

유화전이에스테르화에 의한 대두유의 Biodiesel화

강 영 민 · 김 해 성

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
(2001년 9월 14일 접수 ; 2001년 10월 31일 채택)

Emulsified Transesterification of Soybean Oil into Biodiesel

Young-Min Kang · Hae-Sung Kim

*Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University,
Yongin 449-728, Korea*

(Received September 14, 2001 ; Accepted October 31, 2001)

Abstract : Emulsified transesterification of soybean oil into biodiesel was investigated using potassium hydroxide and sodium methoxide catalysts with methyl glucoside oleic polyester as a methanol-in-oil emulsifier. The transesterification reaction conditions were optimized to obtain high yields of fatty acid methyl esters of the quality defined by biodiesel standards. The developed process resulted in 95~96% of overall yield from soybean oil by alkali-catalyzed methanolysis at 45°C of reaction temperature with 6:1 of methanol-to-oil molar ratio and 1(v/v)% methyl glucoside oleic polyester in the presence of 0.8wt% KOH and 1.2wt% NaOCH₃.

Keywords : *biodiesel, emulsified transesterification, soybean oil.*

1. 서론

바이오디젤(biodiesel)은 주로 식물성오일로 부터 생산할 수 있는 디젤엔진의 대체연료로서 green ester라고도 하는데 석유소비량을 줄일 수 있고 매연, 탄화수소, 황 등의 오염물질의 배출량이 적다는 환경친화적인 관점과 탄산가스 배출량을 규제하는 "기후 변화 협약"의 관점에서 대체연료로서의 중요성이 강조되고 있다. 식물유(vegetable oil)의 주성분인 지방산 글리세린에스테르를 단쇄기알콜의 지방산에스테르로 전환시킨 바이오디젤은 페트로디젤(petrodiesel)과 혼합하거나 단독으로 디젤엔진의 연료로 사용할 수 있으며, 유럽연합중 주도적 역할을 하는 독일과 오스트리아는 현재 각각 연산 50만톤과 3만톤 규모의 생산시설을 가동하고 있고, 미국 등에서도 바이오디젤에 관한 품질기준을 마련하고 대체연료로 적극적으로 보급하고 있다 [1]. 탄소수 16~20인 지방산에스테르의 혼합물로 이루어진 바이오디젤은 글리세린에스테르보다는 메틸에스테르가 비교적 점도가 낮고 디젤엔진에서의 연소특성이 보다 더 우수함으로 지방산의 글리세린에스테르를 메탄올과 같은 단쇄기알콜로서 화학촉매 혹은 효소촉매와 함께 전이에스테르화(transesterification)하여 지방산메틸에스테르로 생산되는데 페트로디젤과 연소특성이 유사하면서 환경친화적으로 재생가능한 대체연료인 동시에 유험과 방향족탄화수소를 함유하지 않으므로 오염물질의 발생량을 저감할 수 있고 생태계에 유출되어도 생분해될 뿐만이 아니라 발화점이 높아서 운송과 저장시에 보다 더 안전한 청정연료라고 할 수 있다[2].

바이오디젤의 생산기술[3,4]은 직접이용법(direct use and blending), 마이크로에멀전(microemulsion)법, 열분해법(thermal cracking), 전이에스테르화법(transesterification)에 근거하는데 전이에스테르화법은 사용하는 촉매에 따라서 base-catalyzed alcoholysis, acid-catalyzed alcoholysis, enzyme-catalyzed transesterification으로 구분할 수 있다. 직접이용법[5]은 아랍권의 석유금수조치에 직면하여 남아프리카에서 정부주도하에 발전된 식물유의 활용법으로서 식물유와 디젤연료를 직접 혼합하여 사용하며, 1982년 제1차 "식물유의 연료화"에 관한 국제회의에서 식물유의 혼합비와 연소효율, 연소특성, 품질규격 등이 검토되었다. 식물유를 디젤연료

