

폐유지로부터 화학촉매에 의한 바이오디젤 생산 연구

김 덕근¹⁾, 이 진석²⁾

Biodiesel Production from Waste Frying Oil by the Chemical Catalysts

Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee

Key words : Biodiesel(바이오디젤), Waste Frying Oil(폐식용유), Fatty Acid Methyl Ester(지방산 메틸에스터), Esterification(에스테르화), Trans-esterification(전이에스테르화)

Abstract : 재생 가능한 자원인 동물성 기름으로부터 만들어지는 수송용 연료 바이오디젤은 낮은 대기오염물질 배출과 CO₂ Neutral 특성으로 환경친화적인 연료로 인정을 받으며 전세계적으로 그 생산량이 급격히 증가하고 있다. 한국에서는 연간 20만톤의 폐식용유가 배출되며 이중 약 10만톤이 회수 가능한 것으로 추산된다. 폐식용유의 무단 폐기로 인한 수질오염과 폐기물의 자원 재활용 및 에너지 생산 관점에서 폐식용유를 바이오디젤 원료로 사용하는 연구가 많이 진행되었다. 높은 함량의 유리지방산을 함유한 폐식용유를 효율적으로 전이에스테르화(methanolysis) 하기 위해서는 먼저 산 촉매를 이용한 유리지방산의 전환 제거가 필요하다. 본 연구에서는 다양한 종류의 강산성 이온교환 수지를 폐식용유의 전처리(pre-esterification)용 고체 산 촉매로 회분식 반응기에서 테스트 하였으며 그 결과 Amberlyst-15가 유리지방산의 에스테르화 반응에 가장 적합한 것으로 나타났다. 회분식 반응기에서 도출된 최적 전처리 반응조건을 적용한 200시간 이상의 연속 전처리 운전결과 폐식용유에 함유된 5%의 유리지방산이 90%이상 전환제거 되었다. 전처리 반응 후의 폐식용유를 균질계 염기촉매(KOH) 존재하에 메탄올과 전이에스테르화 반응을 시킨 결과 바이오디젤로 불리는 지방산메틸에스테르(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)의 생산 수율은 85%로 얻어졌으며 국내 바이오디젤 표준 규격에 따른 연료특성 분석 결과 FAME의 농도 규격을 제외한 모든 항목이 국내 규격을 만족하였다. 폐식용유 바이오디젤의 FAME 농도가 94.3%로 국내 규격 96.5%에 미달하는 문제는 식물성 원료유로 제조한 고순도 바이오디젤과 혼합 사용하거나 감압 증류 공정을 통해 고농도의 폐식용유 바이오디젤을 제조하여 해결 가능하다. 대전시 신성동 소재의 음식점에서 수거한 폐식용유를 원료로 하여 생산한 바이오디젤의 차량 배출가스 실증 테스트 결과, 경유 차량의 주 오염물질인 PM과 Soot 및 기타 오염물질의 배출량은 감소하였으나 NO_x의 배출량은 약간 증가하는 것으로 나타났다.

1. 서 론

대기오염이 심각하여짐에 따라 재생 가능하고 환경 친화적인 수송용 연료인 바이오디젤에 대한 관심이 고조되고 있다. 바이오디젤은 식물성 기름, 동물성 기름, 폐식용유를 포함한 폐유지로부터 생산이 가능하다. 식물성 기름과 알콜과의 전이에스테르화를 통한 바이오디젤 생산 연구는 광범위하게 진행되어온 반면에, 바이오디젤 원료로 폐유지를 활용하는 연구는 많지 않았다⁽¹⁻²⁾. 국내에서는 연간 약 20만톤의 폐식용유가 배출되며 이중 상당량은 부적절하게 처리되어 수질오염을 유발하고 있다. 폐식용유의 바이오디젤로의 재활용은 수질오염 방지와 낮은 배출특성을 가지는 청정 연료 생산, 바이오디젤의 가격 경쟁력 개선 등의 의미를 가진다.

식물성 기름과 메탄올과의 전이에스테르화 반

응에 NaOH, KOH, CH₃ONa 등의 알카리 촉매를 사용하면 산 촉매에 의한 반응보다 빠른 반응속도를 가지며 저온 저압 반응공정이 가능하다는 장점이 있다⁽³⁾. 하지만 폐식용유 중에는 알카리 촉매의 활성을 저해하는 상당량의 유리지방산(FFA)과 수분이 포함되어 있어 알카리 촉매의 직접 적용이 어렵다. 폐식용유 중의 FFA는 염기촉매와 중화반응하여 염을 생성시켜 촉매의 소모량을 증가시키며 생성된 염은 바이오디젤과 글리세롤의 분리를 어렵게 하여 바이오디젤 생산 수율을 감소시킨다⁽⁴⁾. 원활한 전이에스테르화 반응을 위해 오일중의 FFA 함량은 0.5% 이하가 되어야 한다⁽⁵⁾.

