

바이오디젤의 생산 공정 비교 및 생성물 수율에 미치는 인자들

Evaluation of Biodiesel Production Systems and Factors Affecting Product Yield

이 종 만*, 이 재 흥**, 조 남 준*

Jong-Man Lee*, Jae-Heung Lee**, Nam-Jun Cho*

요 약

현재 화석연료사용의 급증으로 인하여 지구온난화와 자원고갈의 문제가 전 세계적으로 크게 대두되어지고 있다. 이를 해결하기 위한 일환으로 재생 가능한 에너지로서 바이오매스의 활용에 관심을 기울이고 있다. 바이오디젤은 식물성 유지 또는 동물성지방, 폐식용유로부터 전이에스테르화반응을 통해 생산되는 친환경적인 연료로 기존의 석유디젤을 대체할 수 있는 연료로 관심을 받고 있다. 본 논문에서는 현재 연구 되고 있는 다양한 바이오디젤의 생산방법들과 수율에 영향을 주는 인자들에 대해 살펴보았다.

Key Words : Biodiesel, Biomass, Catalyst, Enzyme, Transesterification

ABSTRACT

In recent years there has been an increasing focus on global warming and the exhaustion of resources caused by the heavy consumption of fossil fuels. In order to resolve these issues, biomass has gained much attention as a source of renewable energy. One area of particular interest has been the production of biodiesel. The biodiesel produced by the transesterification of vegetable oils, animal fats and waste cooking oils is expected to be one of the eco-friendly biomass-based alternatives to fossil fuels. This paper reviews some of the recent findings for the effective biodiesel production system, together with several factors affecting the biodiesel yield.

* 한국기술교육대학교 대학원 응용화학공학과(dakehara@kut.ac.kr)

** 한국기술교육대학교 기계정보공학부(jaehung@kut.ac.kr)

제1저자 (First Author) : 이종만

교신저자 : 이재흥

접수일자 : 2011년 4월 28일

수정일자 : 2011년 6월 08일

확정일자 : 2011년 6월 20일

I. 서론

산업혁명 이후 인류는 화석연료를 이용함으로써 문명을 급속도로 발전시켜 왔다. 하지만 무분별한 화석연료의 사용으로 세계 화석연료 매장량의 고갈과 환경 문제가 야기되었다. 이로 인해 화석연료를 대체할 수 있는 대체에너지에 대한 요구가 급증하게 되었다[1, 3-5].

바이오디젤은 기존 디젤에 비해 생분해성이 높아 90% 이상이 21일 내에 생분해 가능하며 독성배출가스 및 분진의 감소효과가 뛰어나 환경 친화적이며 인화점(flash point)이 높기 때문에 취급과 저장성 면에서 유리하다[1,3,10]. 또한 황 성분이 적은 석유디젤은 윤활성이 떨어지는 반면 바이오디젤의 경우 황성분이 적은데도 불구하고 윤활성이 높아 기계의 마모현상을 줄일 수 있다는 장점과 아울러 황산화물을 생성하지 않는다는 이점이 있다. 또한 바이오디젤은 석유디젤과 물리적 성질이 유사하고 세탄가도 높기 때문에 직접 사용 또는 혼합하여 사용이 가능하다. Table 1은 ASTM에서 제시하고 있는 석유디젤과 바이오디젤의 규격을 나타낸 도표이다[1, 8].

바이오디젤은 식물성유지(vegetable oil)나 동물성 지방(animal fat), 폐식용유의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride)를 알코올과 반응시켜 알킬에스테르(alkyl ester)의 형태로 전환시킨 물질으로써 순도 95%이상인 것을 말한다[4]. Table 2는 바이오디젤의 생산 공급 원료와 원료의 물리화학적 물성을 보여준다. 식물성유지는 대량 생산이 가능하고 자연친화적이며 자연에서 재생이 가능하여 유망한 공급 원료이다. 식물성유지는 식용유지와 비식용유지로 구성되는데 그 중 식용 가능한 유지가 95%이상을 차지한다. 이는 식용유지 시장의 경쟁 등의 문제를 야기시킬 수 있으며 식용유지와 바이오디젤의 가격 상승을 일으킨다. 그리고 점점 많은 산림들이 농장의 용도로 이용되면서 산림파괴가 일어날 수 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해서는 소비하기에 적합하지 않은 비식용유지에 관심을 가져야 한다. 그러나 대부분의 비식용유지는 높은 유리지방산을 포함하고 있다. 그래서 유리지방산을 처리하기 위한 다수의 화학적 과정, 혹은 바이오디젤을 생산하기 위한 다른 접근 방법이 요구된다. 동물성지방은 높은 포화지방산을 가지고 있어서 대개 실온에서 고체의 형태로 존재하기 때문에 생산 공정에서 문제를 일으킬 수 있으며 식물성유지보다 고가이다. 폐식용유는 바

표 1. ASTM에서 제시하고 있는 석유 디젤과 바이오디젤의 규격

Table 1. Values for the American Society for Testing and Materials(ASTM) standards of maximum allowed quantities in Diesel and Biodiesel.

