

Semi-batch 반응기에서의 트리글리세라이드 접촉 수소화 반응

안재용, 이철호, 전종기*

공주대학교 화학공학과

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2018년 7월 9일 접수; 2018년 8월 3일 수정본 접수; 2018년 8월 3일 채택)

Catalytic Hydrogenation of Triglyceride in a Semi-batch Reactor

Jae-Yong An, Choul-Ho Lee, and Jong-Ki Jeon*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31080, Republic of Korea

(Received for review July 9, 2018; Revision received August 3, 2018; Accepted August 3, 2018)

요 약

본 연구의 목적은 트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매로서 니켈, 실리카 및 알루미나로부터 제조한 Ni-SA 촉매의 적용 가능성을 semi-batch 반응기에서 검증하는 것이다. 실리카 및 알루미나 지지체 위에 공침법을 사용하여 니켈 전구체를 침전 시켜서 Ni-SA 분말을 제조하였다. 이 분말을 수소분위기에서 환원시킨 후에, 유지경화유와 혼합한 후 냉각하여 Ni-SA 촉매 성형체를 제조하였다. 상업용 촉매인 Pricat 촉매와 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매의 NiO 결정크기는 각각 35 Å와 38 Å으로 나타나서 두 촉매의 Ni의 분산도가 거의 유사함을 알 수 있었다. Ni-SA 촉매의 기공 부피와 기공 크기는 Pricat 촉매의 기공 부피와 기공 크기보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 또한 Ni-SA 촉매의 평균 입자 크기는 Pricat 촉매에 비해 훨씬 작은 것으로 나타났다. 오일에 함침시켜서 태블릿 형태로 성형한 촉매를 사용하여 semi-batch 반응 장치에서 트리글리세라이드 수소화 반응을 수행한 결과, Ni-SA 촉매가 Pricat 촉매보다 반응 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다. Ni-SA 촉매의 입자 크기가 Pricat 촉매의 입자 크기보다 훨씬 작고, Ni-SA 촉매의 기공 크기가 Pricat 촉매의 기공 크기보다 크기 때문에 반응 원료나 생성물의 확산 저항에 영향을 적게 받는다고 판단된다. 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매는 트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매로 상업적인 공정에서 사용 중인 Pricat 촉매를 대체할 수 있는 잠재력이 있음을 확인하였다.

주제어 : 니켈, 촉매, 트리글리세라이드, 수소화, 반회분식

Abstract : The aim of this study is to investigate the feasibility of an Ni-SA catalyst, which was prepared from nickel, kieselguhr, and alumina, for the hydrogenation of triglyceride in a bench-scale reactor. Ni-SA powders were prepared by precipitating nickel precursors on a silica and alumina support. The powder was reduced in a hydrogen flow, mixed with a saturated palm oil, and then cooled to prepare an Ni-SA catalyst tablet. The sizes of NiO crystals of a commercial Pricat catalyst and the Ni-SA catalyst prepared in this study were 35 Å and 38 Å, respectively. The pore volume and pore size of the Ni-SA catalyst was much larger than the pore volume and pore size of the Pricat catalyst. In addition, the average particle size of the Ni-SA catalyst was much smaller than that of the Pricat catalyst. The triglyceride hydrogenation reaction was carried out in a semi-batch reactor using catalysts impregnated with oil and molded into tablets. It was found that the Ni-SA catalyst was superior to the commercial Pricat catalyst in triglyceride hydrogenation, which could be ascribed to the raw material and the products being less influenced by the diffusion resistance in the pores of the Ni-SA catalyst. The Ni-SA catalyst prepared in this study has the potential to replace the Pricat catalyst as a catalyst for use in the commercial process for hydrogenation of triglyceride.

Keywords : Nickel, Catalyst, Triglyceride, Hydrogenation, Semi-batch reactor

* 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.2019.25.2.099 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.

1. 서론

인구가 폭발적으로 증가하면서 기존에 많이 사용되던 동물성 오일이 식물성 오일로 점차 대체되고 있다. 최근에 동물성 오일의 공급량이 줄면서 전 세계적으로 식용이 가능한 오일의 부족현상을 겪고 있으며 이를 대체할 수 있는 방안이 필요하게 되었다[1-5]. 또한, 대한민국이 고령화시대에 진입하면서 고지혈증과 당뇨와 같은 성인병에 대한 관심이 커지면서 육류보다 건강에 유익한 채식 또는 식물성 오일에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다. 이에 따라 식품관련 기업들은 저칼로리 스테를을 이용한 식품에 관심을 가지게 되었다.

