J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 13, No. 3, 2004, 27-36
≫ 研究論文 ≪

수소화 反應用 니켈 廢觸媒의 再生

†全鍾琪 · *朴榮權 · *金周植

東洋大學校 生命化學工學部, *서울市立大學校 環境工學部

Regeneration of Spent Nickel Catalyst for Hydrogenation

†Jong-Ki Jeon, *Young-Kwon Park and *Joo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Dong-Yang University, Youngjou, Kyungbook 750-711, Korea
**Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Jeonnong-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Korea*

요 약

수소화 반응용 니켈 폐촉매를 배소하여 산화니켈을 회수한 다음, 회수한 산화니켈을 산처리하고 침전법으로 Kieselguhr에 담지된 니켈 촉매로 재생시켰다. 폐촉매의 배소조건이 니켈산화물의 회수에 미치는 영향을 조사하였다. 니켈 폐촉매의 재생 과정에서 1,000 °C의 온도에서 배소하였을 경우에 대부분 니켈산화물로 회수할 수 있었다. 산화니켈을 산처리하여 얻은 질산니켈을 사용하여 Kieselguhr에 담지된 니켈 촉매를 제조하였다. 이때 조촉매의 첨가, 침전 조건 및 환원 조건 등이 재생된 촉매의 식물성 오일의 수소화 반응 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 알카리 금속인 CaO와 희토류 금속인 Ce_2O_3를 조촉매로 첨가했을 때 수소화 반응의 활성이 증가하였다.

주제어: 니켈, 폐촉매, 재생, 조촉매, 수소화 반응

Abstract

Nickel oxide was recovered through roasting of a spent catalyst for hydrogenation reaction. Nickel on Kieselguhr catalysts were prepared by a precipitation method after a treatment of the recovered-nickel oxide with an acid. Effects of roasting temperature of the spent catalyst on recovery of nickel oxide was investigated. Most of nickel oxide could be recovered through roasting of the spent catalyst at 1000°C. In regeneration of catalysts by the precipitation method after the treatment of nickel oxide with an acid, the effect of promoter, precipitation condition and reduction condition on catalytic performance in vegetable oil hydrogenation were investigated. The addition of CaO or Ce_2O_3 resulted in an increase of catalytic activity.

Key words: Nickel, Spent catalyst, Regeneration, Promoter, Hydrogenation

1. 서 론

식물성 오일의 수소화 반응은 화학산업 및 식품산업에서 매우 중요한 공정중의 하나이다. 이러한 공정은 식물성 수지, 식물성 지방, 마아가린, 그리고 화장품과 비누 등의 원료 등을 생산하는데 사용된다. 식물성 오일의 수소화 반응에는 촉매를 사용하는데, 주로 규조토, 실리케이트 등의 담체에 담지된 니켈 촉매가 상업적으로 사용되고 있다.[1-6] 국내에서는 연간 약 300톤 정도의 니켈 촉매가 사용되고 있으며, 세계적으로 13,000톤 정도가 사용되고 있다. 이러한 목적으로 사용되는 촉매의 필수 조건은 활성이 좋고, 선택성이 우수하며, 촉매독에 대한 저항성 및 회수의 용이성 등이다. 활성이 우수한 촉매의 제조법에 대한 연구는 1970년대 후반에 유럽에서 초기화 되었으며 현재는 유럽, 미국, 일본 등에서 다양한 연구가 이루어지고 있다.[7-10] 특히 경제성은 물론 환경문제와 관련하여 촉매의 회수 및 재생이 대단히 중요한 문제로 부각되고 있으며 적극적인 연구개발이 요구되고 있다.[11-13]

†2004년 3월 17일 접수, 2004년 6월 7일 수리
†E-mail: jkjeon@phenix.dyu.ac.kr

한번 반응에 사용된 촉매는 유지 중에 존재하는 황, 인 등의 피독 물질에 의하여 쉽게 피독되기 때문에 활성을 거의 잃게 되어 대부분의 경우 촉매중의 유지성분만을 회수하고 폐기처분하게 된다. 그러나 성분 중에 20% 이상의 니켈이 함유된 폐촉매를 버리는 것은 막대한 자원낭비일 뿐 아니라 환경문제를 일으키기 때문에 이의 재생에 대한 연구가 필수적이다. 폐촉매중에 새로운 니켈을 추가로 첨가하여 담체에 침전시킴으로써 촉매의 활성을 재생시키는 방법이 연구되었으나, 재생할 때마다 새로운 니켈을 첨가하게 되므로 담체중의 니켈 함량이 변화하게 되어 최적의 촉매활성을 유지하기가 어렵다.

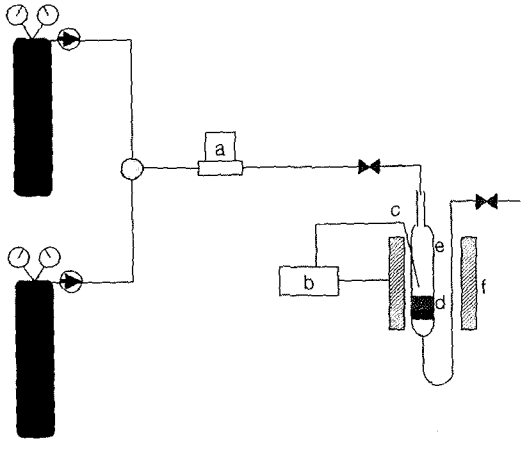
본 연구에서는 폐촉매의 효과적인 재생방법에 대한 연구를 수행하였다. 니켈 폐촉매를 배소하여 니켈을 회수한 다음, 회수한 니켈을 다시 수소화 반응용 촉매로 제조하기 위하여 사용하였다. 이때 촉매의 성능을 향상시키기 위하여 조촉매를 첨가하여 촉매를 제조한 다음 수소화 반응에 사용하였다. 본 연구의 목적은 폐촉매의 배소조건, 조촉매의 첨가, 침전 조건 등이 재생된 촉매의 물리적 특성 및 수소화 반응 성능에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 폐촉매의 재생

