

바이오디젤 공정에서 이온교환수지 촉매에 의한 원료유의 전처리

이 수 곤 · ¹채 희 정 · ²유 정 우 · † 김 의 용

서울시립대학교 화학공학과, ¹호서대학교 식품생물공학전공 및 벤처전문대학원, ²(주) 신한에너지
(접수 : 2005. 9. 29., 게재승인 : 2006. 2. 25.)

Pretreatment of Feedstock by Ion Exchange Resin Catalyst in Biodiesel Process

Soo Gon Lee¹, Hee Jeong Chae², Jeong Woo Yoo, and Eui Yong Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

¹Department of Food and Biotechnology and Department of Innovative Industrial Technology,
Hoseo University, Asan 336-795, Korea

²Neo Energy Co. Ltd., 633 Manho, Pyeongtack 451-764, Korea

(Received : 2005. 9. 29., Accepted : 2006. 2. 25.)

Free fatty acids are not esterified by alkaline catalyst transesterification. They are detrimental to the quality specifications in biodiesel. Therefore, we tried to find solid catalyst to remove free fatty acids in feedstock. Amberlyst 15 resin was selected as the best catalyst, and the moisture content containing in the resin was found to be important for the reaction. The removal efficiency of free fatty acids was gradually decreased from 97% to 70% by ten times reuse of resin. In the transesterification reaction by KOH catalyst, soap formation could be decreased by 58.3% using the feedstock pretreated by resin. Consequently, the purity of biodiesel was enhanced about 10%, as compared with the non-treated feedstock.

Key Words : Biodiesel, catalyst, feedstock

서 론

세계적으로 에너지의 사용량이 증가함에 따라 대체에너지의 개발이 절실한 가운데 배기가스에 의한 환경오염이 심한 경유를 대체할 수 있는 바이오디젤의 사용이 본격화되고 있다(1-4). 바이오디젤이란, 동, 식물성 유지를 촉매 존재 하에서 알코올과 반응시키면 생성되는 경유와 비슷한 물성을 가지는 에스테르화 기름으로 주로 지방산 메틸에스테르를 말한다. 바이오디젤은 경유에 비해 독성이 낮고, 생분해성이 높은 환경 친화적인 산물이다. 황 함유량이 적어 산성비의 주요 원인인 황산화물의 배출이 감소하며, 미세분진, 불 연소 탄화수소, 그리고 CO와 CO₂의 발생이 기존 경유보다 훨씬 적다는 특징이 있다(5, 6). 그런데 바이오디젤의 원료물질로 사용되는 유지는 종류에 따라 유리지방산의 함유량이 0.05% 이내의 고급 유지로부터 2% 이상 함유한

유지까지 매우 다양하다(7, 8). 원료물질 내에 존재하는 유리지방산은 바이오디젤로 전환이 불가능하며, 오히려 염기 촉매와 결합하여 비누화 반응에 따른 지방산 금속염을 생성시킨다. 이들은 바이오디젤의 순도를 저하시킬 뿐 아니라, 후속 세정공정을 어렵게 만들며 다량의 폐수를 발생시켜 바이오디젤 생산원가를 높이는 부정적인 역할을 한다(9). 일반적으로 0.3 - 0.7% 이내 유리지방산을 함유하고 있는 유지는 바이오디젤 생산 공정의 원료물질로 바로 사용이 가능하지만, 그 이상의 농도가 되면 원료물질을 전처리하여 유리지방산을 제거한 후 염기촉매 반응을 시켜야 한다. 유리지방산을 전처리하여 제거하지 않았을 때는 산 촉매를 이용하여 반응을 시킬 수 있으나, 산 촉매 공정은 고온, 고압에 따른 에너지 소모가 크며, 공정의 부식과 폐수처리에 따른 비용이 커진다는 단점이 있다(10).

따라서 본 연구에서는 전처리로서 원료유 내에 존재하는 유리지방산을 이온교환수지 촉매를 사용하여 바이오디젤로 1차 전환시키기 위한 효과적인 촉매를 선정하였다. 또한 염기촉매에 의한 후속 반응공정을 통해 바이오디젤을 생산할 때 전처리 과정에 따른 반응의 특성을 고찰하였다.