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

이오디젤의 생산가를 낮추어 주기 때문에 좋은 공급 원료이다. 그러나 폐식용유의 물리적, 화학적 성질은 신선한 식용유의 함유량 및 수분과 유리지방산에 의존한다. 바이오디젤의 생산에서 원료비용이 60~80%를 차지하기 때문에 적합한 공급 원료를 선택하는 것이 중요하다. 또한 바이오디젤의 수율과 성질은 공급 원료에 따라 상당한 차이를 보인다[3, 15].

바이오에탄올과 더불어 바이오디젤의 사용은 현재 전 세계적으로 점차 증가되고 있는 추세이다[2,6]. 이미 국내에서도 디젤연료에 바이오디젤을 일정비율 혼합하여 사용하고 있다. 본 연구에서는 원료에 따른 처리방법과 바이오디젤 생산방법에 대해 살펴보고 생성물 수율에 영향을 주는 인자들에 대해 고찰하여, 바이오공학 분야의 학부 공학교육에 활용하는데 그 목적이 있다.

II. 바이오디젤의 생산 방법들

1. 기본적인 화학반응

일반적인 식물성유지 또는 동물성지방의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride, TG)는 촉매 하에서 알코올과 트리에스테르화반응(transesterification)을 한

표 2. 바이오디젤의 생산원료와 원료의 물리화학적 물성
Table 2. Feedstocks for production of biodiesel and their physicochemical properties

Type of oil	Species	Main chemical composition(fatty acid composition wt%)	Density (g/cm ³)	Flash point(°C)	Kinematic viscosity (cst, at 40°C)	Acid value (mgKOH/g)	Heating value (MJ/kg)
Edible oil	Soybean	C16:0, C18:1, C18:2	0.9	254	32.9	0.2	39.6
	Rapeseed	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.91	246	35.1	2.92	39.7
	Sunflower	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.92	274	32.6	-	39.6
	Palm	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.92	267	39.6 ^a	0.1	-
	Peanut	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C20:0, C22:0	0.90	271	22.72	3	39.8
	Corn	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0.91	277	34.9 ^a	-	39.5
	Camelina	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1, C20:3	0.91	-	-	0.76	42.2
	Canola	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3			38.2	0.4	
	Cotton	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.91	234	18.2		39.5
	Pumpkin	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.92	> 230	35.6	0.55	39
Jatropha curcas	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2	0.92	225	29.4	28	38.5	
Nonedible oil	Pongamona pinnata	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0.91	205	27.8	5.06	34
	Sea Mango	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0.92	-	29.6	0.24	40.86
	Palanga	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0.90	221	72.0	44	39.25
	Tallow	C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2	0.92	-	-	-	40.05
	Nile tilapia	C16:0, C18:1, C20:5, C22:6, Other acids	0.91	-	32.1 ^b	2.81	-
	Poultry	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0.90	-	-	-	39.4
Others	Used cooking oil	Depends on fresh cooking oil	0.90	-	44.7	2.5	-

^a Kinematic viscosity at 38 °C, mm²/s

^b Kinematic viscosity at 38 °C, mm²/s

다[10]. 일반적으로 식물성유지와 동물성지방에는 palmitic, stearic, oleic, linoleic, 그리고 linolenic 등 5가지의 주요한 지방산사슬이 있다. 트리글리세라이드(중성지방)가 단계적으로 변환 될 때, 각 단계마다 1 mole의 지방산에스테르를 생성하여 총 3 mole의 지방산에스테르를 생성하며 마지막으로 글리세롤로 변환된다[14]. 바이오디젤을 합성하는 과정에 있어서 가격이 저렴한 메탄올을 이용하는 것이 일반적이며 에탄올, 이소프로판올, 부탄올을 이용해 생성된 바이오디젤도 연료로서의 성능은 우수하나 에탄올 가격이 저렴한 브라질을 제외하고 생산비를 고려해 메탄올을 이용한 메틸에스테르 형태의 바이오디젤을 생

산하는 것이 일반적이다.

반응식은 단순하나 원료물질의 순도와 촉매의 종류, 알코올의 양, 반응시간, 그리고 반응온도와 같은 다양한 반응조건을 이용하여 최적의 조건을 찾아내는 것이 중요하며 이는 곧 생산단가와 직접적으로 연결된다.

