

이온교환수지를 이용한 식물유지의 전처리 및 바이오디젤 생산

홍연기*, 허윤석[†], 홍원희[‡], 오성우[‡]

충주대학교 화공생물공학과
380-702 충북 충주시 이류면 검단리 123번지

[†]한국과학기술원 생명화학공학과
380-702 대전광역시 유성구 구성동 373-1번지

[‡]쓰리엠안전개발(주)
380-160 충북 충주시 풍동 566-5번지

(2007년 5월 9일 접수; 2007년 6월 13일 채택)

Pretreatment of Vegetable Oil Using Ion-exchange Resin and Biodiesel Production

Yeon Ki Hong*, Yun Suk Huh[†], Won Hi Hong[‡], and Sung Woo Oh[‡]

Department of Chemical and Biological Engineering, Chungju National University
123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

[†]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

[‡]3m Safety Development Co., Ltd.
566-5 Pung-dong, Chungju, Chungbuk 380-160, Korea

(Received for review May 9, 2007; Revision accepted June 13, 2007)

요 약

바이오디젤은 식물성 또는 동물성 유지를 알콜과 화학적으로 반응하여 얻어진 지방산 알킬에스터로서 친환경적인 대체에너지로 주목받고 있다. 본 연구에서 폐식용유와 유채유에 대한 전처리 공정에 고체 산(acid)이온 교환수지를 도입하여 자유지방산을 제거함으로써 바이오디젤로의 전환율을 높이고자 하였다. 이온교환수지를 이용한 전처리를 통해 자유지방산의 90%이상을 제거할 수 있었으며 젖은 상태의 수지보다 건조 상태의 수지의 자유지방산 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 전이에스테르화를 통해 최대 98%의 수율로 지방산 메틸에스터를 얻을 수 있었으며 본 연구 결과는 자유지방산의 제거가 필요한 바이오디젤 원료유의 전처리에 효과적으로 적용될 수 있다.

주제어: 바이오디젤, 자유지방산, 이온교환수지, 전이에스테르화

Abstract – Biodiesel is a fatty acid alkyl ester produced by chemical reaction of a vegetable oil or animal fat and an alcohol. It is getting attention as a clean alternative energy that can replace gas oils. In this study, strong acidic ion exchange resin was introduced in the pretreatment process of the used cooking oil and rapeseed oil to enhance the conversion of the oil to the biodiesel by removing FFA (free fatty acid). More than 90% FFA was removed. Dry resins showed higher FFA removal efficiency than wet resins. Using transesterification the conversion of triglyceride into fatty acid methyl ester was raised up to 98%. These results can be applicable to the pretreatment of biodiesel feedstocks having high acidic value.

Key words: Biodiesel, Free fatty acid, Ion exchange resin, Transesterification

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hongyk@mail.cjnu.ac.kr

1. 서 론

바이오디젤은 식물성 유지나 동물성 지방을 알콜과 화학적으로 반응시켜 얻어지는 지방산알킬에스터(fatty acid alkyl ester, FFAE)를 말한다. 이와 같이 바이오매스의 화학적 변환을 통해 얻어진 에스터는 석유계 디젤유와 혼합되어 사용된다. 일반적으로 바이오디젤은 석유유래 디젤에 비해 비용이 높지만 생분해성, 무독성, 연소시 미세먼지 및 황성분의 배출이 대폭 줄어든다는 측면에서 장점을 가진다. 또한 연소시 발생한 이산화탄소를 원료 작물의 재배를 통해서 흡수할 수 있으므로 이산화탄소의 배출량을 대폭 줄일 수 있다는 점에서 지구 온난화에 대한 대응이 가능한 청정연료라고 할 수 있다[1].

바이오디젤의 원료가 되는 식물성 또는 동물성 유지는 에스테르의 고분자로 발열량이 경유의 약 90%로 충분히 높지만 점성이 높아서 일반 차량용 엔진으로의 직접 적용이 어렵다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 이를 위한 일련의 단위공정들이 필요하게 된다. 일반적인 바이오디젤 생산공정은 유지에 알콜과 촉매를 첨가한 후 진행되는 전이에스테르화 반응공정과 생성물의 분리를 위한 침강, 정제 및 증발 단계로 구성된다. 전이에스테르화 반응 후에는 부산물로서 발생하는 글리세린은 반응 후 침강조에서 비중 차이에 의해 분리된다[2].

