

## 초임계유체를 이용한 바이오디젤연료의 제조기술

이윤우\*, 송은석, 김화용

서울대학교 공과대학 화학생명공학부, 화학 공정 신기술 연구소,  
151-744 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

(접수일자 : 2005. 9. 15 / 채택일자 : 2005. 10. 19)

### Synthesis of Biodiesel Using Supercritical Fluid

Youn-Woo Lee<sup>1)</sup>, Eun-Seok Song, Hwayong Kim

School of Chemical and Biological Engineering and Institute for Chemical Processes, Seoul National University,  
San 56-1, Sillim-Dong, Gwanak-Ku, Seoul 151-744, Korea

#### 요 약

바이오디젤은 동물성 또는 식물성 유지를 알코올과 반응시켜 생성된 물질로서 경유와 유사한 특성을 가지고 있어 기존 제품에 혼합하여 연료로 사용하고 있으며 대기오염을 감소시키는 효과와 재생 가능한 바이오매스로부터 생산된다는 장점을 가지고 있다. 기존의 알칼리 또는 산성 촉매를 사용하는 공정에 비하여 초임계 상태의 메탄올을 사용하여 바이오디젤을 제조하는 공정은 반응시간이 짧고 촉매를 사용하지 않아 분리/정제 공정이 단순하여 경제적이기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 국내의 경우 연간 20만톤의 폐식용유가 발생하고 있기 때문에 이의 재활용 방안으로 국내 고유의 초임계 공정이 상업화 될 경우 막대한 에너지 회수와 이산화탄소 저감 그리고 환경 개선 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

\* **핵심어** : 바이오디젤, 메틸에스테르, 초임계유체, 트랜스에스테르화반응, 초임계 메탄올

**ABSTRACT** : Biodiesel is synthesized by transesterification of vegetable or animal oils with alcohols. Since it has similar characteristic with diesel fuel, it can be used as a fuel by mixing with diesel fuel. Moreover, it is advantageous that biodiesel can reduce air pollution emitted from fuel combustion and is produced from sustainable energy, biomass. Recently, many researchers have investigated biodiesel synthesis using supercritical methanol since it is economical due to shorter reaction time and simple separation/purification process, compared with conventional alkali- or acid-catalyzed process. By the development of biodiesel production process from waste edible oil using supercritical methanol, it can be expected to utilize potential energy resources, reduce carbon dioxide emission, and improve environmental conditions.

\* **keyword** : biodiesel, methyl ester, supercritical fluid, transesterification, supercritical methanol

† Corresponding author : ywlee@snu.ac.kr

## 1. 서 언

바이오디젤 연료란 동물성 또는 식물성 유지를 알코올과 반응시켜 생성된 물질이다. 석유에서 얻어지는 경유와 특성이 거의 같아 디젤엔진의 개조가 거의 불필요하고 기존 주유소 인프라도 그대로 활용할 수 있는 재생 가능한 연료이다[1]. 석유에서 나오는 디젤과 구별하여 일명 식물성 디젤이라고도 불린다. 바이오디젤은 Figure 1에 보인 것처럼 COOH의 지방산 구조에 H 대신 CH<sub>3</sub>가 부착된 COOCH<sub>3</sub> 형태를 하고 있으며 산소가 약 19wt% 함유되어 있다는 것으로부터 석유화학에서 생산되는 석유디젤과는 구별된다. 1895년 Rudolf Diesel박사가 처음 디젤엔진을 발명하고 1900년 파리에서 개최한 국제 엑스포 박람회에서 시범운전을 하였을 때 이미 땅콩기름으로 제조한 바이오디젤을 사용하였다[2].

바이오디젤 연료는 재생 가능한 바이오매스로부터 생산되므로 자원의 고갈 문제가 없는 에너지이다. 바이오디젤 연료의 생산부터 폐기 때까지 전체 생애를 통틀어서 볼 때 자동차 연료로 사용되어 배출된 이산화탄소는 다시 광합성 작용으로 식물에 저장되기 때문에 대기로의 이산화탄소 순 배출량은 무시할 만하다. 방향족이 포함되지 않아 독성이 거의 없고 생분해도가 높아서 환경에도 오염이 적다.

## 2. 바이오디젤의 특성

일반적으로 바이오디젤 연료의 제조에 사용되는 기름은 Figure 2와 같이 triglyceride는 glycerin의 구조위에 지방산이 결합되어 있는 화학적 구조를 가지고 있다[3]. 물론 glycerin 구조에 결합되어 있지 않은 free fatty acid도 약간 함유되어 있으며 폐식용유의 경우에는 더 많은 양이 포함되어 있다.