효율적인 바이오디젤 생산 공정의 설계를 위해서는 반응특성을 먼저 이해할 필요가 있다. 첫째, Figure 1에서 나타낸 바와 같이 바이오디젤 생성은 가역반응이므로 수율을 높이기 위해서는 반응기내 반응물 농도를 높이거나 생성물 농도를 낮게 유지하는 것이 중요하다[15].

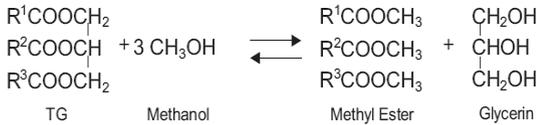


그림 1. 중성지방의 전이반응
Fig. 1. Transesterification of triglyceride

둘째, 반응에 투입되는 기름은 비극성인데 비해 가장 보편적으로 사용되는 메탄올은 극성이어서 서로 섞이지 않는 특성이 있으므로 반응성을 높이기 위해서는 반응물 간에 균일한 혼합이 필요하다. 셋째, 생성물인 바이오디젤은 비극성인데 비해 글리세린은 극성이어서 서로 용해도가 매우 낮으며 글리세린의 밀도가 훨씬 높아 쉽게 분리되는 특성이 있다[15]. 이러한 반응특성을 고려하여 효과적인 바이오디젤 생산을 위한 다양한 접근방법 중 염기촉매, 산 촉매, 효소 촉매, 초임계 상태를 이용한 방법, 그리고 비균일 촉매를 이용한 방법에 대해 살펴보도록 하겠다.

2. 염기촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

현재 전 세계적으로 가장 많이 사용되어지고 있는 바이오디젤의 생산 방법은 염기촉매를 이용하는 방법이다[1]. 염기촉매를 이용할 경우 다른 방법들에 비해 반응 효율이 높고 부식성이 낮은 장점이 있지만 정제된 원료에만 적용 가능하다는 단점이 있다. 촉매제로는 NaOH, KOH, NaOCH₃ 등의 저가의 약품이 사용되고 있다.

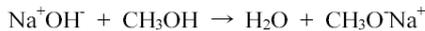


그림 2. Formation mechanism of alkoxide
Fig. 2. 알콕사이드 형성 메카니즘

위 반응식에서 보는 것과 같이 염기촉매를 사용했을 때 알콕사이드(alkoxide, RO⁻)를 형성해 식물성 유지의 카보닐그룹을 공격함으로써 반응이 진행된다. 하지만 원료물질에 유리지방산이 2.5wt% 이상 존재할 경우 Figure 3과 같은 비누화 반응이 일어나 분리, 정제하는데 있어 많은 어려움을 초래하게 된다. 위의 반응식은 비누화 반응을 나타낸 것으로 이렇게 형성된 비누는 계면활성제의 역할을 하며 겔, 거품형성과 함께 점도를 증가시켜 순수한 바이오디젤을 정제하는데 방해요소로 작용한다[1]. 그리고 촉매가 소모되어 반응속도를 낮추며 낮은 수율을 얻게 된다. 유리지방산 함량이 많은 원료는 유리지방산을 산촉매 하에서 반응시켜 바이오디젤을 얻는 전처리과정을 거친 뒤 트리글리세라이드를 염기촉매 하에서 다

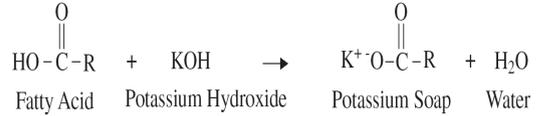


그림 3. 지방산의 비누화반응
Fig. 3. Saponification of a fatty acid

시 반응시켜 바이오디젤을 얻는 방법을 사용한다. 이로 인해 반응공정이 길어지는 단점이 있다[1, 3, 15].

3. 산촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

산촉매를 이용한 바이오디젤의 생산은 염기촉매를 이용한 생산 다음으로 많이 이용되는 생산방법이다. 원료물질에 물과 유리지방산 등의 불순물이 존재하여도 반응결과나 정제에 있어 크게 영향을 받지 않는다는 점에서 정제되지 않은 저가의 원료물질을 사용 가능하여 비용을 절감 할 수 있다. 또한 사용되는 황산, 염산 등의 촉매도 가격이 저렴하며 수율이 높다는 장점이 있다[1]. 그러나 반응 후에 산촉매를 중화시키는 과정에서 화학염 형태의 오염물을 형성하게 되어 공정이 복잡하게 된다. 또 반응기 부식 및 느린 반응속도로 인해 생산성이 낮아진다. 그래서 산촉매를 이용한 바이오디젤의 생산은 유리지방산 함량이 높은 유지에 대해 유리지방산 제거 목적으로만 사용한다[1, 15].

