체류 시간이 감소하여 수소화 반응 속도가 약간씩 감소하였다. 액체 반응물의 체류 시간을 증가시키면 반응물과 촉매 사이의 접촉 시간이 증가하고 반

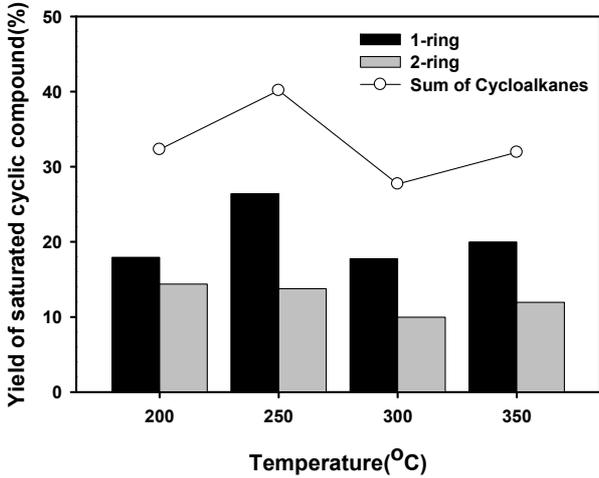


Figure 6. Effect of reaction temperature on yields of saturated cyclic compound over powder-type Pt/Kieselguhr catalyst (reaction pressure: 50 atm, LHSV of PFO-cut: 1.7 h⁻¹, VHSV of H₂: 5980 h⁻¹)

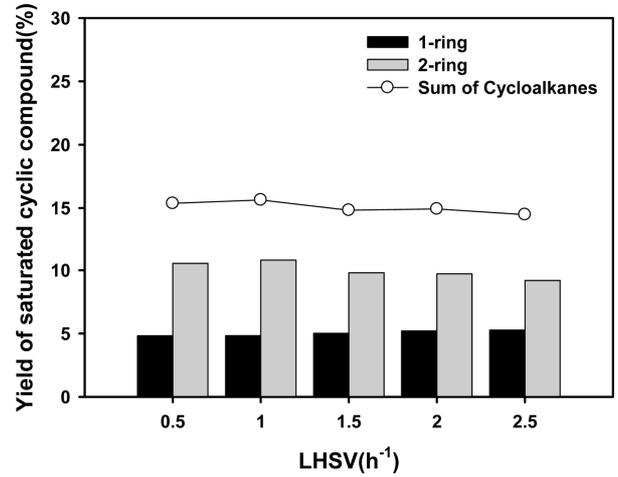


Figure 8. Effect of LHSV(PFO-cut) on yields of saturated cyclic compound over powder-type Pt(1wt%)/Kieselguhr catalyst in PAHs hydrogenation (reaction pressure: 50 atm, reaction temperature: 250 °C, VHSV of H₂: 3000 h⁻¹)

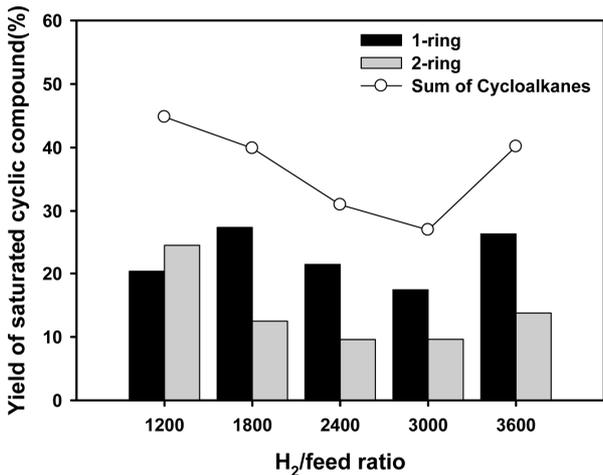


Figure 7. Effect of VHSV(H₂) on yields of saturated cyclic compound over powder-type Pt/Kieselguhr catalyst in PAHs hydrogenation (reaction pressure: 50 atm, reaction temperature: 250 °C, LHSV of PFO-cut: 1.7 h⁻¹).

