

산축매를 이용한 soapstock으로부터 바이오디젤의 제조

박 지연¹⁾, 김 영주, 김 덕근, 이 준표, 박 순철, 이 진석²⁾

Biodiesel production from soapstock by acid catalyst

Ji-Yeon Park, Young-Joo Kim, Deog-Keun Kim, Joon-Pyo Lee, Soon-Chul Park, Jin-Suk Lee

Key words : Biodiesel(바이오디젤), Soapstock(비누화물질), Free fatty acid(유리지방산), Fatty acid methyl ester(지방산메틸에스테르), Acid value(산가)

Abstract : The feasibility of biodiesel production from soapstock by acid catalyst was tested. The water content of soapstock was more than 40%. Before the esterification of soapstock, the pre-treatment of soapstock was conducted adding potassium hydroxide and sulfuric acid. The pre-treated soapstock contained 99.6wt% of free fatty acid. When the free fatty acid was esterified with methanol, the fatty acid methyl ester content became 91.7wt% under the solid acid catalyst, Amberlyst-15. When this biodiesel was distilled, the methyl ester content was 98.1wt% which satisfied the Biodiesel Standard. Amberlyst-15 could be recovered easily because it was the solid catalyst. When sulfuric acid was used as the acid catalyst, the fatty acid methyl ester content was 91.0wt%. From the results, it was possible to produce biodiesel efficiently from soapstock after pre-treatment. Because soapstock is very cheap, it will become good feedstock for biodiesel production.

1. 서 론

최근 고유가와 이산화탄소 배출을 규제하는 교토 협약이 발효됨에 따라 이에 대한 효과적인 대응수단으로서 수송용 바이오디젤의 보급이 전 세계적으로 크게 늘어나고 있다. EU는 현재 2.0% 내외인 바이오디젤의 보급률을 2010년까지 5.75%로 높인다는 목표하에 보급 목표 달성을 위한 구체적인 실행방안 마련을 검토하고 있다. 하지만 이와 같은 바이오디젤의 보급 활성화를 필연적으로 원료인 식물성 기름의 가격 상승과 수급 불안정성의 문제를 일으키는 요인으로 등장하고 있다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해서 그동안 활용되지 않았던 폐유지를 바이오디젤의 생산 원료로 사용하여 바이오디젤 생산단가를 낮추고 원료의 수급 안정성도 확보하려는 시도가 EU와 미국을 중심으로 이루어지고 있으며, 폐식용유나 산업폐유지(우지, dark oil 등)를 원료로 활용하는 방안이 대해 검토 중에 있다¹⁻³⁾.

폐유지 중에서 soapstock은 식용유의 가공 과정에서 식물성 원료유에 포함된 유리지방산을 제거하는 공정에서 발생한다. Soapstock은 유동성

이 나빠 다루기 힘들므로, 대부분 황산을 사용하여 가수분해한 후 dark oil의 형태로 전환하여 여러 가지 용도를 위하여 쓰여지고 있다.

Soapstock은 수분이 40% 이상 포함되어 있으며 대부분의 유리지방산이 soap 형태로 존재하므로, soapstock을 바이오디젤 생산원료로 사용하기 위해서는 전처리를 통하여 soap을 유리지방산으로 전환시키고 수분을 제거한 후에 에스테르화하는 것이 바람직하다. 또한 유리지방산 함량이 높은 폐유지로부터 바이오디젤을 생산하는 경우에 염기촉매를 사용하면 다량의 염이 생성되므로, 반응속도는 느리다 하더라도 산축매를 이용해야 한다.

본 연구에서는 soapstock 상태의 폐유지로부터 효과적으로 바이오디젤을 생산하기 위하여 액체산축매인 황산과 고체산축매인 Amberlyst-15를 이용하는 방법을 테스트하였다.

1) 한국에너지기술연구원

E-mail : yearn@kier.re.kr

Tel : (042)860-3041 Fax : (042)860-3739

2) 한국에너지기술연구원

E-mail : bmjlee@kier.re.kr

Tel : (042)860-3553 Fax : (042)860-3739

2. 실험

2.1 실험재료 및 방법

바이오디젤의 원료로는 CJ로부터 얻은 대두 soapstock을 사용하였다. Soapstock의 전처리를 위해서 수산화칼륨(85.0%, Junsei사)과 황산(95%, DC Chemical사)이 사용되었으며, 바이오디젤 생산을 위해서 메탄올(99.5%, Duksan Chemical사)이 사용되었다. 촉매로는 황산과 이온교환수지인 Amberlyst-15(Aldrich사)가 사용되었다.