액상 산촉매의 문제점을 해결하기 위한 강산성 이온 교환수지와 무기계 고체 산촉매 등의 고체 산촉매에 대해 연구가 진행되고 있다. 고체 산촉매는 액상 산촉매에 비해 비싸지만 재사용이 가능하며 중화로 인한 폐수가 발생되지 않는다. 그리고 고체 촉매 사용시 현재 공정에 비해 부가가치가 높은 고순도의 글리세린이 부산물로 얻어져 바이오디젤의 생산 단가를 낮추는데 도움이 될 것으로 예상된다.

Figure 4은 산촉매를 이용해 바이오디젤을 생산하는 반응메카니즘을 나타내었다. 먼저 산이 트리글리세라이드의 카보닐그룹과 프로토포네이션이 되어 카보닐그룹의 전자친화도가 증가된다. 따라서 알코올이 쉽게 활성화된 카보닐그룹을 공격하게 되며 이 과정이 반복되면서 3분자의 바이오디젤과 한 분자의 글리세린이 생산된다. Figure 5는 산촉매 생산 공정을 간략히 도식화 한 것이다[1].

4. 효소촉매를 이용한 바이오 디젤의 생산

최근 친환경적인 인식이 증가하여 환경적 문제를 야기시키는 화학촉매를 대신하여 환경친화적인 촉매로서 효소 촉매를 이용한 바이오디젤을 생산하는 방

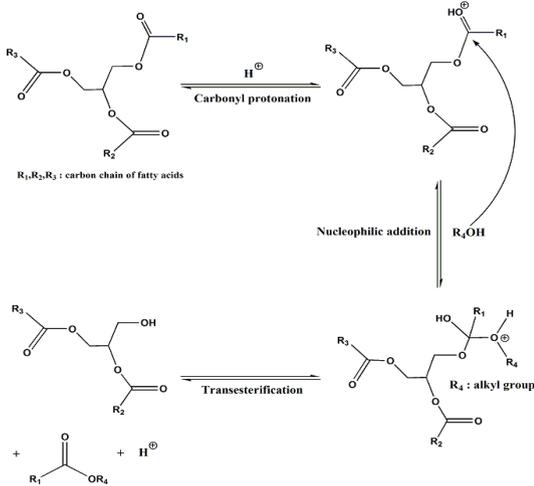


그림 4. 액상 산촉매 반응에 의한 중성지방의 전이에스테르반응
Fig. 4. Homogeneous acid-catalyzed reaction mechanism for the transesterification of triglycerides

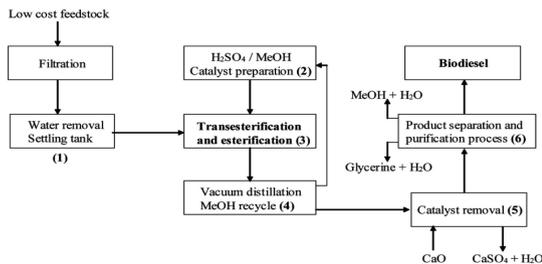


그림 5. 단순화한 산촉매 반응공정
Fig. 5. Simplified acid-catalyzed process

법도 시도 되어지고 있다(Figure 6). 이 방법은 촉매에 의한 반응기 및 엔진 기관의 부식 유발과 중화과정 없이 분리정제공정이 단순하여 공정의 복잡성이 줄어든다. 그리고 수분과 유리지방산에 의한 큰 영향이 없고 순도 높은 글리세린을 제품화하여 비용을 절약 할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 반응조건(온도, 알코올과 식물성 유지의 몰비, 효소를 재생할 수 있는 미생물 형태, 효소의 양, 반응시간 등)의 제약이 있으며 반응시간이 길어 생산성이 떨어지는 단점이 있다[1, 3, 16, 17].

바이오디젤을 생산 할 수 있는 효소로는 lipase가 대표적이며 현재 여러 가지 균주의 lipase가 사용되고 있다. 그 중에서 상업적으로 생산되는 효소인 *Candida antarctica* 의 lipase가 가수분해와 에스테르 반응의 두 가지 경로를 한 단계로 줄여 직접적으로 반응한다. 그러나 탄소수가 긴 지방산의 경우 반응성이 낮아 에스테르화반응을 진행 시킬 수 없다. 따라

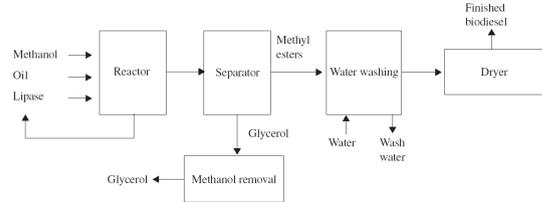


그림 6. 효소법에 의한 바이오디젤 생산 공정
Fig. 6. Enzymatic process for biodiesel production

서 적합한 효소로 가수분해 활성이 높은 효소와 에스테르화반응 활성이 높은 효소를 적절히 혼합하여 생산하는 방법을 개발하여 반응시간을 줄이고 화학적인 공정과 비교할 때 경쟁력을 갖는 방법으로 고안되고 있다[16].

