

팜유로부터 바이오디젤 연료를 합성하는 초임계유체반응에서 지방산메틸에스테르의 함량에 미치는 첨가물의 영향

이홍식 · 최준혁 · 신영호 · 임영섭 · 한중훈 · 김회용 · 이윤우[†]

서울대학교 공과대학 화학생물공학부 화학공정신기술연구소
151-744 서울시 관악구 관악로 599
(2008년 4월 14일 접수, 2008년 5월 17일 채택)

Effect of Additives on the Contents of Fatty Acid Methyl Esters of Biodiesel Fuel in the Transesterification of Palm oil with Supercritical Methanol

Hong-shik Lee, Joon-hyuk Choi, Young Ho Shin, Youngsub Lim, Chonghun Han, Hwayong Kim and Youn-Woo Lee[†]

School of Chemical and Biological Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University,
599 Gwanangno, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea
(Received 14 April 2008; accepted 17 May 2008)

요 약

수분이나 유리지방산 함량이 높은 폐식용유의 적용 가능성을 알아보기 위하여 초임계메탄올을 이용한 바이오디젤 연료의 합성에서 첨가물이 미치는 영향에 대해 실험하였다. 회분식 반응기를 이용하여 물, 유리지방산, 항산화물질의 함량을 달리하여 전이에스테르화반응을 진행하였고, 기체크로마토그래피를 이용해 시료에 포함된 지방산메틸에스테르의 양을 측정하였다. 수분이 증가함에 따라 생성되는 지방산메틸에스테르의 함량이 약간 감소했으나 염기촉매나 산촉매에 비해서는 그 폭이 아주 작았다. 유리지방산, 비타민 E, β -카로틴의 함량 변화에 따른 영향은 거의 없었다.

Abstracts – The effect of additives in the synthesis of biodiesel fuel using supercritical methanol was studied in order to examine the possibility of application of spent vegetable oil as a raw material, which has high contents of water or free fatty acid. The experiments were performed by varying the contents of water, free fatty acid or antioxidants respectively in a batch reactor. The contents of fatty acid methyl ester was analyzed by a gas chromatography. As the water contents increased, the contents of fatty acid methyl ester decreased, however, the decrease was very little compared with the alkaline and acid catalyst. The effect of the contents of free fatty acid, vitamin E, and β -carotene was negligible.

Keywords: Biodiesel, Fatty Acid Methyl Ester, Supercritical Methanol, Transesterification

1. 서 론

최근, 화석 연료 고갈과 환경오염이 심화됨에 따라 석유 기반 연료를 대체할 에너지원의 연구에 많은 관심이 쏠리고 있다. 바이오디젤은 식물성 또는 동물성유지의 주요 성분인 트리글리세라이드와 알코올의 전이에스테르화 반응을 통해 얻은 지방산메틸에스테르를 주성분으로 하는 물질로서, 석유 디젤과 비교해 연소시 배출되는 공해 물질이 적고 재생 가능할 뿐 아니라 기존의 엔진을 개조하지 않고 직접 사용할 수 있는 등 많은 장점을 지니고 있다[1-6]. 일반적으로 바이오디젤의 생산원가에 원료가격이 미치는 영향은 매우 크기 때문에 저렴한 원료를 확보하는 것이 제조공정의 경쟁력에 커다란 영향을 미친다. 따라서 국제시장에서 가장 저렴한 원료인 팜유

또는 자트로파 유지로부터 바이오디젤을 생산하기 위한 원료 확보 경쟁이 뜨겁다. 그러나 최근 중국, 인도 등에서 식물성 곡물, 유지가 사료로서 사용되는 양이 급증하고, 식물성 곡물, 유지를 사용하여 에너지를 제조하기위한 원료확보 경쟁으로부터 기인되어 국제곡물가격이 매우 빠르게 상승하고 있다. 결국 식용으로 사용하여야 할 많은 곡물과 유지가 에너지원으로 사용되면서 최빈국의 사람들이 식량난에 더욱 더 시달리는 현실에 대한 국제적 비정부단체의 비판도 거세지고 있다.

