

폐촉매로부터의 니켈 추출 및 이를 이용한 유지경화용 수소화 촉매의 제조

김 태 진 · 차 익 수* · 이 희 철 · 안 화 승

인하대학교 공과대학 화학공학과 *오뚜기 중앙연구소
(1993년 9월 20일 접수, 1994년 9월 17일 채택)

A Study on the Preparation of Oil Hydrogenation Catalysts Using Nickel Extracted from the Spent Catalysts

Tae-Jin Kim, Ik-Soo Cha*, Hee-Cheol Lee, and Wha-Seung Ahn

Dept. of Chem. Eng., College of Eng. Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Ottogi Research Center, Anyang 166-4, Korea

(Received, September 20, 1993, Accepted, September 17, 1994)

요 약 : 유지 수소화용 폐촉매로부터 니켈을 추출 분리하여 수소화 촉매로 재생하였다. 입수한 폐촉매로부터는 약 21.8% Ni, 0.7% Mg 및 소량의 Al, Fe와 Zn이 검출되었다. 폐촉매로부터 무기산을 이용하여 니켈 성분을 추출할 때는 염산>질산>황산의 순서로 추출률이 감소하였으며, 질산으로 추출할 경우 3N의 농도로 3시간 정도 추출하는 것이 적합하였다. 용해도차를 이용한 금속 불순물의 침전 분리 제거에 있어서 니켈 회수율을 최대화 하려면 pH 6.5~9.0의 조건이 좋으나 부분적으로 불순물 공침이 생긴다. 니켈의 회수율이 약간 떨어지더라도 pH 7.0~9.0에서 니켈을 분리하여 금속 불순물의 대부분을 제거하면 촉매 제조에 효과적이었다. 폐촉매로부터 추출 처리하여 얻은 nickel을 구조토에 담지시켜 습식 환원법으로 제조한 촉매는 촉매 내 금속 불순물의 제거율이 높은 경우, 시약으로 실험실에서 제조한 촉매와 대동소이한 대두유 경화반응 특성을 나타내었다. 이 때 담체의 비표면적은 반응에 영향을 미치지 않았다.

Abstract: Nickel recovered from the spent oil-hydrogenation catalysts was used in hydrogenation catalyst preparation. The spent catalyst contains approximately 21.8% Ni, 0.7% Mg, and small quantities of Al, Fe, and Zn. Nickel recovery was obtained by inorganic acid digestion in the order of HCl>HNO₃>H₂SO₄. For HNO₃, 3hour extraction with 3N solution was satisfactory. In the pH range of 6.5~9.0, Ni recovery was higher, but metallic impurities were found to be coprecipitated. The pH in the range of 7.0~9.0 seems to be the optimum condition for separation to obtain acceptable Ni precipitates without the decrease of purity. The catalysts prepared with reclaimed nickel by wet reduction methods showed catalytic activities close to those prepared using reagent nickel in the oil hydrogenation reaction. The surface areas of the support do not seem to affect the catalytic activity.

1. 서 론

유지를 수소화시키면 녹는점이 증가하고 맛의 안정성을 오래 유지시킬 수 있다[1, 2, 3, 5, 7]. 고상의

동물성 기름에 비해 식물성 기름은 콜레스테롤이 적은 점 등 많은 장점을 가지고 있지만 액상이기 때문에 상품 다양화에 한계가 있고[4], 불포화도가 높아 쉽게 산패 변질된다는 단점이 있는데 이들 불포화지

방산에 금속 촉매를 사용, 선택적으로 수소를 첨가시켜 적절히 포화시킴으로써 산화안정성을 크게 증가시킬 수 있고[6, 7], 기름의 특성은 유지한 채로 녹는 점을 조절하여 고체, 반고체, 액상 등 여러 가지 제품을 만들 수 있다[8].

이같은 유지 경화반응에 활성을 나타내는 촉매로는 Pt, Pd, Ni 등이 있지만[9] 상업적인 유지 수소화 공정에서는 니켈 촉매가 압도적으로 많이 사용된다[3]. 한편 수소화 공정 중 니켈 촉매는 철 같은 금속 불순물과 천연 기름에 함유된 황산염, 인산염 같은 촉매독들에 의해서 활성이 점차 떨어지게 되며, 특히 식품을 만드는 경우에는 제품의 안전을 위해서 비교적 자주 촉매를 교체해야만 한다[10]. 국내의 유지 경화용 니켈 촉매의 소비량은 매년 증가하고 있으며 따라서 수소화 공정에 사용된 다음 배출되는 폐촉매의 양도 계속 증가추세이다. 폐촉매에는 아직도 적지 않은 니켈이 남아 있지만 정제가 어려운 많은 불순물이 섞여 있을 뿐 아니라 상대적으로 니켈의 양이 적기 때문에 (9.6~13.0% 정도)[11, 12] 결국은 해마다 많은 양의 폐촉매가 그대로 버려진다. 폐촉매에 포함된 폐기름과 중금속인 니켈은 환경을 오염시킬 뿐 아니라 귀중한 니켈 자원의 손실이라는 관점에서도 중요한 문제가 되고 있다. 따라서 폐촉매에서 경제적으로 니켈 성분을 분리하고 회수한 금속을 촉매로 재생시킬 수 있다면 폐자원의 효율적 이용 측면에서 뿐만 아니라 오염 물질의 배출규제가 점점 심해지고 있는 이때, 환경 보호의 효과도 거둘 수 있을 것이다.

