

생물디젤유합성에서 합리적인 원료조성비에 대한 연구

주혜련, 박우성, 김철국

세계적으로 화석연료의 고갈과 함께 대량채취와 가공, 리용에 의한 환경오염이 심각해지면서 환경오염이 없는 깨끗한 연료인 생물디젤유에 대한 연구가 심화되고있다.

생물디젤유(고급지방산메틸에스테르)는 산 또는 알카리촉매의 존재하에서 식물성(또는 동물성)기름과 메타놀과의 에스테르교환반응에 의하여 생성된다.[1]

이 반응은 세 단계의 요소반응을 거쳐 일어나는 복잡한 반응이며 그에 대한 일정한 운동학적연구[2, 3]도 진행되었다.

현재 일반적인 생물디젤유합성의 원료비(물질량비)는 기름 : 메타놀=1 : 20이다. 이것은 화학량론비(1 : 3)에 비하여 메타놀소비가 매우 많고 합성 후 나머지 메타놀을 회수해야 하므로 에너지소비가 많은 결함이 있다.

이로부터 우리는 생물디젤유합성에서 기본으로 되는 원료조성비를 합리적으로 결정하기 위한 모의를 진행하였다.

1. 반응 모 의

반응공정모의는 화학공정모의프로그램 Aspen Plus v7.2를 리용하여 트리글리세리드의 에스테르교환반응을 모형반응으로 하여 진행하였다.

모의조건설정 모의조건 설정은 주기식반응과정을 모의할수 있는 단위조작블록인 RBatch블록을 리용하여 진행하였다.

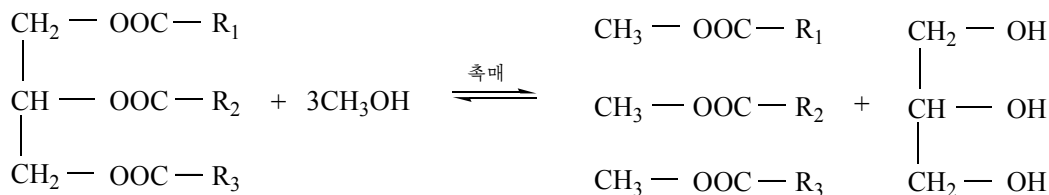
주원료로 되는 식물성기름은 사실상 지방산조성이 다양한 트리글리세리드이다. 원료기름의 모형물질로는 화학식이 $C_{56}H_{104}O_6$ 이고 물질량이 885.46g/mol인 트리올레인을 설정하였다.

원료조성은 트리올레인을 100kg(113mol)으로 고정하고 메타놀 : 기름의 물질량비가 3 ~ 20으로 되게 메타놀첨가량을 변화시키면서 모의하였다.

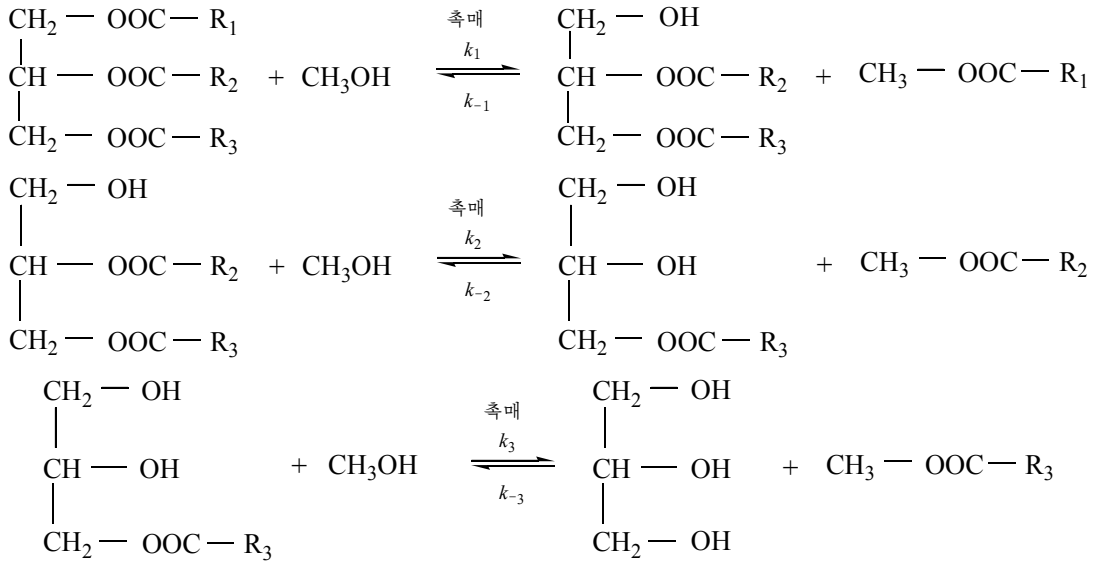
모의과정에 반응기온도는 65℃, 압력은 100kPa로 고정하였다.

물성계산방법으로는 NRTL법을 리용하였다.

생물디젤유합성반응식은 다음과 같다.



이 반응의 물질세를 단계별로 보면 다음과 같다.[2]



이 단계별반응들에 대한 속도상수는 표와 같다.[2]

표에서 보는바와 같이 생물디젤유합성과정에서 첫 단계의 속도가 가장 느리다. 이것은 트리글리세리드의 첫번째 탄화수소사슬이 끊어지는 과정이 제일 느린 과정이라는것을 보여준다. 두번째, 세번째 탄화수소사슬이 끊어지는 과정은 상대적으로 빠른 과정이며 두번째 단계에서는 다른 단계들에 비해 생성물의 재결합속도가 빠르다.

따라서 원료소비량을 줄이고 생산성을 보다 높이기 위해서는 이 재결합과정을 억제하는것이 중요하다.

