

바이오디젤 부산물로부터 글리세롤의 분리

양영미 · 김광제[†] · 이용택*

한국화학연구원 화학소재연구단, *충남대학교 바이오응용화학부
(2008년 8월 27일 접수, 2008년 9월 27일 채택)

Glycerol Separation from Biodiesel Byproduct

Young-Mi Yang, Kwang-Je Kim[†], and Yongtaek Lee*

Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 27, 2008; accepted September 27, 2008)

바이오디젤 부산물로부터 중화, 침전, 증류 등의 처리 공정을 거쳐 순수한 글리세롤을 분리할 수 있었다. 황산, 인산, 염산 등을 이용하여 산의 농도와 중화처리 온도에 따라 전처리, 증류공정을 통하여 얻어진 글리세롤 함량을 비교하였다. 염산은 5~37 wt%, 황산은 5~95 wt%, 인산은 5~85 wt% 범위 내에서 각각 중화 실험을 수행하였다. 중화처리 침전온도는 각 산에 대해 293~333 K 범위 내에서 변화시켰다. 그 결과 10 wt% 황산과 313 K의 85 wt% 인산처리 침전 온도로 각각 중화 처리한 경우에서 염 제거가 잘 이루어져 증류된 글리세롤 함량이 가장 높았다. 산 농도와 전처리 온도 조건의 변화는 바이오디젤 부산물로부터의 글리세롤 회수에 어느 정도 영향을 미쳤다.

Pure glycerol could be obtained from a biodiesel byproduct by separation processes including neutralization, precipitation, and distillation. The contents of distilled glycerol through the above separation processes were measured and the results were compared according to experimental conditions such as acid concentration and precipitation temperature. Neutralization processes were carried out in the concentration range of 5~37 wt% hydrochloric acid, 5~95 wt% sulfuric acid, and 5~85 wt% phosphoric acid, respectively. Precipitation temperatures in neutralization were controlled in the range of 293~333 K. Higher values of the distilled glycerol content were obtained due to the salt removal in the pretreatment case of neutralization with 10 wt% sulfuric acid and precipitation of 313 K with 85 wt% phosphoric acid, respectively. The variations of acid concentration and precipitation temperature in pretreatment steps affected to some extent glycerol recovery from the biodiesel byproduct.

Keywords: glycerol, biodiesel, separation, distillation, pretreatment

1. 서 론

바이오디젤의 생산과정에서 생산제품의 10분 1에 상당하는 글리세롤이 발생하는데 이 부산물의 활용이 큰 문제로 대두되고 있다[1]. 폐기물로 처리될 수 있는 부산물의 활용은 환경문제 해결뿐만 아니라 유용한 자원으로 활용될 수 있다. 바이오디젤 부산물로부터 회수되는 글리세롤은 순도와 용도에 따라 화학산업 분야에서 다양한 유도체 개발의 중요한 플랫폼 화학물질(building block), 화장품 또는 일반 생활용품(예: 치약, 식음료), 폴리우레탄 제조 등에 이용될 수 있다.

일반적으로 바이오디젤로부터 글리세롤을 분리하기 위한 방법은 증류법, 흡착법, 추출법[1] 등으로 알려져 있으나 증류법이 다른 분리공정과 비교하여 더 경제적인 공정이라 할 수 있다. 박막 증류법은 증류물을 쉽고 빠르게 얻을 수 있다는 장점이 있으나 설치 투자가 비싸며 대량 생산 시 단순 증류에 비해 생산성이 떨어지는 단점이 있다. 바이오디젤 부산물에는 상당량의 염이 포함되어 있어서 증류 자체만으로 글리세롤 분리 회수율을 높이는 데 한계가

있다.

글리세롤 함유 부산물에는 알칼리 촉매를 포함한 여러 성분들이 들어 있어 고순도 글리세롤을 분리하기 위해서는 전처리가 필요하다[2]. 바이오디젤의 원료로 유럽에서는 유채유가 가장 많이 사용되고 있으나 국내에서는 대두유와 폐식용유가 주로 사용되고 있다[3]. 특히 폐식용유를 원료로 하는 바이오디젤 부산물은 성상이 복잡하고 다양한 불순물이 포함될 수 있으므로 분리·정제에 있어서 특별한 전처리가 필요하다.