바이오디젤을 합성하는 공정은 여러 가지가 있는데 현재 상용화된 공정에서는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 균일상 염기성 촉매를 사용하고 있다. 이러한 염기성 촉매를 사용하는 공정은 반응 온도도 다른 공정에 비해 높지 않고 반응속도도 빠르다는 장점을 갖고 있으나, 원료 유지에 수분이나 유리지방산이 포함되어 있을 경우 비누화 반응을 일으켜 촉매의 활성이 크게 저하되고 분리도 어려워지기 때문에 전처리 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 또한 반

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywlee@snu.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Properties of methanol at ambient and supercritical condition [8]

| Properties | CH ₃ OH (25 °C, 1 bar) | scCH ₃ OH (250 °C, 200 bar) |
|--|--------------------------------------|---|
| Density (g/cm ³) | 0.80 | 0.27 |
| Ionic product, log K _{tr} | -0.77 | N/A |
| Dielectric constant | 32.6 | 7.2 |
| Viscosity, Pa·s | 5.4×10 ⁻⁴ | 0.58×10 ⁻⁴ |
| Hydrogen bonding No. | 1.93 | <0.7 |
| Solubility parameter, (MPa) ^{1/2} | 7.1 | 4.1 |

응 후에도 균일상 촉매를 분리하기 위해 수세 과정에서 막대한 양의 폐수가 발생하며 건조 과정에서 많은 에너지가 소비된다 [1-6].

이러한 단점들을 극복하기 위해 고체산 촉매, 리파아제 등을 이용한 바이오디젤 합성이 연구되고 있으나 염기촉매에 비해 현저히 낮은 반응속도가 걸림돌이 되고 있다[1-6]. 이러한 문제들에 대한 해결책 중 하나로서 반응물인 메탄올을 초임계상태로 하여 촉매없이 바이오디젤을 합성하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다[1, 5, 7-11].

초임계유체란 임계점 이상의 온도와 압력 하에 있는 물질로서 확산속도, 점도, 표면장력의 값은 기체와 비슷하고 용해력과 밀도는 액체와 비슷한 중간적인 성질을 가지며, 극성, 이온해리도 같은 일부 물성이 기존 물질과 완전히 달라지기도 한다. 초임계 상태에서는 물, 이산화탄소와 같이 독성이 낮고 저렴한 물질들을 이용해서도 기존의 유기 용매 못지않은 높은 용해력과 반응성을 얻을 수 있기 때문에 여러 공정에서 유해하고 비싼 용매를 초임계유체로 대체하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[12].

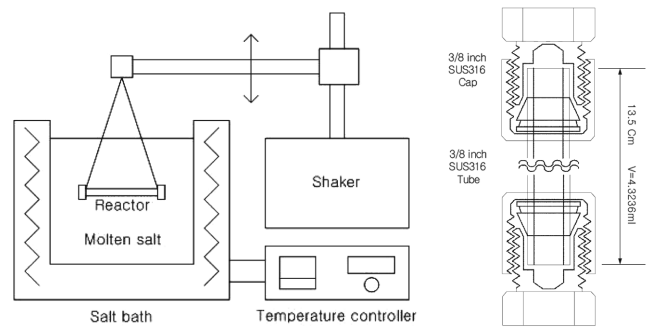
메탄올이 초임계 상태가 되면 Table 1과 같이 극성이 낮아져 유지와 상호 용해도가 증가하게 되는데, 이러한 성질 때문에 촉매가 존재하지 않아도 트리글리세라이드와 쉽게 반응해 바이오디젤을 합성할 수 있게 된다. 기존의 합성공정에서는 반응물들이 2상으로 각각 존재하기 때문에 반응은 계면에서만 일어나게 되고 따라서 계면으로의 반응물질들의 물질전달속도가 전체합성반응속도를 좌우하게 된다. 그러나 초임계상태의 메탄올을 이용하면 유지와의 계면이 사라지고 따라서 물질전달저항이 없어져서 염기 촉매와 비교해서도 상당히 빠른 반응 속도를 얻을 수 있어 높은 생산성을 이룰 수 있으며, 촉매를 사용하지 않기 때문에 분리 공정을 크게 간소화할 수 있고 부산물로 생성되는 글리세린을 용이하게 회수할 수 있다[1, 5].