이에 따라 동물성 오일의 수요를 대체하기 위한 식물성 오일의 수요가 점차 증가하고 있으며, 식물성 오일의 제조, 보존 및 유통에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 대표적인 식물성 오일의 원료는 팜유, 자트로파유, 그리고 카멜라유 등이 있다. 상기 명시된 유지작물들로부터 얻은 식물성 오일은 지방산과 글리세롤이 결합된 트리글리세라이드(triglyceride)가 주성분이다[3-8]. 지방산과 글리세롤의 에스테르인 triglycerides의 혼합물로 이루어진 유지는 지방산의 종류와 함량, 이성질체 형성 여부에 따라 그 특성이 광범위하게 변한다. 지방산은 크게 포화지방산과 불포화지방산으로 나눌 수 있으며 이중 결합이 1개, 2개 또는 3개 이상 포함되어 있는 불포화지방산이 존재한다. 식물성 오일에는 올레인산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 리놀렌산(linolenic acid) 등 불포화 지방산, 다가 알코올인 글리세롤, 지방산의 에스테르인 글리세라이드 등이 포함된다[2-4].

식물성 오일은 콜레스테롤이 적고 그 외에 많은 장점을 가지고 있지만 액상상태로 존재하기 때문에 상품의 다양화에 한계가 있다. 그리고 불포화도가 높아 쉽게 변질된다는 단점이 있다. 대표적인 식물성오일인 대두유에 포함되어 있는 리놀렌산은 3개의 이중결합을 가지고 있기 때문에 고온에서 사용할 경우 쉽게 산화가 일어나서 오일의 맛을 변질시키는 원인이 된다. 적절한 촉매를 사용하여 리놀레산($C_{18}H_{32}O_2$)과 리놀렌산($C_{18}H_{30}O_2$)을 수소화 시켜서 올레인산($C_{18}H_{28}O_2$)으로 전환시키면 오일이 쉽게 산화되어 부패하는 것을 방지할 수 있다[3-11]. 또한 대두유 특유의 역한 냄새를 유발하는 성분들도 대개 이중결합을 가지고 있기 때문에 수소화 공정을 거치면 오일의 표백 및 정제효과도 거둘 수 있다. 불포화 지방산에 금속 촉매를 사용하여 수소를 첨가하면 포화 지방산으로 전환할 수 있다. 수소화된 포화 지방산들은 특정한 공정을 통하여 오일의 특성을 유지한 채로 녹는점을 조절하여 고체, 반고체, 액체 상태 등 여러 가지 상태의 제품으로 만들 수 있다.

트리글리세라이드에 포함된 지방산의 수소화 반응용 촉매로는 주로 니켈촉매를 사용한다[12, 13]. 니켈 이외에 트리글리세라이드 수소화 공정에 사용되는 촉매는 백금 및 팔라듐 등이 있다. 하지만 상업적인 오일 수소화 공정에서는 가격이 저렴한 금속 니켈 촉매가 일반적으로 많이 사용된다[9-11].

세계의 수소화 촉매 시장은 BASF, Nova, Johnson Matthey 등 외국 대기업이 주로 독점을 하고 있는 실정이다. 국내의

트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매는 전량 수입하여 사용하고 있기 때문에 국산화가 필요한 실정이다[5-10]. 본 연구의 목적은 트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매로서 니켈을 활성 금속으로 사용하고 지지체로서 실리카와 알루미늄을 동시에 사용한 촉매의 적용 가능성을 고찰하는 것이다. 특히, 본 연구에서는 분말 형태로 합성한 촉매를 사용하여 성형(forming) 공정을 거쳐서 촉매 성형체를 완성함으로써 상업적인 공정에서의 적용 가능성을 확인하고자 하였다. 본 연구에서 제조한 촉매 성형체의 물리·화학적 특성을 분석하고, semi-batch 반응기를 사용하여 트리글리세라이드 수소화 반응 성능을 분석하고 상업용 촉매의 성능과 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조 및 성형 방법