본 연구에서는 폐식용유로부터 제조된 바이오디젤의 부산물로부터 고순도 글리세롤을 분리하기 위한 하나의 방안으로 산처리 중화와 침전, 증류공정을 통하여 증류된 글리세롤 함량을 조사하였다.

2. 실 험

폐식용유를 원료로 하는 바이오디젤의 부산물인 비정제 글리세롤(crude glycerol)은 무등바이오에너지(주)로부터 제공받았으며 pH가 9.8이며 상온에서 액체로 존재하며 흑갈색을 띤다. 비정제 글리

[†] 교신저자(e-mail: kjkim@kRICT.re.kr)

Table 1. Compositions of Byproduct of Biodiesel

| Compositions | Glycerol | FAME* | Water | Methanol | Ash |
|----------------|----------|-------|-------|----------|-----|
| Contents (wt%) | 40.4 | 41.2 | 2.4 | 9.0 | 7.0 |

* FAME : Fatty Acid Methyl Ester

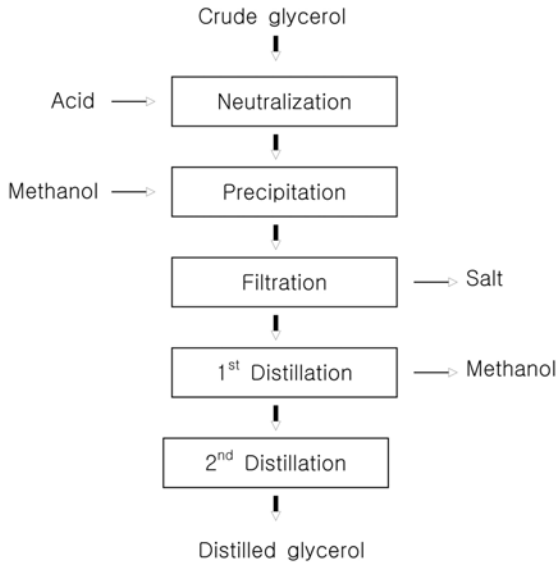


Figure 1. Block diagram for the separation process of glycerol recovery from biodiesel byproduct.

세물의 원료 함량은 HPLC, GC/MS (gas chromatograph/mass spectrometer)를 이용하여 글리세롤, 지방산메틸에스테르, 메탄올 함량을 결정하였으며, Karl Fisher 법으로 수분 함량도 분석하였다. 염의 함량은 회분(ash)량을 측정하여 결정하였다. 회분량은 283 K/min로 승온하여 673 K에서 2 h 유지하여 측정하였다. 각각의 분석법에 따라 얻어진 비정제 글리세롤의 성분 함량은 Table 1과 같다.

비정제 부산물로부터 중화, 침전, 증류 공정 등을 거쳐 얻어지는 순수 글리세롤의 분리 공정도는 Figure 1과 같다. 산을 이용한 중화 처리는 30 min 동안 유지하였으며 중화처리과정에서 염의 분리 제거를 용이하게 하기 위하여 메탄올을 원료량 만큼 넣고 약 18 h 동안 침전 온도에 따라 방치하였다. 중화공정에 사용된 산은 인산, 염산, 황산 등이었으며 각 산의 농도에 따라 처리하였다. 침전 온도는 293~333 K 범위 내에서 조절하였다. 침전 후 하부의 염층을 여과하여 분리하고 1차 감압 증류로 메탄올을 제거하였다. 증류는 1리터의 라운드 플라스크를 이용하였으며 단순 증류하였다. 글리세롤의 2차 증류는 473 K 이하에서 감압하여 증류하였고, 증류물은 지방산메틸에스테르와 글리세롤로 구성되어 있었으며 층분리를 통해 글리세롤을 분리하였다. 이와 같은 분리공정을 통해서 얻어진 증류된 글리세롤 함량은 원료인 바이오디젤 부산물 내의 계산된 글리세롤 무게(Table 1)에 대한 최종적으로 증류된 글리세롤 무게의 백분율로 표시하였다. 증류된 글리세롤의 순도는 GC 또는 HPLC 분석결과 99 wt% 이상이었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2에는 산의 농도에 따른 증류된 글리세롤 함량과 침전된

