

초임계 메탄올을 이용한 팜유 바이오디젤 제조에 관한 반응인자들의 영향

류재훈 · 이시홍 · 신희용 · 배성열[†]

한양대학교 화학공학과
426-791 경기도 안산시 상록구 사3동 1271
(2009년 1월 28일 접수, 2009년 8월 27일 채택)

Influence of Reaction Parameters on Preparation of Biodiesel from Palm Oil using Supercritical Methanol

Jae-Hun Ryu, Si-Hong Lee, Hee-Yong Shin and Seong-Youl Bae[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-3 dong, Sangrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi 426-791, Korea
(Received 28 January 2009; accepted 27 August 2009)

요 약

본 연구는 팜유 바이오 디젤을 제조하기 위하여 초임계 메탄올을 이용한 무촉매 전이에스테르화반응을 수행하였다. 메탄올에 대한 오일의 몰 비(30:1~60:1), 압력(8~25 MPa), 온도(320~350 °C), 교반속도(0~1,000 rpm), 시간(0~20 min)과 같은 반응 인자들이 지방산메틸에스터의 함량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 회분식 반응기를 이용하여 실험하였다. 팜유에 대한 메탄올의 몰 비가 높아질수록 지방산메틸에스터의 함량이 높아졌지만, 45:1 이상에서는 미치는 영향이 적었으며, 각각의 몰 비에서 20 MPa 이상의 압력에서는 함량의 변화가 거의 없었다. 반응온도가 증가함에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 증가하였지만, 350 °C 이상 반응시간 5 min 이후부터 감소하였고, 500 rpm 이상의 교반속도에서는 교반이 미치는 영향이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 몰 비 45:1, 온도 335 °C, 압력 20 MPa, 시간 10분, 교반속도 500 rpm인 반응조건에서 최대 지방산메틸에스터 함량인 95%를 얻을 수 있었다.

Abstract – In this study, non-catalytic transesterification using supercritical methanol was performed for preparation of biodiesel from palm oil. In order to investigate the effects of reaction parameters such as molar ratio of methanol to oil(30:1~60:1), pressure(8~25 MPa), temperature(320~350 °C), agitation speed(0~1,000 rpm) and time(0~20 min) on the content of fatty acid methyl esters(FAMES), we carried out the study using a batch reactor. With increasing molar ratio of methanol to oil, the content of FAMES increased. However, the content of FAMES was little affected by molar ratio above 45 and pressure above 20 MPa. The content of FAMES increased when the temperature increased. However, the content of FAMES decreased with temperature above at 350 °C and with time above 5 min. It was found that the agitation speed above 500 rpm scarcely affected the content of FAMES. The highest content of FAMES in biodiesel(95%) was obtained under the reaction conditions: temperature of 335 °C, pressure of 20 MPa, molar ratio of 45:1(methanol to palm oil), agitation speed of 500 rpm and time of 10 min.

Key words: Biodiesel, Palm Oil, Supercritical Methanol, Transesterification

1. 서 론

최근 원유 가격의 급등과 화석연료의 연소에 따른 환경오염이 심각하여 이를 대체할 수 있는 새로운 청정 대체연료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오디젤은 식물성 오일이나 동물성 유지의 주성분인 트라이글리세라이드와 알코올의 전이에스테르화반응을 통해 생성된 지방산모노알킬에스터로서, 기존의 디젤 엔진을 개조하지 않고 직접 사용할 수 있는 대체연료이다. 또한 재생 가능한 생물학적 자원으로부터 만들어 지기 때문에 생분해성이 있고, 독성이

없으며 특히 기존의 화석연료 유래 디젤에 비해 오염물질 배출이 적다는 장점을 가진다[1,2].

지금까지 바이오디젤의 제조 공정은 여러 가지가 연구되었지만, 그 중 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 균일상 염기성 촉매를 이용하는 공정이 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 이러한 염기성 촉매를 이용하는 공정은 원료 유지에 수분이나 유리지방산이 포함되어 있을 경우 비누화 반응을 일으켜 촉매의 활성이 크게 저하되고, 반응 후 글리세린에 남아있는 촉매를 분리해야 하는 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 고체산 촉매, 리파아제 등을 이용한 연구가 진행되었지만 염기성촉매에 비해 현저히 낮은 반응속도가 걸림돌이 되고 있다[3,4]. 이러한 문제점들을 해결하기 위하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bae5272@hanyang.ac.kr

Table 1. Physicochemical properties of methanol in ordinary and supercritical conditions

Properties	Ordinary condition (25 °C, atmospheric pressure)	Supercritical condition (250 °C, 20 MPa)
Specific gravity, kg/l	0.7915	0.2720
Ionic product, log kw	-0.77	Not available
Dielectric constant	32.6	7.2
Viscosity, Pa s	5.4×10^{-4}	0.58×10^{-4}
Hydrogen Bonding number	1.93	< 0.7
Solubility parameter, (MPa) ^{1/2}	7.1	4.1

여 반응물인 메탄올을 초임계상태로 하여 촉매 없이 전이에스터화시키는 방법이 연구되고 있다.