이러한 현실을 감안하여 본 연구에서는 유지 수소화용 니켈 폐촉매로부터의 효율적 니켈 추출 분리와, 이를 이용한 니켈 촉매로의 재활용 가능성을 검토하였다. 질산 등의 무기산을 사용하여 추출시간 및 산의 농도에 따른 니켈 추출의 최적요건을 제시하고, 회수한 니켈에서 불순물 성분을 효과적으로 제거하기 위한 침전 분리 방법 연구를 수행하며, 추출 분리한 니켈을 이용하여 유지 경화용 촉매를 여러 가지 방법으로 제조하여 반응 특성을 살펴 보고 경제적 측면에서 바람직한 니켈 폐촉매 재활용 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 폐촉매의 성분 분석

5g의 폐촉매를 감압건조시켜 무게감량을 측정, 수분함량을 계산하였다. 유지 함량은 AOCS방법에 의하여 5g의 폐촉매를 soxhlet 장치에 넣고 petroleum ether를 용매로 하여 3시간 방치, 유지를 추출하여 측정하였다[13]. Ash의 양은 2g의 폐촉매를 전기로에서 $600 \pm 10^\circ\text{C}$ 로 5시간 태우고 남은 무게를 측정하여 결정하였다. Ash를 진한 염산으로 100°C 에서 4시간 동안 추출한 후 여과하여 산에 녹지 않는 ash를 정량하였고, 산에 녹지 않는 ash를 제거하고 잔여액을 dimethylglyoxime을 이용한 무게 분석법으로 정량, 니켈 함량을 측정하였다[13, 14, 15]. 철과 기타 금속 성분의 함량은 여액을 ICP emission spectrophotometer로 분석하여 측정하였다.

2.2. 니켈성분의 산 추출과 불순물 제거

용매에 따른 추출효율 변화를 알아 보기 위해 3N의 질산, 염산, 황산을 사용 3시간 동안 추출하였다. 추출시간과 산 농도에 따른 추출효율 평가를 위하여 10g의 폐촉매에 1N, 2N, 3N, 4N, 5N의 질산을 각각 60ml 넣고 시간을 변화(1, 2, 3시간)시키며 100°C 에서 니켈을 추출하였고 니켈의 양은 dimethylglyoxime을 이용한 무게분석법으로 결정하였다. 산 농도에 따른 니켈과 철 등 다른 불순물의 추출 상태를 보기 위하여 10g의 시료를 1, 2, 3, 4, 5N 질산으로 3시간 동안 추출하여 ICP emission spectrophotometer로 분석하였다. 니켈과 함께 추출된 철 및 기타 불순물의 pH에 따른 농도 변화를 보기 위해서 추출 여액에 NaOH 1N 용액을 적가하면서 각 pH마다 침전을 분리한 뒤, 증류수로 충분히 세척하고 다시 약한 염산에 녹여 용액상태로 하여 ICP로 분석하였다.

2.3. 촉매의 제조

니켈을 20~25wt% 함유한 촉매를 습식환원법(wet reduction)으로 제조하였다[2, 6]. 담체로는 알루미늄나(Condea Chemical Co., Puralox)와 규조토(Shinyo Pure Chemicals Co., Celite)를 사용하였으며 담체를 800°C 에서 소성한 뒤 100~170mesh 크기로 분류하여 사용하였다. 사용한 규조토와 γ -Alumina의 BET 비표면적은 각각 $1\text{m}^2/\text{g}$, $246\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 습식환원법에서는 침전제를 사용하지 않고, 특정 온도에서 CO_2 , H_2O 등으로 완전히 분해하는 금속 유기염을 사용하여 촉매를 제조한다. 본 실험에서는 불순물 금속을 제거하고 얻어진 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 50°C 에서 10% for-

mic acid(Wako Pure Chemical Co.)와 30분 이상 반응시켜 nickel formate로 만든 후 촉매 제조에 이용하였다. 황산니켈이나 질산니켈을 사용하여 촉매를 제조할 때에는 이들 니켈염 수용액에 NaOH를 첨가, Ni(OH)₂로 침전시킨 후 여러번 세척하고 같은 방법으로 nickel formate를 제조, 촉매 제조에 사용하였다. 습식환원용 대두유와 nickel formate와 담체를 혼합한 후 250℃, 상압에서 수소를 20ml/min으로 흘리면서 90분간 행하였고, nickel formate : support : oil의 비율은 50:7:43(w/w/w)으로 하였다.

