

폐식용유의 에스테르화 반응에 의한 바이오디젤유 제조

강동원*, 박영철

경상대학교 화학공학과, 현대자동차(주)*

Production of Bio-Diesel Fuel by Transesterification of Used Frying Oil

Dong-Weon Kang and Young-Cheol Bak

Department of Chemical Engineering, Gyeong Sang National University
Hundai Motor Car Co.*

서론

가솔린 자동차에 의하여 배출된 오염 물질을 제거할 수 있는 삼원촉매가 개발되어 CO, HC 및 NO_x를 90% 이상 제거할 수 있는 정화기를 가솔린 자동차에 의무적으로 부착함에 따라, 디젤 자동차에 의하여 야기된 배출물질의 오염 문제는 더욱 문제 시 되었다. 1990년에 우리나라에서 자동차에 의한 대기오염 중에서 디젤 자동차가 차지하는 비중은 배출량을 기준으로 하여 CO가 33%, HC이 37%, NO_x가 83%, SO₂가 92% 그리고 입자상물질이 90% 점유하고 있는 것으로 발표되었다(1). 특히 입자상 물질은 다해방향족 화합물 같은 발암성 물질을 포함하고 있어 시각적으로 불쾌할 뿐만 아니라 인체에 미치는 피해가 매우 심각하다.

이에 따라 재생에너지로 사용될 수 있고 환경오염이 저감되는 동·식물유를 이용한 Bio-diesel 연료의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 동·식물유는 열함량이 디젤유의 약 90%를 차지하고 있어 대체 연료로서 우수한 장점을 지니고 있지만 원유 자체의 점성이 디젤유의 10배 또는 그 이상 높아 엔진에 직접 주입시킬 경우 연료의 분무 특성이 떨어지고, 불완전한 연소, 연료 주입 노즐 코킹, 윤활유 속에 연료의 축적 등 여러가지 문제점이 대두되어 엔진 가동이 어렵게 된다. 이를 해결하기 위하여 회석법, 열분해법, 마이크로에멀션법, 에스테르화법 등 여러가지 방법이 고안되었다(2).

한편으로 동·식물유지의 가격이 고가이므로 정부에서 보조금을 제공하는 방법으로 연료비를 낮추어야 바이오디젤유와 경쟁이 되는 점이 상업화의 걸림으로 되고 있다. 본 연구에서는 국내의 식품 공장에서 다량 발생하는 폐식용유를 원료로 하여 알코올과의 에스테르 반응에 의하여 바이오 디젤유 생산에 관한 연구를 하였다.

실험 재료 및 방법

1. 시료 및 장치

본 실험에 사용된 유지 시료는 정제 식용유로서 동방유장에서 생산된 대두유를 사용한 후 산화된 폐식용유이며, 일반적 물성은 Table 1과 같다.

실험 장치로는 교반기와 온도계가 설치된 1000ml 삼구 플라스크에 heating mantle를 사용하여 가열하였다. 알코올은 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용하였고, 폐식용유 대 알코올의 몰비를 1:3, 1:5, 1:7로 변화시키면서 실험하였다. 촉매는 sodium methoxide(S.M.), NaOH, KOH을 사용하였고 촉매 첨가량은 유지의 양을 기준으로하여 0.5, 1.0, 1.5wt.%로 변화시켜 실험하였다. 반응온도 변화 실험은 30, 45, 60°C 조건에서 하였다. 폐식용유 200g과 정해진 몰비의 알코올과 촉매를 첨가하여 반응 온도로 가열하여 일정시간 동안 반응 시킨 뒤 시료를 상온으로 냉각하여, 에스테르와 글리세롤 층을 분액깔때기에서 분리하였다. 에스테르층에 있

는 과량의 알코올은 대기압에서 증류하여 제거하였다. 에스테르는 석유 에테르 (35-60℃)에 녹이고, 물을 넣은 후 pH가 약 7이 될때까지 빙초산 또는 인산을 한 방울씩 넣고, 들로 3번 씻고 무수의 황산 마그네슘을 넣어 말리고 여과한 뒤, 용매는 증류하여 제거하였다. 전환율 측정은 글리세롤 생성 양을 분석하여 계산하였고, 점도는 회전형 점도계인 일본 Rion사의 VT-03 Viscometer를 사용하고 굴절율은 일본 Syibuya사의 106 Refractometer를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 각 시약들은 동경화성 제의 특급 및 1급 시약들이다.

