

## 알칼리 촉매에 의한 우지(Beef Tallow)와 그 혼합지방의 Biodiesel화

현영진<sup>†</sup> · 김해성\*

<sup>†</sup> 제주대학교 공과대학 생명화학공학과, 첨단기술연구소

\* 명지대학교 공과대학 화학공학과

(2007년 2월 15일 접수 ; 2007년 6월 14일 채택)

### Conversion of Beef Tallow and Its Mixed Fat into Biodiesel by Alkali Catalysts

Young-Jin Hyun<sup>†</sup> · Hae-Sung Kim\*

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National  
University, Jeju-Si, 690-756, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 449-728, Korea  
(Received Feb. 15, 2007 ; Accepted June 14, 2007)

**Abstract** : The transesterifications of beef tallow and the mixture of beef tallow and rapeseed oil were conducted at 65°C respectively using TMAH, NaOH and their mixed catalysts. The reactants were emulsified with 1vol% emulsifier and propylene glycol. The overall conversion of beef tallow was 95% at such optimum conditions as the 1:8 of molar ratio and 0.8 wt% TMAH. The overall conversion of mixed fat at the 1:8 of molar ratio and mixed catalyst of 70 wt% TMAH 30 wt% NaOH was close to 97% which appeared at 0.8 wt% TMAH in 80min. And the kinematic viscosity of biodiesel mixture using the mixed catalyst was 6.5mm<sup>2</sup>/s at 40°C.

**Keywords** : transesterification, beef tallow, TMAH, NaOH, overall conversion, mixed fat, mixed catalyst, kinematic viscosity

### 1. 서론

바이오디젤은 주로 식물성 유지와 동물성 지방으로부터 생산할 수 있는 디젤엔진의 대체연료로서 green ester라고도 하는데, 산소는 11% 함유하나 황과 방향족 탄화수소를 함유하지 않으므로 오염물질의 발생량을 저감할 수 있다.

또한, 생태계에 유출되어도 생분해될 뿐만 아니라 발화점이 높아서 운송과 저장 시 보다 더 안전하며, 탄산가스 배출량을 규제하는 “기후 변화 협약”의 관점에서 대체 연료로서의 중요성이 고조되고 있다[1,2]. 유지의 지방산 글리세린 에스테르를 메탄올과 같은 단 사슬 알콜의 지방산 에스테르로 전환시킨 바이오디젤은 페트로 디젤과 혼합하거나 단독으로 디젤엔진의 연료로 사용된다. 유럽연합 중 주도적 역할을

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

하는 독일과 오스트리아는 유체유로부터 연간 150만 톤의 바이오디젤을 생산하였고, 미국에서도 바이오디젤에 관한 품질기준을 확정하고 대두유와 동물성 지방으로부터 대규모로 생산하고 있다. 유럽연합은 2005년까지 연료소비량의 5%를 바이오 연료로 대체하였고, 미 에너지부는 경유소비량의 5%를 바이오디젤로 전환하는 정책을 수행하고 있다. 에너지 소요량의 90% 이상이 원유에 의존하는 화석연료의 남용은 지구 온난화를 가져왔고, 생태계 훼손이 심각해졌다. 원유가의 상승과 국제적 환경규제에 대비하여 북미와 유럽 선진국들에 의해 동물유지나 식물유로부터 바이오디젤이 개발되었다. 바이오디젤 생산단가는 최적 기술개발 뿐 만 아니라 원료확보 용이성과 환경보존 비용에 의해서도 결정된다. 바이오디젤의 공급가를 낮추어 이를 실용화하기 위해서는, 우선 원료를 용이하게 구입하고, 폐수방출을 억제해야 한다. 저렴한 원료수급은 FTA(자유무역협정) 체결로 어렵게 되었다. 국내에서 경작되어 공급되는 식물유는 미국이나 캐나다에서는 공급되는 식물유에 비해 바이오디젤 원료로서 가격경쟁력을 잃는다. 따라서 식물유 대신 저렴한 동물성 지방이나 폐 지방에 관심을 갖게 되었다. 가장 많이 사용하는 동물성 지방으로서 우지(Beef Tallow)는 lb당 \$0.10 - \$0.20 가격을 보이며, 포화지방산의 포화도가 52%라서 응고점이 높아 고온에서도 점성이 높다. 따라서 알콜과의 혼화성이 현저히 떨어져 전이에스테르화 속도는 포화도가 4.4 - 15.5인 식물유에 비해 아주 느리다 [3,4,5,6]. 전이에스테르화를 증가시키기 위해 우지와 알콜의 혼화성을 높이는 조작이 필요하다. 폐 지방은 포화 지방산인 팔미트산(C16:0)과 식물유의 혼합물이다. 폐 지방은 유리 지방산을 함유하여 산·염기 촉매에 의해 2단계 조작이 요구된다. 지방산 글리세린 에스테르와 반응하는 1급 알콜로서 저렴하고, 물과 공기 혼합물을 형성하지 않는 메탄올이 가장 적절하다. 우지의 전이에스테르화에 사용되는 범용 촉매는 KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub> 등이 있다. 이들은 가격도 저렴하고, 전화율도 높다. 그러나 수분함량이 0.05% 이상이면, 바이오디젤에 용해된 알칼리 금속 촉매에 의해 금속비누가 만들어지고, 글리세린의 일부가 바이오디젤에 섞여 바이오디젤의 질이 현저히 떨어진다. 그래서 연료의 성능을 높이기 위해 바이오디젤에 용해된 알칼

