

불균일상 촉매를 이용한 대두유의 에스테르화 반응

신 용 섭*

경성대학교 공과대학 건설·환경공학부

Received November 1, 2003 / Accepted February 11, 2004

Esterification Reaction of Soybean Oil by Heterogeneous Catalysts. Yong-Seop Shin*. *Dept. of Civil and Environmental Engineering, Kyungshung University* – Using heterogeneous catalyst, esterification reaction of soybean oil (SBO) with methanol was investigated. Distributions of components in mixtures of soybean oil and methanol were measured at temperatures ranging from 40 to 65°C. Glycerine contents of reaction mixtures were measured for the different kinds of catalysts, such as NaOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, and Ba(OH)₂. Based on the measured glycerine concentrations, conversions of the reaction mixtures were calculated. The effects of dose of catalyst, cosolvent and reaction temperature on final conversion were examined. Solubility of methanol in soybean oil was substantially greater than that of soybean oil in methanol. When the esterification reaction of soybean oil was catalyzed by heterogeneous catalyst, final conversion was strongly dependent on the alkalinity of the heterogeneous catalyst, and increased with the alkalinity of the catalyst material. Hydroxides from the alkali metals were more effective than oxides, which actually had no catalytic effects. When Ca(OH)₂ was used for the esterification catalyst, maximum value of final conversion was measured at dose of 4%. The final conversion and reaction rate increased with reaction temperature, and showed substantial increment at reaction temperature of 50°C. When cosolvent, CHCl₃, was added into the reaction mixture of soybean oil which catalyzed by Ba(OH)₂, maximum value of final conversion was appeared at dose of 3%.

Key words – soybean oil, esterification, heterogeneous catalyst, solubility, cosolvent, conversion

식물유는 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하며 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮은 점 그리고 자연환경에 유출시 생분해도가 높은 장점을 갖고 있다[1]. 이러한 이유로 디젤엔진용 대체 연료로 개발하고자 하는 연구가 많은 연구자들에 의하여 진행되어왔다[10,17]. 식물유를 디젤엔진 연료로 직접 사용하는 방법에는 가온법과 다른 연료와의 혼합 희석법, 그리고 에멀전화법 등에 대한 연구가 진행되어왔으나, 어떤 경우는 식물유를 연료로서 장기적으로 사용하는 경우 코킹, 탄소 침적, 오일 링의 고착 그리고 윤활유의 변질 등이 주요한 문제점들로 지적되었다[4,6,8,15]. 이외에도 식물유의 연료로서의 물성을 개선하기 위하여 식물유를 다른 물질로 전환하여 사용하는 방법이 있다. 이러한 방법에는 열분해와 에스테르화법이 있다. 식물유의 열분해공정은 에너지가 많이 소모되고 생성물분포가 발생하는 단점이 있다[3,16]. 식물유의 알콜과의 에스테르화 반응을 통하여 생성된 에스테르는 식물유에 비하여 점도가 현저히 낮고 세탄가가 증가되어서 디젤연료로서의 물성이 매우 향상되는 것으로 알려져 있다[11,13].

