

[2018-3-BM-007]

올레산의 탈산소 반응에서 Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 촉매의 Ni 담지량에 따른 영향

이다위¹⁾ · 전경원¹⁾ · 심재오¹⁾ · 나현석¹⁾ · 노현석^{1)*}

Effect of Ni Loading on the Performance of Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalysts for Deoxygenation of Oleic Acid

Da-We Lee¹⁾ · Kyung-Won Jeon¹⁾ · Jae-Oh Shim¹⁾ · Hyun-Suk Na¹⁾ · Hyun-Seog Roh^{1)*}

Received 12 February 2018 Revised 16 March 2018 Accepted 19 March 2018

ABSTRACT Bio-diesel is one of most effective alternative energies developed as a solution to the problem of fossil fuel depletion and climate change. The first generation bio-diesel was produced via trans-esterification. However, the oxygenated compounds within the first generation bio-diesel result in problems such as thermal instability, corrosiveness, and a low heating value. To overcome these problems, a deoxygenation process has been developed to remove the oxygenated compounds and produce the second generation bio-diesel. In this study, a series of Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts with different Ni loadings (5, 10, 20, 30 wt.%) were applied for the deoxygenation of oleic acid. The 20 wt.% Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst exhibited the highest oleic acid conversion, as well as the highest selectivity for C₉ ~ C₁₇ compounds. This is mainly due to its having the highest BET surface area, easiest reducibility, and highest acidity.

Key words Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂(니켈-세리아지르코니아), Ni loading(니켈 담지량), Deoxygenation(탈산소), Oleic acid(올레산), Acidity(산도)

1. 서 론

최근, 바이오매스로부터 그린 연료 및 화학 물질을 생 산하는 연구에 대한 관심이 크게 증가하였다.^[1] 이는 급증 하는 세계 총 인구 및 유동 인구로 인하여 수송용 액체 연 료의 소비량이 증가하고 있기 때문이다.^[2] 2017년도 IEO (International Energy Outlook) 보고서에 따르면,^[3] 전 세계 수송 분야 에너지 소비량은 2015년 11.4경(京) Btu에 서 2040년 14.2경(京) Btu로 매년 0.8%씩 증가할 것으로

*Corresponding author: hsroh@yonsei.ac.kr Tel: +82-33-760-2834 Fax: +82-33-760-2571 예측되었다. 따라서, 기후 변화로 인한 환경적 측면뿐만 아 니라 화석연료 고갈에 따른 에너지안보 측면에서 대체 연료 개발이 절실한 시점이다.

국내에서는 2006년 7월부터 화석연료로부터 생산된 일 반경유에 5%의 바이오디젤이 섞인 혼합 경유를 판매하고 있다.^[4,5] 이 바이오디젤은 1세대 바이오디젤로서 동식물성 오일의 전이에스테르화 반응을 통해 생산되며, 현재 미국, 유럽, 한국 등 많은 나라에서 경유 대체연료로 보급 중에 있다. 1세대 바이오디젤은 기존 경유에 비해 일산화탄소, 미세먼지, 탄화수소, 독성물질 등 대기오염 물질 배출을 크 게 줄일 수 있어 친환경 자동차 연료로 주목받고 있다. 또 한 바이오디젤의 연소에서 나오는 이산화탄소는 다시 식물

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⁾ Department of Environmental Engineering, Yonsei University

Copyright © 2018 by the New & Renewable Energy

의 광합성 기작에 의해 흡수, 고정되므로 이산화탄소의 순 배출이 거의 없어, 이산화탄소 중립연료(CO₂-neutral fuel) 로 큰 주목을 받고 있다.^[6-8]

그러나 전이에스테르화 반응으로 생산된 1세대 바이오디 젤이 기존의 경유를 완전히 대체하기에는 열적 불안정성, 높은 점성 및 낮은 발열량 등 연료 물성 측면에서 아직 여러 문제점이 있다. 이는 화석연료에서 생산된 디젤은 탄소와 수소로만 구성된 탄화수소인 반면, 1세대 바이오디젤은 지 방산의 메틸 에스테르 화합물로 분자구조 내에 산소를 포함 하고 있기 때문이다. 1세대 바이오디젤에 포함된 산소는 장 기 보관 시 저장용기나 이송관의 부식 등을 일으킬 수 있다. 이러한 물리화학적 특성으로 인하여 기존 내연기관에 5% 이상의 1세대 바이오디젤 혼합유는 제한적으로 사용되고 있다.^[9]

