

## 불균질계 촉매를 이용한 식용유의 바이오디젤로의 에스테르화 반응

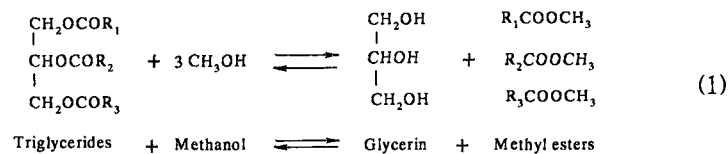
김학주, 김민주, 이진석\*, 이관영  
고려대학교 화공생명공학과, 한국에너지기술연구원 바이오매스연구팀\*

### Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts

Hak-Ju Kim, Min-Ju Kim, Jin-Suk Lee\*, Kwan-Young Lee  
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University  
Biomass Research Team, Korea Institute of Energy Research\*

#### 1. 서론

화석 연료의 사용에 따른 이산화탄소 배출로 인한 지구 온난화와 환경오염의 문제로 청정 에너지로서 바이오 에너지의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 식물성 또는 동물성 기름은 에스테르의 고분자로서 발열량이 디젤유의 90%에 달하나 실온에서 점성이 너무 높아 내연 기관용 연료로서 직접 사용이 곤란하다는 문제점이 있다. 이 동·식물성 기름을 촉매(산 또는 염기)하에서 알코올과 반응시키면 식(1)과 같이 경유와 비슷한 물성을 가진 에스테르화 기름이 얻어지며 이를 바이오 디젤유라 한다. 바이오 디젤유를 연료로 사용할 경우 환경오염 물질인 황산화물, 미세 분진 등의 배출이 경유에 비해 적으며 재생 특성을 갖는 바이오매스로부터 생산되므로 에너지 자원의 고갈 문제를 해결할 방법 중 하나로 주목받고 있다. 또한 독성이 적고 생분해도가 높다는 장점이 있어 일부 선진국에서는 그 사용을 법제화하는 경우도 있다.



현재까지 상용화된 바이오디젤유 생산 공정에는 균질계 촉매가 사용되어져 왔다. 특히, 수산화칼륨(KOH)이나 수산화나트륨(NaOH) 등의 염기 촉매가 산 촉매에 비해 에스테르화 반응 속도가 커 많이 사용되고 있다. 하지만 원료 물질 중에 폐식용유와 같이 유리 지방산의 함량이 높은 경우에는 염의 형성 문제가 없는 산 촉매가 염기 촉매 보다 효과적인 것으로 알려져 있다[1].

바이오디젤유의 생산 단가를 낮추기 위해서 대부분의 경우 식물성 폐식용유와 가장 값이 싼 메탄올을 원료로 사용하고 있으나 아직까지 생산 단가가 너무 높아 경유에 대한 가격 경

쟁력이 떨어진다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 기존의 균질계 촉매를 불균질계 촉매 반응 시스템으로 대체하여 촉매를 생성물로부터 분리, 회수 및 재사용을 가능케 함으로써 바이오디젤유의 생산 단가를 낮출 수 있는 방안을 모색하였다. 기존의 균질계 공정에서는 많은 양의 물을 사용하여 생성물을 세정하는 방법으로 생성물로부터 촉매를 분리하였다. 이런 방법은 다량의 폐수가 발생한다는 측면에서 환경친화적이지 못하며 촉매를 재사용할 수 없다는 경제적 단점이 있다. 따라서 기존의 균질계 촉매와 대등한 활성을 갖는 불균질계 촉매를 개발하게 된다면 기존의 균질계 촉매 공정이 가지고 있는 환경, 경제적 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

초강염기 촉매인  $Cs_xO/V-Al_2O_3$ ,  $Na/NaOH/V-Al_2O_3$ 은 Hoelderich 등[2]에 의해 methyl benzoate와 dimethyl terephthalate의 transesterification에 촉매로 사용되어 높은 전환율을 보인바 있다. 따라서 이와 유사한 반응인 본 연구에 이를 적용해 보았으며, 촉매의 활성 비교를 위하여 상용화되어 있는 산화마그네슘(MgO) 촉매를 사용하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 제조

