

## 폐유지로부터 이온교환수지 촉매에 의한 유리지방산 전환 최적화

장 덕례<sup>1)</sup>, 김 민규<sup>2)</sup>

### Optimization of Ion exchange Catalyst for Free Fatty Acid in used oil

Dukrye Chang, Min-Kyu Kim

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

**Abstract** : 최근 고유가의 지속과 국제적인 환경 규제에 대응하기 위하여 환경친화적인 대체연료의 개발이 시급한 가운데 재생가능한 동식물성 유지로부터 생산되는 바이오 디젤에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 자원 재활용 및 에너지 생산관점에서 폐유지로부터 바이오디젤 원료로 사용하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이러한 폐유지로부터 바이오디젤을 효율적으로 생산하기 위해서는 폐유지내 함유되어 있는 유리지방산을 전처리공정에서 산촉매에 의한 에스테르화 반응에 의해 전환제거하고자 한다. 본 연구에서는 폐유지내 함유된 유리지방산 전환제거에 효과적인 불균일계 이온교환수지 촉매를 이용하여 공정변수 즉 사용된 촉매의 양, 반응온도, 유리지방산 농도에 따른 유리지방산 전환제거특성을 조사해 보았다. 또한 각각의 반응조건에서 속도상수를 계산하여 이온교환수지 촉매를 사용한 유리지방산 전환 제거에 필요한 활성화 에너지 값을 구하였다.

## 1. 서론

지방산 메틸에스테르는 식물성유지, 동물성 유지 및 폐유지로부터 에스테르화 반응에 의해 제조되며, 기존 경유와 유사한 연소특성으로 인하여 디젤기관의 변경없이 연료로서 사용이 가능하다. 또한 대기오염 배출이 낮은 특성으로 친환경 청정대체연료로 관심이 증대되고 있다.

이러한 바이오디젤 생산에 있어 생산단가의 70% 이상을 원료비가 담당하고 있고, 현재 대부분 수입에 의존하고 있다. 그런데 국제곡물가격의 상승에 따라 바이오디젤 생산원가를 증가시키는 원인이 되고 있다.

따라서 자원 재활용 및 에너지의 효율적 생산 관점에서 폐유지를 이용한 바이오디젤 생산에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 폐유지를 원료로 한 바이오디젤 생산 공정에서는 폐유지내 함유된 유리지방산, 수분 및 고형유기물 등 불순물에 의한 효율적인 바이오디젤 생산을 어렵게 한다. 특히 폐유지내 함유된 유리지방산은 바이오디젤 상용화 공정에서 사용된 염기성 균질촉매를 사용할 경우 중화반응에 의한 염의 생성으로 촉매의 소모량을 증가시키고 반응 생성물인 메틸에스테르와 글리세롤의 분리를 어렵게하여 바이오디젤 생산수율을 저하시킨다. 그러므로 유리지방산 함량이 높은 폐유지로부터 바이오디젤을 생산하기 위해서는 전처리공정을 통하여 유리지방산을 제거한 후 바이오디젤을 제조하는 것이 효과적인 방법이다. 이러한 유리지방산

전환제거를 위한 전처리공정에 사용된 촉매로는 주로 황산과 같은 산촉매가 에스테르화 반응에 효과적인 촉매로써 보고 되고 있다. 그러나 황산과 같은 균질계 산촉매는 반응공정조건이 고온, 고압에서 이루어지므로 에너지 소모가 많고 폐수의 발생 등 2차오염을 야기시킨다.

본 연구에서는 폐유지로부터 바이오디젤의 효율적인 생산을 위하여 이온교환수지 촉매의 사용에 의한 공정변수에 따른 유리지방산 전환제거 특성에 조사해 보았다. 공정변수로는 이온교환수지 촉매의 양, 반응온도, 메탄올 함량, 유리지방산 농도변화에 따른 유리지방산 전환제거특성과 이때의 반응속도 상수와 활성화 에너지 값을 조사해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 유리지방산 전환제거실험 및 산가 측정

모사 폐유지는 실험용 대두유에 일정량 메탄올(99%, Aldrich)과 올레익산(90%, Aldrich)을 혼합하여 사용하였다.

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

2) 전남대학교 응용화학공학부  
E-mail : whitehero84@hanmail.net  
Tel : (062)600-6173 Fax : (062)600-6179

사용된 이온교환수지 촉매는 Amberlyst 15(Dry, Aldrich)로 건조된 상태의 제품을 사용하였다.

모사폐유로부터 유리지방산 전환 제거실험은 온도와 교반이 가능한 250ml급 가압 회분식 반응기를 제작하여 실험하였다. 반응물은 실험용 대두유에 무게대비 5% 올레산과 10%의 메탄올을 혼합하여 사용하였다. 반응 전후의 반응물과 생성물의 산가는 EN ISO 661 규격에 의한 방법을 따랐다.

