

대두원유의 전이에스테르화 반응에 의한 바이오디젤 제조

김 덕근¹⁾

Biodiesel Production by Transesterification of Crude Soybean Oil with Methanol

Deog-Keun Kim

Key words : Biodiesel(바이오디젤), Free fatty acid(FFA, 유리지방산), Transesterification(전이에스테르화), Fatty acid methyl esters(FAME, 지방산 메틸에스터), Methanol(메탄올)

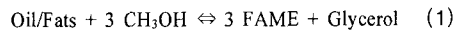
Abstract : 재생 가능한 자원인 동·식물성 기름으로부터 제조되는 수송용 연료 바이오디젤은 낮은 대기오염 배출과 CO₂ Neutral 특성으로 환경 친화적인 연료로 인정을 받으며 전 세계적으로 그 생산량이 급격히 증가하고 있다. 바이오디젤 생산 기술에는 직접이용법, 마이크로 에멀전법, 열분해법, 에스테르화법, 초임계 메탄올 이용 생산법 등이 있으며 현재의 대부분의 상용 공정은 전이에스테르화법에 근거하고 있다. 이 공정은 크게 나누어 원료 유지 물질의 전처리 단계, 촉매를 사용하여 알콜과 에스테르화시키는 단계, 그리고 생성된 바이오디젤/글리세린의 분리와 정제 단계로 이루어지며 각 단계의 세부기술은 바이오디젤 생산비에 직접적인 영향을 미친다. 본 연구에서는 대두 원유의 전처리 반응, 전처리된 대두원유의 전이에스테르화 반응, 그리고 분리 및 정제 공정의 운전 변수들의 영향에 대한 연구 결과와 본 연구를 통해 확립된 생산 공정으로 생산한 연료 grade의 바이오디젤 연료 물성 평가 하였다.

1. 서 론

최근에 화석연료 고갈과 환경오염 문제가 심각해짐에 따라 재생 가능하고 환경 친화적인 수송용 연료인 바이오디젤에 대한 관심이 고조되고 있다. 바이오디젤은 낮은 스모크와 분진 배출 특성을 가지며 황산화물을 포함한 대부분의 독성 물질 배출이 일반 경유보다 훨씬 적은 특성을 가진다. 대부분의 바이오디젤 상용 플랜트는 전이에스테르화 반응에 근거하고 있으며 이 공정은 크게 원료유의 전처리 공정, 원료유와 메탄올과의 에스테르화 공정, 그리고 분리 정제 공정으로 구성된다. 식물성 원유(대두원유, 유채원유, 팜원유, 해바라기 원유 등)를 원료로 사용하는 공정에서 원료유 비용은 바이오디젤 생산비의 70-80%를 차지한다. 따라서, 원료유 대비 바이오디젤 생산 수율과 원료유의 종류는 바이오디젤의 가격 경쟁성을 결정하는 가장 큰 인자가 된다.

전이에스테르화 반응은 다음 (1)식과 같은 평형 반응이다. 반응 평형을 오른쪽으로 유도하기 위해서는 많은 과잉량의 알콜을 사용하거나 반응

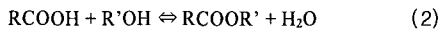
생성물 중의 하나를 반응 혼합물에서 제거해 줄 필요가 있다.



위 식은 총괄 반응식으로 실제 반응은 3개의 가역 반응이 연속적으로 일어난다. 먼저, 유지물질의 주성분인 트리글리세리드(지방산 3개가 글리세롤과 에스테르화 결합한 물질) 1 분자가 알콜 1분자와 반응하여 다이글리세리드와 지방산 메틸에스터(FAME)를 만들고 다시 다이글리세리드와 알콜이 반응하여 모노글리세리드와 1분자의 FAME를 만들고 다시 모노글리세리드와 알콜이 반응하여 1분자의 FAME와 글리세롤을 만드는 반응이 연속적으로 일어나게 된다. 반응 양론에 따르면 1 mole의 트리글리세리드와 3 mole의 알콜이 반응하나 100%의 과잉량을 넣어줄 때 반응 속도가 최대인 것으로 보고되고 있다⁽¹⁻²⁾.

