바이오디젤 부산물인 폐글리세롤을 이용한 유도체 생산에 관한 연구

류영복*, 이선도**, 이만식*
*한국생산기술연구원
**제우스유화공업(주)
e-mail:lms5440@kitech.re.kr

Study on Production of Glycerol Derivative from Bioglycerol

Young Bok Ryu*, Sun Do Lee**, Man Sig Lee*
*Korea Institute of industrial Technology
**ZEUS OIL & CHEMICALS CO., LTD.

요 약

화석 연료인 석유, 천연가스, 석탄의 점진적 고갈이 예상됨에 따라 전 세계는 석유와 유사한 성질을 갖는 바이오 오일을 에너지원 및 화학원료로 사용하려는 노력이 증가하고 있다. 바이오 오일 활용분야 중 가장 큰 부분을 차지하고 있는 것은 바이오 디젤로 식물성 오일과 알콜의 전이에스테르화 반응에 의하여 생산되며, 바이오 디젤 1톤당 100kg의 글리세롤이 부산물로 생성된다. 본 연구에서는 바이오 디젤 부산물인 폐글리세롤을 이용하여 다양한 유도체의 생산 및 그 유도체의 가능성에 대하여 살펴보았다.

1. 서론

고유가와 지구 온난화가 국제사회의 주요 관심사가 됨에 따라 이에 대응 효과가 높은 수송용 바이오 연료의 기술개발과 보급에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재 상용화된 수송용 바이오연료로는 바이오에탄올과 바이오디젤이 있으며 전 세계적으로 이들의 보급이 가파르게 증가하고 있는 실정이다.

바이오디젤은 유지와 메탄올의 전이에스테르화 반응 후 부산물을 분리하여 제조된다. 이렇게 제조된 바이오디젤은 디젤자동차의 경유에 혼합해서 쓰기도 하지만 100% 순수 연료로 사용 가능하다. 또한, 미국 및 유럽연합 등에서는 이미 품질기준이 마련되어 있어 바이오디젤 생산 시 부수적으로 생산되는 글리세롤의 양도 증가할 것으로 판단된다. 그로 인해 글리세롤의 가격은 급격히 떨어지고, 프로필렌글리콜이나 솔비톨의 가격보다 낮아질 것으로 전망되고 있다. 글리세롤은 그의 특성으로 인해 음식, 조제약, 화장품, 액체 세제 및 부동액의 첨가제로 사용되는 프로필렌 글리콜과 치약, 음식, 습윤제및 감미료로 사용되는 솔비톨을 대체할 수 있다. 이런 추가적인 수요의 발생으로 인해 글리세롤의 시장가격은 점점 불안정한 상태를 지속할 수 있기 때문에 글리세롤의 새로운 수요처 개발에 대한 연구가 필요한 실정이다.

전 세계적으로 바이오디젤 생산에 따른 글리세롤 생산량은 2001년 6만 ton에서 2005년 40만 ton으로 급증하여, 전체 글리세롤 총생산량의 50%를 점유하였고, 이러한 증가추세는 지속될 것으로 예상되고 있다. 디젤연료의 5%를 바이어디젤로 혼합(BD5)하여 사용하는 경우 천만 톤의 바이오디젤이 필요하게 되고 이 때 백만 톤의 글리세롤이 부산물로 생산된다. 미국 글리세롤 시장은 과거 20세기 30년 동안 약 14만 ton/년 규모로 매우 안정적인 시장을 형성하였으나, 21세기 들어와서는 바이오디젤의 급격한 보급으로 글리세롤 생산이 공급과잉 상태로 전환되었다. 일본에서의 글리세롤 생산량은 2006년 4만 6천ton 규모로 파악되었다. 일본에서의 정제 글리세롤(98.5%) 가격은 2004년 180엔/Kg에서 2007년 초 165~172엔/Kg으로 3년간 10% 정도 떨어진 것으로 나타났다. 한국에서의 글리세롤 시장은 2007년 기준 약 240억원 규모로 자체 생산은 86억, 수입은 154억

정도이다.

글리세롤은 의약품, 인체용품, 식품, 페인트, 담배, 폭약 등 다양한 산업분야에 적용되고 있으며, 산업체에서 사용되는 물질의 중간체로도 활용되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 글리세롤의 수요창출을 위한 다양한 글리세롤 유도체의 생산 가능성에 대해 검토하였다.