Table 1에는 여러 가지 다른 종류의 식물성기름의 지방산 조성을 나타내었다. 따라서 식물유지의 종류에 따라서 제조되는 바이오디젤의 특성이 좌우된다고 할 수 있다[2]. Table 2에는 지방산의 명칭 및 화학적 구조를 표시하였다. 바이오디젤의 원료인 지방산에는 이중결합이 상당한 양이 포함되어 있기 때문에 최종 바이오디젤 연료의 구조에도 이중결합이

Table 1. Fatty acid compositions of various vegetable oils

Vegetable oil	Fatty acid composition, wt. %										
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3	
Corn	0	12	2	Tr	0	0	25	0	6	Tr	
Cottonseed	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0	
Crambe	0	2	1	2	1	1	19	59	9	7	
Linseed	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55	
Peanut	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1	
Rapeseed	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8	
Safflower	0	9	2	0	0	0	12	0	78	0	
H.O. Safflower	Tr	5	2	Tr	0	0	79	0	13	0	
Sesame	0	13	4	0	0	0	53	0	30	0	
Soya bean	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6	
Sunflower	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0	

Table 2. Systematic name and structural formula of fatty acids

Fatty acid	Systematic name	Structure <sup>a</sup>	Formula
Lauric	Dodecanoic	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Myristic	Tetradecanoic	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Stearic	Octadecanoic	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Arachidic	Eicosanoic	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Behenic	Docosanoic	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleic	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienoic	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolenic	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienoic	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Erucic	<i>cis</i> -13-Docosenoic	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

<sup>a</sup> xx:y indicates xx carbons in the fatty acid chain with y double bonds.

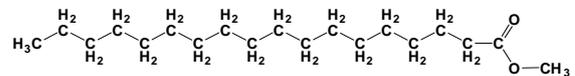


Figure 1. Structure of biodiesel.

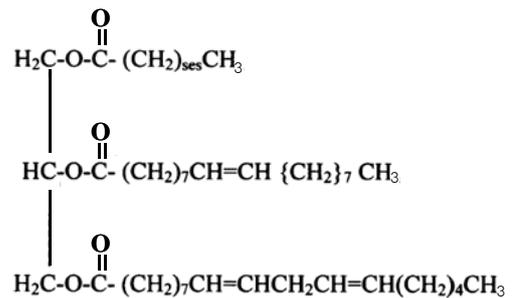


Figure 2. Structure of typical triglyceride molecule.

포함되어 있으며 이런 이유로 하여 안정성이 떨어져 산가가 증가되고 금속부식, 인젝터 막힘, 실린더 내부의 coke 퇴적이 발생할 수도 있다[2].

바이오디젤은 Figure 1에서 보인 것처럼 구조 중

에 산소가 함유되어 있기 때문에 heating value는 석유 디젤보다는 낮지만 산소 때문에 연료가 완전히 연소하는데 도움을 준다. Table 3에는 여러 가지 식물성유지로부터 제조한 바이오디젤의 특성을 나타내었다[3]. 바이오디젤의 밀도와 세탄가는 석유디젤에 비하여 거의 비슷한 값을 가지므로 디젤 사이클에 의한 압축착화연소에 유리하나 heating value는 약 43MJ/kg에서 약 33MJ/kg으로 감소하였다. 바이오디젤은 flash point가 매우 높아 안전한 연료이지만 선형적인 구조로부터 점도는 50% 증가하였으며 cloud point와 pour point가 높아 겨울철의 연료공급시스템에 문제를 일으킬 수 있다.

바이오디젤은 경유에 5~30% (BD5~BD30)를 섞어 사용하기도 하며 연소 시 공해가 거의 발생하지 않기 때문에 대기오염을 줄일 수 있는 청정 대체 에너지이다 (Figure 3). 바이오 디젤 연료의 배기가스가 오존(스모그)을 형성할 가능성은 경유보다 거의 50% 정도로 낮으며 황 성분을 0.01wt% 이하로 포함하고 있기 때문에 연소 시에 유황분을 거의 배출하지 않는다. 배기가스 성분 중의 불연 탄화수소를 93%, 일산화탄소를 46%, 부유 입자상 물질을 68% 수준으로 효과적으로 감소시키며 발암성 방향족화합물인 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons를 80%, nitrated PAH's를 90% 까지 감소시킨다. 다만 연소성능이 우수해짐에 따라 공기 중의 질소도 함께 산화가 되어 NOx의 배출량은 증가한다[4].

