

NaX 제올라이트 촉매에 담지된 KOH의 양에 따른 바이오디젤 합성 특성

*김 장미¹⁾, 김 민규²⁾, **장 덕례³⁾

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

*Jangmi Kim, Minkyu Kim, **Dukrye Chang

Abstract : 본 연구에서는 식물성유지와 메탄올로부터 전이에스테르화 반응에 의해 바이오디젤 제조에 사용되는 비균질촉매로 사용하기 위하여 NaX 제올라이트 촉매에 염기도를 향상시키기 위하여 KOH를 담지하여 담지량에 따른 바이오디젤 제조특성을 조사해 보았다. KOH 담지량을 10wt% - 70wt%로 달리하여 Incipient wetness 방법으로 담지한 후 500℃에서 소성하여 촉매를 제조하고, 제조된 KOH의 담지량이 다른 KOH/NaX 제올라이트 촉매는 SEM, XRD, BET등을 통해 촉매특성을 평가하였고, 생성된 지방산 메틸에스테르는 가스크로마토그래피로 순도를 측정하였다.

NaX 제올라이트 촉매에 KOH 담지량이 높은 경우와 촉매량이 많은 경우 바이오디젤 제조에 유리하였고, 특히 반응시간과 반응온도는 120℃, 2시간동안 반응한 경우 가장 좋은 지방산 메틸에스테르의 수율을 얻을 수 있었다.

Key words : Biodiesel, NaX zeolite

1. 서론

최근 무분별한 사용으로 인해 환경적인 문제가 발생하고 매장량이 한정되어 있는 석유기반 연료를 대체할 수 있으며 기존의 석유디젤에 비해 생분해성이 높고 독성배출가스와 분진의 감소 효과가 뛰어난 바이오디젤은 대체연료로 큰 관심을 받고 있으며 자원의 고갈이 없다는 장점으로 인해 전 세계적으로 그 생산량이 급격히 증가하고 있다.

이러한 바이오디젤은 식물성 유지나 동물성 지방 또는 재생 가능한 폐식용유를 산 촉매 또는 알칼리 촉매 하에서 알코올과 반응시켜 생성되는 전이에스테르화 반응으로 상용화 공정에서는 KOH, NaOH 등과 같은 강염기성 균질 촉매가 널리 사용된다. 그러나 반응이 끝난 후 촉매가 글리세린상에 남아있고, 염들은 물로 중화시켜야 하기 때문에 다량의 폐수 발생 및 추가공정에 따른 공정비용이 높다. 따라서 최근에는 불균일계 고체 염기 촉매로 대체하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 식물성유지와 메탄올로부터 전이에스테르화 반응에 의해 바이오디젤 제조에 이

용할 비균질 촉매로서 NaX 제올라이트 촉매에 염기성을 향상시키기 위하여 KOH를 담지하여 담지량, 반응온도, 반응시간 등에 따른 바이오디젤 제조 특성을 조사해 보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험재료

실험에 사용되는 바이오디젤 제조를 위한 반응물로는 실험용 대두유(YAKURI, Japan)와 메탄올을 1:6 몰비로 혼합하여 사용하였다. 촉매제조는 NaX(COSMO Finechem. co., Korea) 제올라이트를 500℃에서 5시간 동안 소성시켜 수분과 불순

-
- 1) 전남대학교 응용화학공학부
E-mail : miya2336@naver.com
Tel : (062)600-6133 Fax : (062)600-6179
 - 2) 한국생산기술연구원 광응용부품지원센터
E-mail : kmg84@kitech.re.kr
Tel : (062)600-6133 Fax : (062)600-6179
 - 3) 한국생산기술연구원 광응용부품지원센터
E-mail : drchang@kitech.re.kr
Tel : (062)600-6130 Fax : (062)600-6179

물을 제거한 후 사용하였다. 여기에 KOH 담지량을 NaX 제올라이트 무게 대비 10, 30, 50, 70 wt%가 되도록 설계하여 Incipient Wetness 방법으로 담지한 후 100°C 진공오븐에서 2시간동안 건조시킨 후 500°C에서 2시간 소성하여 담지량이 다른 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매는 XRD(PANalytical, Netherlands), BET(KICT-SPA3000, Korea), SEM(JSM-6460LV, Japan)등을 이용하여 특성을 평가하였다.

2.2 실험방법

바이오디젤 제조실험은 고압 회분식 반응기 (250ml)에 실험용 대두유(YAKURI, Japan)와 메탄올을 1:6 몰비로 넣어 균일하게 혼합한 후 여기에 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 첨가하여 일정한 온도와 반응시간에서 실험하였다.

반응이 끝난 후 분별깔때기를 이용하여 상층부인 지방산 메틸에스테르층과 하층부의 글리세린을 분리하였다. 글리세린 층이 분리된 상층부 지방산 메틸에스테르층을 Evaporator를 사용하여 70°C에서 10분간 증류하여 지방산 메틸에스테르층 내 함유된 메탄올을 제거하였다.

지방산 메틸에스테르의 함유량은 INNOWAX-1과 FID가 장착된 GC(ACME 6000E GC, YOUNGLIN)를 이용하여 수율을 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 촉매특성분석

Fig. 1은 제조된 KOH/NaX 제올라이트 촉매의 질소흡탈착 등온선을 도시하였다. NaX 제올라이트에 KOH를 담지함에 따라 표면적은 급격히 감소하였다. 이는 NaX 제올라이트 촉매가 가지고 있는 미세세공 및 메조세공이 점차 줄어드는 것을 확인하였다.