2. 4. 촉매의 활성평가

재생한 촉매의 활성은 대두유 수소화 반응을 통하여 평가하였다. 수소화 반응은 수소 입 출구, thermocouple, 교반기, sampling 장치가 부착된 1,000ml 용량의 4구 Pyrex 반응기를 사용하여 진행하였고 수소는 상압에서 80ml/min의 유속으로 흘러주었으며 교반속도는 800rpm으로 유지하였다. 수소화 반응용 유지로는 동방유량의 식용 대두유를 사용하였고, 유지의 0.2wt% Ni에 해당하는 촉매를 넣고 180℃에서 반응을 시작한 후 1시간마다 유지를 채취하면서 6시간 동안 반응시켰다. 채취한 유지는 촉매를 제거한 후 요오드가[15]를 측정하였다. 유지의 수소화 정도는 시간에 따른 요오드가 변화로 나타내었으며 유지의 지방산 조성은 capillary column을 장착하고 FID가 부착된 GC(Shimazu GC-14A)를 사용하여 분석하였다[16, 17]. 제조한 촉매의 활성은 먼저 상업 촉매인 Pricat 촉매(Unichema International Co.)의 활성과 비교하였고, 질산니켈과 황산니켈 1급 시약(Shinyo Pure Chemical Co.)을 각각 nickel formate로 만들어 습식환원법으로 제조한 촉매를 각각 표준으로 하여 재생한 촉매의 활성과 비교하였다. 제조한 촉매는 XRD(Phillips, PW-1700, Filter: Ni, Tube Voltage: 40KV, Tube Current: 25mA)와 SEM(Hitachi, X-650, 15KV)을 사용하여 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 폐 니켈촉매의 성분 분석

폐촉매 성분 분석 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에 의하면 입수한 스테아르산 제조용 폐촉매의 니켈 함량이 문헌[11]에 보고된 유지경화용 폐촉매의 니켈 함량(9.6~13.0%)에 비해 높은 것을 알

Table 1. Composition of the Spent Nickel Catalyst

Components	Concentration(wt%)
Moisture	2.3
Fat	50.1
Ash	47.6
Acid-insoluble ash	17.2
Nickel	21.8
Magnesium	0.7
Iron	0.06
balance (by difference)	7.84

수 있었다. 국내에서는 대부분의 업체가 촉매를 반응에 한 번 사용한 후에 폐기하는 것으로 알려져 있으며, 촉매 사용시간이 짧기 때문에 니켈 함량이 국외 폐촉매에 비해 많은 것으로 생각된다. 철성분은 대부분 공장의 철제 반응기에서 녹아 나오는 것으로 알려져 있으나 그리 많은 양은 아니었다.

3. 2. 니켈 성분의 용매추출

3. 2. 1. 용매의 선택

니켈 추출에 효율적인 용매를 선택하기 위하여, 염산, 황산, 질산 각 3N을 사용, 1시간 동안 추출을 행한 후 추출된 금속의 양을 Table 2에 정리하였다.

Table 2에 따르면 니켈 추출물은 산농도가 일정할 때 염산>질산>황산의 순으로 감소하였는데 이는 Shukla의 결과[11]와 일치한다. 질산을 사용할 경우와 염산을 사용할 경우 각각의 니켈 추출률은 큰 차이가 없을 뿐 아니라, 염산의 Cl은 추후의 처리로 제거하기가 대단히 어렵고 소량이라도 잔류할 경우 촉매 활성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있으므로[18] 일반적으로 니켈 추출에는 질산이 적합하다고 생각된다. 본 실험에서 입수한 폐촉매를 분석한 결과에 의하면 Fe 이외에도 Zn, Al, Mg 성분이 비교적 다량 존재하였다. 그러나, 니켈 이외의 다른 금속들의 추출률은 Fe, Al을 제외하면 추출 용매에 그다지 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 유지 수소화 촉매의 경우에 trans상입 지방산을 선택적으로 수소화하기 위하여 촉매 초기물질로 황산니켈을 사용하는 경우가 있으며[6], 이 경우 황산으로 니켈을 추출하여 촉매를 제조할 수도 있다.

3. 2. 2. 질산을 사용한 추출

10g의 폐촉매에 1, 2, 3, 4, 5N의 질산을 각각 60ml 넣고 추출 시간을 늘리며(1, 2, 3시간) 100℃

Table 2. Effect of Acids on the Extraction of Nickel and Metal Impurities

Metal	Acid	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
		Metal/Cat.(wt%)	Metal/Cat.(wt%)	Metal/Cat.(wt%)
Ni		19.96	19.84	18.77
Fe		0.065	0.058	0.060
Zn		0.054	0.051	0.048
Mg		0.557	0.557	0.592
Al		0.078	0.057	0.062

에서 추출을 수행하였다. Table 3의 결과에 의하면 산 농도의 증가와 추출시간의 증가에 따라 니켈의 추출률이 점차적으로 증가하는 경향성을 볼 수가 있다. 그러나 3N 농도 이상에서 이미 98% 이상의 니켈이 추출되었으며 그 이상의 산 농도에서는 추출률 증가는 크지 않았다. 따라서, 폐촉매의 니켈 추출시에는 3N 정도의 질산으로 3시간 정도 추출하는 것이 적당한 것으로 보인다.

