

NaX 제올라이트 촉매에서 KOH 담지량에 따른 바이오디젤 합성 특성

장 덕례¹⁾, 김 진혁²⁾

Characterization of NaX zeolite catalyst as the amount of KOH for the Biodiesel Production

*Dukrye-Chang, Jinhyeok-Kim

Key words : Biodiesel, NaX Zeolite

Abstract : 바이오 디젤은 석유기반 연료들을 대신할 수 있는 대체연료일 뿐만 아니라 재생가능자원으로 부터 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 바이오 디젤은 동·식물성 유지를 이용해서 알코올과 촉매 존재하에서 제조되며, 주로 KOH, NaOH 등 균질촉매를 이용하여 제조하는데 이는 폐수 발생이 많고 공정 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 폐기물 발생이 없고 촉매의 제거가 편리한 비균질 촉매의 개발이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 NaX 제올라이트 촉매에 KOH를 담지시켜 염기도의 증가에 따라 바이오디젤의 제조특성에 미치는 촉매특성을 조사해 보았다. NaX 제올라이트 촉매에 KOH 담지량이 증가와 반응시간이 증가함에 따라 바이오디젤 생성량은 증가하였다.

1. 서 론

최근 석유의 고갈에 대한 위기가 고조됨에 따라 재생 가능한 자원인 동·식물성 유지로부터 제조되는 연료인 바이오디젤은 환경 친화적이고 자원의 고갈 문제가 없다는 장점으로 전 세계적으로 그 생산량이 급격히 증가하고 있다. 바이오 디젤은 식물성 기름, 동물성 지방과 같은 유지 또는 재생 가능한 폐식용유를 산촉매 또는 알칼리 촉매 존재하에서 알코올과 반응하여 생성되는 에스테르화반응이다. 현재 바이오디젤 제조를 위한 상용화 공정에서는 주로 KOH, NaOH 등과 같은 강염기성 균질 촉매의 사용은 반응이 끝난 후 촉매가 글리세린상에 남아있고, 염들을 물로 중화시켜야 하기 때문에 다량의 폐수 발생 및 추가공정에 따른 공정비용이 높다. 따라서 최근에는 바이오디젤의 생산성 향상을 위해 폐기물 발생이 없고 촉매의 제거가 편리한 제올라이트, 알루미늄, 지르코니아 등의 여러 고체촉매들의 사용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 제올라이트계 촉매를 사용하여 여기에 염기도를 증가시키기 위하여 KOH를 첨가하여 소성온도 등을 달리하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매를 사용하여 회분식 반응기에서 반응 온도, 반응시간, 촉매량 등 제조공정조건에 따라

바이오디젤 제조 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 바이오디젤 제조를 위한 반응물로는 실험용 오일(YAKURI, Japan)에 물비로 1:6 메탄올을 혼합하여 사용하였다. 촉매의 제조는 NaX zeolite (COSMO Finechem. co., korea) 촉매를 500℃에서 5시간 소성시켜 수분 및 불순물을 제거 후 사용하였다. 여기에 5, 10, 20, 30 % 일 정비율의 KOH를 첨가하여 알루미늄 도가니에서 균 일하게 혼합한 후 박스 소성로에서 2시간 공기중 에서 소성시켰다.

소성후 제조된 촉매의 특성을 파악하기 위하여 SEM(JSM-6460LV, Japan), XRD(PANalytical, Netherlands), BET(KICT-SPA3000, korea)등을 이용하여 조사하였다.

- 1) 한국생산기술연구원 광응용부품지원센터
E-mail : drchang@kitech.re.kr
Tel : (062)600-6130 Fax : (062)600-6179
- 2) 한국생산기술연구원 광응용부품지원센터
E-mail : kjh308@kitech.re.kr
Tel : (062)600-6131 Fax : (062)600-6179

2.2 실험방법

바이오디젤 제조실험은 고압 회분식 반응기 (250ml)에 일정반응물에 제조된 촉매를 혼합한 후 반응온도 및 반응시간에 따른 실험을 실시하였다. 반응실험이 종료되면 분별깔때기를 이용하여 하층액인 글리세린과 상층액을 분리하였다.

분리된 상층액은 증류기를 사용하여 70℃에서 30분간 증류하여 메틸에스테르층내 함유된 메탄올을 증류시켰다.