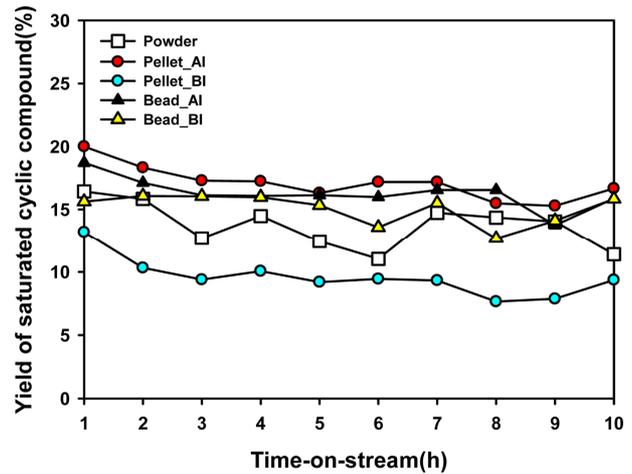


Figure 9. Effect of catalyst preparation methods on yields of saturated cyclic compound over Pt/Kieselguhr catalysts in PAHs hydrogenation (reaction pressure: 50 atm, reaction temperature: 250 °C, LHSV of PFO-cut: 1.5 h⁻¹, VHSV of H₂: 3000 h⁻¹)

응 속도가 향상된다는 것은 잘 알려져 있다. 따라서, LHSV가 작을수록 포화 고리 화합물의 수율은 증가하며, LHSV 0.5 h⁻¹를 최적의 공간속도로 선정하였다.

3.3. Pt/Kieselguhr 성형 촉매를 이용한 PFO 수소화 반응

Pt/Kieselguhr 성형 촉매를 이용한 PFO 수소화 반응 결과를 Figure 9에 비교하였다. 우선, 펠렛 촉매와 비드 촉매의 수소화 반응 성능의 차이는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 눈에 띄는 것은 BI 방식으로 제조된 촉매보다 AI 방식으로 제조된 촉매의 수소화 반응 활성이 더 우수 하였으며, 이러한 경향은 펠렛 촉매와 비드 촉매에서 공통적인 현상으로 나타났다. H₂-TPR 분석결과에서 AI 촉매의 표면에 존재하는 Pt 활성점의 개수가 BI 촉매에 비해서 많다는 것을 확인한 바가 있다. 즉, AI 촉매가 BI 촉매에 비해서 촉매 표면의 수소화 반응 활성점이 더 많이 존재하기 때문에 반응 활성이 상대적으로 우수한 것으로 생

각된다. 본 연구에서 제조한 성형 촉매 중에서 AI 방법으로 제조한 펠렛 촉매의 반응 활성이 가장 우수함을 확인하였다.

AI 방법으로 제조한 pellet 촉매의 PFO-cut 수소화 반응 생성물의 대표적인 물질을 Table 4에 정리하였다. 반응 생성물 중에서 cycloalkane을 살펴보면 1-ring 구조의 cycloalkane(5.94%), 2-ring 구조의 cycloalkane(13.46%), 및 3-ring 구조의 cycloalkane(3.21%)이 주요 생성물이다. Figure 10에 이 생성물들의 탄소수 분포(carbon number distribution)를 나타냈다. 반응 생성물 중에 C₈~C₁₅ 범위의 탄화수소가 일반적인 생성물로서 분포되었고, C₁₁의 탄화수소의 분포도가 가장 높았다. 반응 원료인 PFO-cut의 탄소수 분포도는 C₁₀~C₁₅사이에 분포하여 있고, C₁₁의 탄화수소의 분포도가 가장 높았다. 반응물과 생성물의 탄소수 분포도를 비교하여 볼 때, 분해 반응이 발생하여 탄소 분포가 가벼운 탄화수소 쪽으로 이동한 것을 확인하였다. NH₃-TPD 결과에

