

콩기름의 선택적 수소첨가 공정에 관한 연구

오성국* · 홍성권** · 이준식

한국과학기술원

*코리아 엔지니어링 주식회사

**제일합섬주식회사

(접수 1981. 9. 25)

A Study on the Selective Hydrogenation Process of Soybean Oil

Sung-Gook Oh*, Seong-Kwon Hong** and Joon Shick Rhee

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received September 25, 1981)

요 약

본 연구에서는 실험실에서 조립한 회분식수소 첨가반응 장치를 사용하여 균질한 촉매와 원료하에서 콩기름의 수소첨가반응을 특성짓는 반응속도, 선택도비, 트랜스 이성질체의 생성에 미치는 공정 변수(교반속도, 촉매농도, 반응온도, 반응압력)의 영향을 조사함으로써, 각각의 바라는 생성물을 생성시키기 위한 일련의 반응조건들을 선택하는데에 지침이 되는 기본자료를 제시하였다. 또한 콩기름의 수소첨가 공정에서 문제가 되고 있는 반응생성물로 부터의 니켈촉매 입자들을 제거하는데 Gulftronic 분리기의 도입 타당성 여부를 실험실용 분리기를 사용하여 시험한 결과, 이 분리는 조절, 운전, 분리성능면에 있어서 종래의 여과방법보다 훨씬 더 효율적이라고 결론지을수 있었다.

ABSTRACT

In this study, we presented the basic data for a guide to the selection of a set of conditions to give each desired products by investigating the effects of such process variables as agitation rate, catalyst concentration, temperature and pressure on the reaction rate, selectivity ratio and trans-isomer formation which characterize the hydrogenation of soybean oil under consistent catalyst and feeds. On the other hand, catalyst separation from the oil after the reaction was attempted with a laboratory scale Gulftronic separator and the separator was highly satisfactory in terms of control, operation, and efficiency.

*Korea Engineering Co., Seoul 150, Korea

**Cheil Synthetic Fiber Co., Koomi, Kyungpook 641, Korea

$$C_{Ln} = C_{Lno}e^{-k_1t} \quad (5)$$

$$C_L = C_{Lno} \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) + C_{Lo}e^{-k_2t} \quad (6)$$

$$C_o = C_{Lno} \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_1} \right) (e^{-k_1t} - e^{-k_3t}) - C_{Lno} \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_1} \right) (e^{-k_2t} - e^{-k_3t}) + C_{Lo} \left(\frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) (e^{-k_2t} - e^{-k_3t}) + C_{Oo}e^{-k_3t} \quad (7)$$

$$\text{한편, } C_S = C_{Lno} + C_{Lo} + C_{Oo} + C_{So} - C_{Ln} - C_L - C_o \quad (8)$$

이다.

위의 결과식들을 전산기를 이용하여 풀므로써 각 속도상수들을 구할 수 있으며, 이때 선택적 수소첨가 반응에서 요구되는 낮은 요오드값에서 가능한한 부드러운 특성을 정량화하는데 사용되는 선택도비는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{리놀렌산 선택도비 (LnSR)} = k_1/k_2 \quad (9)$$

$$\text{리놀레산 선택도비 (LSR)} = k_2/k_3 \quad (10)$$

3. 실험재료 및 방법

3-1. 재료

황기름은 제일제당의 탈색유(8.5% 리놀렌산, 51.3% 리놀레산, 26.3% 올레산, 4.4% 스테아르산, 9.2% 팔미트산)를 얻어서 사용하였으며, 수소는 99.99% 순도의 것으로 동부실업을 통해 구입하였으며, 촉매로는 미국 Harshaw 사의 25% 니켈 함량을 가진 Nysel DM-3(Ni-5100F)를 사용하였다.

3-2. 장치

본 실험에서 사용된 장치들은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 사용된 반응기는 미국 Chemical Equipment 사의 5 l 용량의 스테인레스강 Chem-co 교반반응기로 유리내장(glass lined)이 되어 있고 교반기는 air motor에 의하여 작동되게 설계되어 있는 것이다. 회전속도는 압축공기선상에 설치된 line regulator와 throttling valve에