1세대 바이오디젤의 대안으로 지방산의 수첨탈산소(Hydrodeoxygenation, HDO) 반응을 통한 2세대 바이오디젤 생 산 공정이 개발되고 있다. HDO 반응은 수소 분위기에서 지 방산에 포함된 산소를 제거하여 일반 경유와 유사한 탄화 수소를 생산하는 반응이다. 2세대 바이오디젤은 일반 경유 와 유사한 산화 안정성 및 세탄가를 가지고 있어 기존 내연 기관에 직접적인 적용이 가능하다.^[10] Neste Oil의 NexBTL 공정과 ENI-UOP의 Ecofining 공정은 HDO 반응을 사용 하여 2세대 바이오디젤을 생산하는 대표적인 상용 공정이 다.^[11] 그러나, HDO 반응은 바이오디젤을 생산하기 위해 대량의 수소(300~420m³ H2 / m³ oil)가 요구되는 문제점이 있다.^[12,13]

따라서, 최근 높은 안전성 확보 및 생산 비용 절감을 위해서 소량의 수소 또는 불활성 분위기에서의 탈산소 (Deoxygenation, DO) 반응에 대한 연구가 활발히 진행되 고 있다.^[14] 지방산의 탈산소 반응은 세 가지의 주요 반응 경로가 존재한다: (1) 수첨탈산소(Hydrodeoxygenation, HDO) 반응, (2) 탈카르복실(Decarboxylation, DCO₂) 반 응, (3) 탈카르보닐(Decarbonylation, DCO) 반응.^[15-17] HDO 반응은 1몰의 지방산이 3몰의 수소와 반응하여 2몰의 수증기와 1몰의 탄화수소가 생성된다. DCO₂와 DCO 반응 은 지방산의 카르복실기를 CO₂(1) 와 CO(2) 의 형태로 제 거하여 탄화수소를 생성한다.

56

$$R-COOH + 3H_2 (g) \rightarrow R-CH_3 + 2H_2O (g),$$

$$\triangle H = -115.0 \text{ kJ/mol}$$
(1)
$$R-COOH \rightarrow R-H + CO_2 (g),$$

$$\triangle H = +9.2 \text{ kJ/mol}$$
(2)

$$R-COOH \rightarrow R - H + CO (g) + H_2O (g),$$

$$\triangle H = +48.1 \text{ kJ/mol}$$
(3)

최근, 지방산의 DO 반응에 적합한 촉매를 찾기 위한 연 구들이 활발히 진행 중이다. Murzin 등은 단일 금속 촉매 중 지방산의 DO 반응에 적합한 촉매를 연구하였으며, DO 반응에서 Pd을 활성탄에 담지시킨 촉매가 높은 활성을 나 타낸다고 보고하였다.^[18] 반면, Os를 담지시킨 촉매가 가 장 낮은 활성을 나타내었으며, 단일 금속 촉매의 활성은 다 음과 같은 순서로 감소하였다: Pd〉Pt〉Ni〉Rh〉Ir〉Ru〉 Os.^[18] Immer 등은 Pd/C 촉매를 지방산의 DO 반응에 적 용한 연구 결과를 보고하였다.^[19] 또한, Pt 촉매도 DO 반응 에서 높은 활성을 나타낸다고 보고되었다.^[20] 그러나, Pd. Pt와 같은 귀금속은 높은 가격으로 인해 경제성이 낮아지 므로 유사한 성능의 비귀금속 촉매 개발 연구가 수행되고 있다. Lercher 등은 조류 지질의 DO 반응을 통한 바이오 디젤 생산에 Ni 촉매를 적용한 결과를 보고하였다^[21] Peng 등은 팔미트산의 DO 반응에 Ni 담지량을 변화시킨 Ni/ZrO2 촉매를 적용하였으며, 그 결과 5 wt.% Ni/ZrO2 촉매가 가장 높은 팔미트산 전환율과 C15 선택도를 나타냈다고 보 고하였다.^[22] Ni은 Pd와 Pt 보다 1000~2500배가량 저렴 하기 때문에, 유사한 성능의 촉매 개발 시 경제적 제한요 소를 극복할 수 있다. 최근, 문헌에 따르면 CeO₂, ZrO₂ 및 Ce-ZrO2 담체에 담지된 전이 금속 촉매가 DO 또는 HDO 반응에서 높은 성능을 나타낸다고 보고되고 있다. Peng 등 에 따르면, ZrO₂에 담지된 Ni 촉매가 40 bar의 H₂ 조건에 서 C18 미세 조류 오일의 C-C와 C-O 결합을 선택적으로 절단할 수 있다고 보고하였다.^[23] Yakovlev 등은 CeO₂ 및 ZrO2에 담지된 Ni 촉매는 담체 고유의 높은 산화환원능으 로 인하여 HDO 반응에서 높은 활성을 나타낸다고 보고하 였다.^[24] 추가적으로, Zhang 등은 Ni-Cu/ZrO₂-SiO₂ 촉 매가 50 bar의 H2 조건에서 높은 활성을 나타낸다고 보고 하였다.^[25]