본 연구에서는 폐유지를 활용하여 바이오디젤을 경제적으로 제조하는 공정의 가능성을 알아보기 위하여 초임계 메탄올을 이용한 바이오디젤 연료의 합성에서 원료 유지에 포함된 수분, 유리지방산 등의 불순물이 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 원료 물질을 정제하지 않고 사용할 수 있는 가능성을 알아보기 위하여 원료에 포함된 항산화물질이 반응에 미치는 영향에 대해서도 알아보았다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 바이오디젤의 연료로서 팜유(RBD, (주)동남유지)와 메탄올(99.5%, 삼전화학(주))을 사용하였다. 첨가물로서는 증류수 제조 장치에서 얻은 증류수와 팜유에서 얻어진 유리지방산((주)동남유지), 그리고 항산화물질인 비타민E(97%, Sigam-Aldrich, Inc.)

**Fig. 1. Schematic diagram of batch reactor system.**

와 β-카로틴(95%, Sigma-Aldrich, Inc.)을 사용하였다. 생성물에 포함된 지방산메틸에스테르의 함량을 분석하기 위해 메틸헵타데카노에이트(99.5%, Sigma-Aldrich, Inc.)를 내부표준물질로 사용하였으며 n-헵탄(99%, 삼전화학(주))을 용매로 사용하였다.

2-2. 실험 장치

Fig. 1과 같이 직접 제작한 용융염조와 회분식 반응기를 사용하여 반응 실험을 수행하였다. 용융염조는 반응기를 가열하기 위한 것으로 염을 용융 상태로 만든 후 그 안에 반응기를 투입하여 온도와 압력을 상승시켰다. 용융염조의 온도 제어에는 PID 방식 제어기가 사용되었으며 K형-열전쌍 온도계를 온도 측정에 사용하였다. 회분식 반응기는 SUS316 재질의 외경이 3/8"이고 길이가 13.5 cm인 관을 캡으로 막아 제작하였다.

2-3. 실험 과정

팜유와 메탄올, 첨가물을 반응 압력에 맞도록 계산한 양만큼 반응기에 넣고 반응기를 밀봉하였다. 그리고 미리 반응 온도로 설정해둔 용융염조에 반응기를 투입해 반응 시간 동안 유지한 후 꺼내 상온의 물로 냉각시켰다. 이때 반응 시간은 Fig. 2에 나타난 것처럼 온도를 측정하고 반응기 내부 온도가 메탄올의 임계온도에 도달하는 순간부터 냉각하면서 다시 임계온도에 도달하는 순간까지로 정의했다. 이전의 연구에서 최적 조건으로 밝혀진 대로[13] 반응 압력은 40 MPa, 팜유에 대한 메탄올의 몰비는 30으로 고정했다. 반응기에 회수된 생성물은 감압회전증발기를 이용해 90 °C에서 20분간 미반응 메탄올과 수분을 제거하고 원심분리를 통해 글리세린을 분리한 후 시료에 포함된 지방산메틸에스테르의 양을 측정하였다.

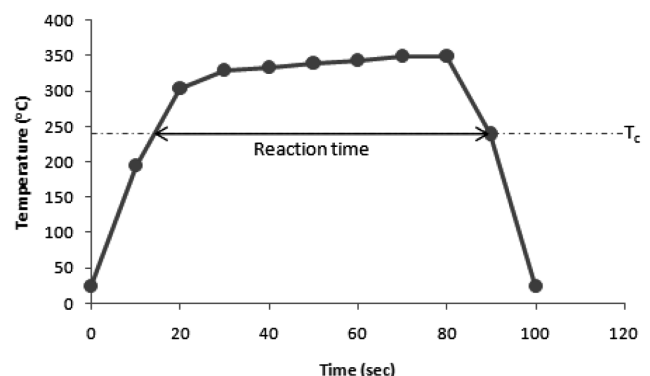
**Fig. 2. Definition of reaction time.**