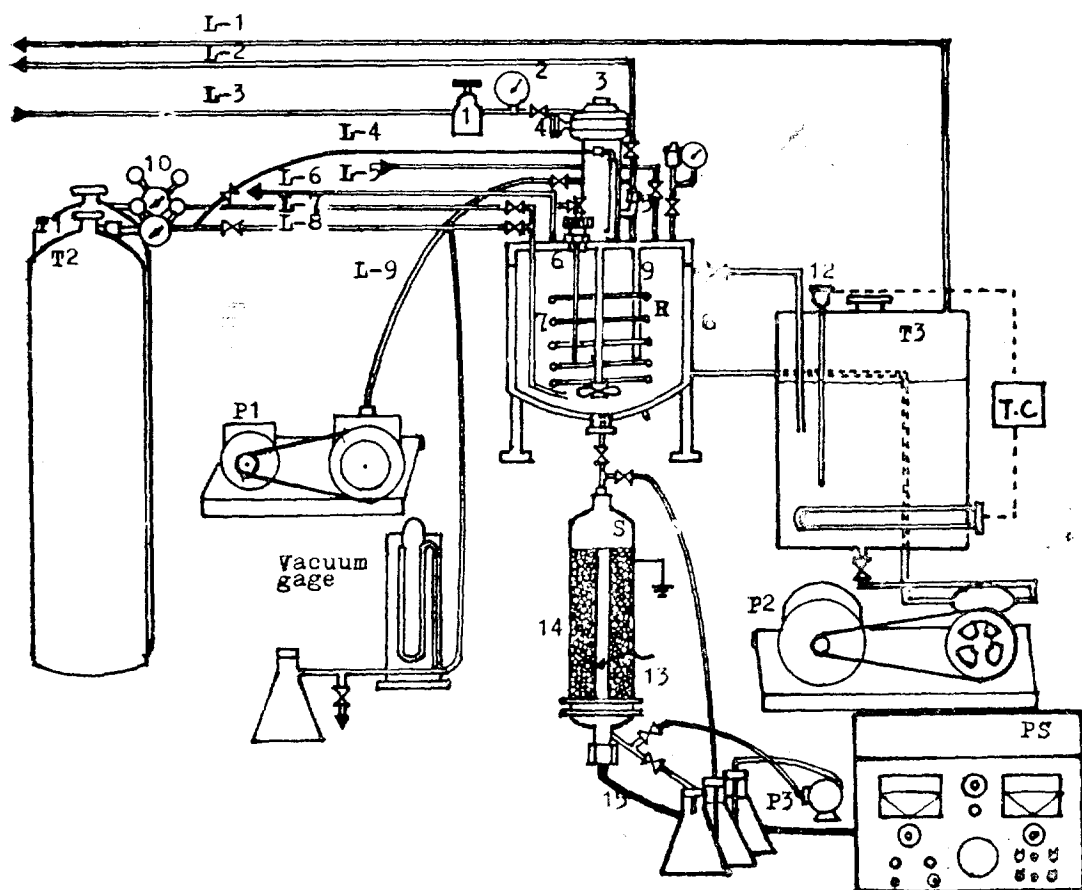
의해 조절할 수 있었으며, 반응기 내의 압력은 수소 실린더에 부착된 압력조절기에 의해 일정하게 유지되었다. 반응온도는 수소첨가 온도까지 가열할 때에는 heating oil tank에서 가열한 일본산 KSK #260 oil을 펌프로 사용하여 반응기의 자켓으로 순환시켰으며 일단 반응이 시작되었을 때의 발열량을 제거하기 위한 냉각은 반응기 내부의 냉각 코일에 냉각수를 순환시킴으로써 반응온도를 일정하게 유지하였다. 반응중 시료 채취는 가늘고 긴 관에 three way valve를 부착하여 반응기 내에 깊이 삽입된 sampling port로 부터 반응기 내부와 대기와의 압력차를 이용하여 할수 있었다. 또한 수소첨가 반응후의 촉매분리는 실험실용 스테인레스 강으로 만든 Gulftronic 분리기(4"OD × 13")를 사용하였는데 이의 설계허용 압력 및 온도는 각각 6.2×10^5 Pa 및 180°C였다. 이 분리기는 고압이 걸리는 중앙전극, 분리 성능을 높여주는 전극에 에너지를 공급해 주기위한 고압 부싱(bushing), 그리고 전극에 30Kv까지의 고압을 걸어줄 수 있는 Hypotronics로 구성되어 있다.

