

희토류가 수소화 촉매에 미치는 영향

안재용* · 전종기†

공주대학교 화학공학과

(2018년 2월 9일 접수: 2018년 3월 10일 수정: 2018년 3월 13일 채택)

Effect of Rare Earth Metal on Catalyst for Hydrogenation Reaction

Jae Young An* · Jong-Ki Jeon†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

(Received February 9, 2018; Revised March 10, 2018; Accepted March 13, 2018)

요약 : 산업과 의학이 발전되면서 많은 인구는 삶의 질에 관심을 가지게 되었다. 건강에 대한 시각이 높아지면서 육류보다 채식 또는 식물성 오일을 선호하게 되었다. 오늘날 주로 니켈 촉매를 사용한 공정이 개발되면서 식물성 오일의 보존기간이 늘어나고 이동성이 편리해졌다. 현재 유지경화용 니켈 촉매는 외국기업이 세계시장을 장악하고 있다. 한편, 국내 니켈 촉매의 대량 생산 기술은 퇴보 되어 전량 외국에서 수입하고 있는 실정이다. 따라서 활발한 기초연구가 필요하고 국내에서 상용화 할 수 있는 촉매개발이 필요하다. 본 연구는 수소화 반응으로부터 유지경화에 기반이 되는 니켈을 주 활성 촉매제로 사용하였고, 희토류가 촉매의 활성에 주는 영향을 알아보았다. 일정량의 희토류는 니켈의 분산을 유도하여 효율을 증가시키고 조촉매로써 사용이 가능하였다.

주제어 : 수소화 촉매, 희토류, 니켈, 유지경화, 공침법

Abstract : As industry and medicine developed, many people became interested in the quality of life. As the concern for health became higher, vegetarian or vegetable oils became more popular than meat. With the development of processes primarily using nickel catalysts today, the shelf life of vegetable oils has increased and mobility has become more convenient. Currently nickel catalysts for the curing of oil are dominated by foreign companies in the world market. On the other hand, the mass production technology of domestic nickel catalyst is backward, and the entire amount is imported from foreign countries. Therefore, there is a need for active research and development of a catalyst that can be commercialized in Korea. In this study, nickel as a main active catalyst was used as a base for hydrogen curing reaction, and the effect of rare earth on catalytic activity was investigated. A certain amount of rare earths could induce the dispersion of nickel to increase efficiency and use as co-catalyst.

Keywords : Hydrogenation catalyst, Rare earth, Nickel, Hydrogenated fat, Coprecipitation

†Corresponding author

(E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr)

1. 서론

고령화시대를 진입하는 현 시대에 삶의 질에 대한 시각은 하루가 다르게 변화하고 있다. 건강에 대한 인식이 높아지면서 고 지혈병 또는 당뇨와 같은 성인병에 대하여 관심을 가지게 되었다. 또한 현대인들은 자신의 건강관리를 위하여 육류보다 건강에 좋은 채식 또는 식물성 오일을 선호한다[1-5]. 자연스럽게 식품업체들은 저콜레스테롤을 이용한 제품을 만들어야 했고 지금까지도 많은 연구원들이 식물성 오일의 생성, 보존 및 유통에 대한 연구를 진행하고 있다.

대표적인 식물성 오일의 원료는 팜유, 자트로파, 그리고 카멜라유 등이 있다. 유지작물들은 주로 지방산과 이중결합을 포함하는 탄화수소 계열로 구성되어있다[3-8]. 지방산과 글리세롤의 에스테르인 Triglycerides의 혼합물로 이루어진 유지는 지방산의 종류와 함량분포, 이성체 형성여부에 따라 그 특성이 광범위하게 변한다.

식물성 오일은 콜레스테롤이 적고 그 외에 많은 장점을 가지고 있지만 액상상태로 존재하기 때문에 상품 다양화에 한계가 있다. 그리고 고도의 불포화 지방은 자동 산화나 열에 의한 다양한 반응에 의해 쉽게 영향을 받는다. 불포화 지방산에 수소를 첨가시켜 포화 지방산을 제조하는 방법이 있지만 포화 지방산 생산성이 현저히 떨어지고 경제적 가치가 낮은 단점이 있다[5-7].

