

Transesterification for FAME production of Rapeseed Oil

정귀택¹, 윤대현¹, 강춘형¹, 최병철², 이운택⁴, 박돈희^{1,3,4}

¹전남대학교 응용화학공학부, ²기계시스템공학부, ³생물산업기술연구소, ⁴축매연구소,
⁵(주)온바이오,
전화 (062) 530-1841, Fax (062) 530-1849

Abstract

Fatty acid methyl esters (FAMES) show large potential applications as diesel substitutes, and they are known as biodiesel fuel. Biodiesel fuel as a renewable energy is an alternative that can reduce energy dependence on petroleum and air pollution. Several processes for the production of biodiesel fuel have been developed. Transesterification process under alkali-catalysis and short-chain alcohol gives high level yield of methyl esters in short reaction times.

In this research, transesterification of rapeseed oil was investigated to produce the FAMES. Experimental reaction conditions included molar ratio of oil to alcohol, concentration of catalyst, types of catalysts, reaction time, and reaction temperature. The conversion ratio of rapeseed oil enhanced with the alcohol-oil mixing ratio and with the reaction temperature.

서론

최근에 들어 원유가격의 상승, 화석연료의 고갈, 환경 문제 등이 야기되면서 화석연료의 대체물로서 간주되는 바이오 디젤에 관한 관심이 전 세계적으로 크게 높아지고 있다. 화석연료의 대체연료로서 간주되는 바이오디젤은 식물성기름이나 동물성지방과 같은 재생가능한 생물학적인 원료로부터 만들어지는 것을 말한다. 식물성기름을 디젤엔진연료로 사용하기 위해서는 이들이 갖는 여러 가지 문제점들, 즉 높은 점도, 산화도, 유리지방산 농도, gum 형성 등의 문제를 해결해야하는데, 이러한 문제점들을 해결하기 위한 여러 시도들이 이루어졌다. 이들을 크게 네 가지로 분류할 수 있는데 열분해, microemulsification, 희석, transesterification 등이다.

Transesterification은 alcoholysis라고도 불리는데, hydrolysis와 유사한 과정을 통해 ester에 붙어 있는 alcohol을 다른 alcohol로 치환하는 공정을 말한다. 이 공정은

triglyceride의 점도를 낮추기 위해 널리 사용되고 있다. Transesterification이 일어나는데 필요한 요소는 반응온도, 알코올과 oil의 비율, 촉매제의 형태와 농도, 혼합강도, 반응시간, 반응물의 순도 등에 의해 효율에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 유채유를 대상으로 바이오디젤을 생산하기 위한 화학촉매(알칼리 촉매)를 이용한 전이에스테르화 반응에 미치는 여러 인자들의 영향을 알아보고 경제적인 조업조건을 설정하고자 한다.

실험 재료 및 방법

실험 재료

바이오디젤을 제조하기 위한 원료유지로는 전처리된 유채유((주)온바이오)를 사용하였고, 유지와의 반응에 사용한 알코올은 무수 메탄올(순도 99.8% 이상)을 사용하였다. 반응에 사용한 알칼리촉매는 소듐 메톡시드와 포타슘 하이드록사이드, 그리고 소듐 하이드록사이드를 사용하였다. HPLC를 이용한 분석에 사용한 표준시약으로는 GC급의 Sigma제 올레산 메틸 에스테르, 리놀레산 메틸 에스테르, 리놀렌산 메틸 에스테르, 팔미트산 메틸 에스테르를 사용하였고, 분석용과 추출용매는 모두 HPLC급 시약을 사용하였다.