표. 단계별반응의 속도상수(65°C)

속도상수/(mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	
k_1	0.090
k_{-1}	0.009
k_2	0.348
k_{-2}	0.129
k_3	0.488
k_{-3}	0.038

모의계산결과 원료들의 물질량비에 따르는 생물디젤유생성물의 모의결과는 그림 1과 같다.

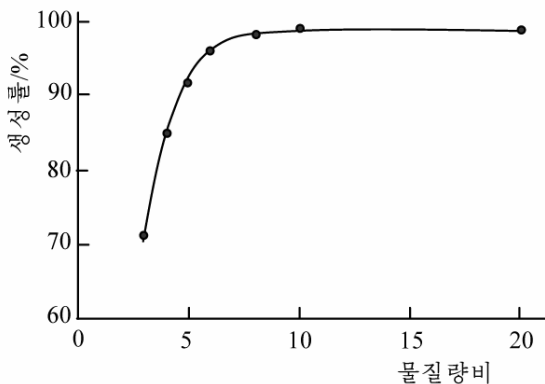


그림 1. 원료들의 물질량비에 따르는 생물디젤유생성물의 모의결과

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 커짐에 따라 생물디젤유생성률이 급격히 커지다가 6이상부터는 완만하게 변한다. 메타놀:기름=6일 때 생물디젤유의 생성률은 96%를 넘는다. 이것은 생산성의 측면에서 이런 원료조성비를 선택하면 조성비가 20일 때와 큰 차이가 없다는것을 보여준다.

조성비가 커지면 회수해야 할 메타놀의 량이 증가하고 그에 따르는 에네르기소비량도 증가하므로 에네르기소비의 견지에서는 원료조성비가 작을수록 좋다.

기름의 질량이 100kg일 때 원료조성비에 따르는 메타놀회수에 필요한 에네르기소비량은 그림 2와 같다.

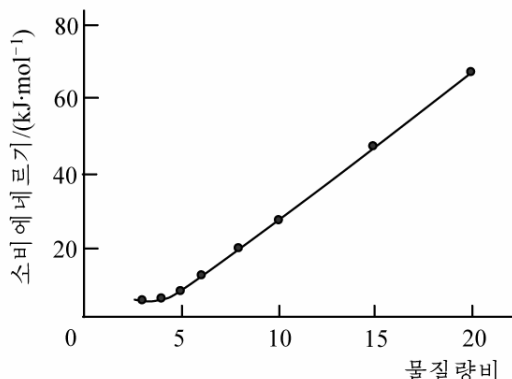


그림 2. 물질량비에 따르는 메타놀회수에 필요한 에네르기소비량

음 반응물을 교반하면서 65℃의 온도에서 1h동안 반응시켰다. 생성물로부터 글리세린을 분리하고 류산용액(2%)으로 한번 세척하고 증류수로 두번 세척한 후 세척액의 pH가 중성인가를 확인한다. 합성후 생물디젤유의 함량은 선행방법[4]으로 결정하였다.

메타놀첨가량에 따르는 에스테르생성률에 대한 모의 및 실험결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 에스테르생성률에 대한 모의결과와 실험결과가 거의 일치하였다. 한편 이 모의결과를 생산공정에 도입한 결과 아마유 100kg에 대하여 메타놀 : 기름의 물질량비 6, 반응온도 65℃, 반응시간 60min에서 생물디젤유생성률은 96%였다.

그림 2로부터 합리적인 물질량비는 6이라고 볼수 있다. 왜냐하면 그 이상부터는 생성물의 증가가 완만하며 물질량비가 커짐에 따라 미반응메타놀의 양이 많아지므로 에네르기소비도 많아지기때문이다.

2. 실험 및 모의결과비교

환류랭각장치가 달린 반응기에 콩기름 100g을 넣고 주어진 량의 메타놀(99%)을 0.5g의 NaOH와 잘 혼합한 다음 반응기에 넣는다. 다

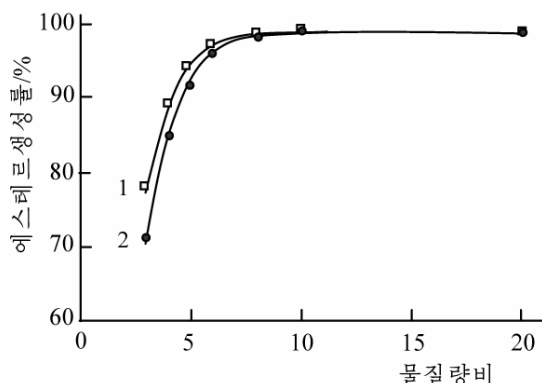


그림 3. 메타놀첨가량에 따르는 에스테르 생성률에 대한 모의(1) 및 실험(2)결과

맺는 말

생물디젤유합성에서 원료기름과 메타놀의 물질량비를 변화시키면서 생물디젤유의 생성률을 모의하고 실험결과와 대비하였다. 메타놀 : 기름의 물질량비가 6일 때 생물디젤유의 생성률이 96%였다.

참고 문헌

- [1] Ayhan Demirbas; Biodiesel, Springer—Verlag, 121~128, 2008.
- [2] F. I. Gomez et al.; Computers and Chemical Engineering, **52**, 204, 2013.
- [3] Ai Fu Chang; Ind. Eng. Chem. Res, **49**, 1197, 2010.
- [4] Rekha Sree et al.; Journal of Energy Chemistry, **24**, 1, 87, 2015.

On Rational Ratio of Raw Material Composition in Biodiesel Production

Ju Hye Ryon, Pak U Song and Kim Chol Guk

When the molar ratio of methanol and raw oil was 6 in biodiesel production, the yield of biodiesel was 96%.

Key words: biodiesel, production, simulation