

산성도가 다른 제올라이트 촉매에서 전이에스터화 반응에 의한 폐식용유로부터 바이오디젤 제조

고태석 · 정경환* · †

동신대학교 귀금속디자인세공학과, *전남대학교 기능성나노신화학소재사업단
(2008년 1월 21일 접수, 2008년 3월 3일 채택)

Production of Biodiesel from Waste Frying Oil by Transesterification on Zeolite Catalysts with Different Acidity

Tae-Suck Koh and Kyong-Hwan Chung* · †

Department of Jewelry Design & Precious Metal Smithing, Dongshin University, Chollanamdo 520-714, Korea

*Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received January 21, 2008; accepted March 3, 2008)

산성도와 세공구조가 다른 제올라이트 촉매에서 폐식용유의 전이에스터화 반응에 의해 바이오디젤을 제조하였다. H⁺ 이온 교환한 MOR, MFI, BEA, FAU 제올라이트와 산점이 거의 없는 실리카라이트 촉매의 반응 수율을 조사하였다. 산세기가 가장 강하고 산점이 많은 H⁺ 이온 교환한 MOR(10) 제올라이트에서 메틸에스터 수율이 약 95%로 가장 높았다. 제올라이트 골격에서 알루미늄을 제거하면 산점의 수가 줄어들고 산세기도 약해지면서 메틸에스터 수율도 감소하였다. 폐식용유의 전이에스터화 반응에서 메틸에스터의 수율은 제올라이트 촉매의 산세기와 산량에 따라 비례하는 것으로 나타났다. 메틸에스터의 수율은 제올라이트의 세공구조에는 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다.

The production of biodiesel by transesterification of waste frying oil was conducted on various zeolite catalysts with different acidity and pore structure. H⁺ ion exchanged MOR, MFI, FAU, and BEA zeolites were employed in the reaction with silica-lite which has no strong acid sites. H⁺ ion exchanged MOR(10) zeolite, which has more acid sites and stronger acid strength than other zeolites, exhibited the highest methyl esters yield as 95%. Dealumination to the HMOR zeolite induced decreasing of acid amount and acid strength. It brought about the decrease of fatty acid methyl esters (FAME) yield. The yield increased linearly with enhancing of acid strength and increasing of amount of strong acid sites. The yields were independent on pore structure of the zeolites.

Keywords: biodiesel, zeolite, transesterification, waste frying oil, acidity

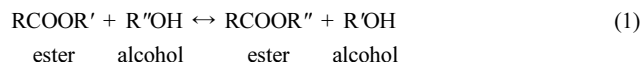
1. 서 론

바이오디젤은 식물성 유지와 알코올을 반응시켜 만든 지방산 메틸에스터(fatty acid methyl esters; FAME)로서 순도가 95% 이상인 것으로 정의된다[1]. 바이오디젤은 경유와 특성이 유사하여 경유용 자동차의 엔진을 변경하지 않고 경유와 혼합하여 사용할 수 있다. 혼합유는 자동차용 경유와 바이오디젤의 혼합비율이 80:20인 BD20과 자동차용 경유와 바이오디젤의 혼합비율이 95:5인 BD5로 크게 구분되며 경유를 대체하여 사용할 수 있는 연료를 말한다[2].

바이오디젤은 대두유와 같은 식물성 기름과 동물성 지방 등을 화학적으로 전환시켜 생산되며 청정 연소가 가능하다. 구조적 특징으로는 무게 기준으로 11%의 산소를 함유하며, 황 성분과 방향족 탄화수소는 포함하고 있지 않다[3]. 바이오디젤의 물리적 성질은 석유정제를 통해 생산되는

경유와 매우 유사하지만 생산 과정에서 배출하는 대기오염 배출량이 매우 적으며 사용 시 매연이나 미세먼지, 이산화탄소 등 공해물질 배출을 줄일 수 있다는 장점이 있다.

바이오디젤 제조방법은 열분해, microemulsification, 희석, 전이에스터화(transesterification) 등이 있다. 전이에스터화는 알콜리시스(alcoholysis)라고도 불리며 가수분해와 유사한 과정을 통해 에스터에 붙어 있는 알콜을 다른 알콜로 치환하는 공정을 말한다. 전이에스터화 반응은 다음과 같은 반응식으로 나타내어진다.



이 반응에 메탄올을 사용하면 메타놀리시스(methanolysis)라고 하며 메탄올과 트리글리세리드(triglyceride)의 반응에 의해 바이오디젤로 불

† 교신저자(e-mail: chung-sea@hanmail.net)

리는 지방산 메탈에스터와 글리세롤이 생성된다.

식물성 기름과 메탄올과의 전이에스터화 반응에 NaOH, KOH, CH₃ONa 등 알칼리 촉매를 사용하면 산 촉매에 의한 반응보다 반응속도가 빠르고 적은 저압 반응공정이 가능하다는 장점이 있다[4]. 하지만 폐식용유 중에는 알칼리 촉매의 활성을 저해하는 유리지방산과 수분이 상당량 포함되어 있어 알칼리 촉매를 직접 적용하는 데에는 문제가 있다. 폐식용유 중의 유리지방산은 염기 촉매와 중화 반응하여 염을 생성하며 촉매 소요량을 증가시킨다. 생성된 염은 바이오디젤과 글리세롤의 분리를 어렵게 하여 바이오디젤 생산 수율을 감소시킨다. 원활한 전이에스터화 반응을 위해서는 식물성유지 중 유리지방산 함량이 0.5% 이하가 되어야 한다. 그러므로 유리지방산 함량이 높은 폐유지로부터 바이오디젤을 생산하는 경우, 염기성 촉매 사용 시 발생하는 다량의 염 생성을 피하기 위해서는 반응속도는 느리지만 유리지방산을 제거하면서 수율이 높은 산 촉매를 이용하거나, 산 촉매 반응을 거쳐 유리지방산을 먼저 제거한 후 알칼리 촉매 반응에 의한 바이오디젤 제조공정을 수행하여야 한다.