리 금속 촉매를 중화·세척하여 완벽하게 분리시켜야 한다[5,6]. 폐수방출을 없애고, 알칼리 금속 촉매의 비누화를 방지하면서 촉매성능을 향상시키는 친환경적 촉매 개발 연구도 최근에 시작되었다. 우지의 전이에스테르화 메카니즘을 보면, 염기 촉매에 의해 메탄올로부터 생성된 메톡시드 이온이 지방산 글리세린 에스테르의 카르보닐기에 친 핵 공격을 하여 사면체의 중간체가 형성되며, 전자의 이동으로 중간체가 우지의 골격구조에서 떨어지는 일련의 과정을 2회 반복함으로써 지방산 메틸에스테르와 글리세린이 생성된다[7]. 본 연구에서는 우지와 유체유의 혼합지방으로부터 바이오디젤 전환의 기본 조건을 도출하기 위해 알칼리 금속 및 비금속 촉매를 사용하여 우지 및 우지와 유체유의 혼합 지방으로부터 전이에스테르화를 각각 수행하였다. 몰비, 촉매함량, 혼합 지방 중 우지의 함량 및 혼합촉매의 조성비가 전이에스테르화에 미치는 영향 그리고 혼합촉매가 바이오디젤의 동점도에 미치는 영향을 고찰하여, 혼합지방의 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 실험

우지(Waco Pure Chemical Industries, Ltd, Japan)와 유체유(주, 제주유체)를 충분히 건조한 후 우지함량을 변화시키면서 우지를 유체유에 첨가하여 혼합지방을 조제하였다. 알칼리 촉매로는 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol, Acros Organics, New Jersey, U.S.)와 NaOH를 사용하였다. 65°C에서 우지 양을 기준한 1 vol% 유화제 GMS(glycerol monostearate, 한비상사), 우지와 유체유의 몰수에 상응하는 프로필렌 글리콜을 반응물에 첨가하여 몰비를 1:6, 1:8, 1:10으로, TMAH함량을 0.4 wt%, 0.6 wt%, 0.8 wt%로, 소듐 히드록시드 함량을 0.4 wt%, 0.7 wt%, 1 wt%로 변화시키면서 우지와 혼합지방에 대해 전이에스테르화를 각각 수행하였다. 시료채취 시 아세트산을 첨가하여 전이에스테르화를 종료시켰다. 지방산 메틸에스테르를 클로로포름과 노말 헥산의 혼합물(v/v, 1:2)로 추출하면, 글리세린은 하부로 상 분리된다. 이를 채취하여 8 - 9시간 정도 건조시키면, 메탄

올이 제거되고, 순수 글리세린만 얻어진다. 글리세린 양의 정확한 칭량을 위해 추출을 2회 반복하였다. 이론적 글리세린 양에 대한 전이에스테르화로 생성된 글리세린의 양의 비로 총괄전화율을 추산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 우지의 총괄전화율에 미치는 몰비의 영향

