

## 관형반응기에서 알칼리 및 혼합촉매를 사용한 혼합지방의 바이오디젤화

현영진<sup>†</sup>

제주대학교 공과대학, 생명화학공학과  
(2010년 4월 6일 접수 ; 2010년 6월 21일 채택)

### Conversion of Mixed Fat into Biodiesel in Plug Flow Reactor Using Alkali and Mixed Catalysts

Young-Jin Hyun<sup>†</sup>

Department of Chemical and life science Engineering, Cheju National University,  
Cheju-do, 690-756

(Received April 6, 2010 ; Accepted June 21, 2010)

**Abstract** : The continuous transesterification of mixed fat was done on the plug flow reactor packed with the static mixers. The transesterification using 0.5 wt% KOH, 0.8 wt% TMAH and mixed catalyst[40 v/v% KOH(0.5 wt%)+60 v/v% TMAH(0.8 wt%)] was conducted with the changes of molar ratios, weight percentage of beef, flow rates and number of static mixer's elements at 65°C. The overall conversion of mixed fat at 1:8 molar ratio, 50 wt% of beef and 24 of static mixer's elements increased until 0.7mL/min of flow rate. The overall conversion of mixed fat showed 96% at those conditions. So, the optimum operating conditions on tublar reactor were 1:8 molar ratio, 50 wt% of beef, 0.7 mL/min of flow rate and 24 of static mixer' s elements.

**Keywords** : continuous transesterification, plug flow reactor, mixed catalyst, overall conversion, weight percentage of beef, flow rate, static mixers' elements

### 1. 서론

원유가의 지속적인 상승에도 불구하고 화석 연료의 남용으로 이산화탄소가 무절제 하게 방출되고 있다. 이로 인한 지구온난화가 심각한 문제로 대두된 지 오래다. 이를 해결하기 위해 화석연료를 대체하는 청정연료의 개발은 전 세

계의 관심을 받고 있다[1,2]. 그 중 전형적인 대체연료가 동·식물성 유지로부터 전환되는 바이오디젤이다. 바이오디젤은 장쇄 지방산의 모노 알킬 에스테르로서 생분해성 및 비독성을 보이며, 디젤유의 바람직한 대체연료이다. 모노 알킬 에스테르는 산 또는 알칼리 촉매를 첨가하여 지방산 또는 트리글리세리드와 모노 알킬 알코올의 에스테르 교환반응에 의해 제조된다. 특히 알칼리 촉매가 과량이고 수분이 0.05% 이상이면, 알칼리 촉매는 모노 알킬 에스테르 또

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : yjhyun@cheju.ac.kr)

는 트리글리세리드와 반응하여 금속비누가 만들어진다. 이는 모노 알킬 에스테르와 글리세린의 분리를 어렵게 한다. 따라서 모노 알킬 에스테르의 물성이 악화된다[3]. 식생활의 서구화로 인스턴트 식품 소비량이 환경부하를 크게 하고 있다. 식품 조리 시 하수구를 통해 하천으로 방출되는 폐식용유의 처리는 수질개선 비용의 큰 몫을 차지하고 있다[4]. 뿐 만 아니라 포화지방산 함량이 15 wt% 이상인 브라운 그리스를 함유하는 폐지방이 하천으로 배출되어 수질과 생태계를 오염시키고 있다. 폐 우·돈지도 도살장 또는 비누생산 공정에서 소각 또는 위생매립되면서 생태계가 위협을 받고 있다. 그래서 폐식용유 및 폐지방의 자원화가 절실하다[5,6]. 바이오디젤의 공급가를 낮추어 이를 실용화하기 위해서는, 환경부하를 줄이면서 원료를 저렴하게 구입해야 한다. 원료확보 용이성에 따라 동물지방이 바이오디젤의 원료로 사용되고 있는 사례로서 F. Ma 등은 65°C와 1:6 몰비에서 0.54 wt% NaOH 촉매를 사용하여 에탄올로 우지를 에스테르 교환반응을 시켜, 88.1%의 총괄 전환율을 얻었다[5]. 바이오디젤의 상용화를 위해 생산단가를 낮추는 것이 과제이다. 따라서 대량생산의 조업비용을 절감하기 위해 연속식 반응 공정이 요구된다. 연속식 조업사례로서 Krisnangkura 등은 팜오일의 연속식 에스테르 교환반응을 수행하여 반응시간을 단축시켰다[7]. Kreuzer 등은 식물유의 연속식 에스테르 교환반응을 고온에서 수행하였다[8]. Nouredini 등은 식물유의 연속식 에스테르 교환반응을 수행하여, 98%의 전환율을 얻었다[9].

