

연속공정에 의한 식물유의 바이오디젤유 전환

*현영진 · 김해성[†]

*제주대학교 공과대학 청정화학공학과
명지대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 9월 16일 접수 ; 2002년 11월 20일 채택)

Conversion of Vegetable Oil into Biodiesel Fuel by Continuous Process

Young-Jin Hyun · Hae-Sung Kim[†]

**Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National University,
Cheju 690-756, Korea*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]*e-mail : seastar@mju.ac.kr*

(Received September 16, 2002 ; Accepted November 20, 2002)

Abstract : Transesterification of vegetable oils and methanol with alkaline catalyst was carried out to produce biodiesel fuel by continuous process. The process consists of two static mixers, one tubular reactor and two coolers and gave 95~99% of methyl ester yield from soybean oil and rapeseed oil. Experimental variables were the molar ratios of methanol to vegetable oil, alkaline catalyst contents, flow rates, mixer element number. The optimum ranges of operating variables were as follows: reaction temperature of 70°C, 1:6 of molar ratio of methanol to oil, 0.4%(w/w) sodium hydroxide based on oil, static mixer elements number of 24 and 4 min. residence time.

Keywords : *continuous process, transesterification, biodiesel, static mixer.*

1. 서 론

디젤엔진을 발명한 R. Diesel은 연구개발의 초기단계에서는 식물성기름을 시험연료로 사용하였고 남아프리카에서는 2차 세계대전 이전에 이미 바이오디젤을 상용 디젤연료로 이용 할 수 있는 기술을 확보하였으며 원유로부터 대규모로 값싼 페트로디젤을 생산하면서 오늘날 사용되는 대부분의 디젤기관의 주연료는 페트로디젤이 되었다. 70년대에 시작된 에너지파동과 함께 원유 가격이 상승하면서 에너지의 수입의존도와 석유

소비량을 줄이기 위하여 석유연료에 대한 중과세 정책이 시행되었고 90년대에는 심각해진 지구온난화문제로 선진국 주도하의 150여개국 서명으로 채택한 "기후변화협약"에 따라서 탄산가스의 배출량을 규제해야 하므로 환경친화적으로 재생가능한 대체연료로서의 바이오디젤[1]의 생산기술에 관한 연구도 선진국을 중심으로 경제성 확보방안과 함께 정부주도하의 연구개발계획이 민간기업이 참여하는 생산기술 개발계획으로 전환되면서 기술경쟁력을 확보하게 되었다. 수년전부터 국제적인 환경문제와 에너지소비 경제

적 관점에서 바이오디젤의 대체연료로서의 중요성[2-4]이 강조됨에 따라서 시설용량 약 120만 톤/년인 유럽에서는 2005년까지 화석연료의 5%를 바이오연료로 대체하고자 바이오디젤에 대해서는 과세 감면혜택을 실시하고 있고 미국에서도 연산 100만톤의 생산시설을 갖추고, 지하작업장과 밀폐공간, 여행용 보트와 배, 경찰서와 병원 등의 디젤엔진의 연료로서 바이오디젤의 소비촉진을 장려하고 있다. 20%수준의 바이오디젤과 페트로디젤의 혼합연료 B20은 기존의 디젤연료의 연소특성과 동일한 것으로 평가됨에 따라서 주정부와 연방정부에서 구입하는 차량에 바이오디젤의 사용을 요구하는 연방 에너지정책안이 시행되며 상당수의 공용버스, 기차, 트럭, 정부공용차량은 바이오디젤로 운행하도록 권장하고 있다.

지금까지 연구개발된 바이오디젤의 생산기술[5,6]은 직접이용법(direct use and blending), 마이크로 에멀전법(microemulsion)법, 열분해법(thermal cracking), 전이에스테르화법(transesterification)으로 대별할 수 있으며 각각의 기술개발 현황은 다음과 같다. 유지를 디젤연료로 직접 사용하고자 한 연구는 이미 100여년 전에 시작되었지만 대체연료로 활용하기 위한 체계적인 연구는 1980년 초 Bartholomew[7]에 의하여 주도되었으며 디젤엔진의 큰 개조없이 10~20%로 식물유와 디젤연료를 혼합하여 사용할 수 있었다. 1982년 "식물유지의 연료화"에 관한 국제회의가 North Dakota의 Fargo 개최되면서 식물유지의 연소특성과 디젤엔진 성능, 생산기술과 경제성 등에 관하여 논의되었고, 1982년 Anon[8]은 폐식용유를 여과하면 디젤연료와 직접 혼합하여 사용할 수 있음을 밝혔다. 이와 같이 식물유지를 디젤연료로 직접 활용할 수 있음을 알 수 있으나 장기간 사용시에는 fuel atomization, carbon deposit, oil ring sticking, lubeoil contamination에 관한 개선책이 필요하였다. 식물유지의 직접이용법에 관한 개선책으로 제시된 마이크로에멀전법은 식물유지와 페트로디젤을 단쇄기 알콜(메탄올, 에탄올, 부탄올, 옥탄올)로 에멀전화하여 식물유지의 고점도에 따르는 fuel atomization을 개선한 방법으로 Goering[8]은 식물유지의 마이크로에멀전화에 관한 체계적인 연구결과를 토대로 바이오연료로서 유망한 기술특허를 확보하였다. 열분해법은 식물성 유지와 동물성 지방으로부터 화