5. 초임계 유체반응을 이용한 바이오디젤의 생산

초임계 상태는 임계온도(T_c)와 임계압력(P_c) 이상의 조건에서 형성되는 물질의 상태로 고체, 액체, 기체의 물성과는 구별이 된다. 물질의 특성은 분자의 종류와 분자 사이의 상호작용에 따라 결정된다. 액체는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변하지 않아 온도 압력에 따른 용매로서의 물성의 변화가 거의 없다. 그러나 초임계 유체는 밀도를 기체와 같은 매우 희박한 상태에서부터 액체와 같이 고밀도 상태까지 연속적으로 변화 시킬 수 있기 때문에 유체의 용해 능력, 전달물성(점도, 확산계수, 열 전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 집단화 상태를 조절할 수 있다.

초임계 유체의 밀도는 액체의 0.3~1.2 정도로 기체에 비해 몇 백배 크다. 한편 점도는 기체수준이고 확산속도는 액체와 기체의 중간이다. 결론적으로 초임계 유체는 기체분자와 동등한 큰 운동에너지를 가지고 있어 액체와 비슷한 높은 분자밀도를 함께 갖춘 매우 활성화된 상태라 할 수 있다.

초임계상태의 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[10, 17].

Table 3에 나타난 것처럼 메탄올은 초임계상태에서는 dielectric constant가 상온, 상압에서의 값인 32.6으로부터 급격히 낮아져서 250℃, 200bar에서는 7.2 근처의 값을 갖게 되고 이는 반응원료인 유지와 유사한 값을 지니기 때문에 상온, 상압에서 혼합되지 않는 기름과 메탄올이 서로 섞이게 되어 단일상에서 반응이 진행되는 장점을 지니고 있다. 또한 수소결합

표 3. 액상 메탄올과 초임계 메탄올의 비교
Table 3. Comparison between liquid methanol (MeOH) and supercritical methanol (sc MeOH)

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

이 약해지면서 표면장력이 작아져 메탄올 분자가 식물성 유지와 반응 할 때 분자의 충돌 횟수가 증가하여 결과적으로 수 분내로 반응이 종결하게 된다[10].

Figure 7은 초임계상태의 메탄올을 이용한 바이오디젤의 생산 공정을 보여준다[11]. 반응이 종결된 후 반응 혼합물은 방치하면 밀도가 높은 글리세린은 아래층에 침전되고 밀도가 낮은 바이오디젤은 위층으로 분리된다. 이 두 층을 분리 한 뒤 메탄올을 제거시키면 순도 높은 바이오디젤과 글리세린을 얻을 수 있게 된다[1].

촉매 전이에스테르화 반응과는 달리 초임계 메탄올 방법에서는 수분에 의한 영향은 크지 않기 때문에 원료물질에 수분과 유리지방산이 포함된 저렴한 원료물질 사용이 가능하다는 장점이 있다. 즉, 초임계상태에서 바이오디젤을 생산하는 방법은 촉매가 도입되지 않는다는 점과 정제공정이 손쉽고 저렴한 원료물질 사용이 가능하다는 장점이 있는 반면 초임계상태를 형성하기 위해 높은 온도와 압력의 반응조건을 유지하기 위해 많은 비용이 요구되는 단점이 있다.

표 4. 유리지방산과 물 함유량에 따른 여러 바이오디젤 생산 공정별 수율 비교
Table 4. The yield according to FFA and water content (wt%) in various biodiesel production processes

Vegetable oil	FFA content (wt%)	Water content (wt%)	Yield of methyl ester, wt%		
			Alkaline-catalyzed	Acid-catalyzed	Supercritical methanol
Rapeseed oil	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Palm oil	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Used Frying oil	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Waste palm oil	>20.0	>61.0	No reaction	No reaction	95.8

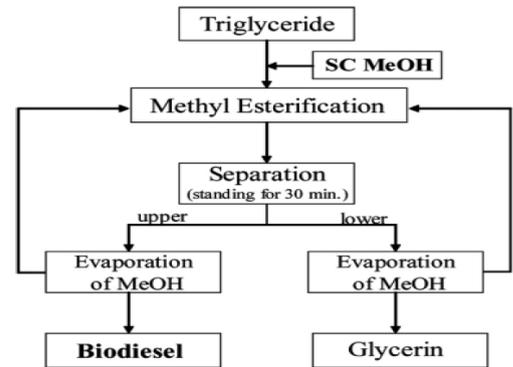


그림 7. 초임계 상태의 메탄올을 사용한 바이오디젤 생산 공정
Fig. 7. Schematic diagram of biodiesel production by supercritical methanol

Table 4에 유리지방산(FFA)과 물 함유량에 따른 염기 촉매, 산 촉매 및 초임계 메탄올을 사용한 바이오디젤의 생산 공정별 수율을, 그리고 Table 5에 공정별 장단점을 요약하였다[10].