촉매는 Ni/Kieselguhr를 사용하였다. 촉매 재생 방법을 연구하기 위하여 fresh 촉매를 사용한 반응실험에서 황 성분을 thiophene 형태로 다량 투입하여 촉매를 비활성화시켰다. 폐촉매의 조성은 니켈 20.1 wt% 에테르 추출분 50.5 wt%, 담체 28.8 wt%, 인 0.01 wt%, 황 0.6 wt% 이었다. 활성이 현저하게 저하된 폐촉매를 사용하여 재생과정을 수행하였다. 폐촉매의 배소를 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다. 용량 50 ml의 quartz로 제작한 흐름식 반응기에 니켈 폐촉매를 20 g 넣은 다음, 공기를 100 ml/min의 유속으로 흘려주면서 촉매층의 온도를 원하는 온도까지 3°C/min의 속도로 가열한 다음, 배소온도에 도달하면 4시간 동안 유지하였다. 배소가 끝난 후, 반응기의 온도를 상온으로 냉각시켰다. 냉각 후 분말 형태의 니켈 산화물이 포함된 배소 생성물을 얻었다. 배소생성물 중의 니켈산화물의 농도를 X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF)로 측정하고, X-ray diffraction(XRD)로 니켈의 구조를 분석하였다. 회수한 배소 생성물 10 g을 질산 20 ml에 용해하여 질산니켈을 제조하였다. 질산니켈 용액에 포함된 니켈의 함량을 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)로 분석하였다.

조촉매의 전구체로는 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$(Junsei), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(Aldrich)등을 사용하였고, 담체로는 Kieselguhr(Fluka)를 사용하였다. 침전제로는 Na_2CO_3(Yakuri), Urea(Yakuri), NH_4OH(Yakuri)를 사용하였다.



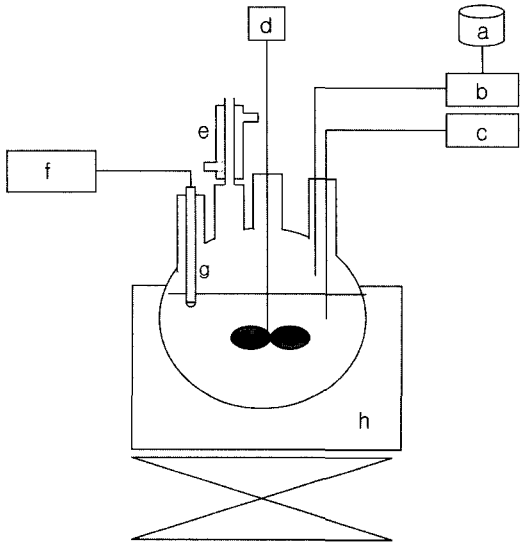
a. Flow Controller
b. Temperature Controller
c. Thermocouple
d. Catalyst Bed
e. Quartz Reactor
f. Tubular Furnace

Fig. 1. Apparatus for roasting of spent catalyst.

2.2. 촉매 제조

촉매제조는 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. pH 측정은 ORION사의 모델 720A를 사용하였고, 교반기의 회전속도는 TOPS사의 LAB STIRRER를 사용하여 조절하였다. 그 외 장치는 모두 Pyrex로 만들어졌으며 반응용기는 1리터 용량의 4-neck flask를 사용하였다. Impeller는 길이가 폭이 50 mm 정도의 반원형의 테프론으로 만들어졌다. 반응용기의 온도는 thermocouple이 장착된 heating mantle로 조절하였다.

촉매 제조방법은 침전법을 사용하였다. 예를 들어 Ni/Kieselguhr를 만든다면 1 *l*의 반응기에 Kieselguhr, 폐촉매로부터 회수한 질산니켈 그리고 Urea를 넣은 후 증류수로 용액의 부피가 400 cc가 되게 하였다. 이 용액을 90°C까지 가열한 후 교반하면서 침전제 용액을 원하는 시간 동안에 투입하였다. 이때 최종 pH는 7-8로 된다. 침전이 끝나면 여과한 후 촉매만을 다시 끓는 물에 넣고 약 30분간 세척한 후, 여과하였다. 세척 및 여과 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 세척된 촉매를 오븐



a. Precipitant Reservoir
b. Feed Pump
c. Temperature controller
d. Stirrer
e. Condenser
f. pH meter
g. pH Electrode
h. Heating Mantle

Fig. 2. Apparatus for catalyst preparation.

에 넣고 110°C에서 24시간동안 건조시켰다. 건조된 촉매는 BET장치로 바로 보내지거나 반응성 실험을 위해 환원 단계로 보내진다. 촉매제조 중 니켈의 담지량이 낮아졌을 때는 같은 비율로 urea의 투입량을 낮추었다.