### 3. 바이오디젤의 제조공정

바이오디젤은 동·식물유 등을 알코올류와 트랜스 에스테르화 반응시켜 다음과 같은 경로로 얻어진다. (Figure 4)

Figure 5에 보인 것처럼 바이오디젤을 합성하는 트랜스에스테르반응은 가역 반응이다. 일반적으로 약 100kg의 TG와 10kg의 MeOH를 사용하여 100kg의 바이오디젤과 10kg의 Glycerol을 얻는다. TG (Triglyceride)는 메탄올 1몰과 반응하여 DG (Diglyceride)와 1몰의 FAME (Fatty Acid Methyl Ester)가 되고 DG는 다시 메탄올 1몰과 반응하여 MG (Monoglyceride)와 1몰의 FAME가 되며 MG는 메

Table 3. Characteristics of biodiesels produced from various vegetable oils

Vegetable oil methyl esters (biodiesel)	Kinematic viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	Cetane no.	Lower heating value (MJ/kg)	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	Flash point (°C)	Density (kg/l)
Peanut	4.9	54	33.6	5	-	176	0.883
Soya bean	4.5	45	33.5	1	-7	178	0.885
Bahassu	3.6	63	31.8	4	-	127	0.875
Palm	5.7	62	33.5	13	-	164	0.880
Sunflower	4.6	49	33.5	1	-	183	0.860
Tallow	-	-	-	12	9	96	-
Diesel	3.06	50	43.8	-	-16	76	0.855
20% biodiesel blend	3.2	51	43.2	-	-16	128	0.859

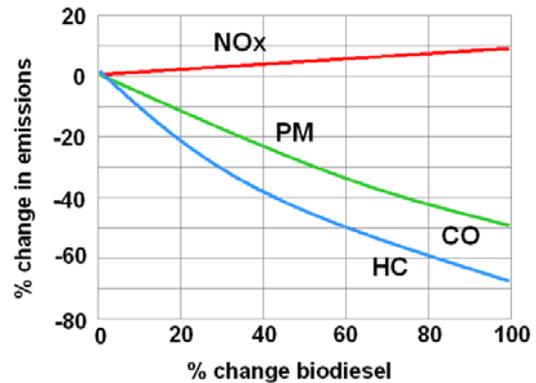


Figure 3. Exhaust gas components with biodiesel content.



Figure 4. Biodiesel production process by transesterification.

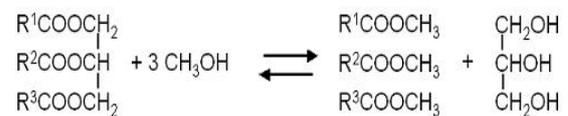


Figure 5. Transesterification of triglyceride with methanol.

탄올 1몰과 반응하여 최종적으로 1몰의 FAME와 Glycerol이 된다[5]. (Figure 6)

상업적 공정의 반응은 대략 65°C, 1.4kg/cm<sup>2</sup>의 조

건에서 수행되며 KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub> 같은 알칼리 촉매가 사용되고 있으며 Table 4에 나타난 것처럼 여러 가지 다른 촉매들이 연구되고 있다.

유지에 함유된 유리 지방산은 알칼리촉매와 반응하여 비누화 생성물과 물이 대량 배출되어 수율은 낮고 촉매가 소모되며 세척공정과 건조공정이 필요하다[6]. (Figure 7)

유지에 함유된 지방산이 5wt% 이상이 되면 바이오디젤 수율이 매우 낮아지고 분리공정이 어려워지므로 이를 전처리 공정에서 제거하여야 한다. 가장 널리 사용되는 방법으로 황산과 같은 강산촉매를 사용하여 유지에 함유된 지방산을 바이오디젤로 변환시키는 공정이 알려져 있다[6]. (Figure 8)

Figure 9에는 전형적인 알칼리촉매를 사용하는 2 단계 반응을 통한 바이오디젤의 제조공정을 나타내었다[7].

### 4. 초임계유체

초임계유체란 “임계 온도 이상 그리고 임계 압력 이상에 있는 유체”로 정의한다. (Figure 10) 임계 온도보다 높은 온도로 있는 기체는 아무리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. 이러한 기체를 고압용기에서 계속하여 압력을 가하면 액체가 되지는 않지만 밀도는 액체에 근접해진다. 일반적으로 어떤 물질을 녹일 수 있는 능력인 용해력은 용매가 갖는 밀도에 비례하기 때문에 초임계유체는 압력이 충분히 높아지면 상당한 용해력을 갖게 된다. 그러나 초임계 상태에서의 분자간의 거리는 액체처럼 가깝지 않아서 점도, 확산계수, 열전도도, 그리고 표면장력은 기체와 비슷한 값을 갖게 된다. 즉 초임계유체는 높은 용해력, 빠른 확산속도, 낮은 표면장력으로 인한 미세공간 안으로의 빠른 침투성 등을 갖게 된다. 또한 상온에서 기체 상태인 물질을 초임계유체로 선정하는 경우에는 잔존 용매의 문제를 해결할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하여 세계적으로 안전도가 요구되는 의약품, 천연물질, 천연향, 식품소재, 화장품소재의 고순도 추출에 주로 활용되고 있다[8].