석연료를 대체하기 위한 합성석유의 생산기술로서 Alencar[13]와 Schwab[14]는 대두유과 해바라기유를 열분해하여 60%수준의 알칸과 알켄으로 이루어진 연료유를 얻었다. Billaud[9]은 관형반응기에서 유채기름을 열분해하여 알칸과 알켄 및 방향족으로 이루어진 같은 유분을 얻었으나, 에너지소량이 많고 바이오디젤 보다는 바이오가솔린이 더 많이 생성되었다.

오늘날 바이오디젤을 대규모 생산하는 상용공정은 모두 전이에스테르화법에 근거하는데 지방산의 글리세롤 에스테르를 촉매 존재하에서 메탄올로 전이에스테르화하여 지방산의 메틸에스테르와 글리세롤을 얻고 글리세롤을 원심분리법으로 분리시키면 고순도의 지방산 메틸에스테르로 이루어진 바이오디젤을 생산할 수 있다[10]. 90년대부터 Nouredini[11]는 대두유로부터 지방산 메틸에스테르 생성의 연속식 연구를 수행하였고, Darnoko[12]는 팜유와 유채유로부터 메틸에스테르를 생산하는 연속공정을 개발하였으며, 독일에서 개발된 continuous deglycerolization process[13]가 대표적인 연속식 생산공정이다. 식물유와 메탄올의 상호용해도는 매우 낮아 교반하여도 식물유와 메탄올 및 촉매간에 균일상이 형성되지 않고, 반응물들과 촉매간에 물질전달 저항이 증가하면서 오히려 수분과 유리지방산이 촉매와 반응하여 촉매가 불활성화 된다[14,15].

본 연구에서는 상용화공정[16]의 기술경쟁력을 확보하기 위해 정적혼합기(static mixer)를 사용하여 반응속도와 수율이 높고, 생산비가 절감되는 반응조건을 설정하기 위하여 연속식 전이에스테르화 공정을 채택하였다. 수산화칼륨, 수산화나트륨과 같은 알칼리 촉매하에 식물유(대두유, 유채유)로부터 지방산 메틸에스테르를 제조하고, 지방산 메틸에스테르의 수율에 미치는 메탄올과 식물유의 몰비, 알칼리 촉매 함량, 혼합도 등의 조업변수들을 최적화하여 전이에스테르화 수율을 향상시켰다. 회분계의 조업변수로는 반응물 몰비, 촉매함량, 반응온도 등이 중요시되나, 연속공정에서 전화율에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 반응물의 혼합도로 알려져 있다. 따라서 본 연구의 목적은 연속공정에서 유채유와 대두유를 원료로 하여 유량, 정적혼합기의 혼화도, 반응물 몰비, 촉매의 종류와 함량 변화에 따라 전화율을 향상시키는 최적조건을 도출하는 것이다.

2. 실험

2.1. 실험장치

Fig. 1에 나타난 연속공정은 2개의 정적혼합기(static mixer)와 가열식 관형 반응기와 열교환기로 구성되었다. 반응물은 pulse feeder (Rochester NY)로서 유량과 압력을 조절하였다. 식물유 펌프의 접촉부위는 테프론으로, 수산화나트륨이 용해된 메탄올 펌프의 유체접촉부위는 스테인레스강과 테프론으로 제작하였다. 예비혼합기(SM1)로는 Koflo Inc(Carry, IL)에서 구입한 폴리프로필렌 믹서를, 정적혼합기(SM2)는 316 스테인레스강 믹서를 사용하였다. 정적혼합기의 역회전 수는 12, 24, 32이다. 이를 이용하여 식물유와 메탄올을 역회전시켜 혼합시켰다. 예비혼합기(직경 ; 0.493", 길이 ; 10.7"), 정적혼합기(직경 ; 0.305", 길이 ; 22.7")와 반응기(직경 ; 2", 길이 ; 22")는 스테인레스 관형반응기 형태로 전체적은 1.2ℓ이다.