바이오디젤 생산에 있어 핵심이 되는 공정은 전이에스테르화 반응공정이다. 반응에 대한 촉매로서는 산(acid)촉매와 염기촉매를 모두 사용할 수 있다. 그러나 대부분의 공정에서는 염기촉매를 사용하는데 그 이유는 산촉매의 느린 반응속도로 인한 경제성 문제 때문이다. 일부에서는 효소를 이용한 전이에스테르화 반응을 보고하고 있으나 상업화에 이르기에는 아직 반응시간이 너무 길다[3-5].

전이에스테르화에 영향을 미치는 중요한 변수로서 자유 지방산(free fatty acid, FFA)과 수분 함량을 들 수 있다. 염기촉매에 의한 전이에스테르화 반응에 사용되는 유지는 특정 규격을 만족해야 한다. 트리글리세라이드는 낮은 산가를 가져야 하며 모든 구성성분들은 무수물이어야 한다. 산가의 상쇄를 위해서는 더 많은 염기촉매를 사용하면 되지만, 이 경우에도 비누화반응이 수반된다. 형성된 비누는 점도를 향상시키고 젤을 형성하여 글리세린의 분리 뿐 아니라 반응 자체를 저해하게 된다[6]. 염기촉매로 반응을 수행할 경우 자유 지방산 값은 낮은 수준으로 유지되어야 한다. 유지의 산가(acidity)가 높을수록 전환효율은 낮아진다. 두 경우 모두 촉매양이 과도하거나 불충분할 경우 비누화 반응이 발생한다. 우지 메틸에스터(beef tallow methyl ester, BTME)의 경우 자유 지방산과 수분이 없는 경우에 겔보기 수율이 가장 높게 나타났으며, 0.6%의 자유 지방산만 첨가하더라도 겔보기 수율의 저하가 현저히 나타났다[7]. 또 다른 연구 사례로서 Turck[8]은 다량의 자유지방산을 포함한 트리글리세라이드의 염기촉매 전이에스테르화를 수행할 때 자유지방산이 염기촉매와 반응하여 비누를 발생시키고 결과적으로 촉매의 일부는 중성화되어 더 이상의 전이에스테르화가 진행되지 못하는 것으로 보고하였다. 따라서 높은 자유 지방산 함유량을 가진 저품질의 유지나 식물유지를 이용해서 바이오디젤을 제조할 경

우 NaOH 용액을 이용한 비누화를 통해 자유지방산을 제거하거나 산촉매를 이용한 자유지방산의 에스테르화를 이용하여 자유지방산을 바이오디젤로 전환시켜야 한다.

결국 자유지방산 함량이 높은 유지를 바이오디젤로 전환하기 위해서는 두 단계의 반응 공정이 필요하게 된다. 처음에는 산촉매 전처리를 통해 자유지방산을 지방산 메틸에스터로 전환할 수 있고 두 번째 단계로서 염기촉매를 사용한 전이에스테르화 반응을 통해 반응을 완결할 수 있다. 본 연구에서는 전처리를 위해 균질계 촉매로서 NaOH, 비균질계 촉매로서 이온교환수지를 적용하여 자유지방산의 전환율을 살펴보았다. 전처리된 유지는 염기촉매를 이용해 전이에스테르화 한 후 침강 및 수세 공정을 거쳐 최종적인 바이오디젤을 형성하게 되는데 이에 대한 전처리 과정의 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 사용한 유채유 및 폐식용유는 쓰리엠안전개발(주)에서 공급받았다. 강산성 이온교환수지의 경우 Amberlyst-15, 35 (Rohm & Haas, Philadelphia, USA), Dowex 50 WX 8-40, 200 (Supelco, Bellefonte, USA), Diaion SPC-320H (이릉화학, 한국)을 사용하였다. 사용된 이온교환수지의 작용기는 모두 황산이며 Dowex 50 WX 8-200을 제외한 모든 수지는 gel형태이다. 기타 실험에 사용한 시약들은 시약급을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