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

Tel : +82-2-2210-2530, Fax : +82-2-2216-0570

E-mail : eykim@uos.ac.kr

재료 및 방법

실험 재료

원료물질은 아르헨티나에서 생산된 대두 원료유를 사용하였으며, 이온교환수지로는 Amberlyst™ 15Wet, Amberlyst™ 36Wet, Amberlyst™ 46Wet (Rohm & Haas Co., USA), Trilite SPC-10 (Samyang Co., Korea)를 사용하였고, 덕산약품 (Korea)의 메탄올을 사용하였다. 비누함량 측정의 표준물질로 Oleic acid Potassium salt (Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였다.

실험 장치 및 방법

대두 원료유의 지방산 제거를 위한 장치로 Fig. 1과 같은 2구의 둥근바닥 플라스크를 사용하였다. 반응조건에 따라 온도와 시간, 이온교환수지의 양, 메탄올의 양을 변화시켜가면서 반응을 시켰으며, 이온교환수지를 무수 메탄올로 세척한 후 감압을 통해 수지내의 수분을 제거하였다. 반응 절차는 다음과 같다. 대두 원료유 100 g에 이온교환수지를 일정량 첨가한 후 일정 온도 하에서 메탄올을 주입하여 교반시켰다. 반응 종료 후 유리섬유로 수지를 제거하고 감압 증류를 통해 메탄올을 증발시켜 산가 적정을 하였으며 이로부터 지방산 제거율을 계산하였다. 산가 적정은 마이크로 뷰렛을 사용하였고, 수분 측정은 758 KFD Titrimo (Metrohm Co., USA)를 사용하였다.

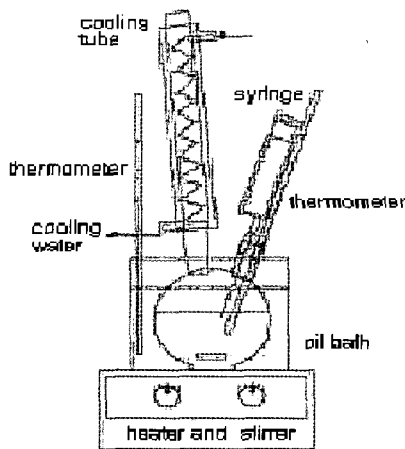


Figure 1. Schematic diagram of the feedstock pretreatment.

산가란 유지 1 g 중에 함유되어 있는 유리지방산을 중화시키는데 필요한 KOH의 mg 수로서 지방산과 유지의 종류에 따른 산가와 유리지방산의 관계는 다음의 식을 이용하여 계산하였다(11).

$$\text{Free fatty acid} = \text{Acid value} * f \text{ (fatty acid factor)}$$

$$= 0.5 * \text{Acid value}$$

지방산의 제거율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency of free acids(\%)} = (\text{AV}_i - \text{AV}_f) / \text{AV}_i * 100$$

여기서 AV_i는 원료유의 산가, AV_f는 반응 종료 후 생성물의 산가를 나타낸다.

비누의 함량을 측정하기 위해 반응 생성물에 물 20% (v/v)를 넣고 80℃에서 20분간 교반시킨 후 10분간 정치시켜 바이오디젤과 비눗물을 분리하였다. 회수된 비눗물 10 mL에 증류수 90 mL를 혼합하여 희석하고 758 KFD Titrimo의 전극을 통하여 비누의 함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

이온교환수지 촉매에 의한 유리지방산의 전환 반응

이온교환수지는 촉매로 사용되는 산, 염기와 마찬가지로 유기반응에서 고체 산 촉매 또는 고체 염기촉매로 사용될 수 있다. 먼저 본 실험에서는 수지 내에 존재하는 수분이 유리지방산의 바이오디젤 전환반응에 미치는 영향을 Amberlyst 15 수지를 이용해 살펴보았다. 이온교환수지에 함유되어 있는 수분을 전혀 제거했을 때와 하지 않았을 때 그 결과는 상이했는데 이를 Fig. 2에 나타내었다. 전처리를 하지 않았을 때는 60분간의 반응시간 동안 유리지방산이 10% 미만으로 낮게 제거되었으나 수분이 제거되었을 때 약 70% 정도의 높은 제거율을 나타냄이 관찰되었다. 이는 수지내의 수분이 유리지방산과 촉매 간 접촉을 방해하여 반응을 어렵게 하기 때문으로 판단되었다. 또한 수지내의 수분이 반응 부산물로 생성된 수분과 함께 축적되어 정 방향으로의 반응속도를 감소시키게 되는 것도 또 다른 원인인 것으로 판단되었다. 따라서 이 후의 모든 실험은 무수 메탄올 세척에 의해 수지내 수분을 제거한 후 진행하였다.

