

## 고체 산 촉매를 이용한 고산가 음폐유의 에스테르화 반응 동역학 연구 및 반응 최적화

이화성<sup>\*,\*\*</sup> · 이준표<sup>\*</sup> · 이진석<sup>\*</sup> · 김덕근<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국에너지기술연구원 바이오자원순환연구실

<sup>\*\*</sup>과학기술연합대학교대학원 재생에너지공학과

(2017년 8월 20일 접수: 2017년 9월 9일 수정: 2017년 9월 12일 채택)

## Kinetics of esterification of food waste oil by solid acid catalyst and reaction optimization

Hwa-Sung Lee<sup>\*,\*\*</sup> · Joon-Pyo Lee<sup>\*</sup> · Jin-Suk Lee<sup>\*</sup> · Deog-Keun Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Department of New and Renewable Energy, Korea Institute of Energy Research,  
Daejeon 305-343, South Korea

<sup>\*\*</sup>Renewable Energy Engineering, University of Science and Technology,  
Daejeon 305-350, South Korea

(Received August 20, 2017; Revised September 9, 2017; Accepted September 12, 2017)

**요 약** : 지구 온난화, 석유 고갈, 환경 오염에 대한 방안으로 수송부문에 국제적으로 바이오연료에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그 중 바이오디젤은 이산화탄소 감소 효과와 인체에 무해하며 세탄가가 높아 석유디젤을 대체할 수 있는 장점을 가지고 있다.

현재 국내 바이오디젤 수요는 지속적으로 증가하고 있으나 원료부족으로 인해 수입의존도가 커지고 있는 상황이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구는 현재 사용되지 않는 음폐유(약 33 % 유리지방산 함유)를 Amberlyst-15촉매를 이용한 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤 원료로서 활용가능성을 확인 하였다.

다양한 반응 조건의 영향을 조사하기 위한 실험을 수행한 결과 반응온도 383 K에서 97.62 %의 전환율을 얻었으며, 반응속도는 353 K에서 373 K로 증가 할 때 최대 1.99 배까지 상승하였다. 또한 동역학적 결과를 이용하여 29.75 kJ/mol의 활성화 에너지를 확인하여 선행연구에서 연구된 타 고체촉매에 비해 에스테르화반응에 Amberlyst-15 더 적합함을 확인하였다. 그리고 메탄올 몰 비가 증가함에 따라 최대 91.43 %의 반응 전환율을 확인하였고, 촉매량 영향의 경우 0 wt%에서 20 wt%까지 증가시킨 결과 반응 전환율이 43.78 %에서 94.62 %까지, 초기 반응 속도는 1.1~1.4 배로 상승하는 것을 확인하였다. 교반속도의 경우 100~900 rpm의 조건에 따라 실험을 수행하였으나 반응 전환율에는 큰 영향을 주지 않음을 확인하였고 반응 시간에 따른 영향의 경우 240 분 까지 산가 감소를 보이다가 300 분이 지나면서부터 산가가 상승하는 결과를 가져왔다. 그리고 위 실험들을 통해 도출된 최적 조건을 적용하여

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: dkkim@kier.re.kr)

음폐유 에스테르화 반응에 적용하였고 그 결과 반응시간 60 분에서 음폐유와 모사 폐유시간의 13 %의 반응 전환율 차이를 보였으나 최종 240 분 반응 전환율은 모사 폐유지 98.12 %, 음폐유는 97.62 %로 거의 유사한 결과를 얻었다.

*주제어* : 바이오디젤, 음폐유, 에스테르화 반응, 동역학 연구, 유리지방산, Amberlyst-15

**Abstract** : Transport biofuels have been recognized as a promising means to resolve the following issues like global warming, oil depletion and environmental pollutions. Among various biofuels, biodiesel has several advantages such as less emission of air pollutants and higher cetane values compared to diesel oil.

Demand for biodiesel in Korea is increasing that leads to higher dependence on the imported feedstocks. Therefore, it is important to utilize the waste materials collected domestically for biodiesel production. Food waste oil collected in waste treatment facility has not been used for biodiesel production due to high free fatty contents in the oil.

In this work, biodiesel conversion of food waste oil by Amberlyst 15 was studied. Synthetic and actual food waste oils have been used in the study. First, the effects of the major operating parameters including reaction temperature, methanol to oil molar ratio and catalyst loading on the conversion rates and yields were determined with synthetic waste oil.

Kinetic modelling work was also done to determine the activation energy of the reaction. From the work, optimization reaction conditions were determined to be 383K, 1: 26.1 for methanol molar ratio to oil, 10 wt.% for catalyst loading and 360 min for reaction time. Activation energy of the reaction is determined to be 29.75 kJ/mol, lower than those reported in the previous works. So the solid catalyst, Amberlyst 15, was more efficient for esterification than the solid catalysts employed in the other works. Agitation rates have the negligible effects on the conversion rates and yields. With the identified optimization conditions, conversion of the actual food waste oil was also carried out. The esterification yield of actual food waste oil in 60 min was 13% lower than that of synthetic waste oil but the final yields in 240 min were similar each other, 98.12% for synthetic oil and 97.62% for actual waste oil.

