

Amberlyst-15 촉매의 존재 하에서 올레산과 메탄올의 에스테르화 반응 속도식 연구

김영주 · 김덕근 · 이영우* · 박순철 · 이진석†

한국에너지기술연구원 신재생에너지연구부
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2005년 6월 17일 접수, 2005년 9월 21일 채택)

A Kinetic Study on the Esterification of Oleic Acid with Methanol in the Presence of Amberlyst-15

Young-Joo Kim, Deog-Keun Kim, Young Woo Rhee*, Soon-Chul Park and Jin-Suk Lee†

Department of New and Renewable Energy, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 17 June 2005; accepted 21 September 2005)

요 약

Amberlyst-15 고체 산 촉매를 사용하여 올레산을 메탄올과 반응시켜 바이오 디젤의 성분이 되는 지방산 메틸 에스테르로 전환시켰다. 본 연구에서는 시료의 산가를 측정하고 전환율을 구함으로써 반응 온도, 메탄올 대 올레산의 몰 비 및 촉매의 양이 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 범위 내에서 반응 온도가 20 °C 상승할 때에 반응 속도는 약 2배씩 증가하였다. 그리고 메탄올 대 올레산의 몰 비가 증가 될 때는 최종 전환율은 증가하였지만, 반응에는 뚜렷한 차이가 없었다. 촉매 역시 반응에 중요한 변수로써, Amberlyst-15의 양을 2배로 증가시켰을 때, 반응속도는 1.2-1.3배 빨라졌다. 실험 데이터를 정량적으로 해석하기 위해 동역학식 연구를 하였으며 모사 균일 혼합물 모델(pseudo-homogeneous model)을 이용한 2차 반응 속도식을 전개하였다.

Abstract – The esterification reaction of free fatty acid with methanol was investigated in the presence of catalyst, Amberlyst-15, producing fatty acid methyl ester, namely, biodiesel. In this paper, the effects of the reaction parameters such as reaction temperature, mole ratio of alcohol to oleic acid and mass of catalyst on the catalytic activity have been examined. The results showed that the reaction rate increased about twice as the temperature increased every 20 °C in the reaction temperature range from 333 K to 373 K. The equilibrium conversion rate of oleic acid increased with the feed mole ratio of alcohol to acid ranging from 6:1 to 44:1. When the feed mole ratio was higher than 44:1, all the results were similar to that of 44:1. As for the influence of the mass of catalyst, the initial reaction rate increased from 1.2 to 1.3 times as the mass of catalyst doubles in the range of the catalyst weight from 5 to 20 wt%. The experiment data obtained were well described by the second reaction rate using a pseudo-homogeneous model.

Key words: Biodiesel, Esterification, Oleic Acid, Methanol, Amberlyst

1. 서 론

바이오 디젤은 식물성 기름이나 동물성 지방과 같은 재생 가능한 생물학적 원료를 사용하여 생산되는 대체 연료이다. 이는 생분해가 가능하고 무독성이며 낮은 배기 특성으로 인하여 친환경적 자원으로 인식되고 있다[1, 2]. 그러나 식물성 기름으로부터의 바이오 디젤 생산 공정은 원료비가 총 생산비의 약 70%를 차지하고[3] 바이오

디젤의 생산량이 급속하게 증가함에 따라 안정적인 원료 확보가 어려워지며 동시에 가격도 높아지는 문제점이 보고되고 있다[4]. 이를 해결하기 위한 방안으로 폐식용유를 이용한 생산 공정이 개발되고 있다[5, 6]. 그러나 폐식용유에는 수분, 산화되어 생성된 유리 지방산(free fatty acid)[7] 및 고형물들이 존재한다. 이러한 불순물들은 바이오 디젤 생산 시 사용되는 알칼리 촉매의 활성을 떨어뜨리고 비누를 생성하는 문제를 유발하므로 반드시 제거해 주어야 한다. 일부 불순물은 여과나 증류를 통하여 비교적 쉽게 제거될 수 있지만, 유리 지방산의 경우는 메탄올과 반응시켜 바이오 디젤의 성분이 되