전이에스테르화 반응

유지를 메탄올과 전이에스테르화 반응하여 지방산 메틸 에스테르를 합성하기 위한 반응기는 상부에서 전동모터에 의해 교반되는 baffle이 설치된 내용적 1 L의 반응조이며, 초기 반응 유지량 400 mL를 기준으로 실험을 실시하였다. 메탄올과 유지의 몰비, 알칼리 촉매, 반응온도와 반응시간의 영향을 규명하기 위하여 항온시킨 교반반응기에서 유지와 메탄올을 알칼리 촉매(소듐 메톡시드, 포타슘 하이드록시드, 소듐 하이드록사이드)로 전이에스테르화 반응시키고, 일정시간 반응 후, 무수초산으로 반응을 정지시킨 다음에 생성된 지방산 메틸 에스테르의 조성과 수율을 HPLC법으로 측정하였다. 시료 중 지방산 메틸 에스테르는 옥타데실실리카 칼럼(ODS2, 4.6mm×250mm, Waters)을 고정상으로, 아세톤과 아세토니트릴 그리고 초순수(부피비, 48:48:4; 유량 1mL/min)를 이동상으로 하여 UV 검출기(M720, 영린기기, 205 nm)로 정량분석하였다.

결과 및 고찰

유지에 대한 첨가된 메탄올 몰비의 영향

알칼리 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응은 가역반응으로서 유지에서 지방산 메틸 에스테르로의 전환 수율과 전이에스테르화 반응속도를 높이기 위해서는 유지에

대한 메탄올의 몰비가 이론 당량비인 1:3 보다도 높게 유지되어야 한다. 그러나, 한계 몰비 이상이 되면 미반응 메탄올의 회수 비용이 증가하게 되고 지방산 메틸 에스테르와 글리세린의 상분리가 불완전하므로 오히려 수율이 감소된다. Nimcevic 등이 1% 알칼리촉매를 사용하여 유채유의 전이에스테르화 반응을 연구한 결과에 의하면 유지 대 메탄올의 몰비 1:6이 최적이었음을 보고하였고, Freedman 등은 60℃, 0.5% NaOCH₃, 몰비 1:6 에서 대두유, 해바라기유, 면실유 등의 식물성 유지를 대상으로 93~98% 수준의 전이에스테르화 수율을 얻었다고 보고하였다.

Fig. 1은 유채유의 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응에서 첨가된 메탄올의 몰비가 전환율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응온도 60℃, 촉매로 포타슘 하이드록사이드 1.0 %(w/w)가 첨가된 조건에서 첨가되는 유지 대 메탄올의 몰비 1:10 이하에서는 몰비가 증가함에 따라서 전환율도 급격히 증가하여 99%이상의 전환율에 도달하였으나 1:10 이상에서는 몰비의 영향이 감소되는 경향을 나타내었다. 유지의 전이에스테르화 반응에 있어서 메탄올의 사용량이 증가하면 반응 수율은 증가하게 되지만 원가에 포함되는 메탄올 사용량의 증가로 바이오디젤의 생산 단가가 증가하게 된다. 본 연구에서는 유지 대비 메탄올의 사용 몰비를 1:6에서 1:10 사이에서 최적 조업조건을 설정하였다.

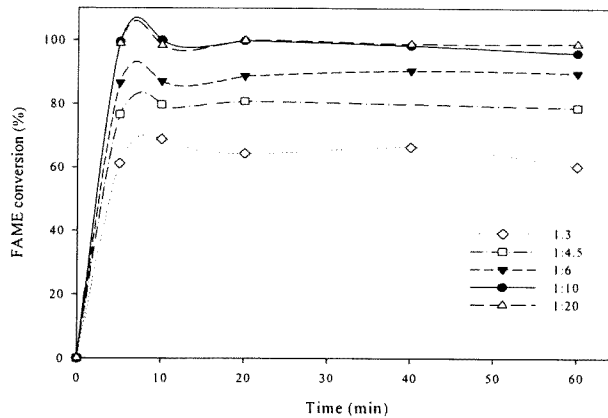


Fig. 1. Time course of FAME conversion on methanol molar ratio at potassium hydroxide 1.0%(w/w) and 60℃.