6. 비균일촉매를 이용한 바이오디젤의 생산

비균일촉매는 반응혼합물에 용해되지 않고 반응에 참여하므로 반응이 종결된 뒤 단순한 필터링을 통해 제거가 될 수 있는 촉매이다. 분리정제 공정을 단순화 시킬 수 있으며 이렇게 분리된 촉매는 재사용이 가능하여 촉매에 사용되는 비용을 절감 할 수 있다.

상용화된 공정에 있어 비균일촉매는 2006년을 기준으로 연간 160,000톤이 사용되었으며 대부분은 Francais du petrole(IFP)에 의해 개발되어진 Hesterfip-H 기술을 기초로 하였다[12].

Hesterfip-H 기술은 아연과 알루미늄 산화물이 혼합된 촉매형태로 200~250°C에서 반응이 진행되며 촉매 회수가 용이하며 바이오디젤의 수처리 없이 높은 수율로 바이오디젤을 얻을 수 있는 기술이다. 또한 순도 높은 글리세린을 얻을 수 있다는 장점과 함

표 5. 바이오디젤 생산 제조공정 별 장단점 비교
Table 5. Advantages and disadvantages for different types of catalysts used in the biodiesel production

Type	Example	Advantage	Disadvantage
Alkali			
Homogeneous	NaOH, KOH	High catalytic activity, low cost, favorable kinetics, modest operation conditions	Low FFA requirement, anhydrous conditions, saponification, emulsion formation, more wastewater from purification disposable
Heterogeneous	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI, ETS-10 zeolite, alumina/silica supported K ₂ CO ₃	Noncorrosive, environmentally benign, recyclable, fewer disposal problems, easily separation, higher selectivity, longer catalyst lifetimes	Low FFA requirement, anhydrous conditions, more wastewater from purification, high molar ratio of alcohol to oil requirement, high reaction temperature and pressure, diffusion limitation, high cost
Acid			
Homogeneous	Concentrated sulphuric acid	Catalyze esterification and transesterification simultaneously, avoid soap formation	Equipment corrosion, more waste from neutralization, difficult to recycle, higher reaction temperature, long reaction times, weak catalytic activity
Heterogeneous	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , carbon-based solid acid catalyst, carbohydrate-derived catalyst, Vanadyl phosphate, niobic acid, Amberlyst-15, Nafion-NR50, sulphated zirconia	Catalyze esterification and transesterification simultaneously, recyclable, eco-friendly	Low acid site concentrations, low microporosity, diffusion limitations, high cost
Enzyme	<i>Candida antarctica</i> fraction B lipase, <i>Rhizomucor mieher</i> lipase	Avoid soap formation, nonpolluting, easier purification	Expensive, denaturation

계 염형태의 오염물이 형성되지 않아 환경적 측면에서도 매우 유리하다. 하지만 비 균일촉매를 사용한 혼합반응물이 3개의 상을 이루게 하여 확산의 문제로 반응 속도가 느리다.

염기성 비 균일촉매로는 염기성 제올라이트, 암모늄염 형태의 수지 등이 바이오디젤 생산에 응용되고 산성형태의 비 균일촉매는 보통 루이스산이나 산성을 띄는 고분자형태의 촉매를 주로 사용한다[13].

III. 수율에 영향을 미치는 주요 인자들

1. 알코올의 양

많은 연구자들은 트리글리세라이드와 알코올의 몰비가 바이오디젤의 수율에 영향을 주는 주요 인자

중 하나라는 것을 알았다[18, 19]. 이론적으로 전이에 스테르화반응에는 3분자의 알코올과 1분자의 트리글리세라이드가 필요하다. 과량의 알코올은 유지와 지방을 에스테르로 완전히 전환하는데 사용된다. 그리고 더 높은 알코올과 트리글리세라이드의 몰비는 짧은 시간동안 더 많은 에스테르 전환을 할 수 있다. 바이오디젤의 수율은 몰비가 3 이상에서 증가하며 최대값에 도달하게 된다. 최적의 몰비 이상으로 증가하는 알코올의 양은 수율을 증가시키지 못하며, 알코올 회수로 인한 비용만 증가시킨다. 뿐만 아니라 몰비는 사용된 촉매의 종류와 관련이 있으며 염기촉매를 사용하는 대부분의 실험에서 알코올과 트리글리세라이드의 몰비는 6:1이다[4, 7, 9]. 유지나 지방에서 유리지방산의 함량이 높을 때는 산촉매하에서 15:1의 비율만큼 알코올이 필요하다[18].