산가와 유리지방산 전환율은 아래 식에 의해 구하였다.

$$\text{Acid Value (mgKOH/g)}$$

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

여기서,  $V_1$ : 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)

$$\text{Conversion of FFA (\%)}$$

$$= \frac{AV_i - AV_f}{AV_i} \times 100$$

여기서,  $AV_i$ : 원료내 산가  
 $AV_f$ : 반응물의 산가

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 이온교환수지 촉매의 양에 따른 전환율

5%의 유리지방산을 함유한 모사 원료의 에스테르화 반응에 대한 이온교환수지 촉매의 양과 반응시간에 따른 영향을 조사해 보았다.

그림 1에 나타낸바와 같이 반응초기에는 촉매량이 증가함에 따라 유리지방산 전환율이 증가하지만 반응시간이 120분 이후에서는 촉매량에 관계없이 일정한 전환율에 도달하는 것을 볼 수 있다. 이때는 올레산과 메탄올의 에스테르화 반응이 평형상태에 도달되었음을 유추할 수 있다. 그러나 촉매 양을 1wt% 사용한 경우에는 반응시간을 길게 유지해도 평형상태에 도달하지 못함을 확인하였다.

또한 반응온도에 따른 유리지방산의 에스테르화 반응 실험을 그림 2에 보였다. 반응온도가 60℃에서 100℃까지 증가함에 따라 유리지방산 제거 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 그러나 반응온도가 120℃에서는 유리지방산 제거율 특성이 시간에 따라 불안정한 특성을 보이며, 이는 촉매의 활성이 불안정해지기 때문으로 생각된다.

또한 다양한 유리지방산 함량에 따른 에스테르화반응에 대해 알아보기 위하여 초기 유리지방

산 함량을 달리하여 80℃, 이온교환수지촉매 3g에서 유리지방산 함량변화에 따른 유리지방산 제거특성을 조사해 보았다.

오일대비 유리지방산 함량이 20wt%이내에서는 함유된 유리지방산 전환율이 80% 이상 제거되는 것을 확인하였다.

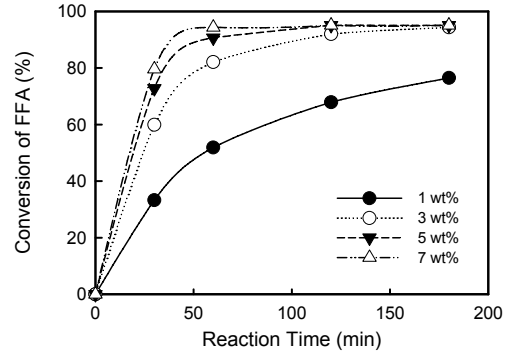


Fig.1 Effect of Catalyst loading on conversion of FFA

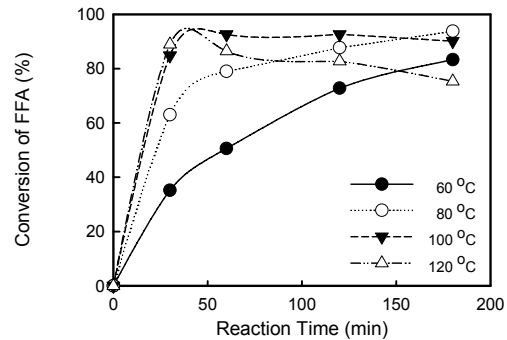


Fig. 2 Effect of reaction Temperature on conversion of FFA.

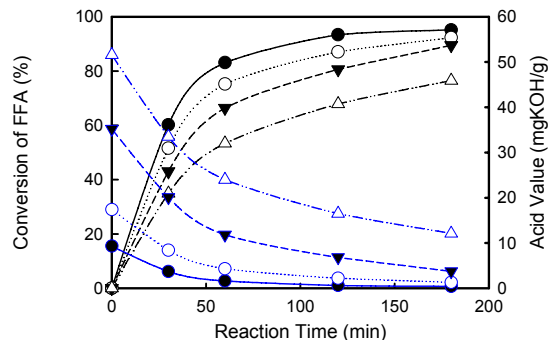


Fig. 3 Effect of different Acid Value on conversion of FFA.

#### 4. 결 론

모사 폐유지와 메탄올로부터 이온교환수지 촉매에 의한 에스테르화반응에서 공정변수로 촉매의 양, 반응온도, 반응시간, 유리지방산 함유량을 변화시켜가며 회분식 고압반응기에서 에스테르화 반응을 실시하였다. 반응결과 촉매의 양이 증가하고 반응온도가 높을수록 유리지방산 전환반응은 평형상태에 빨리 도달됨을 확인하였다. 폐유지내 유리지방산과 메탄올의 에스테르화반응이 2차 반응속도식을 세워보면 속도상수는 온도가 60℃에서 100℃로 증가할 때 0.1( $\ell/g \text{ mol} \cdot \text{min}$ )에서 0.48 ( $\ell/g \text{ mol} \cdot \text{min}$ )로 4배 이상 증가함을 확인하였다. 그리고 이온교환수지 촉매의 사용에 의한 활성화 에너지는 47 kJ/mol를 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원 초경량신소재기술 개발사업 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Widyan, M. I., Shyoukh, A. O., 2002, "Expeimental evaluation of the transestrification 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 Techno.* 92,297-305