3-3. 실험방법

반응은 앞에서 언급된 공정 변수들을 차례로 변화시켜 가며, 각각의 영향을 조사하였다. 시료는 10 분 또는 5 분간격으로 채취하였으며 이는 여과된후 40°C로 유지된 굴절계를 통해 굴절율을 읽은 다음 미리 보정된 굴절율과 요오드값의 관계로부터 요오드값을 구해 시간에 따라 plot 함으로써 요오드값이 80에 도달하는 시간을 측정하였다. 반응이 끝난 생성물은 그후의 분석을 위해 냉장고에 일단 저장하였다. 한편 촉매분리는 고정된 촉매농도와 요오드값의 반응물을 가해지는 전압, 유출액의 유속, 조작 온도를 변화시켜 가며 각 조작조건에 따른 유출액의 니켈 함량을 조사하였다.

3-4. 분석

굴절율 및 요오드 값은 AOCS 법¹³⁾에 의하여 정량하였으며 지방산조성은 Christie 법¹⁴⁾에 의하여 지방산을 분리한후 HPLC에 의하여 정량하



L-1: Heating oil tank vent
 L-2: Hydrogenator vent
 L-3: Compressed air line
 L-4: Lubrication oil connection
 L-5: Cooling water in
 L-6: Cooling water out
 L-7: Hydrogen line
 L-8: Nitrogen line
 L-9: Vacuum line
 R: Hydrogenator
 S: Gulftronic Separator
 P1: Vacuum pump
 P2: Gear pump
 P3: Micro pump
 T1: Hydrogen tank
 T2: Nitrogen tank
 T3: Heating oil tank

1: Pressure regulator
 2: Pressure gage
 3: Air motor
 4: Muffler
 5: Lubrication oil reservoir
 6: Sample line
 7: Cooling coil
 8: Jacket
 9: Thermometer
 10: Regulator
 11: Immersion heater
 12: Sensor(C.A)
 13: Electrode
 14: Beads
 15: Cable
 PS: Hypotronics

Fig. 1. Hydrogenation Apparatus

였다.¹⁵⁾ 트란스 이성질체는 지방산을 일단 메틸 에스테르화 시킨후 적외선 분광법¹³⁾에 의하여,

반응이 끝난 용기를 중의 니켈 함량은 원소흡수 분광법¹³⁾에 의하여 정량하였다.