메틸에스테르의 함유량은 INNOWAX-1 (HP, USA) 과 FID가 장착된 GC (ACME 600M, 영린기기)를 이용하여 생성물내 순도로부터 구할 수 있었다.

3. 실험결과

3.1 촉매특성분석

Fig. 1은 제조된 촉매의 질소흡탈착 등온선을 도시하였다. NaX 제올라이트 촉매에 KOH 담지량이 증가할수록 표면적은 감소함을 확인하였다.

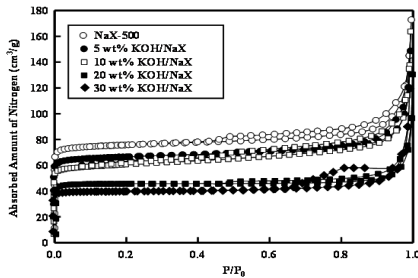


Fig. 1 BET Surface area of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of KOH.

Table 1. BET analysis of KOH/NaX zeolite catalyst with amount KOH

Amoun of KOH (wt%)	BET Surface Area (m ² /g)	Micropore Area (m ² /g)	Micropore Diameter (Å) ¹⁾	Mesopore Diameter (Å) ²⁾
5	232.58	242.68	8.71	36.07
10	217.58	232.29	8.71	37.86
20	175.76	186.29	8.71	74.71
30	146.67	155.21	8.71	72.17

¹⁾ DR Method

²⁾ BJH Method

3.2 반응실험

3.2.1 KOH 담지량에 따른 효과

KOH/NaX zeolite 촉매에서 KOH 담지량에 따른 바이오디젤 제조특성을 알아보기 위하여 회분식 반응기에서 80℃, 1시간동안 전이에스테르화 반응을 수행하였다. 반응결과 NaX 제올라이트 촉매에 KOH의 함량이 증가할수록 바이오디젤의 생성량은 증가함을 확인하였다.

3.2.2 반응조건에 따른 효과

20 wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매에서 반응온도, 반응시간, 촉매량에 따른 실험을 실시하였다. 일정량의 촉매에서 반응온도, 반응시간에 따

른 바이오디젤 생성변화는 두드러지지 않았다.

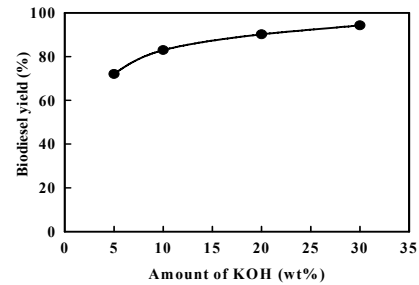


Fig. 2 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of KOH.

그러나 그림 3에 보인바와 같이 일정한 반응온도와 시간에서 촉매양에 따른 바이오디젤 수율은 촉매량이 증가할수록 바이오디젤의 수율은 증가함을 확인하였다.

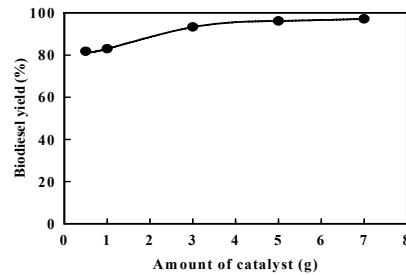


Fig. 3 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of catalyst.

4. 결론

본 연구에서는 비균질 촉매로 NaX Zeolite에 KOH를 각각 5, 10, 20, 30 wt%로 담지한 후 소성하여 KOH/NaX zeolite 촉매를 제조하여 바이오디젤 제조용 촉매로써 특성을 평가하였다.

KOH 첨가량, 반응시간, 반응온도, 촉매량, 소성온도에 따른 바이오디젤 제조 특성에 대해 조사한 결과 KOH의 함량과 촉매량은 많을수록, 반응시간은 1~2시간, 반응온도는 80℃에서 높은 바이오디젤 수율을 얻을 수 있었다.

후기

본 연구는 한국생산기술연구원 초경량신소재연구기반구축사업 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Galen J. Suppes, Mohanprasad A. Dasari, Eric J. Daskocil, Pratik J. Mankidy, Michael J. Goff, 2004, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts” Applied Catalysis A, Vol. 257, pp. 213-223