

초임계유체를 이용한 바이오디젤의 합성

허영재, 김재덕, 이운우
한국과학기술연구원 국가지정 초임계유체공정연구실

Synthesis of Biodiesel using Supercritical Fluids

Young-Jae Hur, Jae-Duck Kim, Youn Woo LEE
National Research Lab for Supercritical Fluid, KIST

서론

화석연료의 대체연료로서 간주되는 바이오디젤은 식물성기름이나 동물성지방과 같은 재생 가능한 생물학적 원료로부터 만들어지는 것을 말한다[1].

식물성 오일을 자동차 연료로서 사용하려는 아이디어는 최근 새롭게 제기된 것은 아니다. 1900년 디젤 엔진이 루돌프 디젤(Rudolph Diesel)에 의하여 처음 공개될 때 연료는 지금의 석유계 경유가 아닌 땅콩기름이었다[2]. 하지만 2차 세계대전으로 인해 대규모 값싼 연료의 필요성이 제기되었고, 석유로부터 식물성연료(바이오디젤유)와 동일한 물성을 갖는 현재의 경유가 개발되어 생산됨으로써 값비싼 청정 연료인 바이오디젤은 빠르게 종적을 감추게 되었다. 최근에 들어 원유가격의 상승, 화석 연료의 고갈, 환경적 문제 등이 야기되면서 청정에너지로서 바이오에너지의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다.

바이오 연료는 재생산성 연료로서, 환경 보존 차원에서 관심이 집중되고 있다. 식물의 성장 과정에서 공기중의 이산화탄소 및 질소화합물의 흡수와 산소의 방출은 현재 지구의 온난화를 방지시켜 주는 부가적 이익을 가져다 줄 뿐 아니라 식물성 연료에는 석유에 포함되어 있는 각종 공해물질이 포함되어 있지 않아, 연소시 공해물질의 발생을 최소화할 수 있다. 현재 국내에서 수입되는 식용유는 100만톤을 상회하고 있으며, 이 중 환경에 버려지고 있는 식용유의 양은 약 20만톤으로 추정하고 있으나 수거시 마땅한 재활용 방안이 없기 때문에 환경에 버려져 토양과 수질을 오염시키고 있다. 바이오디젤은 오스트리아, 독일에서 볼 수 있듯이 폐식용유를 가지고 만들 수 있을 수 있을 뿐만 아니라, 현재 진행되고 있는 국책 연구과제를 통하여 상당한 기술을 축적하고 있어, 국내의 바이오디젤 상용공장에서 폐식용유의 사용은 큰 어려움이 없이 이루어질 수 있다. 바이오디젤 공정에 폐식용유를 원료로 이용함으로써, 점차적으로 20만톤을 모두 처리할 경우, 1200억원의 에너지 회수 효과와 44만톤의 CO₂ 절감효과 그리고 200억원의 글리세린 생산효과를 얻을 수 있다. 이러한 취지에서 셀룰로오스, 당분, 전분에서 발효되어 생산되는 알코올과 해바라기, 콩 등에서 생산되는 식물성오일, 그리고 이를 이용하여 생산된 바이오디젤에 대한 연료의 응용이 폭 넓게 연구되어 지고 있다. 유럽에서는 개발초기에 일반경유에 식물성오일을 첨가하여 사용하려고 했으나, 높은 분자량과 이에 따른 점도의 상승으로 인하여 세탄가가 30정도의 수치를 보임으로서 45이상을 요구하는 조건에 맞지 않음을 확인하였다. 이에 따라 현재 유통되는 경유의 성질과 일치시키기 위하여 식물성오일을 경량알코올과 반응시켜 생산된 메틸에스테르 또는 에틸에스테르를 경유 대체 연료로 이용하려는 노력을 기울이게 되었다. 식물성오일과 메탄올을 반응시키면 식물성오일의 크기를 정확하게 3개로 나눌 수 있으며 이중 끈적이는 성질을 가진 글리세린을 제거할 수 있다.

여기서 합성된 바이오디젤은 기존 경유와 성질이 매우 유사하며, 따라서 기존 경유와 간편하게 혼합하여 쓸 수 있는 장점을 가지고 있다.