고 함량의 FFA를 포함한 폐식용유에 대한 산 촉매 전이에스테르화 반응에 대한 연구 결과 1% 이상의 FFA 함량의 식물성 기름은 알카리 촉매보다 산 촉매가 더 효과적인 것으로 보고되고 있다⁽⁶⁻⁷⁾. 최근에는 고함량 FFA 폐유지로부터 알카리

촉매를 이용한 바이오디젤 생산 연구도 보고되고 있다. Fernandes와 Ferreira는 염기 촉매로 CH_3ONa 를 이용하여 16% FFA 함량의 crude olive residue oil을 에스테르화 반응시킨 결과 30% 미만의 낮은 전환율을 얻었다고 보고하고 있다. 저자는 알칼리 촉매 반응 전에 FFA를 제거하기 위한 산촉매 에스테르화 반응이 필요하다고 권고한다. Frohlich et al.은 약 16%의 FFA를 함유한 우지 (beef tallow)를 먼저 중화시키고 충분한 KOH 촉매와 메탄올로 에스테르화 하고 생성된 염을 반응물로부터 제거하여 다시 황산에 의해 에스테르화 시키는 여러 단계의 반응을 통해 90%의 높은 전환율을 얻었다⁽⁸⁻⁹⁾.

황산에 의한 에스테르화는 반응 생성물의 정제를 위해 많은 양의 폐수를 발생시키며 황산에 내부식성을 가지는 설비를 요구한다. 산 촉매 에스테르화 목적으로는 황산 대신 반응생성물과 분리가 용이한 강산성 이온 교환 수지같은 고체 산 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. crude vegetable oil 중의 FFA 에스테르화에 고체 산 촉매를 적용한 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 폐유지 중의 FFA 에스테르화에 적합한 강산성 이온교환 수지 촉매를 도출하였으며 에스테르화 효율에 대한 여러 반응 조건의 영향을 조사하였다. 또한, 도출된 최적 반응 조건을 packed bed reactor에 적용한 연속 에스테르화 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

폐식용유 중의 유리지방산 함량을 조사하여 대두식용유에 대표지방산인 올레의 산을 혼합하여 유리지방산 에스테르화 실험용 합성 원료를 제조하였다. 폐팜유는 (주)농심에서 얻었으며 폐식용유는 폐식용유 수거업체로부터 구입하였다. 지방산 메틸에스터 표준물질은 Sigma-Aldrich Chemical Inc.에서 구입하였다. 촉매로 사용한 강산성 이온교환수지는 Rohm&Haas Inc.에서 구입하였다. 다른 시약들은 모두 GR Grade로 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

유리지방산의 에스테르화 반응은 두가지 방식으로 진행하였다; 150ml와 500ml 부피의 회분식 반응기를 이용한 회분식 반응특성 조사와 packed bed reactor에서의 연속식 반응특성 실험을 진행하였다. 회분식 반응 온도는 메탄올의 끓는점 65°C이하와 그 이상의 온도에서 진행하였는데 메탄올 끓는점 이하의 반응온도 실험에서는 150ml의 3구 플라스크에 메탄올 증발 방지용 컨덴서와 온도계를 설치하고 마그네틱 바를 이용하여 교반하여 실험을 진행시켰다. 메탄올의 끓는점 이상의 온도에서는 주로 Fig. 1과 같은 가압 회분식 반응기를 이용하였다. 마그네틱 교반을 이용한 플라스크 반응기에서는 반응온도를 메탄올의 끓는점 이상에서 수행하기 어려운 문제점과 많은 촉매 투입시 교반이 어려운 문제가 있다. 가압 반응시스템은 메탄올을 반응 온도까지 가열된 오

일과 촉매 용액에 순간 투입할 수 있는 질소 실린더와 메탄올 실린더를 설치하였고 열전대와 압력계를 설치하여 사용하였다. 회분식 반응기에서 촉매 종류 및 촉매량, 유리지방산/메탄올 투입비, 교반속도, 반응온도, 반응시간 등의 반응 변수의 영향을 살펴보기 위한 실험을 수행하였고 회분식 반응기에서 도출된 최적 반응조건을 1.2L의 packed bed reactor에 적용하여 연속식 에스테르화 반응실험을 수행하였다.