Table 2. Conditions for analysis of FAME by gas chromatography

| Equipment | | Gas Chromatography (HP6890) |
|------------------|----------------|---|
| Detector | | FID Detector |
| Sample | Product | 50 mg |
| | Standard | 1 ml (1 g heptadecanoate /100 ml heptane) |
| Injection Volume | | 1 µl |
| Column | | HP-INNO Wax column |
| Gas Flow Rate | Helium | 40 ml/min |
| | Air | 400 ml/min |
| | O ₂ | 40 ml/min |
| Injector Temp. | | 260 °C |
| Detector Temp. | | 260 °C |
| Oven Temp. | | 150 °C 5 °C/min to 250 °C, 10 min hold |
| Column Flow Rate | | 1 ml/min |
| Split ratio | | 1:50 |

2-4. 분석

생성물에 포함된 지방산메틸에스테르의 함량을 유럽표준규격 (EN14103; 2003)에 따라 기체크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 자연계의 유지에 거의 존재하지 않는 메틸헵타데카노에이트(17:0)를 내부 표준물질로 하였고 상세한 조건을 Table 2에 나타내었다. 분석 결과 얻어진 크로마토그램의 피크를 적분한 결과를 다음 식에 대입하여 지방산메틸에스테르의 함량을 계산하였다.

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

- ∑A : The total area from the methyl ester
- A_{EI}: The peak area corresponding to reference
- C_{EI}: The concentration of stock solution
- V_{EI}: The volume of stock solution
- m: The mass of sample

3. 결과 및 고찰

3-1. 기체 크로마토그래피를 통한 지방산메틸에스테르의 분석 결과

Fig. 3에 반응결과를 분석한 크로마토그램을 나타내었다. 각 피크

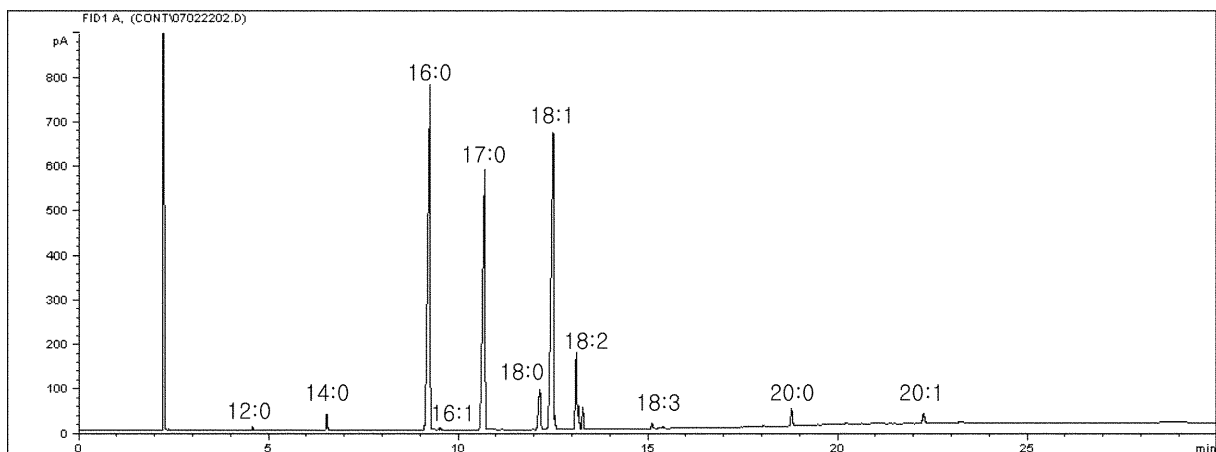


Fig. 3. Typical chromatogram for FAME.

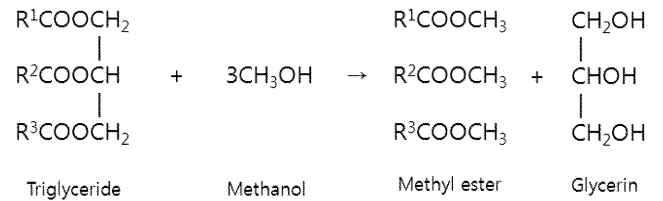


Fig. 4. Reaction scheme of transesterification of oil.