지방산 에스테르를 생산하는 식물유의 에스테르화 반응에는 분자량이 가장 작은 메탄올이 주로 사용되며, 이 반응은

가역반응이므로 전환율을 높이기 위하여 과량의 알코올을 사용하고 반응속도 증진을 위하여 산 혹은 알칼리 촉매를 사용하는 것이 일반적이다. 에스테르화반응에 사용되는 알칼리 촉매는 NaOH, KOH 혹은 CH₃ONa 등이 있으며, 알칼리 촉매는 알콜에 용해되기 때문에 액체상 촉매로서 작용한다 [5,12]. 식물유를 에스테르화 반응을 통하여 에스테르로 전환하는 경우 가장 큰 문제점은 높은 생산비용인 것으로 지적되고 있다[9]. 생산비용이 높은 가장 큰 원인은 식물유의 가격이 비싸기 때문이며, 폐식용유를 원료 유지로 사용해서 생산비용을 줄이려는 연구들도 이루어졌지만 여전히 그 비용은 경우에 비해서는 높았다. 생산비용이 높은 또 다른 이유는 생산과정에서 과량으로 투입된 알콜과 반응생성물 중 하나인 글리세린을 분리 회수하여야 하며, 알콜에 용해되는 알칼리 촉매를 사용하기 때문에 촉매의 회수 재이용이 불가능하여 촉매의 중화 및 세척등 생성물을 분리, 정제하는 과정이 복잡하기 때문이다[7,9]. 따라서, 식물유의 에스테르화반응에 대하여 회수, 재이용이 가능한 고체 촉매를 사용할 수 있다면, 생성물의 분리, 정제가 단순화되어서 식물유 에스테르 생산공정의 비용을 낮추는데 기여할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 국내 생산량이 가장 많은 대두유와 메탄올을 사용하여 에스테르화 반응을 통한 메틸에스테르 생산반응에 대하여 연구하였다. 먼저, 대두유의 수분함량, 산가, 요오드가 등 여러 가지 물성치와 지방산함량 분포를 측정하였다. 또한, 식물유와 메탄올은 극성이 달라 서로 완전히 용해

*Corresponding author

Tel : +82-51-620-4785, Fax : +82-51-626-3767

E-mail : ysshin@star.ks.ac.kr

되지 못하고 부분적으로 섞이는 액체계를 형성하므로, 순수 대두유와 메탄올의 상호용해도를 먼저 측정하였다. 대두유의 에스테르화 반응촉매로는 염기성 고체인 칼슘과 마그네슘의 산화물과 수산화물 그리고 수산화바륨을 사용하였다. 에스테르화반응 생성물중 글리세린의 농도변화를 측정하여, 각각의 경우에 대두유의 전화율을 비교하였다. 또한, 고체상 촉매와의 비교를 위하여 수산화나트륨을 촉매로 사용하여 얻은 결과와 비교하였다.

실험 재료 및 방법

실험 재료

본 연구에서는 시중에서 시판되고 있는 대두유를 사용하였으며, 대두유의 일반적인 물성은 다음의 Table 1과 같다. 시료로 사용된 대두유의 지방산 조성은 GC (SRI 8610C, FID)에 의해서 분석하였으며, 칼럼온도는 100℃에서 170℃까지는 분당 10℃씩 증가시켰고, 170℃에서 197℃까지는 1.5℃/min, 197℃에서 225℃까지는 3℃/min으로 증가시켰다. 실험에 사용된 대두유의 지방산 조성은 다음 Table 2와 같다. 이 결과로부터 계산된 대두유의 트리글리세리드의 평균분자량은 872.4 g이었다.

실험장치 및 실험방법

대두유는 비극성 용매이고 메탄올은 극성 용매로 서로 완전히 섞이지 않고 부분적으로 섞이는 용액을 형성한다[2]. 따라서, 대유와 메탄올 상호간의 용해도 형평은 에스테르화반응에 크게 영향을 미칠 것으로 판단되어, 먼저 대두유에 대

Table 1. Properties of the soybean oil

Acid Value	1.8
Peroxide value	3.1
Iodine value	135.8
Moisture (%)	0.046

Table 2. Fatty acid compositions of the soybean oil

Fatty acid	Composition(%)
Lauric acid	-
Myristic acid	-
Palmitic acid	12.01
Polmitoleic acid	1.49
Stearic acid	2.42
Oleic acid	24.44
Elaidic acid	-
Linoleic acid	52.02
Linolenic acid	6.76
Arachidic acid	-
Behenic acid	-
Unknown	0.86

한 메탄올의 용해도 및 메탄올에 대한 대두유의 용해도를 측정하는 실험을 선행하였다.

