

Al₂O₃ 지지 CaO 촉매에 의한 식물유와 혼합지방의 바이오디젤화

현영진[†]

제주대학교 공과대학, 생명화학공학과
(2010년 9월 27일 접수 ; 2010년 12월 6일 채택)

Conversion of Vegetable Oils and Mixed Fat into Biodiesel Using Al₂O₃-Supported CaO Catalyst

Young-Jin Hyun[†]

Department of Chemical & Life Science Engineering, Jeju Nation'l University,
Jeju-Shi, Jeju-Do, 690-765

(Received September 27, 2010 ; Accepted December 6, 2010)

Abstract : The transesterification of rapeseed oil, soybean oil, and mixed fat were conducted at 65°C with Al₂O₃-supported CaO, 0.8 wt% KOH, 1 wt% NaOH and mixed catalyst. The overall conversion(%) of rapeseed oil indicated to be 96% at the 12:1 molar ratio of methanol to oil, 8 wt% CaO and 2 wt% water. The pH ranges of biodiesel for mixed fat using four catalysts and for three fats using 8wt% CaO were 7.3-9.1, 7.3-7.5, respectively. The volumes of water needed to wash biodiesel from rapeseed oil using 0.8 wt% KOH and 8 wt% CaO were 15 mL and 3 mL.

Keywords : transesterification, Al₂O₃-supported CaO, 12:1 molar ratio, 8 wt% CaO and 2 wt% water, pH ranges, volumes, water, wash

1. 서론

지구 온난화로 초래되는 각종 환경재해를 극복하기 위해 독성이 없고, 생분해가 일어나고, 생분해가 일어나고, 재생이 가능한 대용연료인 바이오디젤(지방산 메틸에스테르)에 관심이 집중되고 있다[1].

바이오디젤은 동물 또는 식물 지방, 그리고 폐지방을 염기, 산 및 효소의 촉매를 사용한 전이에스테르화반응에 의해 생산된다. 촉매는 지

방의 바이오디젤로 전환을 결정하는 주요 조업 인자이다. 염기촉매는 사용법에 따라 액상과 고체 촉매로 나뉜다. KOH, NaOH, K(or Na)OCH₃는 메탄올에 용해되어 액상촉매로 사용된다. 이런 알칼리 금속 촉매는 활성부위가 메탄올에 의해 쉽게 부식되고, 촉매수명도 짧은 결점을 보인다. 전형적인 알칼리 금속 촉매인 KOH는 전이에스테르화 속도를 촉진시키지만, 칼륨 이온의 일부가 바이오디젤에 용해되어 생성물의 분리를 어렵게 한다. 장기간 사용 시 반응기를 부식시키기도 한다. 생성물의 분리를 용이하게 하고 연료성능을 향상시키기 위해 바

[†]주저자 (E-mail : yjhyun@jeju.ac.kr)

이오디젤에 용해된 알칼리 금속 이온을 제거해야 한다. 그 과정에서 알칼리 금속 이온은 세척을 통해 알칼리 폐수로 배출되기에 별도의 폐수처리 공정이 요구된다[2]. 이런 문제점들이 바이오디젤의 생산비용을 높게 한다. 따라서 이들을 해결하기 위해 부식성이 없는 고체 알칼리 금속 촉매가 바이오디젤 생산에 적용되고 있다. 고체 촉매로는 고가의 소듐·포타슘 메톡시드 및 알칼리 토금속 히드록시드·옥사이드·메톡시드가 있다. 그 외에 알루미늄나 또는 지올라이트에 지지된 알칼리 토금속 산화물과 알칼리 금속 화합물이 있다[3,4]. 알칼리 토금속 촉매는 바이오디젤에 녹지 않아 촉매활성을 유지하며, 반응기를 부식시키지 않는다. 세척공정 없이도 바이오디젤과 글리세린의 분리가 용이한 친환경 촉매이다. 한편 세 상간에 확산저항이 나타나서 전이에스테르화 속도가 더딘 결점은 있다. 알칼리 토금속 촉매로서 $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 는 독성이 없고, 염기도가 높으나, 활성부위가 생성물 흐름으로 이탈되는 결점을 보인다[5]. CaO 는 활성부위 일부가 반응 중간물로 이탈되어도 강한 염기성에 의한 활성도를 유지한다. 메탄올 용해도가 낮아 촉매수명이 길어서 반응조건이 양호하다[7]. Zabeti 등은 담체에 지지된 CaO 는 활성부위의 이탈을 현저히 감소시켜 촉매성능을 향상시킨다고 제시하였다[8]. MgO 촉매는 메탄올에 잘 용해하여 공유결합을 형성하기에 전이에스테르화 촉매로서는 부적절하다. $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 는 메탄올에 활성부위가 이탈되지 않아 높은 촉매활성을 보이거나 고가인 결점이 있다. Zhu는 CaO 촉매를 사용하여 자트로파유를 전이에스테르화시켜 93%의 전환율을 보였다[9].

