

총 설

바이오디젤 생산용 고체 촉매의 개발 동향 및 과제

이진석 · 박순철[†]

한국에너지기술연구원 바이오에너지연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 8월 1일 접수, 2009년 11월 25일 채택)

Recent Developments and Challenging issues of Solid Catalysts for Biodiesel Production

Jin-Suk Lee and Soon-Chul Park[†]

Bio-energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 1 August 2009; accepted 25 November 2009)

요 약

다양한 원료유로부터 바이오디젤을 효율적으로 생산할 수 있는 고체촉매 개발을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 다양한 고체촉매 중 금속산화물계 촉매와 이온교환수지 촉매가 특히 유망한 것으로 평가되고 있다. 금속 산화물계 촉매의 경우 고체 촉매의 활성을 높이기 위해 반응 활성이 높은 촉매성분과 지지체의 탐색 및 촉매 성분을 지지체에 안정적으로 담지할 수 있는 기술이 주로 연구되고 있다. 특히 금속 산화물 촉매는 열적 안정성이 우수하여 고온이 요구되는 폐유지의 전이에스테르화-에스테르화 동시 반응 시스템에서 활용성이 높을 것으로 평가된다. 이온교환수지 촉매는 반응 온도가 제한되므로 유리지방산의 에스테르화 반응 연구에 주로 적용되고 있다. 두 가지 고체촉매 모두 상용화 공정에 적용을 위해서는 보다 많은 연구가 진행되어야 한다. 특히 고체 촉매의 재사용에 따른 활성 저하 문제 해결이 주 과제가 될 것으로 보인다.

Abstract – Intensive works have been carried out to develop more efficient solid catalysts for biodiesel production from various feedstocks including refined oils and waste fats. Among many catalysts, metal oxides and ion exchange resins are the most intensively studied ones. With regard to metal oxide catalysts, major research activities have focused on the identification of the active compounds and their immobilizing methods on the supports. As metal oxide catalysts have strong thermal stability, they may be used in simultaneous transesterification and esterification of waste fats. However, ion exchange resin catalysts were mainly applied in the esterification of the free fatty acids in waste fats because of their lower thermal stability. For both solid catalysts, further works are needed to make them to be used in commercial process. Especially fast deactivation of the solid catalyst would be the most challenging problem.

Key words: Solid Catalysts, Transesterification, Esterification, Activity, Stability

1. 서 론

최근 기후변화와 석유자원 고갈에 대한 우려가 증가함에 따라 수송용 바이오연료의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 동, 식물성 기름으로부터 만들어지는 바이오디젤은 공해물질의 배출과 대기중 이산화탄소의 순 증가 효과가 낮아 지구의 대기환경 보전에 대한 기여효과가 높아 국내에서도 차량연료로 사용되고 있다.

현재 바이오디젤은 유지와 메탄올을 염기촉매를 넣고 전이에스테르화 반응하여 생산되고 있으며 KOH, NaOH 등을 메탄올에 용해하여 액상 촉매로 반응에 사용한다. 이러한 액상 촉매는 반응 효율이 높다는 장점은 있으나 반응 후 바이오디젤과 글리세린에 포함되

어 규격에 맞는 바이오디젤을 제조하기 위해서는 복잡한 정제 과정이 요구되며 글리세린의 경우에도 순도가 낮아 고부가 원료로 활용하기 어려운 문제가 있다[1]. 염기촉매의 적용이 어려운 산가가 높은 폐유지의 경우 황산 등의 산 촉매를 사용하는 에스테르화 반응을 통해 유리지방산을 먼저 바이오디젤로 전환하고 다시 염기촉매를 사용하여 잔여 유지를 바이오디젤로 전환하는 기술이 사용되고 있다. 이 경우에도 반응 후 발생하는 액상 촉매의 사용에 따른 폐수의 처리가 문제가 된다[2].

액상 촉매 사용에 따른 문제를 해결하기 위해 환경 친화성이 높은 고체 촉매 적용 바이오디젤 생산 공정 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-5]. 고체 촉매를 사용한다면 후처리 공정의 단순화가 가능하며 글리세린의 순도가 약 98%로 매우 높아 고부가 물질 생산 원료로 직접 활용 가능하다는 장점이 있다. 실제 고체촉매를 적용할 경우 기존 액상 촉매 적용 바이오디젤 생산 공정에 비

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bmscpark@kier.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

해 바이오디젤 생산 단가를 4~20% 가량 낮출 수 있다는 연구 결과도 발표된 바 있다[4]. 최근 프랑스의 Axen Technology는 세계 최초로 고체촉매를 이용한 바이오디젤 생산 공정을 상용화한 바 있다[1]. Axen 공정에서 사용된 고체 촉매는 유리지방산 함량이 0.5% 이하의 대단히 정제된 식물성 원료유만을 사용할 수 있다는 단점을 갖고 있다[6]. 현재 정제된 식물성 원료유뿐만 아니라 유리지방산 함량이 높은 폐유에도 적용 가능한 보다 효율적인 고체 촉매를 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 논문에서는 이러한 고체 촉매 개발 연구현황에 대해 요약하고 향후 기술적으로 극복해야 할 과제에 대해 제시하고자 한다.