먼저 대두유에 대한 메탄올의 용해도를 측정하는 경우, 500 ml 용량의 3구 파이렉스 이중재킷 비이커에 대두유 300 ml와 메탄올 100 ml를 넣고 교반을 위하여 테프론 재질의 가변속 교반기와 온도계를 설치하고 알코올의 손실을 막기 위하여 환류 냉각기를 설치하였다. 온수를 순환시켜 원하는 온도로 맞춘 후 30분간 강하게 교반하고 대두유층으로부터 200 ml의 시료를 채취하여 평량하였다. 채취된 시료를 메탄올의 끓는온도로 가열하여 메탄올 증발량을 측정하여 대두유중 메탄올 함량을 결정하였다. 메탄올에 대한 대두유의 용해도를 측정하는 경우에는 앞의 경우와 같은 방법을 사용하였으나, 메탄올을 300 ml 그리고 대두유를 100 ml 첨가하였으며 메탄올을 증발시켜 메탄올중 대두유 함량을 결정하였다. 대두유와 메탄올간의 상호용해도 측정 온도는 20, 30, 40, 50, 60 및 65℃이었다.

대두유의 에스테르화 반응을 진행시키는 경우에는 500 ml 3구 파이렉스 2중자켓 비이커에 대두유 몰 수의 6배 만큼의 메탄올과 정해진 양의 촉매를 넣고 테프론 교반기, 온도계와 환류 냉각기를 설치한 후 교반하면서 온수를 순환시켜 60℃까지 가열한다. 대두유 일정 양을 별도의 플라스크에서 정해진 온도까지 가열하여 2중자켓 비이커에 첨가하였다. 대두유 첨가 후 반응은 2시간 동안 연속적으로 교반시키면서 진행시켰으며, 15분, 30분, 60분, 90분, 120분의 시간 간격으로 시료를 채취하여 글리세린의 농도를 측정하였다. 글리세린의 분석방법은 KS M 2701의 시험방법 중 적정법을 사용하였다.

알칼리 촉매로는 NaOH를 사용하였으며 고체상 촉매로는 CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂를 사용하였다. 연구에 사용된 시약들은 특급 및 1급 시약들을 사용하였다. 촉매 투여량은 NaOH의 경우 대두유에 대하여 1.0 wt%로 하였으며, 고체상 촉매의 경우는 0.5 wt%~6.0 wt%까지 변화시켰다. 또한, 보조용매로 CHCl₃를 사용하였으며, 투여량은 0.0 wt%~10.0 wt%까지 변화시켰다.

결과 및 고찰

대두유와 메탄올은 극성이 다른 액체이므로 서로 완전히 용해되지 않는다. 따라서, 대두유와 메탄올을 혼합하면 밀도가 서로 다른 두 개의 용액상이 나타나며, 하층액이 밀도가 높은 대두유에 메탄올이 일부 용해된 대두유 농후상이고 좀 더 짙은 갈색을 나타낸다. 상등액이 밀도가 낮은 메탄올에 대두유가 일부 용해된 메탄올 농후상이다.

Fig. 1은 온도 변화에 따른 대두유와 메탄올의 상호 용해도 측정 결과를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 메탄올의 대두유에 대한 용해도가 메탄올에 대한 대두유의 용해도보다 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 또한, 대두유 중 메탄

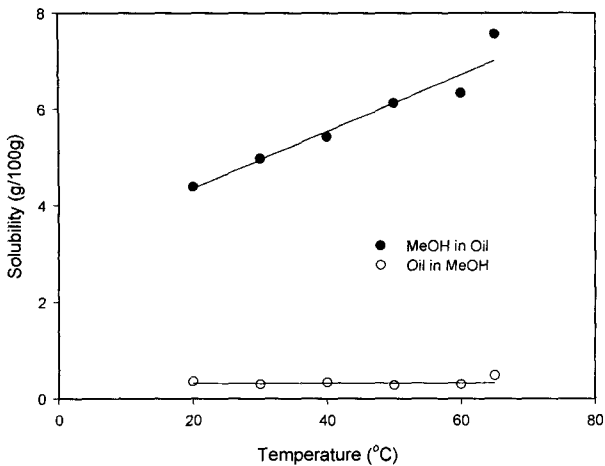


Fig. 1. Change of distribution in soybean oil-methanol mixture with temperature.