1902년 Norman에 의해 수소를 가하여 경화유를 제조하는 방법으로 니켈을 응용한 촉매가 현재까지 사용되고 있다. 니켈촉매는 불포화 지방산의 수소화 반응에 많이 사용된다. 니켈 이외에 Pt 나 Pd 등이 귀금속 촉매로 사용되고 있지만 산업화에 있어서 경제적이 못하다[1-4, 15]. 한편, 수소화 촉매 세계시장은 BASF, Johnson Matthey등 외국기업이 독점을 하고 있다. 국내 촉매 기술력은 높게 평가받고 있지만 수소화 반응용 촉매 기술은 상대적으로 열세적인 분위기이다. 그렇기 때문에 현재 수소화 촉매는 전량 수입에 의존하고 있는 현실이다[12-14].

본 연구의 주목적은 수소화 반응을 위한 촉매 개발을 하고 국내에서 자체적으로 상업화를 할 수 있도록 기반을 다지는 것이다. 이를 위해 니켈 촉매를 제조하기 위하여 탄산희토류($CeCO_3$)가 니켈촉매제조에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 Johnson Matthey사의 상업용 촉매(Pricat)와 비교 하여 상업용 촉매로써 가치를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

수소화 촉매 제조를 위하여 순도 98% 황산니켈($NiSO_4$)은 NORILSK NICKEL사 제품으로 사용하였다. 지지체는 동문케미칼사 제품으로 규조토(Celite)를 사용하고 조촉매는 순도 17% 황산알루미늄($AlSO_4$)를 사용하였으며 대명케미칼사 제품을 사용하였다. 순도 97% 이상의 탄산희토류와 탄산나트륨($CaCO_3$)은 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였다. Purge 용 일반 N_2 gas와 반응에 사용되는 고순도(99.999%) H_2 Gas는 Rigas사 제품을 사용하였다.

2.2. 기기

(1) N_2 Adsorption/Desorption Isothermal

촉매의 비표면적과 기공크기를 측정하기 위한 장비는 BEL JAPAN의 BEL SORP-mini II를 사용하였다. 촉매 0.13 g를 cell에 넣고 300°C에서 2시간 동안 진공 하에서 불순물과 수분을 제거하기 위한 전 처리를 하였다. 전처리 과정을 거친 촉매는 액체질소 온도(-196°C)로 유지 시킨 후에 흡착 가스인 질소를 흘려 질소 흡탈착 실험을 하였다. 시료의 비표면적과 기공크기는 Brunauer-Emmett-Teller(BET)와 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 계산하였다.

(2) X-Ray Diffraction (XRD)

NiO 입자의 결정 구조 및 크기를 분석하기 위하여 Rigaku 사의 MiniFlex600를 통해 40 kV, 15 mA에서 분석하였으며, Cu tube 및 D/tex Ultra 검출기를 이용하였다. 또한 2-Theta 측정 범위는 10°에서 90° 이고 분당 10°의 Scan 속도로 분석하였다.

(3) 수소화 반응장치

촉매의 성능을 분석하기 위하여 BEL-CAT-B (BEL Japan) 사의 Temperature Programmed Reduction(TPR) 장비를 개조하여 사용하였다. 수소화 반응기 내부 부피를 1 L로 제작하였다. Edible Oil은 백설 식용유를 사용하였고 500 ml를 반응기에 첨가 후 0.3 g의 촉매를 혼합하였다. 온도와 압력은 각각 180°C와 3 bar로 고정하였다. 그리고 촉매와 혼합된 유기용액은 N_2 분위기에서 1000 RPM의 속도로 30분 교반시켰다. 수

소화 반응을 위하여 고순도 H_2 를 1 LPM의 속도로 흘려주었다. 동일한 조건에서 각 촉매의 수소화 반응실험을 하였고 흡착된 수소의 양을 비교 분석하였다.

2.3. 촉매 제조

황산니켈 95 g을 초순수에 용해하여 0.6 mol의 황산니켈용액을 제조하였다. 규조토 4 g을 상용액과 혼합하여 지지체로 사용하였다. 0.02 mol의 황산알루미늄용액을 제조하기 위하여 15 g을 사용하였고 조촉매로 사용되었다. 제조된 황산니켈용액과 황산알루미늄용액을 혼합 후 30 분 교반하였다. 니켈혼합용액에 탄산희토류 파우더 25g을 추가 혼합하여 사용하였다. 105g의 탄산나트륨을 이용하여 1mol의 중화제 용액을 제조하였다. 중화용액은 니켈혼합용액의 pH가 8에서 9 사이로 유지하고 니켈입자의 침전을 유도하였다. 혼합물은 여과 진행 후 온수를 이용하여 세척하였다. 동일한 방법으로 세척과 여과를 2회 반복하였다 촉매의 함수량을 낮추기 위하여 150°C에서 1시간 건조를 진행하였다. 건조된 시료는 1시간동안 350°C에서 소성되었다.