2. 고체 촉매 개발 연구 현황

바이오디젤 생산에 사용되는 고체 촉매의 반응 효율성은 촉매의 활성 세기, 촉매 표면의 활성 site 수 그리고 촉매의 안정성(수명) 등에 의해 결정된다. 따라서 보다 성능이 우수한 고체 촉매를 개발하기 위해서는 앞에 제시한 기준을 모두 충족하는 촉매를 제조하는 기술의 개발이 중요하며 이를 위해 많은 연구가 수행되고 있다[7].

2-1. 반응 활성이 높은 촉매의 탐색 연구 현황

2-1-1. 전이에스테르화 반응용 고체 촉매 개발 동향

현재 바이오디젤 생산에 사용되는 대부분의 원료는 유리지방산 함량이 매우 낮은 식물성 기름이므로 이들을 효율적으로 전환할 수 있는 고체 염기촉매 개발에 대한 연구가 가장 먼저 시작되었다. 이러한 목적으로 가장 많이 연구되고 있는 촉매는 강 염기성의 금속 산화물 촉매이다. 이러한 무기계 고체 촉매에는 CaO, MgO, ZnO 등이 있으며 이들중 염기 활성이 가장 높은 CaO가 가장 많이 연구되었다[7-12]. CaO는 다른 고체 촉매에 비해 반응 활성이 높고 가격이 저렴하다는 장점은 있으나 기존 액상 촉매에 비해 반응 활성이 낮고[14] methanol과 물 등 반응에 사용되거나 부산물로 생성되는 극성 용매에 용해되는 특성이 있어 연속 사용시 촉매의 안정성이 낮다는 문제점이 발견되었다[11,15]. CaO 촉매 활성을 높이기 위해 다양한 연구가 진행되었으며 이러한 연구중 일부 결과는 상당한 가능성을 보여주었다. 즉 Granados 등은 CaO를 고온(973°K)에서 소성하여 촉매 표면에 있는 비활성 물질인 카보네이트 및 OH⁻ 등을 제거함으로써 촉매 활성이 개선됨을 보고하였다[13]. CaO를 La₂O₃, Al₂O₃ 등의 금속 산화물에 담지할 경우 촉매 활성이 획기적으로 높아진다는 연구결과도 보고되었다[14-16]. 이러한 촉매의 활성 증가는 담체에 촉매 담지에 따른 반응 표면적과 표면에 담지된 촉매 활성 사이트 증가에 의한 것으로 보고되었으며[14] 이러한 증가 효과는 담체에 따라 달라지므로 적절한 담체의 선정이 고체 촉매 활성을 높이는데 중요하다.

현재 바이오디젤 생산에 사용되는 NaOH, KOH 등 액상의 강염기촉매를 담체 표면에 고정화하여 고체 촉매를 생산하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 김 등은 NaOH를 Al₂O₃와 반응하여 고체 염기촉매인 Na/NaOH/-Al₂O₃를 개발하였으며 동 촉매는 최적화 운전 조건에서 액상 촉매인 NaOH와 비슷한 바이오디젤 생산 반응 활성을 갖는 것으로 나타났다[17]. 하지만 촉매의 연속 사용시 leaching에 따른 촉매의 활성 저하가 일부 발견되었다. 액상 촉매의 담체 표면에 고정화에 따른 물성 변화에 대한 조사가 최근 이루어졌다. Veriziu 등은 KF, LiF, CsF 등의 불소화합물을 Al₂O₃에 담지한 고체

촉매를 제조한 후 물성 변화를 조사하였다[18]. 불소화합물은 Al₂O₃에 고정화시 염기 세기는 줄어들었으나 Al₂O₃의 산소가 보다 강한 염기성을 갖게 되는 것으로 나타났다. 이러한 연구결과는 반응 활성이 높은 촉매 물질을 찾는 것과 함께 고정화에 사용하는 담체와의 시너지 메커니즘의 규명에 대해 심도있는 연구를 수행하는 것이 고체 촉매의 반응 활성을 높이는데 중요하다는 사실을 보여준다. 촉매 활성물질을 고체 표면에 담지하여 만든 촉매도 역시 leaching 문제가 발생하여 장기간 연속 사용을 위해서는 이에 대한 보완 연구가 필요한 것으로 나타났다.

