J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 26, No. 4. December, 2009. 394~399

연속공정에서 알칼리 및 혼합촉매를 사용한 자트로파유의 바이오디젤화

현영진†

제주대학교 공과대학, 생명화학공학과
(2009년 9월 17일 접수 ; 2009년 11월 24일 채택)

Conversion of Jatropha Oil into Biodiesel in Continuous Process Using Alkali and Mixed Catalysts

Young-Jin Hyun†

Department of Chemical and life science Engineering, Cheju National University, Cheju-do, 690-756
(Received September 17, 2009 ; Accepted November 24, 2009)

Abstract : The esterification of palmitic acid in Jatropha Oil using 8wt% p-TSA catalyst was done at the 1:8 molar ratio of oil to methanol and 65℃. The conversion of palmitic acid appeared to be 95.3% in 60min. After that, the continuous transesterification of the oil using 0.5wt% KOH, 0.8wt% TMAH mixed catalyst[40vol% KOH(0.5wt%) + 60vol% TMAH(0.8wt%)] and 1.1wt% TMAH was conducted with the flow rates and the molar ratios at 65℃. The overall conversion of Jatropha Oil increased with the decrease of flow rate and showed 95.6% with 9ml/min of flow rate at the 1:8 molar ratio of oil to methanol and 65℃. But it showed 87% with 15ml/min of flow rate at the same conditions. The recovery of methanol(%) appeared to be 86% at the 1:8 molar ratio of oil to methanol, mixed catalyst and 65℃.

Keywords : Jatropha Oil, esterification, continuous transesterification, mixed catalyst, flow rate, overall conversion, methanol recovery(%)

1. 서 론

바이오디젤은 주로 식물성 오일과 동물성 지방으로부터 생산할 수 있는 디젤엔진의 대체연료로서 green ester라 한다. 산소 함량이 높고 황과 방향족 탄화수소를 함유하지 않으므로, 오염물질의 발생량이 적다.

생태계에 유출되어도 생분해될 뿐만 아니라 발화점이 높아서 운송과 저장 시 보다 더 안전하여 바이오매스로 부터 바이오디젤의 개발은 모든 나라의 관심이 되고 있다[1,2]. 전형적인 바이오매스인 식물유나 동물 지방으로 부터 바이오디젤이 생산된다. 바이오디젤의 생산단가는 최적 기술개발 뿐 만 아니라 원유가 상승과 환경보존 비용에 의해서 결정된다. 바이오디

†주저자 (e-mail: yjhyun@cheju.ac.kr)

젤의 공급가를 낮추어 이를 실용화하기 위해서는, 환경부하를 줄이면서 원료를 저렴하게 구입해야 한다. 이에 관련하여 비식용 식물유, 폐식용유, 그리스, 우지 및 돈지가 있다[3,4]. 비식용 식물성 지방은 동물성 지방보다 저렴할 뿐 만 아니라 바이오디젤로 전환이 용이하다. 비식용 식물유에는 자트로파유, 고무종자유, 담배종자유, 해바라기유, 카멜리나유 등이 있다[5,6,7]. 이들은 3 ~ 40% 유리지방산과 소량의 수분을 함유하고 있어 전처리가 요구되는 원료이다. 자트로파는 건조하고, 척박한 자투리 토지에서 생육조건이 양호하여 말레시아나 인도에서는 3.6 톤/ha 생산량을 보이고 있다. 수분함유량이 0.13wt%, 유리지방산 함량이 14 ~ 15wt%인 자트로파유는 다른 비식용 식물유보다 낮은 유동점(-2.0℃)을 보여 양호한 연료특성을 갖는다. 바이오디젤 1배럴 생산에 필요한 재배비용은 $43로서 유채나 대두유의 비용의 1/3에 해당한다. 이처럼 자트로파유는 재배비용이 유채유나 대두유 보다 저렴하고, 불포화 지방산 함량이 높아, 바이오디젤의 원료로 각광받고 있다. 바이오디젤은 대부분 1단계 또는 2단계의 회분식 반응공정에서 생산된다. 1단계인 유리지방산의 에스테르화는 가역반응으로 그 속도가 아주 느려서 몰 비를 높이고 성능이 양호한 촉매를 요구한다. 알코올에 잘 용해되는 산 촉매로는 황산, 염산, 인산 등이 있다. 황산은 탈수성이 강해 유리지방산을 에스테르화시키는 촉매로 많이 사용되나, 고온 및 장시간의 반응시간이 필요하다. 유리지방산과 메탄올에 잘 용해하는 촉매는 활성이 높은 파라 톨루엔 슬폰산(para toluene sulfonic acid, p-TSA)이 알려져 있다[8]. 유리지방산과 반응하는 알코올로는 저렴하고, 물과 공비혼합물을 형성하지 않는 메탄올이 적절하다. 유리지방산의 에스테르화 기전을 보면, 메톡시드 이온이 산 촉매에서 해리된 프로톤에 의해 양성자화 된 지방산의 카르보닐기로 친 핵제 공격을 하여 사면체의 중간체가 형성된다. 프로톤의 이동으로 중간체가 깨어지면서 지방산 메틸에스테르와 물 분자가 생성된다[9]. A. K. Tiwari 등은 1.4wt% H_2SO_4와 0.55wt% KOH 촉매를 사용하여 60℃에서 자트로파유로부터 2단계 전이에스테르화에 의해 바이오디젤을 생산하였다[5]. 그러나 바이오디젤의 대량생산에 따른 운전비용을 절감하기 위해 연속식 반응 공정이 요구되고 있다. 연속식 조업사례로서 Krisnangkura 등은 팜오일의 연속식 전이메틸화를 수행하여 반응시간을 단축시켰다[10]. Kreutzer 등은 식물유의 연속식 전이에스테르화를 고온에서 수행하였다[11]. Noureddini 등은 식물유의 연속식 전이에스테르화를 정적혼합기에서 수행하여 98%의 전화율을 얻었다[12].