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bmjslee@kier.re.kr

$$C_A = C_{A0}(1-X) \tag{3}$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X \tag{4}$$

$$C_E = C_{A0}X \tag{5}$$

$$C_W = C_{A0}X \tag{6}$$

여기서 C_{A0} 는 올레산의 초기 농도, X 는 반응 전환율을 나타낸다. 식 (3)-(6)을 식 (2)에 대입하면

$$\frac{dX}{dt} = k_1wC_{A0}(1-X)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X\right) - k_2wC_{A0}X^2 \tag{7}$$

여기서 메탄올은 이론치보다 과량 들어갔으므로 가역반응은 무시하지 않으므로 이 반응을 비가역 반응으로 가정한다. 따라서 식 (7)은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{dX}{dt} = k_1wC_{A0}(1-X)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X\right) \tag{8}$$

식 (8)을 적분하여, 최종적으로 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$\frac{\ln(M-X) - \ln\{M(1-X)\}}{M-1} = k_1wC_{A0}t + C \tag{9}$$

여기서 M 은 C_{B0}/C_{A0} 을 나타낸다.

3.2. 온도의 영향

Fig. 2는 333 K에서 373 K의 범위에서 반응 온도가 전환율에 미치는 영향을 보여준다. 메탄올을 과량으로 유지하기 위해 이론적 몰비에 88배에 해당하는 양을 첨가하였다. 또한, 메탄올과 올레산의 몰 비는 88:1, Amberlyst-15 촉매는 10 wt%, 교반 속도는 200 rpm의 조건으로 반응시켰다. 15분간 반응시켰을 때, 333 K에서는 23%, 353 K에서는 40%, 373 K에서는 60%의 전환율을 보였다. 온도가 높을수록 평형 상태에 도달하는 시간이 짧게 나타났으며, 반응 시

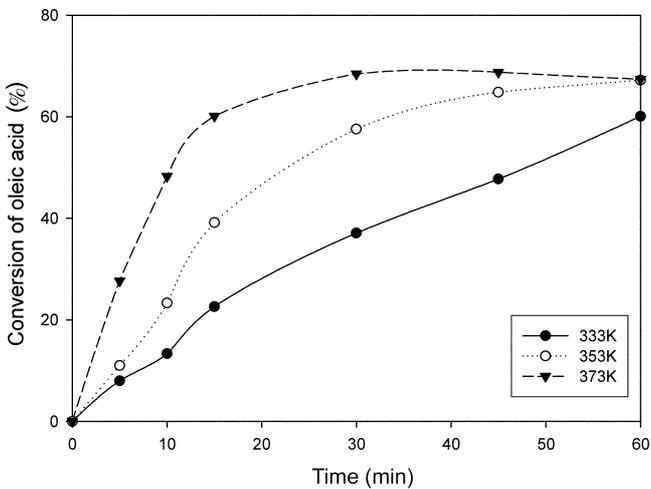


Fig. 2. Effect of temperatures on the conversion of oleic acid. Reaction conditions: 1 wt% oleic acid soybean oil, 200 g; feed mole ratio(alcohol to acid), 88:1; catalyst loading of 10 wt%; pressure, 300 kPa; stirrer speed, 200 rpm; catalyst, Amberlyst-15.

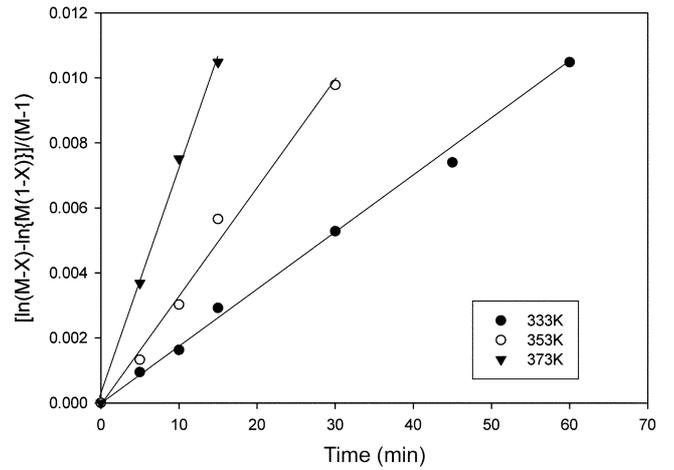


Fig. 3. Kinetic plots for the effect of temperature.

