

폐유지로부터 유리지방산 제거용 MFI 제올라이트 촉매에 대한 특성

장 덕례¹⁾, 정 은영²⁾, 이 종호³⁾

Evaluation of Catalyst for Free Fatty Acid in used oil

Dukrye Chang, Eunyoung Jeong, Jeongho Lee

Key words : Biodiesel(바이오디젤), Free fatty acid(유리지방산), Zeolite(제올라이트), 에스테르화(esterification)

Abstract : 에너지 사용량의 증가와 국제적인 환경 규제에 대응하기 위하여 환경친화적인 연료의 개발이 시급한 가운데 재생가능한 동식물성 유지로부터 생산되는 바이오 디젤에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 자원 재활용 및 에너지 생산관점에서 폐식용유로부터 바이오디젤 원료로 사용하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이러한 폐식용유를 이용한 바이오디젤 생산에서 폐식용유내 함유된 유리지방산 및 수분에 의해 효율적인 전이에스테르화 반응이 어렵기 때문에 이를 전처리 단계에서 제거되어야 한다. 본 연구에서는 폐식용유내 유리지방산을 효과적으로 제거하기 위하여 회분식 반응기에서 MFI 제올라이트 촉매를 이용하여 Si/Al 몰비에 따른 산세기 및 산량의 변화에 따른 유리지방산 제거 특성을 조사해 보았다.

1. 서론

지구환경보호와 고유가의 지속으로 대체연료 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 다양한 대체연료중에서도 재생성이 가능한 바이오매스로부터 생산되는 바이오 연료는 환경 친화적이면서도 자원고갈 문제가 없다는 장점을 가지고 있다. 특히 바이오 연료는 기존차량에 직접 사용이 가능하여 수송용 연료로서 상업화되고 있다^[1,2].

그러나 현재 바이오 디젤 생산 원료로 사용되는 식용유는 원유와 마찬가지로 해외에서 수입되고 있으며 곡물가격의 상승으로 바이오 디젤의 생산원가가 높아지게 하는 주 원인이다. 따라서 자원 재활용 및 에너지 생산관점에서 폐식용유로부터 바이오 디젤의 생산 원료로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 폐식용유를 이용한 바이오 디젤 생산에서 폐식용유내 함유된 유리지방산 및 수분 등 불순물에 의해 바이오디젤의 생산의 효율적인 전이에스테르화 반응이 어렵다. 특히 폐식용유내 유리지방산은 염기촉매와 중화반응에 의해 염을 생성하여 촉매의 소모량을 증가시키거나 바이오 디젤과 글리세롤의 분리를 어렵게 하여 바이오 디젤 생산수율을 감소시킨다^[3].

그런데 최근 유리지방산 함량이 높은 폐식용유에서 알칼리 촉매 보다 산 촉매에서 전이에스테르화 반응이 효과적임을 보고된바 있어 산 촉매를 이용한 유리지방산 제거에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고체산 촉매로써 액상 촉매반응에 적용할 수

있는 촉매로 산성이 강한 제올라이트는 긴 탄화수소의 생성이 세공구조로 인해 억제되고 산せ기가 강해 액상촉매반응에 가능성이 높다. 특히 세공이 구부러져서 탄소침적이 억제되고 산세기 조절이 가능한 BEA 나 MFI 제올라이트에서 액상 촉매반응이 빠르게 진행된다.

제올라이트의 산성도는 양이온 종류나 세공구조 및 Si/Al 몰비에 따라 달라져서 다양하게 조절할 수 있다. 또한 세공구조를 이용한 형상 선택적 촉매작용으로 선택성을 높일 수도 있다. 이러한 특성을 활용한 제올라이트는 크래킹, 촉매개질, 알킬화, 이성질화, 고분자 물질 분해반응 등 여러 공정에 촉매로 사용되고 있다.

이중 MFI 제올라이트는 활성이 우수하여 액상 촉매반응에 우수한 촉매로 사용되기도 한다.

본 연구에서는 바이오 디젤 원료인 폐식용유내 유리지방산의 제거를 위하여 MFI 제올라이트를 이용하여 Si/Al 몰비에 따른 촉매의 물리화학적 특성에 따른 유리지방산 제거특성을 조사해 보았다.

1) 한국생산기술연구원 광주연구센터

E-mail : drchang@kitech.re.kr

Tel : (062)600-6130 Fax : (062)600-6179

2) 한국생산기술연구원 광주연구센터

E-mail : eyjeong@kitech.re.kr

Tel : (062)600-6134 Fax : (062)600-6179

3) 한국생산기술연구원 광주연구센터

E-mail : jholee@kitech.re.kr

Tel : (062)600- 6170 Fax : (062)600-6179

2. 실험

2.1 MFI 제올라이트 촉매준비 및 특성평가

MFI 제올라이트는 전남대에서 제공한 Si/Al 몰비가 25, 50, 75, 350, 무한대인 촉매를 사용하였다.

2.1.1 MFI 제올라이트 촉매 특성평가

① X선 회절분석 (XRD): X선 회절분석기(Rigaku D/Max Ultima III)로 CuK α 와 Ni-filter를 사용하여 40kV와 40mA에서 X선 회절패턴을 그려 촉매의 결정구조를 조사하였다.

