

바이오디젤의 효과적 생산방법

임영관[†] · 신성철 · 임의순 · 송홍옥

한국석유품질관리원
(2008년 3월 11일 접수)

The Effective Product Method of Biodiesel

Young-Kwan Lim[†], Seong-Cheol Shin, Eui-Soon Yim, and Heung-Ok Song

Korea Institute of Petroleum Quality, Chungcheongbuk-do 363-883, Korea
(Received March 11, 2008)

현재 화석연료사용의 급증으로 인한 지구온난화와 자원고갈의 문제가 전세계적으로 크게 대두되어지고 있다. 이를 해결하기 위해 세계적으로 재생 가능한 에너지로서 바이오매스의 개발에 관심을 기울이고 있다. 바이오디젤은 식물성 유지 또는 동물성지방으로부터 전이에스테르화반응을 통해 생산되는 친환경적인 연료로 기존의 석유디젤을 대체할 수 있는 연료로 관심을 받고 있다. 본 총설에서는 현재 연구되어지고 있는 다양한 바이오디젤의 생산방법에 대해 살펴 보았다.

In these days, there has been increased focus on global warming and the exhaustion of resources caused by the heavy consumption of fossil resources. In order to resolve these problems, biomass is increasingly gaining international attention as a source of renewable energy. Biodiesel fuel produced by the transesterification of vegetable oils and animal fats is expected to be one of the eco-friendly biomass based alternatives to petrodiesel. This article reviews some of the research for effective of biodiesel production.

Keywords: biodiesel, catalyst, enzyme, supercritical, heterogeneous

1. 서 론

산업혁명 이후 인류는 화석연료를 이용함으로써 문명을 급속도로 발전시켜 왔다. 하지만 무분별한 화석연료의 사용으로 인해 온실가스(이산화탄소, CO₂)를 대량 배출시킴으로써 지구온난화를 가속시켰으며, 자동차 및 석유제품의 사용량이 급격히 증가되어 매장량이 한정되어 있는 화석연료의 부족을 야기 시켰다. 이에 지구온난화의 완화 및 해결의 목적으로 선진국들에게 온실가스 배출량을 의무적으로 감축하도록 규정하는 교토의정서(Kyoto Protocol)가 2005년도부터 발효되었다[1]. 이에 많은 국가와 연구기관에서는 지구온난화 완화와 화석연료의 고갈의 문제를 해결하기 위해서 대체에너지(원자력, 수력, 풍력, 지열, 태양열, 바이오연료)의 개발을 적극적으로 시도하고 있다. 이런 다양한 대체에너지 중 본 총설에서는 자동차의 연료를 대체할 만한 바이오연료 중 바이오디젤에 대해 살펴 보도록 하겠다.

바이오디젤은 식물성유지(vegetable oil)나 동물성지방(animal fat)의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride)를 알코올과 반응시켜 알킬에스테르(alkyl ester)의 형태로 전환시킨 물질이다[2]. 바이오디젤(biodiesel)의 역사는 1853년 E. Duffy와 J. Patrick에 의해 식물성유지(vegetable oil)의 전이에스테르화반응(transesterification)을 연구 보고함으로써 시작되었다. 그로부터 1893년 독일의 Rudolf Diesel이 땅콩기름

을 이용해 운전 가능한 디젤기관을 발명하였다[3]. 초기의 디젤엔진은 식물성유지를 원료로 구동될 수 있도록 제작되어졌으나 화석연료의 채취와 정제기술이 발전되면서 디젤엔진은 점차 석유디젤(petrodiesel)의 연료에 맞게 개선되어졌다. 현재는 디젤엔진이 석유디젤에 최적화 되어 있기 때문에, 점도가 높은 식물성유지를 전혀 처리 없이 사용하면 여러 기계부분에 침적되어 원활한 엔진작동을 할 수 없게 되었다. 이러한 식물성유지를 알킬에스테르형태로 변환시킨 바이오디젤은 석유디젤과 물리적 성질(점도)이 유사해지고 세탄가(cetane number)도 높아지기 때문에 직접사용 또는 석유디젤과 혼합하여 사용이 가능해진다[3,4].

바이오디젤은 기존의 석유디젤에 비해 생분해성(biodegradable)이 높고 독성배출가스와 분진의 감소효과가 뛰어나 환경친화적이며 인화점(flash point)이 높기 때문에 취급과 저장성 면에서 유리하다. 또한 황 성분(sulfur content)이 적은 석유디젤은 윤활성이 떨어지는 반면 바이오디젤의 경우 황성분이 적은 데도 불구하고 윤활성이 높아 기계의 마모현상을 줄일 수 있다는 장점과 아울러 황산화물을 생성하지 않는다는 이점이 있다[5].

다음의 Table 1은 ASTM에서 제시하고 있는 석유디젤과 바이오디젤의 규격을 나타낸 도표이다[6]. 표에서 보는 것과 같이 바이오디젤은 석유디젤에 비해 인화점이 높아 저장, 이동안정성이 높으며 세탄가와 윤활성이 높은 것을 볼 수 있다. 반면에 동점도(kinetic viscosity), 담점(cloud point)과 유동점(pour point) 역시 높아 낮은 온도에서 연료로 사용

[†] 교신저자(e-mail: iklim92001@yahoo.com)

Table 1. Values for the American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards of Maximum Allowed Quantities in Diesel and Biodiesel[6]

Property	Diesel	Biodiesel
Standard	ASTM D 975	ASTM D 6751
Composition	Hydrocarbon (C ₁₀ - C ₂₁)	FAME (C ₁₂ - C ₂₂)
Kin. Viscosity (mm ² /s) at 40 °C	1.9~4.1	1.9~6.0
Specific gravity (g/mL)	0.85	0.88
Flash point (°C)	60~80	100~170
Cloud point (°C)	-15 to 5	-3 to 12
Pour point (°C)	-35 to -15	-15 to 16
Water (wt%)	0.05	0.05
Carbon (wt%)	87	77
Hydrogen (wt%)	13	12
Oxygen (wt%)	0	11
Sulfur (wt%)	0.05	0.05
Cetane number	40~55	48~60
HFRR ^a (μm)	685	314
BOCLE ^b scuff (g)	3600	> 7000

^aHigh-frequency reciprocating rig. ^bBall-on-cylinder lubricity evaluator.

