

# 초임계 메탄올을 이용한 유채유 바이오디젤 제조에 대한 반응인자들의 영향

임선목 · 신희용 · 오세천\* · 배성열†

한양대학교 화학공학과, \*공주대학교 환경공학과  
(2009년 11월 19일 접수, 2010년 2월 12일 채택)

## Influence of Reaction Parameters on Preparation of Biodiesel from Rapeseed Oil using Supercritical Methanol

Seon-Muk Lim, Hee-Yong Shin, Sea Cheon Oh\*, and Seong-Youl Bae†

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi-do 426-791, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Chungnam 330-717, Korea

(Received November 19, 2009; Accepted February 12, 2010)

본 연구에서는 유채유로부터 초임계 메탄올을 이용한 무촉매 전이에스터화 반응에 관한 다양한 반응인자들의 영향을 연구하였다. 온도(320~365 °C), 시간(0~20 min), 압력(10~35 MPa), 오일에 대한 메탄올의 몰 비(1:15~60), 교반속도(0~500 rpm)들이 지방산메틸에스터 함량에 어떤 영향을 미치는지에 대해 회분식 반응기를 이용하여 실험하였다. 반응온도가 증가함에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 증가하였으나 350 °C, 반응시간 5 min 이후부터는 감소하였다. 유채유에 대한 메탄올 몰 비가 높아질수록 지방산메틸에스터 함량이 높아졌으며, 몰 비(1:45)에서 20 MPa 이상의 압력에서는 함량의 변화가 거의 없었다. 100 rpm 이상의 교반속도에서는 교반의 효과가 적음을 확인할 수 있었다. 온도 335 °C, 반응시간 10 min, 몰 비 1:45, 압력 20 MPa, 교반속도 250 rpm인 반응조건에서 최대 지방산메틸에스터 함량인 95%를 얻을 수 있었다.

In this study, non-catalytic transesterification from rapeseed oil using supercritical methanol was carried out by varying the operation parameters such as temperature (320~365 °C), time (0~20 min), pressure (10~35 MPa), molar ratio of oil to methanol (1:15~60) and agitation speed (0~500 rpm). In order to evaluate the effects of reaction parameters on the content of fatty acid methyl esters (FAMES), we carried out the study using a batch reactor. The content of FAMES increased when the temperature increased. However, the content of FAMES decreased with temperature above 350 °C and time above 5 min. The content of FAMES increased with increasing the molar ratio of methanol to oil but the content of FAMES was slightly affected by molar ratio of oil to methanol above 1:45 and pressure above 20 MPa. It was found that the agitation speed above 100 rpm slightly affected the content of FAMES. The highest content of FAMES in biodiesel (95%) was obtained under the reaction conditions: temperature of 335 °C, time of 10 min, pressure of 20 MPa, molar ratio of 1:45 (oil to methanol) and agitation speed of 250 rpm.

**Keywords:** biodiesel, rapeseed oil, supercritical methanol, transesterification

### 1. 서 론

전 세계적으로 사용되는 에너지는 화석연료(석유, 석탄, 천연가스 등)가 대부분을 차지하고 있다. 그러나 최근 원유가격의 급등은 물론, 화석연료 고갈 및 연소에 따른 환경오염이 심각하여 이를 대체할 수 있는 청정 대체연료의 확보가 필요하다. 바이오디젤은 트리글리세라이드를 주성분으로 하는 식물성유지나 동물성유지와 같은 재생 가능한 생물학적 자원으로서 알코올과 전이에스터화 반응을 통해 지방산 알킬에스터의 형태로 전환시킨 물질이다. 또한 생분해성이고, 독성이 없으며 기존의 화석연료 디젤에 비해 환경오염물질인 미세먼지 배출량이 적다는 이점이 있다[1,2].

일반적인 바이오디젤의 제조공정은 유지에 알코올과 촉매를 첨가한 후 진행되는 전이에스터화 반응공정과 부산물 또는 미량의 불순물을 제거하기 위한 침강, 정제 및 증류단계로 구성된다[3]. 그 중에서 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 균일상 염기성 촉매를 보편적으로 사용하고 있다. 그러나 유지에 유리지방산이나 수분이 있을 경우 촉매의 활성이 저하됨과 동시에 비누화 반응으로 인해 바이오디젤의 수율이 낮아지는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 물과 유리지방산이 없는 정제된 원료물질 사용이 필요하다. 또한 최근에는 고체산 촉매, 리파아제 등을 통한 바이오디젤 연구가 진행되고 있으나, 염기성 촉매에 비해 반응속도가 느린 문제점이 대두되고 있다[4-7]. 이런 문제점을 해결하기 위해 초임계 메탄올을 이용한 무촉매 전이에스터화 방법이 연구되어지고 있다.