본 연구에서는 Al_2O_3 에 지지된 CaO 촉매를 사용하여 65°C에서 촉매함량, 메탄올과 오일의 몰비, 첨가 수분 양의 변화에 따라 유체유를 전이에스테르화 시켰다. 또한 알칼리 금속 촉매와 혼합촉매를 사용하여 대두유와 혼합지방의 전이에스테르화도 수행하였다. 아울러 메탄올을 증발시켜 글리세린에서 상 분리된 바이오디젤을 증류수로 희석시키면서 pH 변화로부터 세척 수량을 측정하였다. 따라서 세척수량이 최소이고 최대 전환율을 보이는 환경 친화적 조업조건을 결정하는 것이 연구의 목적이다.

2. 실험방법

칼슘아세테이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(Daejung Chemical & Metal Co., LTD, Korea) 40 g을 40 g의 알루미늄 이소 프로포사이드 $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}\}$ (Samchun Pure Chemical Co LTD, Korea)와 50 mL 물에 섞어 25°C에서 4h 동안 반응시켜 혼합 산화물 젤을 만든 후 100°C에서 18h 동안 증발시켰다. 700°C에서 5h 동안 소성시켜 촉매를 제조하였다. 펠렛 형태로 성형한 후 분말화 시켜 일정크기의 입자를 촉매로 사용하였다. Al_2O_3 에 지지된 CaO 촉매를 사용하여 65°C에서 유체유를 전이에스테르화시켰다. 메탄올을 증발시킨 후 헥산(Oriental Chemical Industries, Korea)과 클로로포름(Oriental Chemical Industries, Korea) 혼합용매(체적비 2:1)를 사용하여 생성물 중의 글리세린을 추출하였다. 글리세린의 이론 생성량에 대한 추출량의 비로 총괄전환율을 추산하였다. 환경 친화적 조업조건을 도출하기 위해 0.8 wt% KOH, 1 wt% NaOH, 혼합촉매[40 vol% KOH(0.8 wt%) + 60 vol% tetra methyl ammonium hydroxide : 25% solution in methanol, Acros organics Co., N. J., U.S.A)]와 CaO 촉매를 사용하여 65°C에서 식물유와 혼합지방으로부터 전환된 바이오디젤 5 mL를 채취하였다. 채취된 바이오디젤에 증류수를 첨가하여 교반시키면서 pH를 측정하였고, pH가 7.0이 될 때까지 소요 세척 수량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분함량이 총괄전환율에 미치는 영향

메탄올에 첨가된 소량의 수분이 CaO 촉매표면에 흡착되어 생성된 OH^- 와 H^+ 이온이 메탄올과 반응하여 칼슘 옥사이드 수소이온(CaO-H^+)이 형성된다. 이 이온이 CaO 와 메탄올의 반응으로 생성된 메톡시드 칼슘 산화물이 트리글리세리드의 탄소 원자 공격하여 생긴 중간체와 반응하면서 전이에스테르화가 진행된다. 수분 첨가량이 많으면, 흡착이 역방향으로 진행되어 칼슘 옥사이드 수소이온의 세기가 약해진다. 그리고 바이오디젤의 가수분해로 나타난 지방산이 CaO 와 반응하기에 촉매가 불활성화 되기