자유지방산 제거를 위한 중화 전처리 실험을 위해 먼저 각 유지를 100g씩 정량하여 반응기에 넣은 후 반응기 온도를 75 °C로 유지시키면서 교반하였다. 설정된 온도에 도달하면 교반을 멈추고 40% NaOH 수용액 (30% 과잉)을 첨가한 후 600 rpm으로 교반을 시작한다. 5분간 반응시킨 후 교반을 멈추고 원심분리하여 생성된 염을 분리한 후 수세하여 미량의 염을 제거하여 유리지방산이 제거된 유지의 양의 측정하였다. 원심분리 후 유지 중에 남아있는 미량의 염 제거를 위한 수세용 물은 50 °C의 온수를 사용하였다.

이온교환수지에 의한 자유지방산의 제거과정은 다음과 같다. 원료 유지 100 g을 이온교환수지와 함께 첨가한 후 교반함과 동시에 반응기 내부 온도를 상승시킨다. 내부 온도가 안정되면 준비된 메탄올을 주입하며 이때 유지와 메탄올의 몰비는 1 : 6이며 교반속도는 600 rpm이다. 반응 시간에 따라 일정한 간격으로 시료를 채취하며, 채취된 시료는 원심분리, 수세, 진공 증발기를 거치면서 생성된 바이오디젤 내에 남아있는 각종 불순물과 수분이 제거된다.

2.3. 분석 방법

자유지방산의 함량은 산가를 측정하여 계산할 수 있다. 산가(acid value)는 0.1 노르말로 알코올에 용해된 수산화칼륨 표준용액을 이용한 적정을 통해 아래 식을 이용하여 계산된다.

$$\text{Acid value} = \frac{56.11 \times A \times F \times 0.1}{M} \quad (1)$$

여기에서 A는 적정에 사용된 수산화칼륨 표준용액의 양(ml)이고, F는 수산화칼륨 표준용액의 농도계수, 그리고 M은 시료의 무게(g)이다. 산가를 통한 자유지방산의 함량은 문헌에 보고된 각 유지의 종류별 지방산 조성에 따른 계산식의 계수값을 이용하여 계산된다[9].

메틸에스터 즉, 바이오디젤의 함량은 기체 크로마토그래피(Donam Instrument)에 HP-FFAP(Crosslinked FFAP, 20m×0.2mm×0.3μm)컬럼을 장착하여 불꽃이온화 검출기(FID)를 이용하여 분석된다.

3. 결 과

3.1. 자유지방산 제거를 위한 전처리 공정

Table 1에서는 NaOH에 의한 중화전처리 결과를 보여주고 있다. 전처리 이전의 폐식용유 산가는 2.69이며 유체유의 산가는 3.03이었다. 중화반응에 사용되는 NaOH는 비교적 진한 수용액을 사용하여 강한 교반을 짧은 시간에 끝내야 한다. 이는 NaOH수용액을 첨가하면 중화반응 뿐 아니라 염이 생성되면서 트리글리세라이드의 가수분해를 촉진시키기 때문이다. 중화를 통한 자유지방산의 제거효율은 약 70% 내외였다. 그러나 자유지방산 중화에 의한 전처리는 염기용액이 과량으로 필요할 뿐 아니라 생성된 염을 원심분리 또는 침강분리를 통해 분리해야 하는 불편함이 따른다. 또한 중화 반응 중에도 유지의 가수분해가 일어나 자유 지방산이 발생할 가능성이 클 수 있다.

Figure 1과 2에서는 폐식용유에 대한 강산성 이온교환수지를 이용한 전처리 결과가 제시되어 있다. 건조형태의 Amberlyst-15를 전처리 촉매로 사용했을 때 약 79%의 높은 자유지방산 제거효율을 보임을 알 수 있다. 자유지방산 제거속도는 10분대에 65%정도에 도달할 정도로 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 그러나 젖은 상태의 Amberlyst-15의 경우 최대 제거효율이 59%에 그쳤다. 이는 수지에 포함된 수분이 반응을 저해하는 것으로 볼 수 있다. 또한 초기 반응속도의 경우에도 건조 상태와 비교할 때, 제거 속도가 느림을 확인할 수 있다. 이는 촉매 자체의 수분이 유지와 자유지방산이 촉매와의 접촉을 어렵게 하기 때문에 즉, 반응물과 촉매와의 접촉이 원활하지 않은 것으로 해석할 수 있다. 그러나 Amberlyst-15의 자유지방산 제거효율은 균일계 촉매인 NaOH를 이용한 중화전처리에서의 자유지방산 제거효율과 비교할 때 NaOH보다 높은 자유지방산 제거효율을