Table 4. Transesterification catalysts

- Magnesium, calcium oxides
- Carbonates of basic and acidic macro-reticular organic resin
- Alkaline alumina
- Phase transfer catalysts
- Sulfuric acid, Hydrochloric acid, PTSA
- Alkoxides (Sodium alkoxides, ...)
- Hydroxides (NaOH, KOH)
- Dehydrating agents (Co-catalysts)

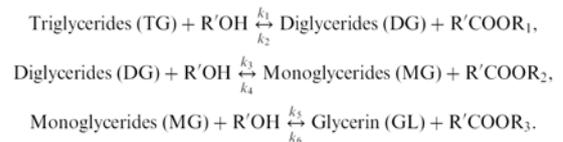


Figure 6. Transesterifications of vegetable oil with alcohol to esters and glycerol as a series reaction.

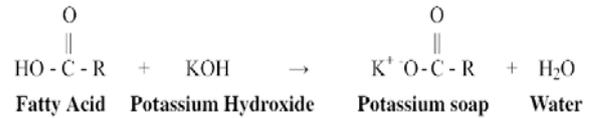


Figure 7. Saponification as a side reaction of biodiesel synthesis.

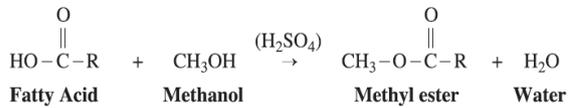


Figure 8. Transformation of fatty acid into biodiesel by preparation.

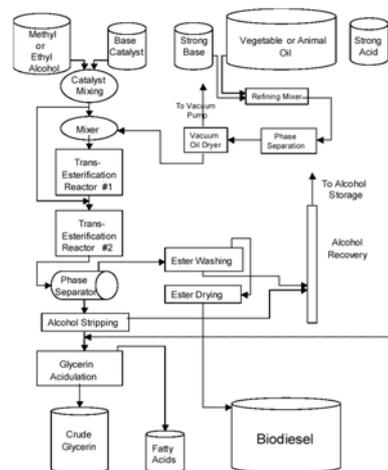


Figure 9. Alkali-catalyzed production process of biodiesel.

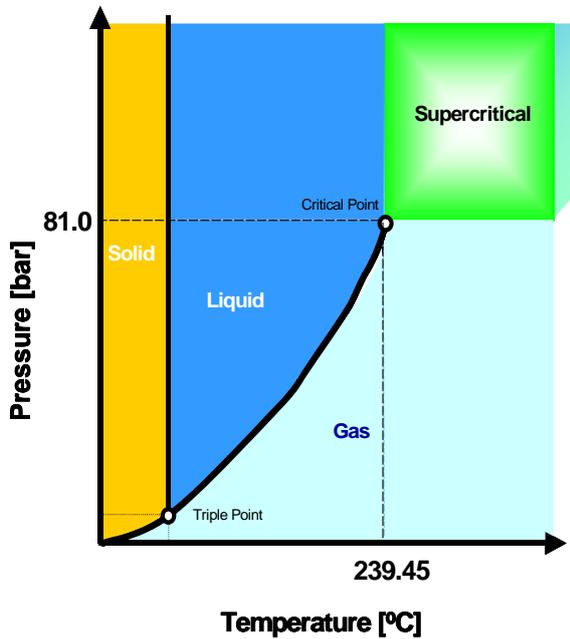


Figure 10. Temperature–pressure diagram of CH<sub>3</sub>OH.

초임계 상태의 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. 초임계 상태의 물( $T_c=374^\circ\text{C}$ ,  $P_c=221\text{bar}$ )은 水素結合이 약해지면서 유전체상수(誘電體常數, dielectric constant)가 상온 상압의 물이 갖는 80으로부터 10 이하로 떨어진다. 즉 極性溶媒에서 非極性溶媒로 변화된다. 분자간의 결합이 약해지면서 소금과 같은 無機鹽은 용해하지 못하는 반면, 벤젠과 같은 有機化合物과 산소, 수소 등과 같은 기체를 완전히 녹이고 그 자체가 산화/염기촉매로서의 기능을 가진다. 따라서 미세입자의 제조나 난분해성물질의 분해 반응, 합성반응, 라디칼 반응, 이온반응의 제어가 가능하다. 초임계 메탄올( $T_c=240^\circ\text{C}$ ,  $P_c=81\text{bar}$ )은 극성용매와 탄화수소의 용해도가 매우 커서 알킬화반응, 플라스틱 재활용 반응공정에서 이러한 초임계유체들은 촉매를 사용하지 않으면서도 생성물에 대한 수율과 선택성이 매우 높아서 에너지 절약형 공정으로 전환하는 기술이 개발되고 있는 중이다[9, 10]. (Figure 11)

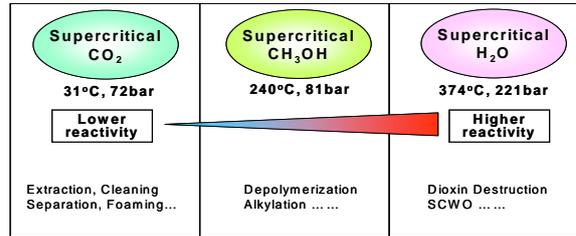


Figure 11. Characteristics and applications of supercritical fluids.