초임계유체란 일반적으로 물질이 임계점 이상의 온도와 압력하에 있을 때를 말하며 액체와 유사한 높은 밀도, 즉 높은 용해력을 가졌으며 기체와 유사한 높은 확산속도, 낮은 점도 및 낮은 표면장력을 가지는 특성을 나타낸다. 특히 초임계 상태의 물과 초임계 상태의 알코올은 다른 첨가물을 전혀 넣지 않는 상태에서 산성을 띠게 되며 이러한 장점을 이용하여 무촉매반응의 용매와 동시에 반응물로서 사용되는 합성반응에 응용이 늘어나고 있다[5].

이와 같은 초임계유체의 특성 때문에, 초임계 메탄올을 이용한 바이오디젤의 제조에 관한 연구가 최근 국내외에 많이 이루어지고 있다. 특히 국외의 경우, Demirbas[4,6,11], Saka 등[7,9], Vivek과 Giridhar [12] 등의 연구자들에 의하여 초임계 메탄올을 이용한 다양한 식물성 오일로부터 바이오디젤의 제조연구가 수행되었고, 국제적으로 생산량이 많은 원료인 팜유를 이용한 초임계유체반응은 국내의 Song 등[13]에 의하여 수행되었다. 메탄올이 초임계상태가 되면 Table 1에 보이는 바와 같이 유전 상수가 감소되어 기름과 메탄올의 상호 용해도가 증가하고, 수소 결합이 급격히 낮아져 전이에스터화반응 시 촉매 없이도 자유 단량체(free monomer)가 되어 반응이 일어날 수 있다[5-7]. 이러한 초임계유체의 특성을 이용한 많은 연구가 이루어졌지만, 유지와 알코올의 확산을 증가시키고 단일상으로 만들기 위한 임계온도, 압력 이외의 물리적인 효과인 교반에 대한 영향을 알아본 연구는 아직 미미한 실정이다.

본 연구에서는 초임계반응 시 중요한 변수인 교반의 영향을 고려하여 지방산메틸에스터 함량을 최대화하는 최적공정조건을 확립하기 위한, 팜유를 이용한 초임계 전이에스터화반응에 미치는 다양한 변수들의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에서 사용된 시료는 팜유(웰가(주))와 메탄올(삼전화학(주))을 별다른 정제 없이 그대로 실험에 사용하였다. 지방산메틸에스터의 함량 분석을 위해 표준물질로 F.A.M.E. Mix C14-C22(99.7% Supelco Inc.)를 사용하였고 내부표준물질(ISTD)로 methyl heptadecanoate (99.7%, Sigma-Aldrich Inc.)를, 용매로서 n-heptane(99%, Sigma-Aldrich Inc.)을 사용하였다.

2-2. 실험 장치

반응실험에 사용된 초임계반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기로는 SUS316 재질의 내부용량 25 ml의 회분식 반응기를 사용하였으며, 반응기 외부의 전기로(Electric furnace)와 PID 온도조절장

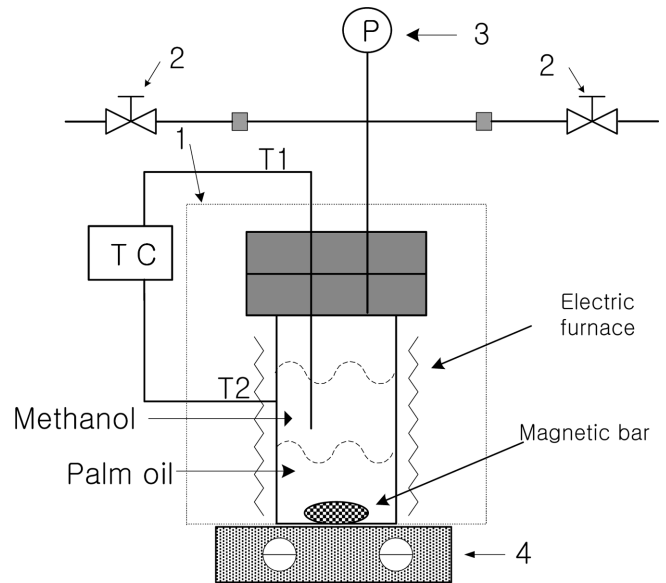


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Autoclave reactor
2. Shut-off valve
3. Pressure gauge
4. Hot plate magnetic stirrer
- T1, T2: Thermocouple
- TC: Temperature controller

치를 연결하여 온도를 조절하였다. 반응온도와 반응압력은 반응기에 부착된 압력 게이지와 K-type thermocouple로 측정하였으며, 마그네틱바를 이용하여 교반을 하였다.