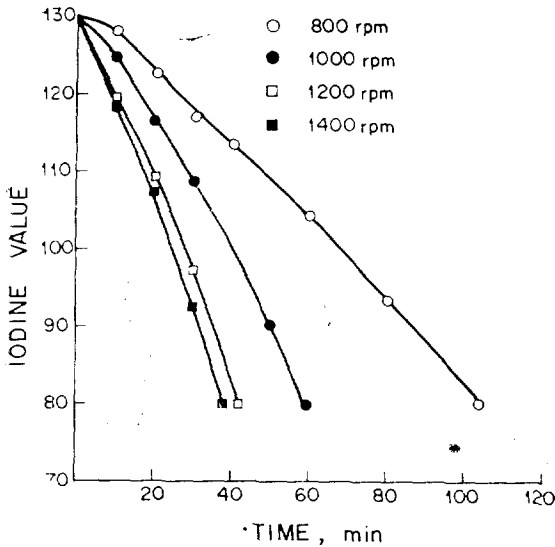


Fig. 2. Effect of Agitation on Reaction Rate

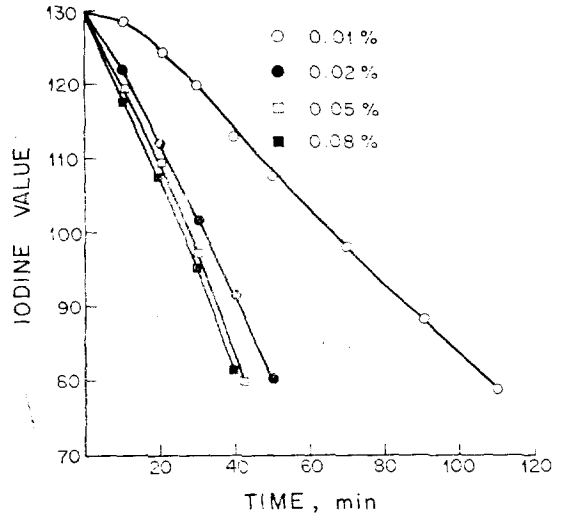


Fig. 3. Effect of Catalyst Concentration on Reaction Rate

4. 결과 및 고찰

4-1. 수소첨가반응

(1) 반응속도에 미치는 반응변수들의 영향

앞에서 언급한바와 같이 수소첨가반응시 중요한 반응공정 변수는 온도, 압력, 교반속도 및 촉매 농도등 4가지이다. 본 실험에서는 반응속도에 미치는 반응 변수들의 영향을 알아보기 위하여 4개의 변수중 3개의 변수를 고정시키고 나머지 하나의 변수를 변화시킬 때 시간에 따른 요오드 값의 변화를 조사하였는데 이때 반응속도에 미치는 교반속도, 촉매농도, 온도 및 압력의 영향은 Fig. 2-5에서 보는 바와 같다. 즉 교반속도의 경우(Fig. 2 참조) 800 rpm에서 1,400 rpm으로 단계적으로 증가함에 따라서 반응속도($d(IV)/dt$, Fig. 2에서의 기울기)는 점차로 증가하며 1,200 rpm 이상에서는 변화가 거의 없었다. 따라서 본 실험에서 사용한 반응기의 조건하에서는 교반속도가 1,200 rpm 정도면 기름 및 수소의 촉매표면으로의 확산에 주는 여러 제약들이 최소화된 것으로 생각된다. 촉매농도의 경우(Fig. 3 참조) 닉켈 함량 기준으로 0.01%에서 0.02%로 농도를 증가시켰을 때 반

응속도는 빠르게 증가했으나 0.02% 이상에서는 느리게 증가하였으며, 특히 0.05% 이상에서는 그 현상이 더욱 두드러짐을 알 수 있었다. 반응온도의 경우(Fig. 4 참조) 온도를 150, 180, 210°C에서 반응시켰을 때 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하였는데, 그 효과는 다른 반응변수들의 영향에 비해 가장 현저하였다. 그러나 온도의 증가에 따른 반응속도의 변화율은 점점 작아짐을 또한 관찰할 수 있었다. 반응 압력의 경우(Fig. 5 참조) 수소의 압력을 2.05×10^5 Pa에서 4.12×10^5 Pa까지 단계적으로 증가시킬 때 반응속도는 역시 증가하였으며 압력의 증가에 따른 반응속도의 변화율 역시 점점 감소함을 알 수 있었다.

위의 결과에서 보는 바와 같이 반응변수들을 증가시킬 때 반응속도가 증가함을 알 수 있었다. 반응속도를 크게하기 위해서는 확산에 의한 물질이동에 필요한 농도 구배를 작게 하거나 수소첨가 반응의 자체 반응속도를 크게 해주어야 한다.³⁾ 이때 교반속도의 증가는 수소를 기름속에 더 잘 확산시키고 확산이 일어나는 계면을 더 크게하여 물질이동에 필요한 농도구배를 작게해 줄 것이다. 한편 온도의 증가는 물질이동보다는 Arrhenius 식에 의한 반응자체를 촉진시킴에 의