*Keywords* : Biodiesel, Food Waste Oil, Esterification, Kinetics, Free Fatty Acid, Amberlyst-15

## 1. 서론

최근 화석연료 사용에 따른 온실가스 및 미세 먼지 배출 저감 정책으로 수송용 바이오연료의 보급이 세계적으로 증가 추세에 있다. 바이오디젤은 재생 가능한 생물학적 자원에서 생산되는 바이오연료로서, 석유계 디젤보다 대기오염 물질 배출이 적고 생분해성을 가지는 환경 친화적 경유 대체 연료이다[1-2]. 이러한 장점으로 바이오디젤 생산량은 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 원료유 부족과 가격 상승 문제가 발생한다. 원료유 비용은 바이오디젤 총 생산비의 70 % 수준을 차지하는 바이오디젤 생산 경제성 결정의

가장 중요한 인자로서 바이오디젤 보급 확대에 가장 큰 장애 요인이다[3-4]. 이러한 문제를 해결하고자 현재 한국에서 음식물 쓰레기와 함께 배출되고 있는 저급 폐유지를 이용한 바이오디젤 생산 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 음폐유(Food Waste Oil)에는 발생 특성상 오일이 가수분해 되어 생성되는 유리지방산(Free Fatty Acid, FFA) 함량이 30 % 내외로 매우 높고 고형물이 다량 포함되어 있어 저가 원료이지만 바이오디젤 원료로 활용이 어려운 실정이다. 유리지방산 함량이 높으면 알칼리 촉매를 적용한 전이에스테르화 반응 시 염기촉매와 유리지방산이 중화반응을 통해 지방산염(fatty acid salt or soap)을 생성하여

촉매 사용량 증가, 바이오디젤/글리세린 분리 저해, 세정 공정 부하 및 동반 손실 증가 등의 문제를 유발시켜 바이오디젤 생산 수율을 크게 감소시키게 된다. 이의 해결 방안으로 산 촉매를 이용한 에스테르화 반응을 통해 유리지방산을 먼저 바이오디젤의 주성분인 지방산 메틸에스테르(Fatty Acid Methyl Esters, FAME)로 전환시켜 FFA 함량을 1% 이하로 낮춘 후 전이에스테르화 반응을 진행하는 것이 효율적이다[7-9]. 과거의 에스테르화 반응은 일반적으로 균일계 촉매인 황산을 이용하여 진행 하였으나 폐수 발생과 반응기 부식 문제로 인해 현재는 고체 산 촉매를 이용한 에스테르화 반응 공정들이 개발 중에 있다. 불균일계 촉매는 분리가 용이해 재사용이 가능하고 반응기 부식 문제를 일으키지 않는 장점을 가지고 있다[10-12]. 본 연구에서는 높은 FFA 함량을 가진 음폐유를 고체 산 촉매를 이용하여 FFA를 효과적으로 전환하여 제거 할 수 있는 최적 반응 조건을 조사하였다. 실험에서 사용된 모사 음폐유는 식용유에 올레익산(Oleic Acid)을 혼합하여 FFA의 함량을 35 %로 제조하였다. 제조한 모사 음폐유를 이용해 반응온도, 메탄올과 올레익산의 몰 비, 촉매의 투입량, 교반속도의 반응 변수에 따른 에스테르화 반응 전환율을 산가 측정을 통해 계산하였다.

일반적으로 불균일 촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) Mechanism 이나 Eley-Rideal (ER) Mechanism 을 이용을 하여 반응 속도식을 적용하고 있으나 [13-14], 본 연구에서 사용한 강산성 이온교환수지 촉매 Amberlyst-15의 공극 크기가 300Å 이상이기 때문에 촉매 내의 확산 저항을 고려하지 않는 간단한 2차 모사 균일 혼합물 모델(pseudo-homogeneous model)을 적용하였다 [15-16]. 본 모델을 이용한 반응 속도식을 도출하여 반응속도 상수를 구하고 온도, 촉매의 양의 변화에 따른 반응 속도 증가율을 산출하였으며 최종적으로 FWO의 최적 반응 조건을 도출 하고자 하였다.

## 2. 실험

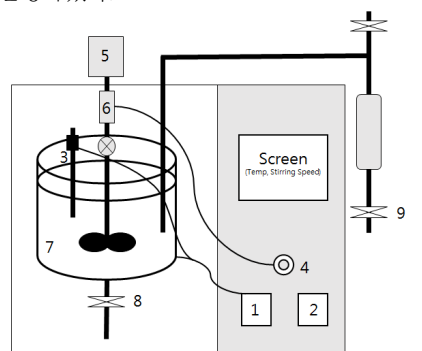
### 2.1. 실험 장치 및 방법

온도와 교반 속도를 제어할 수 있는 가압 회분식 반응기(용량 500ml)와 250ml의 둥근 바닥 2

구 플라스크 반응기를 이용하였으며 장치 모식도를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 원료로는 해표사의 콩식용유와 OCI사에서 구매한 올레익산(Oleic Acid)을 혼합하여 음폐유와 유사한 유리지방산 함량의 모사 폐유지(FFA 33%)를 제조하여 실험에 사용 하였다. 메탄올은 덕산사의 99.8% 순도의 무수메탄올을 사용하였으며 Sigma-Aldrich사의 Amberlyst-15 이온교환수지를 고체 산 촉매로 사용하였으며 제조사에서 제공한 촉매 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 에스테르화 반응 실험은 여러 반응조건을 변경하면서 진행하였다. 온도 영향 실험에서 온도 조건은 338 K, 353 K, 373 K, 383 K로 진행하였으며 메탄올 몰비는 올레익산(몰질량 282 g/mol) 기준으로 1:17.4, 촉매는 오일 질량 대비 10 wt%, 교반속도는 350 rpm의 고정 조건하에서 가압 회분식 반응기를 이용하여 진행하였다.