산 촉매로는 황산 등 액상 촉매를 사용한 연구가 많았다[5-7]. 액상 산 촉매는 수율이 매우 높다는 장점이 있지만 반응 시간이 길고 과량의 알콜을 필요로 하는 단점도 있다. 이외에도 장치 부식과 폐수 발생 등의 문제가 있어 산 촉매는 유리지방산 함량이 높은 식물성유지에 대해 유리지방산 제거 목적으로 주로 사용되어 왔다[8]. 최근에는 액상 산 촉매의 문제점을 해결하기 위해 강산성 이온교환수지나 무기계 고체산 촉매 탐색에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[9,10]. 고체산 촉매는 황산에 비해 가격이 비싸지만 재사용이 가능하며, 폐수 발생의 문제가 없어 상용화 공정에도 적용하기 유리하다. 그러나 지금까지 알려진 고체산 촉매는 아직 고가이어서 향후 보다 경제성 있는 고체산 촉매가 개발되면 보급이 본격적으로 늘어나게 될 것으로 전망되고 있다[11].

제올라이트는 다공성 고체산 물질로 종류에 따라 다양한 산세기와 세공구조를 가진다. 제올라이트의 산세기는 제올라이트 종류에 따라 다르지만, Si/Al 몰 비와 양이온의 종류에 따라서도 다르다. Si/Al 몰 비가 높아지면 산점의 수는 줄어들지만 산세기는 강해진다. 이는 양이온 개수가 적어져 거리가 멀어 상호작용이 약해지므로 세공 내 형성되는 정전기량이 강해지기 때문에 설명된다[12]. 또 제올라이트의 산성도는 양이온 종류에 따라서도 달라지며 일반적으로 Na⁺ < Ca⁺ < La⁺ ≈ H⁺ 순으로 산세기와 산량이 커진다. 또한 알루미늄 대신 다른 금속이 골격에 들어있는 제올라이트에서 치환된 금속의 전기 음성도가 작을수록 산세기가 약해진다[12]. 따라서 고체산 촉매인 제올라이트를 유지의 전이에스터화 반응에 적용할 경우 산성도 조절이 용이하고 반응 후 분리 회수가 가능하다. 제올라이트는 고온에서 소성하면 원래 기능을 회복하는 특성이 있으므로 재사용할 수 있으며 비교적 가격이 저렴하여 경제적이다. 아울러 황산 등 액상 산 촉매를 사용할 경우 발생하는 폐수처리 문제도 벗어날 수 있는 장점도 있다.

이 연구에서는 폐식용유의 전이에스터화 반응을 통한 바이오디젤 제조 공정에 세공구조나 산성도가 다른 여러 종류의 제올라이트 촉매를 적용하여 반응성과 생성물의 화학적 특성을 조사하였다. 아울러 제올라이트의 세공구조 변화에 따른 전이에스터화 반응 특성도 함께 검토하였다. 제올라이트의 Si/Al 몰 비를 달리하여 산성도 변화에 따른 반응특성을 조사하여 폐식용유의 전이에스터화 반응에 적합한 제올라이트계 촉매를 평가하였다.

2. 실험

2.1. 제올라이트 촉매

제올라이트 촉매는 세공크기가 다르고 산성도가 다른 MOR, MFI, FAU, BEA 제올라이트와 강산점이 거의 없는 실리카라이트(silicalite)를 사용하였다. Si/Al 몰 비가 10인 MOR 제올라이트는 Tosoh사로부터 구입하였다. Si/Al 몰 비가 다른 MOR 제올라이트를 얻기 위해 이 MOR 제올라이트를 6.0 N 초산 용액에 넣고 60 °C에서 가열하며 유지시간을 달리하여 제올라이트 골격 내 알루미늄을 제거하였다. 알루미늄 제거 공정 시간을 달리하여 Si/Al 비가 13, 64, 100으로 각각 다른 MOR 제올라이트를 제조하였다. 제조한 MOR 제올라이트는 반복하여 세척하고 100 °C에서 건조시킨 후 550 °C에서 12 h 동안 소성하였다. H형 MOR 제올라이트로 전환시키기 위해 MOR 제올라이트의 Na⁺를 0.5 N 질산암모늄(>99 wt%, Duksan) 용액으로 60 °C에서 이온 교환하고, 이를 550 °C에서 6 h 동안 소성하여 H형 MOR 제올라이트(HMOR)로 변환시켰다.

Si/Al 몰 비가 다른 MFI 제올라이트는 콜로이드실리카(colloidal silica; Ludox, 40 wt% SiO₂, Aldrich)와 수산화알루미늄(64 wt%, Fluka), 수산화칼륨(80 wt%, Daejung)과 2차 증류수를 사용하여 고압반응기에서 수열 합성하였다. 합성모액을 72 h 동안 숙성시킨 후 190 °C에서 이틀 동안 가열하여 합성하였다. 합성모액의 농도를 달리하여 합성한 MFI 제올라이트의 Si/Al 몰 비는 각각 50과 350이었다. Si/Al 몰 비가 25와 75인 MFI 제올라이트는 Zeolyst사로부터 구입하여 사용하였다. H형 MFI 제올라이트(HMFI)로 전환시키기 위한 이온교환 과정은 위 HMOR 제올라이트 제조과정에서 제시한 방법을 동일하게 적용하였다.

H-beta (HBEA)와 H-faujasite (HFAU) 제올라이트는 Na-BEA (PQ Co., Si/Al = 13)와 Na-FAU (Union Carbide, Si/Al = 3)를 각각 위와 동일한 방법으로 이온교환하여 제조하였다. HBEA와 HFAU 제올라이트 역시 세척과 건조, 그리고 소성 과정을 거쳤다. 실리카라이트는 문헌[13]에 따라 제조하였다. 이 연구에서는 제올라이트의 명명을 IZA의 제올라이트 코드명[14]에 따라 HMOR, HMFI, HFAU, HBEA로 명명하고 명칭 뒤 괄호에 Si/Al 몰 비를 기재하여 표기하였다.

2.2. 제올라이트 특성 분석

제올라이트의 X-선 회절패턴은 X-선 회절분석기(Rigaku, D/MAX UltimaIII)로 조사하였다. 40 kV와 40 mA 조건에서 Ni-filter를 통과한 CuK α X-선으로 5~50° 범위를 2°/min 속도로 주사하였다. 제올라이트의 입자 크기와 모양은 기초과학연구원 광주센터의 SEM (Hitachi, S-4700)으로 관찰하였다. Si/Al 몰 비는 SEM에 장착된 EDX (Horiba, EX-250)로 실리콘과 알루미늄 함량을 측정하여 계산하였다.

