

KOH가 담지된 NaX 제올라이트 촉매의 소성온도에 따른 바이오디젤 합성 특성

*김 민규¹⁾, 김 장미²⁾, **장 덕례³⁾

Biodiesel Production with KOH/NaX catalyst as various calcination temperature

*Minkyu Kim, Jangmi Kim, **Dukrye Chang

Abstract : 바이오디젤은 식물성 기름이나 동물성 지방과 같은 재생 가능한 원료로부터 전이에스테르화 반응을 통해 생산되는 대체 연료이다. 본 연구에서는 NaX 제올라이트 촉매에 염기성 물질인 KOH를 담지한 후 소성온도에 따라 제조된 촉매를 사용하여 바이오디젤 제조 특성을 조사하였다. 제조된 촉매의 결정구조와 성분을 분석하기 위해 XRD, SEM 을 이용하였으며, 표면적을 측정하기 위해 BET 를 사용하였다. 실험결과 소성온도가 500℃일 때 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매내 K 함량이 가장 높았고, 이때 70%이상의 높은 바이오디젤 수율을 얻을 수 있었다.

Key words : Biodiesel, NaX zeolite

1. 서론

최근 고유가와 지구 온난화 등 환경문제가 국제사회의 관심사가 됨에 따라 동·식물성 기름으로부터 만들어지는 바이오디젤이 대체 연료로써 주목받고 있다. 바이오디젤은 동·식물유로부터 지속적인 생산이 가능하고 상용 디젤 엔진의 특별한 변경 없이 사용이 가능하다는 장점 때문에 차세대 디젤 자동차용 연료로 많은 각광을 받고 있다.

이러한 바이오디젤 생산 방법 중 전이에스테르화 방법이 현재 전 세계에서 바이오디젤의 상용공정으로 사용되고 있는데 촉매가격이 싸고 대량생산이 가능하며, 비교적 단시간에 높은 전환율을 얻을 수 있다. 여기에 사용되는 촉매로는 산-염기 촉매를 모두 사용할 수 있으나, KOH, NaOH 등의 염기촉매가 H₂SO₄와 같은 산 촉매에 비해 반응속도가 더 빠르기 때문에 상용 공정에서 많이 사용되고 있다. 그러나 KOH나 NaOH등 균질 촉매의 사용은 반응 후 분리·회수 하는데 많은 양의 폐수가 발생하는 문제점등을 지니고 있어, 기존의 상용화 공정에 사용되는 균일계 촉매인 KOH, NaOH 등을 불균일계 고체 염기 촉매로 대체하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

지금까지 알려진 불균일계 염기 촉매로는 알칼리 금속 산화물, 알칼리가 이온교환된 제올라이트, 알루미늄 등의 지지체 위에 알칼리 금속 이온이 분산된 형태 등이 있다.

따라서 본 연구에서는 식물성유지와 메탄올로부터 바이오디젤 제조에 적합한 즉, 전이에스테르화 반응에 효과적인 촉매를 선정하기 위하여 NaX 제올라이트 촉매에 염기성 물질인 KOH를 담지하여 소성온도에 따른 바이오디젤 합성 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 준비 및 특성평가

실험에 사용한 NaX 제올라이트 촉매(COSMO Finechem. co., Korea)는 500℃에서 5시간 소성한 후 사용하였다. 여기에 NaX 제올라이트 촉매 대비 30wt% KOH(순도 85%, 대정)를 incipient wetness 방법으로 담지한 후 소성온도를 달리하

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

여 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하였다.

소성온도에 따른 제조된 촉매의 결정구조를 알아보기 위해 XRD(PANalytical, Netherlands)을 사용하였고, BET(KICT-SPA3000, Korea)로 촉매의 비표면적을 조사하였으며, SEM(JSM-6460LV, Japan)으로 표면특성을 조사하였다.

2.2 바이오디젤 합성 실험

바이오디젤 합성실험은 온도와 교반이 가능한 250ml급 고압 회분식 반응기를 사용하였다. 여기에 실험용 대두유(YAKURI, Japan)와 메탄올을 1:6 몰비로 혼합한 후 소성온도를 달리한 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매를 5g 첨가하여 80°C에서 1시간동안 실험하였다.

반응이 끝난 후 생성물은 분별깔때기에 넣은 후 상부의 지방산 메틸에스테르(FAME) 생성물 층과 하부의 글리세린층으로 상분리가 일어나면, 글리세린 층을 제거한 후 지방산 메틸에스테르 층을 채취하였고, Evaporator를 사용하여 70°C에서 10분간 증류하여 메탄올을 제거하였다.

지방산 메틸에스테르(FAME)의 함유량은 INNOWAX-1(HP, USA)과 FID가 장착된 GC(ACME 6000E GC, YOUNGLIN)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 촉매특성분석

Fig.1에 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매를 소성온도를 달리하여 제조한 촉매의 질소흡탈착 등온선을 도시하였다. NaX 제올라이트 촉매에 30wt% KOH를 담지한 경우 소성온도에 관계없이 급격히 표면적이 줄어들었다. 이는 그림 2에 보인 XRD 패턴에서와 같이 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매는 모든 소성온도에서 NaX 제올라이트 결정이 깨졌거나 새로운 결정을 이룬 것을 볼 수 있다.