메탄올 몰비 영향 실험은 올레익산 기준 메탄올 투입량을 1:8.7, 1:17.4, 1:26.1, 1:34.8 비율로 진행하였으며 온도 및 촉매 량과 교반속도는 각각 338 K, 10 wt% (오일 기준) 및 350 rpm 조건하에서 둥근 바닥 2구 플라스크 반응기를 이용하여 진행하였다.



1. Temperature Controller  
2. Chiller Controller  
3. Thermo Couple  
4. Stirring Speed Controller  
5. Motor  
6. Stirrer  
7. Reactor  
8. Sample port (low temp)  
9. Sample port (high temp)

Fig. 1. Pressurized batch reactor for esterification reaction.

촉매량 영향 실험에서는 온도 338 K, 메탄올 비율 1:26.1, 교반속도는 350 rpm으로 고정하고 촉매량을 오일 총량 대비 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%로 변화시키며 둥근 바닥 2구 플라스크 반응기에서 진행하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of Amberlyst-15 catalyst

Product	Amberlyst-15
Physical form	Opaque beads
Pore diameter	> 300Å
Ionic form as shipped	Hydrogen
Concentration of acid sites	> 4.7 eq/kg
Water content	< 1.6 %
Shipping weight	610 g/L (38 lbs/ft <sup>3</sup> )
Fines content	< 0.300 mm : 1.0 % max
Surface area	53 m <sup>2</sup> /g
Swelling	38 % (dry to phenol)
Maximum operating temperature	120°C

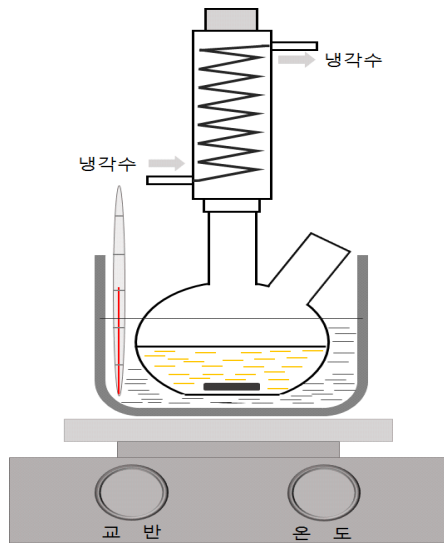


Fig. 2. Round bottom flask reactor for esterification reaction.

교반속도 영향은 온도, 메탄올 및 촉매량은 338 K, 1:26.1, 10 wt%로 고정하고 교반속도를 100, 200, 350, 650, 900 rpm로 변화시키며 둥근 바닥 2구 플라스크 반응기에서 진행하였다. 반응시간에 따른 실험 결과를 확인하기 위해 반응온도 383K, 메탄올 비율은 올레산 기준으로 1:17.4, 촉매량은 오일 질량 대비 10 wt%, 교반속도 350 rpm의 조건에서 가압 회분식 반응기에서 480 분간 진행 하였다.

음페유의 에스테르화 반응은 반응온도 383 K, 메탄올 비율은 올레산 기준으로 1:26.1, 촉매량은 오일 총량 대비 10 wt%, 교반속도는 350 rpm 조건하에서 가압식 회분식 반응기에서 총 240분

간 진행하였다.

2.2. 분석 방법

유리지방산과 메탄올의 에스테르화 반응 정도를 파악하기 위해 반응물과 생성물의 산가(Acid Value, A.V.)를 측정하였다. 산가 측정은 EN ISO 661(Animal and vegetable fats and oils - Preparation of test sample) 표준 분석법을 이용하여 시료당 3회를 분석하여 평균값을 이용하였으며 산가, FFA 전환율, FFA 함량은 각각 다음 식 (1), (2), (3)을 이용하여 계산하였다.

$$A.V. = \frac{56.11 \times V \times C}{m} \dots\dots\dots(1)$$

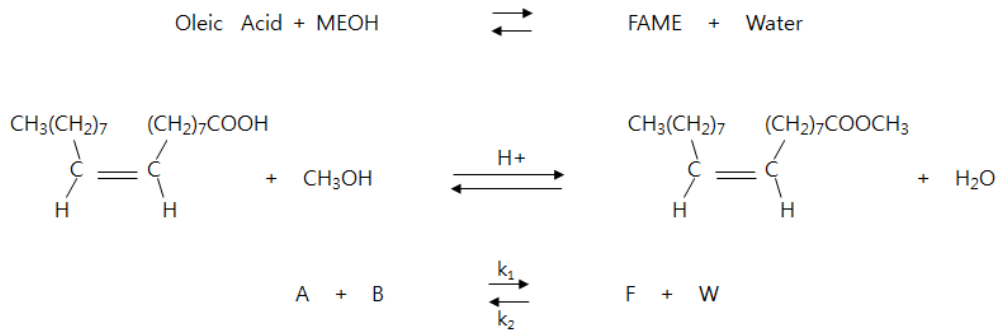
- A.V. = 산가
- V = 사용한 KOH 용액의 부피
- C = KOH 용액의 몰 농도
- m = 시료의 질량

$$FFA\ Conversion(\%) = \frac{A.V_i - A.V_f}{A.V_i} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