하는데 있어 장애요소로 작용할 수 있다.

Table 2에서는 식물성유지와 동물성지방의 지방산 비율을 나타낸 도표이다[6,7]. 같은 종류의 식물과 동물이라고 하더라도 이들이 자란 환경에 의해 약간의 성분차이는 있을 수 있다. 지방산의 성질을 좌우하는 것은 탄소길이(carbon chain)와 올레핀(olefin) 함량에 의해 좌우된다. 즉 탄소길이 길어질수록 인화점과 세탄가가 높아지는 경향이 있으며 올레핀 함량이 많을수록 저온필터막힘점(cold filter plugging point, CFPP)이 낮은 장점이 있으나 반면에 올레핀이 산소와 반응할 수 있는 가능성이 높기 때문에 산화안정도는 상대적으로 낮아지는 단점이 있다. 산화안정도가 낮으면 산가가 증가되어 금속부식, 인젝터 막힘, 실린더 내부의 코크(coke) 퇴적을 야기시킬 수 있으므로 연료에 있어 중요한 고려인자가 된다. 따라서 기온이 낮은 지역에서는 저온필터막힘점이 낮은 연료 즉 올레핀의 함량이 많은 연료사용을, 장기간 저장해야 할 필요가 있을 시는 올레핀 함량이 낮은 바이오디젤을 사용하는 것이 바람직하며 상황에 따라 이들 연료를 적절하게 혼합하여 사용하는 것도 좋은 활용방법이 된다[8].

앞에서 말했듯이 바이오디젤은 식물성유지와 동물성지방으로부터 만들어진다. 하지만 동물성지방은 원활한 공급이 어려울 뿐 아니라 이산화탄소의 배출저감의 관점에서 보면 효과를 보지 못한다. 반면에 식물성유지는 동물성지방에 비해 원활한 공급이 가능하며 식물의 광합성에 의해 이산화탄소를 소모하기 때문에 환경적, 경제적인 측면에서 식물성유지를 사용하는 것이 더 바람직하다고 볼 수 있다. 따라서 본 총설에서는 식물성유지를 이용해 바이오디젤의 생산방법에 대해 살펴보도록 하겠다.

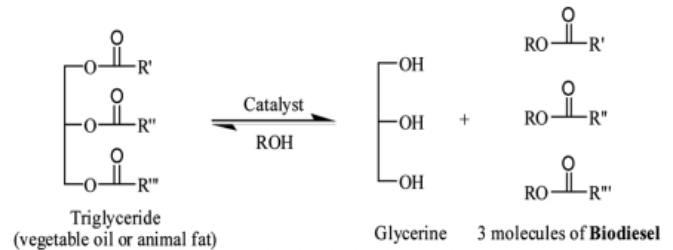
2. 바이오디젤의 생산방법

바이오디젤의 역사는 100년이 넘었으나 화석연료의 채취와 정제가 쉬

위지면서 석유디젤이 자동차와 산업연료로 사용되어져 왔다. 하지만 최근 석유연료매장량의 한계와 환경적인 요인으로 인해 바이오디젤의 필요성이 점차 대두 되어지고 있다. 식물성유지에 알코올을 첨가하여 바이오디젤을 합성하는 과정에 있어서 가격이 저렴한 메탄올을 이용하는 것이 일반적이며 에탄올, 아이소프로판올(isopropanol), 부탄올을 이용해 생성된 바이오디젤도 연료로서의 성능은 우수하나 에탄올가격이 저렴한 브라질을 제외하고 생산비를 고려해 메탄올을 이용한 메틸에스테르(methyl ester)형태의 바이오디젤을 생산하는 것이 일반적이다[9].

식물성유지의 주성분인 트리글리세라이드에 알코올을 첨가분해시키면 전이에스테르화반응이 일어나 바이오디젤(fatty acid methyl ester, FAME)이 형성되며 이때 반응시간과 수득률을 향상시키기 위해 촉매를 사용하는 것이 일반적이다.

바이오디젤이 형성되는 반응식은 다음과 같다.

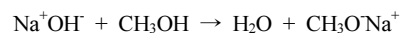


한 분자의 트리글리세라이드가 촉매하에서 3분자의 알코올과 반응하여 한 분자의 글리세린(또는 글리세롤)과 3종류의 바이오디젤이 만들어진다. 반응식은 단순하나 원료물질(트리글리세라이드)의 순도와 촉매의 종류, 알코올의 양, 반응시간, 그리고 반응온도와 같은 다양한 반응조건을 이용하여 최적의 조건을 찾아내는 것이 중요하며 이는 곧 생산단가와 직접적으로 연결된다.

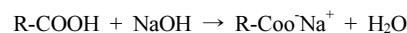
다음으로는 효과적인 바이오디젤 생산을 위한 다양한 접근방법 중 염기촉매, 산촉매, 효소촉매, 초임계상태를 이용한 방법, 그리고 비균일촉매를 이용한 방법에 대해 살펴보도록 하겠다.

2.1. 염기촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

현재 전 세계적으로 가장 많이 사용되어지고 있는 바이오디젤의 생산 방법은 염기촉매를 이용하는 방법이다. 염기촉매를 이용할 경우 다른 방법들에 비해 반응시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있고 염기촉매가 반응기를 크게 부식시키지 않는다는 이점이 있어서 보통의 경우 가격이 저렴한 KOH, NaOH, NaOCH₃과 같은 염기촉매를 사용한다.



위의 반응식에서 보는 것과 같이 염기촉매를 사용했을 때 알콕사이드(alkoxide, RO⁻)를 형성해 식물성유지의 카보닐그룹(carbonyl group)을 공격함으로써 반응이 진행된다. 하지만 이 반응과정에서 원료물질에 유리 지방산이 존재할 경우(> 1 wt%) 다음과 같은 비누화 반응이 일어나 분리 정제하는데 있어 많은 어려움을 초래하게 된다.