Table 1. Neutralization reaction of cooking soybean oil by 40% NaOH aqueous solution

Vegetable oil (100g)	Acid value after pretreatment	Removing efficiency of FFA (%)
Cooking soybean oil	0.84	68.77
Rapeseed oil	0.88	70.95

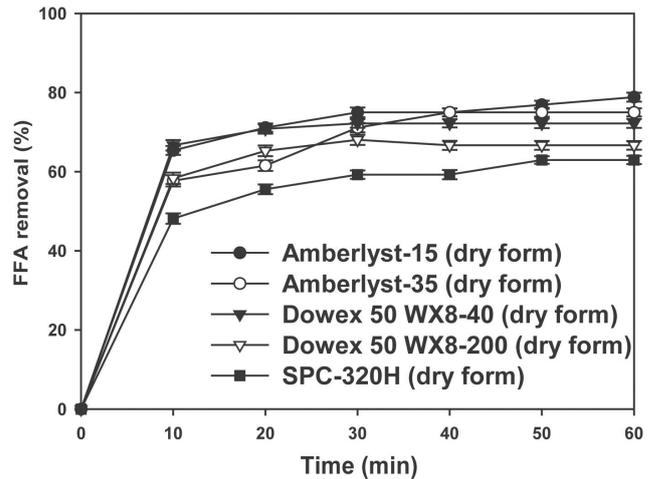


Figure 1. Removal of free fatty acid from cooking soybean oil using strong acidic ion exchange resins (dry form).

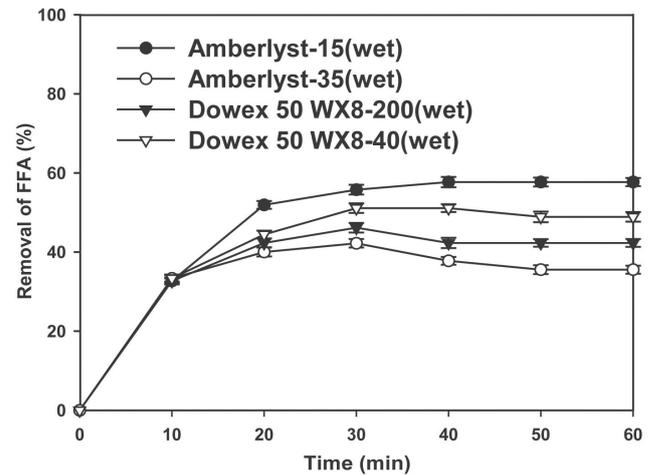


Figure 2. Removal of free fatty acid from cooking soybean oil using wet form of strong acidic ion exchange resins (wet form).

보임으로써 불균일계 촉매가 자유지방산 제거를 위한 전처리공정에 더 적합한 것을 알 수 있다. 그러나 젖은 상태의 경우에는 NaOH보다 낮은 제거효율을 나타냄을 알 수 있다.

Amberlyst-35는 Amberlyst-15와 마찬가지로 다공성 수지이며 차이점은 수분의 함유율과 기공의 크기이다. 건조 상태의 Amberlyst-35는 75%의 우수한 자유지방산 제거효율을 나타내었지만 젖은 상태는 42%밖에 되지 않았다. 이는 Amberlyst-15와 마찬가지로 촉매의 수분함수율이 전처리 과정에서 중요한 변수가 됨을 보여준다.