올의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 메탄올에 대한 대두유의 용해도는 매우 작은 값이며 온도에 따라 거의 변화하지 않는 경향을 보인다. 대두유의 주성분은 트리글리세리드이므로 메탄올에 용해된 대두유를 트리글리세리드의 물수로 환산한다면, 트리글리세리드의 분자량이 메탄올 분자량에 비해 25배 이상 크기 때문에 메탄올에 용해된 트리글리세리드의 농도는 극히 미미함을 알 수 있다. 따라서, 대두유 중 트리글리세리드와 메탄올의 반응은 주로 대두유상 내에서 용해된 메탄올과 트리글리세리드가 반응하여 진행될 것으로 예상된다. 트리글리세리드와 메탄올 간의 에스테르화 반응속도를 증진시키기 위해서는 온도 증가에 따라 메탄올의 용해도가 증가하므로 온도를 증가시키는 것이 유리할 것으로 예상되며, 메탄올의 용해속도를 증진시키는 것이 중요한 요인중 한가지로 생각된다.

Fig. 2는 다양한 고체 촉매들과 NaOH를 사용하였을 때 시간에 따른 전화를 변화를 서로 비교한 그림이다. 알칼리 촉매로 NaOH를 사용한 경우 문헌상[5,12]에 나타난 것처럼 빠른 전환이 이루어져서 15분이 지나자 90%이상의 높은 전화율이 얻어졌다. 또한, 전화율 변화곡선의 모양에서 알 수 있는 바와 같이, 트리글리세리드의 에스테르화 반응은 연속반응임에도 불구하고 연속반응의 특징이 나타나지 않는다. 실제로 반응 진행상황을 육안으로 관찰하면 반응 개시와 함께 매우 빠르게 반응이 진행되어 15분이 경과하면 이미 상당량의 글리세린이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 Fig. 1의 용해도 측정결과에서 예측할 수 있는 바와 같이, 상당량의 메탄올이 트리글리세리드에 용해되고 NaOH 역시 메탄올에 용해되어 트리글리세리드 상으로 이동하여 균일상 반응이 진행되었기 때문인 것으로 생각된다. Nouredдини와 Zhu [12]은 알칼리 액체상 촉매를 사용하는 경우에 메탄올과 트리글리세리드의 에스테르화 반응은 연속반응의 특징이 나타나지 않고 4th order shunt reaction mechanism을 더 잘

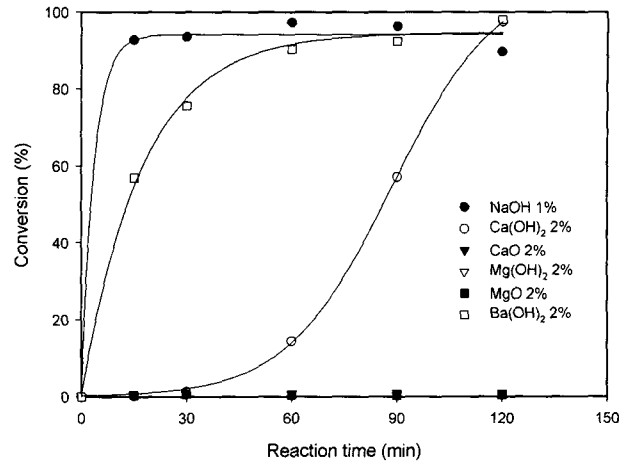


Fig. 2. Progress of conversion of SBO for several catalyst at 60°C.

만족한다고 주장하였다. 고체상 촉매를 사용한 결과를 보면, CaO, MgO와 Mg(OH)₂를 사용한 경우에는 거의 에스테르로의 전환이 일어나지 않았다. Gryglewicz [16]에 의하면 불균일상 촉매의 활성은 알칼리 금속들의 알칼리도에 많은 영향을 받는다고 하였다. 알칼리 금속들의 알칼리도를 살펴보면 다음과 같은 서열을 갖는다.