2. 반응시간

지방산에스테르의 전환율은 반응시간에 따라 증가한다는 것이 확인되었다. 반응이 시작되었을 때, 반응은 알코올이 원료로 혼합 및 분산으로 인해 느리다. 잠시 후, 반응은 매우 빨라진다. 일반적으로 수율은 반응시간 90분 이전에 최고점에 도달한다. 반응시간 후에는 전이에스테르화의 역반응으로 인한 수득의 감소가 일어나 에스테르의 손실뿐만 아니라 비누를 형성하는 지방산이 발생한다[18].

3. 반응온도

반응온도가 반응과 바이오디젤 수율에 영향을 준다는 것은 명백하다. 높은 반응온도는 유지의 점도를 줄이고 반응속도의 증가와 반응시간 단축을 가져온다. 그러나 반응 온도가 최적점을 초과하면 트리글리세라이드의 비누화 반응이 가속화되어 바이오디젤의 생산을 감소시킨다. 반응온도는 알코올이 증발하여 새어나가지 않도록 알코올의 끓는점 이하여야 한다. 사용되는 유지에 따라 적정 온도는 50~60°C이다[14, 18].

4. 촉매농도

촉매농도는 바이오디젤 생산에 영향을 준다. 앞서 말했듯이, 반응에 사용된 촉매의 대부분은 NaOH이다. 그러나 NaOH는 methanol과 혼합할 때 소량의 물을 발생하여 가수분해로 인해 수득에 영향을 줄 수 있기 때문에, NaOCH₃가 더 효과적인 촉매로 발견되었다[3]. 이것이 '왜 촉매가 methanol에 먼저 첨가되고 나서 유지와 섞여야 하는가?'에 대한 이유이다. 촉매농도는 트리글리세라이드 전환과 바이오디젤 수득을 증가시킨다. 불충분한 양의 촉매는 지방산에스테르로부터의 트리글리세라이드의 불완전한 전환을 야기시킨다. 대개 수득률은 촉매가 1.5wt%에서 최적값을 갖는 것으로 알려졌다[20].

IV. 결론

고유가와 지구 온난화에 대한 효율적인 대응 수단으로서 바이오디젤의 중요성이 인식되면서 바이오디젤의 보급이 빠르게 증가하고 있다. 하지만 바이오디젤은 가격 경쟁력이 낮아 보급을 늘리는데 중요한 걸림돌이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 보다 경제성 있는 바이오디젤 생산 기술의 개발이 필요하며, 이러한 필요성에 맞추어 화학촉매를 사

용하는 바이오디젤 생산 공정에서도 많은 신기술 개발 연구가 진행되고 있다. 이러한 기술 개발의 대표적인 사례로서는 현재 사용 중인 액상촉매를 고체상 촉매 또는 무 촉매로 대체하는 바이오디젤 생산기술이 제시되고 있다. 고체 촉매 사용 시 현재 공정에 비해 부가가치가 높은 고순도의 글리세린이 부산물로 얻어져 바이오디젤의 생산단가를 낮추는데 도움이 될 것으로 예상된다.

폐식용유 등 폐유지와 자트로파유와 같은 새로운 원료를 활용하여 바이오디젤 생산단가를 낮추기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 이러한 폐유지 또는 신 원료에는 유리지방산이 다량 포함되어 있어 산 촉매의 사용이 필요하며 이 경우에도 현재 사용하고 있는 황산 등의 액상 촉매를 대체할 수 있는 고체 산 촉매에 대한 기술 개발이 이루어지고 있다.

바이오에탄올과 더불어 지속적인 바이오디젤에 관한 기술 개발 및 활용 증대는 지구온난화와 화석연료의 고갈 문제를 일정 부분 개선하고, 이를 통하여 대체에너지 개발이라는 국가 에너지개발정책에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 바이오디젤을 효과적으로 생산하기 위해 염기 촉매와 산 촉매와 같은 화학촉매, 환경 친화적인 효소촉매, 촉매를 사용하지 않는 초임계상태의 신공정, 그리고 촉매의 제거가 쉽고 재사용이 편리한 비 균일 촉매 조건하에서의 바이오디젤의 생산 방법 등에 대해 살펴보았다. 그리고 바이오디젤의 수율에 영향을 미치는 여러 가지 요인들에 대하여 조사하고, 이들을 바이오에너지관련 실천공학교육에 활용하고자 하였다.