본 연구에서는 연속식 반응공정에서 자트로파유를 1단계 산 촉매로 에스테르화 시킨 후 2단계 알칼리 촉매로 전이에스테르화를 수행하였다. 생산비용을 절감하기 위해 미 반응 메탄올을 회수하는 실험도 수행하였다. 1단계 에스테르화 조업조건에서 몰비, 유량, 촉매함량, 메탄올 회수도(%)의 운전변수들이 지방산 메틸에스테르의 총괄전화율에 미치는 영향을 고찰하여 생산비용을 최소화 하는 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실 험

산 촉매로서 p-TSA(주 대정화금)를 사용하였다. 60℃에서 유리지방산과 메탄올의 혼화효과를 높이기 위해 유리지방산의 몰수에 해당하는 프로필렌글리콜(주 대정화금)을 첨가하였다. 몰비 1:8에서 촉매함량(유리지방산 기준)을 5wt%, 8wt%, 11wt%로 변화시키면서 에스테르화를 수행하였다. 생성물에 잔존하는 미 반응 유리지방산을 0.1N KOH로 적정하여 유리지방산의 양을 측정하였다. 이로부터 유리지방산의 전화율을 추산하였다. 1단계 에스테르화가 종료시, p-TSA 촉매를 중화시키는 데 소요되는 양과 전이에스테르화에 소요되는 양을 고려한 촉매를 녹인 메탄올과 자트로파유에 1vol% 유화제 GMS를 첨가하여 교반반응기(체적:800ml)에서 Fig.1과 같이 연속식 전이에스테르화를 수행하였다. 촉매는 0.5wt% KOH, 0.8wt%와 1.1wt% TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol, Acros Organics, New Jersey, US) 및 혼합촉매[40vol% KOH(0.5wt%)+60vol% TMAH (0.8wt%)]를 사용하였다. 각각 녹인 메탄올과 몰비는 1:5, 1:8, 1:11로, 유량은 9ml/min, 12ml/min, 15ml/min으로 변화시켰다. 메탄올 회수장치에서 메탄올을 회수하고, 바이오디젤과 글리세린 혼합물을 열교환기를 통과시킨 후 분리탱크에서 바이오디젤과 글리세린을 분리하였

다. 전이에스테르화 전화율은 이론적 글리세린 양에 대한 생성된 글리세린 양의 비로 추산하였다. 총괄전화율은 유리지방산의 전화율과 지방산글리세린의 전화율의 합으로 결정되었다.