Dowex 50 WX 8-40, Dowex 50 WX 8-200은 겔형태의 강산성 수지이며 수분의 함량은 앞선 이온교환수지에 비해 더 높다. 그러나 이들 이온교환수지는 높은 수분함량에 따른 자유지방산 제거효율 저하뿐만 아니라 조업 중에 수지의 일부가 부서지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 장기적인 조업을 필요로

하는 산업적 용도로는 적합하지 않음을 알 수 있다.

Diaion SPC-320H의 경우에는 가장 낮은 효율을 나타냄에도 불구하고 제거효율이 63%에 이르는 것으로 나타났다. Diaion SPC-320H는 다른 이온교환수지와 비교했을 때 약 1/10의 가격을 가지기 때문에 경제적인 장점이 있다. 따라서 초기 유지의 산가가 비교적 낮은 경우에 대해서는 Diaion SPC-320H를 이용할 만한 가치가 충분히 있다고 할 수 있다.

젖은 상태 수지의 경우에는 전체적으로 균일하게 촉매인 NaOH에 비해 낮은 제거효율을 나타냄을 알 수 있다. 젖은 상태 중에서 가장 제거효율이 좋은 것은 Amberlyst-15로서 약 59%이다. 결론적으로 자유지방산 제거를 위한 공정에서 균일하게 촉매를 이온교환수지로 대체하기 위해서는 촉매의 전처리를 통해 건조 상태로 전환해야 함을 알 수 있다.

수분이 전체 반응에 미치는 영향은 일차적으로는 전술한 바와 같이 고체 강산성촉매 자체가 갖고 있는 수분이며 부차적으로는 유지 원료가 갖고 있는 수분으로 나누어 볼 수 있다. 원료 자체의 수분은 반응 자체가 가역반응이므로 평형에 큰 영향을 미칠 수 있다.

Table 2는 유채유에 대해서 전처리 전과 전처리 후의 산가를 비교한 것이다. 폐식용유에서의 결과와 마찬가지로 가장 효과적인 자유 지방산 제거효율을 나타내는 촉매는 건조형태의 Amberlyst-15 수지이며 자유 지방산 제거 후의 산가는 0.67이었다.

3.2. 전이에스테르화 반응

Figure 3-5에서는 고체 강산성촉매로 전처리된 폐유지 샘플을 이용한 전이에스테르화 실험결과를 보여주고 있다. 실험결과 자유지방산도가 낮은 샘플에서 다소 높은 메틸에스터 전환율을 보였다. 즉, Figure 3에서 건조형태의 Amberlyst-15로 전처리된 샘플의 경우 최대 지방산 메틸에스터의 전환율이 약 96%에 달하는 반면, 젖은 형태의 Amberlyst-15로 전처리된 샘플의 경우에는 그 보다 다소 낮은 전환율을 보이고 있으며 Figure 4에서 제시된 Amberlyst-35의 경우에는 그 차이가 더 커짐을 알 수 있다. 이는 전처리된 샘플에 자유 지방산이 높을수록 전이에스테르화반응에서 염을 형성하는 양이 커지며 그 결과 전체 반응이 저해되기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 수지자체가 갖고 있는 수분 측면에서도 젖은 형태의 수지로 전처리된 샘플의 경우 건조 형태의 수지로 전처리된 샘플에 비해 높은 수분 함량을

Table 2. Acid value of rapeseed oil at each pretreatment processes

	After pretreatment		After transesterification		After washing step	
	Dry form	Wet form	Dry form	Wet form	Dry form	Wet form
Without pretreatment	3.03		0.21		0.21	
Amberlyst-15	0.67	1.91	0.16	0.17	0.16	0.18
SPC-320H	1.51	2.19	0.17	0.19	0.17	0.20
Pretreatment by NaOH	0.88		0.19		0.20	

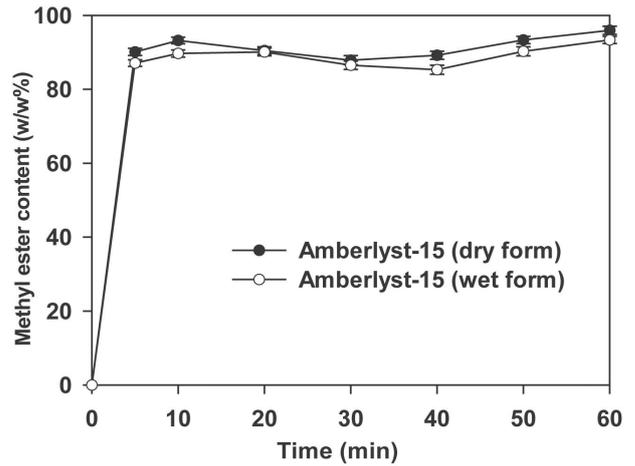


Figure 3. Transesterification of cooking soybean oil pretreated by reaction using Amberlyst-15.