Table 4. Composition of PFO-cut hydrogenation product (catalyst: Pt/Kieselguhr(Pellet_AI), reaction pressure: 50 atm, reaction temperature: 250 °C, LHSV of PAHs: 1.5 h⁻¹, VHSV of H₂: 3000 h⁻¹, time-on-stream: 10 h)

Component ^a	Area (%) ^b
Saturated hydrocarbons	
Cyclohexane	0.17
C1-Cyclohexane	0.05
C2-Cyclohexane	0.08
C3-Cyclohexane	0.27
C4-Cyclohexane	1.36
C6-Cyclohexane	4.01
Hexahydroindan	0.66
Decalin	2.30
C1-Decalin	2.40
C2-Decalin	3.26
Bicyclohexyl	4.84
Perhydroanthracene	3.08
C1-Perhydroanthracene	0.13
Unsaturated hydrocarbons	
C1-Benzene	0.29
C2-Benzene	1.12
C3-Benzene	1.74
C4-Benzene	0.14
C5-Benzene	0.83
C7-Benzene	1.05
C8-Benzene	2.02
C9-Benzene	1.35
C2-Indane	24.71
C3-Indane	0.13
C5-Indane	0.82
C5-Indene	0.25
Tetralin	0.19
C1-Tetralin	0.28
C2-Tetralin	0.09
C4-Tetralin	0.20
Biphenyl	0.48

^a The 'C' number refers to the number of carbons included in the branched functional group; e.g., 'C2-Cyclohexane' means cyclohexane with two methyl groups or one ethyl branch.

^b Based on GC-MS using THF as a solvent

서 확인한 바에 의하면 Pt/Kieselguhr 성형 촉매 상에 약한 산점이 존재하고, 이 산점에 의해서 분해 반응이 어느 정도 가속화되었음을 알 수 있다. 한편, Pt/Kieselguhr (pellet AI) 촉매의 포화 고리 화합물의 수율은 반응 시간(time-on-stream) 10 시간이 경과하는 동안 뚜렷한 감소를 보이지 않아서 촉매의 비활성화가 크지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

Trickle bed 반응기에서 PFO-cut 수소화 반응의 최적 반응 조건을 탐색한 결과, PAHs의 전환을 최대화하기 위한 최적의 반응 온도는 250 °C로 결정되었다. 반응 생성물 중에서 선호되는 1-ring 형태의 포화 고리 화합물의 비율을 최대화하기 수소/PFO-cut유량비는 1800으로 결정되었다. PFO-cut의 공간속도