Table 1. The properties of used frying oil sample

acid value	0.327
saponification value	169.4
iodine value	132
density(17℃)	0.920g/cm ³
viscosity(17℃)	58cP
refractive index(17℃)	1.4775

2. 분석법

반응물 중의 글리세롤 분석은 ASTM 1615-60법을 사용하였고 다음식에 의하여 유지의 전환율이 계산되었다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{실제 생성된 글리세롤 양}}{\text{이론적인 생성 글리세롤 양}} \times 100$$

폐식용유의 산가, 비누화가, 요오드가는 KS H2101법을 사용하여 분석하였고, 비누화가는 평균 분자량과 다음 식과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\text{평균분자량} = \frac{3 \times 56100}{\text{비누화가}}$$

결과 및 고찰

1. 메탄올 혼합비에 따른 전환율 변화

에스테르 생산에 영향을 주는 가장 중요한 변수들 중 하나는 유지 대 알코올의 몰비이다. 본 실험에서는 폐식용유 대 알코올 몰비의 전환율에 대한 영향을 알아보기 위하여, 유지 대 메탄올의 비를 1:3, 1:5, 1:7로 두고, 촉매(sodium methoxide, NaOH, KOH)는 유지의 양에 기준하여 각각 0.5wt%를 넣어서 시간에 따른 전환율을 구하였다.

NaOH를 촉매로 사용한 경우, 몰비 1:3에서는 전환율이 낮았지만, 몰비 1:5와 1:7 일 경우 전환율은 80-98%범위를 나타내었고, 전체적으로 유지 대 메탄올의 혼합비가 증가하면 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 에스테르로의 전환이 가장 잘 일어난 1:7의 경우 시간에 따른 전환율은 8분 92%, 30분 96%, 60분 97%였다.

Sodium methoxide를 촉매로 사용한 경우에도 10분 경과 후 전환율 값은 몰비 1:3에서 40%, 1:5에서 85%, 1:7에서 95%를 나타내었다. KOH를 촉매로 사용한 경우는 보다 큰 차이가 나서 10분 경과 후 몰비 1:3에서는 전환율이 25%, 몰비 1:5에서는 86%, 몰비 1:7에서는 88%를 나타내었다.

2. 촉매 농도에 따른 전환율 변화

유지의 에스테르화 전환에 사용되는 촉매는 알칼리 촉매와 산성 촉매로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 촉매로서는 알칼리 촉매(sodium methoxide, NaOH, KOH)

를 사용하였고, 촉매의 양은 유지의 양에 기준하여 0.5, 1.0%, 1.5wt.%로 첨가하였고 반응온도 60℃에서 폐식용유 대 메탄올 물비는 1:5이었다. 상업화를 위하여서는 높은 반응율이 요구되지만, 높은 반응율 만을 위하여 메탄올 첨가량을 너무 과잉으로 할 경우 분리 비용이 문제가 되므로 메탄올 물비 1:5에서 촉매 농도 변화 실험을 하였다.

sodium methoxide의 실험 결과 반응시간 60분에 있어, 각 촉매 농도에 따른 전환율을 보면 0.5wt.%의 경우 94%, 1.0wt.%는 96% 그리고 1.5wt.%는 98%로 각각 나타나 촉매 농도에 대한 영향은 크지 않았다. KOH의 경우에도 60분 경과 시 0.5 wt.%촉매 첨가 시 93.9%, 1.0 wt.%첨가 시 96.5%, 1.5wt.% 첨가 시 98.8%로 나타났고, NaOH의 첨가 시에도 60분 경과 시 93% 내외의 전환율이 나타나 촉매 첨가량에 따른 영향은 크게 받지 않았다.

촉매 종류에 따른 영향을 살펴 보면 0.5wt.% 촉매 첨가 시 60분 경과 후에 sodium methoxide 촉매의 경우 94%, NaOH촉매의 경우 93%, KOH 촉매의 경우 93.9%로 나타나 촉매의 종류에 대한 영향도 크게 나타나지 않았다.

3. 반응 온도에 따른 전환율 변화

반응 온도의 영향을 살펴기 위하여 폐식용유 대 메탄올 물비는 1:5로 두고 촉매는 KOH 0.5wt.% 일때, 반응 온도 60, 45, 30℃에서 실험을 하였다. 각 온도 변화에 따른 전환율을 보면 30℃에서는 68%-72%, 45℃에서는 70%-78% 그리고 60℃에서는 86-93%로 각각 나타났다. 30℃와 45℃에서의 전환율은 뚜렷한 차이가 없었지만 반응온도 60℃와는 차이가 있었다. 그러나 sodium methoxide와 NaOH촉매를 사용한 경우 반응시간 60분의 경우 전환율은 85-95%범위의 값을 나타내어 반응온도의 영향은 크게 나타나지 않았다.