본 연구는 원료수급의 용이성과 생태계보전을 위해 폐지방의 에스테르 교환반응을 수행하는 전 단계로서 우지를 식물유에 첨가한 혼합지방의 에스테르 교환반응을 알칼리 및 혼합촉매로 수행하였다. 우지함량, 몰비, 촉매 함량, 유량 및 정적 교반기의 역회전수가 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 고찰하여, 혼합지방의 총괄수율을 향상시키는 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 실험재료 및 방법

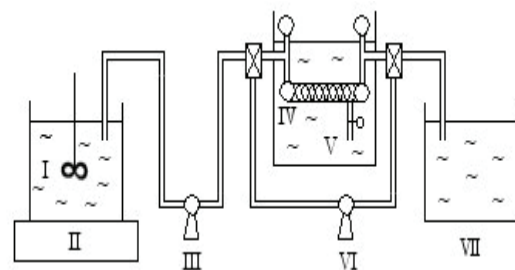
### 2.1 실험재료

식물유로는 유채유(주 제주유채)와 동물성 유

지로는 우지(Wako Pure Chemical, Ltd, Japan)를 사용하였다. 촉매는 0.5 wt% KOH, 0.8 wt% tetra methyl 및 ammonium hydroxide (25% solution in methanol, Acros Organics, New Jersey, US,)와 0.8 wt% TMAH를 0.5 wt% KOH에 섞은 혼합촉매[(40 v/v% KOH (0.5 wt%)+60 v/v% TMAH(0.8 wt%)]를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

에스테르 교환반응의 연속 반응계는 Fig. 1과 같이 급액용기(체적 200 mL)와 정적 교반기가 충전된 관형 반응기로 이루어 졌다. 관형반응기(내경 1.2 cm, 길이 31 cm)의 체적은 35 mL이다. 정적 교반기(PE, Cole Parmer Instrument, US)의 역 회전수는 12, 24, 36으로 변화시켰다. 관형반응기를 떠나는 반응혼합물을 환류시켜 총괄 전환율을 높였다. 우지함량은 30 wt%, 50 wt%, 70 wt%로 변화시켰다. 촉매가 첨가된 메탄올과 혼합지방의 혼화도를 높이기 위해 1 v/v% 유화제(glycerol mono stearate, 한비상사, 트리 글리세리드 체적기준)를 첨가하였다. 혼합지방과 메탄올의 몰비는 1:5, 1:8, 1:11로, 유량은 0.4 mL/min, 0.7 mL/min, 1 mL/min으로 변화시켰다. 65°C에서 우지함량, 촉매함량, 유량과 정적 교반기의 역회전 수를 변화시키면서 에스테르 교환반응을 수행하였다. 반응기 출구의 하부에 있는 분리 탭에서 글리세린을 채취하여 클로로포름과 노말 헥산 혼합물(체적비



I : feed vessel, II : hot plate, III, VI : pump, IV : tubular reactor packed with static mixer, V : thermostat, VII : collector

Fig. 1. Schematic apparatus continuous transesterification on tubular reactor.

1:2)로 추출하였다. 하부로 상 분리된 글리세린을 건조시키면, 메탄올이 제거되고, 글리세린만 얻어진다. 글리세린 양의 정확한 칭량을 위해 추출을 2회 반복하였다. 에스테르 교환반응의 총괄 전화율을 이론적 글리세린 양에 대한 생성된 글리세린 양의 비로 추산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 유량이 지방의 총괄 전화율에 미치는 영향