② 입자모양과 조성

합성 MFI 제올라이트의 입자 모양과 조성은 FE-SEM(S-4700 Hitachi, Japan)과 이에 장착된 EDX(JSM-6460LV, JEOL, UK)로 조사하였다.

③ 질소흡착등온선

촉매를 300°C에서 1시간 배기한 후 표면적 측정장치 (KICT SPA 3000, Korea)를 이용하여 액체 질소 온도에서 질소 흡착 등온선을 그렸다.

④ 암모니아 승온탈착 (NH₃-TPD)

암모니아 승온탈착장치(BELCAT)를 이용하여 Si/Al 몰비에 따른 MFI 제올라이트의 산성도를 측정하였다. 제올라이트는 550°C에서 1시간 헬륨 기류에서 배기시킨 후 150°C에서 암모니아를 펄스로 보내어 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위해 헬륨유속을 200ml/min으로 늘려 같은 온도에서 1시간 배기시킨 후 10°C/min속도로 600°C까지 승온시키면서 열전도도 검출기(TCD)로 암모니아 탈착량을 측정하여 승온탈착곡선을 그렸다.

2.2 유리지방산 제거실험 및 산가 측정

유리지방산 제거실험은 온도와 교반이 가능한 250ml급 가압 회분식 반응기를 제작하여 실험하였다. 반응물은 식용유에 무게대비 5% 올레산을 용해하여 모사 폐식용유와 10%의 메탄올을 혼합하여 사용하였다. 반응 전후의 반응물과 생성물의 산가는 En ISO 661 규격에 의한 방법을 따랐다.

산가는 아래 식에 의해 구하였다.

$$\text{산가} = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{KOH}} \times 56.1}{m}$$

V_1 : 시료 적정에 소요된 KOH 양(ml)

V_0 : 바탕 시험 적정에 소요된 KOH 양(ml)

C_{KOH} : KOH 용액의 몰 농도 (mol/L)

m : 시료의 질량(g)

3. 결과 및 고찰

3.1 Si/Al 몰비에 따른 MFI 제올라이트의 물리화학적 성질

실리카와 알루미나로 구성된 제올라이트는 Si/Al 몰비에 따라 그림 1에 보인바와 같이 입자의 모양이 다르다. 즉 Si/Al 몰비가 클수록 MFI 제올라이트의 입자크기는 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 2에서 보인바와 같이 Si/Al 몰비에 따른 암모니아 승온탈착곡선에서 보인바와 같이 Si/Al 몰비가 증가할수록 높은 온도에서의 탈착피크의 양이 줄어들고 피크의 최고온도 역시 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 암모니아 승온탈착 곡선에서 높은 온도에 나타나는 산 세기는 일반적으로 화학흡착에 의해 생성되는 것으로 산 세기가 강하고 이때 피크의 면적은 산량을 의미한다. 또한 피크의 최대점에서 온도는 산세기의 척도가 되며, 피크 온도가 높을수록 산세기가 큼이 보고되고 있다. 따라서 Si/Al 몰비가 증가할수록 산세기는 감소되며, 산량 또한 감소함을 알 수 있다.

3.2 Si/Al 몰비에 따른 유리지방산 제거 실험

표 1에 MFI 제올라이트 촉매를 사용하여 5% 올레산이 함유된 모사 폐식용유로부터 60°C에서 유리지방산 제거율에 대해 보았다.

MFI 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰비가 증가할수록 유리지방산 제거율은 감소함을 볼 수 있다.

이는 그림 2에서 보인바와 같이 MFI 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰비가 증가할수록 산세기가 감소하며 또한 강산에서의 산량 역시 감소함을 알 수 있다.

모사 폐식용유의 유리지방산 제거율은 사용된 제올라이트 촉매의 산세기가 커질수록 증가하며, 또한 산량이 많을수록 유리지방산 제거율은 증가한다.