3.3. 불순물의 조성 및 제거

3.3.1. 추출 시간에 따른 불순물 성분의 추출률

추출 용액인 질산의 농도를 3N로 고정시키고, 추출 시간을 1시간에서 5시간까지 변화시켰을 때 추출 시간에 따른 금속 불순물의 추출률 변화를 전체 폐촉매 중 추출된 금속의 wt%로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 3시간 이후에 니켈의 추출이 거의 한계에 도달하고 4, 5N로 농도를 증가시켜도 0.2% 정도의 니켈만이 추가로 추출됨을 알 수 있다. 양은 적지만 Al과 Fe의 추출률이 3시간 이후로 꾸준히 증가하였으며 Mg와 Zn의 추출률은 모든 시간에 걸쳐 거의 일정하다. 따라서 불순물을 최소화하며 니켈의 추출을 효과적으로 수행하기 위해서도 3시간 추출하는 것이 가장 경제적이었다.

3.3.2. 불순 성분의 pH에 따른 분리

철은 니켈 촉매의 유지경화 활성을 저하시키므로 일정 농도 이하로 분리시켜야 한다[11]. 수산화니켈의 용해도곱상수는 철의 수산화철의 용해도곱상수와 큰 차이가 나므로 침전법으로 분리가 쉬울 것을 예상할 수 있으며 침전제로는 NaOH 용액을 사용하였다. 추출 용액 내에서 Fe는 2가철과 3가철로 존재할 수 있는데 Fe(OH)₃는 Ni(OH)₂와 용해도곱상수(K_{sp})차가 커서 분리가 쉬울 것을 예상할 수 있으나, Fe

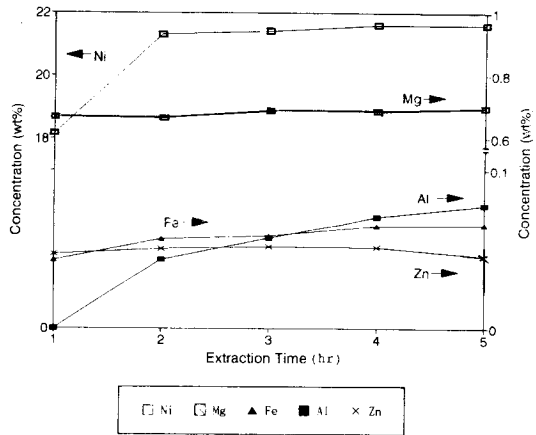


Fig. 1. Effect of digestion time on the extraction of nickel and other metal impurities.

Table 3. Nickel Recovery from Spent Nickel Catalysts

HNO ₃ Concentration(N)	Extraction Time (hr)	Efficiency (%)
1N	1hr	82.4
	2hr	82.9
	3hr	83.3
2N	1hr	93.1
	2hr	94.9
	3hr	97.7
3N	1hr	93.5
	2hr	95.8
	3hr	98.1
4N	1hr	94.4
	2hr	96.8
	3hr	99.1
5N	1hr	97.2
	2hr	98.1
	3hr	99.1

※ Average of Three Determinations

(OH)₂는 니켈과 거의 비슷한 용해도곱상수를 가지므로 분리가 힘들다[19]. 질산으로 추출할 경우에는 질산이 강한 산화제이므로 추출과정에서 2가 철이 모두 산화되어 3가 상태로 존재하지만, 황산이나 염산 추출의 경우에는 2, 3가 상태의 철이 공존하므로 2가 철의 산화를 위하여 과산화수소와 같은 산화제를 첨가하여 줄 필요가 있다. pH에 따라 생성된 침전을 ICP로 분석한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Ni는 최대 침전되었을 때를 100%로 하여 각 pH에서 추

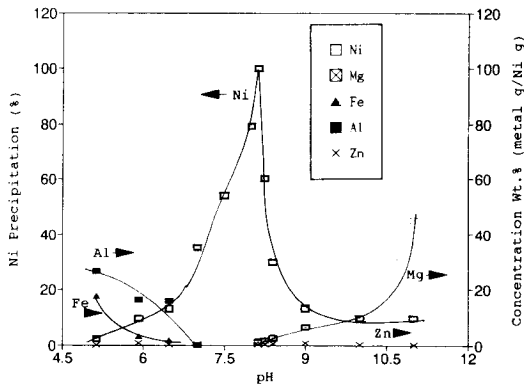


Fig. 2. Precipitation range of nickel and metal impurities.

출된 %로 나타내었고, 다른 금속들은 침전된 Ni 1ppm당 검출된 양을 wt%로 하여 나타내었다. Ni은 pH 5에서부터 침전이 생기고 있고 다소의 Ni이 pH 9.0 이상에서도 Mg과 함께 침전됨을 알 수가 있다. Fe, Al 등은 pH 7.0 이상에서 완전히 제거되고 Mg은 pH 8.0 이상에서 Ni과 함께 침전이 이루어지고

있다. Zn은 전 pH 영역에 걸쳐 아주 적지만 일정량이 침전되었다. pH 6.5 정도에서 pH 9까지의 영역에서 침전분리 하면 니켈 회수율이 77%로 최대가 되지만 Fe, Mg, Al 등의 공침을 피할 수 없게 된다. 한편 pH 7.0에서 8.0까지 영역에서는 니켈이 불순물이 최소화된 상태로 얻어지지만 니켈 회수율이 51.4%로 낮아지는 단점이 있다. 촉매에 비교적 해가 적은 것으로 생각되는 Mg을 소량 포함하는 pH 7.0에서 pH 9.0까지 추출하면 니켈 회수율이 67.6%가 된다.