식물성오일과 알코올을 혼합하여 다음과 같은 3가지 방법으로 바이오디젤을 생산할 수 있다.[3] ① 염기촉매를 이용한 에스테르교환반응을 이용하는 방법 ② 직접 산촉매를 이용한 에스테르반응을 이용하는 방법 ③ 지방산으로 전환 후 바이오디젤을 생산하는 방법

이 있으며 일반적으로 염기촉매를 이용한 에스테르교환반응이 가장 많이 쓰고 있는데 이 공정은 다음과 같은 특징이 있다. ① 저온 저압의 조건으로 반응한다. ② 가역반응으로 고수율 획득에 어렵다. ③ 다단계 반응공정으로 전환율 98%의 높은 반응율을 나타낼 수 있다. ④ 중간체 없이 바로 바이오디젤로 전환이 가능하다. 하지만 촉매를 사용하는 공정은 고순도의 바이오디젤을 생산하기 위해 반응 후 촉매와 부수 반응물을 제거해야하는 분리공정상의 어려움이 있다. 이에 본 실험에서는 기존의 촉매사용 없이 대두유(콩기름)를 이용하여 초임계 메탄올에서 에스테르화 반응을 하여 바이오디젤을 합성하였다.

실험

본 실험에 사용된 식용유는 산가가 0.07이하인 해표식용유를 사용하였으며, 메탄올은 J.T.Baker에서 구입하였다. 분석 표준물질은 Oleic acid methyl ester, Stearic acid methyl ester, Palmitic acid methyl ester, Linoleic acid methyl ester, Linolenic acid methyl ester를 Sigma Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였다.

초임계 메탄올에서 바이오 디젤의 합성은 회분식 반응 시스템 (38cm³)과 연속식 반응 시스템 (163cm³)에서 실험하였다.

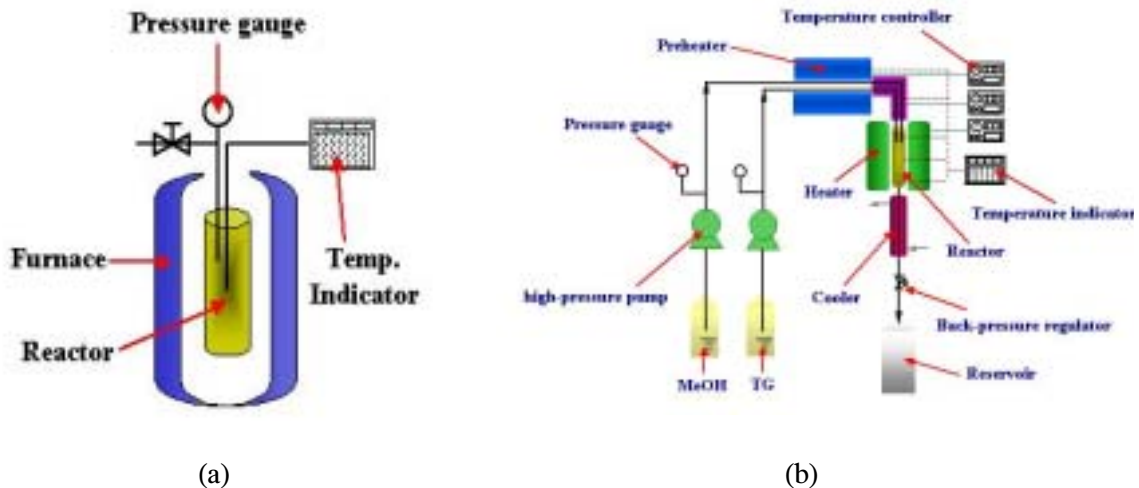


Fig.1 Schematic diagram of (a) the batch process and (b) the continuous process for Synthesis of Biodiesel using Supercritical Fluids

초임계 조건에서는 반응이 고온 (9000pka) 고압 (240℃)하에서 진행되므로 esterification과 transesterification이 동시에 일어나기 때문에 전처리 과정은 필요하지 않았다.