알콜에 의한 동물성 지방이나 식물유의 전이에스테르화의 양론 몰비는 1:3이나, 가역반응이라서 몰비를 높여야 반응이 빨라진다. 우지는 주로 17 - 37% 포화지방산인 팔미트산(C16:0)과 26 - 50% 불포화 지방산인 올레산(C18:1)으로 이루어져 있다[8]. 식물유에 비해 포화지방산 함량이 높은 우지는 점성이 높아 메탄올과 쉽게 혼합되기 어려워 전이에스테르화 소요시간이 길다. P. R. Muniyappa, H. Nouredini 등은 70°C, 1:6 몰비에서 0.75 wt% NaOH를 사용하여 3.0시간동안 우지의 전이에스테르화를 2단계로 수행하였고, 총괄전화율을 83.1%로 제시하였다[9]. R. Alcanatra, J. Amores 등은 68°C, 1:8 몰비에서 1 wt% NaOCH<sub>3</sub>를 사용하여 3시간 동안 우지의 전이에스테르화를 수행하였고, 총괄전화율은 84%를 보였다 [10]. 따라서 본 연구에서는 우지와 메탄올의 혼합성을 높여, 반응시간을 단축하기 위해 유화제와 프로필렌글리콜로 반응물을 혼합시켰다.

Fig. 1은 65°C에서 1 vol% 유화제와 프로필렌글리콜로 우지를 메탄올에 유화시켜 0.8 wt% TMAH 촉매로 전이에스테르화시켰고, 우지와 메탄올 몰비에 따른 우지의 총괄전화율을 반응시간에 대해 도시한 것이다. 몰비가 증가함에 따라 반응초기에는 이온강도가 높은 메톡시드 이온이 경쟁적으로 지방산 글리세린 에스테르의 카르보닐기에 친 핵공격을 한다. 이 공격으로 생긴 전자들의 이동으로 지방산 메틸에스테르가 우지의 골격구조로부터 쉽게 떨어진다. 그래서 우지의 총괄 전화율도 급격히 증가하였으나, 반응시간이 증가하면서 메톡시드 이온의 세기가 약해져 총괄전화율이 서서히 증가하였다. 반응시간이 80분에 이르면서 1:8 몰비에서 총괄전화율은 1:10 몰비의 총괄전화율에 근접한 96%를 보였다. 따라서 최적몰비는 1:8로 나타났다.

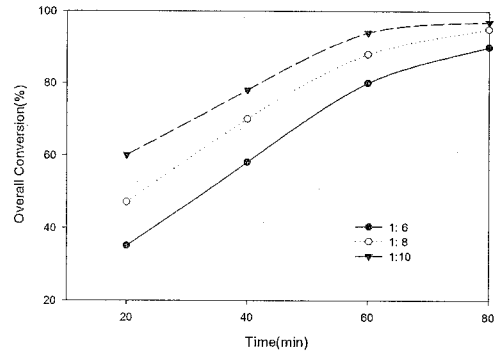


Fig. 1. Effects of molar ratios on beef tallow's overall conversions(0.8 wt% TMAH, 1 vol% emulsifier, 65°C).

#### 3.2 우지의 총괄전화율에 미치는 촉매 함량의 영향

촉매의 종류와 함량은 우지의 전이에스테르화를 지배하는 주요 인자이다. 알칼리 금속 촉매를 완전히 분리시키지 않은 바이오디젤을 장기간 연료로 사용 시 엔진이 부식되고, 특히 동절기에는 점성이 높아 시동이 갑자기 꺼지는 사례도 나타난다. 이런 문제점을 해결하는 촉매로는 지방산 글리세린 에스테르와 알콜에 높은 용해성을 갖는 액체촉매로서, DEA(diethyl amine), DMAE(di methyl ethanol amine), TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol) 등이 있다[8]. 고가이지만, pH가 12-13이고, 비점이 65°C라서 회수가 용이한 TMAH를 촉매로 선정하였다. R. T. Cereve 등은 1:9 몰비에서 3 wt% TMAH 촉매로 유채유를 전이에스테르화시켜 60분에서 80% 전화율을 얻었다[11]. 본 연구에서는 TMAH촉매를 사용하여 유화제와 프로필렌글리콜로 우지를 메탄올에 유화시켜 전이에스테르화를 수행하였다. Fig. 2는 65°C와 몰비 1:8에서 1 vol% 유화제와 프로필렌글리콜로 우지를 메탄올에 유화시켜 전이에스테르화를 수행하였고, TMAH 촉매함량에 따른 우지의 총괄전화율을 도시한 것이다. TMAH함량이 높을수록, 우지와 메탄올이 촉매표면에서 높은 혼합성을 보여 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 확산하는 속도가 증가한다. 뿐만 아니라 TMAH의 글리세린 용해성 증가로 지방산 메틸에스테르의 점성이 낮아져 사면체의 중간생성

물이 우지의 골격구조로부터 용이하게 분리됨으로써 총괄전화율이 증가하였다.