로 직접이용하는 경우에 발생하는 동절기 시동과 연료분사 및 탄소침적에 관한 문제점이 논의되었고 다양한 개선방안이 제시되었다. 식물유를 바이오디젤로 직접이용하는 경우에 식물유와 고점도에 따르는 연료분사(fuel atomization)문제를 해결하기 위한 방안으로 제시된 마이크로에멀전법[6]은 식물유와 함께 페트로디젤, 에탄올 및 부탄올을 혼합하여 1-150nm의 콜로이드성 분산연료를 얻는 방법으로 조제된 연료(50% No.2 diesel, 25% soybean, 5% ethanol, 20% butanol)는 세탄가 34.7로 200h EMA(Engine Manufacturers Association) 시험에 통과되었지만, 식물유의 직접이용법에 관한 문제점을 근본적으로 해결할 수는 없었다. 열분해법은 천연유지를 고온으로 가온하고 무산소분위기에서 촉매로 열분해시키는 방법[7]으로 합성석유의 생산기술로 개발되었으나 biodiesel보다는 biogasoline 더 많이 생성되고 에너지 비용이 과다한 것으로 평가된다.

바이오디젤을 대규모로 생산하는 상용공정은 모두 전이에스테르화 공정으로서, 식물성 유지와 동물성 지방을 알칼리 촉매 존재 하에서 메탄올로 전이에스테르화하여 지방산의 메틸에스테르(FAME, fatty acid methyl ester)와 글리세린을 얻고 글리세린을 원심분리법으로 분리시킨 뒤 고순도의 지방산 메틸에스테르로 이루어진 바이오디젤을 생산할 수 있다[8]. 바이오디젤 생산공정의 기술경쟁력과 경제성[9]은 전이에스테르화 공정에 의하여 좌우되는데, 본 연구에서 제시한 유화전이에스테르화 공정은 기존 상용화공정의 무용매 반응계와는 달리 의사균일상반응계에서 전이에스테르화 반응이 이루어진다. 전이에스테르화반응의 출발물질인 유지와 메탄올은 상호용해도와 혼화도가 낮으므로 교반하여도 유지와 메탄올 및 촉매간 물질 이동저항이 클 뿐만 아니라 유리 수분과 지방산이 알칼리 촉매와 결합하면 촉매가 쉽게 불활성화된다[10,11]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 유지와 메탄올 및 촉매 모두를 용해시킬 수 있는 용매를 사용해야 하나 용매공정은 무용매공정에 비하여 체적생산성이 낮고 용매의 회수와 재순환 비용이 커서 경제성이 의문시 되므로 현재의 상용화공정은 모두 무용매공정을 채택하였다. 유화전이에스테르화 공정에서는 유화제를 첨가하여 지방산 글리세리드에 메탄올을 수미크론의 에멀전으로 분산시키고 전이에스테르화 반응을

진행시킴으로서 반응속도와 수율이 높고 에너지 비용이 절감되는 반응조건을 설정할 수 있으며 유화제가 수분과 유리지방산을 촉매로부터 차폐시키는 입체장애효과가 기대되므로 촉매의 불활성화와 수분에 의한 가수분해등을 억제할 수 있다. 본 연구에서는 대두유의 유화전이에스테르화에 의한 바이오디젤의 생산기술을 연구개발함에 있어서 지방산메틸에스테르의 수율에 미치는 물비, 촉매량, 유화제 첨가량 및 반응시간의 영향을 규명하고 유화전이에스테르화 공정의 반응조건을 최적화 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

바이오디젤을 제조하기 위한 원료유지로는 트리올레인(triolein, Tokyo Chemical Industry)과 대두유(지방산 조성: linoleic 56.8%, oleic 22.1%, palmitic 10.3%, linolenic 7.4%, others 3.4%, 제일제당)를 사용하였고, 무수메탄올(methanol HPLC grade, Fisher)과 알칼리촉매(sodium methoxide, ACROS; potassium hydroxide, Aldrich)로 전이에스테르화 한 후에 무수초산(glacial acetic acid, Sigma)으로 중화하였으며, 유화제로는 메틸글루코시드올레산폴리에스테르(methyl glucoside oleic polyester)를 사용하였다. 표준시약으로는 GC급의 Sigma제 올레산 메틸에스테르(oleic acid methyl ester), 리놀레산메틸에스테르(linoleic acid methyl ester), 리놀렌산메틸에스테르(linolenic acid methyl ester), 팔미트산메틸에스테르(palmitic acid methyl ester)를 사용하였고, 분석용과 추출용매는 모두 HPLC급 시약을 사용하였다.