동일한 방법으로 탄산희토류의 양을 45 g, 55 g, 65 g씩 변경하여 제조하였으며 탄산희토류 함량에 따른 촉매명칭을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석결과

Table 1에 상업용 촉매 Pricat과 탄산희토류 함량별로 제조된 수소화 촉매의 표면적, 기공크기 및 결정크기를 비교하여 나타내었다. 탄산희토류가 첨가되지 않은 (0 wt%)Ce-Ni 촉매의 표면적

은 95 m^2/g 으로 Pricat 촉매와 비교하여 낮은 표면적을 가지고 있다. 그 외 탄산희토류 함량을 증가하여도 상업용 촉매와 비교하여 낮은 표면적을 가지고 있다. 한편, 탄산희토류의 일정함량이 증가함에 따라 미세하게 표면적이 증가하고 기공 크기가 작아지는 현상을 보여주었다. 그러나 탄산희토류의 함량이 32.5 wt% 이상 첨가 될 경우 기공이 커지면서 표면적 또한 감소하는 경향을 나타냈다.

Table 1과 Fig. 1에 나타난 X-Ray Diffraction 결과 또한 N_2 -Adsorption/Desorption 결과와 유사한 경향을 보여준다. (0 wt%)Ce-Ni 촉매의 NiO의 결정크기는 42 Å이었다. 17.4 wt%와 28.3 wt% 탄산희토류 함량을 가지는 Ce-Ni 촉매의 NiO 결정크기는 각각 38 Å와 37.5 Å이었다. 탄산희토류의 함량이 증가할수록 결정크기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 반면에 탄산희토류 함량이 28.3 wt% 보다 증가할수록 NiO의 결정크기가 증가되었다. 이는 일정함량에 탄산희토류가 니켈의 Sintering 현상으로 기공이 파괴되는 현상을 보완해주는 동시에 니켈이 고르게 분산될 수 있는 분산제의 역할을 예상할 수 있다.

3.2. 성능분석결과

본 연구의 목적은 유지를 경화시키기 위한 수소화 촉매를 개발하는 것으로 반응효율은 수소 흡착량으로 비교한다. Table 2 및 Fig. 2은 탄산희토류 함량에 따라 시간별 총 수소 흡착량을 나타낸 것이다. 탄산희토류가 함유되지 않은 (0 wt%)Ce-Ni 촉매가 반응시간 20분까지 상업용 Pricat 촉매보다 수소 흡착량이 높다. (0 wt%)Ce-Ni 촉매가 기공이 크고 초기반응을 일으킬 수 있는 면적이 상대적으로 더 많기 때문에 초기 활성이 더 높은 것으로 보여 진다[8]. 하지

Table 1. Physical Characterizations of Catalysts

Name	NiSO ₄ (g)	CeCO ₃ (g)	Surface Area (m ² /g)	Pore Size (nm)	Crystallite Size Of NiO (Å)
(0 wt%)Ce-Ni	95	0	95.0	8.5	42
(17.4 wt%)Ce-Ni	95	25	97.2	8.4	38
(28.3 wt%)Ce-Ni	95	45	101.2	8.2	37.5
(32.5 wt%)Ce-Ni	95	55	98.7	9.0	41
(36.3 wt%)Ce-Ni	95	65	94.1	9.5	48
Pricat	Unknown	Unknown	116	5.0	Unknown

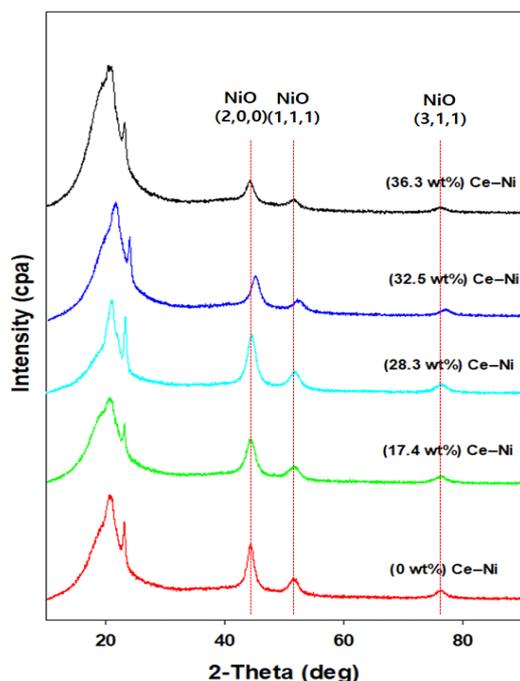


Fig. 1. The Comparison of X-ray Diffraction Pattern According to Ce-Ni Series Catalysts Content.