질소 흡착등온선은 (주)미래SI의 나노세공분석장치(Nano Porosity Analyzer, nanoPOROSITY-XQ)로 그렸다. 150 °C에서 2 h 배기한 후 -196 °C에서 질소를 흡착시켰다. 표면적은 BET식을 이용하여 계산하였다. 제올라이트 촉매의 산성도를 조사하기 위하여 승온탈착 실험장치(Bel Japan, BELCAT)를 이용하여 암모니아 승온탈착(NH₃-TPD) 곡선을 그렸다. 헬륨 기류에서 550 °C로 1 h 동안 촉매를 배기한 후 150 °C로 냉각하였다. 암모니아(대한표준가스, 99.999%)를 펄스로 촉매에 보내어 포화될 때까지 흡착시켰다. 물리 흡착된 암모니아를 제거하기 위하여 1 h 동안 헬륨 기류를 흘리면서 배기한 후, 10 °C/min 속도로 600 °C까지 승온시키면서 탈착되는 암모니아를 분석하였다. 제올라이트 촉매의 산점의 양은 측정된 TPD 곡선을 디컨볼루션(deconvolution)하여 계산한 결과로 약산점과 강산점의 양을 구하였다.

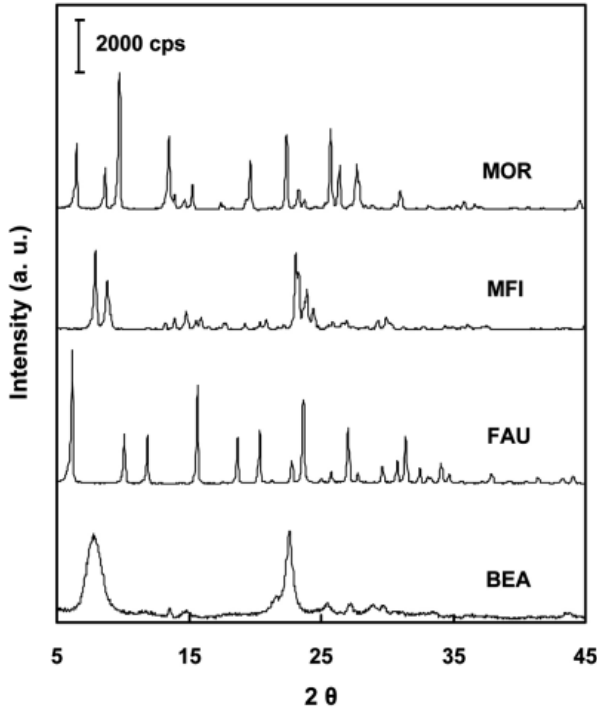


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the zeolites.

2.3. 폐식용유의 전이에스터화 반응

반응물은 대두유를 사용하여 튀김 요리 후 얻어진 폐식용유와 메탄올(99%, Daejung)을 사용하였다. 폐식용유의 전이에스터화 반응은 열전대가 설치되고 5 °C로 유지되는 콘덴서가 설치되었으며, 반응물 교반이 가능한 3구 플라스크를 반응기로 사용하였다. 반응기의 온도는 PID 온도조절기(미래SI, Ez-PID)로 조절되는 히터에 의해 조절하였다.

반응조건에 따른 바이오디젤 제조 수율 변화를 조사하기 위해 반응조건은 폐식용유 50 g에 대하여 폐식용유와 메탄올의 몰 비가 1:6~1:60, 촉매 양은 0.5~10 g, 반응온도는 55~85 °C의 범위에서 반응시간은 60 h를 유지하며 실험하였다.

2.4. 바이오디젤 특성 분석

생성물의 조성은 모세관 칼럼(HP-1, 50 m × 0.32 mm × 0.17 μm)과 FID 검출기가 장착된 가스크로마토그래프(GC; Shimadzu 9 A)로 분석하였다. 분석 조건은 검출기와 인젝터의 온도는 290 °C, 컬럼의 온도는 140 °C에서 5 °C/min의 속도로 290 °C까지 승온시킨 후 이 온도에서 20 min을 유지하면서 시료를 분석하였다.

EU에서 정한 EN 14103 시험방법[15]에 의해 메틸에스터 함량을 가스 크로마토그래피법으로 조사하여 바이오디젤 품질 적합성을 시험하였다. EU의 바이오디젤 표준규격(EN 14214) 기준에 의하면 메틸에스터 함량은 최저 96.5% 이상(BD 100 기준)이다. 생성물은 바이오디젤의 수율과 화학적 특성을 조사하기 위해 글리세롤을 분리하고 메탄올은 증류하여 분리하였다.

EN 14103 시험방법에 따라 먼저 methyl heptadecanoate (C17:0; TCI, 99%)과 heptane을 사용하여 10 mg/mL 용액을 표준시료로 제조하였다. 이 표준용액 5 mL에 실험으로부터 얻은 생성물 250 mg을 혼합하여 용해시킨 후 이를 GC로 분석하였다. 결과 분석은 생성물 중 바이오디젤인 C14:0부터 C24:1까지 메틸에스터의 면적값을 구하여 (3)식에 의해 메틸에스터의 함량 즉, 바이오디젤의 수율(Y_{ester})을 계산하였다. 여기서

C14나 C24는 결합된 탄소의 수를, 콜론 다음에 오는 숫자는 이중결합의 수를 나타낸다.

$$Y_{ester} (\%) = \frac{\sum A - A_{STD}}{A_{STD}} \times \frac{C_{STD} V_{STD}}{m} \times 100 \quad (3)$$

위 식에서 $\sum A$ 는 C14:0~C24:1까지 피크의 총 면적, A_{STD} 는 표준물질인 methyl heptadecanoate의 면적, C_{STD} 는 methyl heptadecanoate의 농도(mg/mL)를, V_{STD} 는 사용한 methyl heptadecanoate의 부피(mL)를 나타내며, m 은 측정에 사용한 시료의 양(mg)을 나타낸다.

반응 원료인 폐식용유와 생성물인 바이오디젤의 산기(N_{acid})는 EN ISO 661 (Animal and vegetable fats and oils-Preparation of test sample)의 분석 방법[15]을 따라 측정하였다. 산기를 구하는 식은 (4)식과 같다.

$$N_{acid} = \frac{56.11 \times V \times C}{m} \quad (4)$$

여기서 V 는 적정에 사용한 KOH 용액의 부피(mL)를, C 는 KOH 용액의 농도(mol/L), m 은 시료의 질량(g)을 나타낸다.

