

# 수산화 칼륨촉매를 이용한 유채유로부터 바이오 디젤 전환

현 영 진\* · 이 호 원\*

## Conversion of Rapeseed Oil in to Biodiesel through KOH as Catalyst

Young-Jin Hyun\* and Ho-Won Lee\*

### ABSTRACT

The experiments on the conversion of rapeseed oil to fatty acid methyl ester through potassium hydroxide as a catalyst with the variations of operating variables were carried out. As such variables as reaction time, catalyst wt%, reactants mol ratios, reaction temperature and emulsifier vol% were increased, the conversions of rapeseed oil were increased.

However, the optimum ranges of operating variables were suggested as follows : the reaction time from 20 min to 30 min, the catalyst wt % from 0.6 % to 0.8 %, the mol ratios of oil to MeOH from 1/6 to 1/8 and the reaction temperatures from 45 °C to 55 °C.

**Key Words** : Conversion, rapeseed oil, fatty acid methyl ester, potassium hydroxide optimum range, operating variables

### 1. 서론

지구온난화는 21세기 최대의 과제이다. 이로 말미암아 생태종의 고갈은 물론 지구촌 곳곳에서 수·한해가 속출하고 있다. 이의 구체적인 실천방안이 교토의정서에서 구체화 되었다.

그러나 선진국과 개발도상국들 간에 이해관계로 효용성이 미미하다. 그럼에도 선진국들은 지구온난화에 대비하여 풍력, 태양광 열, 파력, 조력, 바이오, 수소 에너지를 개발하여 일부는 실용화 단계에 이르렀다.

오스트리아, 터어키 등은 식물로부터 청정연료인

바이오디젤(Biodiesel)을 개발하여 이미 실용화 단계에 들어섰다.<sup>1)</sup> 콩, 쌀, 해바라기, 야자수, 목화, 옥수수, 올리브, 유채 등에 함유된 지방산이 바이오디젤의 주원료이다.

불포화 지방산이 함유된 글리세리드는 염기·산 촉매하에 알코올의 메톡시드 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)에 반응하여 지방산 메틸에스테르(Fatty acid methyl ester)와 글리세롤로 전환된다.<sup>2)</sup>

이 지방산 메틸에스테르가 상품명으로 그린에스테르(Green ester)라는 바이오디젤이다. 바이오디젤은 글리세린 보다 점도가 낮으면서 우수한 연소성을 보인다. 아울러 광합성으로 이산화탄소를 흡수하여 액체연료라서 이산화탄소의 진 방출량은 제로이다. 황 질소산화물과 방향족 탄화수소가 함유되지 않아 매우 청정한 연료이다.<sup>3)</sup>

\* 제주대학교 청정화학공학과, 첨단기술연구소  
Dept. of Chemical Engineering & Clean Technology, Research  
Institute of Advanced Technology, Cheju National University

발화점이 200°C라서 운송과 저장시 안전한 연료이며, 토양에 유출시도 생분해가 쉽게 일어나 지하수 보호에도 크게 기여한다. 이의 성능특성을 보면, 식물유에 수분과 유리 지방산이 바이오디젤의 성능을 좌우한다.

수분과 유리 지방산 함량이 높으면, 이들이 염기촉매(수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 메톡시드 아미드)의 알코올 접근을 막아 메톡시드 이온 생성을 억제한다. 따라서 바이오 디젤과 겔상의 금속비누가 생성되어 이의 성능이 크게 저하된다.<sup>4) 5)</sup>

그러나 금속염의 생성을 억제하는 데는 산촉매(황산, 슬포민산, 염산)가 더 적절하다고 알려져 있다. 그래서 염기촉매 사용시 유리 지방산 함량이 0.5% 이하이고, 산가가 1보다 작아야 촉매활성이 유지되어 바이오디젤 성능이 향상된다. 바이오디젤을 생산하는 반응은 식물유와 알코올의 접촉표면적에 좌우된다. 이를 증가시키는 유화제인 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르는 수분과 유리 지방산을 차폐시킴으로서 촉매와 알코올의 접촉을 증가시켜 촉매가 활성화 된다.<sup>6),7)</sup>

또한 지방산 메틸에스테르와 글리세롤의 경계면에서 이들을 상분리 시키기도 한다. 작물별 식물유 함량을 보면, 대두 22%, 해바라기 25%, 평지 50%, 유채 47%, 팥 57%이다. 유채가 올레인 산을 많이 함유한 작물이다.<sup>8) 9)</sup>

이 함량에 따라 바이오디젤 1 l를 생산하는 데 소요되는 작물의 양이 결정된다. 소요량은 콩 8.7 kg, 카놀라 3.7 kg, 해바라기 3.0 kg, 유채 2.4 kg 순이다. 따라서 유채가 원료비의 절감을 가져와 바이오디젤의 경제성을 높이는 적절한 작물로 알려졌다.