2-3. 실험 과정

팜유와 메탄올을 계산된 몰 비에 맞추어 반응기에 넣은 뒤 반응기 내부를 비활성분위기로 만들기 위해 아르곤가스로 purging하였다. PID 온도조절기를 이용하여 설정온도까지 15 °C/min의 승온속도로 가열하였고, 설정압력은 반응기에 넣는 메탄올의 양을 다르게 하여 반응기 내부밀도를 조절함으로써 변화시킬 수 있었다. 또한 반응이 진행되는 동안 마그네틱바의 교반속도(rpm)를 변화시켜 교반효과를 주었고, 원하는 반응조건에 도달하면 미리 정한 반응시간까지 초임계 상태로 반응을 진행시킨 후 냉각수조에 담금으로서 반응을 종결시켰다. 반응 후 얻어진 액상을 회전식압증발기를 통하여 잔류메탄올을 증발시키고 층 분리를 통하여 글리세린을 분리한 후 상층 시료에 포함된 지방산메틸에스터의 함량을 분석하였다.

2-4. 분석 방법

지방산메틸에스터의 함량은 유럽표준규격 EN14103[8]에 따라 FID가 장착된 기체크로마토그래피(Agilent, HP-6890)를 사용하였다.

모세관 컬럼(Agilent, HP-INNOWAX, 30 m×0.32 m×0.25 μm)과 methyl heptadecanoate를 n-heptane에 녹인 5 mg/ml의 용액을 내부표준물질로 사용하였으며 크로마토그램의 피크를 적분한 결과를 다음 식에 대입하여 지방산메틸에스터의 함량을 계산하였다.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{ISTD}}{A_{ISTD}} \times \frac{C_{ISTD} \times V_{ISTD}}{m} \times 100\%$$

$\sum A$ is the total peak area from the methyl ester
 A_{ISTD} is the peak area corresponding to methyl heptadecanoate
 C_{ISTD} is the concentration of the methyl heptadecanoate solution [mg/ml]
 V_{ISTD} is the volume of the methyl heptadecanoate solution [ml]
 m is the mass of the sample [mg]

3. 결과 및 고찰

3-1. 압력과 몰 비의 영향

Fig. 2는 메탄올과 팜유의 몰 비 30:1, 45:1, 60:1에서 압력의 변화에 따른 지방산메틸에스터의 함량 변화를 보여주고 있다. 각각의 몰 비에서 압력이 증가함에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 증가하다가 20 MPa 이상이 되면 큰 변화가 없음을 볼 수 있었다. 이로 부터 어느 몰 비에서도 20 MPa 이상이 되면 압력이 함량에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 몰 비 30:1과 45:1을 비교해 보면 평형에 이르는 함량이 92, 95%로 약간 차이가 있었으며, 45:1과 60:1은 거의 차이가 없었다. Demirbas[4,6,11], Saka 등[7,9]의 연구 결과에 따른 오일과 메탄올의 최적 몰비인 40:1, 42:1과 유사한 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 전이에스테르화반응에서 메탄올이 화학적인 양론비보다 과량이 사용될 경우 에스터가 형성되는 방향으로 평형이 이동되기 때문이라고 생각된다.

3-2. 온도와 시간의 영향

초임계반응에서 반응시간과 온도의 영향을 알아보기 위해 설정온도를 메탄올의 임계온도 이상으로 정하고 그 온도까지 도달 후 머

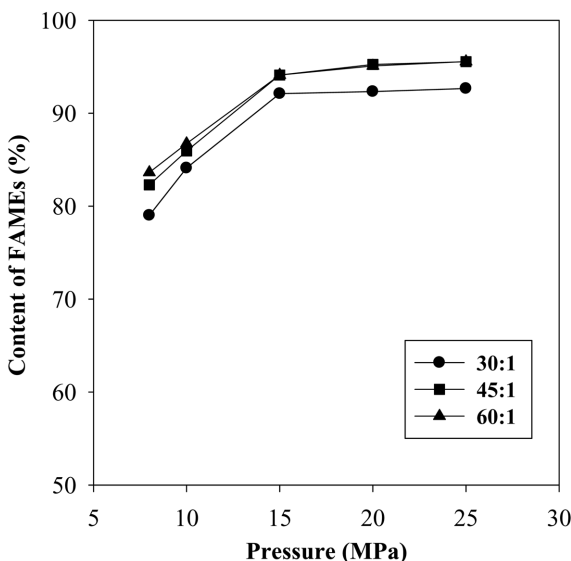


Fig. 2. Effect of reaction pressure and molar ratio of methanol to oil on the content of FAMES at 335 °C, 10 min.