바이오디젤 제조에 앞서, soapstock의 전처리를 수행하였다. Soapstock 100g, 수산화칼륨 10g, 증류수 30g을 넣고 1시간 동안 교반한 후, 황산 20g, 증류수 20g을 추가로 넣고 1시간 동안 교반하였다. 반응 후 정지시키면 상층에는 유리지방산 층이 존재하고, 아래층엔 수산화칼륨 및 황산을 포함한 증류수층과 일부 고체물질이 존재한다. 상층만을 취하여 바이오디젤 생산을 위한 원료로 사용하였다. 각각의 반응조건은 다음의 Table 1과 같다. 촉매로는 황산 또는 Amberlyst-15을 사용하였으며, 80℃에서 충분한 시간동안 교반함으로써 지방산메틸에스테르를 제조하였다.

Table 1 바이오디젤 제조를 위한 반응조건

실험	유리지방산(g)	메탄올(g)	촉매(g)		시간(hr)
			Amberlyst-15	황산	
1	15	10	5	-	12
2	15	15	5	-	9
3	15	20	5	-	12
4	15	6	-	0.8	9

2.2 실험분석

바이오디젤의 지방산메틸에스테르 분석은 가스 크로마토그래피(Agilent 6890)를 이용하여 실시하였다. 사용된 GC의 분석조건은 다음과 같다. 컬럼은 HP INNO-Wax capillary column을 사용하였고, 운반가스로는 헬륨을, 검출기는 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 오븐의 온도는 250℃, 인젝터의 온도는 250℃, 검출기의 온도는 275℃로 하였으며, 내부표준물질(Methyl heptadecanoate)을 이용하여 정량분석하였다. 분석방법으로는 EN14103(Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters(FAME) - Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents)의 시험방법을 따랐다.

지방산메틸에스테르 농도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$FAME = \frac{A_T - A_{C17}}{A_{C17}} \times \frac{V \times C}{M_s} \times 100$$

FAME = 지방산에스테르의 농도 (wt%)

A_T = 에스테르의 총 피크 면적 (C14-C24)

A_{C17} = 내부 표준물질 (C17)의 피크 면적

V = 사용된 내부 표준물질의 부피 (mL)

C = 사용된 내부 표준물질의 농도 (mg/mL)

M_s = 시료의 질량 (mg)

산가는 KOH 적정법을 이용하여 측정하였다. 시료에 에탄올과 벤젠을 1:1로 혼합한 solvent를 20mL 넣고 페놀프탈레인 용액을 몇 방울 떨어뜨리고, 0.01N KOH 용액으로 적정하였다. 이 때 산가를 구하는 식은 다음과 같다.

$$N = \frac{56.11 \times 0.01 \times f \times a}{b}$$

f : Titer of KOH (0.85)

a : Consumption of KOH (mL)

b : Amount of sample (g)

3. 결과 및 고찰

3.1 Soapstock의 전처리

수산화칼륨과 황산을 이용한 soapstock의 전처리를 통하여 얻은 유리지방산의 산가는 199.2 mg KOH/g이었다. 이 값을 유리지방산 함량으로 환산하면 99.6wt%가 된다. 따라서 soapstock의 대부분이 유리지방산으로 전환되었음을 알 수 있다. 또한 100g의 soapstock을 전처리하면 상층에서 유리지방산 40g을 얻을 수 있다. 아래층에는 증류수층이 존재하고, 상층과 하층 사이에 약간의 에멀전 층이 존재하였다.

3.2 바이오디젤 제조

Soapstock의 유리지방산으로부터 바이오디젤이 생산되는 반응식은 다음과 같다. 유리지방산이 메탄올과 반응하여 지방산메틸에스테르가 생성되고 반응부산물로 물이 생성된다.

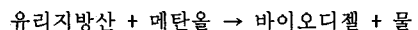
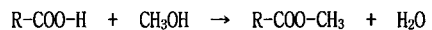
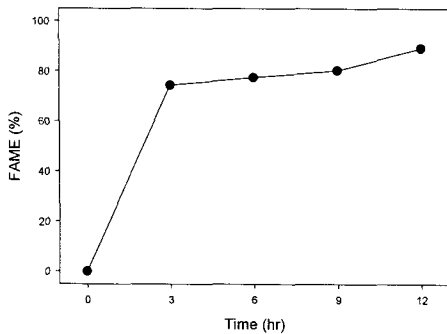
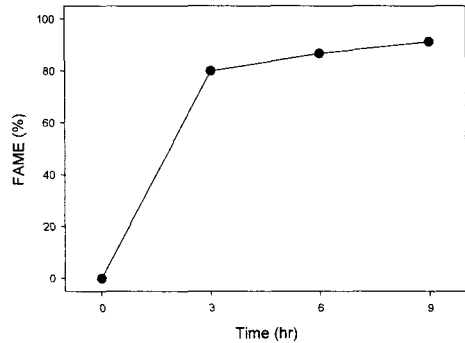