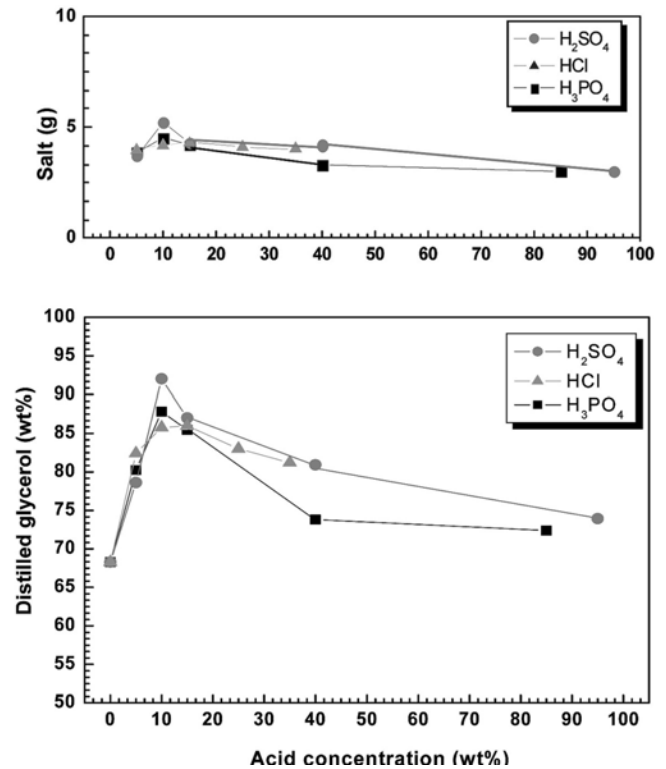


Figure 2. Influence of acid concentration on distilled glycerol and salt content. Precipitation temperature: 293 K.

염의 양을 나타낸다. 이 실험에서는 중화 침전처리의 온도를 293 K로 유지하였다. 산의 일정 농도, 즉 10~15 wt% 까지 증가하여 정점을 이루다가 그 이상에서는 감소하였다. 황산 농도 10 wt%일 때 글리세롤의 함량이 92.0 wt%로 가장 높았다. 산농도가 '0 wt%'인 즉, 산처리 하지 않고 비정제 글리세롤을 바로 증류한 글리세롤 함량 68 wt%와 비교된다. 또한 인산과 염산, 황산을 포함한 산 농도에 따라 제거된 염의 결과에서도 산 농도가 10~15 wt%일 때 염의 함량이 가장 높게 나타났다. 이것은 산의 전처리 단계에서 상대적으로 많은 염이 고체로 생성되고 제거되었다는 것을 의미한다. 바이오디젤 제조 시 균일계 강염기 촉매를 사용하는 경우에 강염기들은 반응 후에 글리세롤 층에 나트륨 또는 칼륨 글리세레이트로 남아 있다[4]. 글리세롤로 전환하기 위해서 강산으로 중화처리하게 되는데 바이오디젤 부산물 중에 글리세롤과 결합하고 있던 염이 중화와 침전과정에서 서로 분리되어 결과적으로 증류된 글리세롤 함량이 높아진 것으로 볼 수 있다.