본 연구에 사용된 촉매는 두 종류이며 상업용 촉매로는 Johnson Matthey사의 Pricat 촉매를 사용하였다. 본 연구에서 구형의 니켈 촉매 성형체를 제조한 과정은 다음과 같다. 염화니켈 95 g을 초 순수에 용해하여 0.6 mol의 염화니켈용액을 제조하였다. 실리카 4 g을 상기 용액과 혼합하여 지지체로 사용하였다. 염화알루미늄 15 g을 물에 녹여서 0.02 mol의 용액을 제조하였다. 염화니켈용액과 염화알루미늄용액을 혼합한 후 30 min 동안 교반하였다. 105 g의 탄산나트륨을 이용하여 1 mol의 침전제 용액을 제조하였다. 염화니켈용액과 염화알루미늄용액을 침전제 용액과 서서히 혼합하여 pH가 8에서 9 사이로 유지되도록 하면서 니켈과 알루미늄 전구체가 침전되도록 하였다. 증류수를 사용하여 세척과 여과를 3회 반복 하였다. 촉매의 함수량을 낮추기 위하여 150 °C에서 1 h 건조를 진행하였다. 건조된 시료는 350 °C에서 1 h 동안 소성하여 분말 형태의 니켈 산화물을 얻었다.

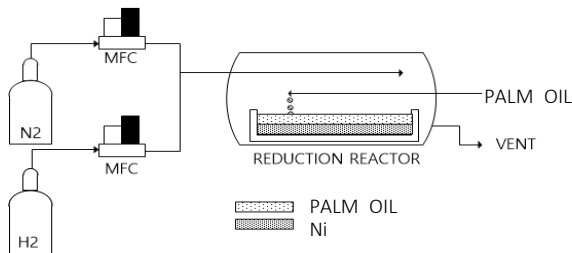
Figure 1은 본 연구에 사용된 촉매의 환원/성형 장치의 개략도이다. 분말 형태의 촉매를 성형할 때, 환원된 샘플이 공기 중에 노출되어 산화되는 것을 방지하기 위하여 환원 및 성형을 동시에 진행하였다. 산화물로 존재하는 니켈을 환원시키기 위해 H_2/N_2 (50% v/v) 혼합 기체를 사용하였다. 니켈 산화물 0.3 g을 Figure 1과 같은 환원/성형 장치에 장착한 후, H_2/N_2 혼합가스를 1 LPM의 유량으로 400 °C에서 1 h 동안 흘려서 니켈 산화물을 환원하였다. 질소를 흘리면서 환원/성형 장치 내부의 온도를 100 °C로 냉각 시킨 후에, 주사기를 이용하여 용융시킨 유지경화유 2 mL를 채취하여 환원된 Ni 샘플에 유입 후 혼합시켰다. 혼합된 Ni 유지 혼합용액을 급랭하여 촉매를 제조하였다. 상기 조건으로 제조된 촉매를 실리카와 알루미늄 지지체에 담지된 니켈 촉매를 의미하는 'Ni-SA' 촉매라고 명명하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

촉매의 밀도 측정은 다음과 같은 세 가지의 방법을 사용하였다. 유지촉매를 용융 시킨 후 10 mL의 주사기로 채취하여 측정하는 용융법, 비중병을 이용한 침수법, 그리고 메스실린

Table 1. XRF analysis results of catalysts

Catalyst	Weight fraction (wt%)					
	Ni	Al	Si	P	Ca	Fe
Ni-SA	90.4	3.0	5.2	-	1.2	0.2
Pricat	94.7	-	4.0	0.6	0.6	-

**Figure 1.** Apparatus for reduction and molding of catalyst.

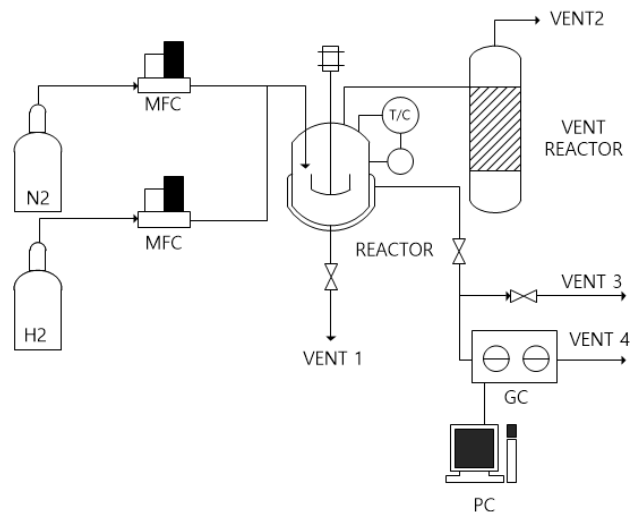
터를 이용한 겔보기 밀도측정법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 촉매의 입도 분석은 유지촉매를 클로로포름으로 용해시킨 후, 한국화학연구원 신뢰성 평가원에 의뢰하여 Mastersizer 3000을 이용하여 습식 분산 방식으로 측정하였다.