촉매의 산도는 DO 반응에서 중요한 요소이다. Wang 등 은 촉매의 산도가 높은 농도의 산소를 함유하고 있는 지질 의 DO 반응에 필수적이라고 보고했다.^[26] 또한, Zuo 등은 촉매의 산성기는 DO 반응에서 DCO₂와 DCO 반응을 조절 하여 생성물의 선택성을 중재할 수 있다고 보고했다.^[27] 게 다가, 촉매의 산성도는 H₂를 해리시키고 산소 화합물의 흡 착을 돕는 추가적인 반응점을 제공함으로써 DO 반응의 활 성에도 영향을 미친다.^[28]

본 연구팀은 CeO₂와 ZrO₂의 비를 달리하여 제조된 Ce(1-*x*)Zr(*x*)O₂ 촉매를 올레산의 DO 반응에 적용하였다. 제 조된 모든 촉매에서 Ce_{0.6}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 가장 높은 올레산 전환율과 C₉~C₁₇ 선택도를 나타냈다. 이는 Ce_{0.6}Zr_{0.2}O₂ 촉 매의 강한 산화환원능, 높은 산소 저장능, 그리고 가장 작 은 입자크기에 기인한다.^[29] 또한, Ce_{0.6}Zr_{0.2}O₂에 전이금속 을 담지하여 DO 반응 활성을 비교하였다.^[30] Ni이 담지된 Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 촉매가 탈산소(DO) 반응에서 가장 높은 올레산 전환율, C₉~C₁₇(디젤 연료 범위) 선택도 및 산소 제거율을 나타내었다. 이는 Ni과 Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 답체의 시너지 및 가장 높은 BET 표면적에 기인한다. 그러나, Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 촉매의 DO 반응 활성 및 선택도를 향상시키기 위한 추가적 인 최적화 연구가 필요하다. 본 연구에서는 Ni 담지량을 달 리한 Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 촉매를 설계하고, Ni 담지량에 따른 Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 촉매의 성능을 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매제조 방법

본 연구에서 Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂(Ni-CZO) 촉매는 Ni 담지량 (5, 10, 20, 30 wt.%)을 달리하여 공침법(co-precipitation method)으로 제조하였다. 화학 양론적으로 정량된 Ni(NO₃)₂· 6H₂O(97%, Junsei), Ce(NO₃)₃·6H₂O(99%, Aldrich), 그 리고 zirconyl nitrate solution(20 wt% ZrO₂ basis, MEL Chemicals)을 증류수에 녹인 후 80°C까지 가열하고 15% KOH를 사용하여 pH 10.5 까지 적정하였다. 제조된 용액 은 80°C에서 72시간 동안 숙성시켰다. 침전물을 거른 후 증류수로 수차례 세척하였다. 세척된 침전물은 110°C에서 12시간 건조 후 300°C에서 6 시간 동안 소성하였으며, 소 성된 촉매는 Ni 담지량에 따라 *x*Ni-CZO(*x* = 5, 10, 20, 30)로 표기하였다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 특성분석으로 BET, XRD, TPR, H2-chemisorption, NH3-TPD를 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2010(Micromeritics) 장비를 사용하여 -196°C에서 질소 흡착정도를 측정하여 분석하였다. XRD(X-ray diffraction) 분석은 Rigaku D/MAX-IIIC diffractometer(Ni filtered Cu-K radiation, 40kV, 50mA) 장비를 사용하여 수행하였다. 촉매의 환원 특성을 비교하기 위하여 Autochem 2920 (Micromeritics) 장비를 이용하여 TPR(Temperature programmed reduction) 분석을 수행하였으며, 10% H₂/Ar 분위기에서 승온율 10°C/min으로 상온에서 800°C까지 측정하였다. H2-chemisorption 분석은 Autochem 2920 (Micromeritics) 장비를 사용하여 수행하였다. 촉매 100mg 을 10% H₂/Ar 분위기로 700°C에서 2시간 동안 환원시 킨 후 Ar 분위기로 전환하여 50°C까지 냉각시켜 전처리 를 완료하였다. 전처리 후 50°C에서 10% H₂/Ar 가스를 pulse로 주입하여 흡착된 H2의 양을 구하고 Ni 분산도를 계 산하였다([H/Ni_{surface}]=1). NH₃-TPD(NH₃-temperature programmed desorption) 분석은 Autochem 2920(Micromeritics) 장치를 사용하였다. 촉매 100mg에 100°C에서 60분간 10% NH₃/He을 주입하여 NH₃를 흡착시켰다. 30 min간 He을 주입하여 물리적으로 흡착된 NH3를 제거한 후 10°C/min으로 800°C까지 온도를 증가시켜 촉매로부터 탈착된 NH3를 측정하였다.