Figure 3에 85 wt% 인산을 이용하여 중화 침전처리 온도에 따른 증류된 글리세롤의 함량과 침전된 염의 양을 나타낸다. 중화 침전처리 온도가 313 K에 도달할 때까지 증류된 글리세롤 함량이 증가하다가 그 이후의 온도에서는 감소하였다. 313 K일 때 증류된 글리세롤 함량이 90 wt%로 가장 높게 나타났으며 침전온도 변화에

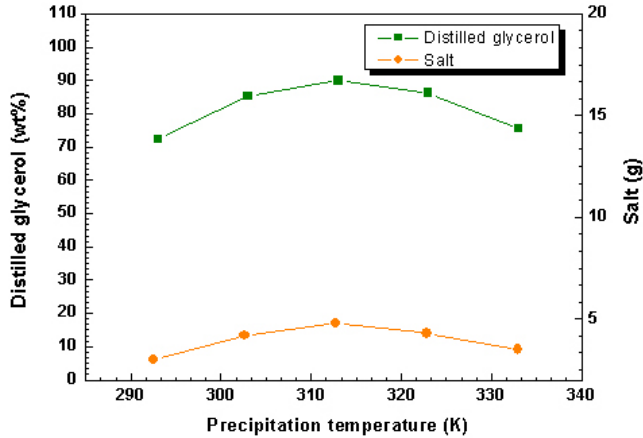


Figure 3. Influence of precipitation temperature on distilled glycerol and salt content. 85 wt% H_3PO_4 was used.

따른 염의 제거가 최고로 나타났다.

Table 2에 산의 종류에 따른 증류단계에서의 글리세롤과 지방산 메틸에스테르의 비율 결과를 나타낸다. 증류물과 잔류물(bottom)에서 글리세롤/지방산메틸에스테르의 비는 염산 > 인산 > 황산 순이었다. 황산의 경우 증류물에서의 지방산메틸에스테르에 대한 글리세롤 비율이 적지만, 증류된 글리세롤 함량이 많은 것으로 보아 지방산 메틸에스테르도 함께 많이 증류되었음을 알 수 있다. 즉 황산으로 처리하는 것이 글리세롤과 지방산메틸에스테르를 동시에 많이 분리 회수할 수 있었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 10 wt% 황산처리의 경우가 증류된 글리세롤 함량이 가장 높았으며, Figure 3의 침전온도 변화에서는 85 wt% 인산으로 313 K에서 중화처리하

Table 2. Comparison of the Ratio of Glycerol to Fatty Acid Methyl Ester (FAME) and Distilled Glycerol Contents in the Distillation Step. Acid Concentration: 10 wt%, Precipitation Temperature: 293 K

| Acid | Distillation fraction of glycerol/FAME | | | Distilled glycerol (wt%) |
|-----------|--|------------|--------|--------------------------|
| | Feed | Distillate | Bottom | |
| HCl | 0.98 | 10.94 | 0.15 | 85.7 |
| H_3PO_4 | 0.98 | 8.64 | 0.13 | 87.8 |
| H_2SO_4 | 0.98 | 4.17 | 0.10 | 92.0 |

는 것이 증류된 글리세롤 함량이 가장 많았다. 일부 산 농도에서의 결과를 제외하고 대체적으로 산 종류에 따른 증류된 글리세롤 함량과 염의 양은 큰 변화가 없었으나, 산 농도와 중화처리 침전온도 조건의 변화는 바이오디젤 부산물로부터 글리세롤 분리 회수에 어느 정도 영향을 미쳤다. 이와 같이 바이오디젤 부산물로부터 분리 정제된 글리세롤은 유용한 자원의 활용과 함께 바이오디젤 산업 경쟁력 향상에 기여할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, and E. Raven, *Green Chem.*, **9**, 868 (2007).
2. T. L. Ooi, K. C. Yong, K. Dzulkefly, W. M. Z. Wanyunus, and A. H. Hazimah, *J. Oil Palm Res.*, **13**, 16 (2001).
3. S. S. Kim, Y. S. Kim, and J. Kim, *Korean Ind. Chem. News*, **11**, 1 (2008).
4. A. Z. Abdullah, N. Razail, H. Mootabadi, and B. Salamatinia, *Environ. Res. Lett.*, **2**, 034001 (2007).