

바이오디젤 생산을 위한 폐식용유의 전처리 연구

김덕근, 김성현, 박순철, 이진석
한국에너지기술연구원 바이오매스연구팀

A Study on the Pre-treatment of Waste Cooking Oil by Esterification for Biodiesel Production

Deog-Keun Kim, Sung-Hyun Kim, Soon-Chul Park, Jin-Suk Lee
Biomass Research Team, Korea Institute of Energy Research

서론

바이오디젤을 대규모로 생산하는 상용공정은 현재 모두 전이에스테르화를 이용하고 있으며 지방산의 글리세린 에스테르로 존재하는 유지를 촉매 존재하에서 메탄올로 전이에스테르화하여 지방산 메틸에스터와 글리세린을 얻는다. 전이에스테르화 반응의 속도는 교반속도, 온도, 유지와 메탄올의 몰비, 촉매의 종류와 촉매량, 원료의 정제정도 등의 여러 변수에 따라 달라지게 된다. 원료 유지에 수분과 유리지방산 함량이 많으면 알카리 촉매를 쉽게 비활성시켜 촉매량을 증가시키거나 반응의 진행을 방해하게 되고 수분은 가수분해를 일으키고 유리지방산과 알카리촉매가 결합하여 생성된 금속염은 가수분해 반응을 더욱 촉진시킨다.[1,2,3] 또한, 금속염(Soap)이 많게 되면 생성물의 분리 정제를 어렵게 한다. 수분은 보통 원료물질을 진공증발시켜 반응에 영향이 없을 정도로 제거할 수 있으며 유리지방산은 중류법, 중화법, 알콜을 이용한 에스테르화법에 의해 제거하게 된다. 중화법은 과량의 NaOH, 또는 KOH 수용액을 사용하여 유리지방산을 중화처리한 후 생성된 금속염을 수세하여 제거하는 방법으로 중화제로 쓰이는 알카리 촉매는 전이에스테르화 반응시 사용되는 촉매임으로 공정의 촉매비용을 높이고 중화처리 후 금속염을 제거하기 위해 수세하면 폐수를 발생시키는 문제점이 있다.[2] 또한 유리지방산은 유지의 구성성분으로 지방산 메틸에스터로 전환이 가능하기 때문에 중화하여 제거하게 되면 원료물질의 손실을 유발하게 된다.[3] 따라서, 본 연구에서는 메탄올을 이용하여 고체산 촉매로 유리지방산을 지방산 메틸에스터로 전환하는 에스테르화 반응의 최적 조건을 찾고자 온도, 메탄올 주입 몰비, 시간, 촉매량, 고체산 촉매 종류, 교반 강도 등을 실험 변수로 하여 실험을 수행하였으며 원활한 전이에스테르화 반응이 가능한 기준치인 유리지방산 함량 0.5%이하의 수준까지 유리지방산을 제거 할 수 있는 반응 조건을 도출하여 바이오디젤 생산을 위한 폐유지의 전처리 방법을 개발하였다.

본론

유지는 여러 미량성분을 제외하면 대부분이 지방산의 트리아실글리세리드로 존재한다. 유지 종류에 따라 그 구성 성분이 달라지나 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3의 5가지 지방산이 주를 이루고 있으며 유리지방산은 기름(Tri-Glyceride)이 상온 또는 고온에서 산소와 접촉하여 산패(Rancidity)되는 과정에서 에스테르 결합이 끊기면서 생성되므로 유리지방산(Free Fatty Acid, FFA) 역시 위 5성분이 주를 차지하게 된다. 본 연구에서는 대부분의 유지에서 20%-80%의 분포[4]를 가지는 C18:0(Oleic Acid)를 사용하여 폐식용유의 산가(Acid Value)를 조사하여 지방산 제거 실험을 수행하였으며 최적 조건을 찾은 후 폐식용유에 같은 방법을 적용하여 폐식용유의 전처리(Pre-Esterification)를 시도하였다.

반응기는 150ml의 2구 플라스크로 한쪽에는 메탄올의 증발을 막기 위하여 컨덴서를 설치하였으며 다른 한쪽은 샘플링포트로 사용하였다. 반응온도는 오일 Bath에 반응기를 담가 설정하였으며 교반은 마그네틱 Stirrer로 하였다. 먼저, 유지를 정량하여 플라스크에 담

은 후에 반응온도까지 교반하여 반응온도에 도달하면 촉매와 메탄올을 넣었다. 사용된 촉매로는 Amberlyst 15, Amberlyst 35(Dry), Amberlyst 36(wet), Amberlyst-DPT-1을 그대로 사용하거나 전처리 하여 사용하였다.