2.3 반응 실험

촉매 반응실험은 회분식 오토클레이브 반응기(100ml)를 이용하여 수행하였다. 반응 전, 촉매는 10% H₂/N₂ 분위기 에서 700°C, 120분 동안 환원시켰다. 올레산 27.5g과 환 원된 촉매 0.6875g(반응물 : 촉매 = 40 : 1)을 반응기에 넣 고 300°C에서 3시간 동안 반응하였다. 본 연구실의 선행연 구에 따르면, 300°C에서는 DO 반응이 우세하나, 온도가 300°C 이상으로 올라감에 따라 열분해 반응이 증가함을 확 인하였다.^[10] 교반기의 속도는 300rpm 으로 고정하였다. 생성물은 여과기를 이용하여 촉매와 분리하여 회수하였다. 회수된 생성물은 FID(Flame ionization detector)가 장 착된 가스 크로마토그래피(HP 6890N, Agilent)를 이용하 여 분석하였다. 컬럼은 Agilent사의 HP-5를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성분석 결과

Table 1에는 Ni 담지량을 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉 매의 특성분석 결과를 나타내었다. Ni 담지량이 5 wt.%에 서 20 wt.%까지 증가할수록 BET 표면적이 증가하여 20Ni-CZO 촉매가 가장 높은 BET 표면적 $(234m^2/g)$ 을 나타내었 으며, Ni 담지량이 20 wt.%에서 30 wt.%로 증가 시 BET 표면적은 감소하였다. BET 표면적은 다음과 같은 순서로 감 소하였다: 20Ni-CZO $(234m^2/g)$ > 10Ni-CZO $(221m^2/g)$ > 30Ni-CZO $(220m^2/g)$ > 5Ni-CZO $(200m^2/g)$.

H₂-chemisorption 분석 결과, 5Ni-CZO 촉매가 가장 큰 Ni 분산도(3.93%)와 가장 작은 Ni 입자크기(21.45nm) 를 나타내었으며, Ni 담지량이 증가할수록 Ni 분산도가 감 소하고 Ni 입자크기가 증가하여 30Ni-CZO 촉매가 가장 작은 Ni 분산도(1.93%)와 가장 큰 Ni 입자크기(43.71nm) 를 나타내었다. 이는 Ni-CZO 촉매에서 Ni 담지량이 증가 할수록 Ni의 응집 현상(agglomeration)이 발생하여 Ni 분 산도가 감소하고 Ni 입자크기가 증가하는 것을 의미한다.

Fig. 1은 Ni 담지량을 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉매의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 입방

Table 1. Characteristics of Ni-CZO catalysts with different Ni loading

Catalysts	BET surface area (m²/g)ª	Ni dispersion (%) ^b	Ni particle size (nm) ^b	Acidity (mmolNH₃ /g) ^c	H ₂ consump- tion (cm ³ /g) ^d
5Ni-CZO	200	3.93	21.45	1.57	42.1
10Ni-CZO	221	3.67	23.00	1.61	54.3
20Ni-CZO	234	2.52	33 <u>.</u> 45	3.14	87.3
30Ni-CZO	220	1.93	43.71	1.83	100.2

