

니켈 촉매 재생의 Scale-up에 따른 공정 변수에 관한 연구

공병희, 강정화, 문상흡
서울대학교 화학공학과

A Study on the Process Variables in Scale-up
for the Regeneration of Ni Catalyst

B. H. Kong, J. H. Kang, S. H. Moon
Dept. Chem. Eng., S. N. U.

서론

불포화 지방산이란 카본이 16~18개 사슬모양으로 연결된 것으로 이중결합을 1~3개 정도를 포함하고 있는 화합물을 뜻한다. 이런 불포화 지방산 즉 유지는 첫째, 이중결합의 수가 감소될수록 자체산화될 기회가 적어지므로 냄새 및 품질의 안정도가 증가하고, 둘째는 생성된 제품의 물리적 특성의 변화가 수반되어 이동 및 저장 등에 유리하여 활용도가 더 많아지기 때문에 보통 유지를 수소화 시켜서 사용한다[1].

이러한 불포화 지방산을 수소화시키는 반응은 1902년에 Norman에 의하여 처음 발명된 후 1907년 처음으로 비누용 유지제조를 위한 상업용 공장이 영국에서 세워졌으며, 그후 동물기름에서 만들던 마가린의 수요초과와 함께 급속히 상업화되어 갔다. 2차대전 후, 연구방법의 발달과 함께 수소화 공정은 눈부시게 발달되었으나 Norman이 사용했던 Ni/Kieselguhr 촉매는 아직까지도 여전히 사용되고 있다.

그런데, 수소화용 니켈계 촉매는 회분식 반응기 내에서 한번 사용된 후에는 곧 비활성화 되어 버리기 때문에 유지 가공 공정에서는 항상 상당량의 폐촉매가 부산물로 얻어지고 있다. 실제로 수소화 공정에 사용되는 니켈 촉매의 15%가 반응시작 1시간 이내에 비활성화 된다는 보고가 있다[2].

이와 같이 공정의 부산물로 생성되는 폐촉매는 니켈을 주성분으로 포함하고 있기 때문에 적절한 처리를 거치지 않고 폐기될 경우에는 토양이나 수질에 심각한 오염을 초래할 수 있다.

지방산 수소화 공정에 쓰이는 촉매는 구조도에 약 40~70%의 니켈을 담지 시킨 것으로 선진국에서는 이미 20세기 초부터 실용화가 되었으나 우리 나라에서는 아직도 기술의 국산화가 이루어지지 않아서 전량을 수입해 사용하고 있다. 따라서 이 연구에서는 니켈계 폐촉매를 재이용하는 기술을 개발하여 해외로부터 수입되는 니켈촉매를 국산화할 뿐만 아니라 폐기되는 니켈 폐촉매를 회수함으로써 토양이나 수질의 오염을 방지하

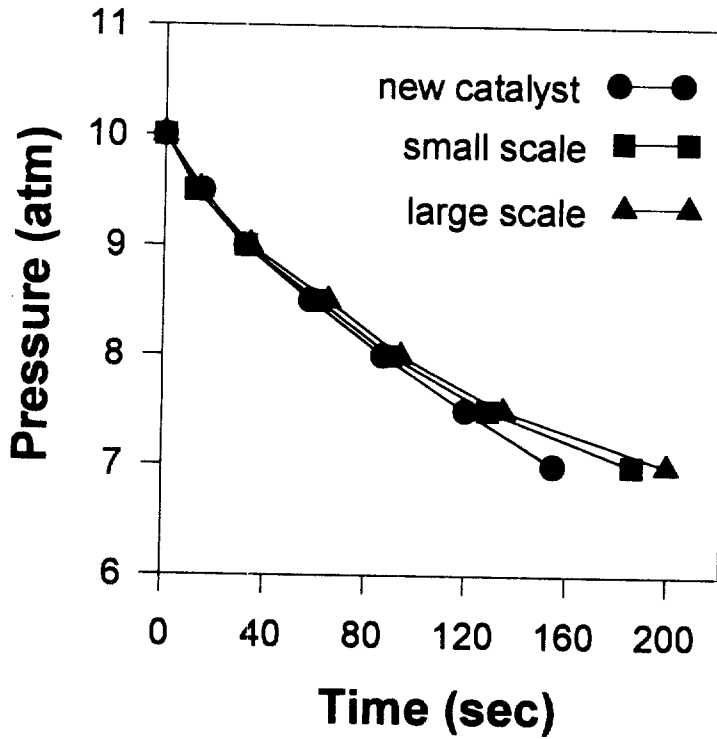


Fig. 1 Comparison on the variable catalysts.