촉매의 전처리는 칼럼에 충전된 촉매를 100% 증류수, Ethanol 30%, 70%, 100%, 100% Diethyl Ether로 차례로 흘려준 뒤 진공 Suction하여 상온에서 건조 후 Oven에서 건조하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 위에 열거한 촉매들은 Strongly Acidic 또는 Very Strongly Acidic한 성질을 가지는 Macroreticular Ion-Exchange Resin들로 수분이 없는 것에서 상당량 함유한 것까지 다양한데 실험 결과 수분 함유량이 미미한 촉매들은 촉매 전처리를 하지 않은 것이 전처리를 한 경우보다 더 좋은 에스테르화 활성을 보였다.

에스테르화(Esterification)반응은 산과 알콜간의 반응으로 에스터와 물을 생성한다. 본 연구에서는 메탄올과 올레익산을 사용해 올레익산 메틸에스터를 얻었다. 고체산 촉매로 공격율이 좋은 강산성 이온교환 수지를 사용하였는데 메탄올보다 비교적 큰 분자인 유리지방산이 촉매와 잘 접촉하도록 교반속도를 높게 유지해 주어야 반응이 원활히 진행되는 것을 관찰하였다.

Oleic Acid와 Palmitic Acid의 에스테르화 반응

올레익산과 팔미틱산을 식용유에 첨가하여 4%의 반응물을 만들었다. 이 반응물 50g을 기준으로 메탄올을 4.4g(몰비로 18.4배 과잉양) 넣었으며, 전처리한 Amberlyst 15 이온교환 수지 10g을 촉매로 하여 반응온도 75℃에서 교반강도 600rpm으로 60분과 90분 동안 에스테르화 반응 실험 결과 Fig.1과 같은 결과를 얻었다. 지방산으로 산가 7.0로 모사된 각 용액의 유리지방산 제거율은 비슷하게 나타난 것으로 보아, 지방산의 종류에 따른 에스테르화 반응의 차이는 거의 없는 것으로 판단된다.

Oleic Acid의 함량에 따른 FFA 제거율 비교

실험조건은 반응시간 60분으로 위와 동일하게 하였으며 올레익산의 함량을 1.5%, 4%, 10%로 변화시켜 실험을 수행하였다. 결과는 Fig. 2와 같으며 제거율은 4%일때가 가장 높았지만 전반적으로 산가 1.0미만까지 유리지방산이 제거되는 것을 알 수 있었다. 1.5%의 반응물 보다 4%의 경우가 메탄올 과잉양이 2배 이상 되지만 유리지방산 제거효율은 더 낮았으며 4%인 경우가 과잉양이 10%인 경우의 2.5배 메탄올을 사용하였으나 유리지방산 제거효율은 비슷한 것으로 나타났다.

촉매양에 따른 FFA 제거율 비교(촉매량 결정 실험)

촉매량을 2.5g, 5g, 7.5g, 10g으로 변화시켜 실험한 결과 Fig. 3과 같았으며 FFA를 60분 내에 90% 이상 제거하기 위해서는 10g이상의 촉매가 필요한 것을 알 수 있었다. 촉매량을 더 늘릴 경우 점점 교반이 어려워졌으며 반응기 내부 온도가 점점 올라가나 80℃ 이상 되지는 않았다. 온도와 촉매량을 높이려면 고정층 반응기가 필요함을 알 수 있었다.

반응시간과 메탄올 양 조사 실험

회분식 반응기에서 4% 올레익산으로 모사된 용액의 유리지방산 제거효율을 촉매량 10g에서 반응시간(메탄올양 4.4g으로 고정시킴)과 메탄올 양에 대해서 실험한 결과 반응시간은 30분 이상, 메탄올 양은 2.0g 이상 사용하여야 함을 알 수 있었다.

2단 에스테르화 실험

원료물질이 유리지방산 함량이 10%로 극히 많은 경우에 반응을 2단으로 시켜 98.3%의 유리지방산 제거율을 얻었으며 최종 반응물의 산가는 0.29로 만족할 만한 수준의 제거 효율을 보였으나 1단 에스테르화시 반응시간을 90분으로 줄 경우에는 산가가 1.0미만인 0.61까지 떨어지는 것을 관찰하였다. 따라서, 더 많은 유리지방산 함량을 가지지 않은 폐식용유의 경우에는 2단 에스테르화는 비경제적인 것으로 판단된다.