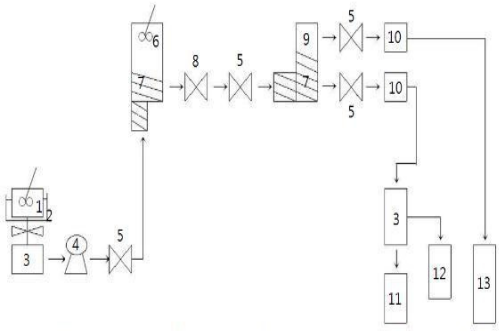

Fig. 1. Schematic Apparatus of Continuous Transesterification

3. 실험결과 및 고찰

3.1 촉매함량이 유리지방산의 전화율에 미치는 영향

자트로파유 5ml를 0.1N KOH(Reagent Grade, Teldia Com. Inc, US)로 적정하여 이의 소비 ml수로부터 유리지방산 함량이 14.3wt%로 측정되었다. 산 촉매의 종류와 그 함량은 지방산 전이에스테르화를 지배하는 주요 한 인자이다. 에스테르화 산 촉매로는 황산, 질산, 인산, p-TSA 등이 있다. 황산촉매는 흡수성이 양호하나, 고온 및 오랜 반응시간을 요한다. p-TSA 촉매는 고가이나 지방산과 메탄올에 높은 용해성을 보이며, 반응시간이 짧다. 또한 고 비점을 보이고 조업범위도 넓어 에스테르화에 적절한 촉매이다. 그러나 이의 함량은 지방산 메틸에스테르의 생산비를 좌우하기에 이의 최적 함량 결정이 요구된다. R. Aafaqi 등은 0.98wt% p-TSA 촉매를 사용하여 몰비 1:5 및 167℃에서 팔민산을 4시간 동안 이소프로판올로 에스테르화시켜 96%의 전화율을 얻었다[8]. M. Berrios 등은 5wt% H_2SO_4 촉매를 사용하여 60℃ 및 1:60 몰비에서 3.5wt% 유리지방산을 함유하는 비 정제 해바라기유를 2시간 메탄올로 에스테르화시켜 유리지방산의 전화율 98%를 얻었다고 하였다[13]. 본 연구에서는 65℃와 몰비 1:8에서 p-TSA촉매 함량에 따라 자트로파유의 에스테르화를 수행하였다[14]. p-TSA 함량변화에 따른 유리지방산의 전화율을 Fig 2에 도시하였다.

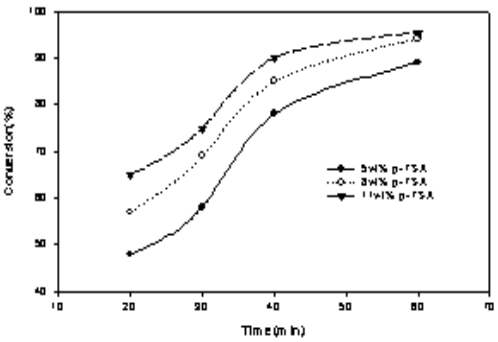

Fig. 2. Effects of weight percentage of p-TSA on conversions of palmitic acid.

1:8 몰비의 메탄올로 물분자가 차폐되면, 프로톤이 물분자에 배위되지 않아 지방산에서 프로톤이동이 용이하여 전화율이 증가하였다[9]. 반응시간이 60분에서, 5wt% p-TSA일 때 유리지방산 전화율이 80.2%이고, 8wt% p-TSA일 때 전화율은 94.7%로서 11wt% p-TSA의 전화율(95.3%)에 근접하였다. 따라서 최적 촉매함량은 8wt%로 판단되었다.

3.2 몰비가 자트로파의 총괄 전화율에 미치는 영향

지방산 글리세린과 알코올의 전이에스테르화는 가역반응으로 이론 몰비는 1:3이다. 전화율을 높이려면, 최적 몰비에서 글리세린의 농도를 낮추고 불포화 지방산의 함량이 높은 원료를 사용해야 한다. D. Darnoko 등은 1:6몰비, 60분 체류시간과 65℃에서 1wt% KOH촉매를 사용하여 교반반응기에서 팜유의 전이에스테르화를 수행하여 97.3%의 전화율을 얻었다[15]. H. Noureddini 등은 1:8몰비와 80℃에서 0.4wt% NaOH 촉매를 사용하여 정적혼합기와 관형반응기에서 대두유의 전이에스테르화를 수행하여 98%의 전화율을 얻었다[12]. 본 연구에서는 1

단계의 에스테르화가 종료된 후 혼합촉매를 사용하여, 자트로파유와 메탄올의 몰비를 변화시키면서 65℃에서 전이에스테르화를 수행하였고, 몰비가 총괄전화율에 미치는 영향을 Fig.3에 도시하였다.

