

고농도 유리지방산을 함유한 원료유지의 전처리

^{1,6}정 귀 택 · † ^{1,2,3,4,5,6}박 돈 희

¹전남대학교 생명과학기술학부, ²응용화학공학부, ³생물공학연구소, ⁴생물산업기술연구소, ⁵촉매연구소, ⁶공업기술연구소
(접수 : 2006. 12. 1., 게재승인 : 2006. 12. 22.)

Pretreatment of Feedstock with High Free Fatty Acid

Gwi-Taek Jeong^{1,6} and Don-Hee Park† ^{1,2,3,4,5,6}

¹School of Biological Sciences and Technology, ²Faculty of Applied Chemical Engineering,
³Biotechnology Research Institute, ⁴Institute of Bioindustrial Technology,
⁵Research Institute for Catalysis, ⁶Engineering Research Institute,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received : 2006. 12. 1., Accepted : 2006. 12. 22.)

Fatty acid methyl esters, also referred to as biodiesel, have been determined to have a great deal of potential as substitutes for petro-diesel. In order to enhance productivity in the biodiesel production process, feedstocks were previously recommended to be anhydrous, with a free fatty acid content of less than 0.5%. In this study, the effects of several catalysts, methanol molar ratio, catalyst amount, and reaction time on the reduction of free fatty acid level were studied with a simulated feedstock consisting of 20% oleic acid in rapeseed oil. Ferric sulfate was selected as the best catalyst. Increasing the catalyst amount and methanol molar ratio is very effective in decreasing the acid value of the simulated mixture. Our results may provide useful information with regard to the development of more economic and efficient free fatty acid removal system.

Key Words : Biodiesel, feedstock pretreatment, free fatty acid, acid value, ferric sulfate catalyst

서 론

바이오디젤은 식물성 기름, 동물성 지방, 및 폐유지와 같은 재생가능한 원료로부터 생산되는 디젤기관용 대체 에너지이다. 이러한 연료는 생분해성을 보이며, 무독성이고, 연소시 석유계 경유와 비교하여 낮은 대기오염 물질 배출 특성을 보이는 등, 친환경적인 에너지 자원이다(1, 2).¹

착유된 식물성 유지 (원유, crude oil)에는 주성분인 트리글리세리드 뿐만 아니라, 색소, 인지질, 단백질, 유리지방산, 불검화물, 카보닐 화합물과 같은 불순물이 포함되어 있어 바이오디젤의 합성공정이나, 생산물의 품질에 나쁜 영향을 미친다. 일정한 품질의 바이오디젤을 생산하기 위해서는 원료유지의 품질이 일정하게 공급되어야 하며, 원료유지의 품질을 일정하게 유지하기 위해서는 전처리 공

정이 필요하다. 이 과정은 바이오디젤의 생산공정 중 전이 에스테르 교환반응의 전환수율과 품질에 영향을 미치게 되므로 전처리 공정은 필수적이다(3-5).

특히, 대두유, 유채유, 미강유, 팜유, 올리브유 등의 식물성 유지에는 종자 자체 내의 유리 지방산 뿐만 아니라, 식물 종자로부터 착유시 식물조직으로부터 혼입된 지방질 분해효소에 의한 지방질 가수분해 반응으로 인하여 원료 유지 내에는 상당량의 유리지방산이 혼재되어 있다. 또한, 폐유지 중의 유리지방산은 여러 발생 경로가 있으나, 폐식용유 중에 존재하는 유리지방산은 주로 수분이 포함된 음식물의 조리 중에 발생하는 가수분해 반응에 의한 산패와 가열산화 과정으로 인한 산패에 의해 생성된다(6).

균질계 염기촉매를 이용한 바이오디젤을 생산하기 위한 전이에스테르화 반응의 원료유지 중에 유리지방산이 과다하게 존재하게 되면 유리지방산이 염기촉매와 결합하여 지방산 염 (비누)을 생성하여 상당량의 염기촉매를 소비하게 되어 촉매 투여량의 증가를 가져오게 된다. 또한 생성된 지방산 염 (비누)은 바이오디젤과 글리세롤의 상분리를 어렵게 하여 바이오디젤의 후처리 공정과 생산에 문제점을 야기시킨다. 따라서 원료유지 내의 유리지방산은 균질

† Corresponding Author : School of Biological Sciences and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Tel : +82-62-530-1841, Fax : +82-62-530-1909

E-mail : dhpark@chonnam.ac.kr

계 염기촉매를 이용한 바이오디젤 생산공정에서는 원료 중의 유리지방산은 반드시 제거되어야 한다(3, 4, 7).