유량범위(250~350ml/min)와 조업온도(70℃)는 PID제어기의 제어상자(Landis & Gyr Model 500, Buffalo, Grove IL)로 각각 압력변환기 및 열전대에 의해 조절하였다. 일정압력을 유지하

기 위해 최고온도와 압력이 100℃와 3500 kPa 인 압력조정기를 후방에 설치하였다. 전이메스테르화 반응후의 생성물은 열교환기로 냉각시켰고, 열교환기 직경과 길이는 각각 2", 20"이고, 체적은 1ℓ이며 열교환 면적은 847.28cm²이다.

2.2. 실험방법

예비혼합기와 정적혼합기 및 관형반응기를 예열한 후에 meta key로 식물유를 유입시키고 반응기의 온도를 70℃로 유지하였다. 촉매가 용해된 메탄올을 유입시키면서 조업변수변화에 따라 정상조업 조건으로 반응물을 주입하였다. 반응이 정지된 시료를 진공 증류시켜 미반응 메탄올을 제거한 후 클로로포름과 노르말헥산의 혼합용매(혼합비 1:2)로 생성물을 추출하고 원심분리 시키면 비중이 큰 글리세롤이 하부로 분리된다. 상등액 1ml를 취하여 60℃에서 클로로포름과 노르말헥산의 혼합용매를 진공증류시킨 후 무수메탄올을 첨가했다. 지방산 메틸에스테르는 옥타데실실리카를 고정상으로, 아세톤과 아세토니트릴을 이동상으로 하여 UV 검출기(Waters 486, 파장 205mm)로 정량하였다. 생성물은 분리조로 유입시켜 24시간 경과 후 완전 상분리시

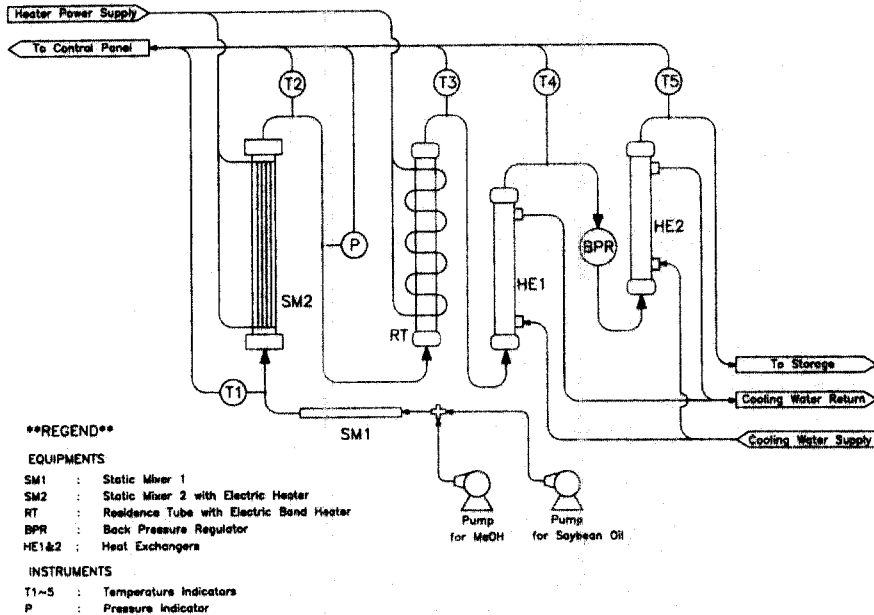


Fig. 1. Schematic flow diagram of continuous transesterification process.