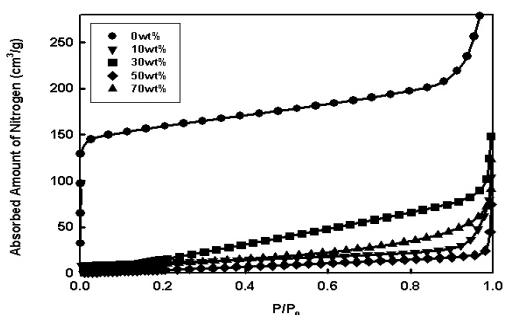


Fig. 1 BET Surface area of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of KOH

3.2 반응실험

KOH/NaX 제올라이트 촉매에서 KOH 담지량에 따른 효과를 알아보기 위해 KOH 담지량을 달리한 후 500°C에서 소성시킨 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하여 회분식반응기에서 80°C, 1시간 동안 전이에스테르화 반응을 수행하였다. 반응결과 NaX 제올라이트 촉매에 KOH 담지량이 증가할수록 바이오디젤 생성량이 증가하는 경향을 보였다.

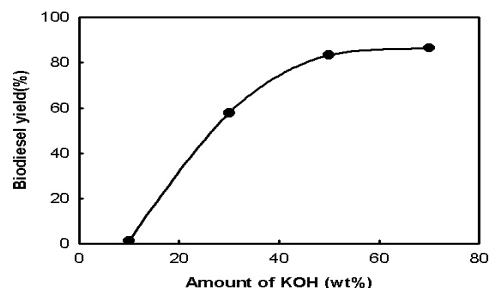


Fig. 2 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of KOH.

그러나 NaX 제올라이트 촉매에 70wt% KOH를 담지하기가 용이하지 않아 KOH 담지량이 50wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하여 반응온도, 촉매량, 반응시간을 달리한 실험을 실시하였다.

Fig. 3에서는 50wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매를 사용하여 일정한 반응조건에서 반응온도에 따른 실험결과이다. 반응온도가 증가할수록 바이오디젤 생성량이 증가하는 경향을 보였으나 150°C에서는 다시 감소함을 확인하였다.

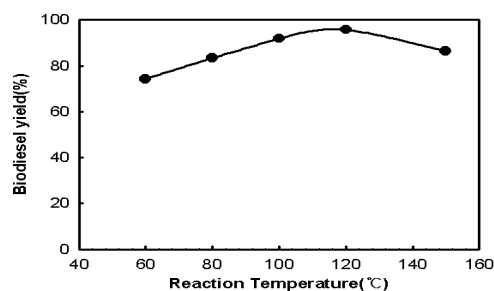


Fig. 3 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with reaction temperatures.

Fig. 4에서는 일정한 반응조건에서 반응시간을 달리하여 바이오디젤 제조특성을 조사하였다. 반응시간이 증가할수록 바이오디젤 수율은 증가하였고, 2시간이후의 수율은 거의 일정하였다. 그리고 그림 5에 보인바와 같이 촉매량에 따른 실험결과 촉매량이 많을수록 바이오디젤 수율은 증가함을 알 수 있었다.

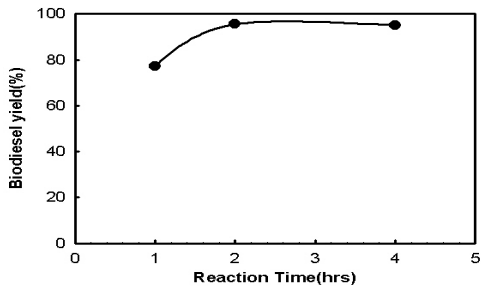


Fig. 4 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with reaction Times.

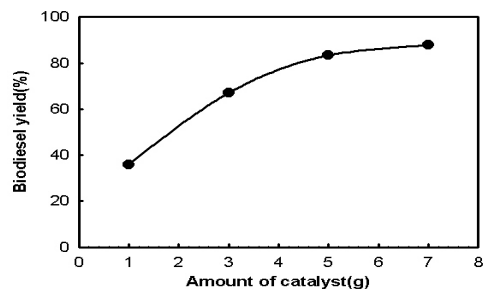


Fig. 5 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with amount of catalyst.

4. 결론

본 연구에서는 식물성유지와 메탄올로부터 전 이에스테르화반응에 사용할 비균질 촉매로 NaX 제올라이트 촉매에 염기도를 향상시키기 위하여 KOH 함량을 각각 10, 30, 50, 70 wt%로 설계하여 Incipient Wetness 방법으로 담지한 후 500°C로 소성시킨 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하여 바이오디젤 제조용 촉매로써 특성을 평가하였다.

KOH 함량, 반응온도, 촉매량, 반응시간에 따른 바이오디젤 제조 특성에 대해 조사한 결과 KOH의 함량과 촉매량은 많을수록, 반응시간은 2시간, 반응온도는 120°C에서 가장 높은 바이오디젤 생성량을 얻을 수 있었다.

후기

본 연구는 한국생산기술연구원 초경량신소재연기반구축사업 일환으로 수행되었습니다.

References

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