Free fatty acid Soap

위의 반응식은 비누화반응(soap reaction)을 나타낸 것으로 이렇게 형성된 비누는 계면활성제의 역할을 하며 젤, 거품형성과 함께 점도를

Table 2. Typical Fatty Acid Compositions of Vegetable Oils and Animal Fats[6,7]

Fatty acid	Myristic 14:0 ^a	Palmitic 16:0	Palmitoleic 16:1	Stearic 18:0	Oleic 18:1	Linoleic 18:2	Linolenic 18:3
Rapeseed		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2
Olive		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6
Sunflower		6.0		4.2	18.7	69.3	
Safflower		5.2		2.2	76.3	16.2	
Soybean	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2
Palm	1.2	47.9		4.2	37	9.1	0.3
Corn	1~2	8~12		2~5	20~30	50~60	5~11
Peanut		8~9		2~3	50~65	20~30	
Cottonseed	0~2	20~25		1~2	23~35	40~50	
Jatropha		14.2		6.9	43.1	34.4	
White grease		23.3	3.5	11.0	47.1	11	1.0
Poultry fat		22.2	8.4	5.1	42.3	19.3	1.0
Lard	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4
Tallow	4.8	28.4		14.8	44.6	2.7	
Yellow grease	2.7	23.2	3.8	13.0	44.3	7.0	0.7
Brown grease	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8
Butter	7~10	24~26		10~13	28~31	1~2.5	0.2~0.5

^a14:0, the alkyl chain contains 14 carbons and zero double bonds.

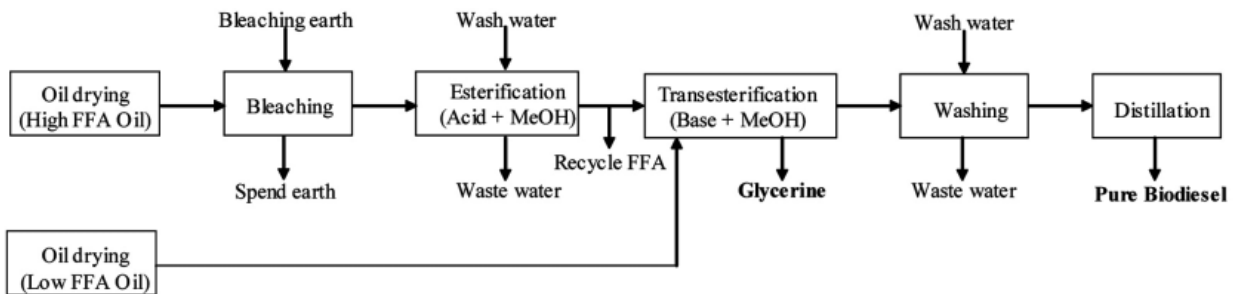


Figure 1. Biodiesel manufacturing process[6].

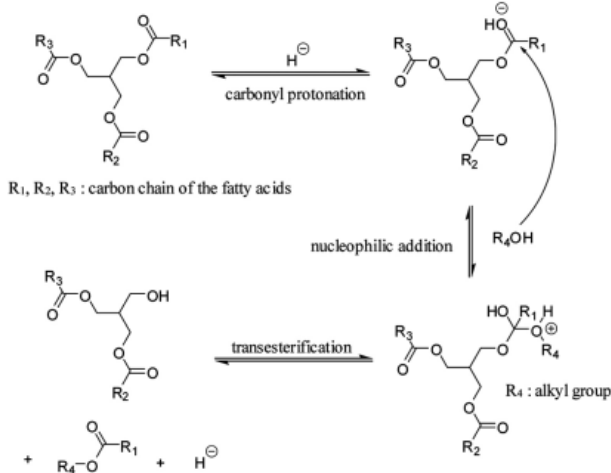


Figure 2. Homogeneous acid-catalyzed reaction mechanism for the transesterification of triglycerides: (1) protonation of the carbonyl group of the acid catalyst; (2) nucleophilic attack of the alcohol, forming a tetrahedral intermediate; (3) proton migration and breakdown of the intermediate. The sequence is repeated twice[6].

증가시켜 순수한 바이오디젤을 정제하는데 방해요소로 작용한다[6,7]. 이러한 부반응(side reaction)을 방지하면서 바이오디젤의 수율을 높이기 위해 원료물질에서 물과 유리지방산(free fatty acid)이 없는 정제된 원료물질 사용이 필요하다.

Figure 1은 현재 염기촉매를 이용해 바이오디젤을 생산하는 공정을 보여주고 있다. 염기촉매를 이용할 경우 순수한 원료물질을 이용하는 것이 이상적이나 전체적인 생산원가 절약 차원에서 물과 유리지방산이 함유되어진 원료물질을 이용하게 된다. 이때 먼저 유리지방산을 산촉매 하에서 반응시켜 바이오디젤을 얻는 전처리과정을 거친 뒤 트리글리세라이드를 염기촉매 하에서 다시 반응시켜 바이오디젤을 얻는 방법을 사용함으로써 반응공정이 길어지는 단점이 있다. 또한 촉매의 중화과정을 거친 뒤 바이오디젤과 부산물인 글리세린(glycerine)을 분리하는 복잡한 공정과 큰 비용이 요구된다.

2.2. 산촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

염기촉매 다음으로 많이 사용되는 방법으로 산촉매를 이용한 바이오디젤의 생산 방법에 대해서 알아보도록 하겠다. 산촉매 역시 가격이 저렴하다는 이유로 많이 사용되며 보통 황산이나 염산이 사용된다.

