

Triglyceride oil 의 수소화 반응용 니켈촉매에서 조촉매의 역할에 관한 연구

전종기, 김동민, 고승태, 노상균, 한원희, 조정호
 동양대학교 시스템화학생명공학과

A study on promoter effect over Ni catalysts for hydrogenation of triglyceride oil

Jong-Ki Jeon, Dong-Min Kim, Seung-Tae Koh, Sang-Gyun Noh, Won-Hee Han, Jung-Ho Cho
 Department of Chemical Engineering, Dongyang University

서론

Vegetable oil은 12-22개의 탄소 수를 갖는 지방산의 triglyceridesml 혼합물인데, 각각의 탄화수소 고리에는 3개까지의 이중결합이 포함되어있다. 이러한 **triglyceride oil**의 수소화 반응은 화학산업 및 식품산업에서 매우 중요한 공정중의 하나이다. 이러한 공정은 식물성 수지, 식물성 지방, 마아가린, 그리고 화장품과 비누 등의 원료 등을 생산하는데 사용 중이다. 식물성 유지의 선택적 수소화 반응에는 촉매를 사용하는데, 주로 규조토, 실리케이트 등의 담체에 담지된 니켈 촉매가 상업적으로 사용되고 있다. 이러한 목적으로 사용되는 촉매의 필수 조건은 활성이 좋고, 선택성이 우수하며, 촉매 독에 대한 저항성 및 회수의 용이성 등이다. 특히 최근에는 trans-이성질체의 선택성을 조절하는 연구에 관심이 집중되고 있다. 본 연구의 목적은 기존의 Ni 촉매에 조촉매의 첨가를 통하여 촉매활성 및 선택성의 개선을 모색하고자 하는 것이다.

실험

촉매 제조방법은 침전법을 사용하였다. 그림 1에 촉매제조 방법을 간략하게 도식화하였다. 건조를 마친 촉매는 소성과정 없이 수소를 이용하여 환원시켰다. 촉매의 표면적을 Micromeritics ASAP 2000을 이용하여 측정하였다. XRD 분석을 통하여 촉매 중의 Ni 성분의 상과 입자 크기를 측정하였다. XRD 측정시의 시료중에 환원된 촉매는 기름에 함침시킨 후에 사용하였다. 니켈의 입자 크기는 Scherrer식을 이용하여 계산하였다.

반응실험에 사용한 triglyceride oil 은 시중에서 판매하는 식용유(제일제당, Soybean Oil 100%)를 사용하였다. 반응기는 고압 회분식 반응기(300 ml)를 사용하였다. 반응조건은 15 ~ 75 psi, 160 ~ 190℃에서 수소화반응을 수행하였다.

가스크로마토그래프를 이용하여 반응생성물을 분석하였다. 가스크로마토그래프(GC)를 이용하여 지방산이나 유지의 조성을 분석하려면 시료를 메틸에스테르화 반응시켜 휘발성을 가지도록 하는 것이 유리하다. 본 실험에서는 BF₃-MeOH 용액을 이용하여 Triglyceride 형태의 시료를 메