몰비가 증가하고 유량이 감소할수록 혼합촉매에 의해 생성되는 메톡시드 이온의 세기가 증가한다. 이 이온이 트리글리세린의 탄소원자를 활발히 공격함으로서 중간 활성물 생성과 해리가 빨라져 총괄전화율이 증가하였다[9]. 혼합촉매를 사용하고 1:8 몰비와 9ml/min 유량에서 총괄 전화율은 1:11 몰비의 전화율(96%)에 근접한 95.6%를 보였다. 따라서 2단계 전이에스테르화의 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

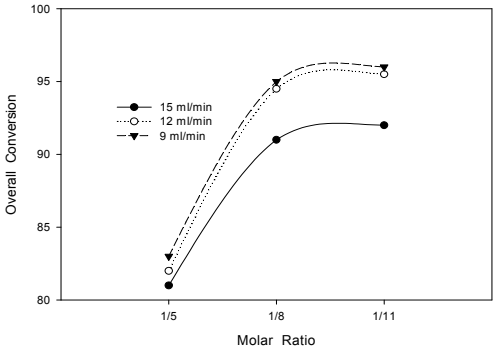

Fig. 3. Effects of Molar Ratio on Overall Conversion of Jatropha Oil

3.3 유량이 자트로파의 총괄 전화율에 미치는 영향

연속식 조업 시 유량은 총괄전화율에 영향을 미치는 주요 운전변수이다. 유량이 증가하면, 반응물이 반응기내에서 체류시간이 감소한다[15]. 따라서 메톡시드 이온이 지방산 글리세린의 탄소원자를 공격하는 강도와 빈도수가 감소하여, 느린 전자이동으로 전이에스테르화 속도가 느려진다[9]. 에스테르화의 1:8 몰비, 전이에스테르화의 몰비1:8, 반응온도 65℃, 0.5wt% KOH, 혼합촉매, 0.8wt% TMAH, 1.1wt% TMAH를 사용한 조건에서 유량이 자트로파의 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig.4에 도시하였다.

유량이 감소하면 반응물이 반응기내에서 체류시간이 증가하여 메톡시드 이온이 지방산 글리세린의 탄소원자 공격을 용이하게 하여 전자이동이 촉진되어 총괄 전화율이 증가하였다[9]. 혼합촉매를 사용하여 유량이 9ml/min일 때 자트로파유의 총괄전화율은 1.1wt% TMAH 촉매시 총괄전화율(96%)에 근접한 95.3%를 보였다.

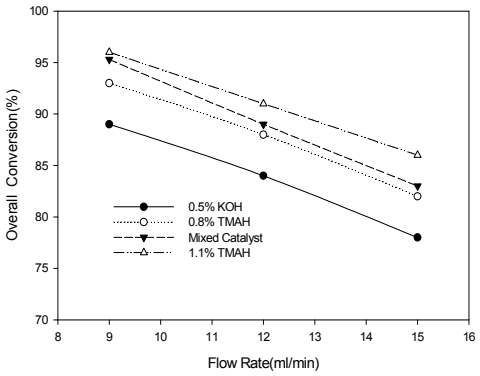

Fig. 4. Effects of Flow Rates on Overall Conversion of Jatropha Oil

0.5wt% KOH촉매를 사용할 때 그 성능이 혼합촉매와 TMAH 촉매 보다 감소하여 9ml/min와 15ml/min일때 자트로파유의 총괄전화율은 각각 87%, 78%를 보였다. 따라서 최적유량은 9ml/min으로 나타났다.