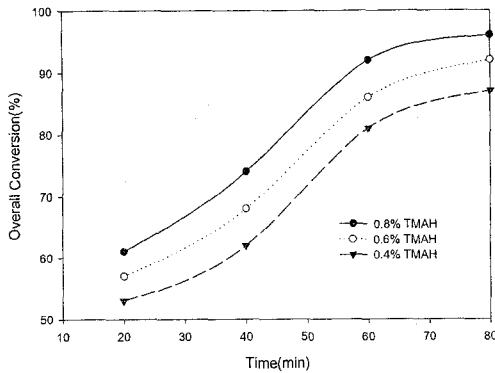


Fig. 2. Effects of weight percent of TMAH on beef tallow's overall conversions(1:8 of molar ratio, 1vol% emulsifier, 65°C).

반응시간 80분에서, 0.8 wt% TMAH와 1:8 물비일 때 우지의 총괄전화율은 96.0%였다. 따라서 최적 촉매 함량은 0.8 wt%로 판단되었다.

### 3.3. 혼합지방의 총괄전화율에 미치는 우지 함량의 영향

포화지방산 함량이 15 wt%이상인 브라운 그리스를 함유하는 폐지방이 하천이나 생태계를 오염시킨다. 오염원인 폐지방을 바이오디젤로 전환하기 위해 포화지방산을 식물유에 섞은 혼합지방은 산-염기 촉매에 의한 2단계 전이에스테르화에 의해 바이오디젤로 전환된다. 본 연구에서는 우지와 유채유를 함유한 혼합지방을 유화제와 프로필렌글리콜로 메탄올에 유화시켜, 65°C와 1:8 물비에서 우지함량을 변화시키면서 전이에스테르화를 수행하였다. 촉매의 종류와 우지함량이 혼합지방의 총괄전화율에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 3은 1 vol% 유화제와 프로필렌글리콜로 우지를 메탄올에 유화시켜 0.8 wt% TMAH와 1 wt% NaOH촉매로 65°C에서 우지를 전이에스테르화 시켰고, 우지함량에 따른 혼합지방의 총괄전화율을 도시한 것이다.

혼합지방의 전이에스테르화는 이중결합의 수가 많아 점성이 낮은 유채유에서 먼저 진행된 후 점성이 높은 우지에서 종결된다. 0.8 wt% TMAH 촉매는 1 wt% NaOH 촉매보다 염기도

가 높아 메탄올로부터 메톡시드 이온 생성을 촉진시키며, 우지함량이 50 wt%일 때 까지 유채유로부터 생성된 글리세린을 용해시켜 비가역 전이에스테르화가 유지된다. 뿐만 아니라 글리세린의 용해로 우지의 점성이 높지 않아 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 공격이 용이하여 혼합지방의 총괄전화율은 96%로 증가하였다. 1 wt% NaOH 촉매사용 시 유채유로부터 생성된 글리세린이 우지로 확산되어 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 물질이동 속도가 낮아서 혼합지방의 총괄전화율은 91%로 감소하였다. 그러나 우지함량이 70 wt%일 때 반응시간 60분부터 유채유로부터 생성되어 우지표면에 축적된 된 글리세린 층을 통한 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 물질이동 속도가 감소하여 혼합지방의 총괄전화율은 80분에서 93%로 감소하였다. 따라서 0.8 wt% TMAH 촉매사용 시 메톡시드 이온이 우지의 카르보닐기로 물질이동 하는 데 영향을 미치지 않는 혼합지방의 최적 우지함량은 50 wt%를 보였다.

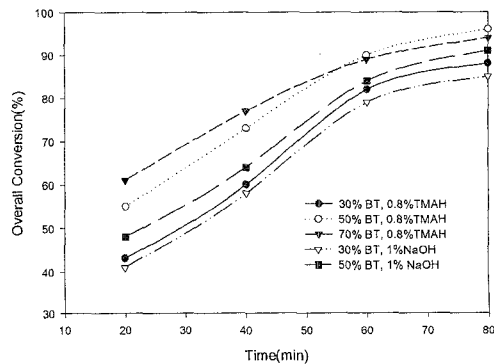


Fig. 3. Effects of weight percent of beef tallow on mixed fats' overall conversions (1 vol% emulsifier, 1:8 molar ratio 0.8 wt% TMAH, 1 wt% NaOH, 65°C).