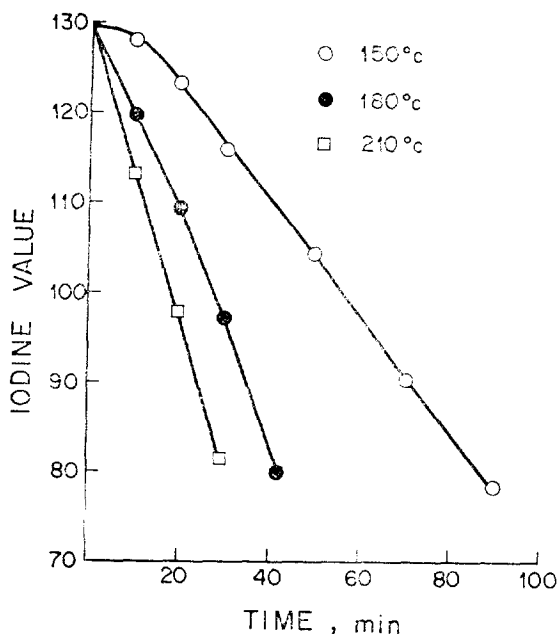


Fig. 4. Effect of Temperature on Reaction Rate

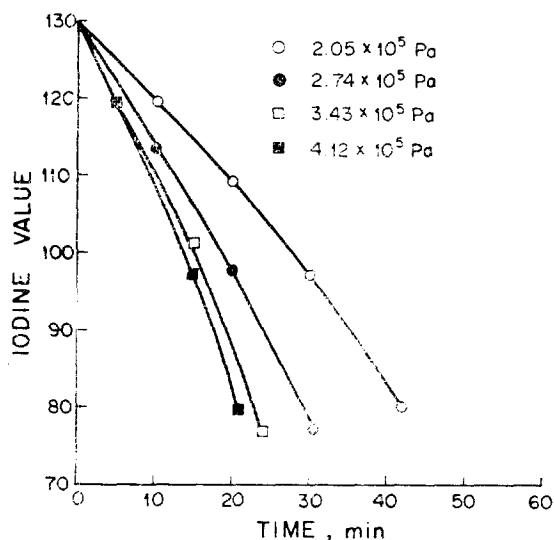


Fig. 5. Effect of Pressure on Reaction Rate

해 그리고 수소압력의 증가는 수소 농도를 전체적으로 증가시킴에 의해 반응속도를 증가시킨 것으로 추론된다.

(2) 선택도비와 트랜스 이성질체의 생성에 미치는 반응 변수들의 영향

수소첨가반응시 반응변수들이 선택도비와 트랜스 이성질체의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 앞에서와 같이 각 반응변수들을 변화시켜가면서 수소첨가 반응을 한 공기류의 요오드 값이 80에 도달했을때 그 공기류의 선택도비 및 트랜스 이성질체의 변화를 조사하였다. 선택도비와 트랜스 이성질체의 생성에 미치는 니켈 촉매의 농도, 반응온도, 반응압력 및 교반속도의 영향은 각각 Fig. 6-9에서 보는 바와같으며 촉매농도, 온도의 경우 이 두 변수를 증가시키면 선택도비와 트랜스 이성질체는 증가하였고, 압력과 교반속도를 증가시키면 반대 현상이 일어남을 알수 있는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 수소첨가반응에 있어서 실제로 반응에 참여하는 것은 촉매 표면에서의 용해된 수소농도로써 이 농도가 낮으면 더 큰 흡착력을 가진 고도 불포화 지방산에 우선적으로 수소가 첨가될 것이므로 선택도비는 증가할 것이며 또한 이때 반응성이 강한 메틸렌기로부터 수소원자가 떨어져 나갈 시간적 여유가 있기 때문에 트랜스 이성질체가 생성될 확률은 커지며 반면에 촉매 표면에서의 수소농도가 높으면 반대현상이 일어나게 된다.³⁾ 한편, 온도의 증가는 확산에 의한 물질이동이 제한된 상태에서 반응 자체만을 촉진시킴으로써, 촉매농도의 증가는 상대적으로 단위 촉매량당 수소의 양을 감소시킴으로써 촉매 표면에서의 수소농도를 낮게 할 것이므로 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성을 촉진시킨다. 한편, 압력과 교반속도의 증가는 반응이 일정한 상태에서 물질이동을 크게 함으로써, 촉매 표면에서의 수소농도를 크게 할 것이므로 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성을 감소시키게 된다.

(3) 반응조건의 선택과 반응에 따른 지방산 조성의 변화

수소첨가 공정을 수행할 때 반응속도 및 선택도비는 최대한 빠르고 크게, 트랜스 이성질체의 생성은 최대한 억제하는 것이 바람직하다.^{2,4)} 그러나 이 조건들을 동시에 만족시키는 반응 조건은 앞에서 본바와 같이 수소첨가 반응의 특성상 적어도 현재 공업적으로 많이 이용되고 있는 니