메탄올 14g (0.4375mol)과 대두유9g (0.0101mol)(메탄올과 대두유의 mole ratio는 43:1[4])을 Fig. 1 (a)에 나온 고압용 반응기에 넣고 반응기 내부를 반응온도 350℃, 반응압력 390bar에 도달하게한 후, 반응온도와 반응압력을 일정하게 유지하면서 30분 동안 반응시켰다. 반응종료 후 곧 바로 반응기를 water bath에 담귀 반응기 내부의 온도를 상온으로 떨어뜨렸다. 연속식 반응에서는 반응온도와 반응시간(reaction time)을 변화 시켜가며 실험하였다. 메탄올과 대두유를 preheater에서 미리 예열한 후 반응기에서 혼합되었으며, 반응이 끝난 후 바로 cooler를 통해 냉각 되도록 하였다. 그 후 생성물을 분액 깔때기에 30분 이상 정치시켜 상분리가 일어나도록 하였고, 상분리가 일어나면 반응물은 상부 표층으로 메틸 에스테르가 떠오르고 하부로 메탄올에 희석된 글리세롤이 분리되므로 아래부분의 글리세롤층을 따라내고 윗층의 에스테르화 지방산을 분리해 내었다. 반응조건이 좋은 경우는 미 반응 유지와 글리세리드의 생성이 적어서 상분리가 뚜렷하게 되는 것을 관찰할 수 있었

다. 이렇게 분리한 에스테르화 지방산은 추가적 중화반응과 잉여 메탄올 제거를 위한 진공 증류를 거쳐 완제품 바이오 디젤 연료로 만들어 진다. 잔유수분을 완전히 제거할 목적으로 Na₂SO₄을 3 wt%정도 넣은 후 filtering을 하여 Na₂SO₄ 및 부유성분을 제거하였다. 바이오디젤과 표준물질을 분석하기 위해, 헥산 10ml에 반응생성물 0.5ml를 혼합하여 (주)도남 인스트루먼트의 도남 6200GC에 장착된 캐필러리 칼럼 HP INNOWax (30m×0.53mm×1μm)와 FID 검출기를 사용하여 분석하였다[5].

결과 및 토론

아래의 반응식과 같이 바이오디젤은 주로 식물성기름에 있는 triglyceride와 methanol의 Transesterification에 의해 형성되는 지방산 methyl ester로 이루어져있다. Transesterification은 alcoholysis라고도 불리는데 hydrolysis와 유사한 과정을 통해 ester에 붙어 있는 alcohol을 다른 alcohol로 치환하는 공정을 말한다.

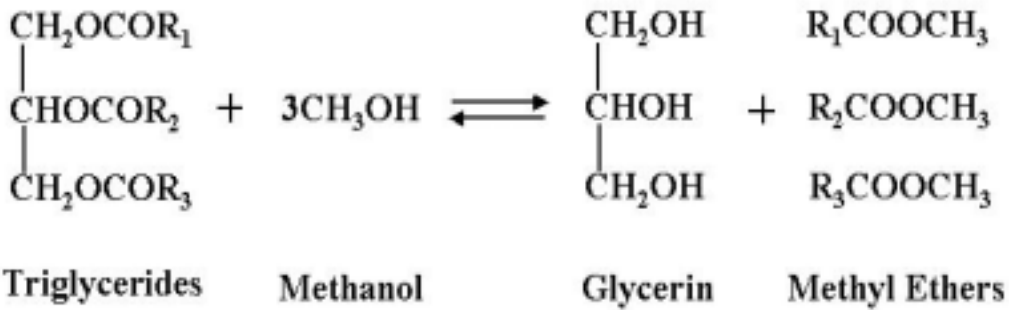


Fig. 2는 초임계 메탄올에서 합성한 바이오디젤의 Gas Chromatography를 나타내었다. Transesterification의 반응속도는 반응온도에 의해 크게 영향을 받지만 시간이 충분할 경우에는 낮은 온도에서도 반응이 완료되었다. 특히 아임계(T<T_c)조건에 비해 초임계 메탄올에서는 triglycerides의 solubility와 diffusivity가 증가하게되어 더 짧은 반응시간을 요구함을 알 수 있었다. Ester의 수율에 영향을 미치는 또 다른 중요한 변수는 알코올과 식물성기