3. 4. 습식환원법에 의한 촉매의 제조와 재생 촉매의 활성

3. 4. 1. 니켈염 시약을 사용하여 습식환원법으로 제조한 표준 촉매의 활성

Table 4에 상업 촉매와 질산 및 황산니켈 시약을 사용하여 제조한 촉매, 그리고 추출니켈로 제조한 촉매로 유지경화 반응을 진행하여 각각 6시간 반응시킨 후의 요오드가(Iodine Value)를 나타내었다. 질산 니켈 시약으로 제조한 촉매의 활성은 상업 촉매 활성의 90% 정도였다.

Table 4. Activity Comparison of Various Ni Catalysts for Oil Hydrogenation

Item	Catalyst preparation	P ¹⁾	NO ₃ -std ²⁾	NO ₃ pH6.5 ³⁾	NO ₃ pH7 ⁴⁾	SO ₄ -std ⁵⁾
		Reagent	Reagent	Extracted	Extracted	Reagent
Iodine Value		21.0	32.9	81.5	35.5	62.9
Activity (%)		100	89.1	44.5	86.7	61.6

* After 6hr reaction at 180°C with 0.02wt% Ni/oil

- 1) P: 상업촉매 Pricat
- 2) NO₃-std: 질산니켈 시약으로 제조한 촉매
- 3) NO₃pH6.5: 질산 추출 후 pH 6.5~9.0에서 분리한 니켈로 제조한 촉매
- 4) NO₃pH7: 질산 추출 후 pH 7.0~9.0에서 분리한 니켈로 제조한 촉매
- 5) SO₄-std: 황산니켈 시약으로 제조한 촉매

니켈의 수율을 높이기 위해 pH 6.5~9.0의 범위에서 침전 분리한 수산화니켈을 촉매 제조에 사용하였을 때는 활성이 낮았는데, 이는 소량 포함된 불순 금속 성분이 촉매활성에 영향을 미친 것으로 생각되었다. 반면, pH 7.0~9.0 범위에서 수산화니켈을 분리하여 같은 방법으로 촉매를 제조, 반응 실험을 행한 결과 시약으로 제조한 촉매의 활성과 대동소이한 활성을 얻을 수 있었다. 이 pH 범위에서는 Mg는 분리되지 않았음에도 불구하고 이러한 결과가 얻어진 것으로 미루어 Mg보다는 Fe가 촉매의 활성 저하에 미

치는 효과가 더 큰 것으로 생각되었다. 한편, 담체를 알루미늄으로 하여 습식환원법으로 제조한 경우에도 구조토를 담체로 하여 제조한 경우와 같은 수준의 활성을 얻을 수 있었는데 이로 보아 재생 촉매의 활성이 담체의 영향을 크게 받지 않는 것을 알 수 있었다. 시간에 따른 이들 촉매들의 요오드가의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 유지 분자는 직경 25Å 이하의 세공에는 들어가지 못하는 큰 분자이기 때문에 수소화 반응에서는 세공 밖에 있는, 담체의 외부 표면에 담지된 니켈이 주로 사용되므로 세공이 많이 발달한 담체

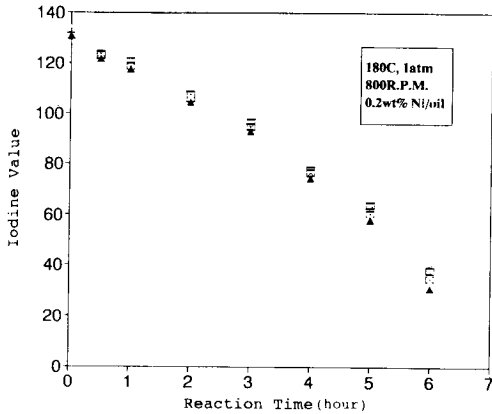


Fig. 3. Activities of the wet reduced catalysts (Ni (NO₃)₂ precursor).