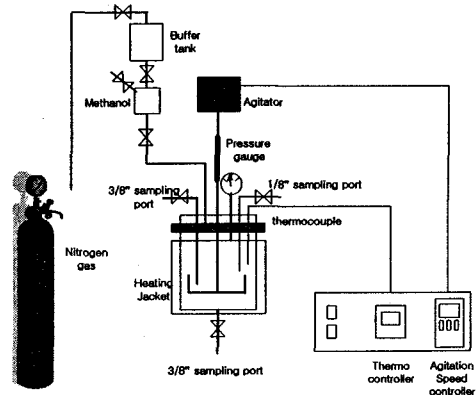


Fig. 1 Schematic diagram of the pressurized batch reactor used for the experiments.

2.3 분석방법

식물성 오일과 폐유지 중의 유리지방산 함량은 적정에 의한 산가 분석을 통해 측정 계산하였다⁽¹⁰⁾. 산가(Acid value, mgKOH/g of sample)는 1g의 시료 중의 유리 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수로 정의된다. 반응의 진행 정도를 알기 위해 반응 시간별로 반응기로부터 1.5ml의 시료를 채취하여 0.1N의 KOH 에탄올 용액을 적정액으로 사용하여 산가 분석을 수행하였다. 산가(Acid Value), 유리지방산의 전환율(%), 유리지방산 함량은 각각 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Acid Value} = \frac{a \times 5.61 \times f}{b} \text{ [mg KOH/g]}$$

a: Consumption of 0.1N KOH in ml

b: Sample amount in g

f: Factor of the 0.1N KOH

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{AV_I - AV_F}{AV_I} \times 100\%$$

AV_I: Acid value of feed material

AV_F: Acid value of product sample

식물성 오일의 주 구성 지방산인 올레익산이 유리지방산을 대표하는 것으로 간주하면 오일중의 유리지방산 함량은 다음식으로 표현된다.

$$\text{FFA}(\%) \cong \frac{1}{2} \times \text{Acid Value}$$

반응 원료 및 생성물 중에 포함된 수분 함량 (%) 분석은 Karl-Fisher 적정법에 의해 Mettler Toledo DL31 Titrator를 이용하여 측정하였다. 기타 오일 분석과 FAME 분석은 표준분석 방법에 따라 분석을 수행하였다.

3. 실험 결과

다양한 종류의 강산성 이온교환 수지를 이용하여 합성 원료에 대해 FFA의 에스테르화 성능을 조사하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

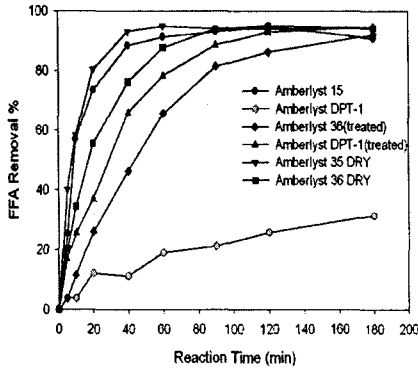


Fig. 2 the esterification profiles of FFA with methanol in presence of the different solid resin catalysts at 80°C.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 Amberlyst 15와 Amberlyst 35가 가장 높은 에스테르화 반응성을 보여주었으나 Amberlyst 35는 촉매의 개질 현상 및 반복 사용시 Amberlyst 15보다 촉매 성능이 감소하는 것이 관찰되어 Amberlyst 15를 반응 변수 영향 조사 실험 촉매로 결정하였다.

5%의 FFA를 함유한 합성 원료의 에스테르화 반응에 대한 메탄올 양의 영향과 반응시간의 영향 조사 실험을 수행하였다. 메탄올 양 영향 실험에 대해서 Methanol:FFA 몰비로 10, 20, 30, 40을 적용하여 교반속도 200rpm, 반응온도 80°C, 반응시간 1hr에서 실험을 수행하였고 반응시작 5, 10, 20, 40, 60분 후에 시료를 채취하여 분석하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 5% FFA 함유 원료유에 대해서 메탄올:FFA 몰비는 20 이상이 되어야 한다. 하지만 1% 이하의 낮은 FFA함량의 원료유의 경우는 오일 질량 대비로 8.8% 이상의 메탄올이 투입되어야 에스테르화 반응이 원활히 진행되는 것을 알 수 있었다. 그러나, 메탄올 량이 오일 질량 대비로 13.2% 이상 투입되는 경우 부반응의 촉진으로 FFA의 에스테르화 반응 효율은 떨어지는 것으로 관찰되었다.