고분자 이온교환수지를 바이오디젤 생산 반응에 적용하는 연구도 일부 수행되었다[19-21]. 이러한 수지계 촉매의 장점은 활성물질이 인위적으로 담지된 것이 아니므로 앞에 언급한 무기계 촉매에 비해 leaching의 문제가 적다는 점이다. 양이온 교환 수지인 강산성 수지를 촉매로 사용한 경우 식물성 기름의 바이오디젤 전환율은 약 70% 내외로서 활성이 매우 낮아 실용성이 전혀 없는 것으로 나타났다[20]. Kitakawa 등은 이온교환수지 형태에 따른 바이오디젤 전환 촉매 활성을 조사하기 위해 강산성 수지촉매와 음이온교환 수지인 강염기성 수지를 각각 촉매로 사용하는 바이오디젤 전환 반응 연구를 수행하였다. 수지계 염기촉매는 산 촉매에 비해 바이오디젤 전환 반응 활성이 더 높았으며 이와 같은 음이온 교환수지 촉매에서의 높은 활성은 반응물인 메탄올이 유지보다 음이온교환수지인 염기성 촉매에 대해 더 높은 흡착 활성을 가졌기 때문으로 보고되었다[22]. 같은 음이온 교환수지에서 이온교환 수지의 가교도와 입자 크기가 촉매 활성에 미치는 영향이 두드러진 것으로 보고되었으며 공극율의 영향은 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 이러한 수지 촉매도 반복사용에 따른 촉매 활성 저하 문제가 발생하였으며 이러한 현상은 수지의 관능기인 -OH가 떨어졌기 때문이다. 따라서 촉매 활성 저하문제는 1N NaOH 용액과 접촉에 의해 수지 표면에 -OH⁻를 다시 재생함으로써 해결할 수 있었다[21].

고체 초강산(superacid) 촉매를 적용하여 식물성 기름을 바이오디젤로 전환하는 연구도 수행되었다[23]. 연구에 사용된 고체산 촉매는 Sulfated tin oxides, Sulfated zirconium oxides와 tungstated zirconia 등 3종이었으며 tungstated zirconia 촉매가 가장 높은 활성을 갖는 것으로 보고되었다. 동 촉매는 반응 온도 250 °C 이상에서 전환율 90% 이상을 나타냈으며 연속 공정에서 100시간 이상 촉매 활성이 유지되는 것으로 나타났다. Zirconia와 tin oxides에 대해 동일하게 sulfate 이온으로 처리하였을 때 sulfated zirconia 촉매가 sulfated tin에 비해 높은 활성을 가졌다. 따라서 동일한 촉매에 대해서도 사용된 지지체에 따라 반응 활성이 달라지므로 적합한 지지체의 선택이 중요하다는 사실을 다시 한번 보여준다. Heteropoly acids(HPAs) 계열의 고체 초강산 촉매를 활용한 바이오디젤 생산 연구도 일부 진행되고 있다[24,25]. Heteropoly acids는 반응 활성이 높은 Brønsted 산으로서 유연한 구조와 초강산 성질을 가져 다양한 균질계 또는 비균질계 화학반응에서 촉매로 사용되고 있다. HPAs가 촉매로서 우수한 물성을 갖지만 바이오디젤 생산 반응에 사용되는 메탄올과 같은 극성 용매에 용해되는 특성이 있어 고체 촉매로 사용할 수 없는 문제가 있다. 이러한 HPAs의 용해 문제를 해결하기 위해 HPAs의 수소 일부를 알칼리계 금속과 치환하거나[24] HPAs를 금속 산화물 지지체에 담지하는 방법으로 고체촉매를 제조하여 바이오디젤 생산 반응에 적용하는 기술이 최근 개발되었다[25]. HPAs 고체산 촉매의 활성은 Cs 치환 정도 및 소성 온도 등의 촉매 제조 조건에 따라 달

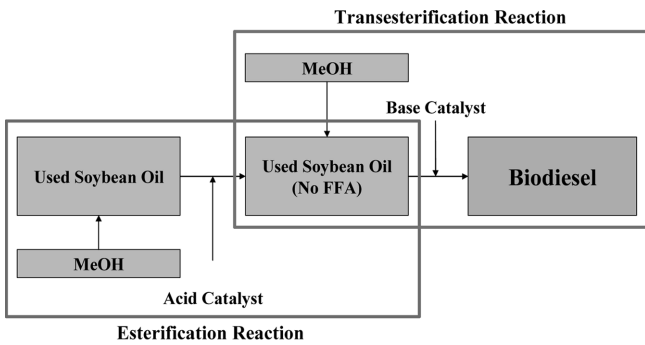


Fig. 1. Biodiesel production from waste fats.

라지는 것으로 보고되었다[24,25].

2-1-2. 에스테르화 반응용 고체 촉매 개발 동향

최근 바이오디젤 생산이 급격하게 늘어남에 따라 현재 바이오디젤 생산에 사용되는 식물성 기름은 식량시장에서의 수요 증가로 더 이상 확대가 어려운 실정이다. 따라서 식용으로 사용할 수 없는 폐유지 등의 원료를 활용하여 바이오디젤을 생산하려는 기술 개발이 이루어지고 있다. 이러한 폐유지들에는 다량의 유리지방산(free fatty acid, FFA)이 포함되어 있어 염기촉매의 직접 적용이 곤란하다. 따라서 산 촉매를 사용하여 유리지방산을 먼저 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤로 전환 후 잔여 유지를 앞에 기술한 염기촉매로 전환하는 것이 효율적이다(Fig. 1).