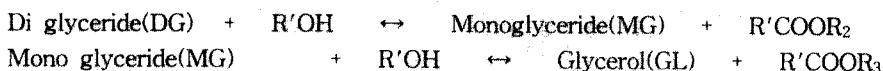
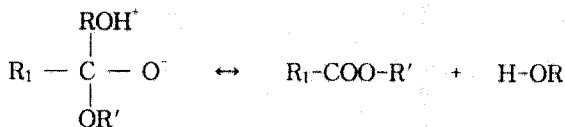
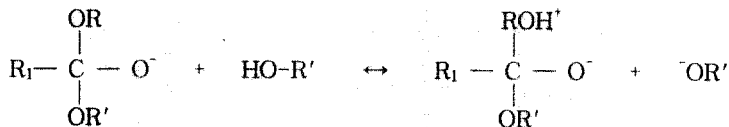
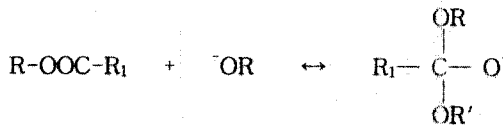
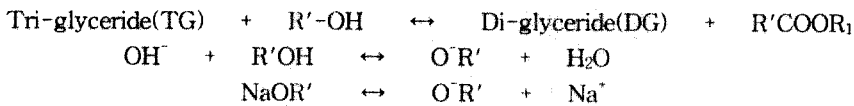
켰다. 상등액을 채취하여 초산으로 중화시킨 후 미반응 메탄올을 증발시켰다. 증발시킨 상등액을 메탄올로 희석하여 HPLC로 정량분석하였다. 칼럼은 ODS2 칼럼(250×4.6mm, 80μm 기공과 5 μm 입자크기)으로 온도를 35℃로서 일정하게 유지시켰다. 아세톤과 아세토니트릴의 체적비가 50:50으로 이루어진 이동상을 20분간 탈기시켰고, 이동상 유량은 0.7ml/min으로 고정시켰다. 표준시료인 메틸에스테르, 모노글리세리드, 디글리세리드, 트리글리세리드의 피크면적 %에 따른 농도 검량선으로부터 트리글리세리드의 메틸에스테르 전환율을 계산하였다.

식물유로 대두유와 유채유는 Arther Daniel Company(Lincoln NE)에서 구입하였다. 무수메탄올과 아세톤 및 아세토니트릴은 Mallinckrodt Baker, Inc(Paris KY)에서, 98.4wt% 수산화나트륨은 Fisher Science Company(Fair Lawn NJ)에서 구입하였다. 지방산 메틸에스테르의 기준물질은 Sigma Chemical Company(St. Louis, MO)제를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올과 식물유의 물비 영향

알칼리 촉매하에 트리글리세리드와 메탄올의 반응은 다음과 같은 단계로 진행된다. 우선 히드록시드 이온이 메탄올과 반응하여 메톡시드 이온(CH₃O⁻)이 생성된다. 메톡시드 이온이 트리글리세리드의 탄소원자를 공격하여 활성중간체가 형성되고 이 활성중간체가 반응하여 디글리세리드의 중간활성체, 메톡시드 이온과 지방산 메틸에스테르가 생성된다. 디글리세리드(di-glyceride) 중간 활성체는 디글리세리드와 메탄올로 전환된다. 이런 반응의 순차적인 진행으로 모노글리세리드(mono-glyceride)와 지방산 메틸에스테르가 생성된다. 최종적으로는 글리세롤과 지방산 메틸에스테르가 생성된다. 총괄적으로 1몰의 유지와 3몰의 메탄올로부터 3몰의 지방산 메틸에스테르가 생성된다[19].



전이에스테르화 반응은 가역반응이라서 반응 속도와 수율을 증가시키기 위해서는 유지에 대한 메탄올의 몰비는 이론 몰비인 1:3 보다 크게 유지해야 한다. 그러나 한계몰비 이상이 되면 미반응 메탄올이 지방산 메틸에스테르와 글리세롤의 상분리를 어렵게 하여 수율이 오히려 감소하고, 미반응 메탄올의 회수비용도 증가하므로 최적몰비로 조업해야 한다.

반응온도 70°C와, 유량 0.3 l/min에서 정적혼합기의 역회전수를 24로 일정하게 하고, 대두유와 메탄올의 몰비에 따른 메틸에스테르 수율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전이에스테르화 반응은 가역반응으로 이론몰비는 1:3 이다. 몰비가 커지면 전이에스테르화 반응이 정방향으로 이동하므로 총괄수율이 증가하였고 몰비가 1:6 이상에서는 그 증가율이 완만하였다.

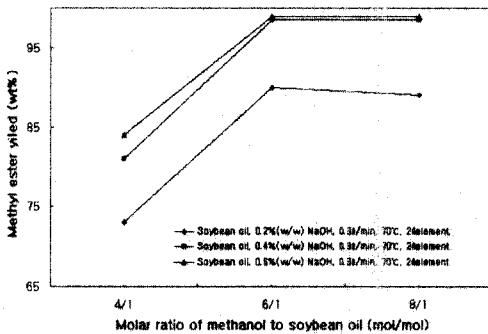


Fig. 2. Effect of molar ratio of methanol to soybean oil on methyl ester yield.