Table 5. Physical properties of liquid and supercritical state methanol

Properties	CH <sub>3</sub> OH	scCH <sub>3</sub> OH
Condition	25°C, 1bar	250°C, 200bar
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.80	0.27
Ionic product, log Kw	-0.77	N/A
Dielectric constant	32.6	7.2
Viscosity, Pa · s	5.4x10 <sup>-4</sup>	0.58x10 <sup>-4</sup>
Hydrogen bonding No.	1.93	<0.7
Solubility parameter, (MPa) <sup>1/2</sup>	7.1	4.1

특히 Table 5에 나타난 것처럼 메탄올은 초임계 상태에서는 Dielectric constant가 상온, 상압에서의 값인 32.6으로부터 급격히 낮아져서 250°C, 200bar에서는 7.2 근처의 값을 갖게 되고 이는 반응원인 유지와 유사한 값을 지니기 때문에 상온, 상압에서 혼합되지 않는 기름과 메탄올이 서로 섞이게 되어 單一狀에서 반응이 진행되는 장점을 지니고 있다 [11-14].

상업적으로 생산되고 있는 바이오디젤은 알칼리촉매공정으로 약 65°C의 근처에서 1~8시간의 반응시간을 가져야한다. 반응이 메탄올과 유지 시스템이 2상으로 존재하기 때문에 액-액의 계면에서 반응이 일어나고 산, 알칼리 촉매와는 극성 문제 때문에 반응시간이 길다. 그러나 초임계공정에서는 이러한 단점을 극복하여 반응시간이 짧아진다. 즉 액상의 메탄올이 가지고 있는 dielectric constant는 감소되어 기름과 메탄올의 상호 용해도가 증가하다가 단일상으로 된다. 유채꽃씨유의 용해도 파라미터 (solubility parameter)는 약 18 (MPa)<sup>1/2</sup>이고 메탄올은 약 26

(MPa)<sup>1/2</sup> 이지만 초임계 상태의 메탄올은 그 값이 감소하여 유채꽃씨유의 값에 근접하게 된다. 반응온도가 10°C씩 올라갈 때 마다 메탄올에 대한 TG의 용해도가 2-3wt% 증가하여 반응속도가 증가하게 된다 [11].

## 5. 초임계공정

바이오디젤의 사용량이 점차 증대되고 여러 기술이 서로 경쟁을 하면서 분리/정제 공정이 복잡하고 수율이 낮은 기존 공정을 대체할 수 있는 새로운 개념의 프로세스를 요구하고 있다. 이러한 노력의 일환으로 일본 교토대학교에서 최초로 초임계 메탄올을 이용한 바이오디젤 연구를 시작하였다. Figure 12에는 회분식반응기를 사용하여 350°C, 450bar의 조건에서 메탄올과 유채꽃씨유(Rapeseed oil)의 몰비를 42:1로 하여 transesterification 반응을 시킨 결과이다. 메탄올의 임계점 (239.5°C, 81bar) 이상인  $T_r=1.46$ ,  $P_r=5.55$ 에서 반응시간이 2분이 지나면 대부분의 유지는 반응이 완료되어 Fatty acid methyl ester가 된 것을 알 수 있다. Figure 13에는 초임계공정으로 생산한 바이오디젤과 알칼리촉매 공정으로 제조한 바이오디젤 그리고 상업적으로 판매되고 있는 바이오디젤연료를 비교, 분석하였으며 동일한 조성을 지닌 것으로 나타났다[11].

초임계공정은 비교적 짧은 반응시간에 촉매를 사용하지 않고 바이오디젤을 얻어낼 수 있다는 장점이 있으나 고온, 고압을 사용하여야 하며 반응시스템의 설비투자비가 많이 드는 단점이 있다. 반면에 촉매를 사용하지 않아 반응공정 후 분리/정제공정에서 중화공정, 비누제거공정인 세척공정, 건조공정, 폐수처리공정 등이 없는 단순한 프로세스를 구성할 수 있기 때문에 반응시스템의 설비투자를 감소할 수 있게 한다. Table 6에는 상용화된 액상촉매반응공정과 초임계공정의 특징을 비교하였다[11].

더욱이 Figure 14에 나타난 것처럼 초임계공정에서는 원료인 유지 중에 수분이 함유되어 있더라도 바이오디젤의 수율에는 전혀 영향을 미치지 않아 원료의 전처리 공정을 매우 단순화시킬 수 있다. 원료에 수분이 약 5% 정도 함유되어 있는 경우 알칼리촉