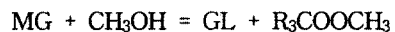
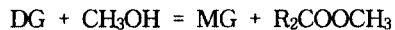
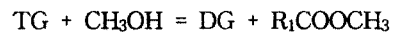
2.2. 실험방법

유지의 전이에스테르화 반응에 미치는 메탄올과 유지의 물비, 알칼리 촉매와 유화제, 반응온도와 반응시간의 영향을 규명하기 위하여 항온시킨 교반반응기에서 유지와 메탄올을 알칼리 촉매로 전이에스테르화시키고 일정시간 경과 후에 무수초산으로 반응을 정지시킨 다음에 생성된 바이오디젤의 조성과 지방산메틸에스테르의 수율을 HPLC법으로 측정하였다. 반응을 정지시킨 시료로부터 진공증류하여 미반응 메탄올을 제거한 후에 클로로포름과 노르말헥산의 혼합용

매(혼합비, 1:2)로 용매추출하고 원심분리하면 글리세린이 분리된다. 용매추출한 상등액 1ml를 취하여 60℃에서 클로로포름과 헥산을 진공증류하고 0℃에서 무수메탄올로 지방산메틸에스테르를 선택적으로 추출하여 적당한 농도로 희석한다. 시료 중 지방산 메틸에스테르는 옥타데실실리카 칼럼(ODS II, 4.6mm×250mm, Waters)을 고정상으로 하고 아세톤과 아세토니트릴 및 초순수(체적비, 48:48:4, 유량 1ml/min)를 이동상으로 하여 UV검출기(Waters 486, 205nm)로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

바이오디젤의 생산기술은 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응, 미반응 메탄올의 재순환, 글리세린의 분리와 지방산메틸에스테르의 정제 공정으로 이루어진 다단계 공정기술로서 바이오디젤의 단위생산비와 연료특성 및 점화특성에 미치는 영향이 종합적으로 검토분석되어야 하며 전이에스테르화반응이 결정적인 영향을 미친다. 유지를 알칼리촉매와 함께 메탄올로 전이에스테르화 하면 다음과 같이 단계적으로 트리글리세리드(TG, triglyceride)로부터 디글리세리드(DG), 모노글리세리드(MG), 지방산메틸에스테르가 생성되면서 글리세린(GL)이 분리된다.



Eckey[12]에 의하여 밝혀진 반응기구에 의하면 알칼리촉매와 메탄올로부터 생성된 메톡시드(methoxide) 이온이 글리세리드 분자의 카보닐탄소를 공격하여 활성중간체를 형성하면 메탄올이 작용하여 지방산메틸에스테르와 또 다른 메톡시드가 생성되고 순차반응으로 3분자의 메탄올이 반응하여 3분자의 지방산메틸에스테르가 생성되고 글리세린 1분자가 분리된다고 알려져 있으며, 바이오디젤의 생산기술을 연구개발함에 있어서 유화전이에스테르화 공정의 반응조건을 규명한 연구결과는 다음과 같다.

3.1. 유지에 대한 메탄올 물비

전이에스테르화 반응은 가역반응으로서 지방산메틸에스테르의 수율과 전이에스테르화 반응속도를 높이기 위해서는 유지에 대한 메탄올의

몰비가 이론당량비 1:3보다도 높게 유지되어야 하는데, 한계몰비 이상이 되면 메탄올의 재순환 비용이 증가하고 지방산메틸에스테르와 글리세린의 상분리가 불완전하므로 오히려 수율이 감소된다. 1% 알칼리촉매를 사용하여 유채유의 전이에스테르화 반응을 연구한 Nimcevic 등[13]의 연구결과에 의하면 몰비 1:6이 최적몰비를 밝혔고, 대두유, 해바라기 기름, 면실유 등의 식물성 유지의 전이에스테르화 반응에 관한 체계적인 연구를 수행한 Freedman 등[14]은 60°C, 0.5% NaOCH₃, 몰비 1:6에서 93~98% 수준의 전화율을 얻었으며, Nouredini 등[15]이 제시한 대두유의 연속식 전이에스테르화 공정에서는 몰비 1:6보다는 1:8에서 더 높은 전화율에 도달하였다.