이는 1%(w/w) 알칼리 촉매를 이용하여 유채유의 전이에스테르화 반응을 실험한 Nimcevic[18]의 연구결과와 일치하였다. 또한 60°C, 0.5%(w/w) 소듐메톡시드 촉매를 사용하여, 대두유, 해바라기유, 면실유 등을 전이에스테르화시켜 93~98%의 전환율을 얻은 Freedman[19]의 최적몰비도 1:6 이었다.

반응온도 70°C, 유량 0.3 l/min, 정적혼합기의 역회전수를 24로 일정하게 하고, 대두유와 유채유에 대한 메탄올의 몰비와 촉매종류에 따른 메틸에스테르의 수율변화를 Fig. 3에 나타내었다. 수산화나트륨 촉매함량이 0.4%(w/w)이고, 몰비가 1:6에서 대두유가 전환된 메틸에스테르 수율은 99%를 보였다. 수산화칼륨 촉매함량이 0.4%(w/w)이고, 몰비가 1:6인 유채유는 대두유

보다 불포화지방산 함량이 낮아 체류시간이 길어야 함에도 불구하고 4분으로 동일함으로 유채유의 전환율은 95%를 보였다. 유채유도 혼압도와 체류시간을 증가시키면 메틸에스테르 수율이 대두유와 대등한 수율을 보일 것으로 추정된다. 이는 메탄올로부터 생성되는 메톡시드 이온의 활성도가 반응온도와 촉매의 종류 및 함량에 따른 식물유와 메탄올의 상호용해도에 기인한 것으로 식물유의 불포화도가 커지면 전이에스테르화 속도가 증가하여 수율이 증가하였다. 그러나 포화지방산 함량이 많을수록 이들의 고상화로 상호용해도가 감소되어 전이에스테르화 속도와 수율이 감소하였다. 대두유와 유채유의 총괄수율은 불포화 지방산인 리놀산 함량(대두유 56.8%, 유채유 23.3%) 순으로 나타났다. Darnoko[12] 등은 몰비 1:6, 반응온도 50°C, 반응시간 30분, 1%(w/w) 수산화칼륨 사용시, 포화지방산 함량이 높은 팜유의 지방산 메틸에스테르 총괄수율은 86%로 밝혔다. Praveen. Muniyappa 등[20]은 몰비 10:1, 반응온도 68°C, 반응시간 90분, 0.8%(w/w) 수산화나트륨의 반응조건에서 2단 전이에스테르화 조작시 거의 포화지방산으로 이루어진 우지의 지방산 메틸에스테르 총괄수율은 75%이었다. 이로부터 식물유의 지방산 조성이 총괄수율에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다

Fig. 3으로부터 대두유와 유채유의 최적몰비는 1:6임을 알 수 있었고, 몰비 1:8 이상에서는 체류시간이 감소하므로 오히려 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 수산화칼륨 촉매는 비료로 재활용되는 칼륨염을 생성시키는 장점을 갖

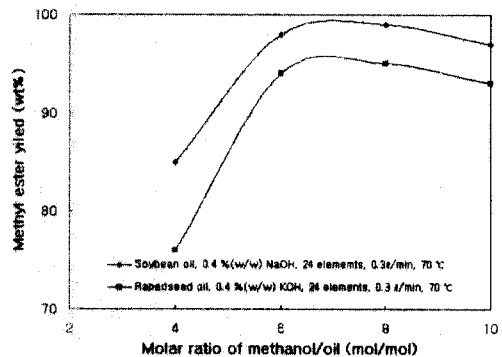


Fig. 3. Effect of molar ratio of methanol to vegetables oil on methyl ester yield.

고 있으나, 수산화나트륨 촉매는 전자보다 저렴하고 함량이 0.4%(w/w)이하에서 폐수 발생량이 적으므로 수산화나트륨 촉매가 적절한 것으로 나타났다. 앞으로 촉매성능도 높이고 폐수 발생량도 줄이는 고체촉매 개발이 필요할 것으로 사료되었다.