초강염기 촉매인  $Cs_xO/V-Al_2O_3$ ,  $Na/NaOH/V-Al_2O_3$ 을 Fig. 1에 나타낸 장치를 이용하여 Hoelderich 방법에 의해  $N_2$  분위기에서 제조하였다. 담체로 사용되는  $V-Al_2O_3$ 은  $550^\circ C$ 에서 12시간 동안 교반하여 전처리를 하였다.  $Na/NaOH/V-Al_2O_3$  촉매 제조의 경우 수산화나트륨의 녹는점( $320^\circ C$ )까지 온도를 낮추어 수산화나트륨을 첨가하여 (8~10 wt%) 2시간 교반한 후 그 온도에서 나트륨을 첨가하여 (4~10 wt%) 1시간 교반한 후 상온으로 냉각시켰다.

$Cs_xO/V-Al_2O_3$  촉매의 경우도 위와 같은 방법으로 제조하였으며 제조 후 전구체의 아세트이트를 제거하기 위해  $750^\circ C$  진공상태에서 12시간 소성하였다. 제조 촉매의 물성은 Table 1에 나타내었다.

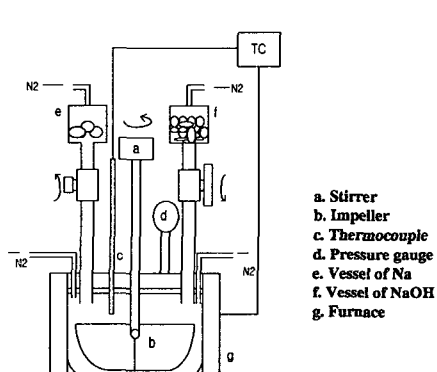


Fig. 1. Catalyst preparation apparatus.

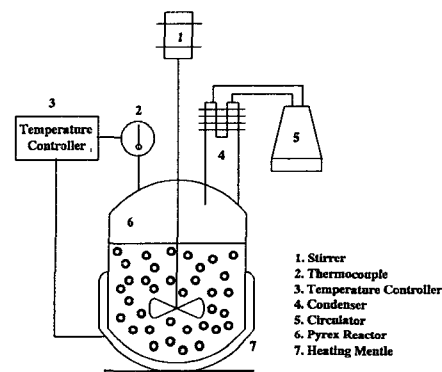


Fig. 2. Batch transesterification reactor.

Table 1. Physical properties of the prepared catalysts.

Catalysts	BET Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]	Pore Diameter [Å]
v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	194.7	0.249	41.4
Cs <sub>x</sub> O/v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.2	0.193	62.1
Na/NaOH/v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.9	0.086	61.1

## 2.2 에스테르화 반응 및 분석 방법

메탄올 12.2ml(0.3mol), 대두유 54.4ml(0.058mol)를 Fig. 2와 같은 교반기와 메탄올의 휘발에 따른 응축을 위한 환류기가 장착된 4구 플라스크에서 12시간 동안 교반시켰다. 이 때 반응물들과 촉매의 혼합 및 접촉을 증대시키기 위해 cosolvent로써 헥산을 10ml 첨가하였다. 반응 후 미반응한 메탄올과 cosolvent로 사용한 헥산을 증류 장치를 이용하여 제거한 후 생성된 바이오디젤 0.5ml를 헥산 10ml에 용해시켜 구성 성분과 농도를 FID 검출기가 장착된 GC(㈜도남 인스트루먼트 6200)를 이용하여 분석하였다. 분석물의 분리를 위하여 HP INNOWax 캐필러리 칼럼(30m×0.53mm×1μm)을 사용하였다.