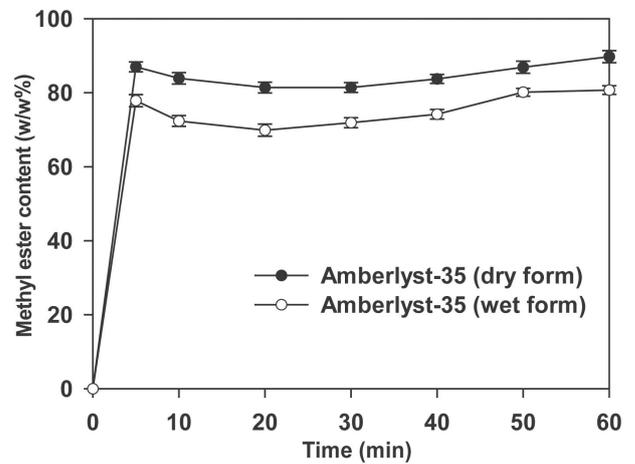


Figure 4. Transesterification of cooking soybean oil pretreated by reaction using Amberlyst-35.

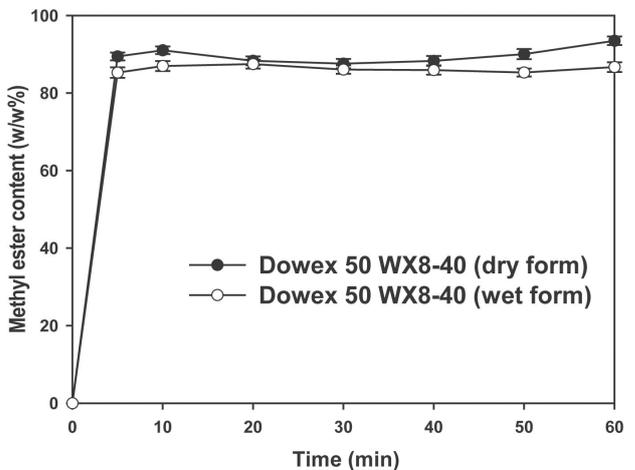


Figure 5. Transesterification of cooking soybean oil pretreated by reaction using Dowex 50 WX8-40.

갖고 있기 때문에 더 낮은 전환율을 보인다고 할 수 있다. 따라서 전처리리를 통해 자유지방산의 함량을 낮추고 사용되는 이온교환수지를 전처리하여 수지내의 수분을 제거하게 되면 바이오디젤의 전환율을 높일 수 있는 것을 확인할 수 있다. 촉매의 전처리리는 수분을 잘 용해하는 에탄올의 농도를 순차적으로 높여 촉매에 흘러 줌으로써 수분을 용출시키는 과정을 말한다.

Dowex 50 WX 8-40로 전처리된 샘플의 경우에도 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있었으며 건조 형태의 경우 최대 93.5%의 전환율을 보여주고 있다(Figure 5).

Table 3에서는 이온교환수지에 의해 전처리된 폐식용유와 유채유를 전이에스테르화 한 후에 얻은 샘플 50g에 대한 지방산 메틸에스터의 조성을 보여주고 있다. 일반적으로 알려진대로 유채유의 경우 폐식용유와는 달리 올레산 메틸에스터의 함량이 가장 높음을 알 수 있었고, 불포화지방산인 리놀레닉산 메틸에스터의 함량이 높게 나타났다. 올레인산을 제외한 이중결합이 2개 이상 포함된 지방산 메틸에스터의 경우 산화안정도는 낮지만 저온유동성이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 포화지방산 또는 긴사슬 지방산 메틸에스터의 경우에는 반대로 산화안정도는 좋지만 저온유동성에 문제가 있어 내연기관에서의 연소시 노출의 막힘을 유발할 수도 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 강산성 이온교환수지를 이용하여 식물유지 내의 자유지방산 제거를 위한 전처리리를 실시하고 이를 전이에스테르화 하여 바이오디젤을 제조하였다. 강산성 이온교환수지를 이