만 20분 이후부터는 Pricat 촉매보다 더 낮은 수소 흡착량을 나타내고 한 시간 뒤 총 수소 흡착량은 2 mol/g 의 차이만큼 차이를 나타내었다. 이는 촉매 제조 중 소성 및 환원 단계에서 NiO 의 Sintering 현상에 의한 니켈의 활성면적이 감소되는 것으로 보여 진다. 이를 극복하기 위하여 니켈의 분산 및 조촉매의 역할을 할 수 있는 탄산희토류 첨가하였고 그 결과는 다음과 같다. 촉

매 제조 시, 탄산희토류 함량이 28.3 wt%까지 증가할 경우, 반응 후 30분까지 수소 흡착량이 전체적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Pricat 촉매와 비교하여 더 많은 양을 흡착하거나 비슷한 수소를 흡착하였다. 반면 (32.5 wt%) Ce-Ni촉매의 수소 흡착량이 감소하는 경향을 보였고 탄산희토류 함량이 36.3 wt%까지 포함된 촉매는 기존 수소화 촉매보다 활성이 낮아짐을 볼 수 있다.

탄산희토류의 일정량 첨가는 수소흡착에 관여되는 니켈의 활성을 도와주는 조촉매의 역할을 제공하면서 수소흡착 효율이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 니켈의 결정크기와 기공크기에 영향을 미치면서 Sintering 현상을 방지함을 확인하였다. 단, 과량의 탄산희토류 첨가는 수소화 촉매의 기공 및 활성면적을 낮추면서 니켈의 수소흡착효율을 감소시켰다.

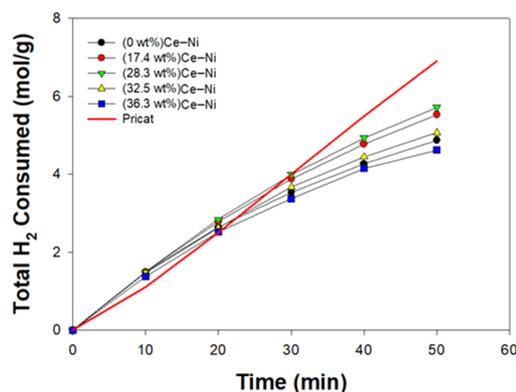


Fig. 2. The Comparison of Total H₂ Consumed According to Ce-Ni Series Catalysts Content and Reaction Time.

Table 2. The Comparison of Total Amount of H₂ Consumed According to Catalyst Content and Reaction Time

Time (min)		0	10	20	30	40	50
Total Amount of H ₂ Consumed (mol/g)	(0 wt%) Ce-Ni	0	1.5	2.6	3.5	4.3	4.9
	(17.4 wt%) Ce-Ni	0	1.5	2.8	3.9	4.8	5.5
	(28.3 wt%) Ce-Ni	0	1.5	2.8	4.1	4.9	5.7
	(32.5 wt%) Ce-Ni	0	1.5	2.6	3.7	4.5	5.1
	(36.3 wt%) Ce-Ni	0	1.4	2.5	3.4	4.2	4.6
	Pricat	0	1.1	2.5	4.0	5.5	6.9

4. 결론

니켈 수소화 촉매는 소성 및 환원 단계에서 니켈금속의 Sintering 현상 때문에 활성면적을 감소시키고 수소 흡착효율을 감소시키는 원인이 된다 [5-7]. 본 연구는 니켈에 Sintering 현상을 줄이고 수소화 반응을 극대화 시키기 위하여 탄산희토류가 니켈에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 상업용 촉매와 비교하여 Ce-Ni 촉매가 상업용 촉매로써 사용 가능성 여부를 확인하고자하였다. 그 결과는 아래와 같다.

1) 탄산희토류의 첨가는 분산제와 증진제 역할을 한다.

탄산희토류 함량 조절에 따라 촉매의 기공크기와 NiO 결정크기를 조절할 수 있었다. 탄산희토류의 일정량 첨가는 37.5 Å의 NiO 까지 결정크기를 줄이며 니켈의 분산을 유도하였다. 또한 니켈의 분산이 이루어지면서 노출되는 금속의 활성점이 많아지게 되고 이에 따라 수소 흡착량이 증가하였다.