전국에서 유채의 생육조건으로 적절한 지역이 제주도다. 이 곳의 유채재배 면적은 1977년도 14,512 ha에서 농산물 개방으로 2000년 1700 ha로 감소하였다. 현재 유채는 관광객의 관광용으로만 활용되는 실정이다. 농산물 개방으로 가격경쟁력이 다소 열악하다 하더라도, 지구온난화와 청정국제도시에 대비한다면 이를 청정연료로 개발해야 하는 당위성이 있다.

경지면적 1ha 년당 유채 59kg이 생산될 때 2000년 유채생산량은 42,500 톤이다. 이로부터 생산되는 연간 바이오디젤량은 35,416 l이다. 아울러 정부도 2005년 까지 기후변화 협약의 이행차원에서 에너지 소비량의

5%를 청정/대체에너지로 대체하는 방침이다.

이런 국내·외 사정을 고려한다면, 본 도는 풍력에너지 뿐만 아니라 1차산업 작물인 유채로부터 바이오디젤을 개발하는 자연적 여건을 갖추고 있다.

본 연구에서는 에너지과용에 따른 지역환경의 청정성을 보전하기 위해 지역 고유작물인 유채로부터 바이오디젤을 생산하는 과제를 수행하게 되었다.

여러 조업변수에 따른 바이오디젤 생산의 최적 조업조건을 제시하고, 이로부터 연속식 생산 설비를 설계하여 청정에너지를 지역에 저렴하게 공급하는 데 연구목적을 두었다.

## II. 실험방법

### II-1 에스테르 반응

바이오 디젤의 성능을 평가하기 위해 유채유의 조성을 추정해야 한다. 그래서 캐나다산 유채유 1ml를 채취하여 조성추정 회분실험을 수행하였다.

최적조업범위를 결정하기 위해 메탄올 물/유채 물을 (4·6·8·10)/1로, 수산화 칼륨 촉매농도를 0.4·0.6·0.8·1.0 wt(%)로, 반응온도를 45·55·65 °C, 조업시간을 10·20·30·40분으로 변화시키면서 유채유 5 ml를 10 ml 바이알에 채취하여 진동 배양기에서 회분실험을 수행하였다.

유채유에 함유된 수분과 유리지방산을 제거하기 위해 유채유를 40 mmHg로 진공처리 하였다. 99.995% 순도를 갖는 메탄올과 85% 순도를 갖는 수산화 칼륨을 사용하였다. 무수 초산을 사용하여 반응을 조업시간에 따라 중단시켰다.

### II-2 추출방법

조업시간별로 무수초산을 반응계에 첨가시켜 반응을 중지시킨 후 미반응 메탄올을 증발기로 증발시켰다. 미반응 메탄올이 휘발된 생성물에 클로로포름 10 ml를 가하여 3배 희석시킨 후 0.5 ml를 취하고, 클로로포름을 다시 증발기로 증발시켰다. 클로로포름이 휘발된 생성물에 노말-헥산 5 ml를 가하여 원심분리시키면

글리세롤이 제거된다. 원심분리된 상등액 1 ml를 취해 노말-헥산을 증발시킨 후 무수 메탄올 5 ml를 가했다. 무수메탄올이 첨가된 생성물을 0 °C이하에서 저온 원심분리시켜 모노-, 디-에스테르를 제거하였다.

이의 상등액 1 ml를 채취하여 HPLC(오름테크 Vintage 2000)로 지방산 에스테르의 성분과 양을 분석하였다.

### II-3 검량선 작성

10 mM 리놀레산메틸에스테르(MeLn)와 리놀산메틸에스테르(MeL), 1 mM 올레산메틸에스테르(MeO) Stock Solution으로 부터 피크면적과 농도관계식을 구하였다.

$$[ \text{MeLn} ] = 1.043 \times 10^{-4} \text{ Area} + 0.02989 \quad (1)$$

$$[ \text{MeL} ] = 2.195 \times 10^{-4} \text{ Area} + 0.01375 \quad (2)$$

$$[ \text{MeO} ] = 1.615 \times 10^{-3} \text{ Area} + 0.01375 \quad (3)$$

## III. 실험결과 및 고찰

### III-1 KOH촉매 농도변화에 따른 유채유의 총괄전화율

Fig. 1은 유채유 몰/ 메탄올 몰의비율 1/6. 반응온도를 45°C. 반응시간 20분으로 고정시키고 KOH촉매 농도변화에 따른 총괄전화율을 나타내었다. KOH촉매 농도가 커질수록 메탄올로부터 메톡시 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)이 많이 생성되어 총괄전화율이 증가하였다.