Table 1의 조건으로 바이오디젤을 제조한 결과를 다음의 Picture 1과 2, 그리고 Table 2에 나타내었다. Picture 1은 실험1의 조건(유리지

방산 15g, 메탄올 10g, Amberlyst-15 5g)으로 진행한 실험의 결과로, 3시간 후에 74.4wt%의 순도를 가지는 바이오디젤이 생산되었으며, 그 이후에는 반응속도가 저하되어 12시간 후에는 89.2wt%의 바이오디젤을 얻을 수 있었다. Picture 2는 실험2의 조건(유리지방산 15g, 메탄올 15g, Amberlyst-15 5g)으로 실험을 진행한 결과이고, 3시간 후에 80.0wt%의 지방산메틸에스테르 함량을 가지며, 9시간 후에는 91.3wt%에 도달하였다. 메탄올의 양을 증가시킴으로써 반응시간을 3시간 단축하여 90wt% 내외의 함량을 가지는 바이오디젤을 얻을 수 있었다. 실험3의 조건(유리지방산 15g, 메탄올 20g, Amberlyst-15 5g)으로 실험을 진행한 결과, 12시간 후 91.7wt%의 바이오디젤 순도를 얻을 수 있었다 (Table 2). 결과적으로, 메탄올의 양에 따른 바이오디젤 순도에는 큰 차이가 없었으며, soapstock으로부터 90wt% 내외의 바이오디젤을 얻을 수 있었다. 산촉매를 사용함으로써 반응시간이 염기촉매를 사용하는 경우보다 오래 걸리는 것으로 나타났다. 유리지방산이 다량 존재하므로 염기촉매를 사용하는 것이 불가능하였다. 바이오디젤의 순도를 높이기 위하여 증류를 실시하였을 경우, 지방산메틸에스테르 함량은 98.1wt%까지 증가하여, 바이오디젤 기준치인 96.5wt%를 만족시킬 수 있었다. 초기에 199.2 mg KOH/g였던 산가는 에스테르화 반응을 통하여 3-4 mg KOH/g으로 감소하였으나 바이오디젤 기준치를 만족시키지 못하므로, 세척 공정을 통하여 산가를 감소시킬 필요가 있다.



Picture 1. 지방산메틸에스테르의 함량변화 (유리지방산 15g, 메탄올 10g, Amberlyst-15 5g)



Picture 2. 지방산메틸에스테르의 함량변화 (유리지방산 15g, 메탄올 15g, Amberlyst-15 5g)

Table 2 지방산메틸에스테르의 함량변화 (유리지방산 15g, 메탄올 20g, Amberlyst-15 5g)

	증류 전	증류 후
FAME(%)	91.7	98.1
Acid value	4.07	3.17

이와 비교하여, 액체산촉매인 황산을 사용한 실험을 진행하였다(실험4). 0.8g의 황산을 촉매로 사용하였을 경우, 91.0wt%의 바이오디젤을 얻을 수 있었으며, 산가는 2.4 mg KOH/g까지 감소하였다. 고체산촉매는 액체촉매에 비하여 유해하지 않고, 회수가 용이하다는 장점을 가지므로, 간단한 처리를 통하여 여러번 재사용이 가능하다면 고체산촉매를 사용하는 것이 잇점이 될 것으로 사료된다.

4. 결론

Soapstock으로부터 바이오디젤을 효과적으로 만들기 위하여, soap을 유리지방산으로 전환한 뒤 산촉매를 이용하여 바이오디젤을 제조하는 방법을 테스트하였다. Soapstock은 유리지방산 외에 다른 물질들을 포함하고 있기 때문에, 최대 91.7wt%까지의 바이오디젤 순도를 얻을 수 있었으며, 증류 후에 바이오디젤 품질기준을 만족시킬 수 있었다. 산가를 낮추기 위한 세척 공정이 추가공정으로 필요하며, 고체산촉매를 사용할 경우 경제적으로 재사용이 가능할 것으로 사료된다. Soapstock은 가격이 매우 낮은 폐유지로서 초기의 성상은 바이오디젤을 제조하기에 적합하지 않지만, 전처리와 산촉매 사용을 통하여 높은 순도로 수송용 바이오디젤을 만드는 것이 가능함을 확인하였다.