용한 전처리리를 통해 유지에 포함된 자유지방산을 효과적으로 제거할 수 있었으며 이후 전이에스테르화를 통해 90% 이상의 높은 지방산 메틸에스터를 얻을 수 있었다. 또한 이온교환수지는 젖은 상태 보다는 건조 상태가 자유지방산을 더 효과적으로 제거할 수 있었으며, 이후의 전이에스테르화 반응의 전환율에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 강산성 이온교환수지를 이용한 자유지방산 제거공정은 실제 공정에도 적용 가능할 것으로 판단되며 전이에스테르화 반응공정에 대해서도 기존 균일계 염기촉매를 대체할 수 있는 고체상 촉매의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터(RIC-N)의 지원과 2005년도 충주대학교 교내학술연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wassell, Jr., C. S., and Ditter, T. P., "Are Subsidies for Biodiesel Economically Efficient?", *Energ. Policy*, **34**, 3993-4001 (2006).
2. Ma, F., and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: A Review", *Bioresource Technol.*, **70**, 1-15 (1999).
3. Wang, L., Du, W., Liu D., Li, L., and Dai, N., "Lipase-Catalyzed Biodiesel Production from Soybean Oil Deodorizer Distillate with Adsorbent Present in tert-Butanol System", *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **43**, 29-32 (2006).
4. Li, L., Du, W., Liu, D., Wang, L., and Li, Z., "Lipase-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oils for Biodiesel Production with a Novel Organic Solvent as the Reaction Medium", *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **43**, 58-62 (2006).
5. Nie, K., Xie, F., Wang, F., and Tan, T., "Lipase-Catalyzed Methanolysis to Produce Biodiesel: Optimization of the Biodiesel Production", *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **43**, 142-147 (2006).
6. Meher, L. C., Sagar, D. V., and Naik, S. N., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-A Review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **10**, 248-268 (2006).
7. Ma, F., Clements, L. D., and Hanna, M. A., "The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow", *Trans. ASAE*, **41**, 1261-1264 (1998).
8. Turck, R., "Method for Producing Fatty Acid Esters of Monovalent Alkyl Alcohols and Use Thereof". US Patent No. 0156305 (2002).
9. Padley, F. B. *The Lipid Handbook*, 2nd ed., Chapman and Hall, London. 1994.

Table 3. Composition of fatty acid methyl ester after transesterification.

(a) Cooking soybean oil pretreated by Amberlyst-15 (dry form)

Time (min)	Palmitic ME	Stearic ME	Oleic ME	Linoleic ME	Linolenic ME	Yield (g)
5	9.01	2.50	17.20	14.60	1.75	45.06
10	9.20	2.63	18.00	14.90	1.88	46.61
20	9.00	2.61	17.50	14.30	1.83	45.24
30	8.70	2.52	17.10	13.90	1.72	43.94
40	8.80	2.51	17.30	14.20	1.79	44.60
50	9.10	2.62	18.20	14.90	1.86	46.68
60	9.30	2.68	18.80	15.30	1.90	47.98

(b) Rapeseed oil pretreated by Amberlyst-15 (dry form)

Time (min)	Palmitic ME	Stearic ME	Oleic ME	Linoleic ME	Linole nic ME	Erucic ME	Yield (g)
5	2.65	1.57	15.70	11.40	6.40	7.50	45.22
10	2.69	1.61	16.03	11.70	6.50	7.70	46.23
20	2.70	1.63	16.50	11.90	6.70	7.90	47.33
30	2.50	1.61	16.30	11.68	6.30	7.80	46.19
40	2.49	1.62	16.10	11.57	6.35	7.70	45.83
50	2.49	1.61	16.17	11.50	6.20	7.72	45.69
60	2.49	1.61	16.20	11.60	6.22	7.71	45.81