N_2 -흡착/탈착 isotherm은 BEL JAPAN의 BELSORP- mini II를 이용하여 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 모든 시료들은 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 h동안 전 처리를 하였고, 표면적과 pore 분포는 각각 BET와 BJH 방법을 이용하여 계산하였다. 유지촉매의 Ni입자의 결정 크기 및 구성 성분을 분석하기 위한 X-ray diffraction (XRD) 분석은 Rigaku 사의 MiniFlex600를 사용하였으며, 40 kV 및 15 mA의 조건에서 Cu tube 및 D/tex Ultra 검출기를 이용하였다. 또한 측정 범위는 $3\sim 130\text{ degree}$ 이었으며 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 scan 속도로 분석하였다.

촉매의 성분을 분석하기 위한 X-ray fluorescence (XRF) 분석은 Rigaku 사의 ZSX Primus 장비를 이용하였다. 분해능은 160 eV이고 silicon 반도체 검출기를 통해 진공 상태에서 분석하였다. TGA 분석은 각 촉매시료를 상온에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 질소분위기에서 승온하면서 측정하였다.

2.3. 트리글리세라이드 수소화 반응 실험

트리글리세라이드 수소화 성능을 분석하기 위하여 Figure 2에 나타낸 바와 같이 반회분식(semi-batch type) 반응기를 사용하였다. 수소화 반응기는 스테인레스 스틸로 제작하였고 내부 부피는 0.2 L이다. 수소화 반응에 사용한 원료는 콩기름 (Soybean oil, CJ 제일제당)을 사용하였다. 콩기름 0.1 L를 반응기에 첨가한 후 0.03 g의 촉매 성형체를 혼합하였다. 반응 온도와 압력은 각각 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 와 3 bar로 고정하였다. 그리고 촉매와 혼합된 원료를 N_2 분위기에서 1000 RPM의 속도로 30분 동안 교반시켰다. 수소화 반응을 위하여 고순도 H_2 를 반응기에 흘려주었다. 수소 유입시간에 따른 유입량 및 농도 값을 측정하였으며, 수집된 parameter 값은 BEL-JAPAN사의 Chem Master 프로그램을 이용하여 소모된 수소량을 계산하여 수소

**Figure 2.** Schematic diagram of semi-batch reactor for triglyceride hydrogenation.**Table 2.** Physico-chemical properties of catalysts

Catalyst	Ni-SA	Pricat
Diameter (mm)	5.7	6.3
Thickness (mm)	2.6	2.9
Density (melting, g cm^{-3})	1.11	1.24
Density (immersion, g cm^{-3})	1.17	1.30
Density (apparent, g cm^{-3})	0.64	0.77
Concentration of moisture (ppm)	139.9	840.5
Compressive strength (kgf cm^{-2})	11.5	11.6
Particle size (μm)	2.95	13.24
BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	86	116
Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.29	0.17
Pore size (nm)	9.9	5.0

화 반응 활성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 분말의 특성분석 결과

본 연구에서 사용한 두 종류의 촉매의 XRF 분석 결과를 Table 1에 나타냈다. 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매는 Ni 함량이 90.4 wt% 이고 Al과 Si가 각각 3.0 및 5.2 wt%를 포함하고 있다. 그 외 소량의 Ca과 Fe를 함유하고 있다. 상업용 촉매인 Pricat 촉매의 경우는 94.7 wt%의 Ni이 주성분이어서 Ni-SA 촉매보다 Ni 함량이 많았으며, 4.0 wt%의 Si와 미량의

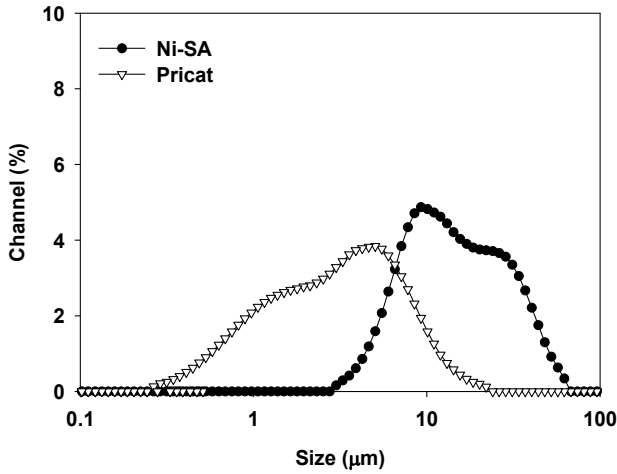


Figure 3. Particle size distribution of catalysts.