 $^{\rm a}$ Estimated from N_2 adsorption at–196 $^{\rm o}{\rm C}$

^b Estimated from H₂-chemisorption

 $^{\rm c}$ Estimated from $\rm NH_3{-}TPD$

^d Estimated from TPR

체(Cubic phase) 구조의 Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 결정 피크가 나타나 는 것을 확인하였다(ICDD card No. 28-0271). 37°, 43.1°, 62.8° 에서 나타난 결정 피크는 각각 NiO(111), NiO(200), NiO(220)을 가리킨다. XRD 분석 결과, 5Ni-CZO 촉매와 10Ni-CZO 촉매에서는 NiO 결정 피크가 나타나지 않았으 며, Ni 담지량이 20 wt.% 이상에서 NiO 결정 피크가 나타 났다. 또한, Ni 담지량이 20 wt.%에서 30 wt.%로 증가할 때 NiO 결정 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었 다. 이는 Ni 담지량이 증가할수록 Ni 응집 현상으로 인하여 NiO 결정이 커지는 것을 나타내며, H₂-chemisorption 분 석 결과와도 일치한다.

Fig. 2는 Ni 담지량을 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉매의



Fig. 1. XRD patterns of Ni-CZO catalysts with different Ni loading



Fig. 2. TPR patterns of Ni-CZO catalysts with different Ni loading

TPR 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 280~ 580°C 온도 영역에서 넓은 환원 피크를 나타내었다. Ni 담 지량이 증가할수록 환원 피크의 크기가 증가하였으며, 이 는 Ce(1-x)Zr(x)O2 담체에 의한 환원보다 활성물질인 NiO에 의한 환원이 우세하다는 것을 의미한다. 환원 피크 면적을 통해 계산된 Ni-CZO 촉매의 수소 소모량을 Table 1에 나 타내었다. 5Ni-CZO 촉매가 가장 낮은 수소 소모량(42.1 cm³/g)을 나타내었으며. Ni 담지량이 증가할수록 수소 소 모량이 증가하여 30Ni-CZO 촉매가 가장 높은 수소 소모 량(100.2cm³/g)을 나타내었다. 모든 촉매에서 나타나는 넓은 환원 피크는 담체와 상호작용하지 않는 촉매 표면의 free NiO 종의 환원 및 담체와 상호작용하는 complex NiO 종의 확원, 그리고 담체 표면에 위치한 CeO2의 확원에 의한 피크이다.^[16] Free NiO가 환원되어 나타나는 free Ni 종은 불포화탄화수소의 이중 결합을 분해하는 역할을 수행 하여 올레산의 DO 반응에 활성을 나타낸다고 보고되었 다.^[30] 제조된 모든 촉매에서 free NiO 종과 complex NiO 종의 환원 피크는 겹쳐져 나타나 각 NiO 종의 환원에 따른 영향을 파악하는데 어려움이 있으며, 본 연구에서는 모든 NiO 종을 환원시킬 수 있는 700°C에서 환원을 진행하고 DO 반응에 적용하였다. 또한, 촉매의 산화환원능은 지방산 의 C-O 결합을 분해하는데 영향을 준다고 보고되었다.^[11] 제조된 촉매의 산화환원능은 환원 피크에서 수소가 가장 많 이 소모된 온도(Tmax)를 통해 확인하였다. Ni-CZO 촉매의 TPR 분석 결과에서 Tmax는 다음과 같은 순서로 나타났다:



Fig. 3. NH₃-TPD patterns of Ni-CZO catalysts with different Ni loading

20Ni-CZO(397°C) 〈 10Ni-CZO(402°C) 〈 30Ni-CZO (417°C) 〈 5Ni-CZO(418°C). 제조된 모든 촉매 중 20Ni-CZO 촉매의 환원 피크가 가장 낮은 *T_{max}를* 나타내었으며, 이는 20Ni-CZO 촉매가 가장 강한 산화환원능을 지닌 것 을 의미한다.

