

기름아마유로 생물디젤유를 합성하기 위한 연구

박영기, 리덕수, 마성수, 조성건

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 나라에 없는 원료와 연료를 다른것으로 대용하기 위한 과학기술적문제도 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》증보판 제11권 135페이지)

오늘날 세계적으로 원유의 고갈과 그 다량적인 채취와 가공 및 리용에 의하여 산생된 대기오염, 그로부터 초래된 파국적인 자연재해는 사람들로 하여금 재생가능하면서도 깨끗한 새로운 대용연료를 모색하는데로 추동하였다. 최근에 디젤유대용연료인 생물디젤유가 개발되어 사람들의 문명과 경제발전에 커다란 도움을 주고있다. 생물디젤유란 동식물성기름이나 폐식용기름에 알콜류를 섞고 촉매로 산이나 알칼리를 첨가하여 일정한 온도조건에서 반응시킨 다음 정제공정을 거쳐 정제한 기름산알킬에스테르로서 화석디젤유와 같은 물리화학적 및 동력학적특성을 가지는 물질이다. 지금 세계의 많은 나라들에서 여러가지 비식용기름원천을 가지고 생산한 생물디젤유를 화석디젤유에 일정한 비율로 섞거나 그대로 디젤기관의 연유로 쓰고있는데 디젤유에 비하여 여러가지 측면에서 우월하다는것이 공인되고있다. 그 우월성은 우선 재생가능하다는데 있으며 다음으로는 대기오염을 극력 줄일수 있는 깨끗한 연료라는데 있다. 그밖에도 원유자원이 없거나 부족한 나라들에서 세계적인 원유가격의 파동으로 겪는 고충을 덜어줄수 있는 유일한 출로로 된다는데 있다.[1-4]

이로부터 우리는 우리 나라에서 오래전부터 널리 재배하고있는 기름아마로부터 뽑은 비식용기름으로 생물디젤유를 합성하기 위한 연구를 하였다.

1. 시험재료와 장치

생물디젤유합성원료로는 물기함량이 0.1%인 국내산 기름아마유를 리용하고 부원료로는 메틸알콜(98%이상)을, 촉매로는 고체가성소다를 리용하였다.

생물디젤유합성장치는 그림과 같다.

생물디젤유의 합성과정은 다음과 같다.

① 반응기의 주입구를 통하여 반응물을 넣고 주입구를 막는다.

② 전원을 투입하여 반응물의 온도를 올린다.

③ 교반기를 돌리면서 반응을 촉진시킨다.

④ 반응이 끝나면 랭각수순환장치를 가동시켜 미반응메타놀을 회수한다.

⑤ 전원을 끄고 교반기를 멈춘 다음 반응물을

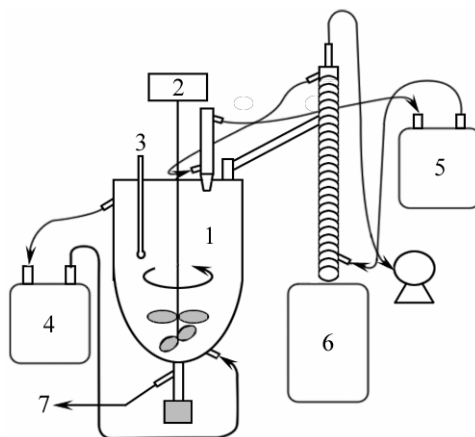


그림. 생물디젤유합성장치의 구성도
1-반응기, 2-교반기, 3-온도계, 4-환온수
순환기, 5-랭각수순환장치, 6-메타놀회수
및 탈수용기, 7-제품

방치한다. 일정한 시간이 지나면 윗층에는 생물디젤유가 놓이고 아래층에는 글리세린층이 놓이면서 층이 분리된다.

- ⑥ 반응기의 밑부분에 있는 코크를 열어 글리세린층을 분리시킨다.
- ⑦ 조생물디젤유를 묽은 류산용액으로 중화한 다음 물로 세번 세척한다.
- ⑧ 온도를 높이면서 탈수시킨다.
- ⑨ 완성제품을 보관탱크에 옮겨놓고 시료를 취하여 분석에 넘긴다.