Figure 2는 산촉매를 이용해 바이오디젤을 생산하는 반응메카니즘

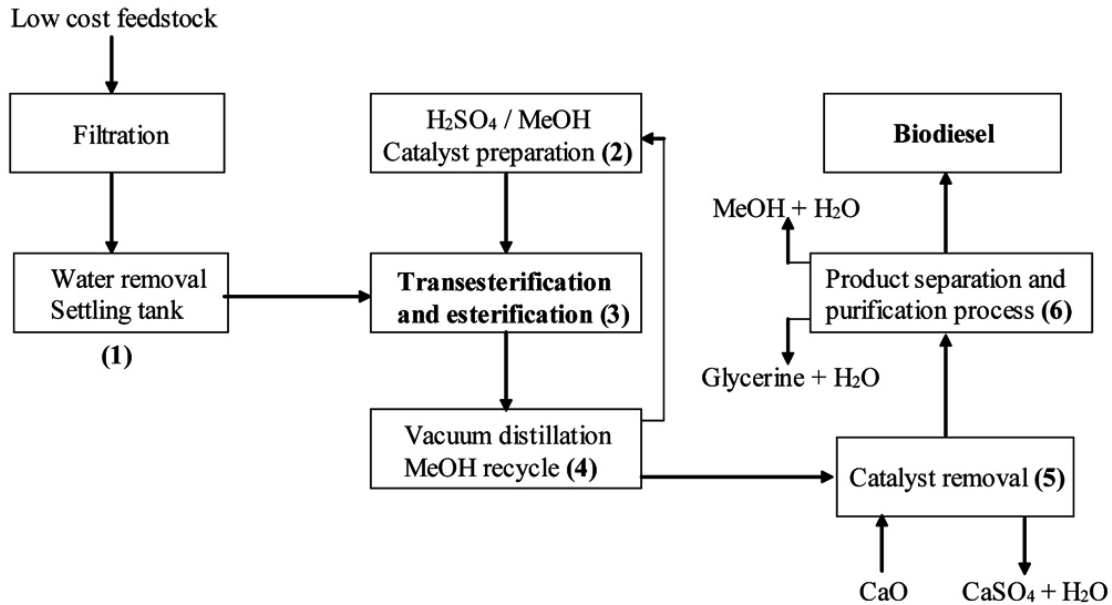


Figure 3. Simplified acid-catalyzed process. The diagram includes the following: feedstock pretreatment (1), catalyst preparation (2), transesterification and esterification (3), alcohol recycle (4), acid catalyst removal (5), and Biodiesel separation and purification process (6)[6].

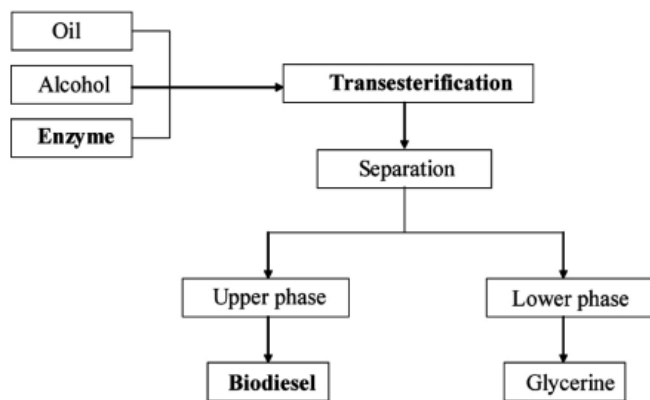


Figure 4. Enzymatic production of Biodiesel.

(reaction mechanism)을 나타내었다. 먼저 산이 트리글리세라이드의 카보닐그룹과 프로토테이션(protonation)이 되어 카보닐그룹의 전자친화도 (electrophilicity)가 증가된다. 따라서 알코올이 쉽게 활성화된 카보닐그룹을 공격하게 되며 이 과정이 반복되면서 3분자의 바이오디젤과 한 분자의 글리세린이 생산된다. 바이오디젤의 생산반응은 모두 가역과정이며 정반응 즉 바이오디젤이 생성되는 방향으로 빨리 진행되어야 부반응(side reaction)의 가능성이 줄어들어 수율이 높아지며 반응시간이 짧아진다. 이를 위해 알코올의 양을 증가시키면 정반응 속도가 상승되나 알코올의 가격과 반응 후 알코올 제거공정을 고려했을 때 보통 알코올과 출발물질 (식물성유지)의 비율이 6:1 정도로 사용된다[10].

Figure 3은 산촉매를 이용해 바이오디젤을 생산하는 공정을 보여준다 [6]. 먼저 순도가 낮은 식물성유지에서 부유물과 물을 제거시킨 뒤 산촉매 하에서 바이오디젤을 생산한다. 산촉매를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 과정은 원료물질에 물과 유리지방산이 존재해도 반응결과나 정제에 있어 크게 영향을 받지 않기 때문에 정제되지 않은 저가의 원료물질을 사용할 수 있다는 점에서 유리하다. 반면에 반응이 종결된 뒤 산촉매를

증하시키는 과정에서 화학염(chemical salt) 형태의 오염물이 형성되며, 사용되는 산촉매에 의해 반응로가 부식되는 단점이 있다. 또한 산촉매 역시 염기촉매를 이용할 때와 마찬가지로 공정상의 복잡성이 보이며, 반응속도가 늦어 생산성이 떨어진다는 단점이 있어 이러한 부분에서 개선이 요구된다.

2.3. 효소촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

환경적 문제를 야기시키는 화학촉매(염기, 산촉매)를 대신하여 환경친화적인 촉매로서 효소 촉매를 이용한 바이오디젤을 생산하는 방법도 시도되어지고 있다. 이 방법은 염기촉매나 산촉매 같은 화학촉매를 사용할 경우 발생할 수 있는 촉매에 의한 반응기 및 엔진기관의 부식유발, 공정의 복잡성을 줄일 수 있다. 보통 효소촉매로는 리파아제(lipase)를 사용하며 이 경우에 엔진과 반응기를 부식시키는 단점이 없으며 분리정제 공정을 단순화시킬 수 있다. 또한 원료중에 함유된 수분과 유리지방산에 의한 큰 영향이 없으며 바이오디젤 뿐만 아니라 순도 높은 글리세린을 제품화시킬 수 있다는 장점이 있다. Figure 4로부터 효소촉매를 이용했을 시 공정의 단순화를 볼 수 있다.

효소를 이용해 바이오디젤을 생산하는 방법은 아직 상업적으로 발전되어지고 있지는 않지만 화학촉매 대신에 다양한 효소를 이용해 바이오디젤을 합성하는 많은 연구결과들이 보고되어지고 있다. 이들 연구는 주로 상업적으로 응용하기 위한 최적의 반응조건(온도, 알코올과 식물성유지의 몰비(molar ratio), 효소를 재생할 수 있는 미생물(microorganism)의 형태, 효소의 양, 반응시간, 등)을 찾기 위한 연구들이다[11-13].