Fig. 1은 트리올레인과 대두유의 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응에서 메탄올의 몰비가 전화율에 미치는 영향을 도시한 것으로, 몰비 1:6 이하에서는 몰비가 증가함에 따라서 전화율도 급격히 증가하여 95%이상의 전화율에 도달하였으나 1:6이상에서는 몰비의 영향이 감소되는 경향을 나타내었다. 45°C에서 1.2wt% 소듐메톡시드로 90분간 반응시킨 트리올레인의 전화율과 60°C에서 0.5wt% 수산화칼륨으로 60분간 반응시킨 대두유의 전화율을 비교 검토해보면, 반응온도가 60°C이고 불포화도가 큰 리놀레산의 함량이 50% 이상이 되는 대두유의 전이에스테르화 전화율은, 반응온도가 낮고 상대적으로 불포화도가 낮은 트리올레인의 전화율보다 높았다. 대두유보다는 트리올레인의 전이에스테

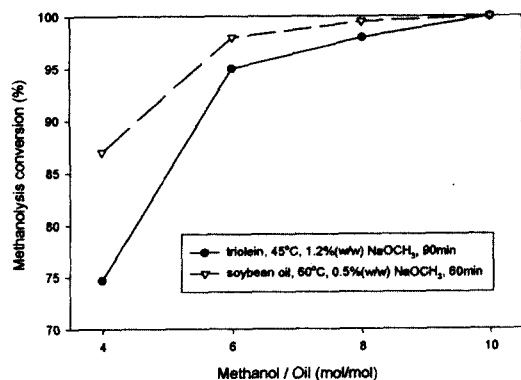


Fig. 1. Effect of mole ratio of methanol to oil on methanolysis conversion.

르화 반응에서 전화율에 미치는 몰비의 영향이 보다 더 크게 나타났으며 몰비 1:8이 되어야 98%수준의 전화율에 도달하였다. 전화율에 미치는 몰비의 영향이 반응온도 및 유지의 불포화도에 의존하는 것은 알칼리 촉매로 작용하는 메톡시드 이온의 활성도가 유지와 메탄올의 상호 용해도와 반응온도 및 유지의 불포화도에 의존하기 때문인 것으로 판단된다. 대두유와 같이 불포화도가 큰 지방산 함량이 높거나 반응온도가 60°C 이상이면 유지에 대한 메탄올의 최적 몰비는 1:6이며 유채유와 같이 올레산 함량이 높고 반응온도가 60°C 이하이면 유지에 대한 메탄올의 최적몰비는 1:6~1:8범위라고 판단된다.

3.2. 알칼리 촉매의 첨가량

전이에스테르화 촉매는 알칼리촉매와 산촉매 및 효소촉매로 구분되는데, 수분 0.06wt%, 유리지방산 0.5wt% 이하인 유지의 전이에스테르화 반응촉매로는 알칼리 촉매가 가장 효과적이라고 알려져 있으며 현재 상용화 공정은 모두 알칼리 촉매공정에 근거하고 있다. 수분과 유리지방산이 한계함량을 초과하면 메톡시드 이온이 쉽게 불활성화 되므로 탈수법과 알칼리세척법으로 전처리 공정을 시행하여야 알칼리 촉매를 사용할 수 있다. 또한, 유리지방산 함량이 4wt% 이상이 되면 알칼리세척법을 시행하여도 유리지방산으로부터 생성된 금속비누가 글리세린의 상분리를 방해하고 알칼리 촉매의 활성을 저하시키므로 알칼리 촉매보다는 산촉매를 사용하여야 하는데, 산촉매 공정은 알칼리촉매 공정보다도 반응온도와 메탄올 몰비가 높은 고압공정으로 페트로디젤(petrodiesel)과 경쟁해야 하는 바이오디젤의 생산공정으로서 경제성을 확보하기가 어렵다는 문제점이 지적되고 있다. 차세대 전이에스테르화 공정으로 유망한 효소촉매공정도 바이오디젤의 단위생산비에서 효소비용이 차지하는 비중이 너무 커서 실험실 규모 연구수준에 머물러 있다.