1) 한국에너지기술연구원 바이오에너지연구센터
E-mail : ddkim@kier.re.kr
Tel : (042)860-3552, 5 Fax : (042)860-3739

촉매는 알카리 촉매가 사용되며 주로 Sodium methylate가 사용되나 KOH와 NaOH도 사용 가능하다. 식물성 원료유 중에는 착유 과정에서 트리글리세리드 형태로 글리세롤과 결합하여 있지 않은 유리지방산(free fatty acid, FFA)이 1-5% 정도 포함되어 있는데 이 유리지방산은 알카리 촉매와 반응하여 비누를 만들게 된다. 하지만 고온 고압 공정에서는 이러한 문제가 해결되는 것으로 알려져 있다. 비교적 낮은 온도와 압력에서 높은 반응 수율을 얻기 위해서는, 원료유 중의 유리지방산은 제거되어야 한다⁽³⁾. 보통의 식용유 생산 공장에서는 이 유리지방산을 NaOH 포화용액으로 중화시켜 제거하나 이것은 바이오디젤의 주성분인 지방산 메틸에스터(FAME)를 만들수 있는 원료물질의 손실을 가져오게 되며 염기촉매의 추가적 소요와 중화 과정에서 원료유에 포함된 수분의 제거 단계를 필요로 한다⁽⁴⁾. FFA를 제거하는 또 다른 방법으로는 황산과 같은 산 촉매를 사용하여 FFA를 메탄올과 에스테르화 반응시켜 FAME를 합성하는 것이다. 이 경우 원료물질의 손실은 없으나 바이오디젤 생산 단계에서 염기촉매를 사용하기 때문에 원료유에서 황산을 제거해 주어야 하며 폐수가 발생하여 본 연구에는 적합하지 않다⁽⁵⁾. 본 연구에서는 강산성이온교환수지를 고체산 촉매로 사용하여 유리지방산을 메탄올과 반응시켜 FAME로 전환시켜 제거하였다. 이 고체산 촉매는 에스테르화 반응 후 생성물과 분리가 용이하고 소비되지 않으며 활성이 저하되었을 때 다시 재생 조작을 통해 재사용이 가능한 장점이 있다. 에스테르화 반응은 산과 알콜이 촉매 존재하에 반응하여 에스터(ester)를 생성하는 반응으로 다음 (2)식으로 표현되는 가역반응이다.



여기서 R은 주로 C12:0-C24:0으로 구성되는 지방산이다.

원료유 가격과 FAME 수율은 바이오디젤 생산 공정에서 경제적인 바이오디젤 생산을 위해 가장 중요한 인자로서 본 연구에서는 적합한 전처리 조건(pre-esterification)과 전이에스테르화(trans-esterification) 반응 조건, 그리고 반응 생성물의 분리 및 정제 조건을 연구하였으며 도출된 조건으로 생산한 바이오디젤의 연료 규격 물성을 분석 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

대두원유는 대두박에서 착유 후 degumming

process를 거쳐 인지질류가 제거된 탈검 대두원유를 동남유지에서 구입하여 사용하였다. 대두원유의 산가는 1.4-1.6, 수분함량은 0.07%로 분석되었다. KOH는 JUNSEI Chemical社(assay 85%), 무수 메탄올은 DUKSAN(99.5%, water 0.02% 미만)社, 무수 에탄올은 HAYMAN社(99.9%)에서 구매하여 사용하였으며, FAME 함량 분석의 Internal Standard인 Methyl Heptadecanoate(C17:0)는 Aldrich社에서 구매하여 사용하였으며 대부분의 다른 시약 및 용매들은 analytical grade로 다양한 곳에서 구매하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