반응 생성물은 식물성 기름의 주요 성분인 트리글리세라이드 한 분자로부터 생성된 세 개의 fatty acid methyl ester로써 전환율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{\text{moles of biodiesel}}{\text{moles of oil} \times 3} \times 100$$

## 2.3 결과 및 고찰

불균질계 촉매를 사용하는 경우 에스테르화 반응의 가장 커다란 문제점은 반응물과 촉매의 접촉이 제한받는다라는 것이다. 에스테르화 반응은 기름과 메탄올의 계면에서 이루어지기 때문에 접촉이 잘 이루어지지 않으면 매우 낮은 전환율을 보이게 된다. 균질계 촉매의 경우는 촉매가 대두유와 메탄올을 하나의 상으로 혼합시켜 주는 역할을 하여, 반응물과 촉매의 접촉을 원활하게 하는 작용을 하나, 불균질계 촉매는 고체상으로써 이 같은 역할을 해 줄 수 없다. 따라서 불균질계 촉매 반응 시스템의 경우, 반응물과 촉매의 접촉을 증대시키기 위하여 cosolvent의 사용이 필수적이라 하겠다. Cosolvent를 사용하지 않았을 경우 전환율은 1%내외였으나 cosolvent를 사용한 경우 전환율이 10~70%까지 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 3에 반응 온도에 따른 여러 가지 불균질계 촉매의 활성을 나타내었다. MgO, Cs<sub>x</sub>O/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였다. 반면에 Na/NaOH/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 비교적 낮은 온도에서 최고 활성을 보이다 오히려 고온에서는 활성이 떨어지는 경향을 나타내었다. Na/NaOH/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 60°C라는 낮은 온도에서 높은 활성을 보임으로써, 균질계 촉매

를 대체할 수 있는 촉매로서의 가능성이 높음을 확인할 수 있었다. 더 나아가서 촉매 제조법, 반응 최적화 등을 통해 균질계 촉매를 대체할 시스템 구축이 가능할 것으로 기대된다.

Fig. 4에는 온도 변화에 따른 반응 생성물의 선택성을 나타내었다. 실험 결과에서 보이는 바와 같이, 촉매에 관계없이 주요 생성물의 선택도는 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 반응물이 갖는 트리글리세라이드의 구성 성분이 에스테르화 반응에 의해 각각의 fatty acid methyl ester로 전환되어져 다른 부반응이 거의 진행되지 않았음을 보여주는 것이었다. 대두유의 경우에는 linoleic acid 성분이 가장 많이 함유되어 있다고 알려져 있으며[3-5], 본 실험 결과도 이와 일치하는 경향성을 나타내었다.

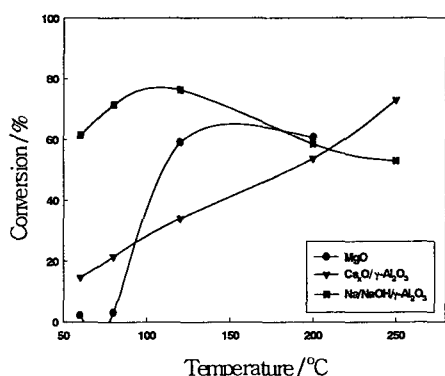


Fig. 3. Conversion with respect to reaction temperature.

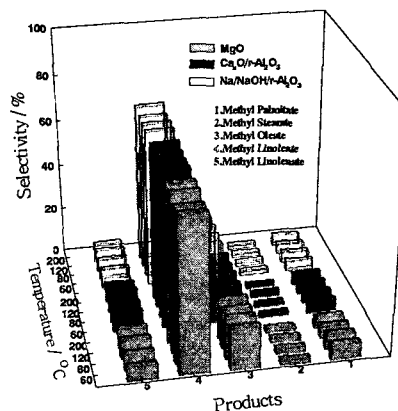


Fig. 4. Products selectivities with respect to reaction temperature.

#### 참고문헌

1. Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts, T.L.: *JAACS*, **61**, 1638 (1984).
2. Gorzawski, H. and Hoelderich W.F. : *Applied Catalysis A : General*, **179**, 131 (1999).
3. Gustone, F.D. : "Fatty Acid and Lipid Chemistry" Chapman & Hall, UK, (1996).
4. Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fedalga, E., Framco, M.J. and Navarro, A. : *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515 (2000).
5. Gryglewicz, S. : *Bioresource Technology*, **70**, 249 (1999).

#### 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(과제번호 A-B-2)의 일환으로 수행되었으며 산업 폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비 지원에 감사드립니다.