본 연구에서는 알칼리 촉매에 의한 트리올레인과 대두유의 전이에스테르화 반응계에서 유지의 중량을 기준으로 한 알칼리 촉매의 첨가량이 지방산메틸에스테르의 수율에 미치는 영향을 비교 분석하였다. Fig. 2는 45°C에서, 유지에 대한 메탄올의 몰비가 1:6일 때 대두유에 대한 수산화칼륨 촉매의 첨가량과 트리올레인에 대한 소듐메톡시드 촉매의 첨가량의 영향을 비교 분석

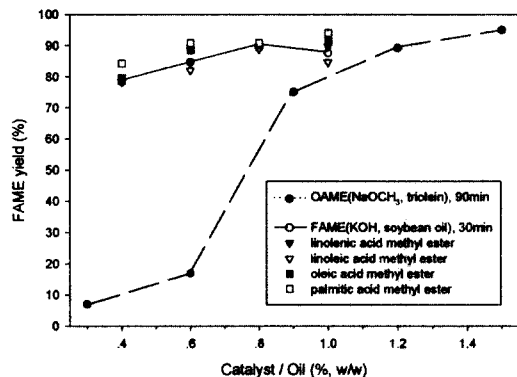


Fig. 2. Effect of catalyst content on FAME yield.

한 것으로 대두유로부터 30분 후에 생성된 지방산메틸에스테르의 수율과 트리올레인으로로부터 90분 후에 생성된 올레산메틸에스테르의 수율을 도시하였다. 대두유의 경우에는 수산화칼륨의 첨가량이 증가함에 따라서 지방산메틸에스테르의 수율이 다소 증가하는 경향을 나타내지만 0.8wt%에서 최대수율 90.7%에 도달한 이후에는 오히려 수율이 감소하였으므로 최적 첨가량은 대두유 중량기준으로 0.8wt%임을 알 수 있었다. 소듐메톡시드 촉매를 사용한 트리올레인의 경우에는 올레산메틸에스테르의 수율이 소듐메톡시드 첨가량에 대하여 S자형 변화경향을 나타내었고 0.6wt%이하와 1.2wt%이상의 범위에서는 둔감하고 0.6wt%부터 급격히 증가하여 1.5wt%에서 95%의 수율에 도달하였다. 60°C에서 몰비 1:6으로 팜유를 전이에스테르화한 Cheryan과 Darnoko[16]는 수산화칼륨 촉매의 최적 첨가량을 1.0wt%로 하였고, 지방산의 조성이 대두유와 유사한 식물성 유지를 60°C에서 몰비 1:5로 전이에스테르화한 Encinar 등[17]은 1% 소듐메톡시드로 94%의 전화율을 얻었다. Cheryan과 Encinar의 최적첨가량과 본 연구결과를 비교분석한 결과 45°C, 몰비 1:6에서 수산화칼륨의 최적 첨가량은 0.8wt%, 소듐메톡시드의 최적 첨가량은 1.2wt%라고 판단된다.

3.3. 전이에스테르화 수율과 반응시간

전이에스테르화 반응조건은 유지에 대한 메탄올 몰비, 촉매 첨가량 및 반응온도와 반응시간이 평형전화율과 반응속도에 미치는 영향을 비교분석하여 설정되는데 반응온도와 반응시간은