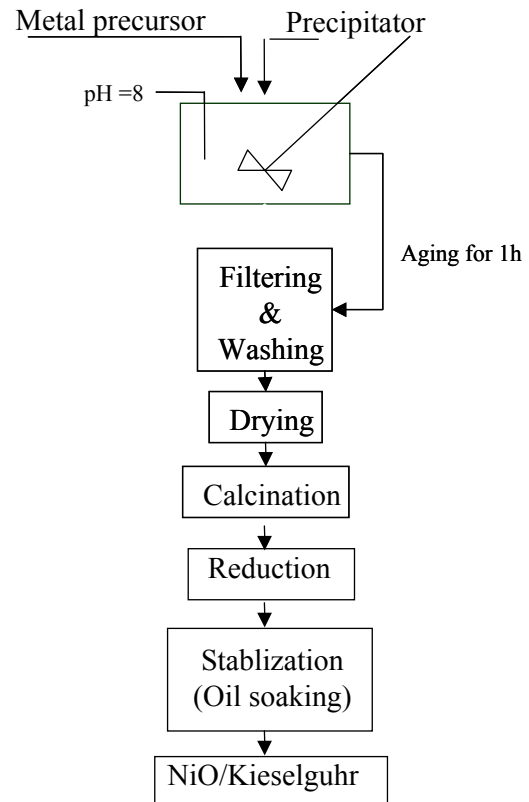


그림 1. 촉매 제조 과정

틸에스테르화 하여 GC로 생성물의 조성을 분석하였다. trans 이성질체의 조성은 IR을 사용하여 분석하였다.

결과 및 토론

표 1에 Ni/Kieselghur 촉매를 기본으로 하여 조촉매 또는 침전제를 변화시키면서 공침법으로 제조한 촉매를 수소로 환원 시킨 후, 촉매의 특성을 분석한 결과를 나타내었다. Mg 이나 Ca을 조촉매로 첨가한 촉매계에서는 Ni 입자의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그림 2의 XRD 결과로부터 Mg의 함량을 증가시키기에 따라 Ni의 특성 peak가 넓어짐을 알 수 있으며 이는 Ni 입자의 크기가 감소함을 보여준다. 침전제로 Na₂CO₃와 Urea를 동시에 사용하여 제조한 촉매에 비하여 NaOH를 사용하여 제조한 촉매는 Ni 입자 크기는 작지만 표면적이 현격하게 줄어드는 것을 알 수 있다.

표 2에 Ni/Kieselghur 촉매를 기본으로 하여 조촉매 또는 침전제를 변화시키면서 공침법으로 제조한 촉매를 사용하여 Vegetable oil의 수소화반응을 수행하여 반응활성 및 선택도의 변화를 나타내었다. 수소소모량 측정을 통하여 반응활성을 비교한 결과, Mg 10%를 포함한 촉매가 가장 좋은 활성을 보였다. 이 연구의 목적은 stearic acid(C18:0)의 생성을 최소화하면서 linolenic acid(C18:3) 및 linoleic acid(C18:2)의 함량을 감소시키는 것이다. 또한 trans 지방산 이성질체의 생성을 가급적 줄여야 한다. 이러한 관점에서 볼 때 Mg 10%를 첨가한 촉매의 경우, stearic acid의 증가는 거의 보이지 않고 linolenic acid(C18:3) 및 linoleic acid(C18:2)의 함량이 선택적으로 감소한 것을 볼 수 있다. 그러나 반응활성의 증가에 따라서 trans 이성질체의 함량이 증가하는 것은 불가피하였다.

결론

Ni/kieselguhr 촉매 상에서 Mg를 첨가함에 따라 Ni의 입자 크기가 감소하였다. 10 wt %의 Mg를 조촉매로 첨가한 촉매가 triglyceride oil의 수소화 반응에 높은 활성을 보였다.

참고문헌

1. K. Takeya, M. Kawanari, H. Konishi, J. Jpn. Soc. Food. Sci., 43 (1996) 417.
2. M.W.Balakos, E.E. Hernandez, Catalysis Today, 35 (1997) 415.
3. D.Jovanovic, R.Radovic, L.Mares, M.Stankovic, B.Markovic, Catalysis Today, 43 (1998) 21.
4. M.Nele, A.Vidal, D.L.Bhering, J.C.Pinto, V.M.M.Salim, Applied Catalysis A: General, 178 (1999) 177.
5. J.M. Winterbottom, Z.Khan, A.P.Boyes, S.Raymahasay, Catalysis Today, 48 (1999) 221.
6. H.P.Choo, K.Y.Liew, H.F.Liu, C.E.Seng, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 165 (2001) 127.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R02-2000-00328)지원으로 수행되었음.