Fig. 3은 Ni 담지량을 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉매의 NH₃-TPD 분석 결과를 나타내었다. NH₃-TPD 분석을 통 해 계산된 촉매의 산도는 Table 1에 나타내었다. 제조된 모 든 촉매에서 20Ni-CZO 촉매가 가장 높은 산도를 나타내었 으며, 제조된 촉매의 산도는 다음과 같은 순서로 나타났다: 20Ni-CZO(3.14mmolNH₃/g) > 30Ni-CZO(1.83 mmolNH₃/g) > 10Ni-CZO(1.61mmolNH₃/g) > 5Ni-CZO(1.57mmolNH₃/g). 문헌에 따르면, 촉매의 산도는 DO 반응 활성에 영향을 준 다고 보고되었다.^[31] 특히, 촉매의 산도가 높을수록 탄화수 소 C-C 결합의 크래킹 반응이 촉진되어 저분자 화합물의 생성이 증가하는 것으로 보고되었다.^[32]

3.2 반응 결과

Fig. 4에는 Ni 담지량을 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉매 의 올레산 전환율과 C₉~C₁₇ 선택도를 나타내었다. Ni-CZO 촉매의 올레산 전환율과 C₉~C₁₇ 선택도는 동일한 경향성을 나타내었다. 20Ni-CZO 촉매가 가장 높은 올레산 전환율 (98.3%)과 C₉~C₁₇ 선택도(33.9%)를 나타낸 반면, 5Ni-CZO 촉매는 가장 낮은 올레산 전환율(72.5%)과 C₉~C₁₇ 선택도 (22.2%)를 나타내었다. 제조된 Ni-CZO 촉매의 올레산 전



Fig. 4. Oleic acid conversion and C_9 \sim C₁₇ selectivity over Ni-CZO catalysts with different Ni loading

환율과 C₉~C₁₇ 선택도는 Ni 담지량에 따라 20Ni-CZO 〉 30Ni-CZO 〉 10Ni-CZO 〉 5Ni-CZO 순서로 나타났다. 20Ni-CZO 촉매의 우수한 활성은 BET, TPR, 그리고 NH3-TPD 분석 결과를 통해 설명이 가능하다. 일반적으로 촉매의 BET 표면적이 높을수록 반응물과의 접촉 면적이 증가하므로 반응 활성에 긍정적인 영향을 준다. 따라서. 20Ni-CZO 촉매의 높은 BET 표면적은 올레산의 DO 반응 활성을 증진시킨다고 볼 수 있다. 또한, TPR 분석 결과에 서 20Ni-CZO 촉매가 제조된 모든 촉매 중 가장 낮은 Tmax 가 나타나는 것을 통해 강한 산화환원능을 지닌 것을 확인 하였다. 문헌에 따르면, 촉매의 산화환원능이 강할수록 산 소 빈자리 농도(Oxygen vacancy concentration)가 증가 하였다.^[30,33] Peng 등은 촉매 표면의 산소 빈자리(Oxygen vacancy)에서 지방산에 포함된 산소의 흡착이 일어나며, 이후 흡착된 산소의 C-O 결합이 분해되어 DO 반응이 일 어난다고 보고하였다.^[11] 따라서, 20Ni-CZO 촉매의 우수 한 산화환원능은 지방산의 DO 반응 활성에 긍정적인 영향 을 주는 것으로 판단된다. NH3-TPD 분석을 통해 확인한 촉매의 산도도 DO 반응 활성에 영향을 주는 것으로 확인되 었다. Shim 등은 올레산의 DO 반응에서 촉매의 산도가 올 레산에 포함된 산소를 제거하기 위한 중요한 인자라고 보 고하였다^[31] Santillan-Jimenez 등에 따르면, 촉매의 산 점에서 반응물의 C-C 결합이 분해되므로 촉매의 산도는 반응물의 전환율 및 생성물의 선택도에 중요한 영향을 미 친다고 보고되었다.^[32] Table 2에 DO 반응 후 생성물의 탄 화수소 수에 따른 선택도를 나타내었다. 20Ni-CZO 촉매 는 가장 높은 C₉~C₁₇ 선택도를 나타냈음에도 불구하고, C₁₇ 선택도는 가장 낮았다. 이는 20Ni-CZO 촉매의 높은 산도 로 인하여 C17 탄화수소가 크래킹 반응을 통해 저분자 탄화

Table 2. Distributions of the linear hydrocarbons in the reaction product for the Ni-CZO catalysts with different Ni loading

Catalysts	C ₉ ~C ₁₂ (%)	C ₁₃ ~C ₁₆ (%)	C ₁₇ (%)			
			Hepta- decane	8– heptadecene	Total C ₁₇	
5Ni-CZO	6.4	2.5	2.6	10.7	13.3	
10Ni-CZO	7.7	3.1	2.5	10.4	12.9	
20Ni-CZO	15.2	6.2	5.2	7.3	12.5	
30Ni-CZO	8.6	3.4	2.7	11.0	13.7	