참 고 문 헌

- [1] Young-Kwan Lim, Seong-Cheol Shin, Eui-Soon Yim, Heung-Ok Song, "The Effective product Method of Biodiesel", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19, 137-144, April 2008.
- [2] S. Kent Hoekman, "Biofuels in the U.S - Challenges and Opportunities", *Renewable Energy*, 34, 14-22, December 2009.
- [3] Dennis Y.C.Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung, "A review on biodiesel production usin catalyzed transesterification", *Applied Energy*, 87, 1083-1095, 2010.
- [4] Gwi-Teak Jeong, Jea-Hee Park, Seok-Hwan Park, Don-Hee Park,

- “Performance of Pilot-Scale Biodiesel Production System”, *KSBB Journal*, 24, 89-95, Febraury 2009.
- [5] Bong-Suk Sung, “Government support for biofuel industry in U.S. and EU, and WTO’s disciplines”, *한국외국어대학교 국제지역연구센터*, 13, 161-184, October 2009.
- [6] Young-Seok Jang, Kwang-Soo Kim, Yong-Hwa Lee, Hyeon-Jun Cho, Sae-Jung Suh, “Review of property and utilization of oil crop for biodiesel”, *J. Plant Biotechnol*, 37, 25-46, 2010.
- [7] Kyong-Hwan Chung, Byung-Geon Park, “Biodiesel Production from Vegetable Oils by Transesterification Using Ultrasonic Irradiation”, *Appl. Chem Eng.*, 21, 385-390, August 2010.
- [8] Seung-Bum Lee, Jea-Dong Lee, “Optimization of Biodiesel Synthetic Process Using Waste Chicken Oil”, *한국폐기물자원순환학회*, 27, 444-449, 2010.
- [9] Young-Jin Hyun, “Conversion of Mixed Fat into Biodiesel in Plug Flow Reactor Using Alkali and Mixed Catalysts”, *J. of the Korean Oil Chemists’ Soc.*, 27, 123-128, June 2010.
- [10] 이윤우, “초임계유체를 이용한 바이오디젤연료의 제조기술“, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, 25, 620-625, 2007.
- [11] S. Saka, D. Kusdiana, “Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol”, *Fuel*, 80, 225-231, 2001.
- [12] L. Boumay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants”, *Catalysis Today*, 106, 190-192, 2005.
- [13] Yijun Liu, Edgar Lotero, James G. Goodwin Jr., Changqing Lu, “Transesterification of tricetin using solid Brønsted bases”, *Journal of Catalysis*, 246, 428-433, 2007.
- [14] Fangrui Ma, Milford A. Hanna, “Biodiesel production : a riview”, *Bioresour. Technol.*, 70, 1-15, 1999.
- [15] 이진석, “화학 촉매에 의한 바이오디젤 생산”, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, 25, 613-617, 2007.
- [16] 이종호, 김승욱, “효소적인 방법을 이용한 바이오디젤의 생산”, *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, 25, 617-619, 2007.
- [17] Hong-Sik Lee, Joon-Hyuk Choi, Young-Ho Shin, Young-Sub Lim, Chong-Hun Han, Hwa-Yong Kim, Youn-Woo Lee, “Effect of Additives on the Contents of Fatty Acid Methyl Esters of Biodiesel Fuel in the Transesterification of Palm oil with Supercritical Methanol”, *Korean Chem Eng. Res.*, 46, 747-751, August 2008.
- [18] D.Y.C. Leung, Y. Guo, “Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production”, *Fuel Processing Technology*, 87, 883-890, 2006.
- [19] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, “Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis”, *Bioresour. Technol.*, 90, 229-240, 2003.
- [20] T. Eevera, K. Rajendran, S. Saradha, “Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions”, *Renewable Energy*, 34, 762-765, 2009.

이 종 만 (Jong-Man Lee)



2010년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 졸업
2010년 3월~현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 석사과정

<관심분야> Mesoporous Silica, DSSC

이 재 흥 (Jea-Heung Lee) 정회원



1975년 2월 : 서울대학교, 응용화학과(현 화학생물공학부) 졸업(공학사)
1977년 2월 : 한국과학원 (현 KAIST) 화학 및 화학공학과 졸업(공학석사)

1982년 10월 : University of New South Wales, School of Biotechnology 졸업(Ph.D.)
2008년 3월~현재 : 한국기술교육대학교, 기계정보공학부 교수
<관심분야> Microbial Biotechnology, Enzyme Engineering, Bioenergy

조 남 준 (Nam-Jun Cho) 정회원



1994년 12월 : Univ. of Pittsburgh 화학과 이학박사
1995년 1월~1996년 6월 : UCLA 화학/생화학과 연구원
1996년 7월~1998년 2월 : (주)SKC 중앙연구소 선임연구원

1998년 3월~현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수
2004년 3월~2005년 2월 : UCLA 화학/생화학과 교환교수