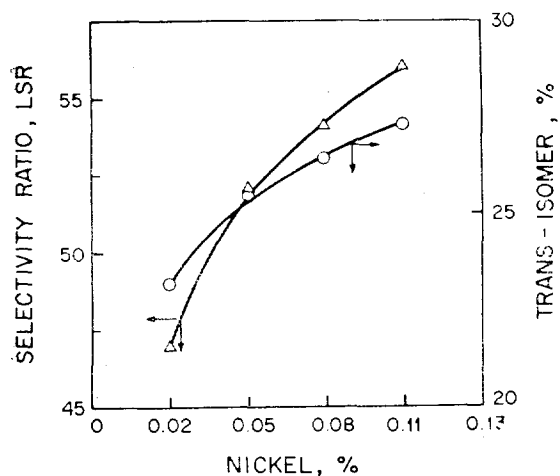


Fig. 6. Effect of Catalyst Concentration on Selectivity Ratio and Trans-isomers

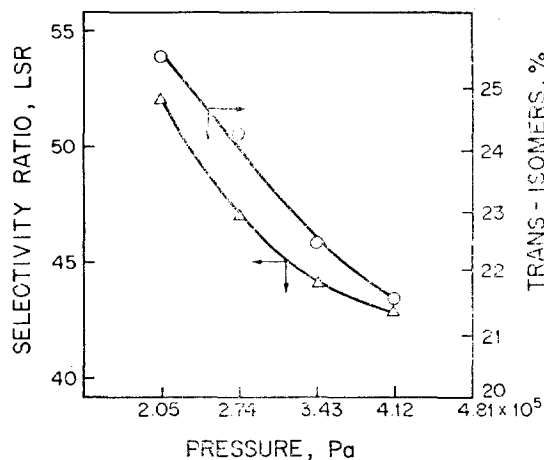


Fig. 8. Effect of Pressure on Selectivity Ratio and Trans-isomers

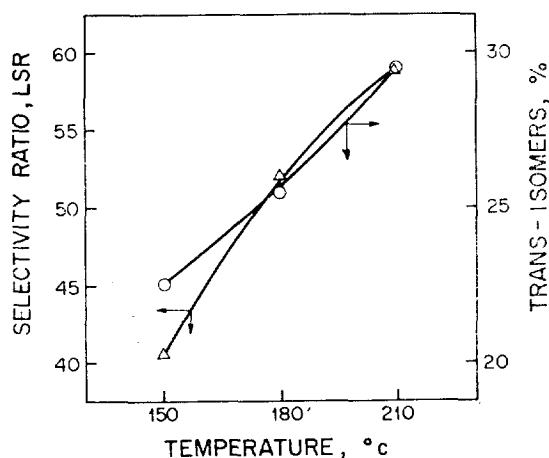


Fig. 7. Effect of Temperature on Selectivity Ratio and Trans-isomers

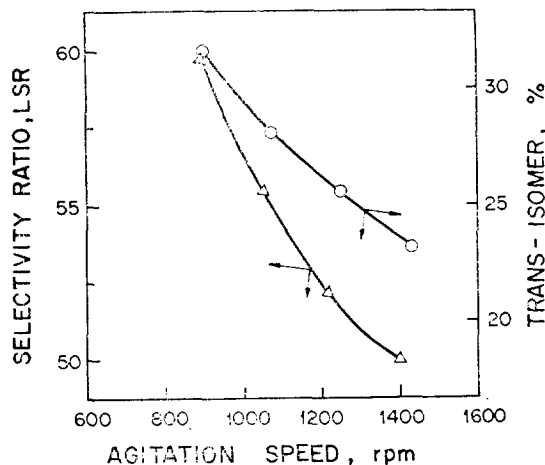


Fig. 9. Effect of Agitation on Selectivity Ratio and Trans-isomers

켈촉매로는 불가능하다. 이를 개선하기 위해서 구리-크로마이트 촉매등이 개발되었으나 아직 공업적으로 이용하기에는 문제가 있다.⁴⁾

위와같은 점을 고려할때 수소첨가된 기름의 최종 용도에 따라 다소 차이가 있겠으나 본 반응기를 이용해서 롱기름의 수소첨가 반응을 시킬 때의 전형적인 조건들을 설정한다면, 온도는 180°C 압력은 2.05×10^5 Pa, 교반속도는 1,200 rpm,

니켈 촉매농도는 0.50 %이며 이와같은 조건하에서 수소첨가반응을 시켰을 때 시간에 따른 지방산 조성의 변화를 보면 Fig. 10 과 같다. 여기에서 보는 바와같이 이 반응은 Albright가 제안한 단순화된 모델로서 설명될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이 단순화된 모델에서의 속도상수 k_1 , k_2 , k_3 는 요오드 값을 80 으로 고정시키고 전산기를 사용하여 구한 결과 유효기간이 5분일