- A.V<sub>i</sub> : 원료 오일 초기 산가
- A.V<sub>f</sub> : 에스테르화 반응 후 생성물 산가

$$FFA(\%) = A.V. \times \frac{282}{56.1} \times \frac{100}{1000} \approx A.V. \times \frac{1}{2} \dots\dots\dots(3)$$

FFA: 유리지방산 함량, %



### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 에스테르화 반응의 동역학 모델링

고체 촉매 반응에서는 촉매 외부와 내부 공극까지의 물질전달과 확산 저항이 반응에 상당한 영향을 가진다. 내부 확산 저항이 존재하는 반응은 일반적으로 Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson mechanism(LHHW) 이나 Eley-Rideal mechanism(ER) 모델에 의해 반응속도식을 전개한다[13-14]. 그러나 본 연구에서 사용한 Amberlyst-15 촉매는 공극의 크기가 300Å 이상으로 거대 공극 이온 교환 수지로 반응물인 Oleic acid와 메탄올이 공극의 내부로 자유롭게 출입이 가능하고, 생성물인 바이오디젤(FAME)과 물도 쉽게 외부로 빠져 나올 수 있다. 따라서 반응시 촉매 내부에서의 확산 저항에 의한 영향은 배제하고 간단하게 2차 모사 균일 혼합물 모델(pseudo-homogeneous model)의 반응 속도식을 적용하여 결과를 도출 하였다[15-16].

(이후부터 Oleic Acid는 A, Methanol은 B, FAME는 F, Water는 W로 표현한다.)

위의 반응식을 통해 2차 반응 속도식을 세운다면,

$$\frac{dC_F}{dt} = k_1 w C_A C_B - k_2 w C_F C_W \dots\dots\dots(4)$$

$k_1$  = 반응속도 상수  
 $w$  = 촉매 무게

$C_A$  = Oleic Acid의 반응 후 몰농도  
 $C_B$  = Methanol의 반응 후 몰농도  
 $C_F$  = FAME의 반응 후 몰농도  
 $C_W$  = Water의 몰 농도

식 (4)로 표현 할 수 있다. 그리고 반응물, 생성물의 농도를 올레산과 메탄올의 초기 농도를 이용해 표현하면 아래의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}}{V}(1-X) = C_A = C_{A0}(1-X) \dots\dots(5)$$

$$\frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0}}{V} - \frac{N_{A0}}{V}X = C_B = C_{B0} - C_{A0}X \dots\dots(6)$$

$$\frac{N_F}{V} = \frac{N_{A0}}{V}X = C_F = C_{A0}X \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{N_W}{V} = \frac{N_{A0}}{V}X = C_W = C_{A0}X \dots\dots\dots(8)$$

( $N_{A0}$ 는 반응물의 초기 몰수,  $V$ 는 부피,  $C_{A0}$ 는 반응물의 초기 농도,  $X$ 는 반응 전환율을 나타내며 반응기내 반응물 부피는 일정하다고 가정하였다.) 간단하게 정리된 식 (5)~(8)를 식 (4)에 대입하면 아래의 식 (9)으로 정리 할 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 w C_{A0}(1-X)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X\right) - k_2 C_{A0}X^2 \dots\dots\dots(9)$$

여기서 올레익산과 메탄올의 에스테르화 반응은 가역 반응이지만 메탄올이 반응 당량 보다 상당히 과량이기 때문에 역반응 영향을 고려하지 않는 비가역 반응으로 가정하였다. 이로서  $k_2 C_{A0}X^2$ 를 삭제하고 적분하면, 최종적으로 식 (10)를 얻을 수 있다.

$$\frac{\ln(M-X) - \ln M(1-X)}{M-1} = k_1 w C_{A0}t + C \dots\dots\dots(10)$$

(여기서  $M=C_{B0}/C_{A0}$ 이다.)