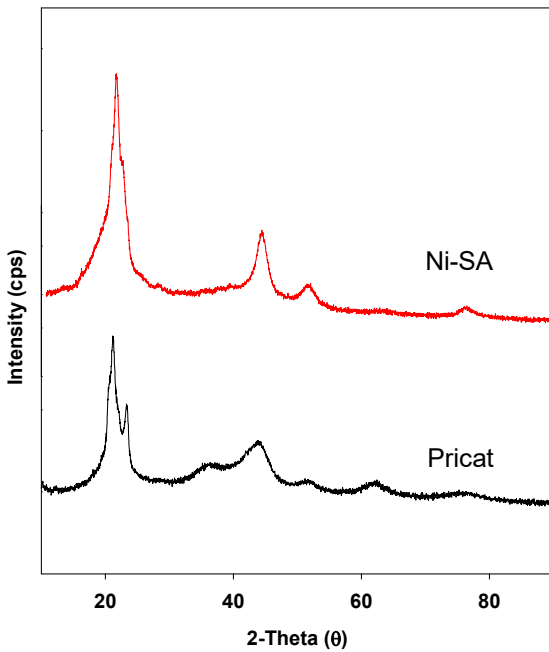


Figure 4. XRD patterns of Ni-SA and Pricat.

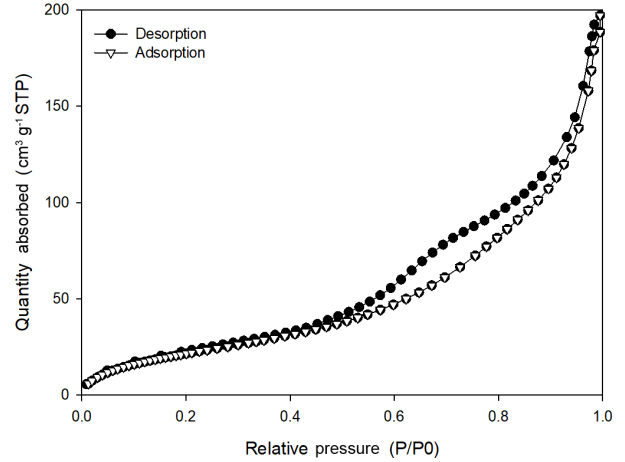
P와 Ca를 함유하고 있다.

Figure 3는 촉매 입자들의 입도 분포 측정 결과를 나타낸 것이다. Ni-SA 촉매의 평균 입자 크기는 약 2.95 μm 이고 Pricat 촉매의 평균 입자 크기는 13.24 μm 이었으며 Pricat 촉매의 입자 크기가 약 4.5배 정도 큰 것으로 나타났다.

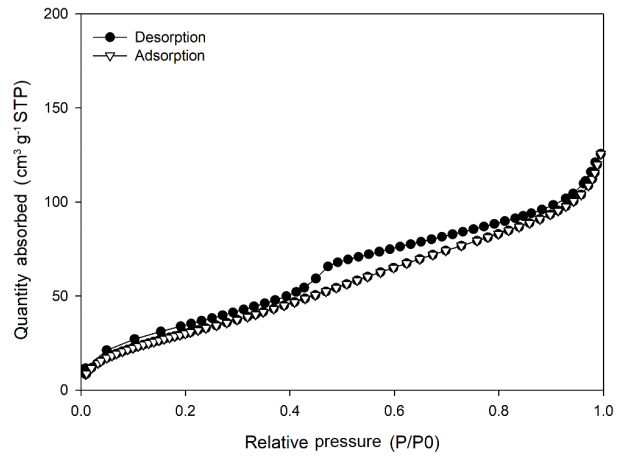
Figure 4에 XRD 분석 결과를 보였다. NiO는 2θ 값이 38, 41, 62, 73, 및 78 degree에서 고유의 peak를 보이는 것으로 알려져 있다[14]. Pricat 촉매와 Ni-SA 촉매 둘 다 NiO의 고유 peak를 보이고 있다. Scherrer 식[15]에 의해 계산한 Pricat 촉매와 Ni-SA 촉매의 NiO 결정크기는 각각 35 Å와 38 Å로 나타나서 두 촉매의 Ni의 분산도가 거의 유사함을 알 수 있었다.

3.2. 촉매 성형체의 특성분석 결과

본 연구에서 Figure 1의 장치를 이용하여 제조한 Ni-SA 촉



(a)



(b)

Figure 5. N_2 adsorption-desorption isotherms of catalysts: (a) Ni-SA, (b) Pricat.