Table 1. Reaction rate constant at different temperatures

T(K)	333	353	373
$k_1wC_{A0}(\times 10^4)$	1.71	3.35	7.06
k_1	0.26	0.51	1.08

k_1 (/g·mol·min)

간 60분에서 평형을 이룬 353 K와 373 K에서는 약 67%의 평형 전환율을 보였다.

Fig. 3은 온도에 따른 반응 속도 상수 변화를 보여준다. 각 반응 조건에서의 전환율을 식 (9)에 대입하여 반응 속도 상수를 구하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 333 K에서는 0.26 /g·mol·min, 353 K에서는 0.51 /g·mol·min, 373 K에서는 1.08 /g·mol·min의 반응 속도 상수 값을 보였다. 이로써 반응 온도가 20 °C 상승할 때마다 반응 속도는 약 2배 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4에서는 (1/T) 대 ln(k)의 Arrhenius plot을 보여준다. 그래프의 기울기를 식 (10)에 대입하여 36.20 kJ/mol의 활성화 에너지(E_a)를 구하였다.

$$\text{Arrhenius 식: } k = Ae^{-E_a/RT} \tag{10}$$

본 연구와 유사한 연구 결과에 따르면 CT-175 촉매를 이용하여

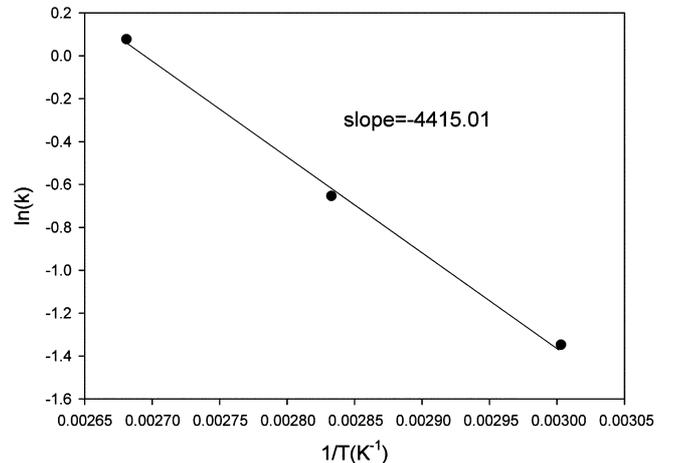


Fig. 4. Arrhenius plot of 1/T vs. ln(k).

아세트산과 이소아밀알코올을 반응시켰을 때는 47.0 kJ/mol[9]의 활성화 에너지를, Amberlite IR-120 촉매를 이용하여 아세트산과 이소부탄올을 반응시켰을 때는 49.0 kJ/mol[8]의 활성화 에너지를 갖는 것으로 보고되었다. 위의 두 종류의 촉매와 비교해 볼 때, Amberlyst-15는 더 낮은 활성화 에너지 값을 보여 유리 지방산의 에스테르화에 적합한 촉매임을 확인할 수 있었다.