참고 문헌

1. Jacques W. E. Coenen., "Hdrogenation of Edible Oils", J. AM. Oil Chemists' Soc., 53, 382(1976).
2. A. Massoumi and M. A. Kajbaf, JACOS, 56, 565(1979)
3. 김명헌, '우지 수소화용 니켈촉매의 재생에 관한 연구', 서울대학교 화학공학과 공학 석사 학위 논문, 1995

결과 및 토론

본 연구에서는 우지 수소화용 니켈 폐촉매를 보다 더 큰 scale로 재생하였다. 사실이 연구는 올해까지 3년동안 이루어진 연구로서 작년까지는 니켈 폐촉매를 작은 scale에서 새촉매와 활성이 거의 비슷하게 재생하는 방법을 개발하였다. 이렇게 작은 scale에서 폐촉매를 재생하는 데 설정한 공정 변수로는 pH, 침전제, 숙성시간, 담지량, 점적 시간 등이었으며 이를 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 또 재생에 있어서 가장 알맞은 최적의 조건을 이런 변수들의 조합으로 찾아내었다. 즉 침전제는 Na_2CO_3 을 사용하여 재생하는 것이 가장 활성이 좋았으며 pH는 높을 수록, 점적 시간은 30분 정도만에 재침전을 시켜서 재생하는 것이 가장 좋았고 숙성은 시키지 않는 것이, 담지량은 60wt%일 때가 가장 반응성이 가장 좋은 것으로 나타났다[3]. 이와 같은 small scale에서의 최적 조건이 large scale로 제조했을 때의 변화를 관찰함으로써 실제 공정에 응용될 수 있는지를 알아보는 것이 본 연구의 목적이다.

실제로 10g씩 폐촉매를 재생했던 것을 100g씩 재생을 시키는 데 있어서는 많은 어려움이 따랐다. 우선 재생장치가 보통 실험실에서 쓰는 scale보다 훨씬 크기 때문에 장치의 대부분을 설계하여 만들거나 특수 주문을 하였으며 촉매를 재생하고 난 후 보관 및 이동에 편리하도록 우지 함침을 시키는 데 있어서 small scale에서는 환원 장치에서 바로 우지함침이 가능하였으나 양이 많아짐에 따라 환원 장치에서 따로 분리시켜서 우지함침을 해야 하므로 산소로 passivation을 시키는 작업 등이 상당한 테크닉을 필요로 하였다. 이렇게 large scale로 촉매를 재생할 때의 공정 변수로는 small scale에서의 변수와는 약간 다르게 rpm의 변화와 담지량, 그리고 pH의 변화와 점적 시간의 변화 등을 변수로 하여 재생 실험을 수행하였다. 침전제와 숙성 시간의 변화는 scale을 크게 하여도 별 영향이 없을 거라 생각했으므로 large scale의 재생에서는 제외시켰다.

이렇게 하여 재생을 해 본 결과 pH는 small scale에서와 마찬가지로 pH가 높을 수록 반응성이 좋았다. 이는 scale을 크게 하여도 pH가 높을 수록 니켈이 담체와의 결합력이 강해지므로 상대적으로 더 잘 침전될 수가 있었기 때문이다. 그리고 rpm은 아무래도 니켈 용액을 담체위에 점적시킬때 교반 속도가 빠를 수록 니켈 용액이 고루 분산되므로 rpm이 빠를 수록 반응성이 좋았지만 500이상에서는 큰 차이를 보이지는 않았다. 그리고 담지량과 점적 시간은 small scale에서와 비슷한 결과를 보였다. 이와 같이 재생한 촉매와 small scale에서 재생한 촉매, 그리고 새촉매의 반응 활성을 Fig. 1에 나타내었다. 잠시 살펴보면 시간이 갈수록 deactivation이 재생한 촉매들에서 약간씩 일어났으나 새촉매와 비교해서 전체 활성에 있어서는 큰 차이는 없었다.