유리지방산의 에스테르화 반응과 대두원유의 전이에스테르화 반응은 회분식과 연속식 반응기에서 수행하였으나 먼저 회분식 반응기에서 반응 변수별 최적화 실험을 수행하여 도출된 최적조건을 연속식 반응기에 적용하여 진행하였다. 회분식 반응기는 700ml 부피를 가지는 것으로 [Fig. 1]과 같이 가스 실린더를 이용해 메탄올을 순간 주입할 수 있는 가압 반응기를 이용하였다. 회분식 반응기에서 촉매 종류 및 촉매량, 유리지방산/메탄올 투입비, 교반속도, 반응온도, 반응시간 등의 반응 변수의 영향을 살펴보기 위한 실험을 수행하였고 회분식 실험으로 도출된 최적 반응조건을 2.6L의 고체산 촉매 충전 반응기(packed Bed Reactor, PBR)에 적용하여 연속식 에스테르화 반응실험을 수행하였다.

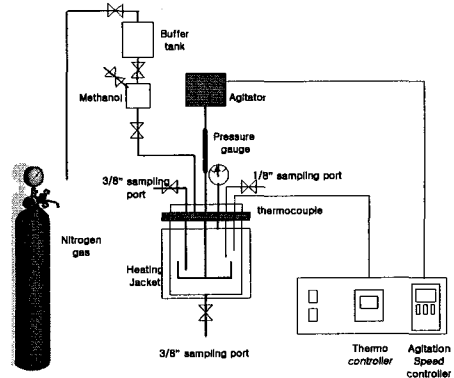


Fig. 1 Schematic diagram of the pressurized batch reactor.

연속식 에스테르화 반응은 2.6L의 내부 부피를 가지는 PBR 반응기(Amberlyst 15, 60%/v 충전)에서 수행하였으며 연속식 전이에스테르화 반응은 500ml의 내부 부피를 가지는 관형반응기(Tubular Reactor, TR, Length:30M)에서 수행하

였다. 연속식 반응 시스템은 메탄올 또는 메탄올/염기촉매 용액, 대두원유의 반응물을 10 kg_t/cm² 까지 이송할 수 있는 다이아프램 펌프, 연속식 반응기(PBR: 에스테르화 반응, TR: 전이에스테르화 반응), 반응물의 혼합을 위한 반응기 전단의 static mixer, 반응기 압력 유지를 위한 pressure regulator와 반응 온도 설정을 위한 electric 가열기 및 온도 컨트롤러, 반응 생성물 분석을 위한 샘플 포트가 구성되며 [Fig. 2]와 같이 구성하였다.

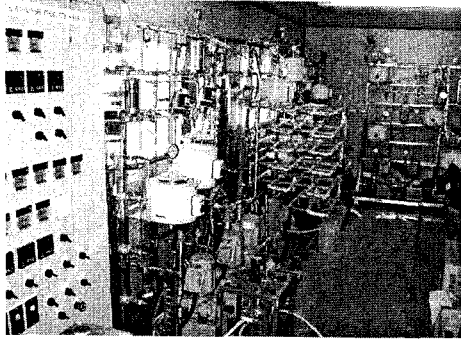


Fig. 2 Continuous pre-esterification and transesterification system.

2.3 분석방법

대두원유 중의 유리지방산 함량은 적정에 의한 산가 분석을 통해 측정 계산하였다⁽⁶⁾. 산가 (Acid value, mgKOH/g of sample)는 1g의 시료 중의 유리 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수로 정의된다. 반응의 진행 정도를 알기 위해 반응 시간 별로 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.

$$\text{Acid Value} = \frac{a \times 5.61 \times f}{b} \quad [\text{mgKOH/g}] \quad (3)$$

- a: Consumption of 0.1N KOH in ml
- b: Sample amount in g
- f: Factor of the 0.1N KOH

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{AV_I - AV_F}{AV_I} \times 100\% \quad (4)$$

- 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.

$$\text{FFA}(\%) \cong \frac{1}{2} \times \text{Acid Value} \quad (5)$$

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. 결과 및 결론

3.1 에스테르화 반응

다양한 종류의 강산성 이온교환 수지를 이용하여 FFA의 메탄올과의 에스테르화 반응 특성을 조사하였고 그 결과를 [Fig. 3]에 나타내었다.