현재 유리지방산의 에스테르화 반응에는 황산을 촉매로 사용하지만 앞에 기술한 대로 액상 촉매는 폐수 발생 및 촉매의 재사용 어려움 등의 문제가 있어 유리지방산의 바이오디젤 전환 효율성이 높은 고체 산 촉매 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[26-29]. 유리지방산의 에스테르화 반응에서는 물이 부산물로 생성되며 물의 높은 반응성 때문에 고체 산촉매의 용해 또는 leaching 문제가 자주 발생하므로 물에 대한 촉매 활성 안정도가 높은 고체 산촉매의 개발이 중요하다.

고체 산촉매의 경우에도 금속산화물 지지체에 고체 산촉매를 담지하는 연구가 가장 많이 연구되고 있다[26,30-33]. 고체 산촉매 개발 연구에서 연구 초점은 고효율 촉매의 도출과 이 촉매를 담지하는 데 적합한 지지체를 찾는 데 맞추어져 있다. 실제 Park 등은 다양한 고체 촉매에 대해 에스테르화 반응 촉매 활성을 조사하였다[26]. 동 연구 결과에 따르면 촉매의 경우 SO_4^{2-} 가 WO_3 에 비해 높은 활성을 가졌으며 담지체는 zirconia가 가장 우수한 것으로 보고하였다. 결과적으로 SO_4^{2-}/ZrO_2 가 가장 높은 촉매 활성을 가졌지만 SO_4^{2-}/ZrO_2 는 촉매의 장기운전 안정성이 낮아 WO_3/ZrO_2 를 유리지방산의 에스테르화 반응에 가장 적합한 촉매로 결론지었다. WO_3/ZrO_2 는 촉매 안정성 시험에서 약 140시간 이상 촉매의 활성을 안정적으로 유지되었으며 저하된 촉매의 활성은 재소성에 의해 재생 가능한 것으로 보고되었다.

금속산화물 담지 촉매에서의 leaching에 의한 촉매 활성 저하 문제를 해결하기 위해 강산성 이온교환수지를 촉매로 활용하려는 시도도 활발하게 진행되고 있다[27,34-38]. 에스테르화 활성이 높은 촉매를 찾는 것과 촉매의 안정성을 높이는데 연구가 집중되고 있다. 연구 초기에는 상용 이온교환수지 제품들의 에스테르화 활성 비교를 통해 우수한 촉매를 찾으려는 시도가 주로 이루어졌으나 [27,34,38,39] 최근에는 이온교환수지의 개조를 통해 촉매 활성을 높

이려는 연구가 이루어지고 있다[36]. 많은 상용 이온교환수지 제품 중 Amberlyst 15는 높은 촉매 활성을 가져 에스테르화 반응 연구에 많이 사용되었다[27,36,38]. 최근 이온교환수지의 활성 개선을 위해 촉매 구조에 따른 에스테르화 반응에 대한 영향 규명도 일부 보고되었다[35,36]. Russbuedt 등은 non-porous의 겔 형태와 macroporous 구조 형태로 만들어진 sulfonic acid 수지들을 적용하여 stearic acid의 에스테르화 실험을 통해 겔형 수지 촉매가 초기 반응 및 반복 반응에서 보다 높은 활성을 갖는다는 사실을 보고하였다. 이와 같이 겔형 수지에서 촉매 활성이 높은 이유는 반응물인 메탄올에 대해 높은 친화성을 가졌기 때문으로 해석하였다. 또한 sulfonic acid를 각각 다른 고분자 담체에 적용하여 촉매 활성을 높이려는 연구도 보고되었다. Caetano 등에 따르면 Polyvinylalcohol(PVA) 가교 수지에 sulfonic acid 관능기를 붙이면 polyvinylstyrene 가교 수지에 적용한 촉매에 비해 활성이 더욱 높은 것으로 보고하였다[35]. 이러한 연구결과는 현재 상용 생산되는 강산성 이온교환수지가 대부분 polystyrene 가교 수지를 지지체로 사용하고 있다는 점을 고려할 때 에스테르화 반응 효율이 높은 이온교환수지 촉매 개발을 위해서는 보다 적합한 지지체를 찾기 위한 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