Table 3은 de Castro 그룹에서 다양한 효소를 이용하여 팜오일을 전이에스테르화시킨 연구이다. 반응성을 연구하기 위해 POS-PVA (polyoxy silane-polyvinyl alcohol)의 표면에 다양한 효소를 고정화시켜 반응성을 조사한 결과 리파아제 AK가 바이오디젤로 전환시키는데 있어 가장 우수한 결과를 보였다[16].

1990년 Mittelbach가 헤바라기유를 Novozym 435를 이용해 전이에스테르화반응을 발표한 이후[14] Table 4에서 보는 것과 같이 효소를

Table 3. Yields and Productivities Attained in the Transesterification Reactions of Palm oil with Ethanol Catalyzed by Lipases from Different Sources Immobilized on POS-PVA Activated with Glutaraldehyde

Lipases immobilize on POS-PVA	Transesterification yield (%)	Productivity (g/(L · h))
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (Lipolase)	55.00	3.51
<i>Pseudomonas fluorescens</i> (Lipase AK)	91.00	6.40
<i>Burkholderia cepacia</i> (Lipase PS)	75.10	4.83
<i>Candida antarctica B</i> (CALB L)	10.10	0.66
<i>Penicillium camembertill</i> (Lipase G)	7.10	0.47
<i>Porcine pancreatic lipase</i> (PPL)	18.60	1.20

Table 4. Comparison of Various Works on Enzymatic Production of Biodiesel

No	Author/year	Oil/Enzyme	Acyl acceptor	Conversion	Cost of production
1	Watanabe <i>et al.</i> (2000)	Vegetable Novozyme 435	MeOH	90~93	Moderate
2	Samukawa <i>et al.</i> (2000)	Soybean, Novozyme 435	MeOH	97	High
3	Ban <i>et al.</i> (2001)	Vegetable, <i>R. oryzae</i>	MeOH	90	Low
4	Iso <i>et al.</i> (2001)	Triolein, <i>P. fluorescens</i>	BuOH	90	Moderate
5	Shimada <i>et al.</i> (2002)	Waste cooking, Novozyme 435	MeOH	90	Low
6	Bako <i>et al.</i> (2002)	Sunflower, Novozyme 435	MeOH	97	High
7	Du <i>et al.</i> (2004)	Soybean, Novozyme 435	MEOAc	92	High
8	Xu <i>et al.</i> (2004)	Soybean, Novozyme 435	MeOH	98	High
9	Li <i>et al.</i> (2006)	Rapeseed, Novozyme 435 & Lipozyme TL IM	MeOH	95	High
10	Royon <i>et al.</i> (2007)	Cotton seed, Novozyme 435	MeOH	97	High
11	Modi <i>et al.</i> (2007)	Jatropha, Novozyme 435	EtOAc	91.3	High
12	Hama <i>et al.</i> (2007)	Soybean, <i>R. oryzae</i>	MeOH	90	Low

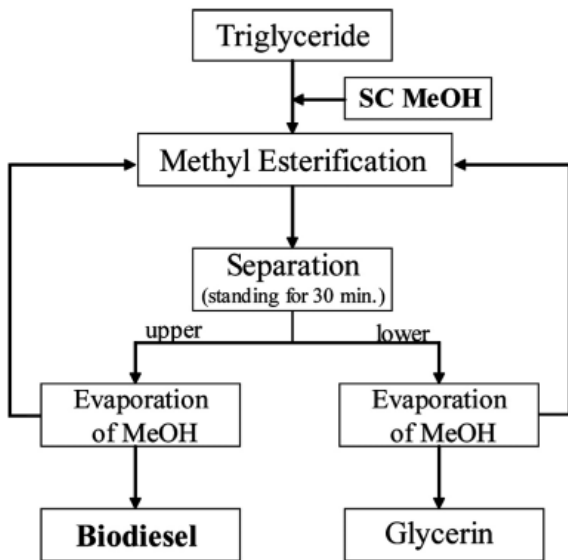


Figure 5. Schematic process of Biodiesel production by supercritical methanol[18].

이용한 바이오디젤 합성에 관해 다양한 연구가 보고되어졌다[15]. 이와 같이 바이오디젤의 생산에 있어 친환경적인 촉매로써 효소이용이 가능하나 현재 효소의 가격이 화학촉매보다 비싸기 때문에 저렴하고 효과적인 효소촉매 연구가 이루어져야 한다.

2.4. 초임계상태를 이용한 바이오디젤의 생산

바이오디젤의 생산에 있어 반응시간을 단축시키고 수율을 높이기 위한 방법으로 다양한 촉매를 이용하고 있지만 반응이 끝난 뒤 순수한 바이오디젤을 얻기 위해 촉매를 제거시키는 공정이 도입되어야 한다. 이러한 복잡한 정제공정을 피하기 위해 촉매를 이용하지 않고 초임계 메탄올 (supercritical methanol)을 이용한 비촉매 바이오디젤에 관한 연구가 이루어지고 있다.

초임계상태는 임계온도와 임계압력 이상의 조건에서 형성되는 물질의 상태로 기존의 고체, 액체, 기체의 물성과 다른 성질을 갖는다. 초임계상태의 물과 메탄올은 수소결합이 약해져서 표면장력이 작으며 점도는 기체처럼 낮고 확산계수는 기체처럼 높은 특성이 있다. 따라서 메탄올분자가 식물성유지와 반응을 할 때 분자의 충돌횟수가 증가하므로 결과적으로 수시간의 반응시간을 필요로 하는 다른 바이오디젤 생산방법들과 다르게 수분내로 반응중결이 관찰된다. 또한 초임계상태의 물과 메탄올은 산성을 띄므로 부가적인 산촉매를 이용할 필요가 없다는 이점이 있으며 이는 반응 후 중화공정, 세척공정, 건조공정, 폐수처리공정과 같은 복잡한 단계가 필요없다는 장점이 있다. 뿐만 아니라 초임계상태 바이오디젤 생산에 있어서 물과 유리지방산의 존재여부가 결과에 크게 영향을 미치지 않는다는 점이다. 이러한 특성 때문에 정제되지 않은 식물성 유지, 특히 환경오염을 야기시키는 폐식용유로부터도 바이오디젤을 생산, 에너지 회할 수 있다[17].