### 3.2. 온도의 영향

333 K에서 383 K의 온도 범위에 따른 반응 전환율 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 240 분간 반응 결과 338 K에서는 74.82 %, 353 K에서는 85.21 %, 373 K에서는 96.50 %, 383 K에서는 97.62 %의 반응 전환율을 보여 온도가 증가함에 따라 반응 전환율이 증가하였다. 반응 전환율 데이터를 이용하여 반응속도를 산출하였다. Fig. 4를 통해 온도에 따른 반응 속도 변화를 확인 할 수 있으며 240 분 후 반응 속도 상수를 Table 2에 나타내었다. 온도가 338 K~353 K로 상승 시 반응속도는 약 1.1배 상승하고 353 K~373 K까지는 약 1.99 배 373 K~383 K까지는 약 1.24 배로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 반응속도는 온도가 상승할수록 유체의 운동이 활발해져 올레익산과 메탄올 뿐만 아니라 촉매와의 접촉 빈도가 커지기 때문이다. 결국 반응온도가 높을수록 에스테르화 반응에 긍정적이나, 유리지방산 에스테르화 반응의 산 촉매로 사용된 Amberlyst-15는 수치계 촉매로 393 K이상의 온도에서는 촉매 파손 우려가 있기 때문에 제조사 권장 사용 한계

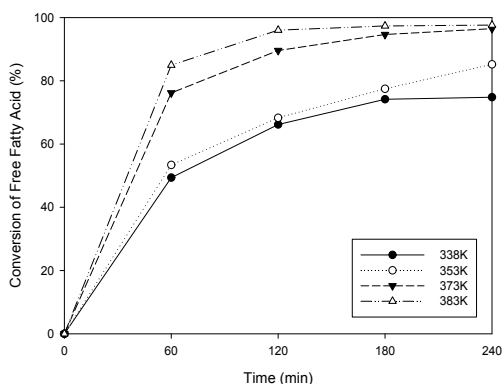


Fig. 3. Effect of temperatures on conversion of free fatty acid.

온도(120 °C) 이하인 383 K가 음폐유의 에스테르화 반응에 가장 효과적으로 판단된다.

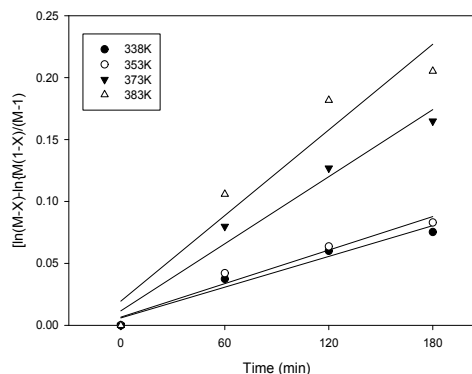


Fig. 4. Kinetic plots for the effect of temperatures.

식 (11) Arrhenius equation을 이용한 (1/T) 대 ln(k)의 Arrhenius plot을 Fig. 5에서 나타내었으며 그래프의 기울기를 통해 29.75 KJ/mol의 활성화 에너지(E<sub>a</sub>)를 산출하였다.

Arrhenius equation :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \ln(k) = \ln(A) - \frac{-E_a}{2.303RT} \dots\dots\dots(11)$$

본 연구와 유사한 H-Y 타입 제올라이트에 Tungstophosphoric acid를 담지한 촉매를 FFA 4% 모사 유체유의 에스테르화 반응 연구결과에 따르면 66.3 KJ/mol의 활성화 에너지를 가졌으며[20], Amberlyst-15 촉매를 이용한 FFA 1%의 모사 폐식용유를 에스테르화 반응의 경우 36.2 KJ/mol의 활성화 에너지를 보였다 [16]. 본 실험에서 도출된 활성화 에너지 29.75

Table 2. The reaction rate constant for each temperature

T(K)	338 K	353 K	373 K	383 K
k <sub>1w</sub> C <sub>A0</sub> (×10 <sup>4</sup> )	3.1970	4.4562	7.8890	8.8154
k <sub>1</sub> (×10 <sup>4</sup> )	0.3255	0.4537	0.8032	0.8975
R <sup>2</sup>	0.9328	0.9693	0.9615	0.9605

k<sub>1</sub>( L · g<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>)

KJ/mol을 통해 Amberlyst-15 촉매는 위의 첫 번째 촉매보다 유리지방산 에스테르화 반응에 더 우수한 촉매로 판단되며, 같은 촉매를 사용한 저 FFA 함량의 연구 결과를 통해 Amberlyst-15 촉매는 유리지방산 함량이 높은 오일에 대한 에스테르화 반응 적합성이 높다고 판단된다.

### 3.3. 메탄올 몰비의 영향

에스테르화 반응에 대한 메탄올 몰비 영향 실험 결과, 1:8.7 몰 비율 조건에서 55.97 %, 1:17.4 에서 81.94 %, 1:26.1 에서 88.59 %, 1:34.8 에서 91.43 %의 전환율을 보였으며 Fig. 5를 통해 메탄올 몰비의 증가에 따라 반응 전환율 상승을 확인 할 수 있다. 실험 결과처럼 반응 전환율을 증가하는 이유는 메탄올양이 증가 할수록 올레산과 메탄올이 쉽게 접촉이 가능해지며 르샤

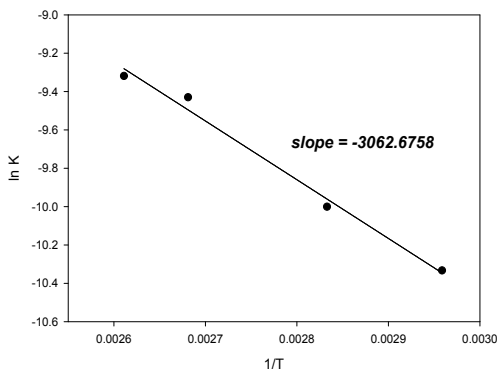


Fig. 5. Arrhenius plot of  $1/T$  vs.  $\ln(k)$ .