매 성형체와 상업용 촉매인 Pricat 촉매의 물리적 특성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 상업용 촉매인 Pricat 촉매의 경우는 역시 검은 색상의 태블릿 형태이며 평균 직경과 두께는 각각 6.3 mm과 2.9 mm이다. 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매의 경우도 외형은 검은 색상의 태블릿 형태로 제조되어 Pricat 촉매와 유사하였으며, 평균 직경과 두께는 각각 5.7 mm 및 2.5 mm로 나타나서 Pricat 촉매보다 약간 작게 제조되었다.

용융법(melting method)과 침수법(immersion method)으로 측정된 Ni-SA 촉매의 밀도는 각각 1.11 g cm^{-3} 과 1.17 g cm^{-3} 으로 나타났는데, 용융법과 침수법으로 측정된 Pricat 촉매의 밀도인 1.24 g cm^{-3} 및 1.30 g cm^{-3} 보다 약간 작은 것을 알 수 있다. Ni-SA 촉매의 겉보기 밀도의 경우도 0.64 g cm^{-3} 이며, 이는 Pricat 촉매의 겉보기 밀도인 0.77 g cm^{-3} 보다 약간 작게 나타났다. 한편 촉매의 물성 중에서 중요한 특성인 압축강도를 측정된 결과, Ni-SA 촉매와 Pricat 촉매의 압축강도가 각각 11.5 kgf cm^{-2} 및 11.6 kgf cm^{-2} 를 보였으며, 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매의 압축강도가 상업용 Pricat 촉매의 압축강도와 유사하다는 것을 알 수 있다.

촉매 성형체의 질소흡착 실험 결과를 Figure 5에 나타냈다.

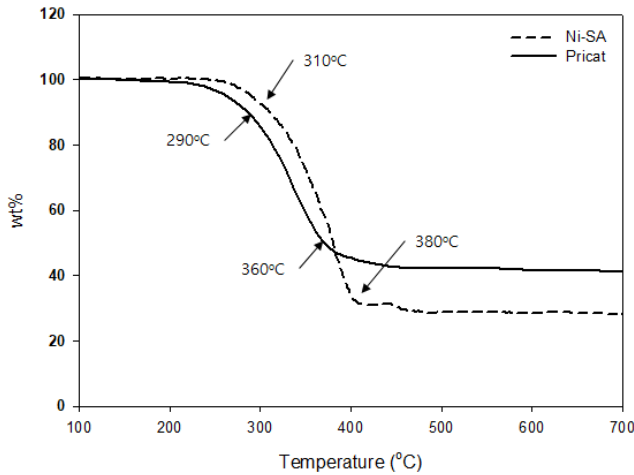


Figure 6. TGA analysis of Ni-SA and Pricat catalyst.

두 촉매 모두 IUPAC 기공 분류 IV 형의 질소흡착등온선을 보이며, 이는 메조 기공을 가지고 있다는 것을 의미한다. Pricat 촉매와 Ni-SA 촉매의 비표면적은 각각 $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 및 $86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 나타나서 Pricat 촉매가 Ni-SA 촉매에 비해 약간 넓은 비표면적을 보유하고 있음을 알 수 있다. 반면에 Ni-SA 촉매의 기공 부피와 기공 크기가 각각 $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 및 9.9 nm 로 나타나서 Pricat 촉매의 기공 부피($0.17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)와 기공 크기(5.0 nm) 보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

Figure 6는 Ni-SA 촉매와 Pricat 촉매의 TGA 결과를 나타낸 것이다. Ni-SA 촉매 성형체는 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 유지가 연소되고 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 모든 유지가 연소되었으며 약 28.5%의 Ni 촉매가 함유되어있는 것을 확인하였다. Pricat 촉매는 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 연소되기 시작하여 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 모든 유지가 연소되었고 약 41.0%의 환원된 Ni 촉매가 남아있었다. 즉, 동일 무게의 촉매 성형체 중에 Ni의 함량은 Pricat 촉매가 Ni-SA 촉매에 비해서 훨씬 많은 것을 알 수 있다.