탈산공정은 원유 중에 함유되어 있는 유리지방산을 제거하는 공정으로 알칼리 정제, 물리적 정제, micella 정제 등의 방법이 주로 시행되고 있다. 알칼리 정제는 원유 중에 함유되어 있는 유리지방산을 알탈리 (수산화나트륨, 탄산나트륨)로 중화시켜 비누의 형태로 제거하는 방법으로 첨가하는 수산화나트륨의 양은 원유의 유리지방산의 함량에 따라 다르다. 반응 후에 생성된 비누와 유지는 원심분리기를 통하여 비누를 제거시키는 방법으로 분리하게 된다(7). 그러나 중화제로 사용되는 NaOH나 KOH는 바이오디젤의 전이에스테르화 반응에 사용되는 알칼리 촉매로 공정 중의 촉매의 사용량 (비용)을 높이고 중화 후 금속염의 제거과정에서 발생하는 폐수를 처리비용이 발생하게 된다. 또한 유리지방산은 유지의 구성성분으로 지방산 에스테르로 전환이 가능하기 때문에 원료의 손실을 초래하게 된다(8, 9). 알칼리 정제의 경우 유리지방산의 함량이 20% 이상이면 에멀전이 형성되어 정제가 어려워진다. 이런 경우에는 고온, 고진공하에서 수증기 증류 방법을 이용하여 유리지방산을 제거하게 되는데, 이를 물리적 정제라고도 하며, 일반적으로 산가가 높은 유지의 1차 탈산에 많이 이용되고 있다. Micella-refining은 용매와 유지가 섞인 micella에 알칼리를 첨가한 후 연속식 원심분리기를 통하여 비누를 제거하는 방법으로 정제손실이 거의 없고 과량의 알칼리가 필요치 않다는 장점이 있으나, 용매에 의한 위험성 때문에 일부 탈산공정에서만 사용된다(7). 최근에는 불균일 고체촉매 (이온교환수지 등)를 사용하여 원료유지 중의 유리 지방산을 제거하는 공정들이 연구되고 있다(3-5).

일반적으로 0.7% 이내의 유리지방산을 함유하고 있는 유지는 바이오디젤의 생산 원료로서 바로 적용이 가능하지만, 그 이상의 유리지방산을 함유하는 유지는 알칼리 촉매를 사용하는 생산공정에서는 전처리하여 유리지방산을 제거하여야 한다. 산촉매를 이용한 공정에서는 유리지방산 함량이 높은 유지를 이용해서 바이오디젤을 생산할 수 있으나, 산 촉매공정은 고온, 고압 공정이어야 하므로, 에너지 소모량이 높고, 폐수처리에 따르는 비용이 높다는 문제점이 있다(10).

본 연구에서는 높은 유리지방산을 함유하는 원료유지를 바이오디젤의 생산 원료로 사용하기 위하여 원료 중의 유리지방산을 제거하기 위하여 촉매를 사용하여 고농도 유리지방산이 함유된 원료유지의 전처리 공정에 대한 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

모사 폐식용유의 제조에 사용한 유채유는 온바이오(주) (제주산)를 사용하였고, 올레인산은 덕산 제품을 사용하였다. 유리지방산 제거에 사용한 촉매 중 이온교환수지는 Ionac NM 60 (Hankook Baychemical Co. Ltd., Korea), Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, USA)를

사용하였고, ferric sulfate는 Kanto Chemical (Tokyo, Japan)사의 것을, *p*-toluenesulfonic acid (*p*-TSA)는 Yakuri Pure Chemical (Osaka, Japan)사의 것을 사용하였다. 기타 실험에 사용한 시약들은 시약급을 사용하였다.

촉매에 의한 유리지방산 제거반응

다량의 유리지방산이 포함된 유지를 제조하기 위하여 전처리된 유채유에 올레인산을 20% (w/w)로 첨가하여 모사 유지를 제조하여 실험에 사용하였다. 유리지방산 제거 실험에 사용된 촉매로는 이온수지와 ferric sulfate, *p*-TSA를 실험에 사용하였다. 모사 유지 중의 유리지방산을 제거하기 위하여 유지를 30g씩 정량하여 반응기에 넣은 후 반응기 내 유지의 온도를 낮은 속도로 교반하면서 실험조건에 따라 일정하게 유지하였다. 설정된 반응온도에 도달하면 실험조건에 따라 촉매와 메탄올을 첨가하여, 200 rpm으로 교반하여 반응을 진행시키면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 불순물과 수분을 제거한 후, 유지 중의 유리지방산 (산가)의 양을 측정하였다.