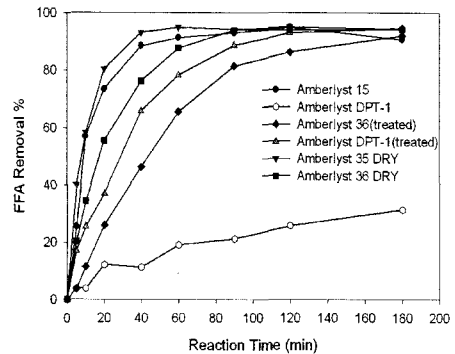


Fig. 3 the esterification profiles of FFA with methanol in presence of the different solid resin catalysts at 80°C.

[Fig. 3]에서 보는 바와 같이 Amberlyst 15와 Amberlyst 35가 가장 높은 에스테르화 반응성을 보였으나 Amberlyst 35는 촉매의 깨짐 현상 및 반복 사용시 Amberlyst 15보다 촉매 성능이 감소하는 것이 관찰되어 Amberlyst 15를 에스테르화 실험 촉매로 결정하였다.

Amberlyst 15 촉매를 2.6L의 PBR 반응기에 60%(v/v)를 충전하여 반응온도와 반응시간에 따른 연속 에스테르화 실험 결과[Table. 1] 반응온도 80도, 반응시간 30분에서 최적 에스테르화 반응 특성을 보였으며 초기 대두원유 산가 1.6에서 0.39까지 감소하였다. 이것은 초기 0.8%의 FFA 함량에서 0.2%까지 유리지방산이 메탄올과 에스테르화 반응하여 FAME로 전환되었음을 보여주며 바이오디젤 생산 공정에서 요구되는 원료유의 산가 1.0 이하를 초과 달성할 수 있었다.

Table 1. 반응온도: 80, 100, 110°C, 반응시간: 20, 30, 40분 대두원유 전처리 결과.

Temp. (°C)	Time (min)	Acid Value	FFA Conv.(%)	Flow rate (ml/min)		
				MeOH	Oil	ratio
80	20	0.62	55.7	4.49	50.2	0.089
	30	0.39	72.3	3.84	35.1	0.109
	40	0.44	70.5	3.23	26.3	0.123
100	20	0.64	54.9	2.98	25.9	0.115
	30	0.63	55.3	3.90	35.0	0.111
	40	0.78	45.8	5.94	52.1	0.114
110	20	0.77	51.3	2.93	25.8	0.113
	30	1.00	32	3.97	34.7	0.114
	40	1.96	(-33.3)	5.92	52.3	0.113

3.2 전이에스테르화 반응

전이에스테르화 반응은 반응물 몰비(메탄올/오일), 촉매 종류 및 촉매량, 반응온도, 반응시간, 교반속도, 원료유 산가 및 수분함량, 반응기 형태 등의 다양한 변수에 영향을 받는다. 다음 [Fig. 4]에는 KOH 촉매 0.8%(of oil mass), 반응온도 80°C, 교반속도 200rpm, 메탄올 증기압 조건에서, 몰비를 2~6까지 변경시켜 회분식 전이에스테르화 반응 실험 결과를 나타내었다. FAME 함량 분석 결과 몰비 6:1이 가장 좋은 반응 속도와 반응 수율을 보였으나 바이오디젤 국내 규격의 FAME 함량 96.5%에는 미달하는 95.9%로 규격을 만족시키지는 못하였다. 선행 실험을 통하여 반응시간은 40분, 교반속도 200rpm, 반응압력: 메탄올 증기압, 원료유 산가 0.6, 수분 함량 0.07% 이하, 반응온도 80도로 반응 변수를 고정하고 메탄올/오일 몰비와 KOH 촉매량을 변수로 하여 RSM(Response Surface Methodology)를 적용하여 최적 촉매량과 몰비를 찾고자 하는 실험을 수행하였으며 그 결과를 2차원 Plot으로 [Fig. 5]에 나타내었다.