Figure 5는 초임계상태의 메탄올을 이용한 바이오디젤의 생산 공정을 보여준다. 반응이 종결된 후 반응혼합물은 방치하면 밀도가 높은 글리세린은 아래층에 침전되고 밀도가 낮은 바이오디젤은 위의 층으로

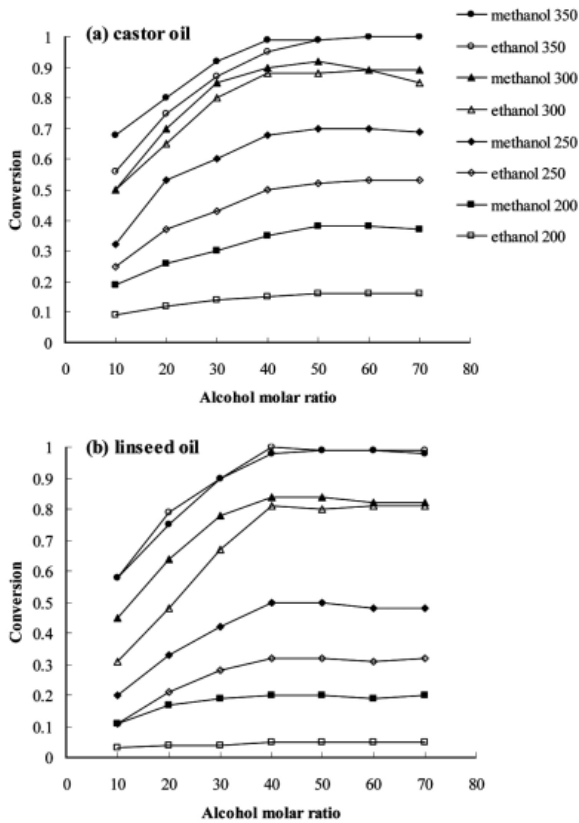


Figure 6. Effect of molar ratio of alcohol to oil for transesterification of (a) castor oil and (b) linseed oil at 200 bar for 40 min.

분리된다. 이 두 층을 분리한 뒤 메탄올을 제거시키면 순도높은 바이오디젤과 글리세린을 얻을 수 있게 된다.

Madras 그룹에서는 초임계상태에서 카스터오일(castor oil)과 린시드 오일(linseed oil)로 부터 바이오디젤을 합성하는 연구를 보고하였다[19]. 전이에스테르반응에 있어서 중요한 인자는 트리글리세라이드와 알코올의 몰비, 촉매, 반응온도, 압력, 반응시간, 유리지방산과 물의 양 등이다. Madras는 이런 다양한 인자를 변화시키면서 반응성에 관해 조사를 하였다.

Figure 6은 각각 다른 온도조건하에서 원료물질과 알코올(메탄올, 에탄올)의 몰비를 변화시키면서 카스터오일과 린시드오일로부터 바이오디젤로 전환되는 정도를 나타내고 있다. 촉매반응에서 최적의 알코올과 식물성유지의 비는 6:1로 알려져 있으나[10], 이 보고서에 따르면 초임계상태하에서 알코올과 식물성유지의 비는 45:1 정도가 우수하다는 것을 알 수 있다.

Figure 7은 200 bar, 알코올과 식물성유지의 몰비를 40:1로 설정한 뒤 온도변화에 따른 식물성유지가 바이오디젤로 전환되는 반응시간을 나타내었다. 200 °C에서 60 min 동안 카스터오일은 55%, 린시드오일은 27%의 전환율을 보였지만 온도가 높아짐에 따라 반응시간이 단축되어 350 °C에서는 두 식물성 오일 모두 10 min 안에 65%의 전환율과 40 min 내에 모두 전환되는 것을 알 수 있었다. 하지만 350 °C 이상에서는 바이오디젤과 식물성유지의 분해(decomposition)이 일어나는 현상을 확인하였다. 알코올의 임계상태 이하에서는 반응속도가 매우 느리고 압력이나 온도가 증가함에 따라 속도가 점진적으로 증가한다. 온도를 초임계상태까지 증가시키면 에스테르의 전환이 매우 빠르며 알킬에스테르의 수율은 오일/알코올의 몰 비를 증가시킴에 따라 증가하였다. 초임계알코올 전이

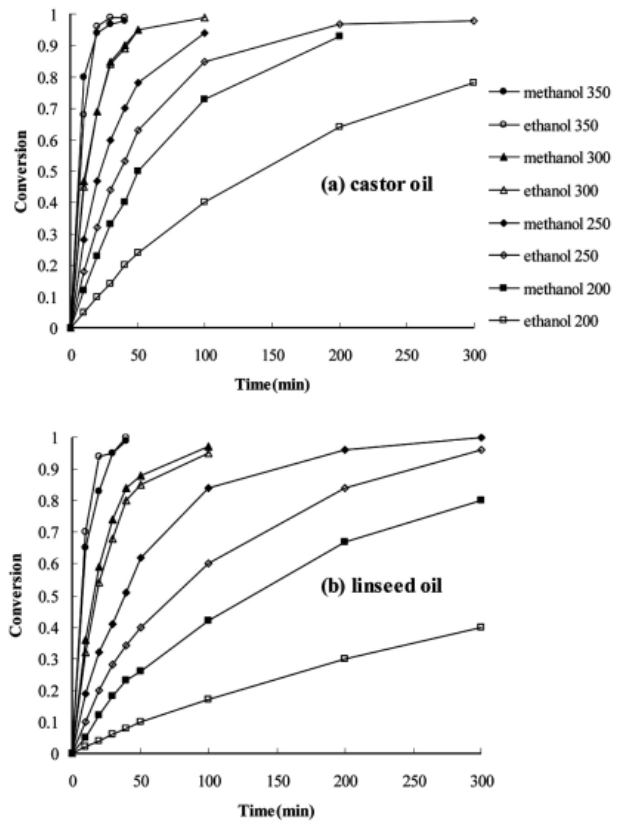


Figure 7. Kinetics of transesterification reaction for (a) castor oil and (b) linseed oil at 200 bar and 40:1, alcohol to oil molar ratio.