촉매의 종류에 따른 유리지방산 제거효율 조사 실험

반응조건은 4% 올레익산을 함유한 원료 100g, 촉매 20g, 메탄올 8.8g, 교반강도 600rpm으로 하였으며 온도는 75℃보다 낮게 65℃로 하여 촉매들의 에스테르화 반응특성을 비교

하였으며 결과는 Fig. 4와 같다. Amberlyst 15의 경우 전처리를 하지 않은 경우가 더 좋은 결과를 보였으며 그림에는 전처리 한 결과는 나타나지 않았다. 또한, Amberlyst 35 Dry와 Amberlyst 36 Dry의 경우는 촉매 내부에 함유된 수분양이 적으므로 전처리를 통하여 수분을 제거할 필요가 없기 때문에 전처리 하지 않았다. 촉매의 성능은 Amberlyst 35 Dry가 가장 좋은 제거 효율을 보였으며 Amberlyst 35 Dry의 물성을 Table 1.에 나타내었다.

폐식용유의 에스테르화에 의한 전처리 실험

본 연구에서 폐식용유를 모사하기 위하여 식용유와 올레익산을 혼합하여 만든 시료는 폐식용유와 달리 고체 부유물질이 없어 맑고 점도가 낮기 때문에 폐식용유에 비해 에스테르화를 통한 유리지방산 제거효율이 높게 관찰되었다. 일반 외식업체에서 수거한 폐식용유는 산가가 2.0근처였으며 모사실험을 통하여 도출한 실험 조건을 적용하여 실험한 결과 최종 산가 0.44로 전이에스테르화를 위한 원료물질의 산가 1.0이하가 달성 되었다. 하지만, 유리지방산 함량이 산가 8.3로 높은 라면공장 폐식용유를 대상으로 같은 조건으로 실험한 결과 90분의 반응시간에도 산가가 2.25로 73% 제거효율만을 보였다. 산가 8.3인 라면공장 폐식용유의 산가를 1.0이하로 낮추기 위해 추가적인 반응 조건 탐색 실험을 한 결과 반응시간 90분, 전처리 하지 않은 Amberlyst 15 15g, 메탄올양 7.5g의 조건에서 산가 0.80으로 90.4% 이상의 제거 효율을 보였다.

Table 1. Properties of Amberlyst 35 DRY.

Properties	
Physical form	Opaque beads
Ionic form as shipped	Hydrogen
Concentration of acid sties	1.9meq/ml (5.2meq/g) minimum
Moisutre content	3% maximum (H ⁺ form)
Shipping weight	40 lbs/ft ₃
Surface area	45m ² /g
Porosity	0.30ml/g
Average pore diameter	25 nm
Swelling	60 to 70% (dry to ethyl alcohol, 95%)

결론

일반 외식업체에서 배출되는 폐식용유의 산가는 1-10%의 유리지방산 함량을 가지며 산패가 극심한 것을 제외하고는 보통 5% 미만의 유리지방산 함량을 가진다. 강산성 이온교환수지를 이용하여 모사된 원료에 대해서 75°C, 촉매량 10g, 메탄올양 4.4g(유리지방산 대비 18.4배 과잉몰비), 교반속도 600rpm, 반응시간 1hr의 에스테르화 조건을 얻었으며 폐식용유에 대한 에스테르화 실험 수행 결과 모사된 원료보다 폐식용유를 산가1.0이하 수준으로 낮추기 위해서는 더 많은 촉매와 메탄올양이 필요함을 알 수 있었다. 또한, 2구 플라스크를 반응기로 이용할 경우 반응기 내부 온도가 메탄올의 증발로 인하여 80°C이상 유지되지 않는 것을 관찰하였고 고온고압조건에서 에스테르화 반응 실험의 필요성을 알 수 있었다. 향후 고온 고압 조건에서의 회분식 반응기와 고정층으로 촉매가 충전된 반응기에서 에스테르화 실험을 수행할 예정이다. 고온 고압일 경우 메탄올과 오일의 혼화성이 향상될 것으로 예상되며, 고온으로 인한 폐유지의 낮아진 점도와 반응속도의 상승으로 인하여 에스테르화 반응효율이 개선될 것으로 예상된다. 결론적으로, 본 연구를 통하여 바이오디젤의 상용적 규모의 생산에서 원활한 전이에스테르화를 위한 산가 1.0이하의 조건을 충족시킬 수 있는 에스테르화에 의한 전처리방법이 폐수발생이 없고 원료대비 FAME 수율을 높일 수 있다는 점에서 환경친화적이고 경제적인 방법임을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업(산업폐기물재활용기술개발 사업단)에 의해 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Freedman *et al*, "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", JAOCS, Vol.61, 1638-1643(1984).
2. V. Jordan *et al*, "Development of an environmentally benign process for the production of fatty acid methyl esters", Chemosphere 43, 99-105(2001).
3. 김덕근 외 2인, "바이오디젤 생산을 위한 폐식용유의 중화 전처리 연구", 2002 한국 화학공학회 춘계학술대회 논문집, 1397-1400(2002).
4. F.D. Gunstone., "Fatty Acid and Lipid Chemistry", Chapman and Hall, 1st Edn., 1-69(1996).