금속산화물 촉매에서와 마찬가지로 이온교환수지 촉매도 재사용에 따른 반응 활성 감소가 발견되었다. 이러한 이온교환수지 촉매의 재사용에 따른 반응 활성 저하 이유는 아직 확실하게 규명되지 않았지만 일부 중요한 원인은 원료유에 포함된 Na, K, Mg, Ca 등 알칼리 금속 원소에 의한 염 생성 그리고 반응 부산물로 생성되는 물에 의한 가역반응 등으로 지적되었다[36,37](Fig. 2). 염에 의한 촉매 비활성화 문제는 원료유의 미량 금속 성분을 미리 제거하거나 비활성화된 촉매를 산 용액으로 세척함으로써 촉매 활성을 재생함으로써 해결 가능하다. 고흡량 유리지방산의 에스테르화시 생성된 수분에 의한 에스테르화 반응 효율 저하 문제는 최근 Park 등의 연구를 통해 밝혀졌다[37]. 즉 다공성 촉매인 Amberlyst 15와 내부 기공이 없는 Amberlyst BD20의 촉매를 적용하여 유리지방산의 에스테르화 실험을 반복 수행한 결과 초기 반응에서는 Amberlyst 15가 높은 반응 활성을 가졌으나 반응 실험이 반복됨에 따라 Amberlyst 15에서는 반응 속도가 급격히 낮아졌으나 BD20 촉매는 반응 반복에 따른 반응 속도 저하 문제가 발견되지 않았다[37]. 이러한 차이는 다공성 구조의 Amberlyst 15가 높은 접촉 표면적으로 초기 반응 효율은 높았으나 연속 에스테르화 반응에 따른 촉매 내부에 수분 축적으로 반응 평형에 도달하여 더 이상 반응이 진행되지 못하는데 비해 Amberlyst BD20은 bulk 상에서의 낮은 수분 농도로 보다 높은 전환율에서 반응 평형이 이루어졌기 때문으로 해석되었다.

2-1-3. 전이에스테르화/에스테르화 복합 반응용 고체촉매 개발 동향
폐유지의 바이오디젤 전환시 산 촉매를 적용한 에스테르화 반응을 거친 후 잔여 유지에 대해 염기촉매를 적용하는 공정은 산, 염기 두 가지 촉매와 2단 공정이 되어야 하므로 공정이 복잡해지는 문제가 있다. 따라서 최근에는 전이에스테르화와 에스테르화를 동시에 진행할 수 있는 촉매 개발 연구가 일부 진행되고 있다[40,41]. Sreeprasanth 등은 Zn과 Fe가 포함된 Lewis 산 촉매를 제조하여 폐

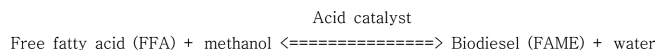


Fig. 2. Esterification of free fatty acids.

식용유를 전이에스트르화 반응에 적용하였다. 실제 반응에서는 전이에스트르화뿐만 아니라 에스테르화 반응도 함께 일어났으며 촉매의 높은 반응성 때문에 생성된 바이오디젤이 가수분해에 의해 다시 유리지방산으로 분해되는 현상이 발견되었다[39]. 이러한 문제를 해결하기 위해 Yan 등은 Lewis 산과 염기 활성을 동시에 갖도록 금속산화물 조성을 조정한 새로운 촉매를 제조하여 폐식용유의 유리지방산과 유지 성분을 동시에 바이오디젤로 전환하는 연구를 수행하였다[40]. 170~220 °C의 반응온도에서 3시간 반응시 98%의 전환율을 얻을 수 있는 것으로 보고하여 상용 촉매로서의 가능성을 보여주었다. 하지만 동 촉매의 연속사용에 따른 안정성에 대한 결과는 제시되지 않았다. 이러한 1단 반응으로 폐유지를 바이오디젤로 전환하는 공정은 기존 2단 공정에 비해 공정의 단순화에 따른 투자비 절감 등 많은 장점이 있기 때문에 적합한 촉매 개발이 이루어지면 상용화시 파급 효과가 클 것으로 예상된다.

2-2. 고체 촉매 적용 반응의 생산성 향상

바이오디젤 생산 반응은 비극성인 유지(Triglyceides, TG)과 극성인 메탄올 그리고 고체 촉매 등 3상 반응(three phase)계로서 물질 전달이 반응 속도를 결정하는 주 인자이다. 특히 고체 촉매는 대부분 다공성 담지체에 촉매 활성 성분을 담지하여 만들어지므로 고체 촉매 내부에서의 물질 전달 저항을 줄이는 것이 중요하다. 이러한 제한 때문에 macroporous 형태의 담지체가 고체 촉매 제조에 주로 사용되고 있다. 이외에도 물질 전달 저항을 줄이기 위한 다양한 시도가 이루어졌다.

바이오디젤 생산 반응에서 물질전달 저항을 줄이기 위해 가장 먼저 시도된 방법은 메탄올과 유지와 동시에 섞일 수 있는 보조 용매를 첨가하는 것이다. 이러한 보조용매로는 THF가 가장 우수한 것으로 알려졌다[41]. 고체 촉매 적용 바이오디젤 생산 반응에서도 보조용매를 적용하여 물질전달 저항을 줄이려는 시도가 일부 보고되었다[33,42]. 보조 용매를 사용하면 반응 속도는 높일 수 있지만 반응 후 보조용매를 회수하여야 하므로 후속 공정에 에너지가 투입되는 문제도 있다. 이러한 반응 중립 물질인 보조용매를 사용하는데 따른 문제를 해결하기 위해 바이오디젤을 TG와 메탄올의 혼합제로 사용하는 기술이 제안되었다[43].