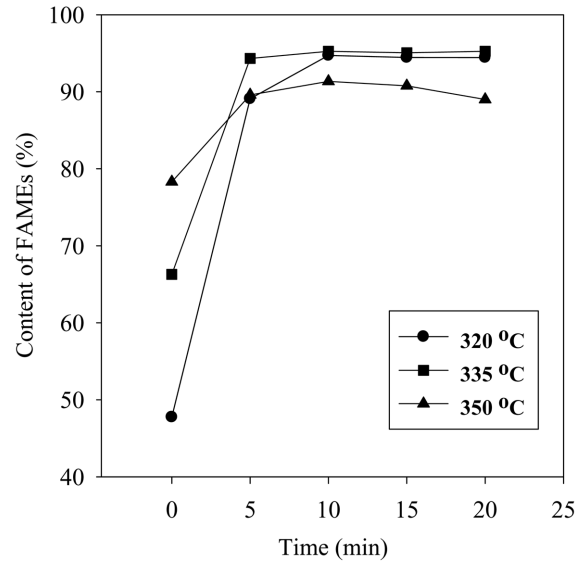


Fig. 3. Effect of reaction time and temperature on the content of FAMES at 20 MPa, 45:1(molar ratio).

무는 시간의 변화를 변수로 하여 지방산메틸에스터의 함량 변화를 관찰하였다. Fig. 3에 초임계 메탄올을 이용한 전이에스테르화반응에서 반응온도와 반응시간의 변화에 따른 지방산메틸에스터의 함량 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간이 증가하게 되면 점점 지방산메틸에스터의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한 반응온도가 증가할수록 지방산메틸에스터의 함량이 평형에 도달하는 시간이 감소함을 알 수 있었지만 350 °C에서는 반응시간 5 min 이후부터 지방산메틸에스터의 함량이 약간 감소하면서 평형 함량이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 350 °C 이상의 온도에서는 불포화 지방산 메틸에스터의 열분해때문이라고 추정된다[9]. 만일 메틸에스터의 열분해가 일어나지 않는다면, 반응온도가 올라감에 따라 반응속도가 증가할 것이고, 각각의 온도에서 평형에 도달하는 함량도 비슷할 것이다.

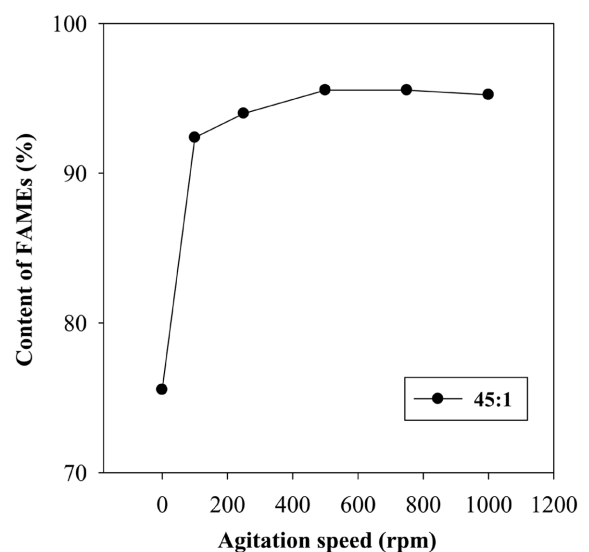


Fig. 4. Effect of agitation speed on the content of FAMES at 335 °C, 20 MPa, 10 min.