위에 있는 숫자는 각각 지방산메틸에스테르의 탄소수와 이중결합의 수를 나타낸다. 검출된 지방산메틸에스테르의 지방산 조성은 일반적인 팜유의 지방산 조성하고 일치하였다. 일반적으로 트리글리세라이드의 전이에스테르화 반응은 Fig. 4와 같은 반응식을 통해 일어나는 것으로 알려져 있는데, 이에 따라 트리글리세라이드의 지방산 조성하고 지방산메틸에스테르의 지방산 조성은 일치하게 된다. 따라서, 초임계 메탄올에서의 전이에스테르화 반응 또한 이와 같은 과정으로 일어남을 확인할 수 있다.

3-2. 유리지방산 함량의 영향

Fig. 5에 350 °C에서 유리지방산의 함량에 따른 지방산메틸에스테르 함량의 변화를 나타내었다. 유리지방산을 첨가하지 않은 경우 지방산메틸에스테르의 함량이 93.9%에 달했으나 유리지방산을 첨가할수록 지방산메틸에스테르의 함량이 조금씩 감소하여 유리지방산의 함량이 30%일 때 지방산메틸에스테르의 함량이 86.2%까지 감

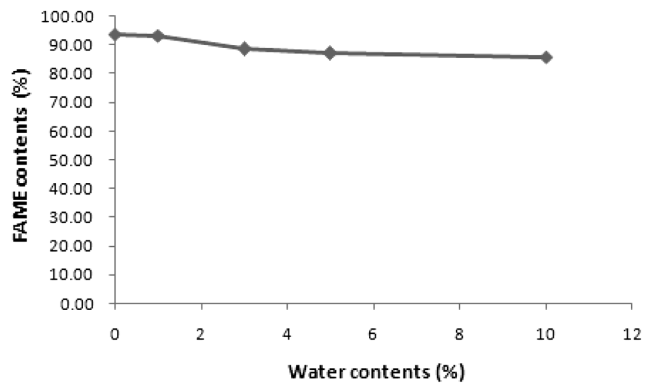


Fig. 5. Effect of FFA content on transesterification of palm oil.

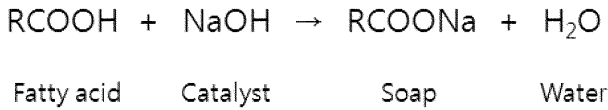


Fig. 6. Saponification of free fatty acid.

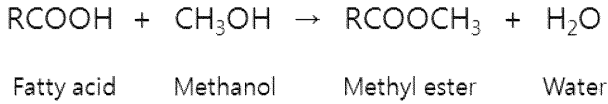


Fig. 7. Esterification of free fatty acid.

소하였다. 유채꽃씨유를 이용해 초임계메탄올에서 바이오디젤을 합성하는 경우 유리지방산의 함량이 증가해도 반응 수율에 영향이 없는 것으로 보고된 바 있으나[8], 본 연구의 결과에 따르면 초임계메탄올에서 팜유를 이용해 바이오디젤을 합성할 때 유리지방산의 함량이 증가할수록 반응 수율이 소폭 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 염기촉매나 산촉매를 사용할 경우에는 유리지방산 함량의 영향을 크게 받는데, Saka 등에 따르면 유리지방산이 10%일 때 염기촉매는 지방산메틸에스테르 함량이 50% 수준으로 크게 감소하고 산촉매 역시 70% 정도로 감소하는 것으로 알려져 있다. 특히 염기촉매는 유리지방산의 함량이 30% 이상일 경우 전이에스테르화 반응이 거의 진행되지 않는다[8].