Veriziu 등은 Al₂O₃에 담지한 불소계 화합물 고체 촉매를 사용한 바이오디젤 생산 반응의 속도를 높이기 위해 초음파 기술을 적용하였다[18]. 이러한 초음파의 적용으로 반응시간을 24시간에서 5시간으로 단축할 수 있는 것으로 보고하였다. 하지만 초음파 적용시 일부 담지된 고체촉매 성분이 leaching되는 현상이 발견되어 초음파를 적용하는 방안은 담체 결합력이 약한 일부 고체촉매에 대해서는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 동 연구자들은 고주파를 적용하여 바이오디젤 생산 반응 효율을 높이는 방안도 함께 검토하였다. 고주파 적용시 촉매 표면에서의 반응온도가 높아져 반응속도가 높아지는 것으로 확인되었으며 이 경우 초음파 경우와는 달리 담지 고체촉매의 leaching 현상이 발견되지 않았다. 다만 고주파 적용에 의한 반응성 향상은 금속산화물 계통의 고체 촉매에서는 가능하지만 수지계 고체촉매에서는 기대할 수 없으므로 일부 고체 촉매에 대해서만 적용 가능하다는 제한점이 있다.

2-3. 저가 고체촉매의 개발 연구 동향

지금까지 개발된 고체촉매를 상용화 공정에 적용하기에는 해결해

야 할 과제가 아직도 일부 있다. 금속산화물 촉매의 경우 고체촉매를 담지하는 담체에 따라 고체 촉매의 활성이 달라지며 활성이 높게 나타나는 담체는 모두 zirconia(Zr), Lanthanum(La) 등 고가의 금속 산화물이어서 대량 촉매를 요구하는 상용 공정에 적용하기에는 비용이 높다는 문제가 있다. 또한 수지계 촉매의 경우에도 가격이 높아 상용 공정에 적용하기에는 아직 고가이다. 따라서 최근에는 산업 폐기물 또는 부산물에서 바이오디젤 전환 활성을 갖는 고체 촉매를 발굴하려는 연구가 일부 진행되고 있다[44-46]. 이러한 저가의 촉매들은 현재 활성이 낮아 직접 적용은 어렵지만 고가의 촉매 대체재로서 앞으로도 꾸준히 연구될 것으로 예상된다.

3. 결 론

바이오디젤 생산에 적합한 고체촉매 개발 동향에 대한 리뷰를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 현재 바이오디젤 생산에 사용하는 원료인 정제 식물성 기름은 식량 시장의 수요증가로 향후 다량의 불순물이 포함된 폐유지로 바뀌게 될 것으로 보이며 따라서 폐유지를 효율적으로 바이오디젤로 전환할 수 있는 고체촉매의 개발이 필요하다.
- (2) 금속 산화물 촉매는 반응 활성이 높고 고온에서 안정성이 우수하여 200 °C 이상의 고온을 요구하는 폐유지의 1단계 바이오디젤 전환 반응에 적합한 촉매로 판단된다. 하지만 유리지방산과 물에 의한 촉매 성분의 leaching 방지 및 촉매의 저가화 등은 여전히 해결해야 할 부분으로 판단된다. 이를 위해서는 고체 촉매 성분과 사용된 지지체 간의 반응 메카니즘에 대해 보다 심도 있는 연구가 필요하며 이를 통해 지지체의 저가화 및 촉매의 leaching 문제 등을 해결할 수 있는 방안을 찾을 수 있을 것으로 기대된다.
- (3) 수지계 촉매는 열적 안정성이 낮아 고온을 요구하는 유지와 유리지방산의 동시 반응 공정에는 사용할 수 없지만 유리지방산의 에스테르화 반응에서는 활용 가치가 높은 것으로 판단된다. 금속 촉매에서와 마찬가지로 관능기(functional group)를 부착한 지지체에 따라 촉매의 활성이 달라지게 되므로 보다 높은 활성을 가질 수 있는 지지체 도출에 대한 연구가 필요하다.
- (4) 고체촉매 사용에 따른 물질 전달 저항을 줄일 수 있는 기술의 개발도 바이오디젤 생산공정의 생산성을 향상시키는데 중요하다.