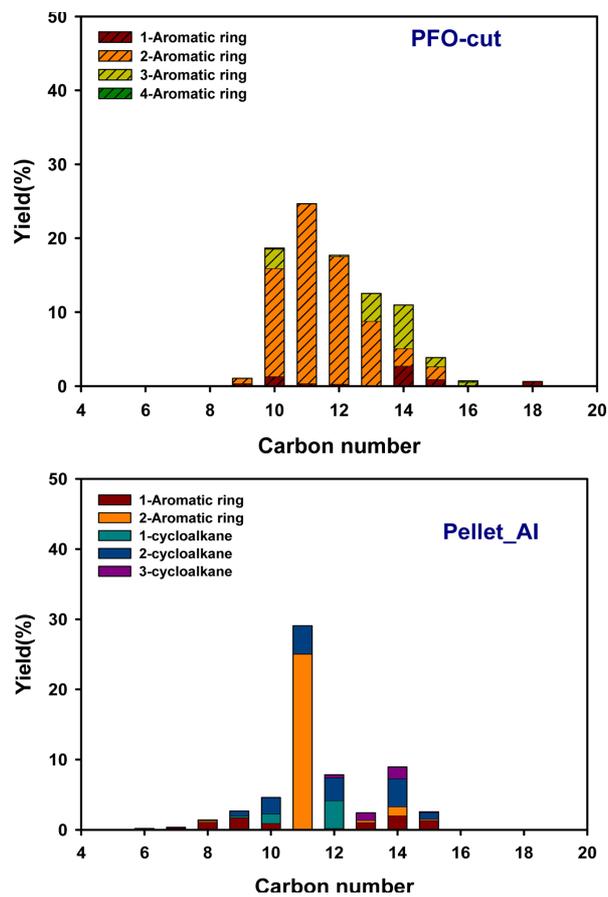


Figure 10. Carbon number distribution of products (reaction pressure: 50 atm, reaction temperature: 250 °C, LHSV of PFO-cut: 1.5 h⁻¹, VHSV of H₂: 3000 h⁻¹, time-on-stream: 10 h)

(LHSV)가 작을수록 포화 고리 화합물의 수율은 증가하였다

펠릿 촉매와 비드 촉매의 모양의 차이에 의한 수소화 반응 성능의 차이는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. BI 방식으로 제조된 촉매보다 AI 방식으로 제조된 촉매의 수소화 반응 활성이 더 우수 하였으며, 이러한 경향은 펠릿 촉매와 비드 촉매에서 공통적인 현상으로 나타났다. 이는 AI 촉매가 BI 촉매에 비해서 촉매 표면의 수소화 반응 활성점이 더 많이 존재하기 때문에 반응 활성이 상대적으로 우수한 것으로 생각된다. 본 연구에서 제조한 성형 촉매 중에서 AI 방법으로 제조한 펠릿 촉매의 반응 활성이 가장 우수함을 확인하였다.

PFO-cut 수소화 반응 반응 생성물 중에 C₈-C₁₅ 범위의 탄화수소가 대부분이었으며, C₁₁의 고리 탄화수소의 분포도가 가장 높았다. 반응물과 생성물의 탄소수 분포도를 비교하여 볼 때, 분해 반응이 발생하여 탄소수 분포가 가벼운 탄화수소 쪽으로 이동한 것을 확인하였다.

Acknowledgments

This work was supported by the research grant of Agency for Defense Development of Korea. This research was also supported by Basic Science Research Program through the

National Research Foundation of Korea (NRF-2020R1F1A1071614).