에스테르화 방법에서 전환 수율은 처음 10 min간 50~95%에 달하였다. 촉매 전이에스테르화 반응과는 달리 초임계 메탄올 방법에서는 물은 큰 영향을 끼치지 않기 때문에 원료물질에 물과 유리지방산이 포함된 즉 덜 정제된 저렴한 원료물질 사용이 가능하다는 장점이 있다.

Table 5는 지금까지 많은 그룹에서 촉매없이 임계상태에서의 바이오디젤의 합성에 관한 연구결과들을 정리한 것이다. 온도와 압력이 낮으면 확연하게 반응시간과 수득률이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

초임계상태에서 바이오디젤을 생산하는 방법은 촉매가 도입되지 않는다는 점과 반응 후 정제공정이 손쉽고 저렴한 원료물질 사용이 가능하다는 장점이 있는 반면 초임계상태를 형성하기 위해 높은 온도(350~400 °C)와 압력(100~250 bar)의 반응조건을 유지하기 위해 많은 비용이 요구되는 단점이 있다[7,11]. 이에 대한 해결책을 찾을 수 있으면 바이오디젤의 생산방법에 있어 경쟁력있는 방법이 될 것이며 이를 위해 좀더 많은 연구가 계속되고 있다.

2.5. 비균일 촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

반응조건을 형성에 있어 저렴하고도 쉽게 촉매를 제거시킬 수 있는 방법으로 비균일촉매(heterogeneous catalyst)를 이용하는 방법이 보고되어 지고 있다[21]. 비균일 촉매는 앞서 설명한 염기촉매, 또는 산촉매의 형태이나 반응혼합물에 녹지 않고 반응에 참여하므로 반응이 종결된 뒤 단순한 필터링(filtering)을 통해 제거가 될 수 있으므로 분리정제 공정을 단순화시킬 수 있으며 이렇게 분리된 촉매는 재사용이 가능하다.

상용화된 공정에 있어 비균일 촉매는 2006년을 기준으로 연간 160000톤이 사용됐으며 대부분은 Francais du petrole (IFP)에 의해 개발되어진 Hesterfip-H 기술을 기초로 하였다[22,23]. Hesterfip-H 기술은 아연과

Table 5. Conditions and Yield for the Reported Noncatalytic Transesterification[20]

Oil/cosolvent	T (°C)	P (bar)	MeOH/TG	Reaction time (min)	Yield (%)	Research group
Rapeseed	350	450	42	4	95	Saka, S. <i>et al.</i>
Soybean	235	62	6~27	600	85	Papayannakos, Nl. <i>et al.</i>
Soybean	120~180	1	3~12	< 1920	< 20	Suppes, G. J. <i>et al.</i>
Soybean/CO ₂ ^a	280	143	24	10	98	Zhang, J. <i>et al.</i>
Soybean/C ₃ H ₈ ^b	280	128	24	10	98	Zhang, J. <i>et al.</i>
Canola	420~450	400	11~45	4	100	Taniwaki, K. <i>et al.</i>
Coconut and palm	350	190	42	7	95~96	Ngamprasertsith, S. <i>et al.</i>
Soybean	310	350	40	25	77~96	Zhu, S. <i>et al.</i>
Sunflower	350	200	40	40	96	Kumer, R. <i>et al.</i>
Castor and linseed	350	200	40	40	98	Giridhar, M. <i>et al.</i>
Soyben/C ₃ H ₈ ^b	288	96	64	10	99	Brignole, E. A. <i>et al.</i>
Soybean	285~290	100~110	10~12	NA	100	Vera, C. R. <i>et al.</i>
Waste oil/C ₃ H ₈ ^b	280	128	24	17	95	Nisworo, A. P. <i>et al.</i>
Soybean/CO ₂ ^a	350~425	100~250	3~6	2~3	100	George, A. <i>et al.</i>

^aCO₂/MeOH = 0.1. ^bC₃H₈/MeOH = 0.05.

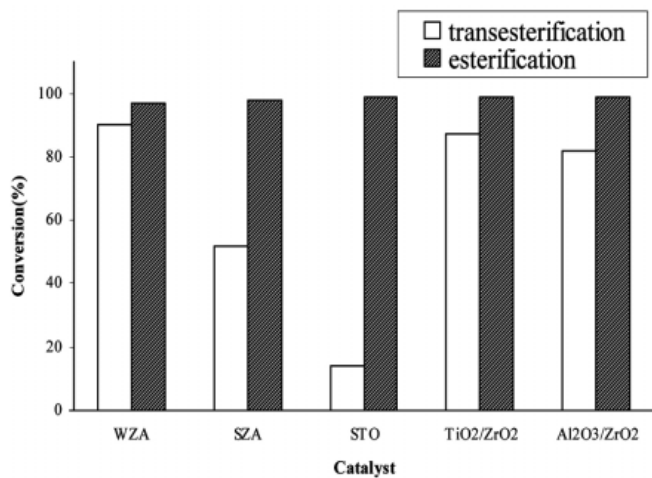
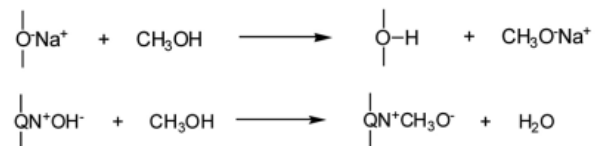


Figure 8. Transesterificaion of soybean oil and esterification of *n*-octanoic acid with methanol in a flow reactor under atmospheric pressure. Catalyst = 4 g; (transesterification) flow rate of methanol 4.4 g/h, soybean oil 3 g/h; (esterification) flow rate of methanol 3 g/h; *n*-octanoic acid 3 g/h [26].