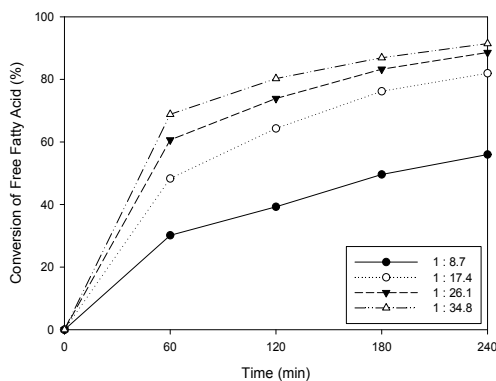


Fig. 6. Effect of methanol molar ratio on conversion of free fatty acid.

틀리에 원리에 의해 반응물 비율이 높아짐에 따라 반응 평형이 생성물 쪽으로 치우친 것으로 판단된다. 하지만 실험 결과 1:26.1과 1:34.8의 반응 전환율 차이가 거의 없기 때문에 실제 공정에서는 반응 온도 조절을 통해 1:26.1이하의 메탄올 몰비 적용이 보다 효율적이라 판단된다.

### 3.4. 촉매량의 영향

촉매량이 증가하면 반응 활성기 수가 증가하여 반응물과 더 빨리, 많이 접촉할 수 있어 반응 전환율이 증가하게 된다(Fig. 7). Fig. 8과 Table 3을 통해 촉매량이 반응 속도 상수에 미치는 영향과 반응 속도 상수를 나타내었다. 반응 온도에 따른 반응 속도 상수 변화에서와 동일한 방식으로 반응 속도 상수를 구하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 0 wt%에서는  $1.2221 \times 10^{-4}$  l/g · mol · min, 5 wt%에서는  $0.7243 \times 10^{-4}$  l/g · mol · min, 10 wt%에서는  $0.5200 \times 10^{-4}$  l/g · mol · min, 15 wt%에서는  $0.3819 \times 10^{-4}$  l/g · mol · min, 20 wt%에서는  $0.3155 \times 10^{-4}$  l/g · mol · min의 반응 속도 상수 값을 보였다. 일반적으로 반응 속도 상수는 온도의 함수로 촉매량과 상관없이 일정한 값을 보여야 하나 촉매의 투입양이 증가함에 따라 감소함을 확인하였다. 이러한 이유는 낮은 양의 촉매를 사용하였을 때는 대부분의 공극 내부로 반응물이 침투하여 산점이 충분히 활성화되어 반응에 참여하나 촉매량이 증가되면서 반응에 참여하지 않는 산점이 존재했을 것으로 판단된다[16]. 그러나 Table 3와 Fig. 8에서 나타난 촉매의 양이 포함되어 있는 초기 반응 속도는 1.1배에서 1.44 배까지 증가한다는 것을 확인 할 수 있었다. 결론적으로 촉매반응단계에서 반응 속도가 결정되었다고 볼 수 있으며 촉매량이 증가할수록 반응 속도와 반응 전환율이 증가함을 확인 하였다. 실제 공정에서는 촉매량 10 wt%에서 20 wt%범위에서 전환율의 차이가 크지 않기 때문에 반응 온도 338 K보다 높은 조건하에 10 wt%의 촉매량으로 진행하는 것이 효율적이라 판단된다.

Table 3. The rate constant of the reaction according to the amount of each catalyst

Catalyst	0 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%	20 wt%
$k_1 w C_{A0} (\times 10^4)$	0.8923	2.6440	3.7964	4.1824	4.6077
$k_1 (\times 10^4)$	1.2221	0.7243	0.5200	0.3819	0.3155
$R^2$	0.7057	0.8940	0.9423	0.9564	0.9628

$k_1 (\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

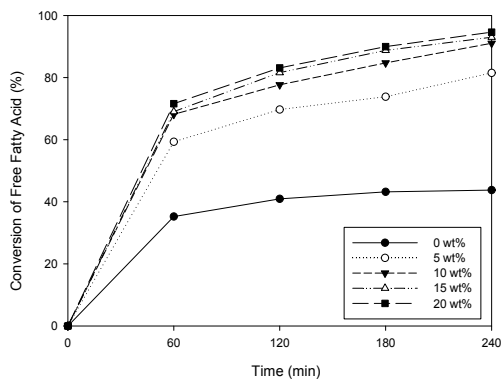


Fig. 7. Effect of catalyst loadings on conversion of free fatty acid.

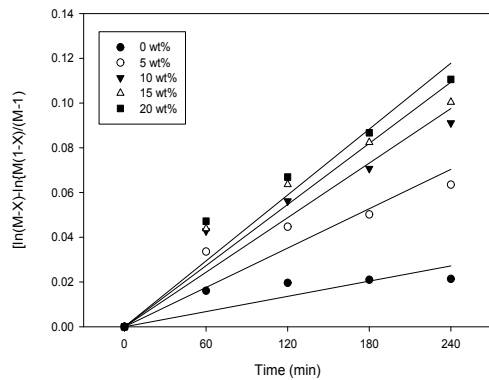


Fig. 8. Kinetic plots for the effect of catalyst loadings.