2. 생물디젤유합성반응의 최적조건확립과 정제

생물디젤유합성반응의 최적조건확립 생물디젤유합성반응은 본질에 있어서 기름과 메타놀의 에스테르교환반응이다. 일반적으로 기름의 에스테르교환반응에서 기름과 알콜의 리론적 반응물질량비는 1 : 3이지만 우리는 반응을 충분히 진행시키기 위하여 과잉의 메타놀을 각 이한 량 첨가하고 반응의 거둠률을 고찰하면서 기름과 메타놀의 최적혼합량을 결정하였다.(표 1)

표 1에서 보는바와 같이 기름 : 메타놀의 혼합비가 물질량으로 1 : 6일 때 반응거둠률은 97.5%이고 그 이상에서는 97.6%로서 크게 차이가 없었다. 따라서 우리는 이후의 모든 반응에서 기름 : 메타놀의 혼합비를 물질량으로 1 : 6으로 정하였다.

기름에 대한 촉매첨가량을 결정하기 위한 실험결과는 표 2와 같다.

표 1. 기름과 메타놀혼합비에 따르는
에스테르교환반응거둠률

혼합비(기름 : 메타놀)	반응거둠률/%
1 : 6	97.5
1 : 12	97.6
1 : 18	97.6

표 2. 촉매첨가량에 따르는
에스테르교환반응거둠률

NaOH첨가량/%	반응거둠률/%
0.7	91.5
0.6	97.2
0.5	98.7
0.4	98.9
0.3	97.5

표 2에서 보는바와 같이 기름에 대하여 촉매인 가성소다첨가량을 0.4%로 하였을 때 에스테르교환반응거둠률은 98.9%로서 제일 높았다.

최적반응온도를 결정하기 위한 실험결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 온도 60℃에서 에스테르교환반응거둠률은 97.5%로서 제일 높았다.

최적반응시간을 결정하기 위한 실험결과는 표 4와 같다.

표 3. 반응온도에 따르는
에스테르교환반응거둠률

반응온도/℃	반응거둠률/%
20	41.6
40	78.6
60	97.5
80	97.1

표 4. 반응시간에 따르는
에스테르교환반응거둠률

시간/min	반응거둠률/%
15	48.7
30	82.5
45	92.8
60	97.7
75	97.8

표 4에서 보는바와 같이 에스테르교환반응거둠률은 반응시간이 60min일 때 97.7%, 75min

일 때 97.8%로서 반응시간 60min이면 벌써 에스테르교환반응이 완전히 끝난다는것을 말해준다.

이상과 같이 에스테르교환반응(생물디젤유합성반응)의 거름률은 기름 : 메타놀의 혼합량 1 : 6(물질량비)으로 하고 촉매첨가량은 기름량의 0.4%, 반응온도는 60°C, 반응시간은 60min으로 정하고 교반해줄 때 제일 높았다.

정제공정 반응에 참가하고 남은 미반응메타놀의 회수는 감압증류장치를 리용하여 온도 90°C에서 진행하였으며 반응에 참가한 촉매를 중화시키기 위한 1차세척액(묽은류산 2%용액)과 이때 생긴 염을 세척하기 위한 2차세척수의 양은 반응에 들어간 기름량의 각각 10%가 제일 적당하였다.

3. 물리, 화학적 및 동력학적특성분석

기름아마유로 합성한 생물디젤유의 물리, 화학적특성분석결과는 표 5와 같다.

표 5. 생물디젤유의 물리, 화학적특성

특성지표	단위	화석디젤유규격	ASTM규격(생물디젤유)	기름아마디젤유
인화점	°C	60≤	120≤	186
운동학적점도(40°C)	mm ² /s	3.8~8.0	1.9~5	5.5
류황함량	mg/kg	0.05≥	0.05≥	0.1
잔류탄소함량(W/V)	%		0.1≥	0.04
회분	mg/kg	0.025≥	0.01≥	—
동판부식(50°C, 3h)		합격	—	—
밀도(20°C)	kg/m ³		860~900	878.4
물과 침전물(V/V)	%	없음	0.05≥	0.05
산가	Mg/g	1.0	0.5≥	0.5
총글리세린(W/V)	%		0.24≥	0.048
메타놀함량(V/V)	%		0.2≥	—
린함량	mg/kg		10≥	1이하
알카리함량	mg/kg		5≥	1이하
세탄가		45≤	—	47