3.2. 촉매함량에 따른 메틸에스테르 수율 변화

전이에스테르화에 사용되는 촉매로는 알칼리와 산 촉매 및 효소가 있다. 수분이 0.06%(w/w), 유리지방산이 0.5%(w/w)인 식물유의 전이에스테르화에는 알칼리 촉매가 가장 효과적이라고 알려져 있고, 상용공정에서는 모두 알칼리 촉매가 사용되고 있다. 수분과 유리지방산이 한계함량을 초과하면 메톡시드 이온의 불활성화로, 식물유를 같이 전처리시켜야 알칼리 촉매를 사용할 수 있다. 유리지방산 함량이 4%(w/w) 이상이면 알칼리 세척을 해도 유리지방산에서 만들어진 금속비누가 글리세롤의 상분리를 어렵게 하고, 알칼리 촉매가 불활성화되어, 산촉매와 알칼리촉매를 사용하는 2단계 반응공정을 시행해야 한다.

반응온도 70°C, 유량 0.3 l/min에서 수산화나트륨 촉매함량에 따른 메틸에스테르 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 촉매함량이 0.4wt% 이하에서는 몰비가 1:4에서 1:8로 증가할수록 메틸에스테르의 수율도 급격히 증가하였으며 0.4wt%에서 최대수율을 나타내었다. 몰비가 1:6 이상에서는 촉매함량이 0.4wt% 이상이 되어도 수율은 더 이상 증가하지 않고 오히려 금속비누의 과다 생성으로 수율이 감소하는 경향을 보였

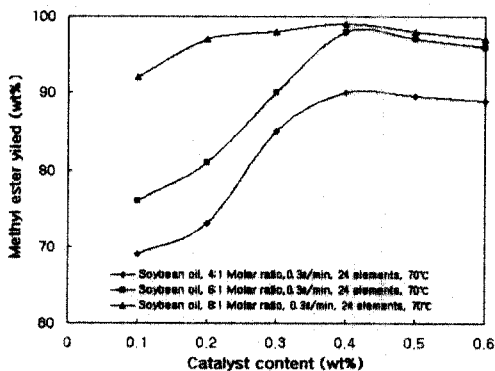


Fig. 4. Effect of catalyst content on methyl ester yield.

다. 60°C에서 몰비 6:1로 팜유를 전이에스테르화한 Darmoko[12]는 수산화칼륨 촉매의 최적함량을 1.0%(w/w)로 제시하였다. 대두유를 60°C에서 몰비 5:1로 전이에스테르화한 Encinar 등[21]은 1%(w/w) 수산화나트륨 촉매로 94%의 수율을 얻었다. 본 연구에서는 메틸에스테르 수율이 최대가 되는 최적 수산화나트륨 촉매함량은 0.4%(w/w)를 보였고, 그 이상에서는 몰비에 무관하게 금속비누의 과다 생성으로 인하여 역반응이 시작되면서 메틸에스테르 수율이 다소 감소하였다. 정적혼합기와 관형반응기로 이루어진 연속식 공정에서 반응온도 70°C, 수산화나트륨 촉매함량이 0.4%(w/w), 그리고 몰비가 1:6일 때 메틸에스테르의 수율이 99%인 양질의 바이오디젤유가 생성되었음이 확인되었다.

3.3. 유량에 따른 메틸에스테르 수율 변화

전이에스테르화 반응조건은 식물유의 종류, 식물유에 대한 메탄올 몰비, 촉매함량, 반응온도와 유량이 총괄수율에 미치는 영향을 비교·분석하여 설정된다. 반응온도와 유량은 에너지 비용을 결정하는 주요 조업인자이다. 반응온도가 높으면 반응속도가 빠르고 식물유와 메탄올의 상호용해도가 증가하면서 평형수율도 커지므로, 알칼리 촉매공정에서는 메탄올의 비점 근처에서 최적반응온도가 설정된다. 반응온도 70°C, 몰비 1:6, 정적혼합기의 역회전수 24, 알칼리 촉매함량 0.4%(w/w)로 일정하게 하고, 유량(0.25 l/min ~ 0.35 l/min)에 따른 대두유와 유채유의 메틸에스테르 수율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 대두유와 유채유 모두 유량이 0.3 l/min에서 최대수율에 도달하였고, 0.3 l/min 이하에서는 메톡시드이온과 식물유의 혼합도가 높아져서 메틸에스테르 수율이 증가하였으나, 그 이상이면 오히려 반응물의 체류시간이 짧아져 메틸에스테르 수율이 감소하였다. 이로부터 체류시간이 4분에 이르면 전이에스테르화의 가역반응은 평형에 도달함을 알 수 있었다. 메탄올과의 혼화성이 낮은 수산화나트륨 촉매는 반응초기에 혼합효과 영향을 많이 받았고, 반응이 진행될수록 체류시간의 영향이 증가하였다. 또한 정적혼합기 설치하는 촉매와 메탄올 및 유지의 혼화성 문제를 해결하는 가장 효과적인 방법임이 확인되었다. 유채유는 불포화지방산인 리놀레산 함량이 24%(w/w)임에 비하여, 대두유는 리놀레산 함량 57%로 수산화나트륨 촉매에 의한 트리글리세리