3.4 촉매의 종류와 그 함량이 자트로파의 총괄 전화율에 미치는 영향

식물유의 전이에스테르화에 사용되는 범용 촉매는 알칼리 금속 촉매로 알려져 있다. 이 촉매들은 가격도 저렴하고, 전화율도 높다. 그러나 특히 동절기에 이들은 바이오디젤에 일부 용해되어 금속비누가 만들어진다. 이것이 바이오디젤과 글리세린의 분리를 어렵게 하는 문제점으로 제시되고 있다[7]. 이 문제점을 해결하기 위해 알칼리 금속 촉매를 대용할 수 있는 환경 친화적 촉매개발 연구가 시작되었다. 대용촉매로는 지방산 글리세린과 알코올에 모두 높은 용해성을 갖는 비금속 액체촉매로서 고가의 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol)가 있다[16]. pH가 12-13이고, 비점이 65℃라서 회수가 용이하여, TMAH를 촉매로 선정하였다. 이의 비용을 최소화하기 위해 0.5wt% KOH를 0.8wt% TMAH

에 섞은 혼합촉매를 사용하여 총괄전화율을 비교하였다. 본 연구에서는 1:8 몰비의 1단계 에스테르화가 종료된 후, 몰비 1:8 및 65℃에서 KOH, TMAH와 혼합촉매의 촉매함량에 따라 자트로파유를 2단계 전이에스테르화 시켜 총괄전화율을 Fig.5에 도시하였다.

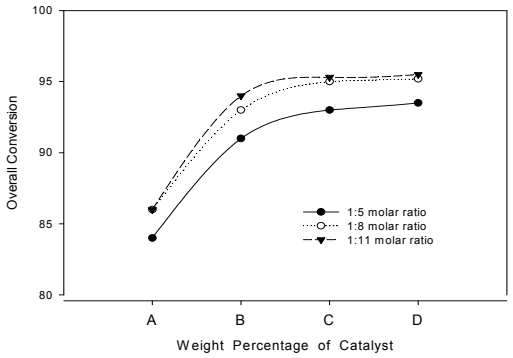

Fig. 5. Effects of Kinds and Contents of Catalysts on Overall Conversion of Jatropha Oil [A : 0.5% KOH, B : 0.8% TMAH, C : Mixed Catalyst(60% TMAH + 40% KOH) D: 1.1% TMAH)]

TMAH 촉매함량이 증가할수록 지방산 글리세린과 메탄올의 혼화성이 높아 메톡시드 이온의 물질전달 저항이 최소화될 뿐 만 아니라 글리세린이 TMAH에 녹아 비가역 전이에스테르화가 진행되었기에 총괄전화율이 증가하였다. TMAH 비용을 절감하기 위해 혼합촉매 촉매사용 시 총괄전화율은 0.8wt% TMAH 촉매보다 약간 높은 95.1%를 보였다. 따라서 혼합촉매가 최적이라고 판단되었다.

3.5 몰비 및 촉매함량이 메탄올 회수에 미치는 영향

에스테르화와 전이에스테르화는 가역반응이라서 르 샤트리에 원리에 의하여 정반응을 촉진시키기 위해 오일과 메탄올의 몰비를 각각의 이론 몰비 1:1, 1:3보다 크게 유지해야 한다. 특히 에스테르화는 큰 몰비를 요구한다. 이런 조업몰비에서 운전할 때 미 반응 메탄올 양이 바이오디젤 생산비용을 결정한다. 따라서 잔여 메탄올을 회수하여 반응물로 재활용하기 위해 메탄올 회수장치에서 잔여 메탄올을 회수하는 실험을 메탄올의 비점에서 수행하였다. 촉매종류와 몰비 변화에 따라 메탄올 회수도(%)를 Fig. 5에 도시하였다.

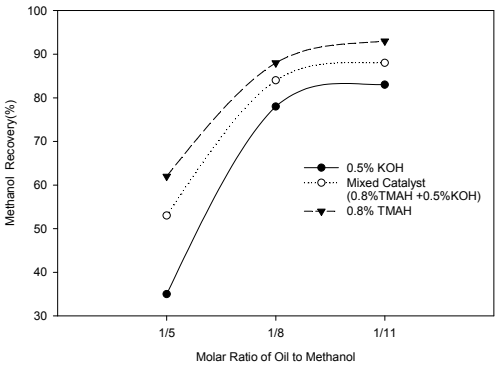

Fig. 6. Effects of Molar Ratios and Catalysts on Methanol Recovery

오일과 메탄올의 몰비가 증가할 수 록 미반응 메탄올 양이 많아서 메탄올 회수도는 증가하였고, KOH 촉매 보다는 TMAH 촉매 사용 시 비누화 반응이 일어나지 않아 메탄올의 감압증류가 용이하여 메탄올 회수도가 증가하였다. 따라서 메탄올 회수도만을 고려하면 TMAH 촉매사용이 바람직하였다. 혼합 촉매사용 시 이에 함유된 TMAH가 바이오디젤과 글리세린이 메탄올에 상호 용해되는 정도를 현저히 감소시켰다. 최적 몰비 1:8에서 메탄올 회수도는 86%를 보였다. 전량 메탄올 급액으로 보충하여 재사용 시 56%의 메탄올이 절감되었다.