3.2. 촉매 수소화 반응 결과

Figure 7은 촉매 성형체 제조 과정에서 포함된 오일을 제외한 후, 촉매를 구성하는 고체 성분의 단위 질량당 수소 소모량을 비교한 것이다. 수소 소모량이 빠르게 증가할수록 촉매의 수소화 반응 활성이 더 우수함을 의미한다. Ni-SA 촉매가 Pricat 촉매보다 반응 활성이 우수하다는 것을 뚜렷하게 알 수 있다. Ni-SA 촉매가 Pricat 촉매 보다 트리글리세라이드 수소화 반응 활성이 우수한 이유는 촉매 특성의 차이로부터 설명할 수 있다. 우선, 트리글리세라이드 수소화 반응의 활성점인 Ni 금속의 양과 분산도를 비교할 필요가 있다. Table 1의 XRF 분석 결과에 따르면 Ni-SA 촉매의 Ni 함량은 Pricat 촉매에 비해서 약간 적다. 또한 XRD 분석 결과로부터 계산한 Pricat 촉매와 Ni-SA 촉매의 NiO 결정크기는 각각 $35 \text{ }^\circ\text{A}$ 와 $38 \text{ }^\circ\text{A}$ 으로 나타났다. 니켈 입자의 크기가 작아지면 표면에 많은 수의 Ni 원자가 존재하게 된다. 즉 반응이 일어날 수 있는 활성점이 많아져서 반응속도가 빨라지게 된다. 그러나,

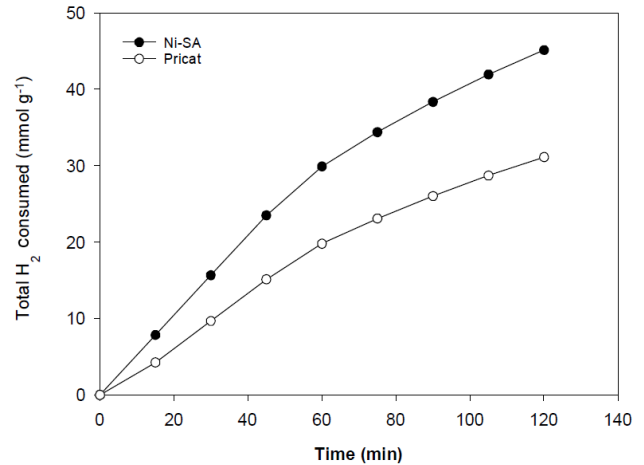


Figure 7. H_2 consumption during triglyceride hydrogenation over Ni-SA and Pricat catalyst.

Ni-SA 촉매의 Ni 함량이 Pricat 촉매보다 적고, Ni-SA 촉매의 니켈 입자의 크기도 Pricat 촉매보다 크기 때문에 Ni 금속의 양과 분산도의 차이가 Ni-SA 촉매의 반응 활성의 우수성의 원인이 될 수는 없다.

질소흡착 실험 결과로부터 Ni-SA 촉매의 기공 크기가 9.9 nm 로 나타나서 Pricat 촉매의 기공 크기(5.0 nm) 보다 2배 정도 큰 것을 알 수 있다. 트리글리세라이드의 분자 크기는 직경이 약 $14.6 \text{ }^\circ\text{A}$ 이며 촉매의 기공에 의해 확산 저항의 영향을 받게 된다[16]. 따라서 Ni-SA 촉매의 기공 크기가 크기 때문에 확산 저항의 영향을 적게 받는 것으로 판단된다. 또한 촉매의 입자 크기를 비교해보면 Ni-SA 촉매의 평균 입자 크기는 약 $2.95 \text{ }^\circ\mu\text{m}$ 이고 Pricat 촉매의 평균 입자 크기는 $13.24 \text{ }^\circ\mu\text{m}$ 이었으며 Pricat 촉매의 입자 크기가 약 4.5배 정도 큰 것으로 나타났다. 이는, Pricat 촉매의 기공 내 확산 경로가 Ni-SA 촉매의 기공 내 확산 경로가 훨씬 길다는 것을 의미한다. 즉, Ni-SA 촉매의 입자 크기가 Pricat 촉매의 입자 크기보다 훨씬 작고, Ni-SA 촉매의 기공 크기가 Pricat 촉매의 기공 크기보다 크기 때문에 반응 원료나 생성물의 확산 저항에 영향을 적게 받는다고 판단된다. 따라서 이러한 Ni-SA 촉매의 기공의 특성 때문에 트리글리세라이드 수소화 반응에서 Pricat 촉매보다 우수한 반응 활성을 보인다고 해석할 수 있다. 결과적으로, 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매는 트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매로 상업적인 공정에서 사용 중인 Pricat 촉매를 대체할 수 있는 잠재력이 있음을 확인하였다.