드의 분해속도가 빨라짐으로써 대두유의 메틸에스테르 수율이 유채유보다 높았다. 0.25 l/min~0.3 l/min의 유량범위에서 대두유가 전환된 메틸에스테르 수율은 97.5%~99%, 유채유는 93%~95%를 보였다. 대두유가 수율이 유채유보다 높은 것은 대두유의 지방산 조성중 불포화도가 큰 지방산 함량이 유채유보다 더 높기 때문이다. 불포화 지방산 함량이 낮은 유채유의 경우에는 2단계 공정을 시행해야 고순도의 바이오디젤을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

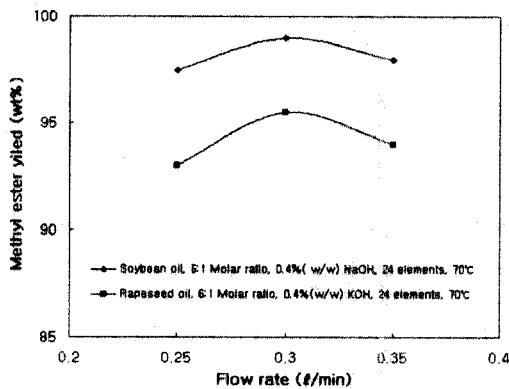


Fig. 5. Effect of flow rate on methyl ester yield.

3.4. 정적혼합기의 역회전수와 혼합도

비극성을 나타내는 지방산 글리세리드로 이루어진 식물유는 극성을 갖는 메탄올과의 매우 낮은 상호용해도를 갖는다. 따라서 소수성 식물유와 친수성 메탄올을 교반해도 쉽게 혼합되지 않아 식물유에 메탄올이 큰 액적으로 분산되는 불균일상을 이룬다. 메톡시드 이온이 지방산 글리세리드의 카보닐기와와의 중간활성체를 형성하기 위해서는 이 이온이 메탄올과 함께 지방산 글리세리드로 물질이동하여야 하는데 분산효과가 낮으면 이들의 물질이동이 충분치 못하여 전이에스테르화 반응이 더디게 진행된다. 특히 지방산 글리세리드의 포화지방산 함량이 높으면, 지방산 글리세리드와 메탄올의 상호용해도가 현저히 낮아 전이에스테르화 속도와 그 수율이 급격히 감소된다. 또한 수분과 유리지방산이 한계함량 이상으로 존재하면, 이들이 메탄올 상으로 물질이동하여 메톡시 이온의 생성이 억제되며 메탄올과 메톡시드 이온이 유지내부로 물질이동할 때 경막저항으로 작용한다. 이러한 불균일상 축

매반응계의 문제점들을 해결하기 위해서는 유지, 메탄올과 알칼리 촉매를 모두 용해시키는 용매를 사용해야 하지만 용매공정은 무용매 공정에 비해 용매회수와 재순환에 따른 부대비용이 많이 소요되기에 상용화 공정은 모두 무용매 공정이다. 본 연구에서는 소수성 지방산 글리세리드에 친수성 메탄올을 수 마이크론 크기의 액적으로 유화시키는 정적혼합기를 설치한 연속식 전이에스테르화 공정을 제시하고, 정적혼합기의 역회전수와 혼합효과를 고찰하였다.

반응온도 70°C, 유량 0.3 l/min으로 일정하게 하고, 수산화나트륨 촉매함량 0.4% (w/w), 물비가 1:6 일 때 정적혼합기의 역회전수에 따른 대두유와 유채유의 메틸에스테르 수율 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 수산화나트륨 촉매를 사용한 대두유의 경우에 정적혼합기의 역회전수가 커지면 반응계의 혼합도가 증가하면서 메틸에스테르 수율이 증가하였고 역회전수가 24 이상이면 전이에스테르화가 거의 평형에 도달하고 메틸에스테르 수율은 96~99%에서 더 이상 증가하지 않았다. 수산화칼륨 촉매를 사용한 유채유의 경우에는 메틸에스테르의 수율이 91~95% 수준이었고 정적혼합기의 역회전수에 따른 혼합효과는 대두유와 유사한 경향을 나타내었으나 불포화지방산 함량이 낮으므로 메틸에스테르의 수율이 95% 이상으로는 증가하지 않았다. 본 연구에서 정적혼합기의 최적 역회전수는 24임을 알 수 있었다.