유리지방산 함량 분석

시료 내의 유리지방산의 함량은 AOCS Cd 3a-63에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 시료 2~10g 정도를 플리스크에 취한 후 diethyl ether : EtOH = 2 : 1 용액 100 mL를 넣어 잘 용해시킨다. 지시약으로 1%의 페놀프탈레인 용액을 2~3 방울 넣은 후, alcoholic 0.1N KOH 용액으로 적정하였다. 유리지방산의 함량은 다음과 같이 계산하였다.

Free fatty acid (%) =

$$\frac{\text{(volume of used KOH solution - blank) Factor} \times 0.1 \text{ N KOH} \times 56.11}{\text{weight of sample}} \times 0.5034$$

여기에서 유리지방산의 함량은 올레인산으로 표기하였다. 유리지방산의 제거율은 아래와 같은 식으로 계산하였다.

유리지방산 제거율 (%) =

$$\frac{\text{(초기 유지의 산가} - \text{반응 후 유지의 산가)}}{\text{초기 유지의 산가}} \times 100$$

결과 및 고찰

촉매 종류에 따른 유리지방산 제거

원료유지 중의 유리지방산 제거에 적용하기 위하여 촉매를 탐색하였다. 대상 촉매로서 이온교환수지인 Ionac NM 60(5)과 Amberlyst-15(3, 4)를 사용하였고, ferric sulfate와 *p*-TSA를 대상으로 유리지방산의 제거능을 비교 실험하였다. 실험에 사용한 원료유지는 정제된 유채유에 유리지방산인 올레인산을 20 wt%가 되게 혼합하여 사용하였다. 반응은 각각의 기준 유지량에 대하여 10 wt%의 촉매를 첨가하여 60℃에서 60분간 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에

나타내었다.

Fig. 1에 나타내었듯이 50분간 반응 후 유리지방산의 제거율을 비교해 보면, ferric sulfate를 촉매로 사용한 경우에 있어서 약 60%의 제거율을 보인 반면, Ionac NM 60은 약 23%, Amberlyst 15는 약 14%의 제거율을 나타내었다. Ferric sulfate를 첨가한 경우에 있어서 반응 개시 후 20분 이내에서 유리지방산 제거속도가 안정화되는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). 위의 결과로부터 높은 농도로 유리지방산이 함유되어 있는 원료유지에서 유리지방산을 제거하기 위한 촉매로 ferric sulfate를 선정하여 유리지방산 제거를 위한 반응변수를 탐색하였다.

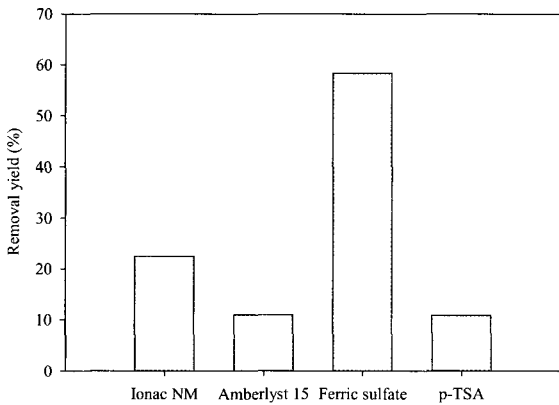


Figure 1. Effect of several catalysts on removal of free fatty acid (Oil (rapeseed oil 80%, oleic acid 20%) 30g, methanol 10 mL, reaction temperature 60°C, catalyst amount 10% (w/w)).

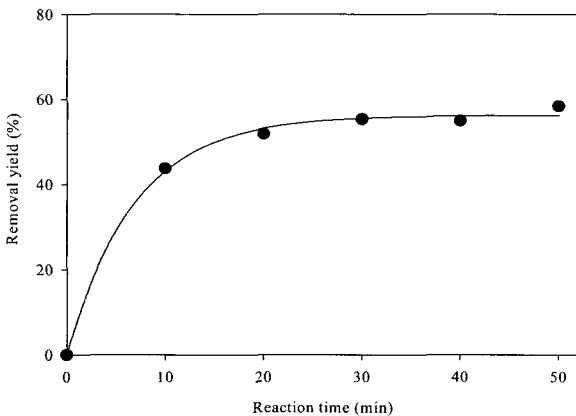


Figure 2. Time course of removal yield on ferric sulfate (Oil (rapeseed oil 80%, oleic acid 20%) 30g, methanol 10 mL, reaction temperature 60°C, ferric sulfate 10% (w/w)).