본 실험의 경우 상온에서 0.5wt.% sodium methoxide, KOH, NaOH 촉매를 사용하여 실험하였으나, 반응은 진행되지 않았고 반응온도 60℃에서 높은 전환율을 얻었다. 각 알코올의 비점을 고려하여 메탄올의 경우 60℃이상의 높은 온도의 경우에 대하여서는 실험하지 않았다.

4. 알코올 종류에 따른 전환율 변화

촉매 농도 sodium methoxide 0.5wt.%에서 알코올 종류에 따른 에스테르 전환율에 대한 영향을 알아보기 위하여, 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용하여 에스테르 전환 실험을 하였다. 반응 온도는 각 알코올의 비등점 근처로서 메탄올은 60℃, 에탄올은 75℃ 그리고 부탄올은 114℃이었고 알콜 혼합비는 1:5이었다.

반응시간 60분일 경우 메탄올의 전환율이 94%, 에탄올 40% 그리고 부탄올 5%로 각각 나타나 에스테르 생산에 있어 메탄올이 우수하다는 것을 알 수 있고, 메탄올이 다른 알코올보다 가격이 싸기 때문에 상업화공정에 적합할 것으로 예상된다.

5. 점도

유지 대 메탄올과의 물비 1:5, 반응시간 60분, 촉매의 양 0.5wt.%조건에서 여러 가지 촉매를 넣어 생성된 에스테르유의 점도를 온도 17℃, 40℃, 75℃의 경우 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Viscosities of the used frying oil esters at various temperatures

temp. \ catal.	sodium methoxide	sodium hydroxide	potassium hydroxide
17℃	7. 2cP	7. 4cP	7. 5cP
40℃	4. 3cP	4. 3cP	4. 3cP
75℃	2. 2cP	2. 2cP	2. 0cP

축매 종류에 따른 에스테르유의 점도 차이는 미소하였고 온도 40℃일때 에스테르유의 점도는 4.3cP로 NO. 2 디젤 연료의 점도치 2.4cP보다는 약간 높았지만 온도 17℃일때 에스테르유의 점도는 약 7.3cP로 폐 식용유의 원 시료 점도치 58cP에 비하여 아주 많이 낮출 수 있었다.

6. 경유와 물성 비교

Table 3에 폐식용유를 에스테르화 후 얻은 에스테르유의 물성을 나타내었다. NO.2 디젤 연료와 비교하여 볼 때 폐식용 에스테르유가 점도면에서는 다소 높아 분사 면에서는 다소 불리하지만, 세탄가도 다소 높아 연료 면에서는 유리하게 작용한다. 연료 내에 황 성분은 0.02%로 아주 낮으며 산소 성분이 많으므로 연소에 보다 이롭게 작용하여 공해 물질 배출이 감소 되나, 발열량은 디젤 연료의 86%로 나타났다.

Table 3. Fuel properties of the used frying oil and grade #2 diesel fuel.

Properties	Used frying oil ester	Diesel #2
cetane index	48.6	45 >
flash point(℃)	-	74
pour point(℃)	- 2.5	- 14
viscosity(40℃) (cP)	4.3	2.4
carbon(wt. %)	83.2	86.6
hydrogen(wt. %)	6.3	13.1
nitrogen(wt. %)	2.0	-
oxygen(wt. %)*	8.5	-
sulfur(wt. %)	0.02	0.3
C/H ratio	13.2	6.61
specific gravity(15.6℃)	0.875	0.850
95% distillate	70% at 344℃	Max at 360℃
higher heating value (kcal/kg)	9,349	10,840

* oxygen by difference

참고문헌

1. S.H.Kim, *Chemical Industry and Technology*, 10, 76(1992).
2. Y.C.Bak, J.H.Choi, S.B.Kim and D.W.Kang, *Energy R&D*, 16(3), 85(1994).
3. B.Freedman, E.H.Pryde and T.L.Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638(1984).
4. A.Isigigur, F.Karaozmanoglu and H.A.Aksoy, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45/46, 103(1994).
5. G.L.Keim, *US Patent* 2,383,601(1945).
6. A.W.Schwab, M.O.Bagby and B.Freedman, *FUEL*, 66, 1372(1987).