- [□ : Reclaimed Ni/ γ -Alumina Catalyst
- [⊗ : Reclaimed Ni/Kieselguhr Catalyst
- [▲ : Reagent Ni/Kieselguhr Catalyst]

가 특별히 유리하다고는 생각되지 않는다. 이들 제조한 촉매의 선택성을 살펴 보기 위하여 시간별로 수소화된 유지 지방산의 성분 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에는 나타나지 않았지만 지방산 중 약 5.5% 포함되어 있던 Linolenic acid(18:3)는 반응 3시간 후 거의 수소화되어 0.4% 이하로 감소하였다. 알루미늄을 담체로 한 촉매와 규조토를 담체로 제조한 촉매의 지방산 성분 변화가 거의 같은 것으로 볼 때 습식 환원 촉매의 경우에는 촉매의 활성과 선택성 역시 제조에 사용한 초기 담체에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 제조한 촉매를 SEM으로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. a)는 본 실험에 사용한 규조토를 1500배로 확대한 사진이며 b)는 알루미늄 담체를 500배로 확대한 것이다. 이들 담체를 사용하여 습식환원한 후의 사진을 c), d)에 나타내었는데 모두 초기의 담체 모습은 보이지 않고 작은 입자들만으로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. d)의 경우 1,500배로 확대한 것인데 입자의 평균 크기가 규조토 담체 촉매의 그것과 거의 같은 것으로 보아 특히 알루미늄 담체의 경우 환원 도중에 담체가 잘게 부서진 것으로 판단된다. 습식환원시에 담체가 부서진 것은 담체의 세공 내부로 함침되어 있던 nickel formate가 250℃에서 급격히 분해하며 고열을 내었기 때문으로 추측할 수 있다. 이 때문에 촉매 제조시에 비표면적이 크게 다른 담체를 사용했음에도 불구하고, 촉매의

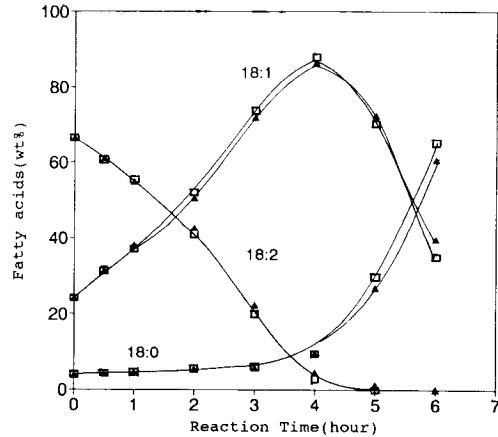


Fig. 4. Fatty acid composition change vs. time.

- [▲ : Reclaimed Ni/ γ -Alumina Catalyst
- [□ : Reclaimed Ni/Kieselguhr Catalyst
- [○ : Reagent Ni/Kieselguhr Catalyst
- 18 : 0; Stearic Acid, 18 : 1; Oleic Acid
- 18 : 2; Linoleic Acid]

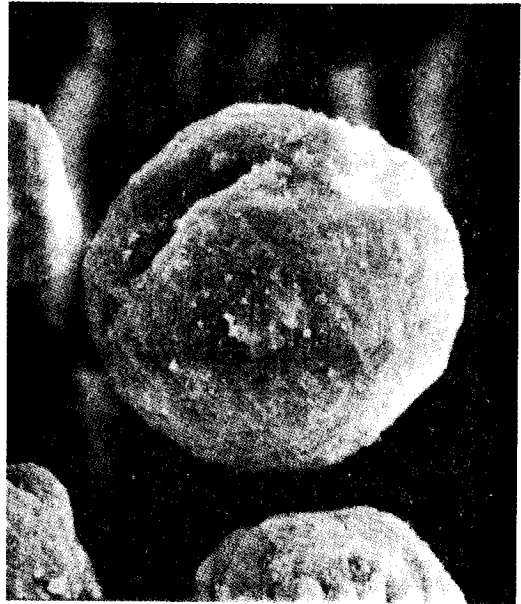
활성과 선택성이 담체에 영향을 받지 않은 것으로 보인다. 습식환원의 경우에는 환원시에 넣어주는 담체가 세공 구조로 인한 특성을 나타내기보다는 반응 종료 후 촉매 제거를 쉽게 하기 위한 filtering agent로서의 역할이 더 큰 것으로 생각된다.

한편, 니켈을 formate화 할 때 함께 존재하는 금속 불순물인 Fe와 Mg 성분이 습식환원으로 제조한 니켈 촉매의 활성에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해 ferric formate와 magnesium formate를 실험실에서 제조, 각각의 열분해 특성을 TGA로 분석하여 nickel formate와 비교하였다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 추출할 때 불순물로 포함된 magnesium formate는 nickel formate가 분해되는 온도인 250℃보다 높은 400℃ 이상에서 열분해 하므로 250℃에서 습식환원할 때 Mg로 환원되지 않는 것으로 보인다. 반면 ferric formate는 240℃ 정도에서 분해하는 것으로 나타나 니켈 환원과 거의 동시에 Fe도 환원되는 것으로 보인다. 이 결과로 볼때, 전술한 바와 같이 Mg는 완전히 제거되지 않아도 촉매의 활성에 큰 영향이 없으나, Fe는 상대적으로 소량 존재해도 니켈 촉매의 활성 저하를 가져오는 것이 아닌가 생각되었다. Fig. 7에 XRD로 촉매를 분석한 결과를 나타내었다. 습식 환원은 기름 존재하에서 이루어지므로, 기름을 n-hexane으로 1차 제거한 후



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. SEM photographs of supports and wet reduced-reclaimed catalysts.