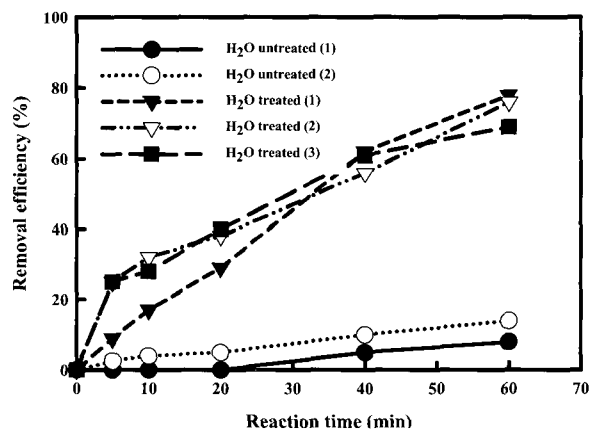


Figure 2. Changes in the free fatty acid removal efficiency with time for the water removal pretreatment of resin (temperature 60℃, catalyst 20 g, methanol 5 g).

에스테르화 반응을 위해서 일반적으로 OH⁻, HCO₃⁻ 또는 CO₃²⁻를 포함하는 염기성 이온교환수지나 H⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ 또는 Zn²⁺이온을 포함하는 산성 이온교환수지가 촉매로 사용이 가능하다. 그 중에서도 에스테르화 반응에 직접 적용이 가능한 것으로 알려져 있는(12, 13) 시판중인 4종류의 강산성 이온교환 수지를 이용하여 유리

지방산의 제거에 가장 효과적인 이온교환수지를 선정하고자 하였는데 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

일정한 반응조건하에서 Trilite SPC-10은 87.5%의 유리지방산이 제거되었으며, Amberlyst 계열의 수지들은 94-97% 제거율을 나타냈다. 따라서 본 실험을 통해 제거율이 가장 높은 Amberlyst 15를 유리지방산의 전환촉매로 선택하였다. Amberlyst 계열의 이온교환수지는 기공이 4.7eq/kg 이상의 고농도로 R-SO₃H 기능기를 가진 입자이다(12). 특히 이온교환수지의 뼈대 물질은 스티렌계/비닐계 고분자로서, 친유성 성분을 갖기 때문에 원료유와의 친화력이 매우 강하다는 특징이 있다. 따라서, 친수성 기능기에도 불구하고 이온교환수지는 친유성 반응을 쉽게 유도할 수 있게 된다.

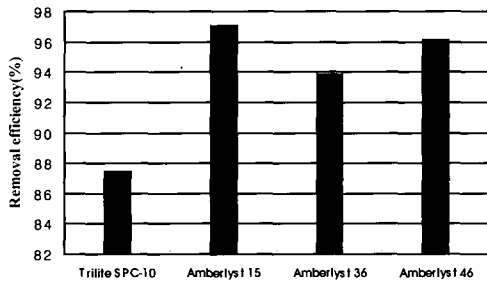


Figure 3. Effect of the kind of resin on the free fatty acid removal efficiency (temperature 75°C, reaction time 3 hr, catalyst 35 g, methanol 7.5 g).

촉매의 재사용 가능성에 대한 결과를 확인하기 위하여 10회에 걸쳐 Amberlyst 15를 반복 사용하면서 유리지방산의 제거율을 관찰하였는데 그 결과는 Fig. 4와 같다. 처음 사용하였을 때 97%의 유리지방산 제거율이 사용 횟수가 증가함에 따라 점차적으로 감소되어 70%까지 저하되었다. 이는 사용횟수가 증가함에 따라 열적 안정성에서도 문제가 될 수 있으나 Amberlyst 15는 최대 120°C까지는 열에 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다(12). 따라서 이는 반응 중에 생성된 소량의 수분이 수지촉매에 축적됨에 의해 초래된 결과로 판단되었다.