연속식 조업 시 유량은 반응온도와 함께 에너지 비용과 총괄 전화율을 결정하는 주요 조업변수이다. 따라서 에너지 비용을 절감 시키면서 총괄 전화율을 최대화 시키는 최적 유량을 추산해야 한다. 유량이 증가하면, 반응기내에서 메톡시드 이온이 혼합지방 표면에 체류하는 시간이 감소하는 효과가 발생한다[10]. 한편 메톡시드 이온이 지방산 글리세리드의 탄소원자를 공격하는 강도와 빈도수가 증가하여, 전자이동이 촉진되는 효과도 나타난다. 따라서 체류효과를 높이면서 메톡시드 이온이 트리글리세리드의 탄소원자를 공격하는 강도와 빈도수가 높은 유량범위를 결정하는 것이 요구된다. 본 연구에서는 유채유, 우지 및 혼합지방을 원료로 사용하였다. 오일과 메탄올의 몰비가 1:8, 반응온도가 65°C, 정적 교반기의 역회전 수가 24이고 혼합촉매를 사용하여, 유량 및 지방 종류의 변화에 따른 에스테르 교환반응을 수행하였다. 유량변화가 지방의 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig. 2에 도시하였다.

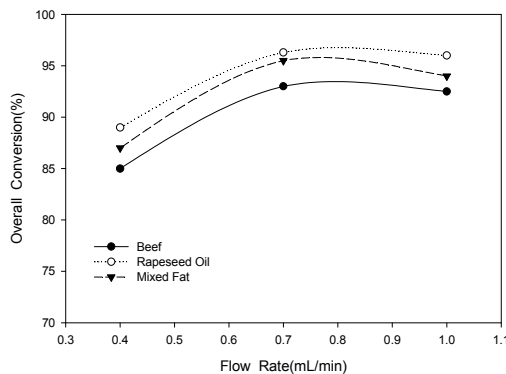


Fig. 2. Effects of flow rates and fats on overall conversion of fat.

혼합촉매를 사용하여 유량이 0.7 mL/min일 때 까지는 반응물의 체류시간이 감소하는 효과 보다는 메톡시드 이온이 공격하는 강도와 빈도수 효과가 우세하여 지방의 총괄 전화율은 증가하였고, 특히 혼합지방의 총괄 전화율은 96%를 보였다. 유량이 1 mL/min에 이르면 반응물의 체류시간의 감소로 메톡시드 이온이 지방산 글리세리드의 탄소원자를 공격하는 강도와 빈도가 낮아 혼합지방의 총괄 전화율은 93.5%를 보였다. 따라서 최적유량은 0.7 mL/min으로 나타났다.

#### 3.2 몰비가 혼합지방의 총괄 전화율에 미치는 영향

지방산 글리세리드와 메탄올의 에스테르 교환반응은 가역반응으로 양론 몰비는 1:3이다. 전화율을 높이려면, 몰비를 1:6 으로 높이고 불포화 지방산의 함량이 높은 원료를 사용해야 한다. 포화지방산 함량이 높은 우지를 유채유에 첨가한 혼합지방을 원료로 사용하면, 에스테르 교환반응 몰비는 불포화 지방산 함량이 높은 원료의 조업 몰비 보다 커야 한다. 식물유의 에스테르 교환반응의 몰비를 연구한 사례는 다음과 같다. D. Darnoko 등은 1:6 몰비, 60분 체류 시간과 65°C에서 1 wt% KOH촉매를 사용하여 교반 반응기에서 팜유의 에스테르 교환반응을 수행하여 97.3%의 전화율을 얻었다[10]. H. Noureddini 등은 1:8 몰비와 80°C에서 0.4 wt% NaOH 촉매를 사용하여 연속 반응기에서 대두유의 에스테르 교환반응을 수행하여 98%의 전화율을 얻었다[8]. 본 연구에서는 혼합촉매를 사용하여, 50 wt% 우지가 첨가된 혼합지방과 메탄올의 몰비와 유량을 변화시키면서 65°C와 정적 교반기의 역회전 수 24에서 에스테르 교환반응을 수행하였다. 몰비가 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다.