3-3. 반응물의 몰 비의 영향

올레산과 메탄올의 에스테르화는 평형이 제한된 화학 반응이고, 평형 수율은 생성 가능한 에스테르의 양을 결정한다. Fig. 5와 Fig. 6은 메탄올의 양이 반응 전환율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 메탄올과 올레산의 몰 비를 88:1, 44:1, 26.4:1, 13.2:1, 6.6:1로

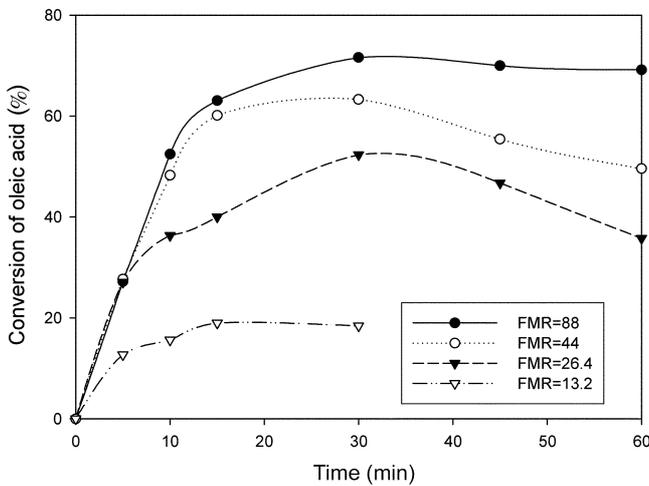


Fig. 5. Effect of feed mole ratio on the conversion of oleic acid. *FMR(feed mole ratio of alcohol to acid), Reaction conditions: 1 wt% oleic acid soybean oil, 200 g; catalyst loading of 10 wt%; temperature, 373 K; pressure, 300 kPa; stirrer speed, 200 rpm; catalyst, Amberlyst-15.

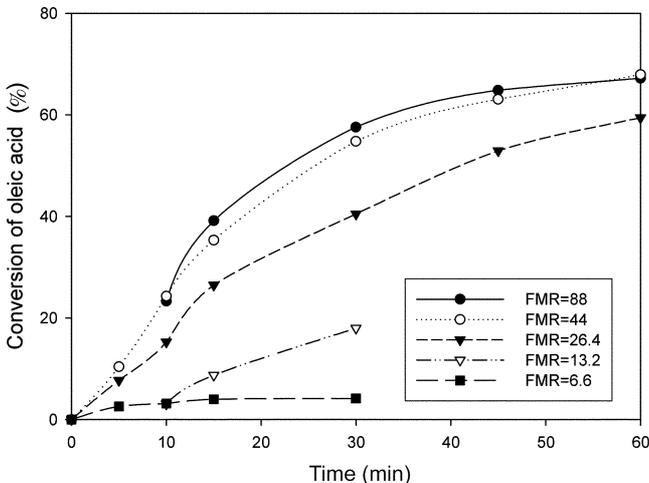


Fig. 6. Effect of feed mole ratio on the conversion of oleic acid. *FMR (feed mole ratio of alcohol to acid), Reaction conditions: 1 wt% oleic acid soybean oil, 200 g; catalyst loading of 10 wt%; temperature, 353 K; pressure, 300 kPa; stirrer speed, 200 rpm; catalyst, Amberlyst-15.

변화시키고, 10 wt% Amberlyst-15 촉매를 사용하여, 200 rpm으로 반응시켰다. Fig. 5는 373 K에서의 실험 결과로써 반응 시간이 30분 인 경우에 메탄올 대 올레산의 몰 비가 13.2:1에서 88:1로 증가할 때, 전환율은 19%, 52%, 63%, 72%로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 초기 반응 속도는 메탄올의 양에 영향을 받지 않고 거의 유사하게 나타났다. 또한, 반응시간이 30분 이상으로 길어지면 역반응이 진행되어 전환율 값이 오히려 감소함을 보여주고 있다. Fig. 6은 353 K에서의 실험 결과를 보여준다. 373 K에서의 결과보다 반응 속도가 느려졌다. 반응 시간 30분에서, 메탄올 대 올레산의 몰 비가 6.6:1에서 88:1로 증가할 때, 전환율은 4%, 18%, 40%, 55%, 58%로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 반응물의 몰 비가 44:1과 88:1에서는 시간에 따른 전환율에 큰 차이를 보이지 않아 353 K에서는 몰 비 44:1이 반응에 충분한 양임을 알 수 있었다.