KOH촉매 농도가 0.8 Wt(%) 이상이면 메톡시 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)과 더불어 금속비누와 같은 염이 나타나면서 총괄전화율이 감소하였다.

### III-2 반응시간변화에 따른 유채유의 총괄전화율

Fig. 2 유채유 몰/메탄올 몰의비율 1/6. 반응온도를 45°C. KOH촉매 농도를 0.8 Wt(%)로 고정시키고, 반응시간과 유화제 변화에 따른 총괄전화율을 나타내었다.

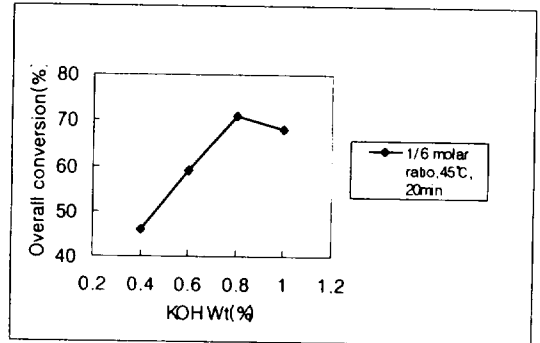


Fig. 1. Dependence of overall conversion on KOH Wt (%).

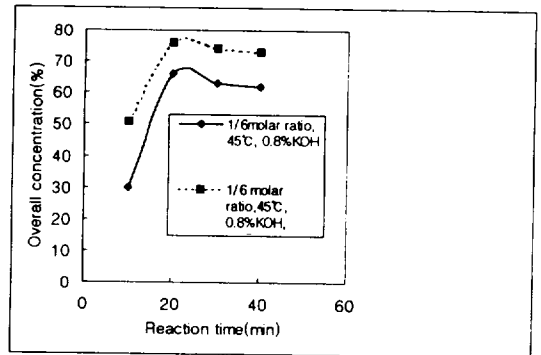


Fig. 2. Dependence of overall conversion on reaction time.

반응시간 20분까지는 정반응 속도가 커서 총괄전화율이 증가하였다. 20분 이상에서는 역반응이 진행되면서 평형에 이르러 총괄전화율이 다소 감소하였다. 유화제 첨가시 반응초기에 총괄전화율이 훨씬 증가하였고, 반응시간이 커지면서 그 증가율이 감소하였다.

따라서 반응초기에는 유화제가 수분과 유리 지방산을 촉매에 차폐하는 데 적절하지만, 반응이 20분 이상 진행되면서 생성물인 글리세롤과 지방산 메틸에스테르의 역반응이 진행되는 것으로 해석되었다.

### III-3 유화제 농도변화에 따른 유채유의 총괄전화율

Fig. 3은 유채유 몰/메탄올 몰의비율 1/6. 반응시간 및 온도를 각각 20분 45°C. KOH촉매 농도를 0.8Wt(%)로 고정시키고, 유화제 농도변화에 따른 총괄전화율

을 나타내었다. 유화제 농도가 1.5 Vol(%)까지는 총괄전화율이 미소하게 증가하다 감소였다

따라서 유화제 농도 1.0 ~ 2 Vol(%)범위는 총괄전화율에 큰 영향이 없었다.

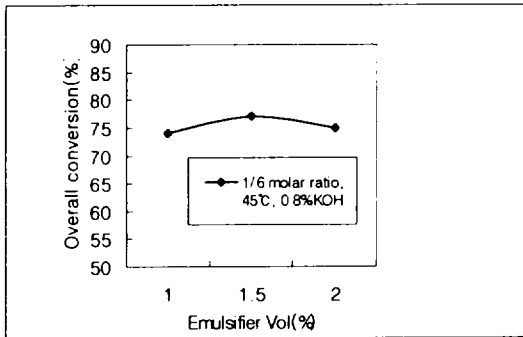


Fig. 3. Dependence of overall conversion on emulsifier (Vol (%)).

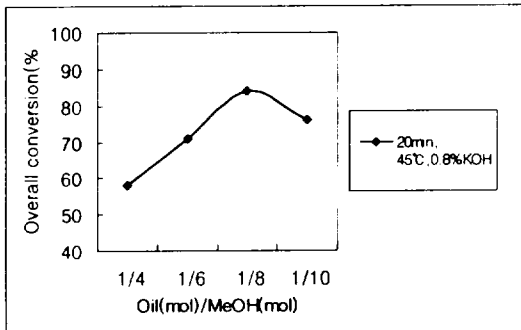


Fig. 4. Dependence of overall conversion on mol ratios.