건조를 마친 촉매는 소성과정 없이 수소를 이용하여 환원시켰다. 촉매환원용 반응기는 석영으로 U 자관 형태로 제작하였으며 외경이 25 mm이고 길이가 400 mm이고, 양쪽에 밸브를 부착하였다. 촉매입자를 지지하기 위해 소결된 석영판을 사용하고 반응기 안쪽의 촉매층 바로 위에 thermocouple을 붙여서 온도를 조절하였다. 촉매를 넣고 수소유량은 100 cc/min로 관 아래로부터 윗쪽으로 흘렸으며 온도는 상온에서 120°C에 이른 후 1시간동안 유지시키고 그 다음 5°C/min로 450°C까지 올려 4시간동안 환원시켰다. 환원이 끝난 뒤 반응 출구쪽의 플라스틱 튜브를 soybean oil에 잠기게 한 뒤 계속 수소를 흘리는 상태에서 함침될 수 있도록 하였다. 함침이 된 촉매는 과량의 soybean oil을 여과, 제거하여 보관하였다.

2.3. 촉매 특성 분석

건조가 끝난 촉매의 표면적을 Micromeritics ASAP 2000을 이용하여 측정하였다. 수소 흡착 실험은 Micromeritics ASAP 2010 흡착 장치를 이용하였다. XRD 분석을 통하여 촉매 중의 니켈 성분의 상과 입자 크기를 측정하였다. XRD 측정시의 시료 중에 환원된 촉매는 기름에 함침시킨 후에 사용하였다. Rigaku Model D/MAX-III(3 kW)를 사용하였으며 분당 6°/min으로 측정하였다. 이때 Cu Kα radiation을 이용하였다. 본 실험에서 니켈은(111)면의 회절각 44.6°에서의 peak를, 산화니켈은 회절각 43.3°에서의 peak를 택하여, peak 높이의 중간부분에서의 폭을 측정하였다. XRD Line Broadening을 이용한 Scherrer 식으로부터 니켈 또는 산화니켈의 입자 크기를 측정하였다.[14]

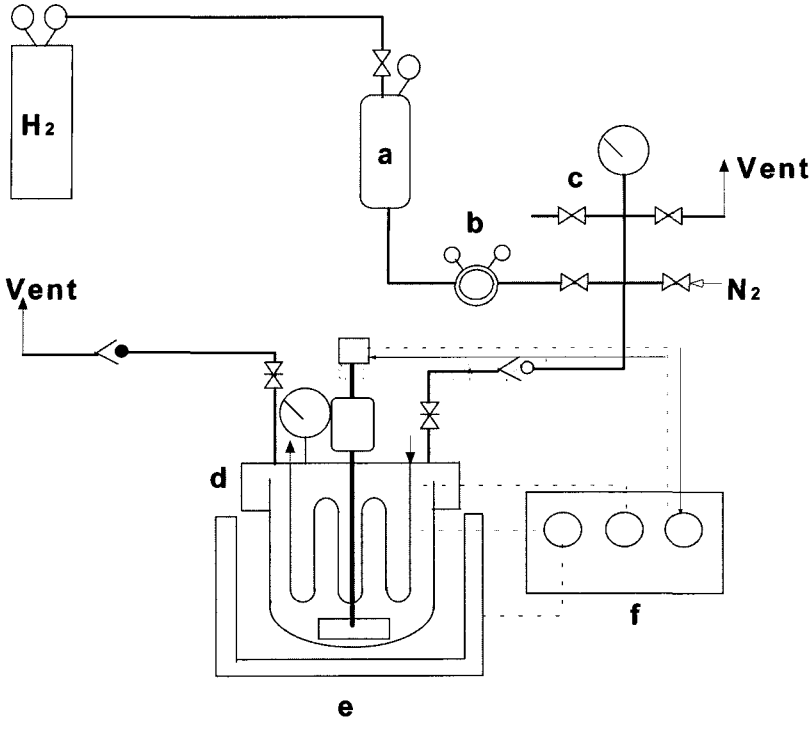
$$B = \kappa\lambda/(L\cos\theta) \quad (1)$$

이 식에서 λ는 x-ray wavelength, θ는 diffraction angle, κ는 상수로써 보통 1, B는 XRD peak 높이의 중간부분에서의 폭, L은 입자의 크기이다.

2.4. 식물성 오일의 수소화 반응

반응실험에 사용한 식물성 오일은 시중에서 판매하는 식용유(제일제당, Soybean Oil 100%)를 사용하였으며, 반응용 수소 및 퍼지용 질소의 순도는 99.999% 이상이었다. 식물성 오일의 수소화 반응성을 측정하기 위하여 고압 회분식 반응기를 사용하였다. 반응기 내부직경은 50 mm이고 용적은 400 ml이다. 반응 중 수소압력을 측정할 압력계와 반응온도를 제어하기 위해 프로그램이 가능한 온도조절기, 내부냉각코일, thermocouple, heating jacket 등이 부착되어 있다. 반응기에 투입할 수소의 저장 및 소모량 측정을 위하여 1 l용량의 수소 저장탱크, gas regulator를 사용하였고, 수소와 퍼지용 질소를 압력계가 부착된 manifold에 연결하여 반응기에 투입되도록 하였다(Fig. 3 참조).

반응기에 약 214 g 의 soybean oil을 투입하였다. 또한 soybean oil에 대하여 니켈의 무게비가 0.06%가 되도록 니켈 촉매를 투입하였다. 그 다음 반응기의 속에 있는 공기와 수분을 제거하기 위해 질소로 퍼지하면서 온도를 180°C로 올렸다. 반응온도인 180°C에 도달한 후 수소를 3기압 까지 올렸다가 뽑는 과정을 3회 반복한 후, 다시 수소를 채우며 교반기를 돌렸다. 격렬한 발열반응에 의한 반응온도의 상승을 막기 위해 교반을 중지하고 반응기내의 수소를 퍼지하였다. 이렇게 수소(교반기가동)-퍼지(교반중지)의 과정을 7차례 반복한 후 수



a. H_2 Storage Tank
b. Pressure regulator
c. Manifold
d. Parr reactor
e. Heating jacket
f. Controller

Fig. 3. Apparatus for hydrogenation reaction.