에너지 비용에 관계되는 중요한 조업인자이다. 일반적으로 반응온도가 높을수록 전이에스테르화 반응속도가 빠르고 유지와 메탄올의 상호용해도가 증가하면서 평형전화율도 증가하므로, 알칼리 촉매공정에서는 메탄올의 비점부근에서 한계반응온도가 설정되고 산 촉매공정에서는 유지에 대한 메탄올의 몰비를 높게 유지함은 물론 반응온도도 100°C 이상으로 하여야 바람직한 반응속도와 전화율을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 에너지 비용과 운전비용이 절감되는 반응조건을 제시하기 위해서 반응온도를 45°C로 설정하고 메탄올 몰비 1:6, 0.8wt% 수산화칼륨과 1.2wt% 소듐메톡시드로 대두유를 전이에스테르화 하면서 반응시간이 지방산메틸에스테르의 수율이 미치는 영향을 비교분석하고 Fig. 3~4에 도시하였다. 소듐메톡시드 촉매반응계보다는 촉매용해도가 더 큰 수산화칼륨 촉매반응계에서 메톡시드 이온의 활성도가 더 높아서 지방산메틸에스테르의 수율이 더 높게 나타났다. 수산화칼륨 촉매반응계에서 팔미트산메틸에스테르, 올레산메틸에스테르 및 리놀렌산메틸에스테르의 수율은 10분이 지나자 90% 이상이 되었고, 함량이 가장 큰 리놀렌산메틸에스테르의 수율은 20분 경에 최대수율에 도달한 후에 30분 이후에는 다소 감소하였다. 상대적으로 불포화도가 낮은 유지는 가역반응성이 낮으므로 팔미트산메틸에스테르와 올레산메틸에스테르의 수율은 높고, 불포화도가 높아서 가역반응성이 큰 리놀렌산메틸에스테르와 리놀렌산메틸에스테르는 수율은 상대적으로 낮으며 반응시간이 길면 감소하는 경향을 보였다. 소듐메톡시드 촉매반응계는 소듐메톡시드 용해도가 낮아서 전반적으로 수산화칼륨 촉매반응계보다도 반응속도와 수율은 낮으나 전반적으로 가역반응성은 나타나지 않았으며, 불포화도가 높은 리놀렌산메틸에스테르와 리놀렌산메틸에스테르의 수율이 팔미트산메틸에스테르와 올레산메틸에스테르의 수율보다도 오히려 높았다. 불포화도가 높은 리놀렌산메틸에스테르와 리놀렌산메틸에스테르의 수율이 더 높은 것은 소듐메톡시드 촉매가 불포화도가 높은 유지내에서 촉매용해도가 더 높아서 메톡시드 이온의 활성도가 더 높게 나타난 것으로 판단된다. Fig. 3과 4의 연구결과를 종합적으로 분석한 결과 수산화칼륨 촉매반응계는 45°C에서 반응시간 30분 후에 총괄수율 90.7%에 도달하였고 소듐메톡시드 촉매반응계에서는 45°C에

서 반응시간 50분 후에 85%의 총괄수율을 얻을 수 있었다.

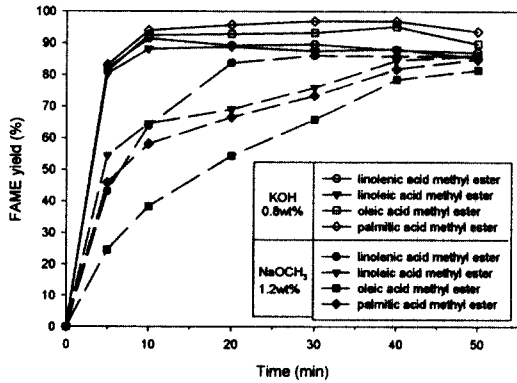


Fig. 3. Effect of reaction time on FAME yield of soybean oil methanolysis.

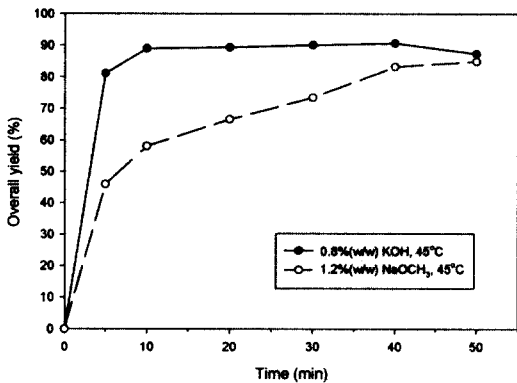


Fig. 4. Effect of reaction time on overall yield of soybean oil methanolysis.