몰비가 커지면, 가역반응이 정 방향으로 이동하여 비가역 에스테르 교환반응이 진행된다. 비가역성으로 메톡시드 이온이 트리글리세리드의 탄소원자를 활발히 공격함으로써 중간 활성물 생성과 해리가 빨라져 총괄 전화율이 증가하였다. 0.7 mL/min 유량에서 1:8 몰비의 총괄 전화율은 96%를 보였다. 따라서 50 wt%의 우지를 첨가한 혼합지방의 에스테르 교환반응의 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

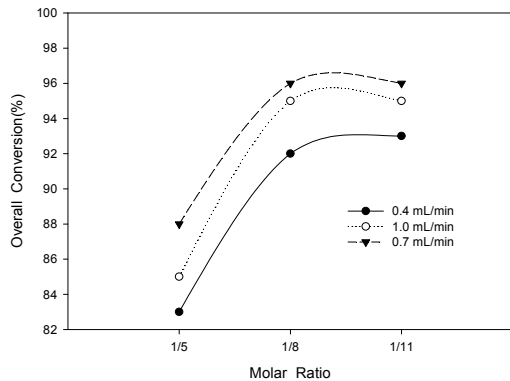


Fig. 3. Effects of molar ratios of methanol to oil and flow rates on overall conversion of mixed fat.

### 3.3 우지함량이 혼합지방의 총괄전화율에 미치는 영향

하천이나 생태계를 오염시키는 브라운 그리스를 함유하는 폐지방을 바이오디젤로 전환하는 조업인자를 결정하기 위해 포화지방산 함량이 높은 우지를 유체유에 섞은 혼합지방을 원료로 선정하였다[11]. 본 연구에서는 우지와 유체유를 함유한 혼합지방을 1 v/v%의 유화제로 메탄올에 유화시켜, 65°C, 0.7 mL/min 유량, 1:8 몰비와 정적 교반기의 역회전 수 24에서 우지 함량과 몰비를 변화시키면서 혼합촉매로 에스테르 교환반응을 수행하였다. 우지함량이 혼합지방의 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다.

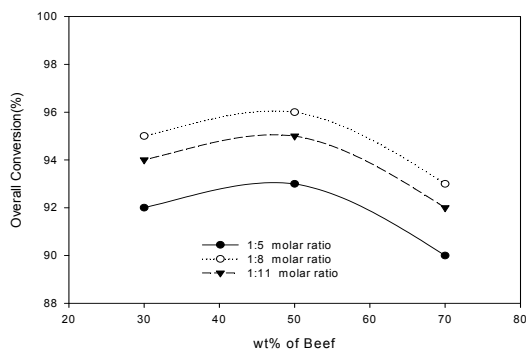


Fig. 4. Effects of contents of beef and molar ratios on overall conversion of mixed fat.

혼합지방의 에스테르 교환반응은 이중결합의 수가 많아 점성이 낮은 유체유에서 먼저 수행된 후 점성이 높은 우지에서 종결된다. 혼합촉매에 함유된 TMAH 촉매는 우지함량이 50 wt%일 때 까지 유체유로부터 생성된 글리세린을 용해시켜 에스테르 교환반응이 비가역으로 진행된다. 글리세린의 용해로 반응혼합물의 점성이 상대적으로 높지않아 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 공격이 용이하여, 유량이 0.7 mL/min일 때 혼합지방의 총괄 전화율은 96%로 증가하였다. 우지함량이 70 wt%이면, 우지가 글리세린을 혼합촉매에 차폐시켜 유체유로부터 생성된 글리세린이 우지표면에 축적된다. 이때 형성된 확산 저항 층이 메톡시드 이온의 우지의 카르보닐 기로 공격을 저해시켜, 혼합지방의 총괄 전화율은 93.5%로 감소하였다[12]. 따라서 혼합촉매 사용 시 혼합지방의 최적 우지함량은 50 wt%를 보였다.