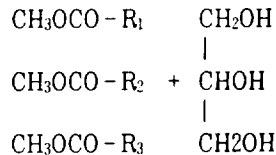
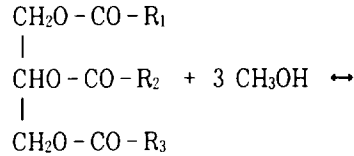
### III-4 유채유 몰/메탄올 몰 변화에 따른 유채유의 총괄전화율

Fig. 4.는 반응시간을 20분, 반응온도를 45°C, KOH 촉매를 0.8 Wt(%)로 고정시키고, 유채유 몰/메탄올 몰의비 변화에 따른 총괄전화율을 나타내었다.

이론반응몰비가 1/3이어서 반응물의 몰비가 그 이상 커지면 유채유속에 함유하는 지방산 분자와 메톡시드 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)의 충돌빈도수가 커져 총괄전화율이 몰비 1/8까지는 증가하였다.

반응물 몰비가 1/8 이상이면 다음과 같이 역반응이

진행되어 총괄전화율이 감소하였다.



### III-5 반응온도 변화에 따른 총괄전화율

Fig. 5.는 유채유 몰/메탄올 몰의비를 1/6, 반응시간을 20분, KOH촉매 농도를 0.8 Wt(%)으로 고정시키고, 반응온도 변화에 따른 총괄전화율을 나타내었다.

반응온도가 증가하면, 메탄올 분자와 KOH 촉매분자의 충돌이 활발하여 메톡시드 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)이 많이 생성되기에 총괄전화율은 증가하였다.

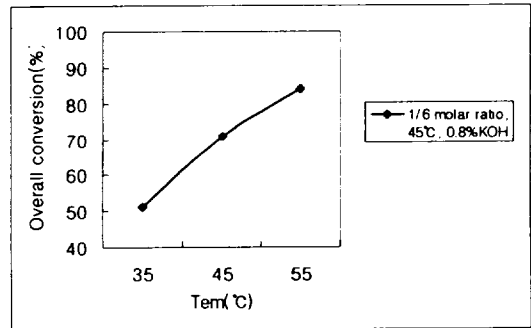


Fig. 5. Dependence of overall conversion on reaction temperature

## IV. 결론

KOH촉매를 사용하여 유채유와 메탄올로부터 바이오 디젤을 생성하는 회분식 실험을 수행하였는 바 결론은 다음과 같이 제시되었다.

본 실험의 조작변수들인 반응물의 몰비, 반응시간,

반응온도, KOH 촉매농도, 유화제농도가 조업변수로 나타났고, 이 변수들이 증가할수록 메톡시드 이온 ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) 생성이 활성화되어 지방산 메틸에스테르 총괄전화율은 증가하였다.

조업변수의 최적범위는 반응몰비 1/6 ~ 1/8, 반응시간 20 ~ 30분, KOH촉매 농도 0.8 ~ 1.0 Wt(%), 유화제 농도 1.5 ~ 2.0 Vol(%), 반응온도 45 ~ 55 °C로 나타났다.

이 범위에서 유채유의 총괄전화율은 60 ~ 85%였다.

특히 유화제 첨가시 반응초기에 유리지방산과 수분이 매탄올에 충분히 차폐되기에 총괄전화율은 현저하게 70%정도 증가하였다.

## V. 참고문헌

- 1) Anjana Sriavastav, Ram Prasad, 2000, Triglyceride-based diesel fuels, *Renewal and Energy Reviews*, 4, pp.111-33.
- 2) Fangrui Ma, Milford A. Hanna, 1999, Biodiesel production : a review, *Bioresource Technology*, 70, pp.1-15
- 3) H. Noureddfini and D.Zhu, 1997, Kinetics of Transesterfication of Soybean Oi, *J.of Am. Oil Che. Soc.*, 74(11), pp.1457-63.
- 4) Dragan Nimcevic and J.Richard Gapes, 2000, Preparation of Rapedseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols, *J. of Am. Oil Che. Soc.*, 77(3), pp.275-80
- 5) Jan Cvengros and Jiri Cerny, 1999, Rapedseed Oil Methyl Esters with Low Phosphorus Content, *Fett/Lipid*, 101(6), pp.261-5.
- 6) F. Karaosmanoglu and K.B. Cigizoglu, 1996, Biodiesel from Rapeseed Oil of Turkish Origin as an Alternative Fuel, *Appl. Biochemistry and Biotechnology*, 61, pp.251-65.
- 7) H. A. Aksoy, and H. Civelekoglu, 1990, Utilization Prospects of Turkish Raisin Seed Oil as an Alternative Engin Fuel, *FIFI*, 60, pp.601-4
- 8) 이정일, 박내경, 방진기, 1991, 유채품송의 기름합량과 지방산 조성, *품질연구*, 3, pp.62-78.
- 9) 이정일, 정동희, 유수노, 1994, 유채지방산조성 개량육종에 관한 연구, *Korean J. Crop Sci.* 39(2), pp.165-70.