3-4. 촉매 양의 영향

촉매의 양이 증가하면 반응 사이트의 수가 증가하여 반응물과 더 빨리, 많이 접촉할 수 있다. Table 2에는 Amberlyst-15 촉매의 특성을 나타내었다[14, 15]. 0.6 mm의 직경을 갖는 불투명한 구슬 형태로 공극의 지름은 300 Å 이상이며 수소 이온으로 반응에 참가한다. 산점(acid site)은 kg당 4.7 당량 이상 존재한다. Fig. 7에서는 촉매의 양이 전환율에 미치는 영향을 보여준다. 메탄올과 올레산의 몰

Table 2. Physical and chemical properties of Amberlyst-15 catalyst [15]

Physical form	Opaque beads
Pore diameter	≥ 300 Å
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 ³)
Fines content	< 0.300 mm : 1.0% max
Surface area	53 m ² /g
Swelling	38% (dry to phenol)
Maximum operating temperature	120 °C

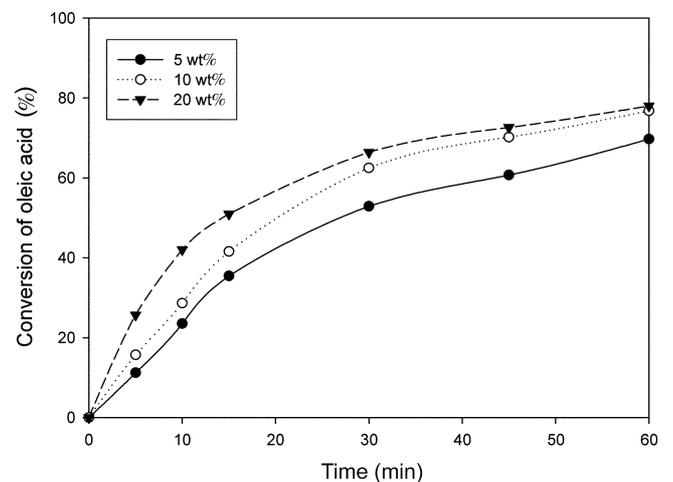


Fig. 7. Effect of catalyst loading on the conversion of oleic acid. Reaction conditions: 1wt% oleic acid soybean oil, 200 g; feed mole ratio(alcohol to acid), 88:1; temperature, 353 K; pressure, 300 kPa; stirrer speed, 200 rpm; catalyst, Amberlyst-15.

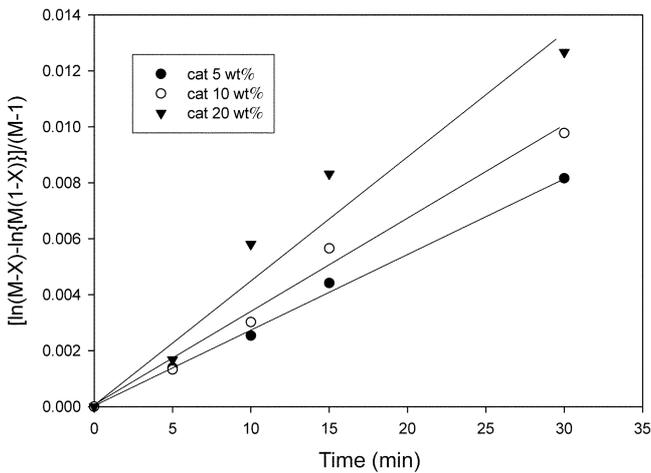


Fig. 8. Kinetic plots for the effect of catalyst loading.