수소(C₉~C₁₂, C₁₃~C₁₆)로 전환되었기 때문이다. Fig. 5에 제조된 촉매의 산도와 생성물의 탄화수소 수에 따른 선택 도의 관계를 나타내었다. 촉매의 산도는 20Ni-CZO > 30Ni- CZO > 10Ni-CZO > 5Ni-CZO 순서로 나타나며, 이에 따라 C₁₇ 선택도는 감소하고 C₉~C₁₂ 선택도와 C₁₃~C₁₆ 선택도는 증가하였다. 흥미롭게도, 산도가 증가하 는 경향성과 생성물에서 저분자 탄화수소로의 선택성이 일 치하게 나타났다. 산도의 증가폭이 크지 않을 때는 C₁₇ 선 택도의 감소와 C₉~C₁₂ 선택도 및 C₁₃~C₁₆ 선택도의 증가도 작게 나타났으나, 20Ni-CZO 촉매에서 산도가 큰 폭으로 증가 시 C₁₇ 선택도의 감소와 C₉~C₁₂ 선택도 및 C₁₃~C₁₆ 선 택도의 증가가 두드러지게 나타났다. 이를 통해 촉매의 산 도는 크래킹 반응을 통해 생성물의 탄화수소 수에 따른 분 포에 직접적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni 담지량을 달리하여 Ni-CZO 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매를 올레산의 DO 반응에 적용하 고 비교 평가하였다. 제조된 모든 촉매 중 20Ni-CZO 촉매 가 가장 높은 올레산 전환율 및 C₉~C₁₇ 선택도를 나타내었 으며, 이는 20Ni-CZO 촉매의 높은 BET 표면적, 강한 산 화환원능, 그리고 가장 높은 산도에 기인한다. 높은 BET 표면적은 촉매와 반응물과의 접촉 면적을 증가시켜 DO 반



Fig. 5. The relation between catalyst acidity and distributions of linear hydrocarnons in the reaction product over Ni-CZO catalysts with different Ni loading

응 활성을 증진시켰다. 강한 산화환원능은 지방산의 C-O 결합을 분해하는 표면의 산소빈자리 농도를 증가시키므로 DO 반응 활성에 긍정적인 영향을 준다고 판단된다. 또한, 20Ni-CZO 촉매의 높은 산도는 크래킹 반응을 촉진시켜 저분자 탄화수소의 생성을 증진시키는 것을 확인하였다. 결과적으로 20Ni-CZO 촉매는 고품질 바이오디젤을 생산 하기 위한 DO 반응에 높은 활성 및 선택도를 지닌 최적 촉 매임을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2017년 연세대학교 대학원 재원으로 대학원 총학생회의 지원을 받아 연구되었음.

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술 평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20164030201250).

References

- Korea Energy Agency, 2014, "New & Renewable Energy White Paper".
- [2] International Energy Agency, 2017, "Key World Energy Statistics".
- [3] U.S. Energy Information Administration, 2017, "International Energy Outlook".
- [4] Korea Energy Agency, 2014, "Weekly Brief Issues of Energy", 93.
- [5] Jo, J.H., Jeong, J.S., Bae, J.H., 2016, "Economic Feasibility and Impact Analysis of Cellulose Bioethanol Production in Korea", New Renew. Energy, 12(3), 149-155.
- [6] Green Technology Center, 2014, "Green Tech Review", 2.
- [7] Green Technology Center, 2014, "Green Tech. HORIZON", 2.
- [8] Oh, Y.K., Na, J.G., 2015, "Microalgal Biodiesel Production Process", KIC News, 18(3), 1-14.
- [9] Berchmans, H.J., Hirata, S., 2008, "Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids", Bioresource Technol., 99, 1716-1721.