동점도는 ASTM D 445 시험방법[16]에 따라 Cannon-Fenske형 모세관 점도계를 사용하여 측정하였다. 반응물과 생성물의 점도는 하이드로미터(hydrometer)를 사용하여 비중을 측정하여 비중(g_{spec})을 측정된 후 표준밀도(ρ_{ref})와의 관계식($\rho = \rho_{ref} \times g_{spec}$)으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트 촉매의 물리화학적 성질

실험에 사용한 제올라이트 촉매의 X선 회절 패턴을 Figure 1에 보였다. 제올라이트의 X선 회절패턴은 문헌[17]에 제시된 각 제올라이트의 특성피크와 잘 일치하였다. 제올라이트의 X선 회절패턴의 특성피크 크기 모두 문헌치와 근사한 값을 보여 결정화도도 우수함이 확인되었다. Figure 2에는 제올라이트 촉매의 SEM 사진을 보였다. FAU와 MFI 제올라이트의 결정크기는 약 0.5 μm이었고 MOR 제올라이트는 그보다 약간 큰 1.5~2.0 μm이었다. 반면에 BEA 제올라이트의 결정크기는 약 0.2 μm 이하로 매우 작았다. 실험에 사용한 제올라이트는 반응이 용이하도록 외표면적이 충분히 크고 입자 크기가 너무 크지 않은 조건에서 선택하였다.

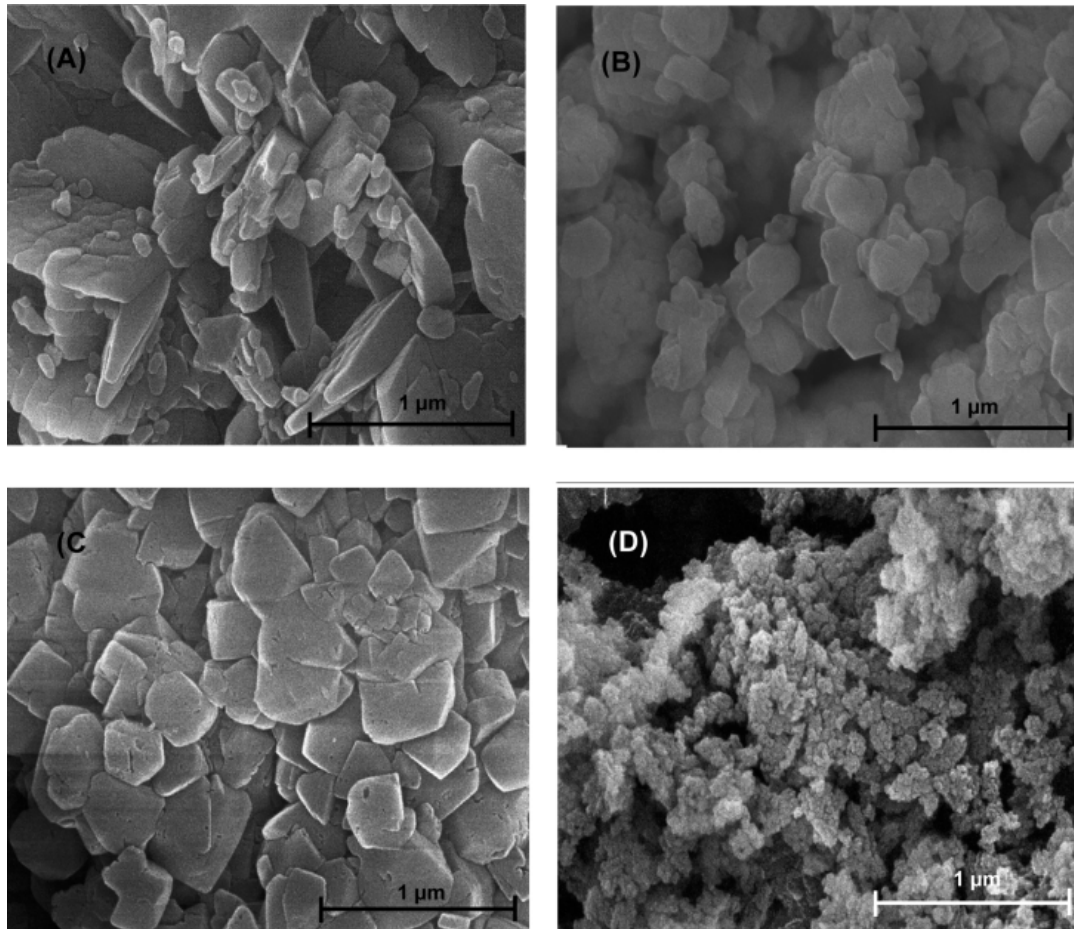
Figure 3에는 제올라이트 촉매의 질소 흡착등온선을 나타내었다. MFI 제올라이트 등 실험에 사용한 제올라이트는 마이크로세공이 발달된 제올라이트로 미세세공이 많아 전형적인 Langmuir 흡착등온선 패턴을 보여 주었다. 반면에 비교적 세공크기가 크고 표면적이 넓은 BEA 제올라이트는 상대압력 0.2~0.7에서 흡착량이 증가하였다. BEA와 FAU 제올라이트에서 많은 흡착량을 보이는 이유는 제올라이트의 세공크기가 크고 세공 내 슈퍼케이지(super cage)와 같은 빈 공간이 많기 때문이다.

질소 흡착등온선으로부터 구한 BET 표면적과 세공구조 파라미터는 Table 1에 정리하였다. MFI 제올라이트는 MOR 등 다른 제올라이트와 달리 세공입구가 10개의 산소 결합 구조로 이루어져서 세공크기도 다른 제올라이트에 비해 작다. MOR 제올라이트는 세공구조가 직선형인데 비해 MFI 제올라이트는 지그재그형으로 구부러져 있다. BET 표면적은 BEA > FAU > MOR > MFI 제올라이트 순으로 컸다.