소를 3기압으로 고정시킨 뒤 연속 수소화 반응이 행해졌다. 초기 7차례의 수소-퍼지의 과정도 교반기의 가동 때문에 반응시간에 포함되었다.

2.5. 수소화 반응 생성물의 분석

요오드화값은 시험조건하에서 요도드로 계산하여 치환된 할로겐의 무게 퍼센트로 나타내어진다. 본 실험에서는 요오드 값(I.V.)을 측정하는 여러 가지 방법 중 Wijs 법을 사용하였다.[15] 특정 I.V. 값을 가진 표준 시료들의 굴절률을 측정하여 굴절률과 요오드화 값의 관계 곡선을 구하였다. 굴절률은 Abbe Refractometer(ATAGO)를 사용하였고 40°C에서 측정하였다.

가스크로마토그래프(GC)를 이용하여 지방산이나 유지의 조성을 분석하려면 시료를 메틸에스테르화 반응시켜 휘발성을 가지도록 하는 것이 유리하다. 본 실험에서는 BF_3-MeOH 용액을 이용하여 Triglyceride 형태의 시료를 메틸에스테르화 하였다.[15] 메틸에스테르화된 시료는 Agilent 6890 GC를 이용하여 그 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐촉매의 배소조건 변화에 따른 니켈 회수율

수소화 반응실험에서 황 성분을 thiophene 형태로 투입하여 활성이 현저하게 저하된 Ni/Kieselguhr 폐촉매로부터 니켈산화물을 회수하였다. 폐촉매 중에 니켈과 담체 외에 다른 금속 성분은 검출되지 않았다. 폐촉매를 공기 분위기에서 배소온도까지 올려서 4시간 동안 배소를 실시하였다. 배소를 마친 후, 진한 질산 용액으로 니켈을 추출하였다. 배소 온도의 변화에 따른 니켈 산화물의 농도를 Table 1에 나타내었다. 1000°C 이상에서 배소한 다음에 질산으로 추출하여 제조한 질산니켈

용액 중에는 폐촉매 중의 니켈이 모두 회수되었으며 이 용액 중에 다른 금속성분은 검출되지 않았다.

Table 1. Effect of roasting temperature on concentration of nickel oxide.

Roasting temp. (°C)	Concentration of nickel oxide[a] (wt%)
600	4.1
700	12.3
800	48.4
900	98.3
1000	100.0

[a]Concentration in ingredients except support

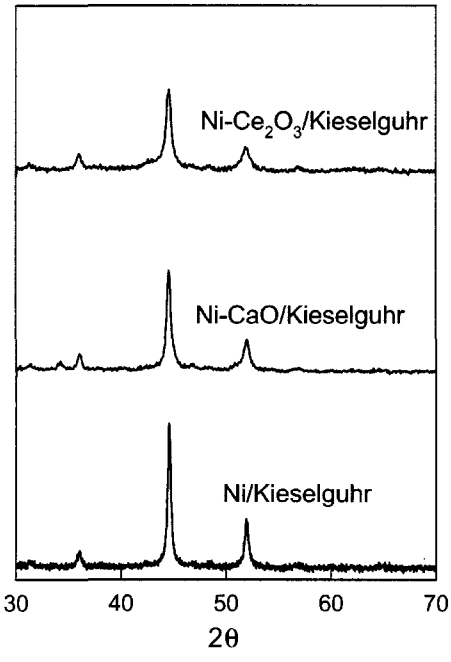


Fig. 4. Effect of promoter on XRD pattern of catalysts after reduction.

3.2. 조촉매 첨가의 영향

Table 2에 Ni/Kieselguhr 촉매에 알카리 금속인 CaO와 희토류 금속인 Ce_2O_3를 조촉매로 첨가했을 때 촉매의 물리적 특성 변화를 나타내었으며 Fig. 4에 XRD 특성 peak를 나타내었다. CaO 또는 Ce_2O_3를 4 wt% 첨가하면 BET 표면적이 각각 20%와 50% 정도 증가하였으며 기공 크기는 56Å에서 각각 52Å과 40Å으로 작아지는 것으로 나타났다. XRD 특성 peak 에서도 조촉매의 첨가에 의해 니켈의 특성 peak의 강도가 낮고 폭(half width)이 넓어짐으로 니켈 결정 크기가 아주 작음을 알 수 있다. CaO 또는 Ce_2O_3를 첨가함에 따라 니켈 입자의 크기는 47Å에서 각각 34Å과 28Å으로 작아졌다.

3.3. 침전 조건의 영향

침전법에 의한 촉매 제조시 다양한 종류의 알카리 화합물이 침전제로 사용된다. 본 연구에서는 그 중에서 가장 많이 사용되고 있는 Na_2CO_3, Na_2CO_3+urea, NH_4OH+urea, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ 등을 침전제로 사용하여 촉매의 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. Table 3과 Fig. 5에 Ni-Ce_2O_3/Kieselguhr 촉매를 제조할 때 침전제의 변화에 따른 촉매의 특성 변화를 나타냈다. NH_4OH+urea를 침전제로 사용한 촉매의 경우는 니켈 입자의 크기는 가장 작았으나, 100-1000Å크기의 macropore가 대부분이며 mesopore가 상대적으로 적어서 BET 표면적이 매우 작았으며, 기공크기의 평균이 약 140Å으로 다른 촉매에 비하여 훨씬 큰 것으로 나타났다. Na_2CO_3+urea, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, 또는 $(NH_4)_2CO_3$ 를 침전제로 사용한 촉매의 기공 크기 분포는 유사한 경향을 보이고 있는데, 40Å크기의 mesopore 가 많은 부분을 차지하고 있다. 또한 니켈 입자 크기도 유사하였다. BET 표면적은 Na_2CO_3를 침전제로 사용한 촉매의 경우가 가장 넓었다.