알루미늄 산화물이 혼합된 촉매형태로 200~250 °C에서 반응이 진행되며 촉매회수가 쉬우며 바이오디젤의 수처리 없이 높은 수율로 바이오디젤을 얻을 수 있는 기술이다. 또한 순도 높은 글리세린을 얻을 수 있다는 장점과 함께 염형태의 오염물이 형성되지 않아 환경적 측면에서도 매우 유리하다.

Dupraz는 염기성 제올라이트(basic zeolite)형태의 촉매를 사용해 바이오디젤 합성에 응용을 했으며[24], Goodwin Jr 그룹은 비균일촉매로 암모늄염(quaternary ammonium salt)형태의 수지(resin)을 이용해 바이오디젤 생산에 응용하였다[25].



이들 모두 비균일촉매가 메탄올과 반응해 메톡사이드를 형성한 뒤 트리글리세라이드를 공격함으로써 바이오디젤이 형성된다.

산성형태의 비균일촉매는 보통 루이스산(lewis acid)이나 산성을 띠는 고분자형태의 촉매를 주로 사용된다. Figure 8은 Furuta그룹에서 다양한 비균일 산촉매의 반응성을 조사한 결과이다.

Figure 8은 tungstated zirconia-alumina (WZA), sulfated zirconia-alumina (SZA), sulfated tin oxide (STO), 티타늄산화물, 지르코늄산화물, 그리고 알루미늄산화물을 이용해 콩기름과 유리지방산으로부터 바이오디젤을 합성한 결과를 보여준다[26]. 반응사이트가 하나인 *n*-octanoic acid의 경우 반응시간과 수득률이 높은 결과값을 보이며 STO를 사용했을 시 낮은 수득률의 전이에스테르화반응이 관찰된 반면 다른 비균일촉매를 이용했을 시 뛰어난 결과값을 보였다.

이렇듯 최근에 보고되어지고 있는 바이오디젤의 생산에 있어서 비균일촉매는 기존의 산, 염기촉매의 장점을 지니면서 촉매의 제거가 손쉬운 이점이 있지만 여전히 다른 촉매들에 비해 가격이 높다는 단점을 지니고 있다. 보다 저렴하고 바이오디젤을 효과적으로 생산시킬 수 있는 비균일촉매의 개발이 이루어져야 할 것이다.

3. 요약 및 결론

온실가스의 주범인 이산화탄소 배출절감과 유가상승을 대비해 석유연료사용을 줄이고 이를 대체할만한 석유대체연료가 필요한 현 상황에 바이오디젤에 관한 지속적인 연구는 그 해결책이 될 수 있다.

바이오디젤의 사용 및 보급에 있어 중요한 점은 바이오디젤의 원활한 공급을 위해 생산원가를 낮추는 방법이 필수 불가결한 상황이다. 본 총설에서는 바이오디젤을 효과적으로 생산하기 위해 염기촉매와 산촉매와 같

은 화학촉매, 환경친화적인 효소촉매, 촉매를 사용하지 않는 초임계상태, 그리고 촉매의 제거가 쉽고 재사용이 편리한 비균일촉매 조건하에서의 바이오 디젤의 생산 방법에 대해 살펴 보았다. 이들 각각의 방법들이 장점과 단점을 동시에 수반하고 있지만 좀더 효과적인 바이오디젤의 생산과 사용을 위해 공정상 쉽고 생산단가를 줄일 수 있는 방법에 관한 연구가 지속 되어져야 할 것이다. 이러한 지속적인 바이오디젤에 관한 생산개발은 지구온난화와 대기오염을 저감시켜 보다 나은 환경을 가꾸어 나갈 수 있을 뿐만 아니라 대체에너지 개발이라는 에너지개발정책에 크게 이바지 할 것이다.

참 고 문 헌

1. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
2. F. Ma and M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.*, **70**, 1 (1999).
3. G. Knothe, J. V. Gerpen, and J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press (2005).
4. C. S. Lee, S. W. Park, and S. I. Kwon, *Energy & Fuels*, **19**, 2201 (2005).
5. G. Knothe and K. R. Steidley, *Energy & Fuels*, **19**, 1192 (2005).
6. E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin Jr, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353 (2005).
7. Y. K. Hong and W. H. Hong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 424 (2007).
8. J. Y. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim, and J. S. Lee, *Bioresour. Technol.*, **99**, 1196 (2008).
9. I. Lee, L. A. Johnson, and E. G. Hammond, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 1155 (2007).
10. L. C. Meher, D. V. Sagar, and N. S. Naik, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **10**, 248 (2006).
11. A. Slis, M. Pinna, M. Monduzzi, and V. Solinas, *J. Biotechnol.*, **119**, 291 (2005).
12. H. Nouredini, X. Gao, and R. S. Philkana, *Bioresour. Technol.*, **96**, 769 (2005).
13. A. V. Paula, D. Urioste, J. C. Santos, and H. F. de Castro, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 281 (2007).
14. M. Mittelbach, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 168 (1990).
15. S. V. Ranganathan, S. L. Narasimhan, and K. Muthukumar, *Bioresour. Technol.*, Accepted 29, April (2007).
16. A. R. Moreira, V. Perez, G. Zanin, and H. de Castro, *Energy & Fuels*, **21**, 3689 (2007).
17. A. Demirbas, *Bioresour. Technol.*, **99**, 1125 (2008).
18. S. Saka and D. Kusdiana, *Fuel*, **80**, 225 (2001).
19. M. Varma and G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1 (2007).
20. G. Anitescu, A. Deshpande, and L. L. Tavlarides, *Energy & Fuels*, Received December 3 (2007).
21. M. Grozawski and W. F. Hoelderich, *Appl. Catal. A*, **179**, 131 (1999).
22. C. Dupraz, BIO-Energy-Prospect for India-France Partnership, 18th April (2007).
23. L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, and J. A. Chodorge, *Catal. Today*, **106**, 190 (2005).
24. E. Lotero, J. G. Goodwin Jr, D. A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, and D. E. Lopez, *Catalysis*, **19**, 41 (2006).
25. Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr, and C. Lu, *J. Catal.*, **246**, 428 (2007).
26. S. Furuta, H. Matsuhashi, and K. Arata, *Catal. Commun.*, **5**, 721 (2004).