

## KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 소성온도에 따른 바이오디젤 합성 특성

\*장 덕례<sup>1)</sup>, 오 미영<sup>2)</sup>

### Biodiesel Production with KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as various calcination temperature

\*Dukrye Chang, Miyoung Oh

**Key words** : Biodiesel, KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Abstract** : 바이오디젤은 식물성 기름이나 동물성 지방과 같은 재생 가능한 생물학적 원료를 사용하여 생산되는 대체연료이다. 이는 생분해가 가능하고 무독성이며 낮은 배기 특성으로 인하여 친환경적 자원으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 20 wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 500℃ ~ 1200℃ 소성온도에 따라 제조하여 XRD, SEM 및 BET를 이용하여 촉매의 특성을 조사 하였고, 제조된 촉매의 사용에 의한 바이오디젤 제조에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

#### 1. 서 론

최근 고유가와 지구 온난화 등 환경문제가 국제사회의 관심사가 됨에 따라 동·식물성 기름으로부터 만들어지는 바이오디젤이 대체 연료로서 주목받고 있다<sup>1)</sup>. 바이오디젤은 동·식물유로부터 지속적인 생산이 가능하고 상용 디젤엔진의 특별한 변경 없이 사용이 가능하다는 장점 때문에 에너지공급의 불안을 해소하고 지구온난화의 주요원인인 CO<sub>2</sub>의 배출량을 줄일 수 있다는 차세대 디젤 자동차용 연료로 많은 각광을 받고 있다. 바이오디젤 생산 방법 중 전이에스테르화 방법은 촉매 코스트가 싸고 대량생산이 가능하며, 비교적 단시간에 높은 전환율을 얻을 수 있어 현재 전 세계에서 바이오디젤의 상용공정으로 사용되고 있다<sup>2)</sup>.

촉매로는 산·염기 촉매가 모두 사용되어질 수 있으나 KOH, NaOH 등의 염기촉매가 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 산 촉매에 비해 반응속도가 더 빠르기 때문에 공정에서 많이 사용되어지고 있다. 하지만, 촉매의 비용과 폐수처리비용이 많이 드는 문제점이 있다<sup>3)</sup>. 이러한 문제점을 해결하여 생산단가를 감소시키기 위하여, 기존의 상용화 공정에 사용되는 균질계 촉매인 KOH, NaOH 등을 불균질계 고체 염기 촉매로 대체하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 다음과 같은 물질들이 불균질계 염기 촉매로 알려져 있다. 알칼리 금속 산화물, 알칼리이온교환된 제올라이트, 알루미늄나 등의 지지체에 알칼리 금속 이온이 분산된 형태, clay(hydrotalcite)형태, 알루미늄나등에 KF가 분산되어 있는 것과 같은 비산화물 형태가 있다<sup>4)</sup>.

따라서 본 연구에서는 20 wt%KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매

를 소성온도에 따라 제조하여 바이오디젤 합성 특성에 미치는 소성온도의 영향에 대해 조사 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 촉매준비 및 특성평가

본 실험에서 사용한 20 wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 500℃에서 5시간 소성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (한남세라믹, A160SG)에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대비 20wt% KOH(순도 85%, 대정)를 첨가하여 제조하였다.

촉매의 결정구조를 알아보기 위해 X선 회절분석(Rigaku D/Max Ultima III)을 사용하였고, BET(Miraesi)로 촉매의 비표면적을 조사하였으며, FE-SEM(S-4700 Hitachi, Japan)로 입자 모양을 조사하였다.