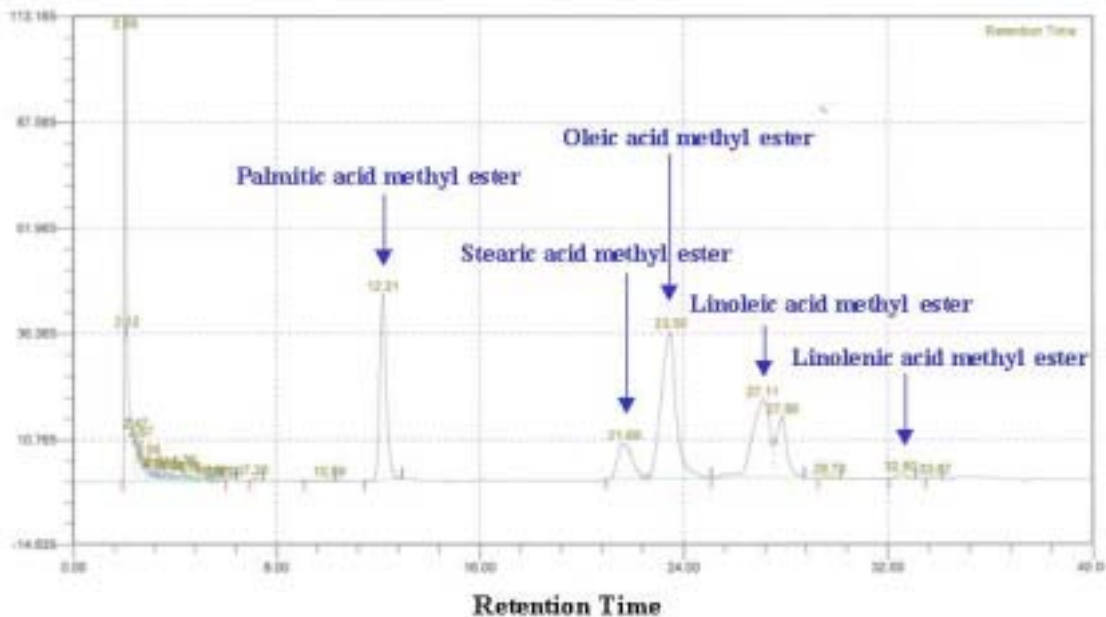


Fig. 2 초임계 메탄올에서 합성한 바이오디젤의 Gas Chromatography

름의 비율이었다. Transesterification 반응은 triglyceride 한 분자당 세 분자의 alcohol을 필요로 하며 1분자의 glycerol과 세 분자의 지방산 ester를 만들어낸다. 메탄올과 대두유의 mole ratio가 작을 경우 vegetable oil의 전환율은 극히 떨어짐을 알 수 있었다. 하지만 메탄올과 대두유의 mole ratio가 너무 클 경우에는 반응종료후 미반응의 메탄올을 회수하는데 어려움이 따르기 때문에 향후 더 많은 실험을 통하여 적절한 mole ratio를 찾아야 한다.

참고문헌

- (1) 김학렬, "21세기 신개념 에너지-바이오 디젤", *Prospectives of Industrial Chemistry*, v5(1), 27(2002)
- (2) H. Weyten, L. Willems, W. Adriansens, L. Van Ginneken, "Transesterification reaction of vegetable oil in supercritical methanol", *Proceeding of the 8th meeting on supercritical fluids*, 139(2002)
- (3) Hideki Fukuda, Akihiko Kondo, Hideo Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v92(5), 405(2002)
- (4) D. Kusdiana, S. Saka, "Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v34(3), 383(2001)
- (5) 김민주, 김학주, 이진석, 이관영, "초강염기 불균질계 촉매를 사용한 대두유의 바이오 디젤유로의 에스테르화", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, v7(2), (2001)