표 1. Effect of promoter or precipitant on catalyst characteristics

Catalyst	Promoter (wt %)	Precipitant	BET Surface Area (m ² /g)	Avg. Pore Size (Å)	Ni Particle Size (Å)
A	-	Na ₂ CO ₃ + Urea	107	56	47
B	Mg(5)	Na ₂ CO ₃ + Urea	193	47	33
C	Mg(10)	Na ₂ CO ₃ + Urea	153	41	29
D	Mg(20)	Na ₂ CO ₃ + Urea	162	50	41
E	Ca(10)	Na ₂ CO ₃ + Urea	122	52	34
F	Pd(1)	Na ₂ CO ₃ + Urea	162	50	41
G	Pd(5)	Na ₂ CO ₃ + Urea	108	52	57
H	Mg(10)	Na ₂ CO ₃	182	49	29
I	Mg(10)	NH ₄ OH + Urea	36	142	19

Catalyst Base : 40 wt % Ni/kieselguhr

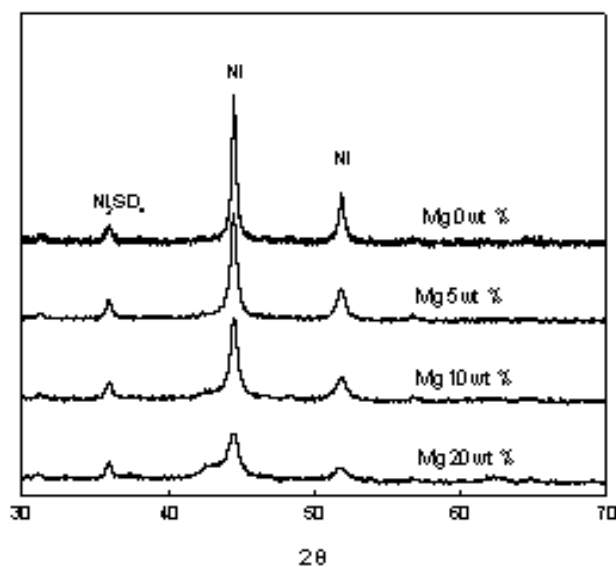
^a calculated by XRD

그림 2. Effect of promoter or precipitant on XRD pattern
(Catalyst Base : 40 wt % Ni/kieselguhr)

표 2. Effect of promoter or precipitant on activity and selectivity

Cat	Promoter (wt %)	Precipitant	H ₂ Consumption (psi)	Composition (%)						Trans Isomer (%)
				C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C:20 +C:22	
A	-	Na ₂ CO ₃ + Urea	16.8	11.7	4.6	34.0	44.3	4.1	1.3	8.4
B	Mg(5)	Na ₂ CO ₃ + Urea	17.2	10.0	4.0	32.2	47.5	5.1	1.2	9.5
C	Mg(10)	Na ₂ CO ₃ + Urea	30.1	11.4	4.9	44.1	35.7	2.5	1.4	15.1
D	Mg(20)	Na ₂ CO ₃ + Urea	20.2	11.2	6.6	35.9	41.2	3.5	1.7	10.0
E	Ca(10)	Na ₂ CO ₃ + Urea	21.8	12.4	4.7	34.3	43.7	3.5	1.4	8.6
F	Pd(1)	Na ₂ CO ₃ + Urea	16.8	12.4	4.6	36.9	41.4	3.5	1.2	10.2
G	Pd(5)	Na ₂ CO ₃ + Urea	15.4	11.6	4.8	34.0	44.4	4.0	1.3	8.4
H	Mg(10)	Na ₂ CO ₃	24.7	11.7	4.5	37.2	42.2	3.1	1.2	10.9
I	Mg(10)	NH ₄ OH + Urea	21.0	11.7	4.7	36.0	42.3	3.6	1.5	9.4

Catalyst Base : 40 wt % Ni/kieselguhr, Reaction : 180 oC, 45 psi

Feed의 조성 : 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 2.1 %