침전 온도가 촉매의 특성에 미치는 영향을 Table 4와 Fig. 6에 나타내었다. 90°C 및 25°C에서 침전 시켰을 경우 온도가 낮아짐에 따라서 촉매의 BET 표면적이 증

Table 2. Effect of promoter on physical properties of catalysts.

Catalyst*	BET surface area (m^3/g)	Avg. Pore Dia. (Å)	Ni particle size (Å)
Ni/Kieselguhr	107	56	47
Ni-CaO/Kieselguhr	122	52	34
Ni-Ce_2O_3/Kieselguhr	149	40	28

*Ni content : 40 wt%; Promoter content : 4 wt%

가함을 알 수 있다. Fig. 6의 XRD 특성 peak에서 상온에서 침전시킨 촉매의 경우 니켈의 특성 peak의 강도가 크고 폭(half width)이 좁아짐으로 니켈 결정 크기가 아주 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 침전용액의 온도가 높으면 Ni silicate가 많이 생성되어 이로부터 얻어진 니켈 금속이 작아지는 것으로 볼 수 있다.

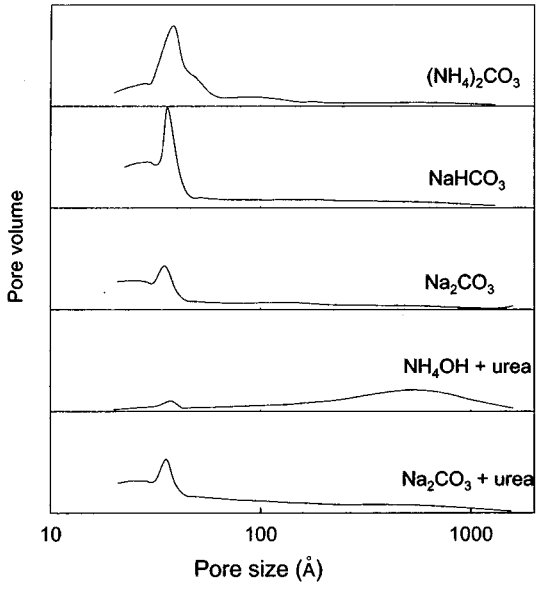


Fig. 5. Effect of precipitant on pore size distribution of catalysts.

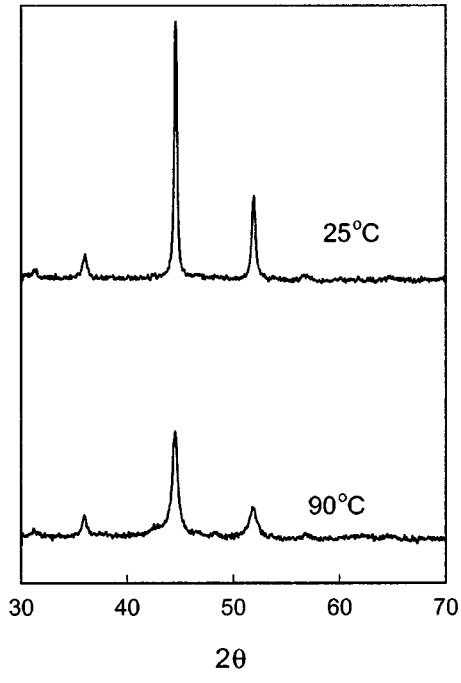


Fig. 6. Effect of precipitation temperature on XRD pattern of catalysts after reduction.

3.6. 수소화 반응 활성 및 선택성 분석

Ni/Kieselguhr 폐촉매를 재생할 때 배소온도를 600°C, 800°C, 1000°C로 변화시킴에 따라서 식물성 오일의 반응활성의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라 수소 저장용기의 수소 압력 변화를 측정한 결과인데, 수소 압력이 많이 낮아졌다는 것은 수소 소모량이 많다는 것이고, 동일한 반응 시간에 수소 소모량이 많은 촉매가 반응 활성이 우수하다는 것을 의미한다. 600°C 나 800°C에서 배소하여 촉매를 재생시킨 경우는 fresh 촉매에 비하여 반응 활성이 현저하게 떨어지는 것으로 보아 니켈이 충분하게 재생되지 않은 것을 알 수 있다. 1000°C에서 배소하여 재생한 촉매가 fresh 촉매와 유사한 활성을 보임을 알 수 있었다.