Ferric sulfate에 의한 유리지방산의 제거

Ferric sulfate는 유리지방산을 methanolysis 할 수 있다고 알려져 있다. 또한 알콜과 단쇄기 유기산의 에스테르화에도 사용되고, 고체 Lewis 산으로서도 좋은 활성을 나타낸다고 보고되고 있다. Ferric sulfate는 유지에 대해 낮은 용해성을 가지고 있어 반응 후 반응액으로부터 쉽게 분리해 낼 수 있고, ashing process에 의해 재생이 가능하다(10). 이

러한 특성을 가지는 ferric sulfate를 이용하여 원료유지 중의 고농도로 함유되어 있는 유리지방산을 제거하는 전처리 공정을 수행하였다.

Ferric sulfate 농도에 따른 영향

원료유지에 고농도로 함유되어 있는 유리지방산의 제거에 ferric sulfate 첨가량이 미치는 영향을 알아보기 위하여 원료유지 (유채유 80%, 올레인산 20%)를 기준으로 메탄올을 몰비 기준으로 1 : 10이 되도록 첨가하고 ferric sulfate를 1~5 wt%로 조절하여 60°C에서 2시간 동안 반응을 수행하면서 유리지방산 제거 실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ferric sulfate의 첨가량이 증가할수록 제거율도 증가하였다. 5% 첨가한 경우에는 1시간 반응으로 약 55%의 제거율을 나타내었다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 반응 시간이 경과함에 따라 유리지방산의 제거율도 꾸준히 증가함을 보였다. Ferric sulfate 첨가량이 2% 이상에서는 첨가량에 비하여 큰 유리지방산 제거율의 변화를 보이지 않았다. 첨가하는 촉매량의 경제성을 고려할 때 실험에 사용한 원료유지 (산가 42.7)의 유리지방산 함량이 일반적인 폐유지나 원유 (유리지방산 4% 내외)에 비하여 높기 때문에 실제 바이오디젤 생산공정에 사용되는 원료유지에 적용하기 위해서는 약 1% 정도의 첨가량으로도 충분한 제거율을 얻을 수 있으리라 판단된다.

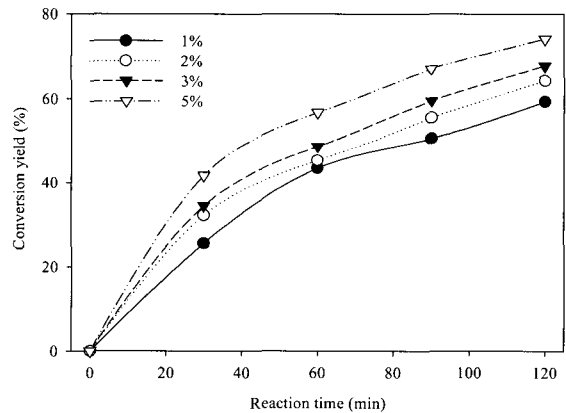


Figure 3. Effect of ferric sulfate concentration on free fatty acid removal (Oil (rapeseed oil 80%, oleic acid 20%) 30g, reaction temperature 60°C, methanol to oil ratio is 1 : 10).

메탄올 첨가량에 따른 영향

원료유지의 유리지방산 제거에 메탄올 첨가량이 미치는 영향을 알아보기 위하여 원료유지 (유채유 80%, 올레인산 20%; 산가 42.7)를 기준으로 메탄올을 몰비 기준으로 1 : 0~1 : 15가 되도록 첨가하고, 촉매를 3 wt%를 기준으로 첨가하여 반응온도 60°C에서 2시간 동안 반응을 수행하면서 유리지방산 제거 실험을 수행하여 얻은 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 메탄올을 첨가하지 않은 경우에는 2시간 반응 후에도 거의 미미한 수준의 유리지방산 제거율 (산가 42.7 → 41.7)을 나타내었다. 반면에 메탄올 몰비 1 : 15의 경우에는 60

분에 약 70%, 반응 2시간에는 약 80% 정도의 유리지방산 제거율을 나타내었다. 반응 1시간 경과 후의 메탄올 첨가량에 따른 유리지방산 제거율을 비교하면, 메탄올의 첨가량이 증가할수록 거의 선형적으로 유리지방산 제거율이 증가하였다. 이는 ferric sulfate가 유리지방산과 메탄올의 methanolysis에 있어 메탄올 첨가량의 증가가 유리지방산과의 보다 많은 접촉기회를 갖을 수 있는 것과 관련된다고 판단된다.