### 3.4 촉매의 종류와 함량이 혼합지방의 총괄 전화율에 미치는 영향

식물유의 에스테르 교환반응에 사용되는 범용 촉매는 알칼리 금속 촉매이다. 이 촉매들은 가격도 저렴하고, 성능도 높다. 그러나 특히 동절기에 바이오디젤에 일부 용해되어 금속비누가 만들어진다. 이것이 바이오디젤과 글리세린의 분리를 어렵게 하는 문제점으로 제시되고 있다[13,14,15]. 이 문제점을 해결하기 위해 알칼리 금속 촉매를 대용할 수 있는 환경 친화적 촉매개발 연구가 시작되었다. 대용 촉매로는 지방산 글리세리드와 알코올에 모두 높은 용해성을 갖는 염기촉매로서 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide:25% solution in methanol)가 있다[16]. 이는 고가이나, pH가 12-13이고, 비점이 65°C라서 회수가 용이한 촉매이다. 이의 비용을 최소화하기 위해 0.5 wt% KOH를 0.8 wt% TMAH에 섞은 혼합촉매를 사용하였다. 본 연구에서는 유량 0.7 mL/min, 정적 교반기의 역회전 수 24 및 65°C에서 촉매 함량과 우지첨가량이 혼합지방의 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig. 5에 도시하였다.

KOH촉매의 염기도는 혼합촉매 보다 낮아 메톡시드 이온의 공격이 늦다. 따라서 KOH촉매를 사용한 혼합지방의 총괄 전화율은 혼합촉매 보다 낮다. 혼합촉매를 사용하면, 이에 함유된 TMAH 촉매에 의해 지방산 글리세리드와 메탄

올이 잘 섞인다. 또한 글리세린이 TMAH에 녹아 메톡시드 이온의 물질전달 저항이 최소화되고, 비가역 에스테르 교환반응이 진행되었기에 우지함량이 50 wt%일 때 총괄 전환율은 96%를 보였다. 따라서 혼합촉매가 최적이라고 판단되었다.

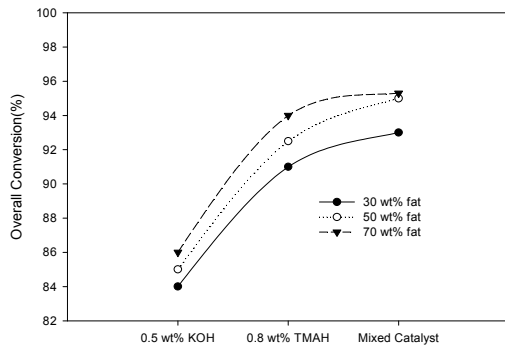


Fig. 5. Effects of contents of catalyst and fat on overall conversion of mixed fat.

### 3.5 정적 교반기의 역 회전수가 혼합지방의 총괄 전환율에 미치는 영향

혼합지방의 비극성 지방산 글리세리드와 극성 메탄올과의 상호 용해도는 식물유 보다 훨씬 낮다. 따라서 소수성 혼합지방과 친수성 메탄올은 교반해도 쉽게 혼합되지 않는다. 메탄올은 큰 액적으로 지방산 글리세리드에 분산되어 불균일상의 경막을 형성한다. 이는 메톡시드 이온이 유지표면으로 물질이동을 저해하는 저항으로 작용한다. 본 연구에서는 혼합지방의 트리글리세리드와 메탄올의 혼합효과를 높이기 위해 정적 혼합기를 관형 반응기에 충전하였다.

본 연구에서는 몰비 1:8, 유량 0.7 mL/min, 우지함량 50 wt%, 반응온도 65°C에서 정적 혼합기의 역 회전수와 촉매함량의 변화에 따른 혼합지방의 에스테르 교환반응을 수행하였다. 정적 혼합기의 역 회전수와 우지함량이 혼합지방의 총괄 전환율에 미치는 영향을 Fig.6에 도시하였다. 유량이 0.7 mL/min일 때 정적 혼합기의 역회전수가 24로 증가하면 메탄올이 수 마이크로 크기의 소 액적으로 혼합지방의 표면으로 분산되어 혼합도는 증가하였다. 따라서 메톡시드 이온이 지방산 글리세리드로 물질이동이 용이하여 혼합지방의 총괄 전환율이 96%에 도달하였다.

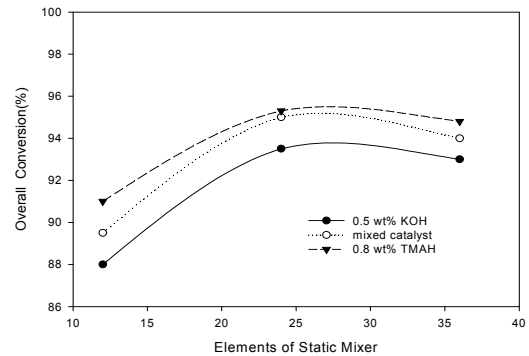


Fig. 6. Effects of elements of static mixer and contents of catalysts on overall conversion of mixed fat.