4. 결론

상업용 촉매인 Pricat 촉매와 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매의 NiO 결정크기는 각각 $35 \text{ }^\circ\text{A}$ 와 $38 \text{ }^\circ\text{A}$ 으로 나타나서 두 촉매의 Ni의 분산도가 거의 유사함을 알 수 있었다. Ni-SA 촉매의 기공 부피와 기공 크기는 Pricat 촉매의 기공 부피와 기공 크기보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 또한 Ni-SA 촉매의 평균 입자 크기는 Pricat 촉매에 비해 훨씬 작은 것으로 나타

났다. 오일에 함침시켜서 태블릿 형태로 성형한 촉매를 사용하여 semi-batch 반응 장치에서 트리글리세라이드 수소화 반응을 수행한 결과, Ni-SA 촉매가 Pricat 촉매보다 반응 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다. Ni-SA 촉매의 입자 크기가 Pricat 촉매의 입자 크기보다 훨씬 작고, Ni-SA 촉매의 기공 크기가 Pricat 촉매의 기공 크기보다 크기 때문에 반응 원료나 생성물의 확산 저항에 영향을 적게 받는다고 판단된다. 본 연구에서 제조한 Ni-SA 촉매는 트리글리세라이드 수소화 반응용 촉매로 상업적인 공정에서 사용 중인 Pricat 촉매를 대체할 수 있는 잠재력이 있음을 확인하였다.

References

- Babae, Z., Nikoopour, H., and Safafar, H., "A Comparison of Commercial Nickel Catalysts Effects on Hydrogenation of Soybean Oil," *World Appl. Sci. J.*, **2**, 621-626 (2007).
- Barrio, V. L., Arias, P. L., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Pawelec, B., and Fierro, J. L. G., "Aromatics Hydrogenation on Silica-Alumina Supported Palladium-Nickel Catalysts," *Appl. Catal., A: General*, **242**, 17-30 (2003).
- Allen, R. R., "World Conference on Soya Processing and Utilization," *JAOCs*, 166-169 (1981).
- Patterson, H. B. W., *Hydrogenation of Fats and Oils*, Applied Science Publishers, London (1990).
- Martin, G. A., and Dalmon, J. A., "Benzene Hydrogenation over Nickel Catalysts at Low and High Temperatures: Structure-Sensitivity and Copper Alloying Effects," *J. Catal.*, **75**, 233-242 (1982).
- Tarrer, A. R., Yoon, H. H., and Wagh, V. P., "Deactivation of a Hydrogenation Catalyst: Importance of Mass Transfer," *Am. Chem. Soc., Div. Fuel.*, **33**, 25-30 (1988).
- Kravtsov, A. V., Zuev, V. A., Kozlov, I. A., Milishnikov, A. V., Ivanchina, E. D., Uriev E. M., Ivashkina, E. N., Fetisova, V. A., and Shnidorova, I. O., "Development of Control System for Nickel-Containing Catalyst in Dienes Hydrogenation," *Pet. Coal*, **51**, 248-254 (2009).
- Lee, D., Kim, D., Kang, M., Kim, J. M., and Lee, I., "Efficient Hydrogenation Catalysts of Ni or Pd on Nanoporous Carbon Workable in an Acidic Condition," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 2034-2040 (2007).
- Dusan J., Radoman R. b., Ljiljana M., Miroslav S., and Branislav M., "Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil," *Catal. Today*, **43**, 21-28 (1998).
- Brown, C. A., "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.*, **56**, 1900-1904 (1970).
- Kim, T., Cha, I., Lee, H., and Ahn, W., "A Study on the Preparation of Oil Hydrogenation Catalysts Using Nickel Extracted from Spent Catalysts," *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, **5**, 925-934 (1994).
- Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill Book Company, New York, 80-83 (1980).
- Kravtsov, A. V., Khadartsev, A. C., Shatovkin, A. A., Milishnikov, A. V., Ivanchina, E. D., Ivashkina, E. M., and Uriev, E. N., "Computer Modeling of Higher Paraffins Dehydrogenation Process on Pt Catalysts," *Oil Process. Oil Chem.*, 35-40 (2007).
- Gonçalves, N. S., Carvalho, J. A., Lima, Z. M., and Sasaki, J. M., "Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening," *Mater. Lett.*, **72**, 36-38 (2012).
- Zhao, A., Ying, W., Zhang, H., Ma, H., and Fang, D., "Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation," *Catal. Comm.*, **17**, 34-38 (2012).
- Jeon J. K. Koh, S. T., Park, Y. K., Suh, D. J., and Inn, S. K., "Effect of Magnesium Promoter on Nickel/Kieselguhr Catalysts in Triglyceride Oil Hydrogenation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 83-87 (2005).