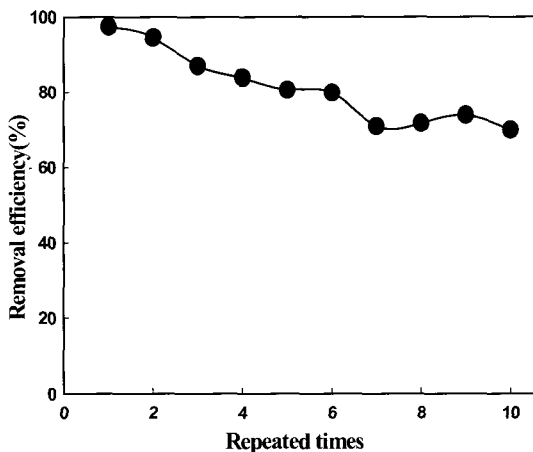


Figure 4. Effect of reusing catalyst on the free fatty acid removal efficiency (temperature 75°C, 3 hr, catalyst 35 g, methanol 7.5 g).

이상의 실험 결과 Amberlyst 15는 원료유 중에 소량으로 존재하는 유리지방산의 전환제거에 적합한 촉매의 가능성을 갖는 것으로 판단되었다.

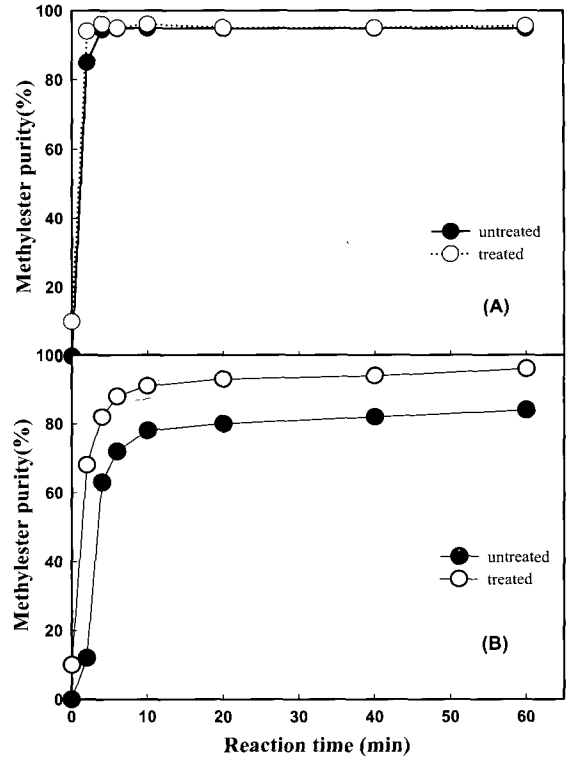


Figure 5. Time courses of transesterification reaction with/without pretreatment operation of free fatty acid (soybean oil 250 g, temperature 80 °C, MeOH : oil = 9:1, A: 1 wt% KOH, B: 0.3 wt% KOH).

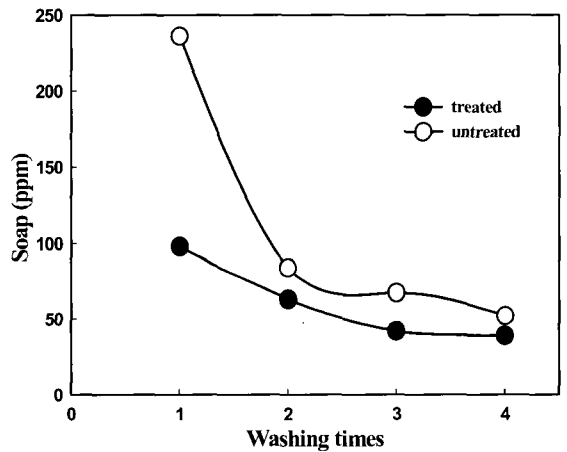


Figure 6. Changes of soap concentration with/without pretreatment operation of free fatty acid.