Table 3. Reaction rate constants according to catalyst loading

Catalyst	5 wt%	10 wt%	20 wt%
$k_1 w_{C_{A0}} (\times 10^4)$	2.74	3.35	4.33
k_1	0.84	0.51	0.33

k_1 (l/g·mol·min)

비는 88:1이고, 반응 온도는 353 K, 교반 속도는 200 rpm의 조건에서 촉매의 양을 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%로 증가시켰을 때 시간에 따른 올레산의 전환율 변화를 나타내고 있다. Fig. 8과 Table 3에는 촉매의 양이 반응 속도 상수에 미치는 영향과 반응 속도 상수를 나타내었다. 반응 온도에 따른 반응 속도 상수 변화에서와 동일한 방식으로 반응 속도 상수를 구하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 5 wt%에서는 0.84 l/g·mol·min, 10 wt%에서는 0.51 l/g·mol·min, 20 wt%에서는 0.33 l/g·mol·min의 반응 속도 상수 값을 보였다. 반응 속도 상수는 온도의 함수이기 때문에 촉매의 양과 상관없이 일정한 값을 보여야 하나 촉매의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 촉매의 양을 5 wt%로 하였을 때는 대부분의 공극 내부로 반응물이 침투하여 산점이 충분히 활성화되어 반응에 참여하였으나 10 wt%, 20 wt%로 촉매의 양을 증가시켰을 때에는 반응에 참여하지 않는 산점이 존재했을 것으로 판단된다. 또한, Table 3에 나타낸 촉매의 양이 포함되어있는 반응 상수를 통하여 촉매의 양이 2배 증가 할 때, 반응 속도는 약 1.2-1.3배 증가하는 것을 확인할 수 있다.

3.5. 폐식용유의 에스테르화 반응

지금까지는 모사 폐식용유를 이용하여 반응 조건에 따른 전환율을 알아보았다. Table 4에는 폐식용유와 대두 원유, 대두 식용유의 특성을 나타내었다. 폐식용유는 대두유에 비하여 산가와 수분 함량, 고형물 함량이 높았으며 그 외의 특성들은 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. Fig. 9는 모사 폐식용유와 실제 폐식용유의 산 제거 반응에

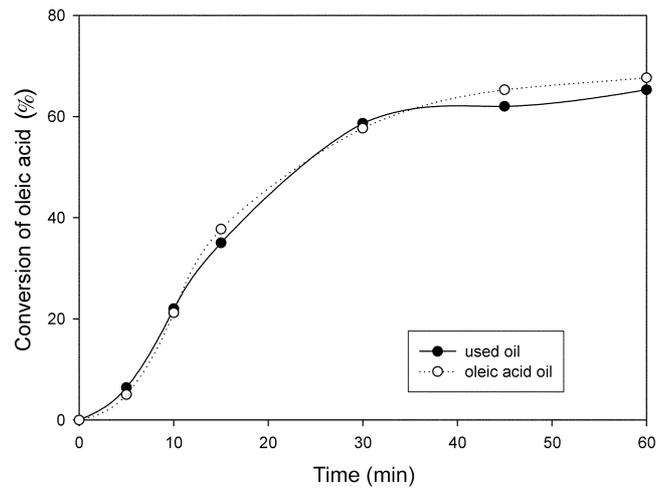


Fig. 9. Comparison of conversion of oleic acid soybean oil with used oil. Reaction conditions: 1 wt% oleic acid soybean oil, 200 g; feed mole ratio(alcohol to acid), 44:1; catalyst loading of 10 wt%; pressure, 300 kPa; stirrer speed, 200 rpm; catalyst, Amberlyst-15.

서의 전환율 변화를 보여준다. 폐식용유의 상태가 깨끗하여 모사 폐식용유와 비슷한 전환율 유형을 보였다. 하지만, 폐식용유의 최종 전환율은 대두유에 비해 다소 낮아 폐식용유에 포함된 불순물이 에스테르와 반응을 억제함을 알 수 있었다. 이러한 전환율 저하는 폐식용유에 포함된 불순물들이 촉매의 표면에 흡착되는 피독 효과 때문인 것으로 판단된다. 그러므로 전환율 저하를 막기 위해서는 고형물의 제거가 필요할 것으로 생각된다. 이러한 결과를 통해서 산가가 높고 침전물이 많은 악성 폐식용유를 반응물로 사용한다면 전환율 저하가 더욱 커질 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