제올라이트의 산성도는 제올라이트의 종류에 따라 다르다. Si/Al 몰 비가 비슷하더라도 제올라이트의 종류가 다르면 산성도가 다르다. Figure

Table 1. Structural and Compositional Properties of the Zeolites

Zeolite	Si/Al molar ratio (-)	Pore topology	Pore size (Å)	BET Surface area (m ² /g)
MFI	25	10-oxygen ring	5.1 × 5.5[100] 5.3 × 5.6[010]	413
MOR	10	12-oxygen ring	6.5 × 7.0[001]	419
FAU	3	12-oxygen ring	7.4 × 7.4[111]	574
BEA	13	12-oxygen ring	6.6 × 6.7[100] 5.6 × 5.6[001]	577

**Figure 2. SEM photos of the zeolites, (A) MOR, (B) MFI, (C) FAU, (D) BEA zeolite.**

4에는 실험에 사용한 제올라이트 촉매의 NH₃-TPD 곡선을 나타내었다. 촉매의 산성도를 암모니아 TPD로 측정하는 법은 이미 잘 알려져 있다 [18-20]. 촉매의 산량은 암모니아 TPD 곡선의 면적으로부터 구하여 비교할 수 있고, 산세기는 탈착곡선 피크의 최고온도(T_{max})로부터 구하여 검토할 수 있다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 제올라이트 촉매의 강산점 피크는 350 ~ 550 °C 사이에 나타난다. 약산점 피크는 150 ~ 250 °C에서 나타나며, 이는 암모니아의 물리흡착에 기인하는 것으로 알려져 있다[19]. HMOR 제올라이트는 다른 제올라이트에 비해 가장 많은 강산점을 가진 것으로 나타났다. 반면에 실리카라이트는 강산점이 거의 없는 것으로 나타났다. 강산점은 제올라이트의 골격구조에 의해 나타나는데 Si-O-Al 결합의 수에 의해 결정된다. 따라서 강산점의 다소 여부는 같은 제올라이트의 경우 Si/Al 몰 비에 따라 차이가 난다. Si/Al 몰 비가 비슷해도 제올라이트의

종류가 다르면 차이가 나는 이유는 제올라이트에 따라 골격 형성 구조가 다르므로 알루미늄의 함량이 달라지기 때문이다. 실리카라이트는 MFI 제올라이트 구조에서 알루미늄을 대부분 제거한 물질이기 때문에 Si/Al 몰 비가 매우 크며 골격 내 알루미늄이 거의 없다. 따라서 암모니아 TPD에서도 강한 산점을 보이는 탈착피크가 거의 나타나지 않은 것이다.

Si/Al 몰 비가 다른 4종류의 HMOR와 HMF1 제올라이트 촉매의 NH₃-TPD 곡선을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(A)는 Si/Al 몰 비가 다른 HMOR 제올라이트 촉매의 NH₃-TPD 곡선으로 Si/Al 몰 비가 커질수록, 즉 알루미늄 함량이 줄어들수록 강산성 피크는 줄어들고 피크온도(T_{max})도 낮아졌다. Si/Al 몰 비가 다른 HMF1 제올라이트의 NH₃-TPD 곡선을 Figure 5(B)에 보였다. HMF1 제올라이트의 경우에도 Si/Al 몰 비가 커질수록, 즉 알루미늄 함량이 줄어들수록 강산성 피크는 줄어들고 피크온도도 낮아졌다. Si/Al 몰 비가 다른 HMOR과 HMF1 제올라이트

Table 2. Yield of FAME and NH₃-TPD Properties on HMOR and HMF1 Zeolites with Different Si/Al Molar Ratio

Zeolite	Si/Al molar ratio ^a (-)	Acid amount ^b (mmol/g)	T _{max} ^c (°C)	Yield ^d (%)
HMOR	10	15.1 × 10 ⁻²	510	95.3
	13	13.0 × 10 ⁻²	508	94.4
	64	6.6 × 10 ⁻²	450	85.3
	100	3.0 × 10 ⁻²	425	84.7
HMF1	25	7.9 × 10 ⁻²	415	86.0
	50	4.5 × 10 ⁻²	395	82.7
	75	3.8 × 10 ⁻²	375	80.5
	350	0.5 × 10 ⁻²	360	77.8

^aThe values determined by EDX result.

^bThe values determined by deconvolution of NH₃-TPD spectra from 250 °C to 600 °C.

^cThe values determined by NH₃-TPD spectra.

^dThe values determined by transesterification of waste frying oil at 65 °C.

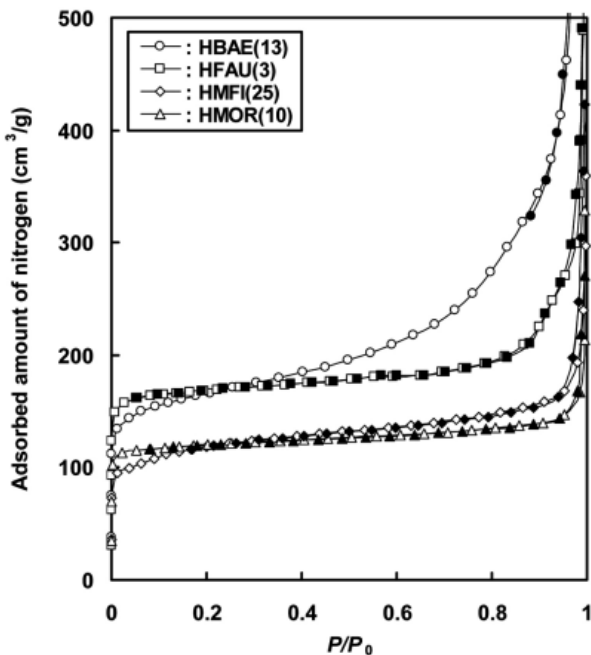


Figure 3. N₂ isotherms of the zeolites.

의 NH₃-TPD 곡선으로부터 구한 강산점 산량과 T_{max}를 Table 2에 정리하였다. 강산점 산량은 HMOR(10) 제올라이트 촉매가 가장 많았으며 T_{max}도 가장 높았다. HMOR 제올라이트 중에서 알루미늄 함량이 가장 낮은 HMOR(100) 제올라이트의 T_{max}는 HMF1 중 알루미늄 함량이 가장 많은 HMF1(25) 제올라이트보다 높은 것으로 나타났다.