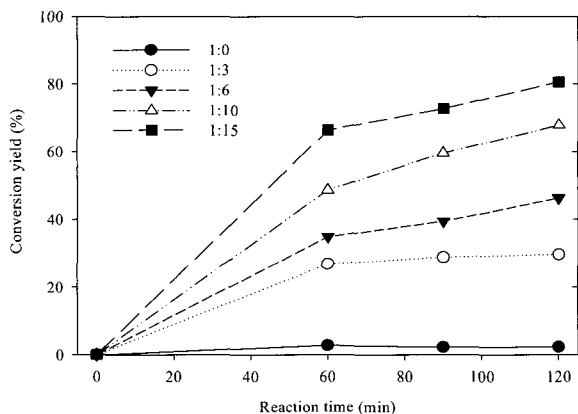


Figure 4. Effect of methanol molar ratio on free fatty acid removal with ferric sulfate (Oil (rapeseed oil 80%, oleic acid 20%) 30 g, reaction temperature 60°C, ferric sulfate 3% (w/w)).

반응공정의 경제성을 고려할 때 실험에 사용한 원료유지 (산가 42.7)의 유리지방산 함량이 일반적인 폐유지나 원유에 비하여 높기 때문에 실제 바이오디젤 생산공정에 사용되는 원료유지에 적용하기 위해서는 보다 낮은 양의 메탄올 첨가로도 충분한 유리지방산 제거율을 얻을 수 있으리라 판단된다.

요 약

균질계 염기촉매를 이용한 바이오디젤을 생산하기 위한 전이에스테르화 반응의 원료유지 중에 유리지방산이 과다하게 존재하게 되면 유리지방산이 염기촉매와 결합하여 지방산 염 (비누)을 생성하여 상당량의 염기촉매를 소비하게 되어 촉매 투여량의 증가를 가져오게 된다. 또한 생성된 지방산 염 (비누)은 바이오디젤과 글리세롤의 상분리를 어렵게 하여 바이오디젤의 후처리 공정과 생산에 문제점을 야기시킨다. 따라서, 원료유지 내의 유리지방산은 균질계 염기촉매를 이용한 바이오디젤 생산공정에서는 원료중의 유리지방산은 반드시 제거되어야 한다. 본 연구에서는 원료유지에 고농도로 함유된 유리지방산을 제거하기 위하여 촉매로 ferric sulfate를 대상으로 전처리 공정을 수행한 결과 높은 유리지방산 (20%)을 함유하고 있는 모사유지에서도 다른 이온교환수지에 비하여 우수한 성능을 얻었다. Ferric sulfate의 첨가량이 증가할수록, 메탄올의 첨가량이 증가할수록 유리지방산의 제거율이 증가하였다. 특히, ferric sulfate는 유지에 대해 낮은 용해성을 가지고 있

어 반응 후 반응물로부터 쉽게 분리할 수 있고, ashing process를 통하여 재생이 가능하므로 원료유지의 전처리에 유용하게 적용할 수 있으리라 판단된다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 이 연구에 참여한 연구자의 일부는 『2단계 BK21 사업』의 지원비를 지원받았으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Mittelbach, M. and C. Remschmidt (2004), Biodiesel, The comprehensive handbook, 1st ed., Boersdruck Ges.m.b.H, Austria.
- Jeong, G. T. and D. H. Park (2006), Batch (One- & Two-Stage) production of biodiesel fuel from rapeseed oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **129-132**, 668-679.
- Lee, S. G., H. Y. Chae, J. W. Yoo, and E. Y. Kim (2006), Pretreatment of feedstock by ion exchange resin catalyst in biodiesel process, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **21**, 68-71.
- Kim, Y. J., D. K. Kim, Y. W. Rhee, S. C. Park and J. S. Lee (2005), A kinetic study on the esterification of oleic acid with methanol in the presence of the amberlyst-15, *Korean Chem. Eng. Res.* **43**, 621-626.
- Jeong, G. T., D. H. Kim, and D. H. Park (2007), Response surface methodological approach for optimization of free fatty acid removal, *Applied Biochemistry and Biotechnology* (In press).
- Lee, J. S. et. al. (2003), Process development for production of biodiesel from waste fats, Research report, Ministry of Science and Technology/Ministry of Environment.
- Park, D. H. et. al. (2004), Development of biodiesel production technique, Research report, Ministry of Commerce, Industry and Energy.
- Jordan, V. et al. (2001), Development of an environmentally benign process for the production of fatty acid methyl esters, *Chemosphere* **43**, 99-105.
- Kim, D. K., S. H. Kim, S. C. Park, and J. S. Lee (2002), A study on the post-treatment of waste cooking oil by esterification for biodiesel production, *Theories and Applications of Chem. Eng.* **8**, 4293-4296.
- Zullaikah, S., C. C. Lai, S. R. Vali, and Y. H. Ju (2005), A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil, *Biores. Technol.* **96**, 1889-1896.