시작하여 전이에스테르화 속도가 일정해진다 [9]. 수분흡착은 가역적이어서, 수분 량이 칼슘 옥사이드 수소이온의 생성속도를 지배하기에 적절한 수분첨가가 요구된다. 수분첨가의 연구 사례로서 Liu 등은 65°C와 몰비 10:1에서 5 wt% CaO 촉매로 3시간 동안 전이에스테르화 시켜 91%의 전화율을 얻을 때 수분량이 2 wt%로 제시하였다. 수분을 첨가하지 않으면 80%의 전화율을 얻었다[9]. 본 연구에서는 65°C, 10:1 몰비에서 알루미늄에 지지된 5 wt% CaO 촉매로 유채유를 2h 동안 전이에스테르화 시켰고, 수분 함량이 총괄전화율에 미치는 영향을 Fig. 1에 도시하였다.

수분함량이 증가하면, 수분의 비가역 흡착에 의해 CaO 촉매표면에 생성된 OH⁻와 H⁺이온 중 OH⁻이온이 메탄올과 반응한다. 이 반응으로 생성된 칼슘 옥사이드 수소이온이 중간체의 전자이동을 촉진시켜 총괄전화율이 증가하였다. 반응시간이 1.5h에 이르면 수분함량이 2 wt% 일때 전이에스테르화 반응이 평형에 도달하였고, 총괄전화율이 92%를 보였다. 그 이상의 수분함량에서는 수분흡착이 평형에 도달하여 총괄전화율이 일정하였다. 수분을 첨가하지 않으면 촉매표면의 OH⁻와 H⁺ 하전량 감소로 총괄전화율은 76%를 보였다. 따라서 최적 수분 함량은 2wt%로 나타났다.

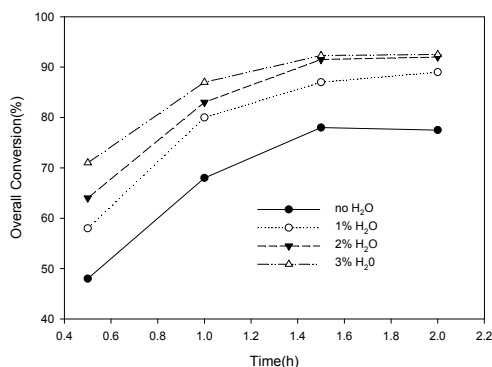


Fig. 1. Effects of water amounts on overall conversion.

3.2. 메탄올과 오일의 몰비가 총괄전화율에 미치는 영향

메탄올과 오일의 몰비는 전이에스테르화에 영향을 미치는 주요 조업인자로서 촉매의 구조

와 형태에 의존한다. 메탄올에 용해되는 알칼리 금속 촉매를 사용하면 65°C에서 최적 몰비는 6-8:1이다. 그러나 메탄올에 녹지 않는 알칼리 토금속 촉매를 사용하면 전이에스테르화 속도가 매우 느리다. 따라서 전이에스테르화 속도를 촉진시키려면 몰비를 높여서 비가역 조건을 유지해야 한다. 메탄올의 몰수가 커지면, 비가역성이 유지되어 촉매표면의 메톡시드 이온(CH₃O⁻)이 탈착된다. 탈착된 메톡시드 이온이 부위에 흡착된 트리글리세리드의 카보닐 탄소 원자를 공격하여 음이온 하전 중간체가 생성된다. 이 중간체가 칼슘 옥사이드 수소이온 및 메탄올과 각각 반응하여 양·음이온 하전 중간체가 생성된다. 최종적으로 양·음이온 하전 중간체의 전자이동으로 바이오디젤과 글리세린이 생성된다.

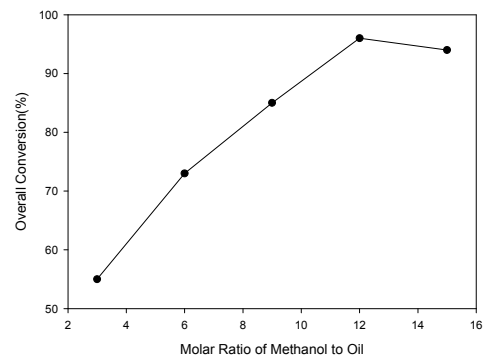


Fig. 2. Effects of molar ratio of methanol to oil on overall conversion.