† 교신저자(e-mail: bae5275@hanyang.ac.kr)

**Table 1. Physicochemical Properties of Methanol in Ordinary and Supercritical Conditions[10-12]**

Properties	Ordinary condition (25 °C, atmospheric pressure)	Supercritical condition (250 °C, 20 MPa)
Specific gravity, kg/L	0.7915	0.2720
Ionic product, log kw	-0.77	Not available
Dielectric constant	32.6	7.2
Viscosity, Pa s	$5.4 \times 10^{-4}$	$0.58 \times 10^{-4}$
Hydrogen Bonding number	1.93	< 0.7
Solubility parameter, (MPa) <sup>1/2</sup>	7.1	4.1

초임계 유체란 임계온도와 임계압력 이상에서 있는 물질로서 기존의 기체, 액체, 고체와 다른 성질을 갖는다. 기체와 유사한 높은 확산 속도, 낮은 점도 및 표면장력 가지며, 액체와 유사한 높은 용해력을 가지는 특성을 나타낸다. 특히 초임계 수와 초임계 알코올은 다른 첨가물을 넣지 않는 상태에서 산성을 띠게 되며 이러한 성질을 이용하여 무촉매 반응의 용매와 동시에 반응물로서 사용된다[8].

메탄올이 초임계 상태가 되면 Table 1에서와 같이 유전 상수가 감소되어 오일과 메탄올의 용해도가 증가하고, 급격히 낮아지는 수소 결합으로 인해 촉매 없이 전이에스테르화 반응이 일어날 수 있다[6]. 뿐만 아니라 초임계 상태에서의 바이오디젤 생산에 있어서 물과 유리지방산의 존재 여부가 반응에 크게 영향을 미치지 않다는 점에서 정제되지 않은 식물성 유지, 특히 환경오염을 야기시키는 폐식용유로부터도 바이오디젤을 생산 및 에너지화 할 수 있다. 이러한 특성으로 인해 초임계 유체 중 메탄올을 이용한 연구가 국내외적으로 활발하게 이루어지고 있다[8,9].

우리나라에서 바이오디젤 원료용으로 이용 가능한 농작물은 유채, 대두, 해바라기 등이 있는데, 이 중에서 유채는 이모작이 가능하며 단위 면적당 기름 생산량이 가장 높은 작물로 효율성이 높다. 또한 기름을 추출하고 남은 유채박은 양질의 동물사료 또는 환경농업의 유기질 비료로 사용 가능하다[13]. 하지만 국내에서 유채유로부터 초임계 전이에스테르화 반응 연구는 아직 미미한 실정이다.

본 연구에서는 초임계 반응 시 다양한 반응인자들의 영향, 그 중에서도 교반의 영향을 고려하여 지방산메틸에스터의 함량이 최대가 되는 최적반응조건에 대해 고찰하였다.

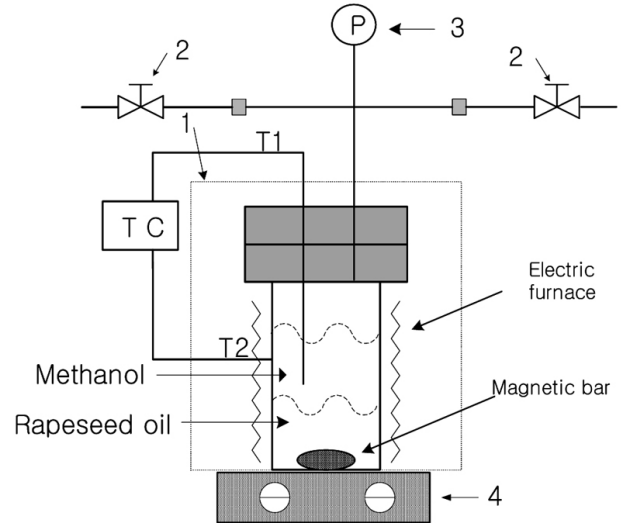
## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

반응실험에 사용된 초임계 반응장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응기로는 SUS316 재질의 내부용량 25 mL의 회분식 반응기를 사용하였으며, 반응기 외부의 전기로(Electric furnace)와 PID온도조절장치를 연결하여 온도를 조절하였다. 반응 압력과 반응 온도는 반응기에 부착된 압력 게이지와 K-형 열전대로 각각 측정하였으며, 마그네틱바를 이용하여 교반을 하였다.