### 3.4. 혼합지방의 총괄전화율에 미치는 혼합 촉매 함량의 영향

촉매성과 가격은 제품의 생산비를 결정하는 주요 조업인자이다. 저렴한 알칼리 금속 촉매와 달리 고가의 TMAH 촉매의 함량은 바이오디젤인 지방산 메틸에스테르(FAME)의 생산비를 결정한다. 이를 최적화하기 위해, 알칼리

비금속 촉매(TMAH)의 함량을 낮추고, 이 양만큼 알칼리 금속 촉매(NaOH)를 첨가하는 혼합 촉매를 사용하였다. 본 연구에서는 촉매의 성능을 높이면서 이의 비용을 절감하기 위해 단일 촉매와 혼합촉매에 따른 혼합지방의 총괄전화율을 비교·검토하였다. Fig.4는 1vol% 유화제, 1:8 몰비와 65°C에서 50 wt% 우지를 함유하는 혼합지방을 전이에스테르화시켜, 촉매종류에 따른 혼합지방의 총괄전화율을 도시한 것이다. 0.8 wt% TMAH촉매와 0.4 wt% NaOH촉매를 각각 50 wt%로 섞은 혼합촉매 사용하여 전이에스테르 시킨 혼합지방의 총괄전화율은 80분 후 89%를 보였다. 0.8 wt% TMAH와 0.4 wt% NaOH촉매를 각각 70 wt%, 30 wt%로 섞은 혼합촉매를 사용 시 TMAH 함량증가는 유체유로부터 생성된 글리세린을 TMAH에 용해시켜 메톡시드 이온과 전자들의 이동을 촉진시킴으로써 혼합지방의 전이에스테르화 속도가 증가하여, 총괄전화율은 96%를 보였다.

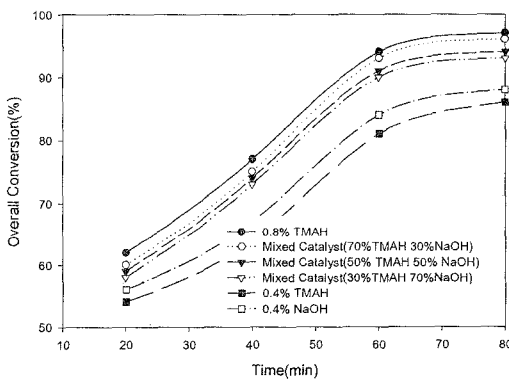


Fig. 4. Effects of weight percents of catalysts on the mixed fat's overall conversions(1vol% emulsifier, 1:8 of molar ratios, 65°C).

따라서 TMAH 촉매와 NaOH 촉매의 최적 혼합조성비(w/w)는 70:30으로 나타났다. 30 wt% NaOH(0.4 wt%)촉매 양 만큼 0.8 wt% TMAH 촉매의 비용이 절감되고, 0.4 wt% NaOH 촉매는 70 wt% TMAH(0.8 wt%)의 성능만큼 향상된 것으로 판단되었다. 이와 더불어 바이오디젤과 글리세린에 용해된 TMAH 촉매를 회수·재활용하여 촉매수명을 연장한다면 TMAH는 최적촉매로 판단되었다.

### 3.5. 바이오디젤의 점성에 미치는 촉매의 영향

혼합지방의 전이에스테르화시 알칼리 금속 촉매의 일부가 바이오디젤에 녹아 수분을 흡수하면, 바이오디젤의 점성이 높아져 연료의 성능이 떨어진다. [12,13]. 본 연구에서는 0.4 wt% NaOH 촉매, 0.8 wt% TMAH 촉매 및 혼합촉매[70 wt% TMAH(0.8 wt%) 30% wt NaOH(0.4 wt%)]를 사용하여 65°C와 1:8 몰비에서 전이에스테르화된 바이오디젤 혼합물을 40°C에서 40시간 방치하면서 이의 점성을 점도계(LV DV-11+PRO, Viscometer : Brookfield, Co. U.S)로 측정하여 Fig. 5에 도시하였다. 0.4 wt% NaOH촉매를 사용하여 전화된 바이오디젤 혼합물의 동점도는 40°C에서 40시간 방치 시 8.6mm<sup>2</sup>/s를 보였다. 그러나 혼합촉매를 사용하여 전화된 바이오디젤 혼합물을 40°C에서 40시간 방치 시 이의 동점도는 ASTM D - 6751의 D-445법으로 40°C에서 측정된 B100의 동 점도(6mm<sup>2</sup>/s)보다 약간 초과하였으나, 0.8 wt% TMAH 단일촉매 사용시 동점도인 6.3 mm<sup>2</sup>/s에 근접한 6.5 mm<sup>2</sup>/s를 보였다.