반응기에 on-line 으로 연결된 gas chromatography 를 이용하여 분석하였다. 한편 고체산 촉매의 산의 세기와 산점의 양을 알아보기 위한 암모니아 TPD 를 행하였다.

결과 및 검토

여러가지의 고체산 촉매를 사용하여 1-펜텐의 이성화반응을 행한 결과를 Table 1 에 나타내었다. 전체적으로 알루미늄을 제외한 대부분의 고체산에서 전환율은 매우 높은 반면에 이소펜텐에 대한 선택도는 SAH-1>SAL-2 ~ HM10>NZ>H₃PW₁₂O₄₀ ~ HY>alumina 의 순이다. HM-20 mordenite 는 전환율은 가장 높으나 이소펜텐에 대한 선택도가 낮은 것은 1차생성물의 분해반응에 의해 C₁ ~ C₄ 화합물의 생성이 크게 증가때문이다. 또한 천연제올라이트를 염화암모늄으로 처리하지 않은 경우에는 그다지 이소펜텐에 대한 선택도가 크질 않는 것을 볼 수 있다. HY 제올라이트나 12-텡스토인산의 경우에는 골격이성화에 필요한 산점의 형성이 되어 있지 않는 것으로 생각된다. 따라서 1-펜텐의 골격이성화 반응에서는 촉매표면의 산의 세기와 세공의 크기가 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Conversion and Selectivity of Various Catalysts

Catalyst	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃	HM 10	HM 20	HY	SAH-1	SAL-2	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	NZ
C ₁	0.00	0.00	0.04	0.95	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
C ₂	0.00	0.00	0.66	15.75	0.15	1.14	1.09	0.00	0.00
C ₃	0.00	0.16	3.02	5.44	0.50	3.06	5.12	0.95	0.11
C ₄	0.18	0.62	6.67	43.69	1.88	6.46	9.43	0.37	2.43
trans-2-pentene	54.51	61.93	15.27	1.70	51.76	11.14	10.78	53.02	36.30
cis-2-pentene	35.22	31.15	9.20	3.80	23.63	6.99	6.51	22.95	19.25
2-methyl-1-butene	0.00	0.00	14.69	6.77	0.00	16.36	17.84	0.00	9.11
2-methyl-2-butene	10.09	6.11	48.25	15.37	21.40	54.39	47.81	22.63	30.95
Selectivity of CR(%)	0.18	0.78	10.40	65.83	2.54	10.70	15.65	1.32	2.54
DBS(%)	89.73	93.09	24.96	5.50	75.39	18.13	17.30	75.97	57.55
SKI(%)	10.09	6.11	62.94	22.14	21.40	70.75	65.65	22.63	40.06
Conversion(%)	10.75	86.35	93.60	97.91	90.18	97.19	95.28	88.61	91.21
Yield of isopentane(%)	1.06	5.28	58.91	21.68	19.30	68.76	62.55	20.05	36.54

Reaction conditions: R=375°C, WHSV=1.85 hr⁻¹, P₁=136 torr.

알루미늄계 촉매는 표면에 수산기를 갖고 있으며, 이것으로 부터 얻어지는 proton 에 의해 산점이 생성되는 것으로 알려져 있다. 한편 이들 알루미늄을 황산이나 불소등으로 처리하면 금속산화물 표면에 강한 Bronsted 산이나 Lewis 산이 형성되는 것으로 보고되고 있다[4]. Table 2 와 Table 3 에서 산도가 다른 황산용액 및 농도가 다른 NH₄F 용액으로 처리된 에타알루미나 촉매에 대한 반응특성을 나타내었다. 우선 황산으로 처리된 경우에는 전혀 처리되지 않은 경우에 비해 이소펜텐의 수율이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 또한 황산용액의 pH 가 낮아질수록 전환율과 이소펜텐의 선택도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 낮은 pH 일수록 강한 산성용액이므로 보다 많은 황산기가 알루미늄 표면에 흡착함으로써 알루미늄 표면의 산의 세기를 증가시켜 촉매의 증가시키는 것으로 생각된다. 한편 불소로 처리된 알루미늄 촉매에 있어서는 황산으로 처리된 경우보다 훨씬 큰 활성의 증가를 보여주고 있다. 불소의 농도가 높을수록 반응의 활성이