### 2.2. 실험방법

유채유와 메탄올의 반응량을 몰 비에 따라 계산하여 반응기에 넣은 뒤 아르곤 가스로 반응기 내부를 비활성 분위기로 만들기 위해 퍼징 하였다. PID온도조절기를 이용하여 설정온도까지 15 °C/min의 승온속도로 가열하였고, 설정압력은 반응기에 넣는 메탄올의 양을 다르게



1. Autoclave reactor  
2. Shut-off valve  
3. Pressure gauge  
4. Hot plate magnetic stirrer  
T1, T2 : Thermocouple  
TC : Temperature controller

**Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

하여 반응기 내부밀도를 조절함으로써 변화시킬 수 있었다. 또한 반응이 진행되는 동안 마그네틱바의 교반속도(rpm)를 변화시켜 교반 효과를 주었고, 원하는 반응조건에 도달하면 미리 정한 반응시간까지 초임계 상태로 반응을 진행시킨 후 냉각수조에 담금으로써 반응을 종결시켰다. 반응 후 얻어진 액상을 회전식 감압증발기를 통하여 잔류 메탄올을 증발시키고 층 분리를 통하여 글리세린을 분리한 후 상층 시료에 포함된 지방산메틸에스터의 함량을 분석하였다.

### 2.3. 분석방법

지방산메틸에스터의 함량은 FID가 장착된 기체크로마토그래피 (Agilent, HP-6890)를 사용하여 분석하였다. 모세관 컬럼(Agilent, DB-23, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)과 methyl heptadecanoate를 n-heptane에 녹인 5 mg/mL의 용액을 내부표준물질로 사용하였고 지방산메틸에스터 혼합물과 이성질체 혼합물을 표준물질로 사용하였으며 다음 식에 크로마토그램 피크의 적분한 결과를 대입하여 지방산메틸에스터의 함량을 계산하였다.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{ISTD}}{A_{ISTD}} \times \frac{C_{ISTD} \times V_{ISTD}}{m} \times 100\%$$

$\sum A$  is the total peak area from the fatty acid methyl ester  
 $A_{ISTD}$  is the peak area corresponding to methyl heptadecanoate  
 $C_{ISTD}$  is the concentration of the methyl heptadecanoate solution [mg/mL]  
 $V_{ISTD}$  is the volume of the methyl heptadecanoate solution [mL]  
 $m$  is the mass of the sample [mg]

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도와 시간에 따른 FAMES의 함량 변화

Figure 2는 초임계 반응에서 반응온도와 시간의 영향을 알아보기 위한 실험으로 설정온도를 메탄올의 임계온도 이상으로 정하고 그 온

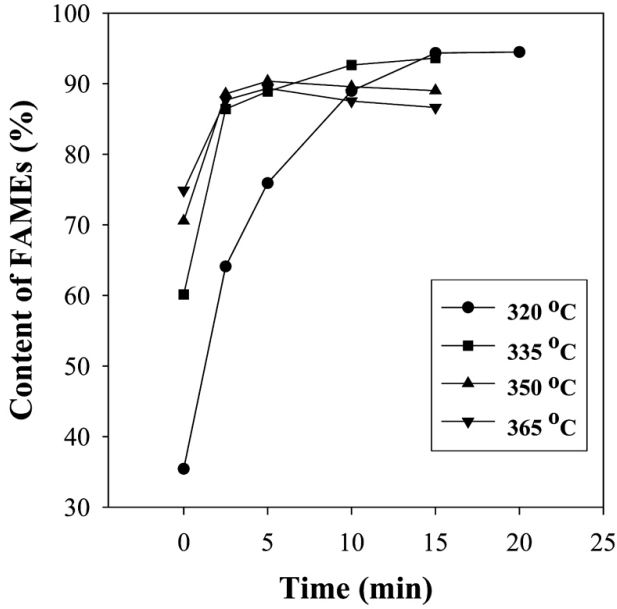


Figure 2. Effect of reaction time and temperature on the content of FAMEs at 20 MPa, molar ratio of 1 : 45 (oil to methanol).

도까지 도달 후부터 시간의 변화를 변수로 하여 지방산메틸에스터의 함량을 분석하였다. 그림에서 반응온도가 올라감에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 증가하고, 반응시간이 지남에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 평형을 이루는 것을 볼 수 있었다. 또한 320 °C의 평형에서의 함량이 가장 높았으며, 350 °C 이상의 반응온도에서는 반응시간이 5 min 이후부터는 지방산메틸에스터의 함량이 점점 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 350 °C 이상의 온도에서 불포화 지방산메틸에스터의 열분해가 일어났기 때문이라고 추정된다[14]. 만약 열분해가 일어나지 않는다면, 반응온도가 올라감에 따라 반응속도뿐만 아니라 평형에서의 지방산메틸에스터의 함량도 증가할 것이다.