현재 많이 사용되는 염기촉매인 수산화나트륨이나 수산화칼륨은 원료 유지에 유리지방산이 존재할 경우 Fig. 6에 나타난 것처럼 비누화 반응을 일으켜 촉매의 활성이 크게 감소하게 된다. 이에 비해 산촉매를 사용할 경우에는 Fig. 7과 같이 유리지방산을 지방산메틸에스테르로 변환하는 에스테르화 반응이 동시에 일어나기 때문에 유리지방산에 의한 수율 감소를 줄일 수 있지만 반응속도가 염기촉매에 비해 매우 느리다[1-6]. 초임계메탄올의 경우에는 전이에스테르화 반응과 에스테르화 반응이 동시에 진행되어[14] 유리지방산이 존재해도 수율 감소가 비교적 작지만 에스테르화 반응에 의해 생성된 물의 양이 증가함에 따라 역반응이 우세해지기 때문에 어느 정도 수율이 감소하는 것으로 생각된다.

3-3. 수분의 영향

Fig. 8은 반응온도가 350 °C일 때 수분의 함량에 따른 지방산메틸에스테르 함량의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 수분이 첨가됨에 따라 지방산메틸에스테르의 생성량이 감소하지

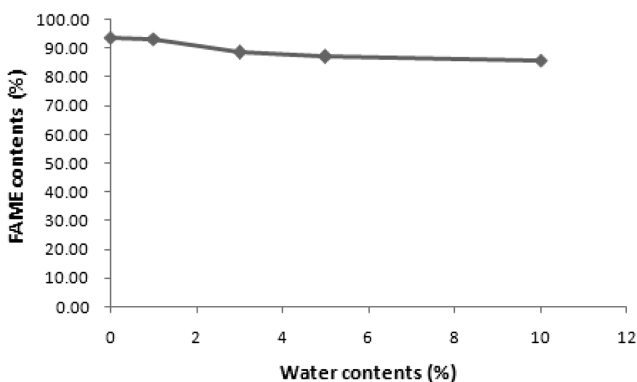


Fig. 8. Effect of water content on transesterification of palm oil.

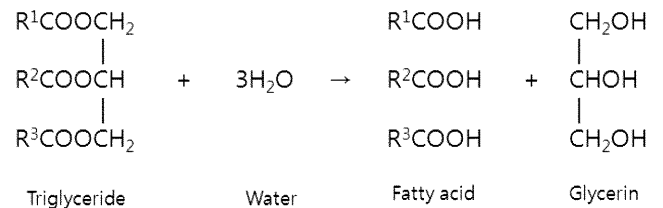


Fig. 9. Reaction scheme of hydrolysis of triglyceride.

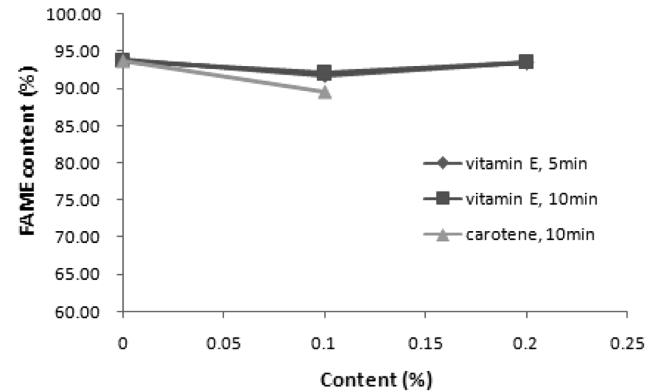


Fig. 10. Effect of content of antioxidant on transesterification of palm oil.

만 수분이 증가함에 따라 그 감소하는 정도가 줄어들었다. Fig. 9에 나타난 것처럼 물이 트리글리세라이드와 반응하면 가수분해 반응을 통해 유리지방산을 생성하는데, 수분이 증가함에 따라 이 가수분해 반응이 활발해짐으로써 전이에스테르화 반응과 경쟁하게 되어 지방산메틸에스테르의 생성량이 감소하는 것으로 여겨진다.