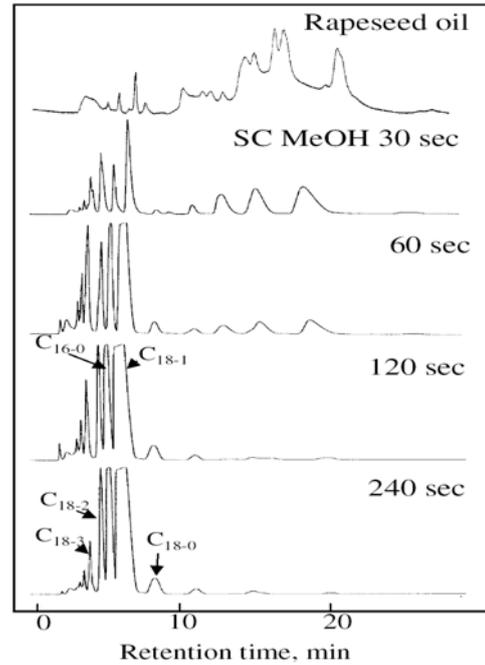


Figure 12. Transesterification results of rapeseed oil using the batch type reactor. (mole ratio between methanol:oil=42:1, T=350°C, P=450bar)

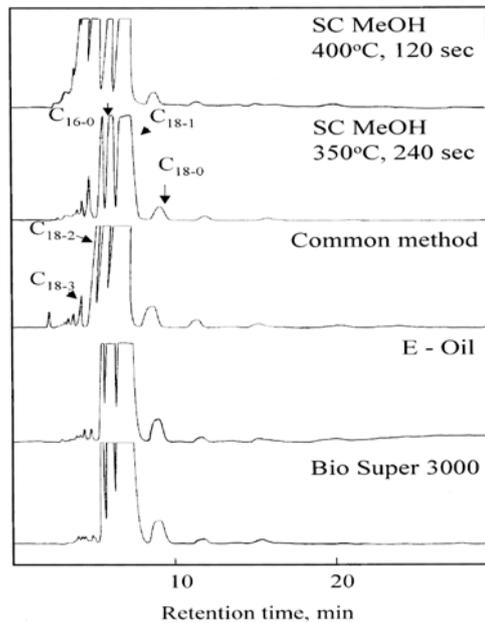


Figure 13. Analysis of various methyl esters prepared by supercritical methanol and common alkali-catalyzed process compared with those of commercial biodiesel oils.

매공정에서는 수율이 약 30% 감소하고 산촉매공정에서는 반응이 거의 진행되지 않는 것을 알 수 있다 [14].

Figure 15에서는 원료 중에 자유지방산(Free fatty acid)이 함유되어 있는 경우에 각각의 공정에서의 바이오디젤 수율을 비교하였다. 자유지방산이 약 30% 정도 함유되었을 경우 알칼리촉매공정에서는 중화반응인 비누화반응이 진행되어 촉매를 모두 소비하기 때문에 전혀 반응이 진행되지 않는 반면 비누화반응이 없는 산촉매공정에서는 자유지방산이 Esterification 반응에 의하여 바이오디젤로 전환되는 동시에 물을 생성하게 되어 반응의 진행을 방해하게 되어 약 40%의 수율이 감소하게 된다. 그러나 초임계공정에서는 원료에 포함된 자유지방산 모두를 바이오디젤로 전환시키기 때문에 부산물로 생성된 물이 반응의 진행에 방해를 주지 않으므로 수율의 저하가 일어나지 않는다[14].

이상에서 살펴본 것처럼 초임계공정은 촉매가 필요하지 않고 수분과 자유지방산의 함량이 높더라도 바이오디젤의 수율이 저하되지 않기 때문에 폐식용유를 처리하는 데에도 경제적인 공정을 설계할 수 있게 한다. Table 7에는 자유지방산과 수분의 함량에 따라서 알칼리촉매공정, 산촉매공정, 초임계공정의 바이오디젤 수율을 비교한 결과를 나타내었다. 자유지방산과 수분의 함량이 비교적 적은 유채꽃씨유를 원료로 사용하는 경우 3가지 공정 모두 97% 이상의 바이오디젤을 제조할 수 있는 반면에 자유지방산이 5% 이상이 함유된 유지인 팜유 또는 사용된 유탕기름의 경우에는 자유지방산이 알칼리촉매와 중화반응을 일으켜 비누를 생성하기 때문에 94% 정도의 수율 밖에 나오지 않게 되나 산촉매반응이나 초임계공정에서는 97% 이상의 바이오디젤의 수율을 얻게 된다. 자유지방산이 20% 이상 그리고 수분의 함량 61% 이상인 폐 팜유의 경우에는 알칼리촉매공정과 산촉매공정에서는 반응이 진행되지 않는 반면에 초임계공정에서는 약 96%의 바이오디젤의 수율을 얻게 된다. 결론적으로 초임계공정은 폐식용유 등과 같은 자원을 전처리 공정을 수행하지 않고 경제적으로 연료화할 수 있는 아주 획기적인 공정임을 알 수 있다[14].

Figure 16에는 초임계공정의 장점을 나타내었다.