유지의 전이에스테르화 반응에 미치는 반응온도의 영향
일반적으로 반응온도가 높을수록 전이에스테르화 반응의 속도가 증가하고, 유지와

메탄올의 상호용해도가 증가하면서 평형전환율도 증가하므로, 알칼리 촉매공정에서는 메탄올의 비점 부근에서 반응온도가 설정되고 있다. 본 연구에서는 일반적인 알칼리 촉매 공정에서 사용하는 반응온도인 60°C에서부터 실온에 가까운 30°C까지의 조업 조건에서 메탄올 몰비 1:6, 1%(w/w) 포타슘 하이드록사이드를 촉매로 사용한 조건으로 조사한 결과(Fig. 2), 각각의 반응온도 조업조건에서는 5분에서 10분 사이에 반응평형을 이루었다. 전이에스테르화 반응 수율은 반응 후 10분 이내에 반응온도 30°C에서 약 81%, 45°C에서 85%, 그리고 60°C에서 87% 이상의 수율을 나타내어 반응온도가 증가할수록 반응수율의 증가를 나타내었다. 특히, 반응온도가 낮고, 포화지방산 함량이 높은 유지의 경우에는 유지내에서 메탄올의 용해도가 현저히 낮으므로 반응속도와 수율이 급격히 감소되지만, 유채유의 경우 불포화도가 낮은 올레익산이 58.5%, 불포화도가 높은 리놀레산이 24.5%를 차지하는 반면, 포화지방산은 팔미틱산과 스테아릭산이 각각 5.7%와 2.2%를 차지하고 있어 낮은 반응온도에서 반응을 진행하여도 반응수율에 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 사려된다.

알칼리 촉매 첨가량의 영향

본 연구에서는 알칼리 촉매에 의한 유채유의 전이에스테르화 반응계에서 유지의 중량을 기준으로 알칼리 촉매 첨가량이 지방산 메틸 에스테르의 수율에 미치는 영향을 비교 분석하였다. Fig. 3은 60°C에서 유채유에 대한 메탄올의 몰비가 1:6일 때, 포타슘 하이드록사이드 촉매를 유지 중량을 기준으로 0.1에서 1.2%(w/w)를 첨가하여 반응을 수행한 결과를 나타내었다. 설정된 촉매 농도에서의 전이에스테르화 반응은 대부분 5~10분 사이에 평형을 이루는 반응속도를 패턴을 보였다. 포타슘 하이드록사이드 촉매의 농도가 증가할수록 전환율이 증가함을 보였는데, 1%(w/w) 농도 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 과도한 촉매에 의해 생성된 지방산 메틸 에스테르가 다시 글리세린과 반응하여 결합하는 역반응이 발생하는 것으로 사려된다.

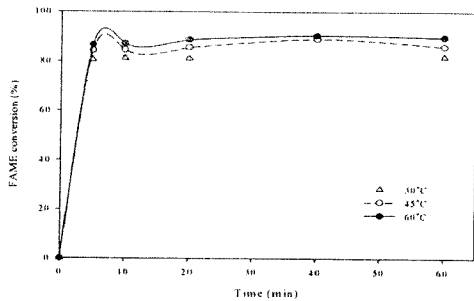


Fig. 2. Time course of FAME conversion on temperature at potassium hydroxide 1.0%(w/w), methanol molar ratio 1:6.

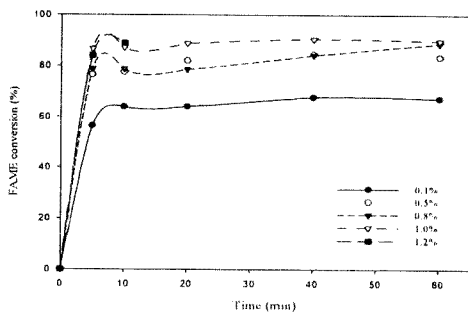


Fig. 3. Time course of FAME conversion on potassium hydroxide concentration at methanol molar ratio 1:6 and 60°C.

요약

유채유를 사용하여 바이오디젤 생산을 위한 1단 전이에스테르화 공정에 있어서 반응 온도 60°C, 유지에 대한 메탄올 몰비 1:10 이상, 1.0 %(w/w) 포타슘 하이드록시드의 조건에서 98.5% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다.

감사

본 연구는 2002년 대체(바이오)에너지 기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 에너지관리공단의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김해성, 강영민, “유화전이에스테르화에 의한 대두유의 Biodiesel 화”(2001), *한국유 화학회지*, **18**(4), 298-305.
2. Billaud, F., Dominguez, V., Broutin, P., Busson, C., “Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil”(1995), *JAOCS*, **72**, 1149-1154.
3. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”(1984), *JAOCS*, **61**, 1683-1643.