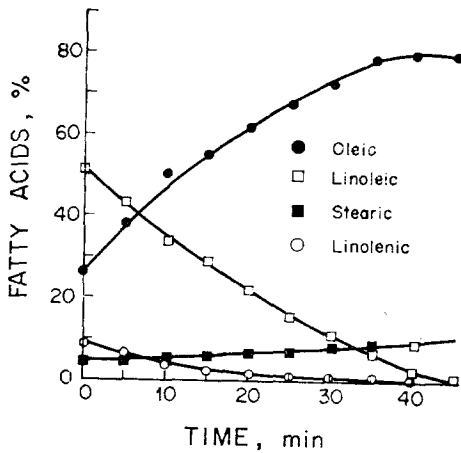


Fig. 10. Hydrogenation Curve

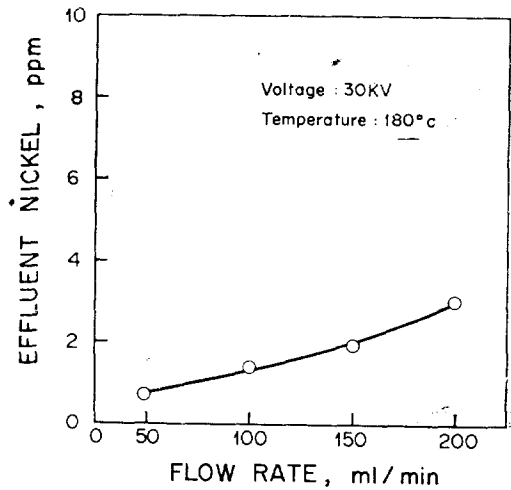


Fig. 12. Effect of Flow Rate on Nickel Separation Efficiency

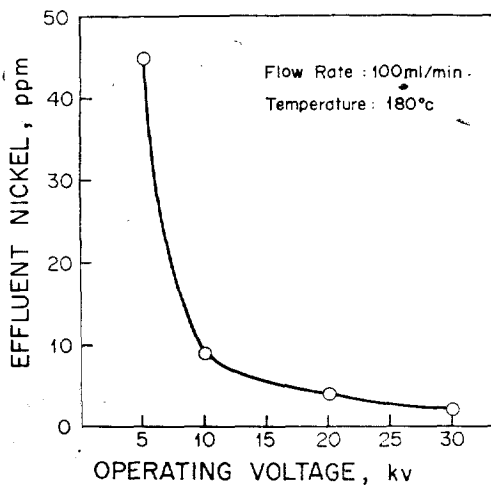


Fig. 11. Effect of Operating Voltage on Nickel Separation Efficiency

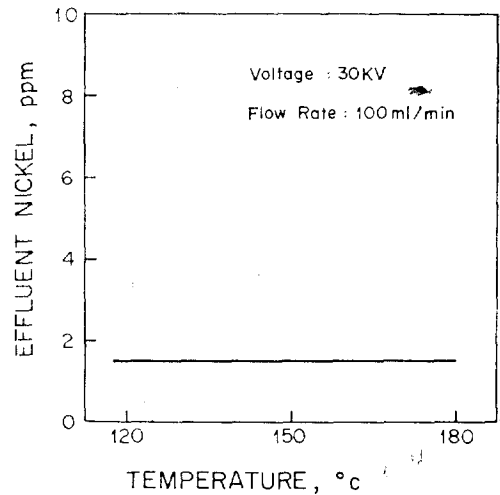


Fig. 13. Effect of Temperature on Nickel Separation Efficiency

때 $k_1 = 0.0713 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.0845 \text{ min}^{-1}$, $k_3 = 0.00145 \text{ min}^{-1}$ 이었으며 $LnSR$ 는 0.84이었고 LSR 는 58.3으로 비교적 높은 선택도비를 나타내었고 요오드 값을 80이 될 때까지 수소첨가 반응을 하는 경우 리놀레산이 올레산으로 환원되는 반응속도가 올레산이 스테아르산으로 환원되는 속도보다 훨씬 빠르므로 산화 안정성이 증가됨과 동시에 제품의 경도(hardness)는 훨씬

감소됨을 알수 있었다.

4-2. 촉매의 분리

앞에서 반응시킨 경화유(요오드 값 80, 니켈 농도 0.05%)에서 니켈촉매를 제거하기 위하여 Gulftronic 분리기를 사용하였으며 전압, 유속, 온도 등의 운전 변수들의 영향을 조사하였는 바 그 결과는 다음과 같다.

(1) 분리성능에 미치는 전압효과

Fig. 11에서 보는 바와 같이 유속 = 100ml/min, 온도 = 180°C의 조건하에서 유출액의 니켈 함량은 분리에 걸여주는 전압을 증가시키에 따라 현저하게 감소함을 알수 있었다. 특히 저전압(5 Kv) 부근에서는 매우 높은 함량을 나타내고 있어, 실제로 촉매분리에 이용하려면 최소한 10 Kv 이상의 전압을 걸여주어야 함을 알수 있었다. 또한 20 Kv 이상의 전압에서는 1~3 ppm 정도로 99.5 % 이상의 제거율을 나타내므로 그 성능은 매우 우수하다고 하겠다.