그러나 산촉매나 염기촉매를 사용하는 경우와 비교해서는 초임계메탄올법이 수분의 영향을 훨씬 덜 받는 것을 확인할 수 있다. Saka 등에 따르면 염기촉매를 사용하는 경우 수분이 5%일 때 수율이 70% 수준으로 감소하며, 산촉매를 사용하는 경우에는 10% 미만으로 급격히 감소한다[8]. 앞서 언급했듯이, 초임계메탄올에서는 전이에스테르화 반응뿐만 아니라 유리지방산을 지방산메틸에스테르로 전환시키는 에스테르화 반응이 동시에 일어나기 때문에 가수분해로 인한 수율 감소를 상쇄할 수 있기 때문에 수분이 증가해도 지방산메틸에스테르의 생성량이 크게 감소하지 않는 것으로 생각된다.

3-4. 항산화물질 함량의 영향

일반적으로 유지나 바이오디젤의 산화안정성을 향상시켜 보관을 개선하기 위해 β-카로틴이나 α-토코페롤과 같은 항산화물질을 첨가하는 경우가 많다[15]. 이에 착안하여 초임계메탄올법에서 원료 유지에 이러한 항산화물질을 첨가하면 고온에 의한 산화를 방지해 수율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대하여 이를 확인하기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 10에 350 °C에서 β-카로틴과 비타민E의 함량에 따른 메틸에스테르의 함량 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 비타민E의 함량이 증가해도 지방산메틸에스테르의 함량에는 거의 영향이 없었지만, β-카로틴의 경우에는 지방산메틸에스테르의 함량이 약간 감소했다. 이 결과로 미루어 항산화물질의 산화방지 효과에 의한 바이오디젤 합성 수율의 개선은 기대하기 어려운 것으로 생각된다.

4. 결 론

초임계 메탄올을 이용한 바이오디젤 연료의 합성 반응에서 수분, 유리지방산, 항산화물질이 지방산메틸에스테르의 수율에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 수분과 유리지방산의 함량이 증가함에 따라 생성되는 지방산메틸에스테르의 양이 다소 감소했지만 염기촉매나 산촉매와 비교해서는 그 폭이 비교적 작았다. 또한 비타민E나, β -카로틴 등의 항산화물질은 지방산메틸에스테르의 함량 증가에 도움을 주지 못했다. 이를 통해 수분이나 유리지방산, 항산화물질이 원료 유지에 포함되어 있어도 초임계 메탄올 내에서의 전이에스테르화 반응에 미치는 영향은 아주 미미하다고 볼 수 있으며, 따라서 초임계 메탄올을 이용한 바이오디젤 연료 합성법은 상대적으로 수분이나 유리지방산의 함량이 높은 폐유지의 활용에 효과적인 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Demirbas, A., "Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats," *Energ. Conv. Manage.*, **49**, 125-130(2008).
2. 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).
3. Van Gerpen, J., "Biodiesel Processing and Production," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1097-1107(2005).
4. Demirbas, A., "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey," *Energy Conversion and Management*, **44**, 2093-2109(2003).
5. Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., "Review: Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils," *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 405-416(2001).
6. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: A Review," *Bioresour. Technology*, **70**, 1-15(1999).
7. Minami, E. and Saka, S., "Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-step Supercritical Methanol Process," *Fuel*, **85**, 2479-2483(2006).
8. Kusdiana, D. and Saka, S., "Effect of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment," *Bioresour. Technology*, **91**, 289-295(2004).
9. Warabi, Y., Kusdiana, D. and Saka, S., "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed oil in Supercritical Alcohols," *Bioresour. Technology*, **91**, 283-287(2004).
10. Kusdiana, D. and Saka, S., "Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol," *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 383-387(2001).
11. Kusdiana, D. and Saka, S., "Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol," *Fuel*, **80**, 693-698(2001).
12. Arai, Y., Sako, T. and Takebayashi, Y. (Eds.), "Supercritical Fluids-Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications," Springer, Heidelberg(2002).
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**, 356-363(2008).
14. Minami, E. and Saka, S., "Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-step Supercritical Methanol Process," *Fuel*, **85**, 2479-2483(2006).
15. Henry, L. K., Catignani, G. L. and Schwartz, S. J., "The Influence of Carotenoids and Tocopherols on the Stability of Safflower Seed Oil During Heat-catalyzed Oxidation," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**(10), 1399-1402(1998).