3.2. 폐식용유로부터 바이오디젤 전환 반응

Figure 6에는 HMOR(10) 제올라이트 촉매에서 폐식용유로부터 바이오디젤 전환반응을 반응조건을 달리하여 조사한 결과를 보였다. Figure 6의 (A)에서 보는 것처럼 반응온도가 높아짐에 따라 메틸에스터 수율은 높아졌으나 65 °C 이후에는 메틸에스터 수율의 증가 정도가 높지 않았다. 반응시간이 경과함에 따라 폐식용유의 메틸에스터 수율은 점차 증가하였으며 10 h이 지난 후에도 메틸에스터 수율은 계속 증가하였다. 산 촉매에서 식물성 유지의 전이에스터화 반응은 알칼리 촉매에 비해 반응속도가 느린 것으로 알려져 있다[21]. 반응시간이 이를 정도 경과하면 메틸

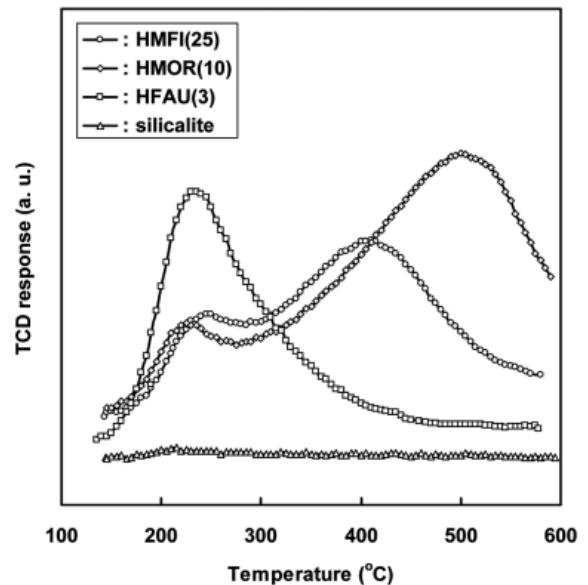


Figure 4. NH₃-TPD profiles of the zeolites.

에스터 수율이 95%가 넘는다는 보고도 발표된 바 있다[6]. 이 연구에서도 반응시간이 48 h 경과하였을 때 메틸에스터 수율이 95% 정도 이르는 것을 확인하였다. Figure 6(C)에는 촉매 양에 따른 메틸에스터 수율을 나타낸 것이다. 촉매 양이 증가함에 따라 메틸에스터 수율도 높아졌다. 이 연구에서는 세공구조와 산성도가 다른 제올라이트 촉매의 반응 특성을 평가하기 위하여 반응온도는 65 °C, 반응시간은 48 h, 그리고 촉매 양은 반응물에 대하여 10 wt%로 정하여 실험하였다.

Figure 7에는 세공구조와 산성도가 다른 제올라이트 촉매의 메틸에스터 수율과 산점 양과의 관계를 나타내었다. 산점의 양은 HMOR(10) 제올라이트가 가장 많았으며 메틸에스터 수율도 가장 높았다. HMF1(25)와 HFAU(3) 제올라이트 촉매의 산점 수는 거의 비슷하였으나, 메틸에스터 수율은 HMF1(25) 제올라이트보다 높았다. 이는 비슷한 양의 산점을 가졌더라도 산점이 세기나 세공의 구조에 영향을 받을 수 있음을 시사한다. 한편, 강산점이 없는 실리카라이트 촉매에서도 약 30% 정도 메틸에스터 수율을 보였다. 이는 실리카라이트의 매우 약한 산점에서 소량 반응이 일어난 것으로 보인다.

Si/Al 비가 다른 HMOR와 HMF1 제올라이트 촉매에서 전이에스터화

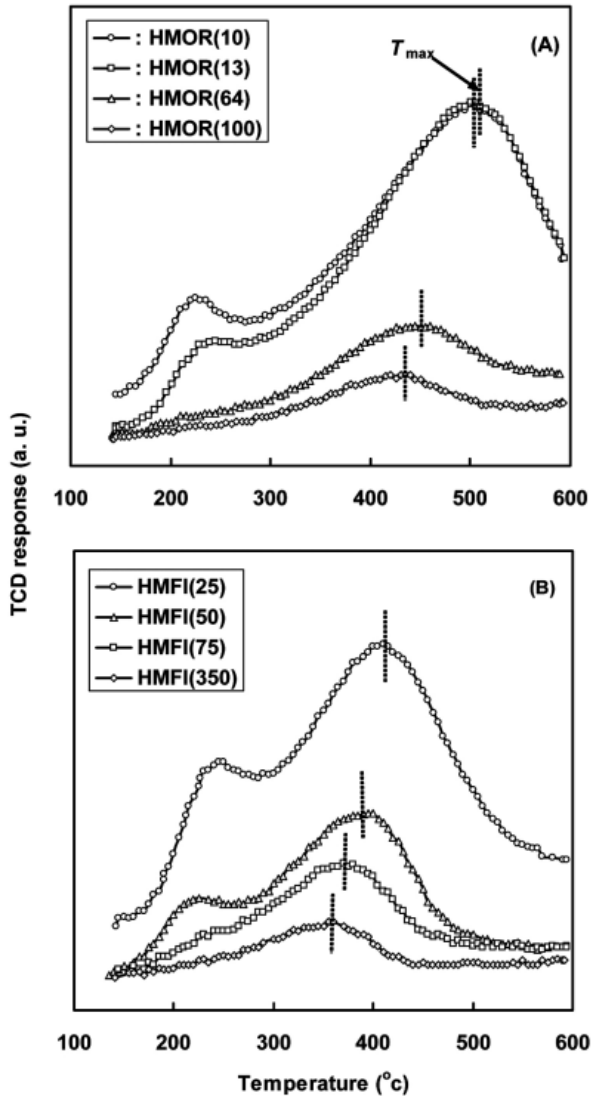


Figure 5. NH₃-TPD profiles of (A) HMOR and (B) HMF1 zeolites with different Si/Al molar ratio.

반응에 의한 폐식용유로부터 바이오디젤 전환반응 결과와 제올라이트 촉매의 산성도와 관계를 Figure 8에 보였다. 세공구조가 같고 Si/Al 몰 비, 즉 산성도가 다른 촉매에서 반응특성을 조사하여 반응결과에 대한 세공구조와 산성도의 영향을 검토하기 위한 목적이다. HMOR과 HMF1 제올라이트 촉매에서는 Si/Al 몰 비가 커짐에 따라 즉, 알루미늄 함량이 줄어들어 산점의 수가 줄어들고 세기가 약해지는 경우 메틸에스터 수율도 낮아지는 것으로 나타났다. Figure 8(A)에서 메틸에스터 수율은 제올라이트 촉매의 산량이 증가함에 따라 선형적으로 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 메틸에스터 수율은 TPD 곡선의 T_{max}로 평가한 산세기에 따라 역시 선형적으로 비례하는 것으로 나타났다.