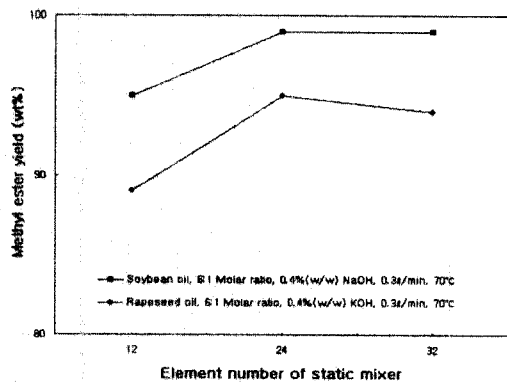


Fig. 6. Effect of element number of static mixer on methyl ester yield.

4. 결 론

식물유의 연속식 전이에스테르화 공정에서 반응온도 70℃일 때 촉매의 종류와 함량, 물비, 유량 및 정적혼합기의 역회전수가 지방산 메틸에스테르의 수율에 미치는 영향을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 대두유의 연속식 전이에스테르화 공정에서 최적반응조건은 반응온도 70℃, 유량 0.3ℓ/min, 물비 1:6, 정적혼합기의 역회전수 24, 촉매함량 0.4% 수산화나트륨이며 메틸에스테르 수율은 99%로 양질의 바이오디젤유가 생산된 것으로 판단된다.
2. 유채유의 연속식 전이에스테르화 공정에서 최적반응조건은 반응온도 70℃, 유량 0.3ℓ/min, 물비 1:6, 역회전수 24, 촉매함량 0.4% 수산화칼륨이며 메틸에스테르 수율은 95%에 도달하였다. 불포화지방산 함량이 상대적으로 적은 유채유는 2단계 반응공정이 필요하다.
3. 연속 전이에스테르화 공정에서 정적혼합기의 역회전수는 지방산 메틸에스테르의 수율을 높이는 중요한 조업인자임을 확인하였다.
4. M. S. Graboski and R. L. McCormick, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125 (1998).
5. A. Srivastava and R. Prasad, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 111 (2000).
6. F. Ma and M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, **70**, 1 (1999).
7. D. Bartholomew, *JAOCs*, **58**, 286 (1981).
8. C. E. Goering and B. Fry, *JAOCs*, **61**, 1627 (1984).
9. A. W. Schwarb, G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson, and E. H. Pryde, *JAOCs*, **65**, 1781 (1988).
10. X. Lang, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, M. J. Reaney, and P. B. Hertz, *Bioresource Technology*, **80**, 53 (2001).
11. H. Nouredini, D. Harkey, and V. Medikonduru, *JAOCs*, **75**, 1775 (1998).
12. D. Darnoko and M. Cheryan, *JAOCs*, **77**, 1269 (2000).
13. J. Connemann, A. Krallmann, and E. Fischer, U.S. Patent 5,354,878 (1994).
14. K. Komers, J. Machek, and R. Stloukal, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 359 (2001).
15. F. Ma, D. Clements, and M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, **69**, 289 (1999).
16. M. Bender, *Bioresource Technology*, **70**, 81 (1999).
17. E. W. Eckey, *JAOCs*, **33**, 575 (1956).
18. D. Nimcevic, R. Puntigam, M. Wörgetter, and J. R. Gapes, *JAOCs*, **77**, 275 (2000).
19. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, *JAOCs*, **61**, 1638 (1984).
20. R. Praveen, S. Muniyappa, C. Scott, and H. Nouredimi, *Bioresource Technology*, **56**, 19 (1996).
21. J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, E. Sabio, and M. J. Ramiro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2927 (1999).

감사의 글

본 연구는 제주대학교 발전기금의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda, *J. of Bioscience & Biotechnology*, **92**, 405 (2001).
2. J. B. Williams, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **104**, 361 (2002).
3. W. Körbitz, *Renewable Energy*, **16**, 1078 (1999).