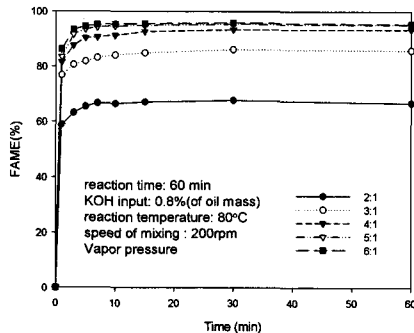


Fig. 4 the transesterification profiles of crude soybean oil with methanol at different MeOH/Oil molar ratio at 80°C.

실험결과 최적 촉매량과 몰비는 0.66%, 10.07:1

로 나타났으며 이 최적조건에서 바이오디젤 생산 결과 97.5% 이상의 FAME 함량을 가지는 바이오디젤을 제조 할 수 있었다.

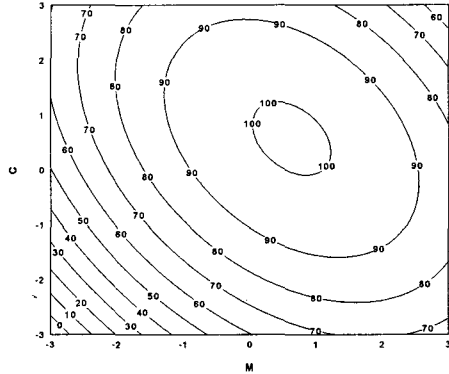


Fig. 5 Response surface contour fitted to the experimental data points

이상에서 얻은 회분식 조건을 연속식 반응기에 적용하여 연속 바이오디젤 생산 실험 결과 메탄올/오일 몰비 9:1 조건에서 연속 반응의 최적 운전 조건은 반응시간 5.8분, 반응온도 90°C, KOH 촉매 농도 0.8%(w/w), 관형반응기에서의 반응물 흐름은 중력 방향으로 하여 30M 반응기의 10M 간격으로 static mixer를 설치하여 운전하는 경우가 가장 좋은 반응 특성을 보였다. 반응 후 생성물 중의 메탄올을 회수하고 바이오디젤/글리세린을 1시간 동안 중력 분리하여 약산 세정과 RO 수 세정후 수분 증발한 최종 바이오디젤은 국내 바이오디젤 품질규격(FAME 함량 96.5% 이상, Total Glycerol 0.24% 이하)을 만족하는 것으로 나타났다.

References

- [1] Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. 1984, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils". JAOCS, 61, 1638-1643.
- [2] N.O.V. Sonntag, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, A Wiley-Interscience Publication, London, (1982) 97.
- [3] F. Ma, L.D. Clemans and M.A. Hanna, Trans. ASAE, 41 (1998) 1261.
- [4] 이진석, 김덕근, et al. "화학촉매에 의한 폐유지의 연료화 공정 실용화를 위한 기반 기술 개발 연구", 과학기술부/환경부 21C 프론티어사업 최종보고서, 2003. 7.
- [5] 이진석, 김덕근, et al. "폐유지로부터 화학촉매를 이용한 바이오디젤 제조 기술 개발", 과학기술부/환경부 21C 프론티어사업 최종보고서, 2006. 4.
- [6] AOCS Official Method Cd 3d-63, "Acid Value", Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 2003 AOCS.