- [10] Roh, H.-S., Eum, I.-H., Jeong, D.-W., Yi, B.E., Na, J.-G., Ko, C.H., 2011, "The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for decarboxylation of oleic acid", Catal. Today, **164**, 457-460.
- [11] Choi, I.-H. Hwang, K.-R., Han, J.-S., Lee, K.-H., Yun, J.S., Lee, J.-S., 2015, "The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process", Fuel, 158, 98-104.
- [12] Kubička, D., 2008, "Future refining catalysis introduction of biomass feedstocks", Collect. Czech. Chem. Commun., 73, 1015-1044.
- [13] Park, S.C., Lee, J.S., 2014, "Status and Challenging Issues of the Advanced Biofuels", New Renew. Energy, 10(4), 16-21.
- [14] Mäki-Arvela, P., Kubickova, I., Snåre, M., Eränen, K., Murzin, D. Y., 2007, "Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives", Energy Fuels, 21, 30-41.
- [15] Immer, J.G., 2010, "Liquid-phase deoxygenation of free fatty acids to hydrocarbons using supported palladium catalysts", Ph. D. thesis., North Carolina State University.
- [16] Arend, M., Nonnen, T., Hoelderich, W.F., Fischer, J., Groos, J., 2011, "Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons", Appl. Catal. A: Gen., **399**, 198-204.
- [17] Snåre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D.Y., 2006, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel", Ind. Eng. Chem. Res., 45, 5708-5715.
- [18] Lestari, S., Simakova, I., Tokarev, A., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D.Y., 2008, "Synthesis of biodiesel via deoxygenation of stearic acid over supported Pd/C catalyst", Catal. Lett., **122**, 247-251.
- [19] Immer, J.G., Kelly, M.J., Lamb, H.H., 2010, "Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids", Appl. Catal. A: Gen., 375, 134-139.
- [20] Do, P.T., Chiappero, M., Lobban, L. L., Resasco, D. E., 2009, "Catalytic deoxygenation of methyl-octanoate and methyl-stearate on Pt/Al₂O₃", Catal. Lett., **130**, 9-18.
- [21] Peng, B., Yao, Y., Zhao, C., Lercher, J.A., 2012, "Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range

alkanes with bifunctional catalysts", Angew. Chem, Int. Ed., **51**, 2072-2075.

- [22] Peng, B., Zhao, C., Kasakov, S., Foraita, S., Lercher, J. A., 2013, "Manipulating catalytic pathways: deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts", Chem. Eur. J., 19, 4732-4741.
- [23] Peng, B., Yuan, X., Zhao, C., Lercher, J.A., 2012, "Stabilizing catalytic pathways via redundancy: selective reduction of microalgae oil to alkanes", J. Am. Chem. Soc., 134, 9400-9405.
- [24] Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N., 2009, "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel", Catal. Today, 144, 362-366.
- [25] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., Liu, Q., 2013, "Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation", Catal. Commun., 33, 15-19.
- [26] Wang, Y., Wu, J., Wang, S., 2013, "Hydrodeoxygenation of bio-oil over Pt-based supported catalysts: importance of mesopores and acidity of the support to compounds with different oxygen contents", RSC Adv., 3, 12635-12640.
- [27] Zuo, H., Liu, Q., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Zhang, Q., 2012, "Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over supported Ni catalysts for diesel-like fuel production",

Energy Fuels, 26, 3747-3755.

- [28] Roger, K.A., Zheng, Y., 2016, "Selective deoxygenation of biomass-derived bio-oils within hydrogen-modest environments: A review and new insights", ChemSusChem, 9, 1750-1772.
- [29] Shim, J.-O., Jeong, D.-W., Jang, W.-J., Jeon, K.-W., Jeon, B.-H., Cho, S.Y., Roh, H.-S., Na, J.-G., Ko, C. H., Oh, Y.-K., Han, S.S., 2014, "Deoxygenation of oleic acid over Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts in hydrogen environment", Renew. Energy, **65**, 36-40.
- [30] Shim, J.-O., Jeong, D.-W., Jang, W.-J., Jeon, K.-W., Jeon, B.-H., Kim, S.-H., Roh, H.-S., Na, J.-G., Han, S.S., Ko, C.H., 2016, "Bio-diesel production from deoxygenation reaction over Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ supported transition metal (Ni, Cu, Co, and Mo) catalysts", J. Nanosci. Nanotechnol., **16**, 4587-4592.
- [31] Shim, J.-O., Jeong, D.-W., Jang, W.-J., Jeon, K.-W., Kim, S.-H., Jeon, B.-H., Roh, H.-S. Na, J.-G., Oh, Y.-K., Han, S.S., Ko, C.H., 2015, "Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid", Catal. Commun., 67, 16-20.
- [32] Santillan-Jimenez, E., Morgan, T., Loe, R., Crocker, M., 2015, "Continuous catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over Ni-Al layered double hydroxide", Catal. Today, 258, 284-293.
- [33] Liu, X., Zhou, K., Wang, L., Wang, B., Li, Y., 2009, "Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods", J. Am. Chem. Soc., 131, 3140-3141.