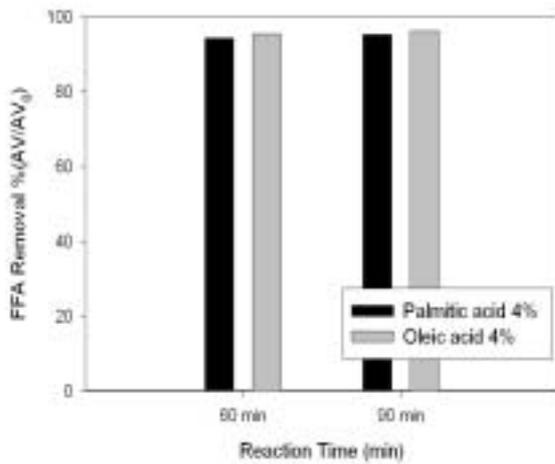


Fig. 1 FFA Removal Efficiencies for Oleic Acid and Palmitic Acid 4% Solutions

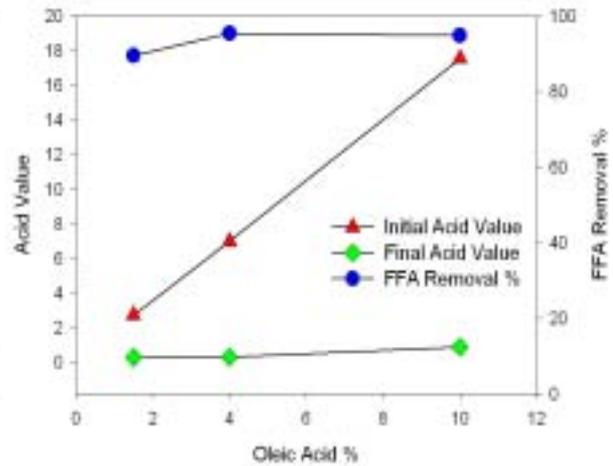


Fig. 2 Acid Value Change for Oleic Acid% and FFA Esterification Efficiency

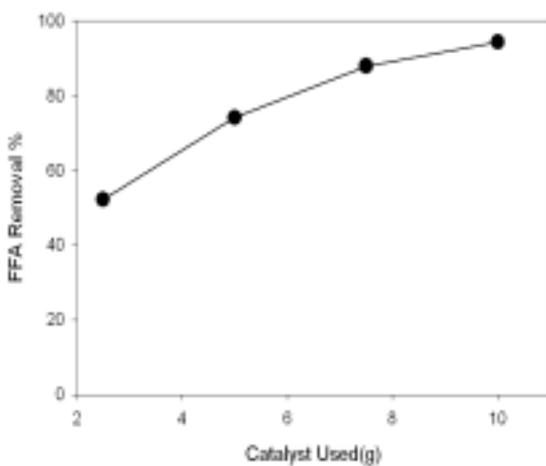


Fig. 3 FFA Removal Efficiencies for Catalyst Amount Used(g)

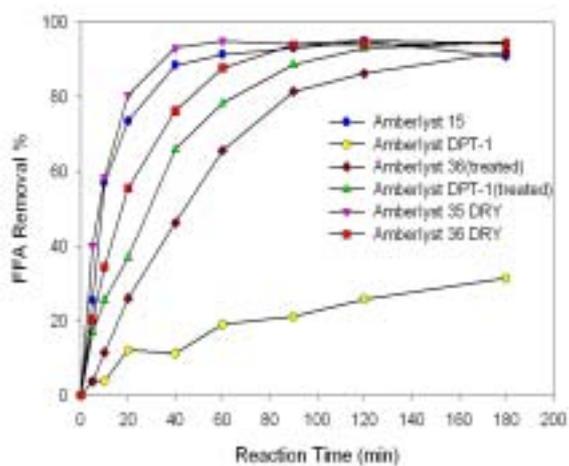


Fig. 4 Esterification Characteristics with different Catalysts