2) 본 연구에 사용된 (28.3 wt%) Ce-Ni 촉매가 상업용 촉매(Pricat)와 비교했을 때 가장 가까운 성능을 보였다. Ce-Ni 시리즈 촉매는 노출되는 활성점이 초반에 빠르게 이루어지면서 빠른 반응속도를 보였다. 하지만 반응시간이 지나감에 따라 총 흡착량이 차이가 났다. 이는 니켈의 작용기와 활성 함량차이로 예상되어진다.

따라서 본 연구에서 사용된 Ce-Ni 시리즈 촉매는 일정량의 탄산희토류 첨가를 바탕으로 니켈의 함량을 증가 시킬 경우 상업용 촉매로써 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Z. Babae, H. Nikoopour, H. Safafar, "A Comparison of Commercial Nickel Catalysts Effects on Hydrogenation of Soybean Oil", *World Appl Sci J*, Vol. 2, No. 6, pp. 621-626, (2007).
2. V. L. Barrio, P. L. Arias, J. F. Cambra, M. B. Güemez, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, "Aromatics Hydrogenation on Silica-Alumina Supported Palladium-Nickel Catalysts", *Appl. Catal., A*, Vol. 242, pp. 17-30, (2003).
3. R. R. Allen, "World Conference on Soya Processing and Utilization", *JAOCS*, pp. 166-169 (1981).
4. H. B. W. Patterson, "Hydrogenation of Fats and Oils", *Appl. Sci. Publishers*, London, (1990).
5. G. A. Martin, J. A. Dalmon, "Benzene Hydrogenation over Nickel Catalysts at Low and High Temperatures: Structure-Sensitivity and Copper Alloying Effects", *Journal of catalysis*, Vol. 75, pp. 233-242, (1982).
6. A. V. Kravtsov, V. A. Zuev, I. A. Kozlov, A. V. Milishnikov, E. D. Ivanchina, E. M. Uriev, E. N. Ivashkina, V. A. Fetisova, I. O. Shnidorova, "Development of Control System for Nickel-Containing Catalyst in Dienes Hydrogenation", *Pet. Coal*, Vol. 51, No. 4, pp. 248-254, (2009).
7. D. Lee, D. Kim, M. Kang, J. M. Kim, I. Lee., "Efficient Hydrogenation Catalysts of Ni or Pd on Nanoporous Carbon Workable in an Acidic Condition", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 28, No. 11, (2007).
8. T. Kim, I. Cha, H. Lee, W. Ahn, "A Study on the Preparation of Oil Hydrogenation Catalysts Using Nickel Extracted from Spent Catalysts", *J. Korean Ind. Chem.*, Vol. 5, No. 6, pp. 925-934, (1994).
9. S. L. Kiperman, "Some Problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 27 No. 1, (1986).
10. S.-H. Lee, H. Matsushita, G. Koch, J. Zimmermann, B. Clapham, K. D. Janda, "Smart Cleavage Reactions: the Synthesis of an Array of Ureas from Polymer-Bound Carbamates", *J. Comb. Chem.*, Vol. 6, pp. 822-827, (2004).
11. B. H. Ahn, "Synthesis of Monodispersed Magnetic Polymer Particle", *J. Korean Soc. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, No. 3, pp. 316-321, (2008).

12. A. V. Kravtsov, A. C. Khadartsev, A. A. Shatovkin, A. V. Milishnikov, E. D. Ivanchina, E. M. Ivashkina, E. N. Uriev, "Computer Modeling of Higher Paraffins Dehydrogenation Process on Pt Catalysts", *Oil Processing and Oil Chem.*, pp. 35-40, (2007).
13. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", *McGraw-Hill Book Co.*, New York, pp. 80-83, (1980).
14. C. A. BROWN, "Catalytic Hydrogenation. V.' The Reaction of Sodium Borohydride with Aqueous Nickel Salts. P-1 Nickel Boride, a Convenient, Highly Active Nickel Hydrogenation Catalyst", *J. Org. Chem.*, Vol. 56, No. 6, (1970).
15. J. Dusan, R. b. Radoman, M. Ljiljana, S. Miroslav, M. Branislav, "Nickel Hydrogenation Catalyst for Tallow Hydrogenation and for the Selective Hydrogenation of Sunflower Seed Oil and Soybean Oil", *Catal. Today*, Vol. 43, pp. 21-28, (1998).