Figure 8의 (A)와 (B) 그래프의 직선 기울기로부터 산점의 양이 증가함에 따라 메틸에스터 수율이 증가하는 비율보다, T_{max}가 높아짐에 따라 메틸에스터의 수율이 증가하는 비율이 약간 큰 것으로 나타났다. 이는 메틸에스터 수율이 제올라이트의 산점 양에 따라서 비례적으로 증감하기도 하지만 산세기에 의한 영향이 더 크게 작용함을 시사한다.

세공입구가 10개의 산소 고리로 이루어진 HMF1 제올라이트의 세공크기는 12개의 산소 고리로 이루어진 HMOR 제올라이트보다 세공입구

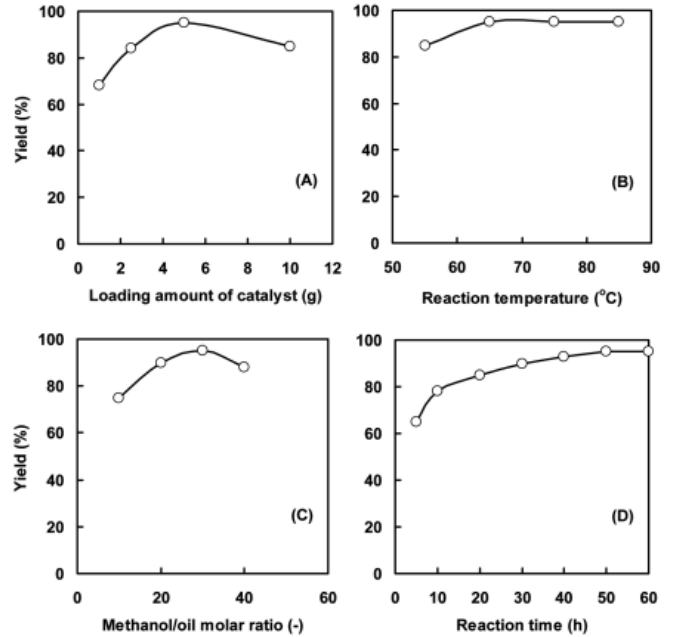


Figure 6. Yield of FAME with various reaction conditions.

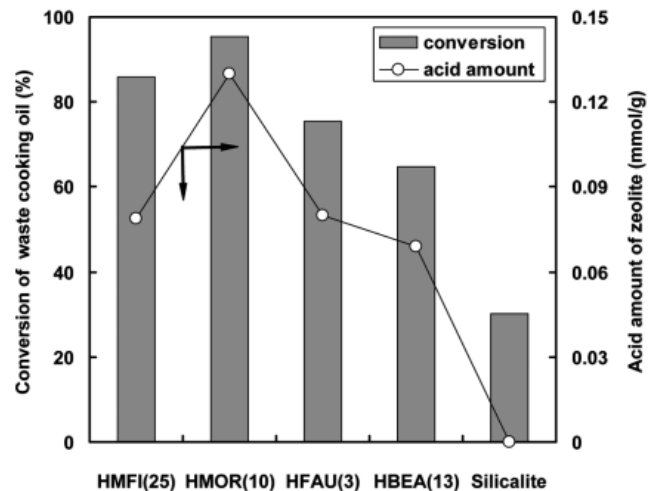


Figure 7. Relationship between yield of FAME and acid amount of the zeolites.

가 좁고 세공구조가 지그재그형이어서 촉매반응에서 반응물에 대한 형상선택성을 보이는 경우가 많다[22,23]. 그러나 이 연구결과에서는 메틸에스터의 수율이 산량과 산세기에 따라 비례하여 증감하는 것으로 나타났다. MFI 제올라이트 촉매 중 산성도가 가장 강한 HMF1(25) 제올라이트 촉매의 반응결과에서도 산성도에 따른 영향 외에 세공구조에 의한 메틸에스터 수율의 증감은 나타나지 않았다.

한편, HMF1(25)와 HFAU(3) 제올라이트의 강산점의 양은 비슷하나 HMF1(25) 제올라이트 촉매에서 수율이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 산점의 양이 비슷하더라도 T_{max}가 HMF1(25)는 415 °C이고 HFAU(3)는 235 °C로 다르며, HMF1(25) 제올라이트의 산세기가 더 강하기 때문이다. 즉 산점의 양이 비슷하더라도 산세기가 강한 HMF1(25) 제올라이트 촉매가 반응성이 더 우수한 것으로 설명된다. 이로부터 제올라이트 촉매에서 폐식용유의 전이에스터화 반응은 세공의 크기나 구조에 의한 영향보다는 산세기와 산점의 양에 영향을 받는 것으로 판단되었다.

Table 3. Chemical Properties of Raw Waste Frying Oil and the Product Obtained from Transesterification of the Oil with Methanol at 65 °C

Property	Raw waste frying oil	Product after the reaction on HMOR (10) zeolite
Density at 15 °C, kg/m ³	902	885
Kinematic viscosity at 40 °C, mm ² /s	4.2	3.1
Acid value, mg KOH/g	1.64	0.18
Methyl ester content, %	25.7	95.3