Table 6. Comparison between the common method and the supercritical methanol method for biodiesel production

	Common method	SC MeOH method
Reaction time	1-8 h [3-8]	120-240 s
Reaction conditions	0.1 MPa, 30-65°C [4]	>8.09 MPa, >239.4°C
Catalyst	Acid or alkali [3,4]	None
Free fatty acids	Saponified products	Methyl esters
Yield	Normal	Higher
Removal for purification	Methanol, catalyst and saponified products	Methanol
Process	Complicated	Simple

Table 7. Yield of biodiesels with free fatty acid content and water content by alkaline-catalyzed, acid-catalyzed, and supercritical process

Vegetable oil	FFA content <sup>a</sup> (wt%)	Water content (wt%)	Yield of methyl esters, 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 <sup>b</sup>	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Waste palm oil	>20.0	>61.0	No reaction	No reaction	95.8

<sup>a</sup> In weight percentage of free fatty acids to vegetable oil.

<sup>b</sup> Obtained from households in Kyoto city.

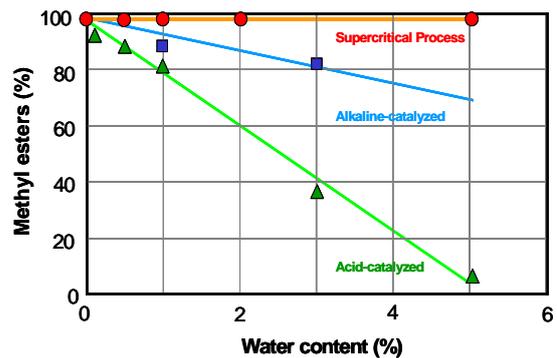


Figure 14. Effect of water content on the yields of methyl esters.

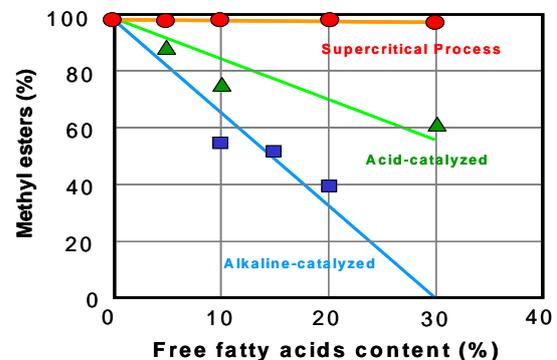


Figure 15. Effect of free fatty acids content on the yields of methyl esters.

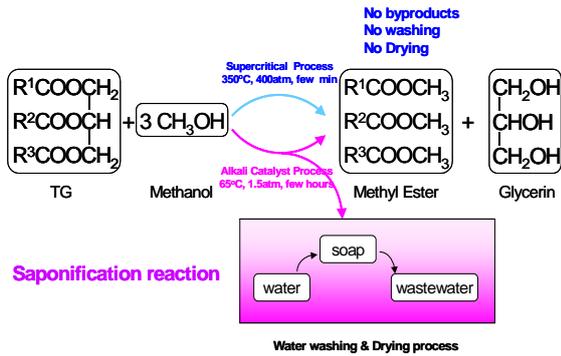


Figure 16. Comparison between biodiesel production using supercritical methanol and alkali-catalyzed process.

이 그림에서 볼 수 있듯이 초임계공정은 전처리 공정이 필요 없고, 알칼리촉매가 없어 부산물로 비누가 생성되지 않기 때문에 에멀전 형성으로 인한 바이오디젤의 손실이 없고 알칼리촉매 공정에서 반드시 거쳐야 하는 중화공정, 세척공정, 건조공정, 그리고 폐수처리공정이 없기 때문에 매우 경제적인 분리/정제공정을 설계할 수 있게 된다[9, 10].

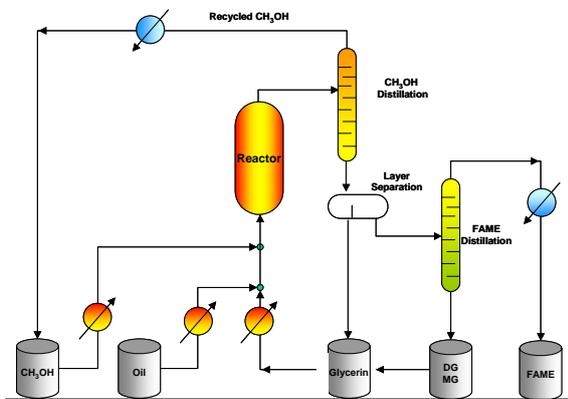


Figure 17. Biodiesel production process using supercritical methanol.

Figure 17에는 초임계 메탄올을 이용하여 바이오디젤을 생산하는 간단한 공정도를 나타내었다. 이 공정도에서 볼 수 있듯이 분리/정제공정이 매우 단순하게 설계를 할 수 있으며 특히 반응에서 수반된 열을 이용하여 증류에서 사용할 수 있기 때문에 증류공정에 필요한 에너지도 절감되는 점을 고려하면 경제적

인 분리공정이 된다[9, 10].