참고문헌

1. Lee, J. S., "Biodiesel Production by Chemical Catalysts," *NICE*, **25**(6), 613-617(2007).
2. Choi, J. D., Kim, D. K., Park, J. Y., Rhee, Y. W. and Lee, J. S., "Optimization of Esterification of Jatropha oil by Amberlyst-15 and Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 194-199 (2008).
3. West, A. H., Posarac, D. and Ellis, N., "Assesment of Four Biodiesel Production Process Using HYSYS Plant," *Bioresour. Technol.* **99**, 6587-6601(2008).
4. Marchetti, J. M. and Errazu, A. F., "Technoeconomic Study of Supercritical Biodiesel Production Plant," *Energy Convers. Mgmt.*, **49**, 2160-2164(2008).
5. Sakai, T., Kawashima, A. and Koshikawa, T., "Economic Assess-

- ment of Batch Biodiesel Production Process Using Homogeneous and Heterogeneous Alkali Catalysts,” *Bioresour. Technol.*, **100**, 3268-3276(2009).
6. Bloch, M., Bournay, I., Casanave, D., Chodorge, J. A., Coupard, V., Hillion, G. and Lorne, D., “Fatty Acid Esters in Europe: Market Trends and Technological Perspectives,” *Oil Gas Sci Technol.*, **63**, 405-417(2008).
 7. Zabeti, M., Daud, W. M. A. W. and Aroua, M. K., “Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review,” *Fuel Proces. Technol.*, **90**, 770-777(2009).
 8. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. and Piao, X., “Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst,” *Fuel*, **87**, 216-221(2008).
 9. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J., “Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production,” *Fuel*, **87**, 2798-2806(2008).
 10. Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. and Tsunomori, M., “Heterogeneous Catalysis of Calcium Oxide Used for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol,” *Appl. Catal. A: General*, **355**, 94-99(2009).
 11. Granados, M. L., Alonso, D. M., Sadaba, I., Mariscal, R. and Ocon, P., “Leaching and Homogeneous Contribution in Liquid Phase Reaction Catalysed by Solids: The Case of Triglycerides Methanolysis Using CaO,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**, 265-272(2009).
 12. Kawashima, A., Matsubara, K. and Honda, K., “Acceleration of Catalytic Activity of Calcium Oxide for Biodiesel Production,” *Bioresour. Technol.*, **100**, 696-700(2009).
 13. Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaria, J. and Fierro, J. L. G., “Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **73**, 317-326(2007).
 14. Yan, S., Kim, M., Salley, S. O. and Ng, S., “Oil Transesterification Over Calcium Oxides Modified with Lanthanum,” *Appl. Catal. A: General*, **360**, 163-170(2009).
 15. Nagamcharussrivichai, C., Totarat, P. and Bunyakiat, K., “Ca and Zn Mixed Oxide as a Heterogeneous Base Catalyst for Transesterification of Palm Kernel Oil,” *Appl. Catal. A: General*, **341**, 77-85(2008).
 16. Umdu, S. E., Tuncer, M. and Seker, E., “Transesterification of *Nannochloropsis oculata* Microalga’s Lipid to Biodiesel on Al₂O₃ Supported CaO and MgO Catalysts,” *Bioresour. Technol.*, **100**, 2828-2831(2009).
 17. Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Park, Y. M., Kim, D. G., Lee, J. S. and Lee, K. Y., “Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst,” *Catal. Today*, **153**, 201-204(2004).
 18. Verziu, M., Florea, M., Simon, S., Simon, V., Filip, P., Parvulescu, V. I. and Hardacre, C., “Transesterification of Vegetable Oils on Basic Large Mesoporous Alumina Supported Alkaline Fluorides-Evidences of the Nature of the Active Site and Catalytic Performances,” *J. Catal.*, **263**, 56-66(2009).
 19. Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M. and Aracil, J., “Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production,” *Ind. Crops Prod.*, **8**, 29-35(1998).
 20. Reis, S. C. M., Lachter, E. R., Nascimento, R. S. V., Rodrigues Jr, J. A. and Reid, M. G., “Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Methanol Over Ion-exchange Resins,” *JAOCS*, **82**, 661-665(2005).
 21. Kitakawa, N. S., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumuro, T. and Yonemoto, T., “Biodiesel Production Using Anionic Ion-exchange Resin as Heterogeneous Catalyst,” *Bioresour. Technol.*, **98**, 416-421(2007).
 22. Mazzoti, M., Neri, B., Gelosa, D., Kruglov, A. and Morbidelli, M., “Kinetics of Liquid-phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3-10(1997).
 23. Furuta, S., Matsushashi, H. and Arata, K., “Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalyst in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure,” *Catalysis Commun.*, **5**, 721-723(2004).
 24. Pesaresi, L., Brown, D. R., Lee, A. F., Montero, J. M., Williams, H. and Wilson, K., “Cs-doped H₄SiW₂O₄₀ Catalysts for Biodiesel Applications,” *Appl. Catal. A: General*, **300**, 50-58(2009).
 25. Katada, N., Hatanaka, T., Ota, M., Yamada, K., Okumura, K. and Niwa, M., “Biodiesel Production Using Heteropoly Acid-derived Solid Acid Catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅,” *Appl. Catal. A: General*, **363**, 164-168(2009).
 26. Park, Y. M., Lee, D. W., Kim, D. K., Lee, J. S. and Lee, K. Y., “The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel,” *Catal. Today*, **131**, 238-243(2008).
 27. Ozbay, N., Oktar, N. and Tapan, N. A., “Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oils (WCO): Role of Ion-exchange Resins,” *Fuel*, **87**, 1789-1798(2008).
 28. Carmo Jr, A. C., Souza, L. K. C., Costa, C. E. F., Longo, E., Zamian, J. R. and Filho, G. N. R., “Production of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid over Mesoporous Aluminosilicate Al-MCM-41,” *Fuel*, **88**, 461-468(2009).
 29. Srilatha, K., Lingaiah, N., Prabhavathi Devi, B. L. A., Prasad, R. B. N., Venkateswar, S. and Sai Prasad, P. S., “Esterification of Free Fatty Acids for Biodiesel Production Over Heteropoly Tungstate Supported on Niobia Catalysts,” *Appl. Catal. A: General*, **365**, 28-33(2009).
 30. Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Druce, D. A. and Goodwin Jr, J. G., “Esterification and Transesterification on Tunstated Zirconia: Effect of Calcination Temperature,” *J. Catal.*, **247**, 43-50(2007).
 31. Ramu, S., Lingaiah, N., Prabhavathi Devi, B. L. A., Prasad, R. B. N., Suryanarayana, I. and Sai Prasad, P. S., “Esterification of Palmitic Acid with Methanol Over Tungsten Oxide Supported on Zirconia Solid Acid Catalysts: Effect of Method of Preparation of the Catalyst on Its Structural Stability and Reactivity,” *Appl. Catal. A: General*, **276**, 163-168(2004).
 32. Zheng, S., Kates, M., Dubé, M. A. and McLean, D. D., “Acid-catalyzed Production of Biodiesel from Waste Frying Oil,” *Biomass Bioenergy*, **30**, 267-272(2006).
 33. Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Kim, D. K., Lee, J. S. and Lee, K. Y., “Development of Catalyst System for Esterification of Free Fatty Acid Contained used Vegetable Oil,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 201-204(2004).
 34. Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F., “Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids,” *Fuel*, **86**, 906-910(2007).
 35. Caetano, C. S., Guerreiro, L., Fonseca, I. M., Ramos, A. M.,