(2) 분리성능에 미치는 유속효과

Fig. 12에서 보는바와 같이 온도 180°C, 걸여준 전압 30 Kv의 조건하에서 유속을 점차 증가시킨 결과 유출액의 니켈 함량 역시 점차 증가함을 알수 있었다. 이는 분리기내의 체류시간의 감소때문에 얻은 결과라고 해석할 수 있겠으며, 유속이 50ml/min 정도일 때 촉매농도가 완전히 1 ppm 미만으로 떨어졌다는 사실은 주목할 만하다.

(3) 분리성능에 미치는 온도 효과

Fig. 13에서 보는 바와같이 전압 30 Kv, 유속 100 ml/min의 조건하에서 원료의 온도변화에 따른 유출액의 니켈함량변화는 거의 없음을 볼 수 있었다. 그러나 온도를 증가시키면 유체의 점도는 줄어들텐 것이며 이에 따라 분리기 속을 통과하는 속도는 증가할 것이므로 실제 운전에서 있어서 온도의 증가는 단지 유속을 증가시키는 역할을 할뿐 실제 촉매분리에는 직접 영향을 주지 못한다고 결론지을 수 있겠다.

5. 결 론

5-1. 반응

(1) 반응온도를 증가시키면, 수소첨가 반응속도는 증가하며, 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성 역시 증가한다. 반응압력을 증가시키면, 수소첨가 반응속도는 증가하며, 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성은 감소한다. 교반속도를 증가

시키면, 수소첨가 반응속도는 증가하며, 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성은 감소한다. 촉매농도를 증가시키면, 수소첨가 반응속도는 증가하며, 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성 역시 증가한다.

(2) 빠른 반응속도, 높은 선택도비 및 트랜스 이성질체 생성의 최소화의 조건들을 모두 고려하여 본 반응기에서의 전형적인 반응조건을 설정한다면, 온도 180°C, 압력 2.05×10 Pa, 교반속도 1,200 rpm, 니켈촉매농도 0.05 %이며 이때 Albright의 모델에서의 속도상수들을 요오드 값이 80이고 유도기간이 5분 일때 $k_1 = 0.0713$, $k_2 = 0.0845$, $k_3 = 0.00145 \text{ min}^{-1}$ 이었으며 리놀레산선택도 비는 58.3으로서 큰 값을 나타내었다.

5-2. 촉매분리

(1) 촉매의 분리성능은 가해진 전압의 증가와 유속의 감소에 따라 증가하였으나, 온도에는 무관하였다.

(2) 본 실험에서 사용된 Gluftronic 분리기는 운전 및 조작이 매우 편리할 뿐 아니라 낮은 전압 영역 및 높은 유속영역만 피한다면 분리성능 또한 매우 우수하였다.

참고 문헌

1. D. Swern(Ed.), "Bailey's Industrial Oil and Fat Products," 3rd ed. Wiley, N.Y. 1964, p. 793.
2. L.F. Albright, J. Am. Oil Chem. Soc., 50(1973), 255.
3. J.W. Coenen, J. Am. Oil Chem. Soc., 53(1976), 382.
4. R.R. Allen, J. Am. Oil Chem. Soc., 55(1978), 792.
5. J.I. Gray and L.F. Russel, J. Am. Oil Chem. Soc., 56(1979), 36.
6. L.F. Albright, Chem. Eng., 11(1967), 197.

7. L.F. Albright, J. Am. Oil Chem. Soc., **47**(1970), 490.
8. L.F. Albright, J. Am. Oil Chem. Soc., **47**(1970), 295.
9. K. Hashimoto, K. Muroyama and S. Nagata, J. Am. Oil Chem. Soc., **48**(1971), 291.
10. H.F. Rase, "Chemical Reactor Design for Process Plants," Vol. 2, Wiley, N. Y. 1977, p. 161.
11. G. R. Fritsche and L.W. Haniak, U. S. Patent 3,928,158 (1975).
12. H.A. Pohl, J. Appl. Phys., **29**(1958), 1182.
13. AOCS, "Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society," 3rd ed., Champaign, IL (Revised 1980).
14. W.W. Christie, "Lipid Analysis," Pergamon Press, N.Y. 1973, p. 85.
15. S.G. Oh and S.K. Hong, MCPE Thesis, KAIST (1981).