올레산과 메탄올의 에스테르화 반응에서 반응 온도와 반응물의 몰 비, 촉매의 양을 변화시키며 실험하였다. 그 결과 333 K에서 373 K의 온도 범위에서, 반응 온도가 20 °C 상승할 때 반응 속도는 약 2배 증가하였다. 또한, 반응물에서 메탄올의 양이 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며 촉매의 양을 2배 증가시켰을 때 반응 속도는 약 1.2-1.3배 증가하였다. 반응 조건에 따라 전환율과 반응 속도에 큰 차이를 보였으며 온도의 영향이 큰 것으로 나타났다. 이러한 영향을 정량적으로 설명하기 위해 2차 반응식을 적용하여 반응 속도를 모사하였다. 그 결과, 모델에 의한 예측치는 실험 결과와 잘 부합되었다. 동모델의 적용에 의한 올레산 전환반응에서 Amberlyst-15의 활성화 에너지는 36.20 kJ/mol로 타 유사 반응에 비해 낮은 값을 보였다. 실제 폐식용유의 에스테르화 반응에서는 초기 반응 속도는 비슷하였다. 그러나 반응 시간이 길어짐에 따라 폐식용유에 포함된 고형 불순물의 촉매 피독 효과에 의해 최종 전환율은 낮아졌

Table 4. Properties of used oil and crude oil, soybean oil

Oil	Color	Acid value	Water wt%	Density (23°C)	Solid mg/g	Viscosity cp(40 °C)
Used oil	Brown	1.5-2.23	0.07-0.12	0.9222	5-10	34-37
Crude oil	Orange	1-1.5	0.01	0.922	0	-
Soybean oil	Yellow	0.2-0.3	0.02	0.919	0	34

다. 또한, 반응기의 용량을 늘리고 산가의 범위를 크게 하면 바이오디젤 생산을 위한 폐식용유의 전처리 산업에 유용한 결과를 얻을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Barnwal, B. K. and Sharma, M. P., "Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9**(4), 363-378(2005).
2. Leung, Y. C., "Development of a Clean Biodiesel Fuel in Hong-Kong using Recycled Oil," *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 277-282(2001).
3. Graboski, M. S. and McCormick, R. L., "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125-164(1998).
4. Connemann, J. and Fischer, J., *Biodiesel in Europe 1998*, Paper Presented at Int. Liquid Biofuels Congress, Curitiba, Brasil(1998).
5. Nouredini, H., Gao, X. and Philkana, R. S., "Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil," *Bioresource Technology*, **96**(7), 769-777(2005).
6. Kusdiana, D. and Saka, S., "Kinetics of Transesterification in Rape-seed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol," *Fuel*, **80**(5), 693-698(2001).
7. Bradshaw, G. B. and Meuly, W. C., "Preparation of Detergents," U.S. Patent No. 2360844(1994).
8. Altiokka, M. R., "Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Amberlite Catalyst," *Applied Catalysis A: General*, **239**(1), 141-148(2003).
9. Teo, H. T. R. and Saha, B., "Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies," *Journal of Catalysis*, **228**(1), 174-182(2004).
10. Lee, M. J., Wu, H. T. and Lin, H. M., "Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol Over Dowex," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(1), 4094-4099(2000).
11. Gangadwala, J. and Mankar, S., "Synthesis of Butyl Acetate in the Presence of Ion Exchange Resins as Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2146-2155(2003).
12. Sano, T., Yamaguchi, N. and Adachi, T., "Mass Transfer Coefficients for Suspended Particles in Agitated Vessels and Bubble Columns," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **7**, 255(1974).
13. Yadav, G. D. and Thathagar, M. B., "Esterification of Maleic Acid with Ethanol Over Cation-exchange Resin Catalysts," *Reactive & Functional Polymers*, **52**, 99-110(2002).
14. Suh, S. S. and Ihm, S. K., "Catalysis by Ion Exchange Resin-esterification of Phenol and Acetic Acid," *HWAHAK KONGHAK*, **18**(6), 461-468(1980).
15. <http://www.rohmmaas.com/ionexchange/IP/sac.htm>