##### 2.2 바이오디젤 합성

바이오디젤 합성실험은 온도와 교반이 가능한 회분식 반응기를 사용하였다. 대두유와 메탄올 몰비 1:6에 20 wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매 5g을 첨가하여 80℃의 반응온도로 1시간 동안 반응하였다. 반응이 끝난 후 생성물을 분별깔때기에 넣은 후 상부에 메틸에스테르 생성물 층과 하부에 글리세롤의 두 층으로 상 분리가 일어나면, 글리세롤 층을 제거한 후 메틸에스테르 층을 채취하여 Evaporator로 메탄올을 제거하여 GC(ACME 6000E GC, YOUNGLIN)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림1 제조된 촉매의 소성온도에 따른 표면 모폴로지를 나타내었다. 알루미늄에 KOH가 담지된 경우 알루미나 표면위에 두꺼운 KOH 피막이 형성되며, 소성온도가 1200℃ 근처에서는 결정형태의 물질이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에 나타낸바와 같이 소성온도에 따라 제조된 촉매의 표면적은 KOH가 담지되지 않은 알루미나는 146m<sup>2</sup>/g으로 비교적 넓은 표면적을 지닌 나노입자 크기를 지니고 있는데 비해 20wt% KOH가 담지된 알루미나는 소성온도가 700℃ 이하에서는 표면적이 급격히 줄어들었고, 소성온도가 900℃ 이상에서는 원료인 알루미나 표면적에 근접한 표면적을 나타냄을 확인하였다. 이는 표면 모폴로지에서 보인바와 같이 700℃ 근처의 소성온도까지는 담지된 KOH가 표면에 두꺼운 피막을 형성하지만, 900℃ 이상의 소성온도에서는 두꺼운 KOH 피막이 점차 결정성 입자로 생성되는 것을 유추할 수 있다.

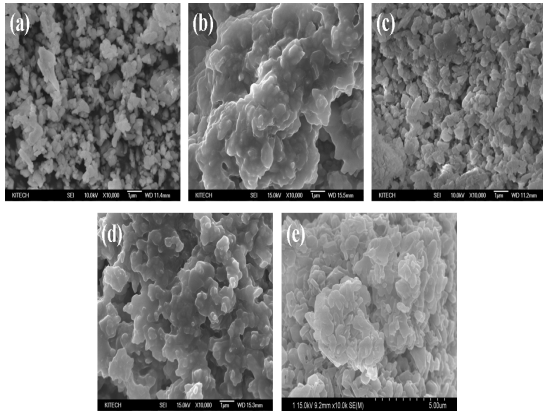


Fig. 1 FE-SEM micrographs of 20wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at calcination temperatures.  
(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 500℃ (c) 700℃ (d) 900℃ (e) 1200℃

Table 1. BET surface areas, pore volumes and pore diameters of 20wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at calcination temperatures.

Calcination Temp.	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	BJH	
		Total Pore Volume(m <sup>3</sup> /g)	Mean Pore Diameter (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146.54	0.2586	29.50
500 °C	8.74	0.2261	41.18
700 °C	7.05	0.0510	17.62
900 °C	100.35	0.1724	29.96
1200 °C	137.87	0.2155	29.67

#### 3.2 바이오디젤 제조실험

바이오디젤 제조실험은 회분식 반응기에서 식물성 오일과 메탄올의 몰비가 1/6몰, 반응온도 80℃, 반응시간 1시간, 소성온도에 따라 제조된 촉매량 5g을 사용하여 수행하였다. 실험결과 소성온도가 1200℃인 경우 바이오디젤 제조 수율이 저하됨을 확인하였다.

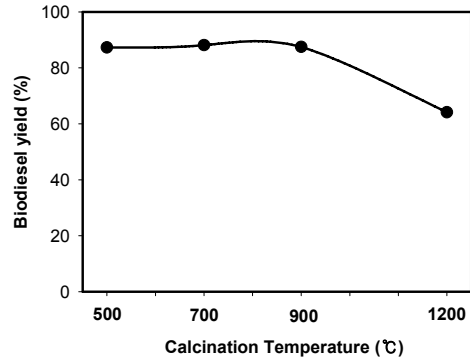


Fig. 3 Effects of calcination temperatures on of biodiesel yield at 20wt% KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4. 결론

나노사이즈의 알루미늄에 염기도를 증가시키기 위하여 KOH를 첨가한 후 균일하게 혼합하여 소성온도에 따른 KOH/알루미나 촉매를 제조하여 바이오디젤 제조 촉매로써 특성을 평가하였다.

KOH가 첨가된 알루미나 표면은 두꺼운 KOH 피막으로 덮여있음을 확인하였는데 소성온도가 증가됨에 따라 KOH 피막이 결정성입자로 바뀌어 소성온도가 1200℃에서는 새로운 형태의 결정입자가 형성되는 것을 확인하였다.

### References

- [1] Barnwal, B.K., 2005, "Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, No. 4, pp. 363-378.
- [2] Watanabe, Y., 2000, "Continous Production Of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized Candida antarctica Lipase," Ibid, Vol. 77, pp. 355-360.
- [3] Wenlei Xie, 2007, "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst," Bioresource Technology, Vol. 98, pp.936-939.
- [4] H. Hattori, 1995, "Heterogeneous basic catalysis", Chem Rev., Vol. 95, pp.537-538.