4. 결 론

65℃에서 p-TSA촉매로 자트로파유를 1단계 에스테르화를 수행한 후, KOH, 혼합촉매, TMAH로 2단계 연속식 전이에스테르화 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 8wt% p-TSA 촉매를 사용하여 1:8 몰비로 팔민산을 에스테르화시켜 60분 후 전화율은 95.3%를 보였다.
2. 유량이 9ml/min으로 감소하면, 반응물의 체류시간의 증가로 메톡시드 이온이 트리 글

리세린의 탄소원자 공격을 용이하게 하여 프로톤 이동이 빨라져, 혼합촉매 사용 시 자트로파유의 총괄전화율은 95.6%를 보였다. 반면, 유량이 15ml/min으로 증가하면, 반응물의 체류시간 감소로 총괄전화율은 87%를 보였다. 전이에스테르화의 최적조업조건은 1:8 몰비, 9ml/min 유량, 혼합 촉매[60vol% TMAH (0.8wt%)+40vol% KOH(0.5wt%)]로 나타났다.

3. 최적조건에서 미 반응 메탄올 회수도(%)는 86%를 보였고, 이의 반응물로의 재사용은 메탄올 양의 56%를 절감시켰다.

감사의 글

본 연구는 2009년 6월 제주도 미래산업과의 지원으로 수행되어 이에 사의를 표합니다.

참고문헌

1. A. Strivastiva and R. Prasad, Triglyceride - based Diesel Fuels, *Renewableand Sustainable Energy Review*, **4**, 111 (2000).
2. M. Canaki, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Bioresource Technology*, **103**, 1 (2005).
3. F. Ma, L. D. Clement and M. A. Hanna, The Effects of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresources Technology*, **69**, 289 (1999).
4. H. Fukuda, A. Kinde and H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Immosikization of Oils, *J. Biosciece & Biotechnology*, **92**, 405 (2001).
5. A. K. Tiwari and H. Rasheman, Biodiesel Production Jatropha Oil with High Free Fatty Acids : An Optimized Process, *Biomass & Bioenergy*, **31**, p. 569 (2007).
6. V. B. Veljkovic, S. H. Lakiecevic and O. S. Todorovi, Biodiesel Production from Tobacco Seed Oil with A High Content of Free Fatty Acids, *Fuel*, **85**, 2671 (2006).
7. A. S. Ramadhas and C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA ruber seed oil, *Fuel*, **84**, 335 (2005).
8. R. Aafaqi, A. Mohamed, and S. Bhatia, Kinetics of Esterification of Palmitic Acid Isopropanol Using p- Toluene Sulfonic Acid and Zinc Ethanolate Supported Over Silica Gel As Catalysts, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, **79**, 1127 (2004).
9. E. Lotero, Y. Liu, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, Jr., Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Res.*, **44**, 5353 (2005).
10. Krisnangkura, K., and R. Simamahamnop Continuous Transesterification of Palm Oil in an Organic Solvent, .J Am. Oil Chem. Soc., **69**, 166 (1992).
11. Kreutzer, U. R., Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils, J. Oil Chem. Soc., **61**, 343 (1984).
12. Noureddini, H., D. Harkey, and V. Medikonduru, A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids, J. Am. Oil Chem. Soc., 75, 1775 (1998).
13. M. Berrios, J. Siles and A. Martin, A Kinetic Study of Esterification of Fatty Acids(FFA) in Sunflower Oil, *Fuel*, **86**, 2383 (2007).
14. Young-Jin, Hyun, The Conversion of Mixed Fat of Beef Tallow and Jatropha Oil into Biodiesel Using cid/Alkali Catalysts, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **26(2)**, 179 (2009).
15. D. Darnoko and Munir Cheryan, Continuous Priduction of Palm Methyl Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc*, **12**, 1269 (2000).
16. T. Cereve, S. Peter, and E. Weidner, iodiesel Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts : Thermodynaics Properties of Oil-Methanol Amine Mixture, *Ind. Eng. Chem.* Res. **44**, 9535 (2005).