몰비의 연구사례로서 Liu는 CaO 촉매를 사용하여 65°C에서 2 wt% 수분 첨가 시 대두유를 2h 동안 전이에스테르화 시켜 97%의 전화율을 얻을 때 최적 몰비를 12:1로 제시하였다 [9]. Piao 등은 65°C에서 4.0 wt% Ca(OCH₃)₂를 이용한 대두유를 3h 동안 전이에스테르화 시켜 98%의 전화율을 얻을 때 최적 몰비는 24:1로 제시하였다[10]. 메탄올과 오일의 몰비를 너무 높이면 흡착이 역방향으로 진행된다. 뿐만 아니라 메탄올에 의해 바이오디젤이 글리세린에 혼합된다. 점성이 높은 혼합물이 트리글리세리드의 촉매의 활성부위로 접근을 방해하여 전이에스테르화 속도가 감소한다. 따라서 최적 몰비의 추산이 요구된다. 본 연구에서는 2 wt%

수분(오일 기준)을 첨가한 유체유를 Al_2O_3 에 지지된 8 wt% CaO를 첨가하여 65°C에서 몰비에 따라 2h 동안 전이에스테르화 시켰다. 몰비에 따른 총괄전화율을 Fig. 2에 도시하였다.

몰비가 12:1까지는 메톡시드 이온(CH_3O^-)이 트리글리세리드의 카보닐 탄소 원자를 활발히 공격하는 비가역 전이에스테르화 반응이 진행되어 총괄전화율이 증가하였다. 그 이상으로 몰비가 증가하면, 바이오디젤과 글리세린의 혼합물이 트리글리세리드의 활성부위로 확산을 저지하기에 총괄전화율이 감소하였다. 따라서 최적 몰비는 12:1로 나타났다.

3.3. CaO촉매 함량이 총괄전화율에 미치는 영향

알칼리 금속 촉매는 메탄올에 잘 녹지만 반복 조업 시 활성도가 감소하여 촉매수명이 짧다. 그러나 알칼리 토금속 촉매는 메탄올에 일부 용해되어 반복 조업시도 드러나는 활성 부위의 수가 많아 전이에스테르화에 적절하다 [11]. 알칼리 토금속 촉매로는 CaO, MgO, $Ba(OH)_2$, $Ca(CH_3O)_2$, $Ca(CO_3)_2$ 등이 있다 [12]. CaO는 반복사용해도 강한 염기성 부위를 갖고 있어 높은 활성을 보인다. 촉매표면의 염기성 부위로 수분과 메탄올의 물질이동과 흡착이 총괄반응을 지배하는 율속 단계이다 [13]. 본 연구에서는 65, 12:1 몰비 및 2 wt% 수분 첨가 시 Al_2O_3 에 지지된 CaO 함량변화에 따라 유체유, 대두유와 혼합지방을 2시간 동안 전이에스테르화 시켜 촉매 함량변화가 총괄전화율에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다.

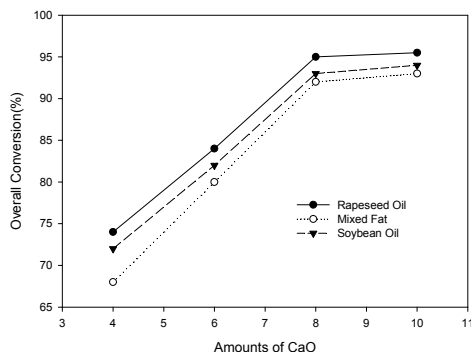


Fig. 3. Effects of amounts of CaO on overall conversion.

반응물의 교반으로 수분과 메탄올의 물질이동의 율속 단계가 해소된다. 반응 진행에 따라서 흡착된 메탄올의 농도감소와 촉매함량의 증가로 활성부위 수가 많아지고, 트리글리세리드의 이 부위로 물질이동이 용이하여 총괄전화율이 증가하였다. 8 wt% CaO일때 유체유와 대두유의 총괄전화율은 각각 96%, 95%를 보였고, 혼합지방의 총괄전화율은 점성이 높은 트리글리세리드의 기공내부로 확산저항에 기인하여 91%를 보였다. 촉매 함량이 8 wt% 이상이면 수분과 메탄올 흡착이 평형에 이르러 수소와 메톡시드 이온 농도가 일정하기에 총괄전화율은 일정하였다.