2. 본론

2.1 Glycerol oxidation

모든 글리세롤 산화물들은 상업적 가치를 지니고 있다. 그러나 유사한 반응성 히드록실기를 가진 티리올 분자의 다양한 가능성을 위해 선택적 산화를 시키는 것은 실질적으로 매우 어렵다. 글리세롤 산화물 유도체 중 첫 번째 히드록실기의 산화는 glyceric acid를 만들고, 추가 산화는 tartronic acid가 되는데 두 물질 모두 상업적으로 유용하다. 두 번째 히드록실기의 산화는 정밀화학에서 중요한 dihydroxyacetone이 되고, 세가지 히드록실기를 모두 산화시키면 ketomalonic acid 또는 mesoxalic acid라 불리는 매우 반응성이 높은 중요한 물질이 된다.

2.2 Glycerol ether화 반응

미국에서 1990년 재처리 가솔리은 보다 높은 산소함량을 지녀야 한다는 'Clean Air Act'법령이 발령되었다. MTBE(Methyl tertiary butyl ether)는 휘발유에 산소비율을 높인 옥탄가 향상제로서, 자동차 배출가스의 불완전연소에 의한 일산화탄소 및 탄화수소의 배출량을 감소시켜 주기 때문에 우리나라 시중 판매 휘발유에 약 10~20%가 첨가되었고, 많이 적용될 경우 30% 정도까지 처방되는 경우도 있다.

글리세롤은 고온에서 고분자 반응을 일으켜 엔진이 잘 운전되지 않게 하고 유독한 acrolein이 만들어져 직접 연료로 사용되지는 않는다. 산화 화합물인 glycerol tertiary butyl ether도 디젤이나 바이오디젤 연료의 연비증강제의 적용 가능성이 높다. 특히 1,3-di, 1,2-di 그리고 1,2,3-tri-tert-butyl glycerol은 디젤연료에 혼합되면 hydrocarbon, CO, aldehyde 화합물과 같은 배출물이 확연히 감소된다. 이런 alkyl ethers는 쉽게 합성되는데 glycerol이 산 촉매 조건에서 isobutylene과 반응시키면 ether가 합성되며 two phase 반응계(글리세롤이 풍부한 극성상과 올레핀이 풍부한 하이드로카본상)의 올레핀이 풍부한 하이드로카본상으로 쉽게 분리된다. MTBE를 대체하기 위해, 최근 유럽과 미국에서는 GTBE를 사용한 처방들의 엔진시험을 실시한 결과 디부톡시 글리세롤이 탁월한 연료 산화효과를 나타내는 것으로 나타났다.

2.3. Hydrogenolysis

최근 글리세롤을 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올)로 전환 시키는 기술이 개발 되었는데, 바이오디젤 설비로부터 직접 부동액(70% 프로필렌글리콜 + 30% 글리세롤) 용도로 생산, 정제, 상업화 되었다. 이 공정은 200 ℃, 10 bar 이하, $CuCr_2O_4$ 촉매 조건에서 글리세롤의 hydrogenolysis (탈수반응 후 수소화 반응)으로 제조한다. 이 반응은 아세톨(hydroxyacetone, CH_3-CO-CH_2OH) 중간체를 만드는 이 단계 공정으로 첫 번째 단계에서는 대기압에서 아세톨을 만드는 데 이어, 두 번째 공정에서는 200 ℃, 10 bar에서 수소화 반응으로 프로필렌글리콜이 73% 합성되는데, 석유로부터 만든 프로필렌글리콜보다 훨씬 가격이 싼 것으로 알려져 있다. 이 공정은 귀금속 촉매들이 염소가 있으면 쉽게 피독현상이 발생하는데 반해 cupper-chromate 촉매로 더 이상의 정제 없이 가공하지 않은 글리세롤을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 중간체 아세톨은 또 폴리올류 제조 산업의 중요한 모노머로 더 많은 응용분야에 활용된다

2.4. Dehydration

아크로레인(acrolein)은 acrylic acid, acrylic acid esters, polyester resin, polyurethane, acrylonitrile, 고흡수성 폴리머, 의약품, 섬유처리제, 세제 등 광범위한 화학 산업에 사용될 수 있는 다목적 중간체이다. 매년 수백만 톤의 아크로레인이 프로필렌의 산화반응으로 합성 되고 있다. 아크로레인은 1990년대 중반에 소개된 산 촉매 조건에서 글리세롤을 탈수하는 방법으로 높은 수율로 얻어질 수 있었다. 글리세롤-수증기 혼합물을 250~340 ℃에서 산 촉매 조건에서 반응시키면 (Hammett acidity function으로 -2 이하의 산성 조건) 글리세롤에서 아크로레인으로 완벽하게 전환된다. 이 공정은 고전적인 Bi/Mo 혼합물 촉매에 의한 프로필렌의 산화반응에 의한 아크로레인 제조법에 비해 경제성이 낮아 아직까지는 상용화되지 못했다. 최근에는 초임계수를 사용하여 아크로

레인을 제조하는 공정이 고안되었으나, 이 공정 역시 아직까지 실용성이 낮아 상용화되지는 못했다.