이상의 기술한 내용을 종합하여 최종적으로 알칼리촉매공정, Lipase촉매를 사용하는 바이오공정, 산촉매공정, 그리고 초임계공정에 의한 바이오디젤의 제조공정을 비교한 것을 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Comparison of various biodiesel manufacturing processes

Variable	Alkali catalysis	Lipase catalysis	Supercritical alcohol	Acid catalysis
Reaction temperature (°C)	60-70	30-40	239-385	55-80
Free fatty acid in raw materials	Saponified products	Methyl esters	Esters	Esters
Water in raw materials	Interference with reaction	No influence		Interference with reaction
Yield of methyl esters	Normal	Higher	Good	Normal
Recovery of glycerol	Difficult	Easy		Difficult
Purification of methyl esters	Repeated washing	None		Repeated washing
Production cost of catalyst	Cheap	Relatively expensive	Medium	Cheap

최근에는 초임계공정에서 반응온도를 500°C 이상으로 상승시켜 분해반응을 동반하게 하여 사슬길이 짧은 바이오디젤을 부산물로 얻게 하여 최종적으로는 팜유와 같은 원료로 제조되는 바이오디젤이라고 할지라도 동결기 유동점을 해결할 수 있는 독특한 공정이 연구되고 있다. Figure 18에는 반응온도에 따른 팜유로부터 제조된 바이오디젤연료의 유동점을 나타낸 것으로 반응온도가 500°C 이상에서는 유동점이 0°C 이하로 낮아져 저온 유동성이 개선되는 것을 기대할 수 있다[16].

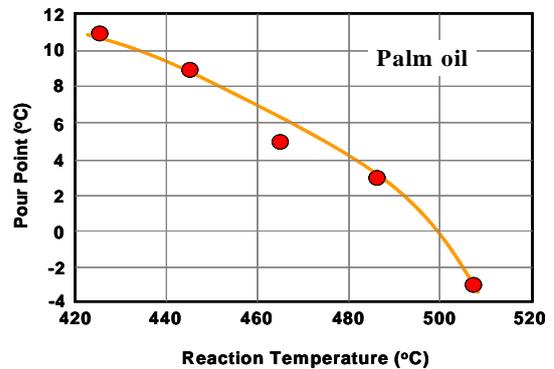


Figure 18. Pour points of biodiesel fuel as a function of reaction temperature in transesterification of palm oil using supercritical methanol.

## 6. 결 언

바이오디젤을 제조하는 초임계공정은 원료인 메탄올을 초임계 상태로 유지시키면서 또 다른 원료인 기름과 均一相에서 반응시키기 때문에 반응시간이 매우 짧으며 촉매를 사용하지 않아 분리/정제공정이 매우 단순한 경제적인 공정으로 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 본문에서 언급한 것처럼 특히 초임계 공정은 국내에서 폐기되는 약 20만 톤의 폐식용유의 재활용에 가장 적합한 공정으로 이를 적절히 이용한다면 막대한 에너지 회수효과와 이산화탄소 삭감효과 그리고 환경개선효과를 기대할 수 있다. 앞으로 바이오디젤을 생산하기 위한 국내 고유의 초임계공정이 개발되고 상업화되어 지속가능한 사회를 구축하는데 기여하기를 바란다.

## 참고문헌

- [ 1] Klass D.L. : "Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals". New York: Academic Press, p.333 (1998)
- [ 2] Ma F. and Hanna M.A. : Bioresource Technology, 70, p.1 (1999)
- [ 3] Srivastava A. and Prasad R. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, p.111 (2000)
- [ 4] EPA, "A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions", EPA document number EPA 420-P-02-001 (2001)
- [ 5] Marchetti J.M., Miguel V.U. and Errazu A.F. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, Article in Press (2006)
- [ 6] Gerpen, J.V. : Fuel Processing Technology, 86, 1097 (2005)
- [ 7] Independent Biodiesel Feasibility Group, "The Biodiesel Plant Development Handbook: Executive Summary", Agricultural Utilization Research Institute (2002)
- [ 8] 이윤우 : "초임계유체기술의 조사분석사업", 한국과학기술단체총연합회 보고서 (2005)
- [ 9] Sumitomo Chemical Co., Ltd. : EP0985654
- [10] Sumitomo Chemical Co., Ltd. : US6187939
- [11] Saka S, and Dadan K. : Fuel, 80, p.225 (2001)
- [12] Kusdiana D. and Saka S. : Fuel, 80, p.693 (2001)
- [13] Saka S., "Biodiesel fuel", In Saka, S. (Ed.), Biomass, Energy and Environment. Industrial Publishing & Consulting Inc, Japan, p.454 (2001)
- [14] Kusdiana D. and Saka S. : Bioresoure Technol. 91, p.289 (2004)
- [15] Demirbas A. : Energy Convers Manage. 43, p.2349 (2002)
- [16] <http://narc.naro.affrc.go.jp/>,