**3.5. 교반속도의 영향**

반응 전환율에 대한 교반속도의 영향은 Fig. 9에 나타난 바와 같이 100 rpm, 반응시간 60분에서 120분 결과를 제외하고는 최종 전환율에 미치는 영향이 거의 없었다. 이는 같은 환경조건에서 촉매 내부에서의 반응속도가 같기 때문이며 촉매의 거대공극에 의해 반응물의 원활한 물질전달이

진행되는 것으로 판단된다. Amberlyst-15를 사용하는 실제 공정에서는 메탄올과 올레산을 100 rpm이상의 조건으로 설정하면 충분할 것으로 판단된다.

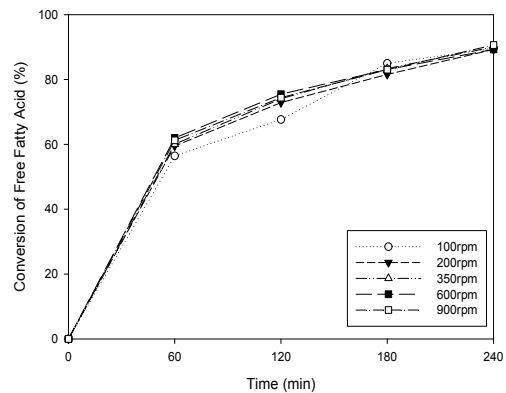


Fig. 9. Effect of agitation speed on conversion of free fatty acid.

**3.6. 반응시간에 따른 영향**

초기 사용된 원료는 식용유와 올레산을 혼합한 모사 폐유지로 66.12 KOH mg/g의 산가 수치를 보였다. Fig. 10의 결과를 통해 반응시간 120분에서 2.58 KOH mg/g, 360분에 1.55 KOH mg/g까지 감소되었다. 그러나 360분 이후부터 산가가 상승하여 480분에 2.3 KOH mg/g로 소폭 상승하는 것이 확인된다. 이러한 이유는 반응이 진행됨에 따라 FAME과 수분이 함께 생성되고 이 수분이 반응물의 트리글리세라이드와 FAME를 가수분해하여 FFA를 생성하기 때문이다[19]. 따라서 위의 실험 조건을 활용한 실제 공정에서 유리지방산이 30% 이상인 경우 역반응 및 가수분해 반응 진행 정도가 작은 360분 이내의 반응시간이 효과적으로 판단된다.



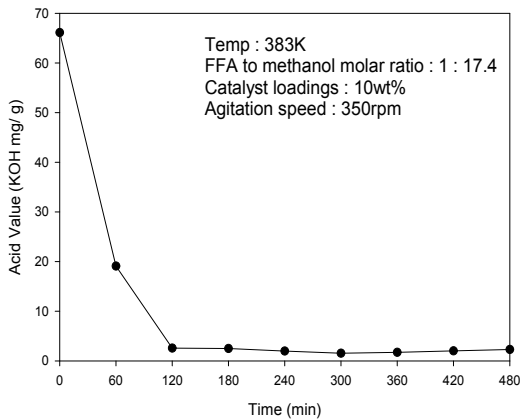


Fig. 10. Effect of reaction time on conversion of free fatty acid.

### 3.7. 음폐유의 에스테르화 반응

모사 폐유지 실험 결과에서 도출된 조건을 적용하여 실제 음폐유의 에스테르화 반응을 진행한 결과(Fig. 11), 초기 60분간의 반응 전환율은 모사 폐유지 92.31 %, 음폐유의 경우 79.31 %로 차이가 크지만, 120분에서 모사 폐유지 98.33 %, 음폐유 97.11 %, 최종 240분에서 모사 폐유지 98.12 %, 음폐유 97.62 %로 대등한 수준을 나타내었다. 음폐유에 포함된 고형물과 불순물이 반응 초기에 촉매 반응을 방해하는 것으로 판단되며 최종 전환율에는 차이가 없도록 반응시간을 유지할 필요가 있는 것으로 나타났다. 이를 통해 모사 음폐유 실험 조건이 실제 음폐유에 적용 가능함을 확인 하였다.

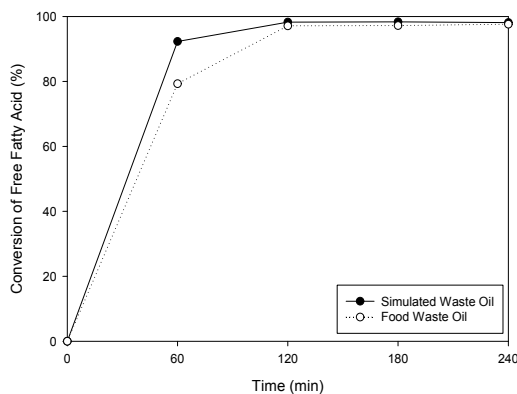


Fig. 11. FFA conversion of simulated waste oil and food waste oil.