3.2. 반응압력과 물 비에 따른 FAMEs의 함량 변화

초임계 메탄올 하에서 반응이 평형을 이루는 반응온도 335 °C, 반응시간 10 min을 고정하고 반응압력(10~35 MPa)과 유체유와 메탄올 물 비(1 : 15~60)에 따른 지방산메틸에스터의 함량 변화를 Figure 3에 나타내었다. 각각의 물 비에서 압력이 증가함에 따라 지방산메틸에스터의 함량이 증가하였고 30 MPa 이상에서 평형을 이루었다. 물 비 1 : 15, 1 : 30, 1 : 45에서의 평형 함량은 각각 84.8%, 91.4%, 92.7%였다. 물 비가 증가할수록 평형 함량은 높았으며, 압력에 대한 영향을 적게 받았다. 또한 20 MPa 이상에서는 물 비 1 : 45와 1 : 60의 평형에 이르는 함량이 각각 92.6, 92.7%로 거의 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 초임계 전이에스테르화 반응에서 알코올이 화학적인 양분비보다 과량으로 투입되었을 경우 평형이 에스테르가 형성되는 방향으로 이동되기 때문이라고 생각된다. 하지만 반응되지 않은 메탄올은 바이오디젤에서 분리, 회수되어야 하며, 이런 분리공정으로 인해 또 다른 에너지와 처리 비용이 소요된다. 이러한 이유로 상용화 공정에서는 오일에 대한 메탄올의 물 비를 1 : 45 부근에서 반응을 진행해야 할 것이다.

3.3. 메탄올과 유체유의 물 비와 교반속도에 따른 FAMEs의 함량의 변화

촉매를 사용하는 전이에스테르화 반응에서의 교반은 반응물들을 잘

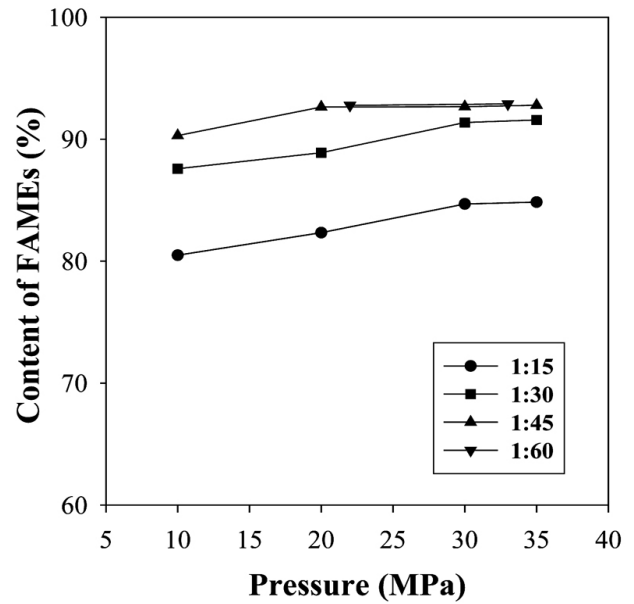


Figure 3. Effect of reaction pressure and molar ratio of oil to methanol on the content of FAMEs at 335 °C, 10 min.

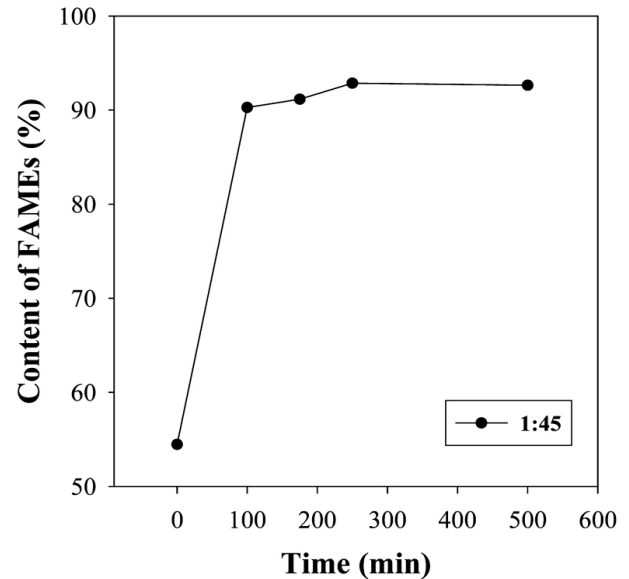


Figure 4. Effect of agitation speed on the content of FAMEs at 335 °C, 20 MPa, 10 min.