3.4. 유화효과

전이에스테르화 반응의 출발물질인 유지와 메탄올은 상호용해도가 낮고 비극성 화합물인 지방산 글리세리드로 이루어진 유지는 소수성인 반면에 극성화합물인 메탄올은 친수성이므로 교반하여도 쉽게 혼합되지 않고 유지상에 메탄올이 액적으로 분산되는 불균일상 반응계를 이룬다. 알칼리 촉매로 작용하는 메톡시드 이온이 유지의 카보닐기와 활성화화합물을 형성하기 위해서는 메탄올과 함께 유지상으로 물질이동하여야 하는데 분산효과가 충분하지 못하면 메탄올과 메톡시드 이온의 물질이동이 전이에스테르화 반

응에 직접적인 영향을 미친다. 특히, 반응온도가 낮고, 포화지방산 함량이 높은 유지의 경우에는 유지내에서 메탄올의 용해도가 현저히 낮으므로 반응속도와 수율이 급격히 감소된다. 또한, 반응계에 수분과 유지지방산이 존재하면 메탄올상으로 물질이동하여 메톡시드 이온을 불활성화 할뿐만 아니라 메탄올과 메톡시드 이온이 유지상으로 물질이동 할 때 경막저항을 증가시킨다. 이와 같은 불균일상 촉매반응계의 문제점을 해결하기 위해서는 유지와 메탄올 및 알칼리 촉매를 모두 용해시키는 상용용매를 사용하여야 하지만 용매공정은 무용매 공정에 비하여 장치비용과 운전비용이 크고 용매의 회수와 재순환에 따르는 부대비용이 증가하므로 현재의 상용화 공정은 모두 무용매공정을 채택하였다. 본 연구에서는 소수성인 유지내에 친수성인 메탄올을 수미크론 크기로 유화시키는 w/o형 계면활성제로서 메틸글루코시드 올레산 폴리에스테르를 사용하는 유화전이에스테르화 공정을 제시하고 유화제의 첨가량과 유효효과를 검증하였다. Fig. 5에는 45°C, 메탄올 물비 1:6에서 1.2wt% 소듐 메톡시드로 대두유를 50분간 전이에스테르화 할 때에 유화제 첨가량이 대두유의 지방산메틸에스테르 수율에 미치는 영향을 도시하였다. 실험방법에서 밝힌바와 같이 지방산 조성이 리놀레산 56.8%, 올레산 22.1%, 팔미트산 10.3%, 리놀렌산 7.4%, 기타 3.4%인 대두유는 45°C에서 액체인 리놀레산, 올레산 및 리놀렌산의 트리글리세리드에 용점이 66°C로 고체인 팔미트산 글리세리드와 기타성분이 용해된 액상혼합물이며 유화효과가 직접적으로 나타나는 리놀레산메틸에

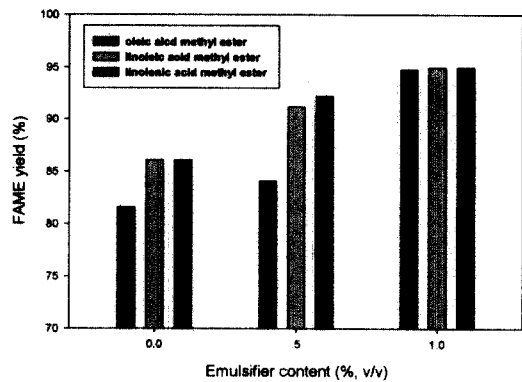


Fig. 5. Effect of emulsifier content on FAME yield of soybean oil methanolysis.