식물성 오일은 기본적으로 triglycerides로 구성되며 글리세롤(glycerol)과 지방산(fatty acid)의 에스테르 화합물이다. 식물성 오일에 포함된 지방산 chain 은 포화화합물인 palmitic acid(C16 : 0, 탄소수 : 이중 결합의 수를 의미함) 및 stearic acid(C18 : 0), 그리고 불포화 화합물인 oleic acid(C18 : 1), linoleic acid(C18 : 2), 및 linolenic acid(C18 : 3)이다. 식물성 오일을 수소화 시킬 때 반응을 너무 진행시켜 포화된 stearic acid가 많게 되면 융점이 상대적으로 높아져서 모래알처럼 딱

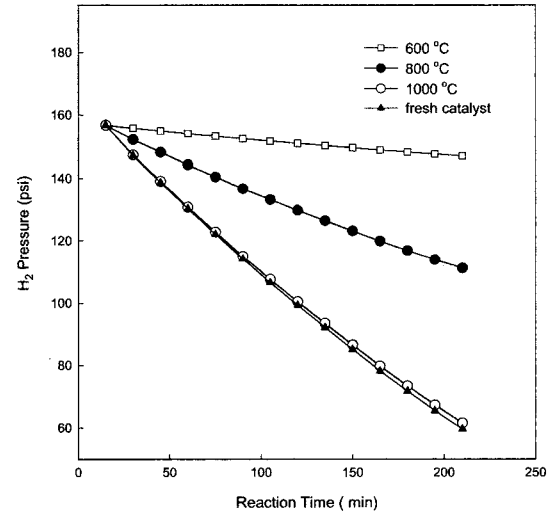


Fig. 7. Effect of calcination temperature on hydrogen consumption over regenerated catalysts.

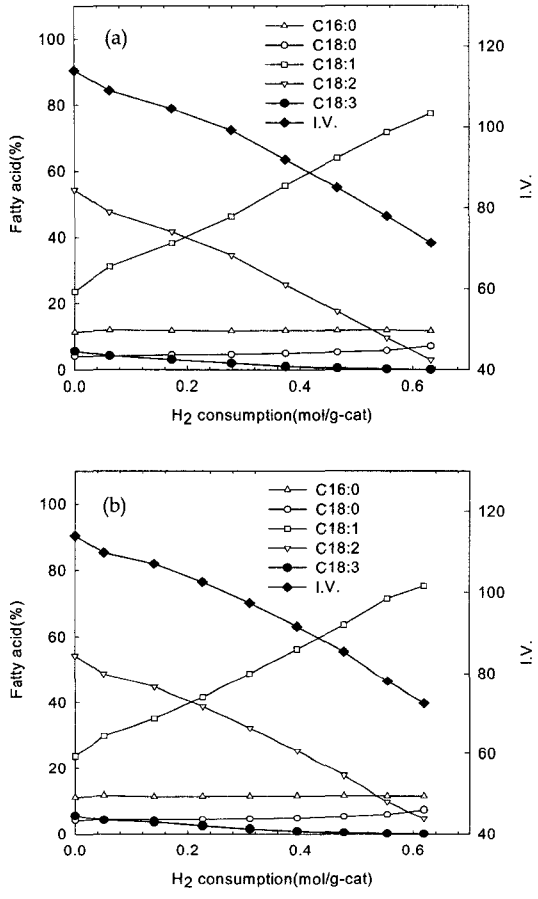


Fig. 8. Composition of fatty acid in products of vegetable oil hydrogenation over (a) fresh catalyst, (b) regenerated catalyst.

딱해져 좋지 않게 되기 때문에 가급적 linoleic acid만을 oleic acid로 전환시키고 stearic acid의 농도는 적게 되도록 선택적인 수소화반응이 일어나야만 한다. Fig. 8에 fresh 촉매와 1000°C에서 배소하여 재생한 촉매의 선택도를 비교하였는데 동일한 수소 소모량을 기준으로 볼 때 fatty acid의 조성이 큰 차이를 보이지 않았으며 재생촉매가 fresh 촉매와 거의 동일한 성능을 보여주는 것을 의미한다.

Ni/Kieselguhr 촉매에 CaO 4 wt% 또는 Ce_2O_3 4 wt%를 조촉매로 첨가한 촉매를 사용하여 식물성 오일의 수소화 반응 실험을 수행한 결과를 Table 5에 나타냈다. 반응 초기 30분까지의 결과를 살펴보면 CaO와 Ce_2O_3를 첨가한 촉매가 조촉매를 첨가하지 않은 촉매와 비교하여 반응활성이 좋은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 촉매 특성의 변화로부터 설명할 수 있다. Table 2와 Fig. 4에서 알 수 있듯이 Ce_2O_3와 CaO를 조촉매를 첨가하면 BET 표면적이 커지고 기공의 크기는 40Å 대로 작아지며 니켈 입자의 크기가 작아진다. Triglycerides의 분자 크기는 직경이 약 14.6Å이며 촉매의 기공이 너무 작으면 확산 저항의 영향을 받게 된다. 조촉매의 첨가에 의하여 기공의 크기가 작아지면서 BET 표면적이 증가하지만, 기공의 평균 크기가 40Å 부근의 mesopore가 대부분이기 때문에 확산 저항의 영향이 커지지 않는 것으로 볼 수 있고, 니켈 입자 크기의 감소로 인해서 니켈 금속의 표면적이 커지는 것으로 반응활성 증가를 설명할 수 있다. 니켈 입자의 크기가 작아지면 표면에 많은 수의 니켈 원자가 존재하게 된다. 즉 반응이 일어날 수 있는 활성점이 많아져서 반응속도가 빨라지게 된다.

Table 3. Effect of precipitant on physical properties of catalysts (Catalyst : Ni 40-Ce_2O_3 4 wt% on Kieselguhr).

Precipitant	BET surface area (m^3/g)	Avg. Pore Dia. (Å)	Ni particle size (Å)
Na_2CO_3+urea	149	40	28
NH_4OH+urea	37	140	19
Na_2CO_3	182	49	29
$NaHCO_3$	160	51	32
$(NH_4)_2CO_3$	158	53	33

Table 4. Effect of precipitation temperature on physical properties of catalysts (Catalyst: Ni 40-Ce_2O_3 4 wt% on Kieselguhr).