섞어줌으로써 두 상(two phase)의 표면에서의 확산과 반응속도를 증가시키기 위한 중요한 인자 중 하나이다[7]. 본 연구에서는 앞서 실험한 반응의 평형을 이루는 반응온도 335 °C, 반응시간 10 min, 반응압력 20 MPa, 물 비 1 : 45를 고정시키고 교반속도(0~500 rpm)를 변화시켜 실험을 하였다. 초임계 반응에서의 교반에 대한 영향을 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 0 rpm에서 지방산메틸에스터 함량이 54%에서 100 rpm에서 90%, 175 rpm에서 91%, 250 rpm에서 92%, 500 rpm에서 92%로 증가하였다. 이것으로 물 비 1 : 45에서 교반속도가 100 rpm 이상이 되면 반응에 미치는 영향이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 또한 메탄올이 초임계 상태가 되어 용해도 파라미터가 오일과 비슷해져도 반응물들을 단일상(one phase)으로 만들기 위

해서는 교반속도가 중요한 반응인자 중에 하나인 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

다양한 반응 조건에서 초임계 메탄올을 이용한 유채유 바이오디젤을 제조하였다.

반응온도가 올라감에 따라 반응속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었지만, 350 °C에서는 지방산메틸에스터의 함량이 증가하다가 점차 감소하는 것을 볼 수가 있었다. 이는 350 °C 이상에서 불포화 지방산 메틸에스터의 열분해나 부반응이 일어남에 따라 발생한 것으로 생각된다. 물 비가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 것을 볼 수가 있었지만, 1 : 45 이상의 물 비에서는 압력 20 MPa 이상에서는 지방산메틸에스터의 함량이 평형을 이루는 것을 확인할 수 있었으며, 교반속도 100 rpm 이상에서는 지방산메틸에스터의 함량에 큰 변화가 없음을 알 수가 있었다. 이로써 초임계 메탄올을 이용한 유채유 바이오디젤 제조시 반응온도, 압력, 물 비, 반응시간, 교반속도가 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 또한 반응온도 320 °C, 압력 20 MPa, 반응시간 15 min, 교반속도 250 rpm에서의 반응조건에서 지방산메틸에스터의 최대 함량인 95%를 얻을 수 있었다. 이는 바이오디젤의 유럽 품질기준인 EN14214[15]에서 규정한 지방산메틸에스터 함량 기준치인 96.5%에는 미치지 못하였으나, 기존 공정인 균일 촉매공정과 비교했을 때 원료유지의 전처리 공정과 촉매 회수를 위한 수세공정이 필요 없을 뿐만 아니라 반응시간이 짧은 친환경적인 공정임을 확인할 수 있었다. 더 나아가 앞으로의 연구에서는 이러한 초임계 반응의 상용화를 위해서 공용매나 불균일 촉매를 사용하여 고온, 고압의 공정 조건들을 완화시키는 연구가 필요할 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Srivastava and R. Prasad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 111 (2000).
2. F. Ma and M. A. Hanna, *Bioresource Technol.*, **70**, 1 (1999).
3. Y. K. Hong and W. H. Hong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 424 (2007).
4. Y.-K. Kim, S.-C. Shin, E.-S. Yim, and H.-O. Song, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 137 (2008).
5. E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin Jr, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353 (2005).
6. A. Demirbas, *Energy conv. Manag.*, **44**, 2093 (2003).
7. L. C. Meher, D. Vidya Sagar, and S. N. Naik, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248 (2006).
8. Y. W. Lee, *News & Information for Chemical Engineers*, **25**, 620 (2007).
9. A. Demirbas, *Bioresour. Technol.*, **99**, 1125 (2008).
10. E. U. Franck and R. Deul, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **66**, 191 (1978).
11. C. Panayiotou, *Fluid Phase Equilibria*, **131**, 21 (1997).
12. T. Yamaguchi, C. J. Benmore, and A. K. Soper, *Chem. Phys.*, **112**, 8976 (2000).
13. C.-S. Kim and S.-H. Lee, *Korean Journal of Organic Agriculture*, **14**, 237 (2006).
14. H. Imahara, E. Minami, S. Hari, and S. Saka, *Fuel.*, **87**, 1 (2008).
15. European Committee for Standardization (CEN), EN 14214:2003, Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods (2003).