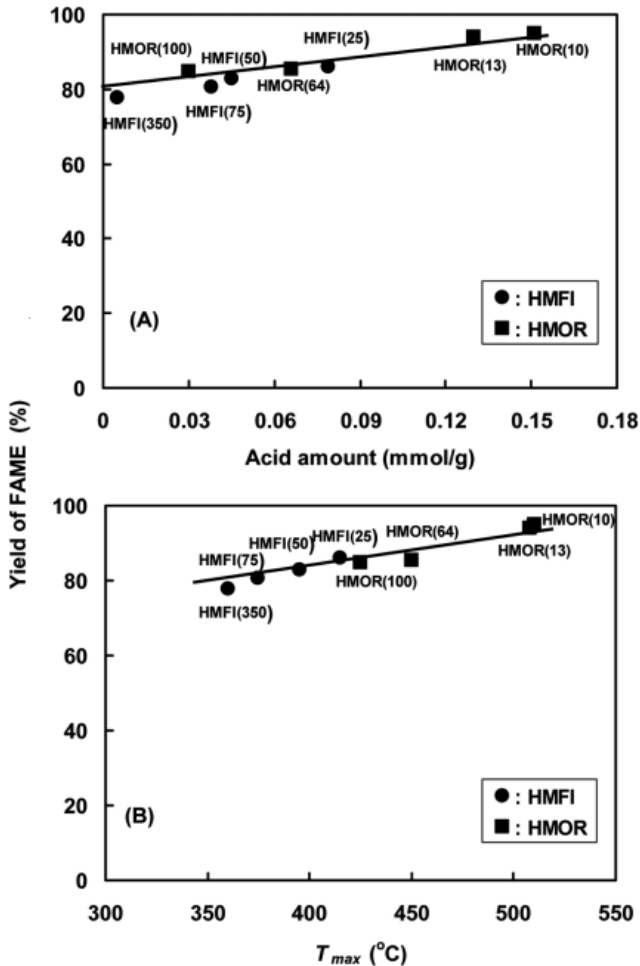
Figure 8. Yield of FAME in relation of acid amount (A) and T_{max} (B) on HMOR and HMFI zeolite catalysts with different Si/Al molar ratio.

Table 3에는 반응물인 폐식용유와 HMOR(10) 제올라이트 촉매에서 전이에스테르화 반응 후 얻은 바이오디젤의 화학적 특성을 측정하여 정리하였다. 반응 후 얻은 바이오디젤의 밀도는 원료 폐식용유에 비해 약 2% 정도 낮아져 정부의 석유 및 석유대체연료 사업법에 규정한 BD100의 기준값(860~900 kg/m³) 이내에 들었다. 동점도와 산가 역시 BD100 기준을 만족하였다. 특히 산가는 폐식용유의 경우 1.64 mg KOH/g으로 상당히 높았으나 0.18 mg KOH/g으로 낮아져 89%의 유리지방산 제거율을 보였다. 메틸에스테르의 함량은 약 95%로 BD100 기준인 96.5% 이상에는 미치지 못하였으나, 제올라이트 촉매를 산처리하여 산세기와 산점의 양을 증가시키면 메틸에스테르의 함량도 증가하리라 판단된다. 생성된 메틸에스테르에는 올레인산(oleic acid, C18:1)이 44% 함유되어 있었고, 팔미틱산(palmitic acid, C16:0)이 23%, 리놀레인산(linoleic acid, C18:2)이

12% 함유되어, 이들이 전체의 80% 가량 차지하고 있었다.

4. 결 론

산성도와 세공구조가 다른 HMOR, HMFI, HBEA, HFAU 제올라이트 촉매에서 폐식용유의 전이에스테르화 반응에 의해 바이오디젤을 제조하였다. 산세기가 가장 강하고 강산점이 많은 HMOR(10) 제올라이트 촉매에서 메틸에스테르 수율이 약 95%로 가장 높았다. 폐식용유의 전이에스테르화 반응에서 메틸에스테르의 수율은 제올라이트 촉매의 산세기와 산량에 따라 비례하는 것으로 나타났으며, 산세기가 주요 인자임이 확인되었다. 메틸에스테르의 수율은 제올라이트의 세공구조에는 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다. HMOR(10) 제올라이트 촉매에서 반응조건을 달리 하여 폐식용유의 전이에스테르화 반응 특성을 조사한 결과, 65 °C 반응온도 조건에서 반응물과 메탄올의 몰 비가 1:30 정도가 적합하였다. HMOR(10) 제올라이트 촉매의 양은 반응물에 대해 약 10 wt% 정도가 적합하였으며 48 h 정도 경과할 때 메틸에스테르의 수율이 95% 정도로 얻어졌다.

감 사

이 연구는 2007년 산학공동기술개발컨소시엄사업의 지원에 의한 결과입니다. 지원하여 주신 중소기업청과 Post BK21 프로그램에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Hiroaki, *ENEOS Technical Review*, **47**, 11 (2005).
2. S.-S. Kim, K.-H. Kim, S.-C. Shin, and E.-S. Yim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 401 (2007).
3. C.-S. Jung and J.-I. Dong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 284 (2007).
4. Y. Zang, M. A. Dube, D. D. McLean, and M. Kates, *Biores. Technol.*, **89**, 1 (2003).
5. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, *J. Am. Oil Soc. Chem.*, **61**, 1638 (1984).
6. B. Freedman, R. Butterfield, and E. H. Pryde, *J. Am. Oil Soc. Chem.*, **63**, 1375 (1986).
7. M. Canakei and J. V. Gerpen, *Am. Soc. Agric. Eng.*, **42** 1203 (1999).
8. G. Knothe, J. Krahl, and J. Van Gerpen, *The biodiesel handbook*, Champaign (IL): AOCS press (2005).
9. Y.-J. Kim, D.-K. Kim, Y.-W. Rhee, S.-C. Park, and J.-S. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 621 (2005).
10. G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, and M. J. Guff, *Appl. Catal. A: General*, **257**, 213 (2004).
11. J. S. Lee, *News & Information for Chemical Engineers*, **25**, 613 (2007).
12. H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 118-212.

- Elsevier, New York (2001).
13. J. D. Rimer, D. D. Kragten, M. Tsapatsis, R. Lobo, and D. Valchos, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154**, 317 (2004).
 14. W. M. Meier, D. H. Olson, and Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 63, Elsevier, New York (1996).
 15. J. van Gerpen, B. shanks, R. Pruszko, D. Clements, and G. Knothe, *Biodiesel Analytical Methods*, NREL/SR-510-36240.
 16. www.astm.org
 17. H. Roboson and K. P. Lillerud, *Verified syntheses of zeolitic materials*, Elsevier, Amsterdam (2001).
 18. Y. Miyamoto, N. Katada, and M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **40**, 271 (2000).
 19. M. Niwa, S. Nishikwa, and N. Kadata, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 105 (2005).
 20. E. Kukulska-Zajae, K. Gora-Marek, and J. Datka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 216 (2006).
 21. J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Effazu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **11**, 1300 (2007).
 22. W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, and S. A. Butter, *J. Catal.*, **67**, 192 (1981).
 23. K.-H. Chung, T. Komatsu, S. Namba, and T. Yashima, *Micropor. Mater.*, **3**, 377 (1995).