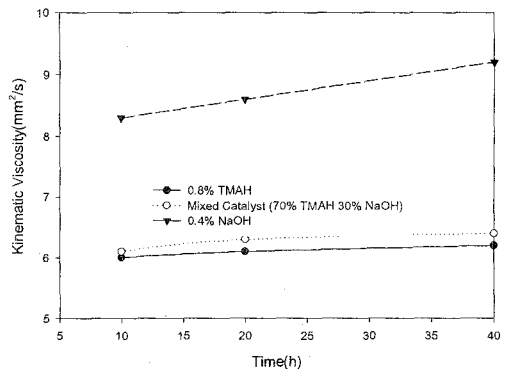


Fig. 5. Effects of catalysts on the kinematic viscosity of biodiesel mixture(1:8 molar ratio, 1 vol% emulsifier, 65°C).

따라서 혼합촉매는 바이오디젤의 점성을 조절하는 기능을 갖는 촉매로 판단되었다.

## 4. 결론

우지 및 혼합지방을 1 vol% 유화제 및 프로필렌글리콜로 메탄올에 유화시켜 몰비와 촉매 종류와 그 함량변화에 따라 65°C에서 80분간

전이에스테르화를 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물비 1:8, 0.8 wt% TMAH에서 우지와 혼합지방의 총괄전화율은 반응시간 80분에서 각각 95%, 97%를 보였다.
2. 0.8 wt% TMAH와 1 wt% NaOH 촉매를 사용한 혼합지방의 전이에스테르화 시 우지와 유채유의 최적 조성비(w/w)는 50:100을 보였다.
3. 우지의 최적 조성비에서 혼합촉매를 사용한 혼합지방의 전이에스테르화 시 0.8 wt% TMAH와 0.4 wt% NaOH 촉매의 최적 조성비(w/w)는 70:30으로 나타났고, 이 조성비에서 총괄전화율은 반응시간 80분일 때 96%였다. 따라서 혼합 촉매사용 시 30 wt% TMAH(0.8 wt%) 촉매를 절감하는 효과가 나타났다.
4. 70 wt% TMAH(0.8 wt%)와 30 wt% NaOH (0.4 wt%)의 혼합촉매를 사용하여 전화된 바이오디젤 혼합물을 40 시간 방치 시 이의 동점도는  $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 로 0.8 wt% TMAH 단일 촉매 사용 시 동점도( $6.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ )에 근접하였다. 따라서 NaOH 촉매 일정량을 TMAH 촉매에 혼합해도 바이오디젤 혼합물의 동점도 변화는 거의 무시되었다.

### 참고문헌

1. A. Strivastiva and R. Prasad, *Renewable and Sustainable Energy Review*, **4**, 111 (2000).
2. H. Fukuda, A. Kinde, and H. Noda, *J. Bioscience & Biotechnology*, **92**, 405 (2001).
3. F. Ma, L. D. Clement and M. A. Hanna, *Bioresources Technology*, **69**, 289 (1999).
4. M. Canaki, *Bioresource Technology*, **103**, 1 (2005).
5. F. Ma, L. D. Clement, and M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, **69**, 289 (1999).
6. R. Alcantara, J. Amores, and A. Navarro, *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515 (2000).
7. M. Canaki and J. Van Gerpen, *ASAE*, **44**, 1424 (2001).
8. J. Van Gerpen, D. Clements, and G. Knothe, *Biotechnology Production Technology*, NREL/SR-510-36244, 30 (2004).
9. E. Lotero, Y. Liu, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, Jr., *Ind. Eng. Res.*, **44**, 5353 (2005).
10. R. E. Babcock, E. Clausen and M. Popp, *Project Number MBTC-2058* (2001).
11. F. Ma, L. D. Clement, and M. A. Hanna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3768 (1998).
12. P. R. Muniyappa, S. Prammer, H. Nouredini, *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications on Univ. of Nebraska - Lincoln*, **2**, 112 (1996)
13. R. Alcantar, J Amores and A. Navarro, *Biomass Bioenergy*, **18**, 515 (2000).
14. T. Cereve, S. Peter, and E. Weidner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9535 (2005).
15. K. B. Cigizoglu, T. Ozaktas, and F. Kara manglu, *Energy Source*, **19**, 559 (1997).
16. H. A. Al-Kahtani, *J. Am. Oil Chemists' Society*, **68(1)**, 857 (1991).