[a] Kieselghur Support $\times 1.5k$

[b] γ -Alumina Support $\times 500$

[c] Kieselghur Supported Catalyst after Wet reduction $\times 1.5k$

[d] γ -Alumina Supported Catalyst after Wet reduction $\times 1.5k$]

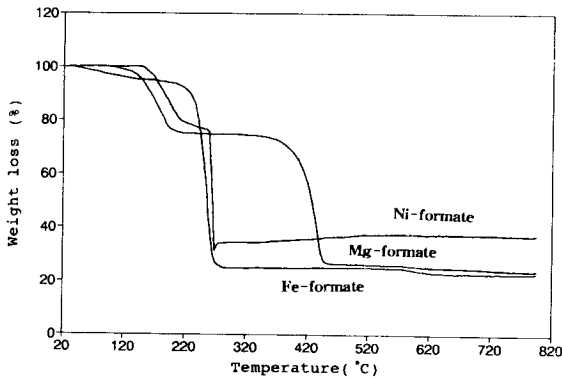


Fig. 6. TGA of several metal formates.

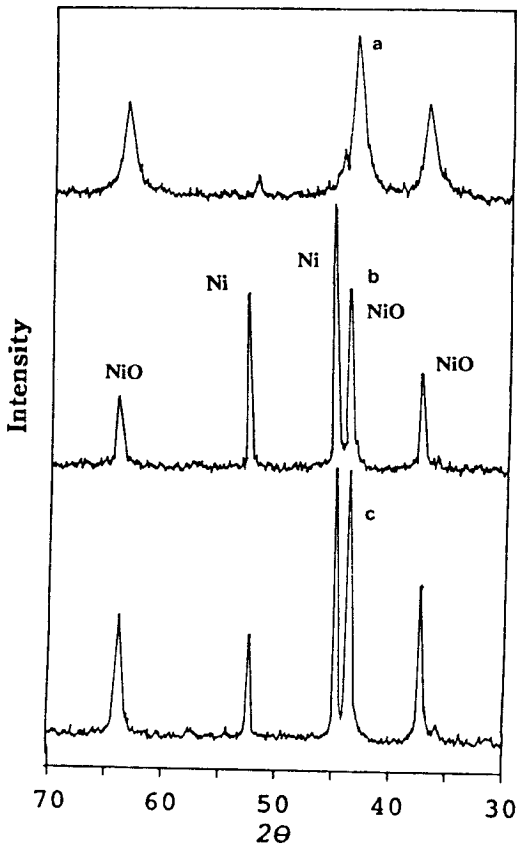


Fig. 7. XRD analysis of wet reduced catalysts [a) pH 6.5~9.0 Catalyst, b) pH 7.0~9.0 Catalyst, c) Reagent Catalyst].

나머지는 200 °C에서 수소를 흘리며 제거하였으나, 분석 과정에서 니켈이 부분적으로 재산화되어 NiO의

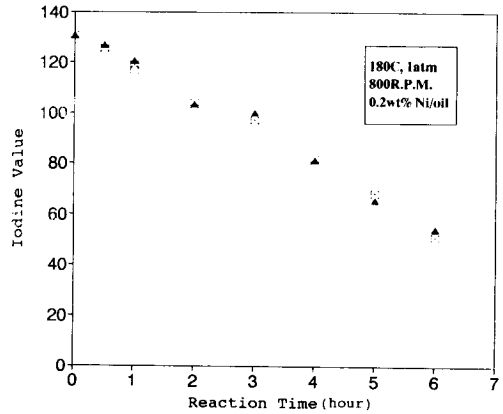


Fig. 8. Activities of the wet reduced catalysts (NiSO₄ precursor).

- [□ : Reclaimed Ni/γ-Alumina Catalyst
- [⊗ : Reclaimed Ni/Kieselguhr Catalyst
- [▲ : Reagent Ni/Kieselguhr Catalyst]

peak가 많이 보인다. a)로 표시된 peak는 Fe가 분리되지 않은 경우의 니켈 촉매 peak이다. 포함된 Fe의 양이 미량이어서 Fe가 peak로 나타나지는 않고, 모두 Ni 및 NiO의 peak만 나타나고 있으나 b)나 c)의 peak와는 형태가 다른 것을 볼 수 있다. peak의 형태로 보아 Fe가 제거된 촉매가 제거되지 않은 경우보다 Ni의 입자 크기가 다소 커진 것으로 보인다. 반면, 재생 촉매인 b)의 peak가 약간 작은 차이만 있을 뿐 b)와 c)의 peak는 거의 차이가 없었으며, 그림에는 나타나지 않았지만 시약으로 제조한 촉매의 XRD peak는 b)와 크기 및 형태가 모두 같았다. 따라서, 재생한 니켈로 촉매를 제조할 경우에 포함되는 금속 불순물 중, Mg의 존재는 니켈 입자 크기에 거의 무관하지만 Fe는 니켈 입자의 크기에도 영향을 미침으로서 결국 니켈 촉매의 활성 저하를 가져오는 것으로 보인다.