표 5에서 보는바와 같이 기름아마유로 합성한 생물디젤유는 화석디젤유에 비하여 일련의 다른 물리, 화학적특성을 가지고있다. 즉 운동학적점도와 밀도, 산가에서는 서로 비슷하지만 인화점은 상당히 높다. 그렇지만 기름아마디젤유의 물리, 화학적특성은 ASTM규격(생물디젤유)과 거의 일치한다.

기름아마유로 만든 생물디젤유의 동력학적특성을 분석한 결과는 표 6과 같다.

표 6. 생물디젤유의 동력학적특성

연료명	조사지표	기관시험조건	
		$N=5.36, M=1.92, \eta=2\ 000$	$N=3.56, M=1.42, \eta=1\ 800$
화석디젤유(대조)	비소비량/(g·hp ⁻¹ ·h ⁻¹)	265	273
기름아마디젤유	비소비량/(g·hp ⁻¹ ·h ⁻¹)	279	285
	초과/%	5.2	4.3

표 6에서 보는바와 같이 디젤기관에서 기름아마디젤유의 비소비량은 두가지 기관시험

조건에서 각각 279, 285g/(hp·h)로서 화석디젤유의 비소비량 265, 273g/(hp·h)보다 각각 5.2, 4.3% 더 많았다.

기름아마유로 만든 생물디젤유는 물리, 화학적특성에서 생물디젤유국제규격과 완전히 일치할뿐아니라 디젤기관에서의 작업특성이 화석디젤유와 아무런 차이도 없었다.

맺는 말

생물디젤유합성반응의 최적조건은 기름 : 메타놀의 혼합량 1 : 6(물질량비), 기름에 대한 촉매(고체가성소다)의 첨가량 0.4%, 최적반응온도 60℃, 반응시간 60min이다.

기름아마유로 만든 생물디젤유의 인화점이 화석디젤유에 비하여 높지만 생물디젤유국제규격과는 완전히 일치하고있다. 그리고 생물디젤유의 비소비량이 화석디젤유에 비하여 5% 정도 더 높지만 그밖의 특성값들은 두 연료에서 같다.

참고 문헌

- [1] B. J. V. Gerpen et al.; Biodiesel Production Technology, 1~99, 2004.
- [2] V. K. Belagur et al.; Fuel, 109, 356, 2013.
- [3] C. Y. Schaff et al.; /www.ocl-journal.org/articles/ocl/pdf/2013/05/ocl_130004.pdf.
- [4] G. Knothe; The Biodiesel Handbook, AOCS, 67~102, 2005.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

Method for Biodiesel Production from Linseed Oil

Pak Yong Gi, Ri Tok Su, Ma Song Su and Jo Song Gon

Biodiesel was synthesized from linseed oil by using sodium hydroxide as a catalyst.

The optimal condition of biodiesel synthesis is as follows: the mixing ratio of oil and methanol in ester changing reaction is 1:6 to molar ratio and additive amount of catalyst(solid NaOH) to oil is 0.4%, optimum reactive temperature is 60℃, reactive time is 60min.

Kinetic viscosity and density of synthesized biodiesel is 5.7mm²/s and 0.896g/cm³ at 20℃, respectively, satisfying the requirements of ASTM standard. Sulfur content, carbon residue, water content, alkali content and acid value is 0.1mg/kg, 0.04%, 0.03%, 1mg/kg and 0.3mgKOH/g, respectively, which are lower than the limit value presented in the standard.

One of the most important properties of biodiesel is cetane value. Cetane value of linseed oil biodiesel was 49, higher than that of the standard. Also, the engine performance experiment shows that linseed biodiesel has properties similar to those of petrodiesel.

All these results indicate that linseed oil is a good source suitable for biodiesel production.

Key words: linseed oil, biodiesel