3.4. 촉매종류 및 함량이 바이오디젤의 pH에 미치는 영향

KOH촉매는 전이에스테르화 종료 시 바이오디젤에 48%, 글리세린에 52% 용해되며, 이 금속 촉매는 동절기에 들어서면 비누화 반응을 진행시켜 바이오디젤의 물성을 악화시킨다. 따라서 이런 문제들은 금속촉매의 회수, 바이오디젤의 세척, 고체촉매의 제조 등에 의해 해결되고 있다 [14,15]. 본 연구에서는 약산촉매와 고체촉매가 바이오디젤에 용해되는 정도를 추산하기 위해 알루미늄에 Al_2O_3 에 지지된 CaO 촉매, 0.8 wt% KOH, 1 wt% NaOH, 혼합촉매를 사용하여 제조된 바이오디젤의 pH를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다.

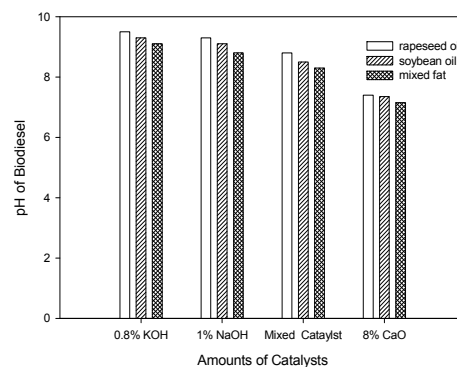


Fig. 4. Effects of types of catalysts on the pH of biodiesel.

KOH, NaOH 등 액상 알칼리 금속 촉매는 전이에스테르화 종료 시 바이오디젤로 물질전달

이 용이하여 pH가 9.2-9.5로 높았다. CaO 촉매는 Ca²⁺ 이온이 Al₂O₃ 기공 흡착으로 바이오디젤로 유리되지 않아서 pH가 7.3-7.5로 낮았다. 혼합촉매는 0.8 wt% KOH 사용량의 감소로 0.8 wt% KOH와 1 wt% NaOH 촉매보다 낮은 pH를 보였다. 그리고 유채유는 접도가 대두유나 혼합지방 보다 낮아서 금속이온의 물질이동이 용이하여 pH가 가장 높았고, 혼합지방의 pH는 가장 낮았다. 따라서 바이오디젤의 pH를 고려하면 Al₂O₃에 지지된 CaO 촉매가 적절한 것으로 나타났다.

3.5. 촉매종류 및 함량이 바이오디젤 세척 수량에 미치는 영향

바이오디젤에 용해된 금속촉매를 제거하기 위해 세척공정이 적용되고 있다. 세척과정에서 알칼리 폐수가 방출되어 이의 처리 비용이 바이오디젤 생산 단가를 높인다. 따라서 이를 낮추기 위해 세척수량을 최소화 하는 촉매 개발이 요구되고 있다[16,17]. 본 연구에서는 0.8 wt% KOH, 1 wt% NaOH, 혼합촉매와 Al₂O₃에 지지된 8 wt% CaO 촉매를 사용하여 유채유로부터 생산된 바이오디젤에 용해된 금속촉매를 제거하기 위해 채취된 바이오디젤 5 mL에 pH 7.0이 될 때 까지 첨가된 세척수량을 측정하였다. 촉매 종류와 함량에 따른 세척수량의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 0.8 wt%

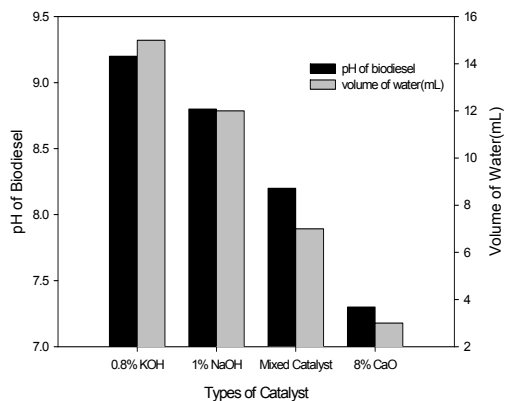


Fig. 5. Effects of types of catalysts on the pH of biodiesel and volumes of washing water.