References

1. Korea National Oil Corporation, 2022 Oil Market Outlook and Key Variables Analysis (2022)
2. Choi, Y., Lee, J., Shin, J., Lee, S., Kim, D., and Lee, J. K., "Selective Hydroconversion of Naphthalenes into Light Alkyl-aromatic Hydrocarbons," *Appl. Catal. A: Gen.*, **492**, 140-150 (2015).
3. Upare, D. P., Rao, R. N., Yoon, S., and Lee, C. W., "Upgrading of Light Cycle Oil by Partial Hydrogenation and Selective Ring Opening over an Iridium Bifunctional Catalyst," *Res. Chem. Intermed.*, **37**(9), 1293-1303 (2011).
4. Lee, J. and Park, S.-K., "Synthesis of Carbon Materials from PFO, Byproducts of Naphtha Cracking Process," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(5), 495-500 (2011).
5. Jung, M.-J., Jung, J.-Y., Lee, D., and Lee, Y.-S., "A New Pitch Reforming from Pyrolysis Fuel Oil by UV Irradiation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 70-74 (2015).
6. Kim, J. G., Liu, F., Lee, C.-W., Lee, Y.-S., and Im, J. S., "Boron-doped Carbon Prepared from PFO as a Lithium-ion Battery Anode," *Solid State Sci.*, **34**, 38-42 (2014).
7. Nakagawa, Y., Tamura, M., and Tomishige, K., "Recent Development of Production Technology of Diesel- and Jet-fuel-range Hydrocarbons from Inedible Biomass," *Fuel Process. Technol.*, **193**, 404-442 (2019).
8. Jia, T., Gong, S., Pan, L., Deng, C. Zou, J.-J., and Zhang, X., "Impact of Deep Hydrogenation on Jet Fuel Oxidation and Deposition," *Fuel*, **264**, 116843 (2020).
9. Bruno, T. J., Edwards, T., Shafer, L. M., and Bilingsley, M., "Extent and Impacts of Hydrocarbon Fuel Compositional Variability for Aerospace Propulsion Systems," Paper No. 6824, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Nashville, TN (Jul. 2010).
10. Dewitt, M. J., West, Z., Zabarnick, S., Shafer, L., Striebich, R., Higgins, A., and Edwards, T., "Effect of Aromatics on the Thermal-Oxidative Stability of Synthetic Paraffinic Kerosene," *Energy Fuels*, **28**(6), 3696-3703 (2014).
11. Roan, M. A., and Boehman, A. L., "The Effect of Fuel Composition and Dissolved Oxygen on Deposit Formation from Potential JP-900 Basestocks," *Energy Fuels*, **18**(3), 835-843 (2004).
12. Yang, J., Xin, Z., He, Q. S., Corscadden, K., and Niu, H., "An Overview on Performance Characteristics of Bio-jet Fuels," *Fuel*, **237**, 916-936 (2019).
13. Bi, P., Wang, J., Zhang, Y., Jiang, P., Wu, X., Liu, J., Xue, H., Wang, T., and Li, Q., "From Lignin to Cycloparaffins and Aromatics: Directional Synthesis of Jet and Diesel Fuel Range Biofuels using Biomass," *Bioresour. Technol.*, **183**, 10-17 (2015).
14. Upare, D. P., Park, S., Kim, M. S., Jeon, Y.-P., Kim, J., Lee, D., Lee, J., Chang, H., Choi, S., Choi, W., Park, Y.-K., and Lee, C. W., "Selective Hydrocracking of Pyrolysis Fuel Oil into Benzene, Toluene and Xylene over CoMo/beta Zeolite Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **46**, 356-363 (2017).
15. Peng, Y., Geng, Z., Zhao, S., Wang, L., Li, H., Wang, X., Zheng, X., Zhu, J., Li, Z., Si, R., and Zeng, J., "Pt Single Atoms Embedded in the Surface of Ni Nanocrystals as Highly Active Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitro Compounds," *Nano Lett.*, **18**(6), 3785-3791 (2018).
16. Oh, S. K., Ku, H., Han, G. B., Jeong, B., and Jeon, J.-K., "Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in a trickle bed reactor," *Catal. Today*, in press (2022).
17. Jeon, J.-K., Yim, J.-H., and Park, Y.-K., "C₉-aldehyde hydrogenation over nickel/kieselguhr catalysts in trickle bed reactor," *Chem. Eng. J.*, **140**(1), 555-561 (2008).
18. Sirous Rezaei, P., Shafaghat, H., Daud, W. M. A. W., "Suppression of coke formation and enhancement of aromatic hydrocarbon production in catalytic fast pyrolysis of cellulose over different zeolites: effects of pore structure and acidity," *RSC Adv.*, **5**(80), 65408-65414 (2015).
19. Oh, S. K., Seong, M., and Jeon, J.-K., "A study on Cu-based Catalysts for Oxygen Removal in Nitrogen Purification System," *Clean Technol.*, **27**(1), 9-16 (2021).
20. Hassan, F., Al-Duri, B., and Wood, J., "Effect of supercritical conditions upon catalyst deactivation in the hydrogenation of naphthalene," *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 133-141 (2012).
21. Kirumakki, S. R., Shepizer, B. G., Sagar, G. V., Chary, K. V. R., and Clearfield, A., "Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂ - Al₂O₃ catalysts: Structure - activity correlation," *J. Catal.*, **242**(2), 319-331 (2006).