Amberlyst 15 촉매를 이용한 반응온도별 에스테르화 반응 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 보이는 바와 같이 반응속도는 반응온도에 따라 점차적으로 증가하였다. 하지만 100°C 이상에서는 반응속도가 증가하나 반응시간을 60분 이상으로 할 경우 오히려 생

성물의 산가가 증가하는 현상이 관찰된다. Amberlyst 15 촉매의 사용 한계 온도는 120°C로 촉매 제조사에서 권장하고 있다.

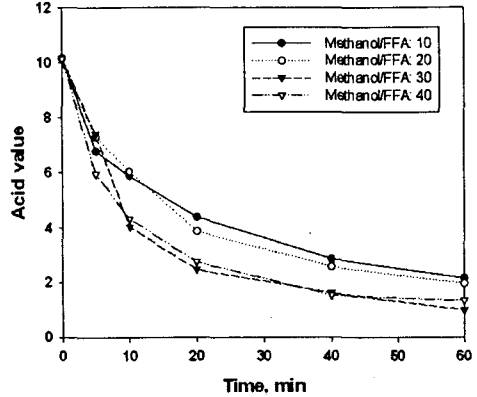


Fig. 3 Effect of molar ratios on the esterification reaction.

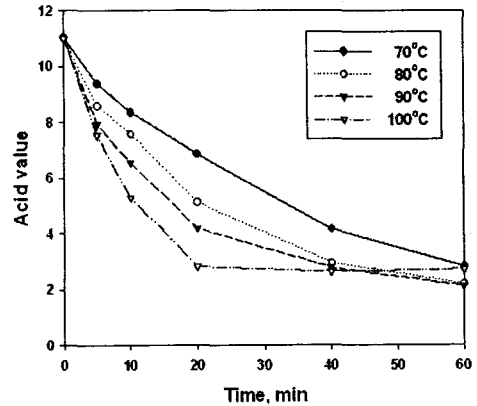


Fig. 4 Effect of reaction temperature.

다양한 FFA 함량의 합성 원료와 팜폐식용유를 이용한 에스테르화 반응 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 다양한 초기 산값을 가지는 합성원료의 60분 반응후의 최종 산가는 모두 산가 1.0으로 거의 같은 값을 가지나 팜폐식용유의 경우는 산가 2.0에 가까운 값으로 에스테르화 반응 효율이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 폐유지 중의 다른 불순물이 촉매의 성능에 영향을 주는 것으로 판단되며 산가 1.0이하로 처리하기 위해서는 더 긴 시간 반응시켜야 한다. Fig. 6에 회분식 반응 실험을 통해 도출된 최적 반응조건을 적용한 팜폐식용유의 packed bed reactor 연속 운전 결과를 나타내었다. 반응시간은 28min, 메탄올:FFA 몰비 20, 반응온도 100°C로 약 80-90%의 FFA 전환율을 얻었다. Amberlyst 15 촉매로 FFA를 에스테르화 반응(전처리) 전, 후의 팜폐식용유와 대두원유(Crude Soybean Oil)의 전이에스테르화 반응 비교 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전처리 후의 유지는 FAME로 85%의 전환율을 지나 전처리 전의 고 FFA 함량 팜폐식용유는 거의 바이오디젤(FAME)로 전환되지 않음을 통해 Amberlyst 15를

이용한 에스테르화가 상당히 효율적인 전처리 방법임을 알 수 있다.

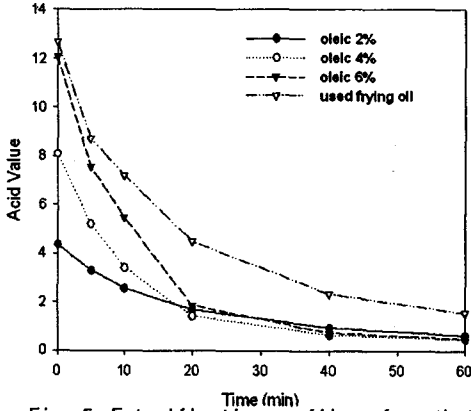


Fig. 5 Esterification profiles of synthetic feedstock and used palm oil with different AV.