## 4. 결론

Amberlyst-15 고체 산 촉매를 이용한 고산가 음폐유의 유리지방산 전환 제거를 위한 최적의 에스테르화 반응 조건을 도출하기 위한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 338K에서 383K까지 온도 범위 내에서 반응온도에 따라 반응 전환율과 속도는 함께 증가하였다. 또한 메탄올 몰비가 증가할수록 반응 전환율은 상승하는 것으로 나타났다. 촉매량의 증가로 반응 속도와 반응 전환율이 상승하였으나 Amberlyst-15 고체 촉매 적용 에스테르화 반응에서의 교반속도의 영향은 미미하게 나타났다.
2. 동역학적 모델을 적용한 모사 음폐유의 에스테르화 반응에서 Amberlyst-15의 활성화 에너지는 29.75 kJ/mol로 타 고체촉매를 사용한 선행 연구에 비해 낮게 도출되었으며, Amberlyst-15 촉매는 높은 유리지방산 함량 오일에 대해 더 낮은 활성화 에너지를 나타내었다.
3. 회분식 반응에서 에스테르화 반응에 의해 생성된 수분으로 인한 역반응과 FAME의 가수분해 진행 정도를 줄이기 위해 반응시간은 360분 이하가 적합한 것으로 판단된다.
4. 모사 폐유지 실험을 통해 도출된 최적 조건에서 음폐유에 포함된 유리지방산의 바이오디젤로의 전환율은 모사 폐유지와 비교했을 때 고형물로 인한 초기 1시간 반응 전환율을 제외하고 비슷한 결과를 나타내었다.
5. 본 연구를 통해 산가가 높아 바이오디젤 원료로 미활용 되는 음폐유의 효율적 유리지방산 제거방안을 도출하여 원료유로 활용 가능성을 확인하였다. 음폐유를 적절하게 수거하여 사용시 국내 바이오디젤 원료 자급화에 기여 가능할 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업(과제 번호: B7-2451-16)의 지원으로 수행한 연구의 결과입니다.

## References

1. H. H. Mardhiah, H. C. Ong, H. H. Masjuki, S. Lim, H. V. Lee, "A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225(2017).
2. J. Y. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim, J. S. Lee, "Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties", *Bioresource Technology*, 99, 1196(2008)
3. J. Connemann, J. Fischer, "Biodiesel in Europe 1998," *paper presented at Int. Liquid Biofuels Congress*, Curitiba, Bra-sil(1998).
4. J. D. Choi, D. K. Kim, J. Y. Park, Y. W. Rhee, J. S. Lee, "Optimization of Esterification of Jatropha Oil by Amberlyst-15 and Biodiesel production" *Korean Cham. Eng. Res*, 46, 194(2008).
5. B. K. Barnwal, M. P. Sharma, "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363(2005).
6. M. Veillette, A. Giroir-Fendler, N. Fauchaux, M. Heitz, "Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids", *Chemical Engineering Journal*, 308, 101(2017).
7. M. Maghami, S. M. Sadrameli, B. Ghobadian, "Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods", *Applied Thermal Engineering*, 75, 575(2015).
8. A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil" *Fuel*, 84, 335(2005).
9. D. K. Kim, J. D. Choi, J. Y. Park, J. S. Lee, S. B. Park, S. C. Park, "Optimization of Pre-treatment of Tropical Crop Oil by Sulfuric Acid and Bio-diesel Production" *Korean Cham. Eng. Res*, 47, 762(2009).
10. L. Chen, T. Liu, W. Zhang, X. Chen, J. Wang, "Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion" *Bioresource Technology*, 111, 208(2012).
11. Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, J. Wang, "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst" *Applied Energy*, 87, 2589(2010).
12. J. S. Lee, S. Saka, "Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies" *Bioresource Technology*, 101, 7191(2010).
13. M. F. Lee, H. T. Wu, H. M. Lin, "Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex" *Ind, Eng, Chem, Res*, 39, 4094(2000).
14. J. Gangadwala, S. Mankar, "Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts" *Ind, Eng, Chem, Res*, 42, 2146(2003).
15. T. Sano, N. Yamaguchi, T. Adachi, "Mass transfer coefficients for suspended particles in agitated vessels and bubble columns" *J. Chem. Eng. Jpn*, 7, 255(1974).
16. Y. J. Kim, D. K. Kim, Y. W. Rhee, S. C. Park, J. S. Lee, "A Kinetic Study on the Esterification of Oleic Acid with Methanol in the Presence of Amberlyst-15" *Korean Cham. Eng. Res*, 43, 621(2005)
17. M. Kuzminska, R. Backov, E. M. Gaigneaux, "Behavior of cation-exchange resins employed as heterogeneous catalysts for esterification of oleic acid with trimethylolpropane", *Applied Catalysis A: General*, 504, 11(2015).
18. Sigma-Aldrich, "Amberlyst® 15 hydrogen form", (2017) from: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216399?lang=ko&region=KR>, (accessed May, 18, 2017)

19. S. H. Jeon , “Glycerin, fatty acid, soap made from natural oils”, (2012) from: [http://cosnet.co.kr/board\\_view.php?idx=3&boardIndex=1&data=idx%3D3](http://cosnet.co.kr/board_view.php?idx=3&boardIndex=1&data=idx%3D3), (accessed May, 18, 2017)
20. B. Chinmoy, K. D. Ajay, ‘Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA)’, *Appl. Catal. A. Gen.*, 485, 99-107(2014)