유리지방산의 전처리 제거에 따른 바이오디젤의 생산공정

원료유 중에 잔존하는 유리지방산이 바이오디젤 생산공정에 주는 영향을 살펴보기 위해 이온교환수지에 의해 전처리하였을 때와 하지 않았을 때의 결과를 조사하였다. 앞서 언급한 서로 다른 두 종류의 원료유에 KOH 염기촉매

의 농도를 달리하여 실험하였는데, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 1 wt %로 과량 촉매를 투입하였을 경우 (Fig. 5 (A)), 두 종류의 원료유로부터 생산된 바이오디젤의 순도는 약 95%로 서로 같은 값을 얻을 수 있었다. 그러나 동일 조건하에서 0.3 wt%로 촉매의 양을 줄이게 되면 전처리한 원료유가 전처리하지 않은 경우에 비해 바이오디젤의 순도가 약 10 %정도 높음이 관찰되었다(Fig. 5 (B)). 이는 원료유 중에 존재하는 유리지방산이 KOH 촉매와의 비누화 반응에 의해 부산물을 생성하였기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 반응에 의해 생성된 비누의 함량을 측정하였으며, 세정에 따른 비누함량의 변화를 관찰하였는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전처리 되지 않은 원료유에서는 비누함량이 240 ppm으로, 높은 값을 나타낸 반면, 전처리를 한 경우 100 ppm으로 전처리 하지 않았을 때 비하여 비누의 함량을 58.3 % 줄일 수 있었다. 한편 4회에 걸쳐 세정을 하면 바이오디젤 생성물 중에 잔존하는 비누의 함량은 비슷한 수치를 나타냈다. 하지만, 원료유 전처리를 통하여 비누 발생원을 근본적으로 감소시켜야 세정을 통해 발생하는 폐수의 농도를 낮출 수 있으므로 전처리의 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

결론적으로, 원료유에 포함되어 있는 유리지방산은 염기 촉매에 의한 바이오디젤 전환반응에 있어 촉매의 과잉소모를 유발시켰으며 이들이 염기 촉매와 직접 반응을 일으켜 비누화가 됨으로서 생성물의 수율을 저하시켰다. 또한 세정에 의한 후속 처리공정에도 부하를 야기시키는 원인이 되는 것으로 나타났다. 따라서, 이온교환 수지에 의해 원료유 중에 잔존하는 유리지방산의 전처리가 바이오디젤 생산 공정의 성패에 매우 중요한 인자가 되는 것으로 판단되었다.

요 약

유리지방산은 염기촉매에 의해 바이오디젤로 전환이 되지 않기 때문에 바이오디젤 제품의 질을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 원료유 중에 존재하는 유리지방산을 제거할 수 있는 고체 촉매를 찾고자 하였다. Amberlyst 15 수지가 최상의 촉매였으며, 수지 내 수분의 함량이 반응에 큰 영향을 주었다. 10회까지 수지를 반복하여 사용한 결과 유리지방산의 제거율이 97%로부터 70%까지 점차적으로 감소하였다. KOH에 의한 바이오디젤 생성반응에서 수지로 전처리한 원료유를 사용하게 되면 전처리하지 않은 원료유를 사용했을 때 비하여 58.3%까지 비누의 생성을 줄일 수 있었으며, 결과적으로 바이오디젤의 순도를 약 10% 향상시킬 수 있었다.

감 사

이 논문은 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. www.biodiesel.org (2005)
2. www.biodiesel.com (2005)
3. http://neenergy.co.kr (2005)
4. Mittelbach, M. (2002), Experience with biodiesel from used frying oil in Austria, Paper presented at New and Renewable Energy Workshop, Seoul, Korea.
5. Shay, E. G. (1993), Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities, *Biomass and Bioenergy* **4**, 227-242.
6. Ma, F. and M. A. Hanna (1999), Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* **70**, 1-15.
7. Falk, O. and M. Roland (2004), The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative stability, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106**, 837-843.
8. Freedman, B., E. H. Pryde, and T. L. Mounts (1984), Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1638-1643.
9. Haas, M. J. (2004), The interplay between feedstock quality and esterification technology in biodiesel production, *Lipid Technology* **16(1)**, 7-11.
10. Keim, G. I. (1945), Process for treatment of fatty glycerides, US Patent **2**, 383-601.
11. Gustone, F. D. (1996), Fatty Acid and Lipid Chemistry, p207, Chapman & Hall, UK.
12. http://www.rohmhaas.com/ionexchange/IP/sac.htm (2005)
13. http://www.samyang.com (2005)