한편 정적 교반기의 역 회전수가 36에 도달하면, 수 마이크로 메탄올 액적의 합체가 시작되어 두 상의 혼합도가 낮아지면서 되어 총괄 전환율이 94.3%를 보였다. 따라서 정적 혼합기의 최적 역 회전수는 24로 나타났다.

## 4. 결론

65°C에서 혼합촉매[40 v/v% KOH(0.5 wt%)+60 v/v% TMAH(0.8 wt%)]를 사용하고, 정적 교반기가 충전된 관형반응기에서 혼합지방의 전이에스테르화를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 정적 교반기의 역 회전수가 24, 우지함량이 50 wt%, 유량이 0.7 mL/min 일 때, 수 마이크로 크기의 메탄올 액적이 혼합지방의 표면에 잘 분산됨으로써 메톡시드 이온이 트리글리세리드 표면에서 프로톤 이동을 촉진시켜, 혼합지방의 총괄 전환율은 96%를 보였다.
2. 혼합지방의 전이에스테르화 최적 몰비는 1:8로 나타났고, 이 조건에서 유체유에 첨가되는 최적 우지 함량은 50 wt%로 나타났다.
3. 혼합촉매를 사용하고, 정적 교반기의 역회전수가 24일 때 혼합지방의 총괄 전환율은 95.6%를 보였다. 따라서 최적 조업조건으로서 유량은 0.7 mL/min, 몰비는 1:8, 우지함량은 50 wt%, 정적 교반기의 역 회전수는 24로 나타났다.

## 참고문헌

1. A. Strivastiva and R. Prasad, Triglyceride - based Diesel Fuels, *Renewable and Sustainable Energy Review*, **4**, 111 (2000).
2. F. Ma and M. A. Hanna, Biodiesel Production : A Review, *Bioresource Technology*, **92**, 405 (1999).
3. E. Lotero, David A. Bruce, and James G. Goodwin, Jr., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353 (2005).
4. M. Canaki, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Bioresource Technology*, **103**, 1 (2005).
5. F. Ma, L. D. Clement and M. A. Hanna, The Effects of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresources Technology*, **69**, 289 (1999).
6. Fangrui. Ma, L. Davis Clement, and Miliford A. Hanna, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3768 (1998).
7. Krisnangkura, K., and R. Simamahamnop, Continuous Transesterification of Palm Oil in an Organic Solvent, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 166 (1992).
8. Kreutzer, U. R., Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 343 (1984).
9. Nouredini, H., D. Harkey, and V. Medikonduru, A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1775 (1998).
10. D. Darnoko and Munir Cheryan, Continuous Production of Palm Methyl Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **12**, 1269 (2000).
11. T. Issariyokul, A. K. Dalai and N. N. Bakshi, Production of Biodiesel from Waste Fryer Grease Using Methanol/Ethanol System, *Fuel Processing Technology*, **88**, 513 (2007).
12. Y. J., Hyun, Conversion of Beef Tallow and Its Mixed Fat into Biodiesel by Alkali Catalysts, *J. of Korean, Oil Chemists' Soc.*, **24**, (2), 190 (2007).
13. Y. Z. David, J. H. Chang, Van Gerpen, and S. J. Marley, Fuel Properties and Emission of Soybean Oil Ester as Diesel Fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**(11), 1549 (1995).
14. V. B. Veljkovic, S. H. Lakiecevic and O. S. Todorovi, Biodiesel Production from Tobacco Seed Oil with A High Content of Free Fatty Acids, *Fuel*, **85**, 2671 (2006).
15. M. Berrios, J. Siles and A. Martin, A Kinetic Study of Esterification of Free Fatty Acids(FFA) in Sunflower Oil, *Fuel*, **86**, 2383 (2007).
16. T. Cereve, S. Peter, and E. Weidner, Biodiesel Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalyst: Thermodynamics Properties of Oil-Methanol Amine Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9535 (2005).