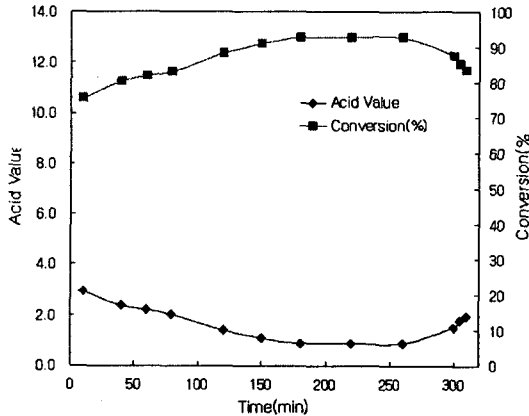


Fig. 6 Continuous esterification result.

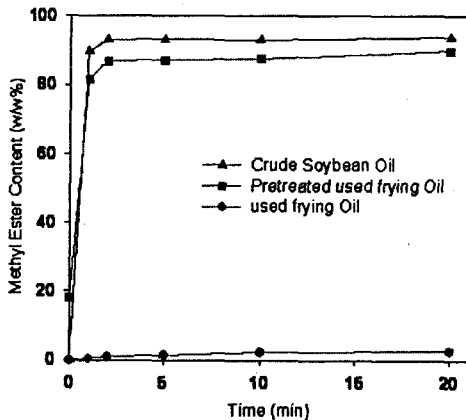


Fig. 7 Effect of pre-treatment of used palm oil on trans-esterification yield.

대전 신성동 소재 음식점에서 수거한 폐식용유를 전처리 한후 바이오디젤을 제조하여 경유와 0, 20, 50, 100% 혼합하여 차량 배출가스 실험 수행결과 Table 1과 같이 바이오디젤 함량이 증가함에 따라 PM과 Smoke가 감소하는 결과를 얻었다.

Table 1. Used frying oil biodiesel exhaust test

Fuel	Diesel		BD20		BD50		BD100	
	PM	Smoke	PM	Smoke	PM	Smoke	PM	Smoke
Carnival Land	0.123	45.9	0.113	20.9	0.074	14.1	0.051	11.6
Carnival II Trip	0.031	43.5	0.024	20.8	0.012	17.6	0.012	12.5
Porter Iton	0.032	21.2	0.033	14.7	0.031	14.5	0.029	15.0

4. 결론

여러 가지 강산성 이온교환수지 촉매의 에스테르화 반응실험 결과 Amberlyst 15가 폐유지 중의 FFA 에스테르화에 가장 적합한 촉매로 밝혀졌으며 packed bed reactor에서 연속 에스테르화 운전을 통해 80-90%의 FFA를 FAME로 전환 제거할 수 있었다. 전처리 후 폐유지를 이용한 바이오디젤 생산 실험결과 대두 원유에 근접한 FAME 수율을 나타내었다. 폐유지 바이오디젤의 차량 배출가스 시험 결과 PM과 Smoke가 크게 감소하였다. 본 연구를 통하여 폐식용유로부터 생산된 바이오디젤의 경유 대체 연료로서 규격 시험과 차량 시험 평가를 수행하여 연료로서 적합성에 대한 자료를 확보하였다.

References

- [1] Widyan, M.I., Shyouchk, A.O., 2002. "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel". *Biores.Technol.*, 85, 253-256.
- [2] Alcantara, R.A.; Canoira, L; Fidalgo, E.; Franco, M.J.; Navarro, A.2000. "Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow". *Biomass& Bioenergy*, 18, 515-527.
- [3] Jordan, V.; Gutsche, B. 2001."Development of an environmentally benign process for the production of fatty acid methyl esters". *Chemosphere*, 43, 99-105.
- [4] Canacki, M.; Gerpen, J.V. 2001."Biodiesel production from oil and fats with high free fatty acids". *Trans. ASAE*, 44, 1429-1436.
- [5] Ma, F.; Clemens, L.D.; Hanna, M.A.1998."The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow". *Trans. ASAE*, 41, 1261-1264.
- [6] Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. 1984."Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils". *JAOCS*, 61, 1638-1643.
- [7] Obibuzor, J.U.; Abigor, R.D.; Okiy, D.A., 2003,"Recovery of oil via acid-catalyzed transesterification", *JAOCS*, Vol 80, 77-80.
- [8] Fernandes, J.F.; Ferreira, D.S. 2001, "Production of biodiesel from crude and refined olive residue oil", *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, Vol. 1, 586-589.
- [9] Frohlich, A.; Rice, B; Vicente, G. 2001, *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, "The conversion of waste tallow into biodiesel grade methyl ester", Vol. 1, 695-697.
- [10] AOCS Official Method Cd 3d-63, "Acid Value", *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, Fifth Edn. 2003, AOCS. Champaign, Illinois.