- Vital, J. and Castanheiro, J. E., "Esterification of Fatty Acids to Biofuel Over Polymers with Sulfonic Acid Groups," *Appl. Catal. A: General*, **359**, 41-46(2009).
36. Russbuedt, B. M. E. and Hoelderich, W. F., "New Sulfonic Acid Ion-exchange Resins for the Preesterification of Different Oils and Fats with High Content of Free Fatty Acids," *Appl. Catal. A: General*, **362**, 47-57(2009).
37. Park, J. Y., Kim, D. K. and Lee, J. S., "Esterification of Free Fatty Acids Using Water Tolerable Amberlyst as a Heterogeneous Catalyst," *Bioresour. Technol.*, **101**, S62-S65(2010).
38. Kim, Y. J., Kim, D. K., Rhee, Y. W., Park, S. C. and Lee, J. S., "A Kinetic Study on the Esterification of Oleic Acid with Methanol in the Presence of Amberlyst 15," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 621-626(2005).
39. Sreeprasanth, P. S., Srivastava, R., Srinivas, D. and Ratnasamy, P., "Hydrophobic, Solid Acid Catalysts for Production of Biofuels and Lubricants," *Appl. Catal. A: General*, **314**, 148-159(2006).
40. Yan, S., Salley, S. O. and Ng, K. Y. S., "Simultaneous Transesterification and Esterification of Unrefined or Waste Oils Over ZnO-La₂O₃ Catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **353**, 203-212(2009).
41. Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V. and Sidi, H., "Fast One-phase Oil-rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters," *Biomass Bioenergy*, **11**, 43-50(1996).
42. Yang, Z. and Xie, W., "Soybean Oil Transesterification Over Zinc Oxide Modified with Alkali Earth Metals," *Fuel Process. Technol.*, **88**, 631-638(2007).
43. Park, J. Y., Kim, D. K. and Lee, J. S., "Fast Biodiesel Production with One-phase Reaction," *Appl. Biochem. Biotechnol.* **154**, 67-72(2009).
44. Lou, W. Y., Zong, M. H. and Duan, Z. Q., "Efficient Production of Biodiesel from High Free Fatty Acid-containing Waste Oils Using Various Carbohydrate-derived Solid Acid Catalysts," *Bioresour. Technol.*, **99**, 8752-8758(2008).
45. Wei, Z., Xu, C. and Li, B., "Application of Waste Eggshell as Low-cost Solid Catalyst for Biodiesel Production," *Bioresour. Technol.*, **100**, 2883-2885(2009).
46. Kotwal, M. S., Niphadkar, P. S., Deshpande, S. S., Bokade, V. V. and Joshi, P. N., "Transesterification of Sunflower Oil Catalyzed by Flyash-based Solid Catalysts," *Fuel*, **88**, 1773-1778(2009).