테르, 올레산메틸에스테르 및 리놀렌산메틸에스테르의 수율을 측정하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 유화제를 첨가함에 따라서 올레산메틸에스테르의 수율은 81.6%에서 94.8%로 리놀렌산과 리놀렌산메틸에스테르의 수율은 86%에서 95% 수준으로 증가하였으며 유화제의 최적첨가량은 유지의 체적백분율로 1%임을 알 수 있었다. Fig. 6은 1% 유화제를 첨가한 대두유를 45°C에서 메탄올 몰비 1:6으로 전이에스테르화할 때에 수산화칼륨 촉매반응계와 소디움메톡시드 촉매반응계에서 전이에스테르화 수율을 도시한 것으로 유화제를 첨가함으로써 반응속도와 총괄수율이 증가함을 알 수 있고 반응온도가 45°C임에 불구하고 수산화칼륨 촉매반응계는 반응시간 20~30분에서 95.7%, 소디움메톡시드 촉매반응계는 반응시간 50분 후에 95.0%의 수율에 도달하였다. 본 연구에서 얻은 95~96%의 총괄수율은 간단한 중력장 상분리법으로도 유럽연합이 규정한 최저기준수율[18] 96.5%를 만족할 수 있으며, 원심분리법을 시행하면 순도 98.5% 수준의 바이오디젤을 생산할 수 있다고 판단된다.

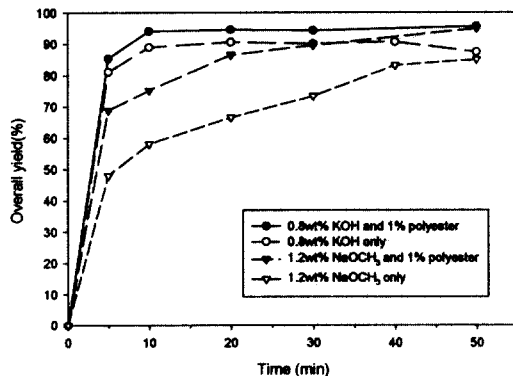


Fig. 6. Effect of emulsifier on overall yield of soybean oil methanolysis.

4. 결론

대두유의 유화전이에스테르화에 의한 바이오디젤의 생산기술을 연구개발함에 있어서 지방산메틸에스테르의 수율에 미치는 메탄올 몰비, 알칼리 촉매량, 유화제 첨가량 및 반응시간의 영향을 규명하고 유화전이에스테르화 공정의 반응

조건을 최적화한 결과, 반응온도 45°C, 대두유에 대한 메탄올 몰비 1:6, 대두유에 대한 유화제의 첨가량 1(v/v)%에서 0.8wt% 수산화칼륨과 1.2wt% 소디움메톡시드로 대두유를 각각 30분과 50분간 전이에스테르화 하여 95~96%수준의 총괄수율을 얻었다.

감사의 글

본 연구과제는 에너지관리공단의 2000년도 에너지기술 학술진흥사업 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. W. Körbitz, *Renewable Energy*, **16**, 1078 (1999).
2. M. S. Graboski and R. L. McCormick, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125 (1998).
3. A. Srivastava and R. Prasad, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 111 (2000).
4. F. Ma and M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, **70**, 1 (1999).
5. D. Bartholomew, *JAOCs*, **58**, 286 (1981).
6. C. E. Goering and B. Fry, *JAOCs*, **61**, 1627 (1984).
7. A. W. Schwarb, G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson, and E. H. Pryde, *JAOCs*, **65**, 1781 (1988).
8. X. Lang, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, M. J. Reaney, and P. B. Hertz, *Bioresource Technology*, **80**, 53 (2001).
9. M. Bender, *Bioresource Technology*, **70**, 81 (1999).
10. K. Komers, J. Machek, and R. Stloukal, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 359 (2001).
11. F. Ma, D. Clements and M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, **69**, 289 (1999).
12. E. W. Eckey, *JAOCs*, **33**, 575 (1956).
13. D. Nimcevic, R. Puntigam, M. Wörgetter, and J. R. Gapes, *JAOCs*, **77**, 275 (2000).
14. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L.

- Mounts, *JAOCS*, **61**, 1638 (1984).
15. H. Nouredini, D. Harkey, and V. Medikonduru, *JAOCS*, **75**, 1775 (1998).
16. D. Darnoko and M. Cheryan, *JAOCS*, **77**, 1269 (2000).
17. J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, E. Sabio, and M. J. Ramiro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2927 (1999).
18. F. Karaosmanoglu, K. B. Cigizoglu, M. Tuter, and S. Ertekin, *Energy Fuels*, **10**, 890 (1996).