3. 4. 2. 추출한 황산니켈염으로 제조한 촉매의 활성

Patterson[6]에 의하면 황산니켈의 값이 저렴하기 때문에 촉매 초기물질로 가장 많이 쓰이고, 황산니켈을 사용하여 제조한 촉매는 침전법으로 제조할 때 약간의(약 0.3% S/Ni) 황 성분이 촉매에 남아서 니켈의 활성을 저하시키며, 황에 의해 적당히 피독된 촉매는 iso- 또는 para- isomer를 증가시킨다고 하였

다. 유지에 trans 상태의 불포화물이 증가하면 같은 Iodine Value를 갖는 유지라도 녹는점이 높아진다 [24]. 본 실험에서는 니켈을 황산으로 추출, 황산니켈로 제조한 재생 촉매는 어느 정도의 활성을 가지는지 보기 위하여 질산 추출 때와 같은 방법으로 니켈을 황산으로 추출하였다. 추출한 황산 니켈 용액에서도 니켈을 Ni(OH)₂상태로 침전시키고 이를 nickel formate로 만들어 습식환원하였다.

Table 4에 보였듯이 황산니켈 시약을 초기물질로 제조한 촉매는 질산 니켈로 제조한 촉매보다 활성이 다소 떨어져 상업 촉매의 62% 정도였다. 재생 황산 니켈로 제조한 촉매는 시약으로 제조한 황산니켈 촉매와 같은 활성을 보였는데 이들 황산니켈 촉매의 활성을 시간에 따른 요오드가의 변화로 Fig. 8에 나타내었다.

4. 결 론

1. 폐촉매로부터 니켈 성분을 추출할 때는 염산 > 질산 > 황산의 순서로 추출물이 감소하였으며, 질산으로 추출할 경우 니켈의 추출을 효율적으로 수행하기 위해서는 3N의 농도로 3시간 정도 추출하는 것이 적합하였다.

2. 용해도차를 이용한 금속 불순물의 침전 분리 제거에 있어, 니켈 회수율을 최대화하려면 pH 6.5~9.0의 조건이 좋으나 부분적으로 금속 불순물의 공침이 생긴다.

한편, pH 7.0~9.0에서는 니켈의 회수율이 약간 떨어지지만 금속 불순물의 대부분을 제거할 수 있고 높은 촉매활성을 기대할 수 있다.

3. 폐촉매로부터 니켈을 추출 처리하여 얻은 nickel formate를 규조토에 담지시켜 습식 환원하여 제조한 촉매는 상업용 시판 촉매에 비해서 활성이 다소 떨어지나 촉매 중 금속 불순물의 제거율이 높은 경우, 시약으로 실험실에서 제조한 촉매와 대동소이한 대두유 경화반응 특성을 나타내었다. 이때 담체의 비표면적은 반응에 영향을 미치지 않았다.

감 사

이 논문은 산학협동재단과 (주)조봉의 지원아래 수행한 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. R. Allen, "World Conference on Soya Processing and Utilization", *JAOCS*, 166-169 (1981).
2. R. R. Allen, M. W. Formo, R. G. Krishnamurthy, G. M. McDermott, F. A. Norris, and N. O. V. Sonntag, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", **2**, 62-65 4th Ed. John Wiley and Sons., (1982).
3. J. W. E. Coenen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 43-52 (1986).
4. 蔡洙圭, "食品化學", 曉日文化社, 105-171 (1991).
5. J. W. E. Coenen, *JAOCS*, **53**, 382-389 (1976).
6. H. B. W. Patterson, "Hydrogenation of Fats and Oils", 126, Applied Science Publishers, London, (1990).
7. R. J. Grau, A. E. Cassano, and M. A. Baltanas, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 1-48 (1988).
8. H. W. Kim, J. S. Kim, J. H. Shim, S. J. Park, T. H. Ahn, K. M. Park, and C. U. Choi, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 681-685 (1990).
9. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", 80-83, McGraw-Hill Book Company, New York, (1980).
10. B. Drozdowski and M. Zajac, *JAOCS.*, 149-153 (1980).
11. A. Shukla, P. N. Maheshwari, and A. K. Vasishtha, *JAOCS*, **65** 1816-1823 (1988).
12. A. Massoumi and M. A. Kajbaf., *JAOCS*, **56**, 565-568 (1979).
13. Official & Tentative Method of the American Oil Chemist's Society, ed. W. E. Links, **1**, AOCS, Champaign, IL, (1976).
14. 朴東基, "圖說 食品綜合實驗", 95-99, 柳韓出版社, (1987).
15. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, and R. C. Denny, "Vogel's Testbook of Quantitative Inorganic Analysis", 5th Edition, 384-393, Longman Scientific & Technical Co. (1989).
16. B. Freedman, W. R. Kwolek, and E. H. Pryde, *JAOCS.*, **63**, 13 (1986).

17. S. Watanabe, *JAOCS*, **50**, 360-363, (1973).
18. P. C. Mork and Norgard, *JAOCS*, **53**, 506-510 (1973).
19. Allen J. Bard, "Chemical Equilibrium", 40-60, Harper & Row Publishers, New York, Evanston and London, (1966).