3-3. 물 비와 교반속도의 영향

촉매를 사용하는 일반적인 전이에스테르화반응에서 교반은 반응물 두 상(two phase)의 확산을 증가시키고 반응속도도 증가시키기 위한 중요한 인자 중의 하나이다[3]. 따라서 본 연구에서는 초임계반응에서 교반속도의 영향을 알아보기 위해 앞선 실험에서 알아낸 반응이 평형을 이루는 지점인 335 °C, 반응압력 20 MPa, 반응시간 10 min에서 교반속도(0~1,000 rpm)를 변화시켜 가며 실험을 하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 45:1의 물 비에서 0 rpm일 때 지방산메틸에스테르의 함량이 75%에서 250 rpm에서는 93%, 500 rpm에서는 95%로 증가하였으며 그 이상의 교반속도에서는 거의 변화가 없었다. 이는 500 rpm 이상이면 교반속도가 반응에 미치는 영향이 거의 없음을 알 수 있는 결과였다. 또한 메탄올이 초임계상태가 되어 용해도 파라미터가 오일과 비슷해져도 반응물들을 단일 상(one phase)으로 만들기 위해서는 교반속도가 중요한 변수임을 알 수 있었다.

4. 결 론

초임계 메탄올을 이용한 팜유바이오디젤의 합성반응을 다양한 반응 조건에서 수행하였다. 물 비가 증가함에 따라 지방산메틸에스테르의 함량이 증가하였지만 45:1 이상의 물비에서는 거의 영향을 미치지 않았고, 압력이 증가함에 따라 지방산메틸에스테르의 함량이 증가하였지만, 20 MPa 이상의 압력에서는 거의 영향을 받지 않았다. 반응온도가 증가할수록 급격한 반응속도의 증가를 확인할 수 있었으나 350 °C에서는 지방산메틸에스테르의 함량이 증가하다가 약간 감소하는 경향을 볼 수 있었으며, 교반속도 500 rpm 이상에서는 지방산메틸에스테르의 함량에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여, 초임계 메탄올을 이용한 팜유바이오디젤의 합성 반응에 미치는 다양한 반응인자들의 영향을 알 수 있었으며, 초임계유체를 이용한 전이에스테르화 반응 시 반응물 두 상의 확산을 증가시키고 반응속도를 증가시키기 위해서는 임계온도, 압력 이외에도 교반의 효과가 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 또한 물 비 45:1, 온도 335 °C, 압력 20 MPa, 시간 10 min, 교반속도 500 rpm인 반응조건에서 최대 지방산메틸에스테르 함량인 95%를 얻었다. 유럽 품질기준 EN14214 [10]에서 규정한 에스테르함량 기준치인 96.5%에는 미치지 못하였지만, 기존의 촉매공정과 비교하여 짧은 반응시간 및 원료유지의 전처리 공정, 촉매를 회수하기 위한 수세 과정이 필요 없는 훨씬 간단하고 친환경적인 공정임을 확인할 수 있었다. 앞으로의 연구에서는 반응변수의 상호작용을 고려하여 에스테르함량을 최대화하는 최적공정조건의 도출이 필요할 것이다.

참고문헌

1. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: A Review," *Bioresource Technol.*, **70**(1), 1-15(1999).
2. Bajpai, D. and Tyagi, V. K., "Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits," *J. Oleo. Sci.*, **55**(10), 487-502 (2006).
3. Meher, L. C., Vidya Sagar, D. and Naik, S. N., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-a Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248-268(2006).
4. Demirbas, A., "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterification and Other Methods: A Survey," *Energy Conv. Manag.*, **44**, 2093-2109 (2003).
5. Lee, Y. W., "Technology for production of biodiesel fuel using supercritical fluids," *News & Information for Chemical Engineers*, **25**(6), 620-625(2007).
6. Demirbas, A., "Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable oils and Fats," *Energy Conv. Manag.*, **49**, 125-130(2008).
7. Kusdiana, D. and Saka, S., "Effect of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment," *Bioresour. Technol.*, **91**, 289-295(2004).
8. European Committee for Standardization(CEN), EN 14103:2003, Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters(FAME) – determination of ester and linolenic acid methyl ester contents(2003).
9. Imahara, H. and Saka, S., "Thermal Stability of Biodiesel in Supercritical Methanol," *Fuel*, **87**, 1-6(2008).
10. European Committee for Standardization(CEN), EN 14214:2003, Automotive fuels – fatty acid methyl esters(FAME) for diesel engines – requirements and test methods(2003).
11. Demirbas, A., "Biodiesel from Vegetable Oils Via Transesterification in Supercritical Methanol," *Energy Conv. Manag.*, **43**, 2349-2356(2002).
12. Vivek, R. and Giridhar, M., "Synthesis of Biodiesel from Edible and Non-edible Oils Supercritical Alcohols and Enzymatic Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide," *Fuel*, **86**, 2650-2659(2007).
13. Song, E.-S., Lim, J.-W., Lee, H.-S. and Lee, Y.-W., "Transesterification of RBD Palm Oil Using Supercritical Methanol," *J. Supercrit. Fluid.*, **44**, 356-368(2008).