Precipitation temp.(°C)	BET surface area (m^3/g)	Avg. Pore Dia. (Å)	Ni particle size (Å)
90	149	40	28
25	203	50	57

Table 5. Effect of promoters on activity and selectivity in vegetable oil hydrogenation over Ni/Kieselguhr catalyst.

		no promoter	promoter	
			CaO 4 wt%	Ce_2O_3 4 wt%
H_2 Consumption* (psi)		16.8	21.8	30.1
Composition (%)**	C16:0	11.7	12.4	11.4
	C18:0	4.6	4.7	4.9
	C18:1	34.0	34.3	44.1
	C18:2	44.3	43.7	35.7
	C18:3	4.1	3.5	2.5
	C:20+C:22	1.3	1.4	1.4
Trans isomer*** (%)		8.4	8.6	15.1

*Pressure decrease of H2 in 1 L reservoir in 30 min of reaction time
**Feed composition: C16:0, 11.3 %; C18:0, 4.4 %; C18:1, 25.2 %; C18:2, 52.7 %; C18:3, 5.3 %; C20:0+C22:0, 1.2%
***Trans isomer in feed: 2.1 %

Table 6. Effect of precipitant on activity and selectivity in vegetable oil hydrogenation over Ni-Ce_2O_3/Kieselguhr catalyst.

		Precipitant				
		Na_2CO_3+urea	Na_4OH+urea	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	$(NH_4)_2CO_3$
H_2 Consumption* (psi)		29.9	25.8	30.1	26.8	26.8
Composition (%)**	C16:0	11.5	11.5	11.4	11.7	11.5
	C18:0	5.0	5.2	4.9	5.2	5.2
	C18:1	43.9	37.8	44.1	38.5	36.7
	C18:2	35.9	40.8	35.7	40.0	41.8
	C18:3	2.5	3.3	2.5	3.3	3.6
	C20+C22	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3
Trans isomer*** (%)		15.0	13.2	15.1	14.4	11.3

*Pressure decrease of H_2 in 1 L reservoir in 30 min of reaction time
**Feed composition: C16:0, 11.3%; C18:0, 4.4%; C18:1, 25.2%; C18:2, 52.7%; C18:3, 5.3%; C20:0+C22:0, 1.2%
***Trans isomer in feed: 2.1%

Table 7. Effect of precipitation temperature on activity and selectivity in vegetable oil hydrogenation over Ni-Ce_2O_3/Kieselguhr catalyst.

		Precipitation temperature	
		90°C	25°C
H_2 Consumption* (psi)		30.1	26.3
Composition (%)**	C16:0	11.4	11.7
	C18:0	4.9	4.6
	C18:1	44.1	43.7
	C18:2	35.7	36.1
	C18:3	2.5	2.7
	C20+C22	1.4	1.3
Trans isomer*** (%)		15.1	12.5

*Pressure decrease of H_2 in 1 L reservoir in 30 min of reaction time
**Feed composition: C16:0, 11.3%; C18:0, 4.4%; C18:1, 25.2%; C18:2, 52.7%; C18:3, 5.3%; C20:0+C22:0, 1.2%
***Trans isomer in feed: 2.1%

Ni-Ce_2O_3/Kieselguhr 촉매를 제조할 때 침전제의 변화에 대한 수소화 반응실험 결과를 Table 6에 요약하였다. 여러 가지 침전제 중에 Na_2CO_3를 사용하여 제조한 촉매의 반응활성이 가장 뛰어남을 알 수 있다. Table 3에서 확인한 바와 같이 NH_4OH를 침전제로 사용한 촉매는 표면적이 현저하게 낮아서 반응활성이 낮음을 알

수 있다.

Table 7에 90°C에서 침전시킨 촉매와 25°C에서 침전시킨 촉매의 반응활성 및 선택성을 비교하였는데 90℃에서 침전시킨 촉매의 반응활성이 더 우수하였다. Table 4와 Fig. 6에서 살펴본 바에 의하면 25℃에서 제조한 촉매가 BET 표면적은 넓지만 mesopore가 90℃에서 제조한 촉매보다 훨씬 적고, 니켈 입자 크기도 큰 것으로 나타났다. 따라서 90°C에서 제조한 촉매가 확산 저항에 영향이 적고 니켈의 입자 크기가 작아서 반응활성이 큰 것으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

식물성 오일의 수소화 반응용 니켈 폐촉매의 재생을 위하여 폐촉매의 배소조건이 니켈산화물의 회수에 미치는 영향을 조사 하였다. 산화니켈을 산처리하여 얻은 질산니켈을 사용하여 Ni/Kieselguhr 촉매를 제조할 때, 조촉매의 첨가, 침전 조건 등이 촉매의 물리적 특성 및 수소화 반응 성능에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 니켈 폐촉매의 재생 과정에서 1,000°C의 온도에서 배소하였을 경우에 대부분 니켈산화물로 회수할 수 있었으며, 이를 산으로 처리한 다음에 침전법으로 제조한 촉매가 fresh 촉매와 유사한 활성을 보였다.

2) 침전법에 의해서 촉매를 제조할 때 알카리 금속인 CaO와 희토류 금속인 Ce_2O_3를 조촉매로 첨가했을 때 촉매의 표면적이 넓어지고 니켈의 입자크기가 작아져서 수소화 반응의 활성이 더 좋아짐을 알 수 있었다.