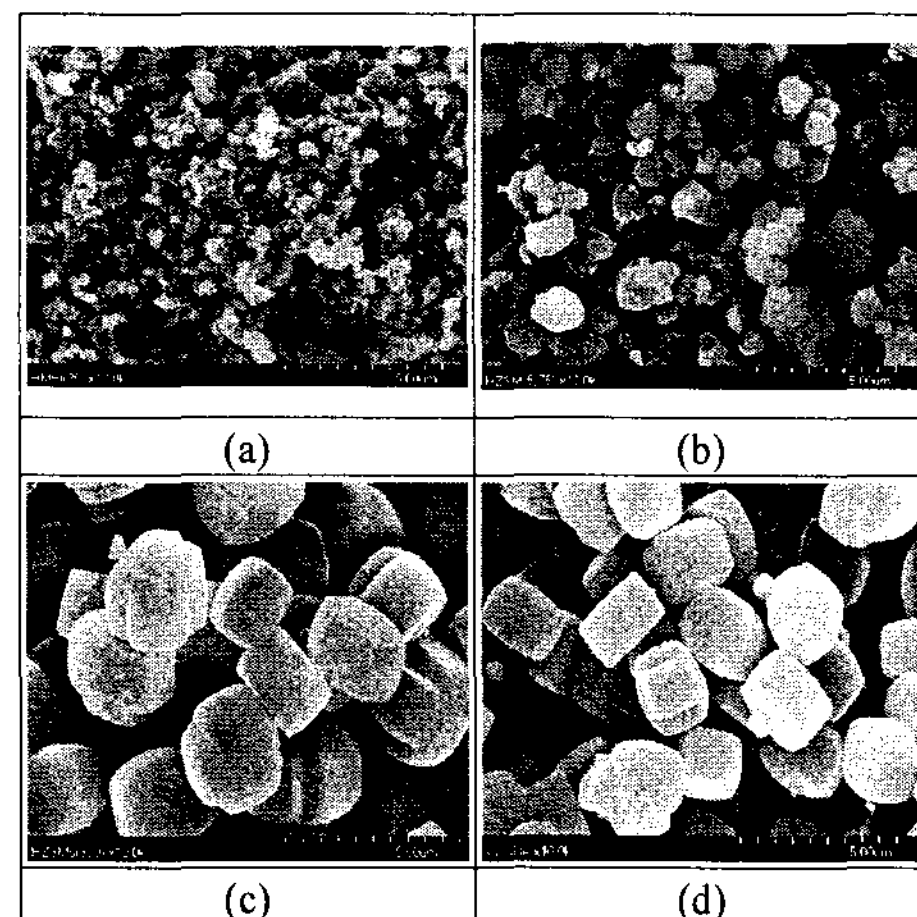


Fig. 1 SEM Photos of the MFI Zeolites.
(a) Si/Al(25), (b) Si/Al(75),
(c) Si/Al(350), (d) Si/Al(∞)

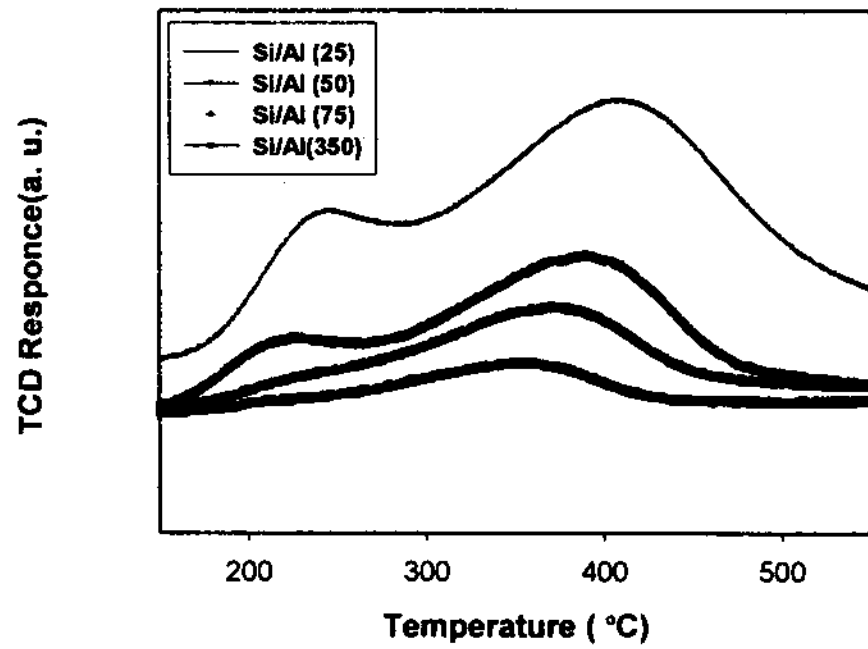


Fig. 2 NH₃-TPD profiles of the zeolites.

Table 1 Conversion of FFA and NH₃-TPD properties on HMF1 zeolites with different Si/Al molar ratio.

Si/Al molar ratio	Acid amount (mmol/g)	T max(°C)	Conversion (%)
25	7.9×10^{-2}	415	80.6
50	4.5×10^{-2}	395	77.1
75	3.8×10^{-2}	375	75.3
350	0.5×10^{-2}	360	60.6

4. 결론

모사 폐식용유로부터 MFI 제올라이트 촉매를 이용한 유리지방산 제거율은 MFI 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰비가 증가할 수록 감소하였다.

이는 MFI 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰비가 증가할수록 산세기 및 산량이 감소하였고, 모사 폐식용유내 유리지방산 제거율은 감소하였다.

후 기

본 연구는 한국생산기술연구원 생산기술연구사업 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Widyan, M. I., Shyoukh, A. O., 2002, "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel", *Biores. Technol.*, 85, 253-256.
- [2] Alcantara, R.A.; Canoira, L.; Fidalgo, E.; Franco, M.J.; Navarro, A. 200, "Catalytic production of biodiesel from soy bean oil, used frying oil and tallow" *biomass & Bioenergy*, 18, 515-527

- [3] Vicent, G., Martinez, M., Aracil, J., 2004. "International biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems", *Bioresource Technol.* 92, 297-305