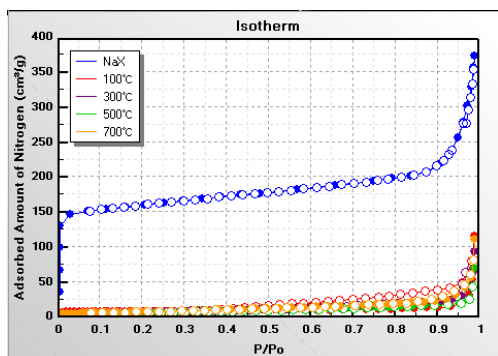


Fig. 1 BET Surface area of 30wt% KOH/NaX zeolite catalyst with calcination temperature

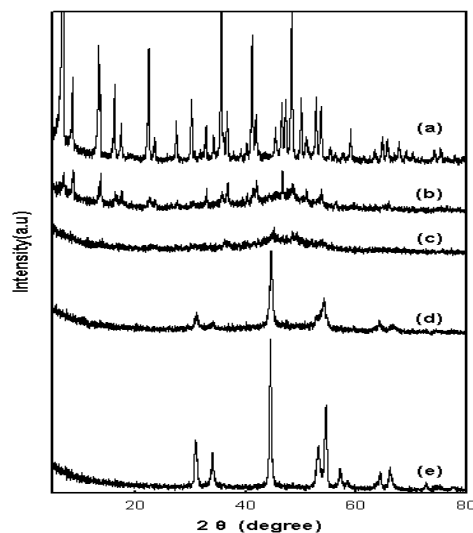


Fig. 2 XRD patterns of 30wt% KOH/NaX at calcination temperatures.

(a) NaX (b) 100°C (c) 300°C (d) 500°C (e) 700°C

3.2 반응실험

30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매의 소성 온도에 따른 바이오디젤 제조특성을 알아보기 위하여 회분식 반응기에서 80°C, 1시간동안 전이에스테르화 반응을 수행하였다. 반응결과 소성온도가 증가할수록 바이오디젤 생성량이 증가하는 경향을 보였으나 700°C에서는 다시 감소함을 확인하였다.

이는 NaX 제올라이트 촉매에 KOH를 담지함에 따라 표면적이 작음에도 불구하고 염기도가 증가되었음을 알 수 있었다. 이는 table 1에 보인바와 같이 소성온도에 따른 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 성분분석해 본 결과 염기도와 관계있는 K 함량은 소성온도가 증가할수록 증가하다 500°C에서 가장 높음 값을 가지고 700°C에서는 도리어 줄어 들는 것을 확인하였다.

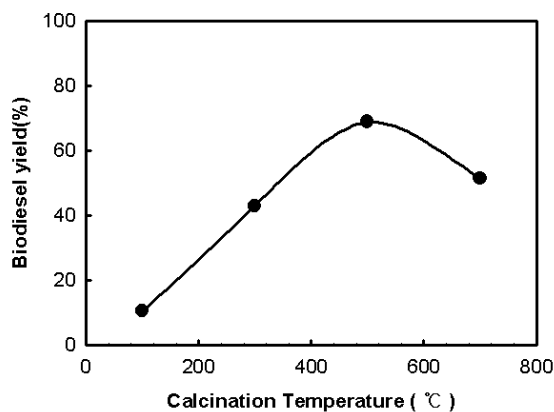


Fig. 3 Biodiesel yield of KOH/NaX zeolite catalyst with calcination temperatures

Table 1. SEM-EDX of 30wt% KOH/NaX zeolite catalyst with calcination temperatures

Calcination Temp. (°C)	O(wt%)	Na(wt%)	Al(wt%)	Si(wt%)	K(wt%)
NaX	51.80	13.67	14.60	19.93	0
100	51.92	7.36	13.37	17.92	9.43
300	50.56	9.96	11.81	15.59	12.09
500	45.59	5.36	12.98	17.19	18.88
700	48.40	7.39	13.52	15.60	15.08

4. 결론

본 연구에서는 비균질 촉매로 NaX 제올라이트 촉매에 염기도를 증가시키기 위하여 30wt%의 KOH를 imcipiant wetness 방법으로 담지한 후 소성 온도를 달리하여 KOH/NaX 제올라이트 촉매를 제조하고, 바이오디젤 제조용 촉매로써 특성을 평가하였다.

소성온도에 따른 30wt%KOH/NaX 제올라이트 촉매의 특성은 소성온도와 무관하게 모든 소성온도에서 NaX 제올라이트 구조가 깨졌으며, 바이오디젤 제조용 촉매로써 적용해 본 결과 소성온도가 500°C일 때 30wt% KOH/NaX 제올라이트 촉매내 K 함량이 가장 높았고, 이때 70%이상의 높은 바이오디젤 수율을 얻을 수 있었다.

후기

본 연구는 한국생산기술연구원 초경량신소재연구 기반구축사업 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Wenlei Xie, 2007, "Soybean oil methylesters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, "Bioresource Technology, Vol.98, pp.936-939
- [2] 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