3) 본 연구에서 사용한 여러 가지 침전제 중에서 Na_2CO_3를 사용하여 제조한 촉매가 반응활성이 가장 좋았으며, 고온에서 제조한 촉매가 상온에서 제조한 촉매보다 우수한 활성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. R05-2000-000-00328-0)지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Takeya, K., *et al.*, 1995: Novel Method of Edible Oil Hydrogenation, 1. Influence of Inert Gases on Hydrogenation of Soybean Oil, *J. Jpn. Soc. Food. Sci.*, **42**, pp. 410-418.
2. Takeya, K., Kawanari, M., and Konishi, H., 1996: Novel Method of Edible Oil Hydrogenation, 2. Influence of Nitrogen Gas on Hydrogenation of Corn Oil, *J. Jpn. Soc. Food. Sci.*, **43**, pp. 417-422.
3. Balakos, M. W., and Hernandez, E. E., 1997: Catalyst Characteristics and Performance in Edible Oil Hydrogenation, *Catalysis Today*, **35**, pp. 415-425.
4. Jovanovic, D., et al., 1998: Nickel Hydrogenation Catalyst for Tallow Hydrogenation and for the Selective Hydrogenation of Sunflower Seed Oil and Soybean Oil, *Catal. Today*, **43**, pp. 21-28.
5. Nele, M., et al., 1999: Preparation of High Loading Silica Supported Nickel Catalyst: Simultaneous Analysis of the Precipitation and Aging Steps, Appl. *Catal. A: General*, **178**, pp. 177-189.
6. Jovanovic, D., et al., 2000: The Influence of the Isomerization Reactions on the Soybean Oil Hydrogenation Process, J. Mol. Catal. A: *Chemical*, **159**, pp. 353-357.
7. Song, C. J., Park, T. J., and Moon, S. H., 1992: Properties of the Ni/Kiselguhr Catalysts Prepared by Precipitation Method, *Korean J. of Chem. Eng.*, **9**, pp. 159-163.
8. Gonzalez-Marcos, M. P., et al., 1997: Nickel on Silica Systems. Surface Features and their Relationship with Support, Preparation Procedure and Nickel Content, *Appl. Catal. A: General*, **162**, pp. 269-280.
9. Gonzalez-Marcos, M. P., et al., 2001; Control of the Product Distribution in the Hydrogenation of Vegetable Oils over Nickel on Silica Catalysts, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **76**, pp. 927-935.
10. Suh, D. J., et al., 2001: Nickel-Alumina Composite Aerogels as Liquid-Phase Hydrogenation Catalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285**, pp. 309-316.
11. Park, P.W., Lim, K.C., and Lee, H.I., 1991: A Study on the Regeneration of Ni Catalyst for Hydrogenation(I), *J. Korean Ind. Chem.*, **2**, pp. 38-46.
12. 김기석, 이태정, 1995: 소각 촉매의 재생에 관한 연구, 화학공학, **33**, pp. 590-597.
13. 이동근, 임선기, 1990: 아세틸렌 제거를 위한 타이타니아 담지 팔라듐 촉매의 비활성화와 재생, 화학공학, 28, pp. 237-242.
14. Gulati, S.T., Heck, R.M., and Farrauto, R.J., 2002: "Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology", 2nd edition, p40, John Wiley & Sons, Inc., New York.
15. 전종기, 2002: "불포화유기화합물의 수소화 반응용 니켈 촉매의 제조 및 재생", pp. 15-17, 한국과학재단.

全 鍾 琪

- 1985년 서울대학교 화학공학과 공학사
- 1987년 KAIST 화학공학과 공학석사
- 1995년 KAIST 화학공학과 공학박사
- 1987년-1989년 현대건설(주) 사원
- 1989년-2000년 현대석유화학(주) 연구소 차장
- 현재 동양대학교 생명화학공학부 조교수

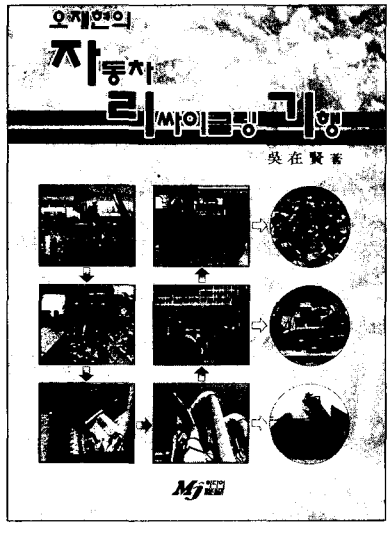
朴 榮 權

- 1992년 KAIST 화학공학과 공학사
- 1994년 KAIST 화학공학과 공학석사
- 1999년 KAIST 화학공학과 공학박사
- 1999년-2002년 현대중공업 산업기술연구소 선임연구원
- 현재 서울시립대학교 환경공학부 조교수

金 周 植

- 1989년 서울대학교 섬유공학과 공학사
- 1991년 서울대학교 섬유공학과 공학석사
- 1997년 Uni. of Hamburg 화학과 Dr. rer. nat.
- 1999년-2001년 Uni. of Erlangen Postdoctrate
- 현재 서울시립대학교 환경공학부 조교수

신간 안내



- 제 목 : **오재현의 자동차리싸이클링기행**
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원

경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리싸이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장 을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우 리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직 한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

제1장 「자연과 환경과 리싸이클링」,
제2장 「자동차의 수명과 리싸이클링」,
제3장 「자동차의 리싸이클링 시스템」,
제4장 「자동차 해체의 실제」,
제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
제6장 「자동차 리싸이클링의 국제동향」,
제7장 「自動車 리싸이클링의 꿈」