KOH 액체촉매를 사용하면 pH가 9.3인 바이오

디젤을 세척하는 데 소요수량은 K 이온의 일부가 바이오디젤에 용해되어 15 mL를 보였다. 혼합촉매를 사용하면 K 이온 함량이 감소하여 pH가 8.2인 바이오디젤을 세척하는 데 소요수량은 7.4 mL를 보였다. 8 wt% CaO 촉매사용시 소요수량은 칼슘이온이 알루미늄에 지지되어 바이오디젤로 해리되지 않아서 2.7 mL로 가장 낮았다.

따라서 세척 수량을 고려하면 칼슘이온이 바이오디젤에 해리되지 않는 Al₂O₃에 지지된 8 wt% CaO 촉매가 적합한 것으로 나타났다.

4. 결론

65°C에서 Al₂O₃에 지지된 0.8 wt% CaO 촉매, 0.8 wt% KOH, 1 wt% NaOH 및 혼합촉매를 사용하여 식물유 및 혼합지방을 몰비와 수분 첨가량 변화에 따라 전이에스테르화 시켰고, 생성된 바이오디젤의 pH변화에 따른 세척 수량을 측정한 결과는 다음과 같이 제시되었다.

1. 수분 함량이 2 wt%이고, 몰비가 12:1, CaO 함량이 8 wt%인 최적조업 조건에서 대두유의 총괄전화율은 96%를 나타내었다.
2. 8 wt% CaO촉매를 사용하여 식물유 및 혼합지방을 전이에스테르화 시켜 전환된 바이오디젤의 pH는 7.3-7.5를 보여 칼슘이온이 바이오디젤에 거의 용해되지 않았다.
3. 유채유로부터 생산된 바이오디젤을 세척하는 데 소요 세척 수량은 0.8 wt% KOH 촉매 사용 시 15 mL, 8 wt% CaO촉매 사용 시 3mL를 보여 세척 수량이 최소화 되는 환경 친화적 조업 조건을 나타내는 촉매는 8 wt% CaO로 판단되었다.

참고문헌

1. J. Zhang, S. Chen and Y. Yan, Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst, *Fuel*, **89**, 2939 (2010).
2. A. Alba-Rubio, J. Meride-Robbles and R. Moreno-Tosto, Heterogenous transesterification process by using CaO supported on

- zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today*, **149**, 285 (2010).
3. Xie W. L., Peng H. and Chen L. G., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A*, **300**, 67 (2006).
 4. Suppes G. J., Dasari M. A. and Daskoul E. J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A*, **257**, 213 (2004).
 5. Z. Yang, and W. Xie, Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metal, *Fuel Processing Technology*, **88**, 631 (2007).
 6. M. Zabeti, W. Daud and M. K. Aroua, Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology, *Applied Catalysis A, General*, **366**, 154 (2009).
 7. Zabeti H. and Aroua M. K., Activity of solid catalysts for biodiesel production : A review, *Fuel Processing Technology*, **90**, 770 (2009).
 8. M. Zabeti, W. M. Daud and M. K. Aroua, Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide : An optimization study, *Fuel Processing Technology*, **91**, 243 (2010).
 9. X. Liu, H. He and X. Piao, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalysts, *Fuel*, **87**, 216 (2008).
 10. X. Liu, Y. Wang, and S. Zhu, Calcium methoxide as a solid catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel*, **87**, 1076 (2008).
 11. Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogenous catalysts, *Bioresour. Technol.*, **70**, 248 (1999).
 12. S. Gryglewicz, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogenous catalysis, *Bioresources Technology*, **70**, 249 (1999).
 13. V. Veljkovic, Z. Todorovic and T. Skala, Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel*, **88**, 1554 (2009).
 14. Granados M. L., Martin A. D. and Cabelo G. F., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B*, **73**, 327 (2007)
 15. Z. Helwani, J. Kim and J. Fernando, Solid heterogenous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol : A review, *Appl. Catal. A*, **363**, 1 (2009).
 16. M. Kouzu, M. Tajika and J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, **87**, 2798 (2008).
 17. H. Hattori, Heterogenous basic catalysis, *Chem. Rev.* **95**, 537 (1995).