2.5 Reforming

산업적으로도 우수하며 혁신적인 새로운 glycerol의 화학공정 주요 성과는 단일 반응기에서 백금촉매를 이용하여 비교적 마일드한 조건에서(225~300℃) 글리세린을 수소와 CO로 전환하는 리포밍(reform-ing) 공정일 것이다. 이런 합성가스(syngas) 제조는 합성가스가 Fisher-Tropsch 공정이나 메탄올 합성공정을 통해 연료나 화학물질의 원료가 되기 때문에 절대적으로 중요한 기술이다. 더 나아가 글루코스의 발효반응으로 쉽게 얻어진 글리세롤의 경우는 순도가 높아 에탄올계 제품들을 대체할 만큼 에너지 효율도 우수하다. 최근 글리세롤을 Pt-Re 촉매를 사용해 합성가스로 전환시키고, Fischer-Tropsch 촉매를 통해 hydrocarbonization 함으로써 액체 알칸(liquid alkane) 연료를 제조하는 공정이 위스콘신 대학 연구팀에 의해 완성되었다.

2.6 Glycerol Carbonate

글리세롤 카보네이트(GC, 4-hydoxy methyl-1,3-di-oxolan-2-one)은 상대적으로 새로운 물질로 화학공업에서 광범위하게 사용될 수 있는 잠재력을 가진 물질이다. 글리세롤 카보네이트는 생분해성, 높은 끓는점, 낮은 독성, 보습성 등의 특성을 보여, 가스 분리 막의 주요성분, 다양한 종류의 물질들에 대한 용매, 그리고 이 물질의 고체표면에 부착되어 산화를 막는 특성으로 인한 바이오 윤활제로도 사용될 수 있다.

글리세롤을 이용한 글리세롤카보네이트 합성법은 아래 4가지가 잘 알려져 있다.

① Ethylene carbonate + Glycerol
→ Glycerol carbonate + Ethylene glycol

② Dimethyl carbonate + Glycerol
→ Glycerol carbonate + 2MeOH

③ Urea + Glycerol
→ Glycerol carbonate + $2NH_3$

④ CO_2 + Glycerol
→ Glycerol carbonate + H2O

글리세롤 카보네이트는 글리시돌(glycidol)과 같은 새로운 고분자 물질의 중간체로 사용된다. 글리시돌은 기존에는 아릴알콜(allyl alcohol)을 염소화 반응시킨 에피크로로히드린(epichlorohydrin)으로 합성했으나 최근 글리세롤로 부터 글리세롤 카보네이트를 합성하는 공정이 고안되어 글리시돌과 글리시돌을 이용한 응용상품에 적용될 수 있다.

3. 결론

글리세롤은 다양한 화학물질, 고분자와 연료를 생산해 내는 바이오 천연물질로 새롭게 조명되고 있다. 용매, 부동액, 세제, 섬유 모노머, 의약품으로서 글리세롤의 유도체는 생활용품에서 정밀화학 산업까지 다양하게 적용될 수 있다. 글리세롤이 부동액으로 전환되거나, 음극 전극 반응을 통해 글리세롤이 불필요한 전환 없이 바로 값 비싼 디히드록시아세톤(dihydroxyacetone)으로 바뀌는 공정 그리고 합성가스(H_2 + CO)를 제조하여 연료로 사용할 수 있는 최근의 연구 결과 등을 살펴보았다. 특별히 세제, 샴푸, 화장품의 핵심원료로 사용할 수 있는 부가가치가 큰 유도체들에 대한 연구 결과있었다. 글리세롤은 국제 현물 시장에서의 가격 변동이 크기 때문에 새로운 부가가치 화합물로의 전환에 대한 경제성 파악이 선행되어야 되겠지만, 전 세계적으로 바이오디젤 생산량이 급증하면서 글리세롤 부산물의 생산량 증가도 예상되므로 고부가가치 응용물질 제조 공정에 대한 연구가 급증할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부와 한국산업단지공단의 생태산업단지구축사업과 중소기업청의 중소기업기술혁신개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.