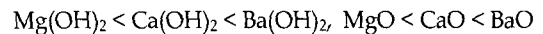


Fig. 2의 결과를 보면 최종전화율과 반응속도면에서 Ba(OH)₂가 가장 좋은 촉매활성을 보이고 그 다음으로 Ca(OH)₂가 좋은 활성을 보인다. 반면에 Mg(OH)₂는 거의 촉매활성을 보이지 않는다. 따라서, 알칼리 금속의 수산화물의 경우 촉매활성은 금속의 알칼리도에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나, Gryglewicz [7]의 연구결과와는 달리 알칼리 금속의 산화물은 촉매활성을 보이지 않는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 알칼리 금속의 산화물은 고온에서 calcination하지 않고 단지 110°C에서 건조하여 사용하였다. 이와 같은 전처리과정의 차이로 인하여 알칼리 금속의 산화물이 다른 거동을 보인 것으로 생각된다.

Ba(OH)₂와 Ca(OH)₂를 촉매로 사용한 경우에 최종전화율은 95% 이상의 매우 높은 값을 보였으며, NaOH의 경우와 비교하여도 뒤지지 않는 값을 보였다. 고체상 촉매를 사용하는 경우에는 반응혼합물은 최소한 2 상을 포함하며, 경우에 따라서는 3 상이 된다. 따라서, 고체상 촉매를 사용하는 경우의 반응속도는 물질전달에 영향을 받을 가능성이 있으며 NaOH와 같이 용해되어 액체상을 형성하는 촉매를 사용하는 경우보다 반응속도가 느릴 것으로 예상된다. 그러나, Ba(OH)₂와 Ca(OH)₂의 전화율 변화곡선을 비교하면, 최종 전화율은 비록 거의 같은 값을 보이지만 Ba(OH)₂의 경우에는 연속반응의 특징이 나타나지 않고 NaOH의 경우에서처럼 shunt reaction의 특징이 나타남을 볼 수 있다. 또한, 반응속도도 Ba(OH)₂의 경우가 월등히 빠른 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Ba

(OH)₂의 염기도에 기인한 촉매활성이 좋은 영향도 있겠으나, Ba(OH)₂의 일부가 메탄올에 용해되었기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에 사용한 Ba(OH)₂ · 8(H₂O)는 문헌[14]에 의하면 메탄올에 일부 용해된다. 따라서, Ba(OH)₂를 사용한 경우에는 NaOH를 사용한 경우와 유사하게 일부 용해된 Ba(OH)₂가 트리글리세리드에 용해된 메탄올과 함께 균일상을 형성하기 때문에 반응속도가 빠른 것으로 생각된다. Ca(OH)₂의 전화를 변화곡선을 보면 “S” 모양으로 전형적인 연속반응의 특성을 나타낸다. 반응은 30 분이 지나면서부터 급격히 빨라진 후 2시간이 경과되면 거의 종료됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 볼 때 Ba(OH)₂는 반응속도도 빠르고 최종 전화율도 높지만 일부가 용해되어 손실되고 독성이 크기 때문에 고체상 촉매로는 Ca(OH)₂가 적절한 것으로 판단된다.

이미 Fig. 2에서 불균일상 촉매들을 사용하여 비교한 결과 Ba(OH)₂가 에스테르 전화율이 가장 큰 것으로 밝혀졌다. 그 다음으로 높은 전화율을 나타내는 촉매가 Ca(OH)₂인데, 촉매량의 변화에 따른 전화율을 결정하는 실험에서는 그 변화를 시간대별로 명확히 볼 수 있는 Ca(OH)₂를 촉매로 사용하였다.

고체상 촉매인 Ca(OH)₂의 투여량을 대두유 질량에 대해 0.5 wt% ~ 6.0 wt% 로 변화시키면서 측정된 전화율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 또한, 트리글리세리드의 최종전화율과 Ca(OH)₂의 투여량과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 전화를 변화곡선을 보면, 트리글리세리드의 에스테르화 반응의 반응속도를 짐작할 수 있다. 촉매 투여량이 증가함에 따라 곡선의 기울기가 증가하므로 반응속도가 증가함을 볼 수 있다. 그러나, 촉매 투여량이 6%에 이르면 오히려 반응속도가 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 촉매 투여량과 최종전화율과의 관계를 나타낸 Fig. 4를 보면 명확하게 확인할 수 있다. Fig. 4를 보면 최종전화율이 촉매투여량 증가에 따라 최대값을 보인다. 최대값은 촉매투

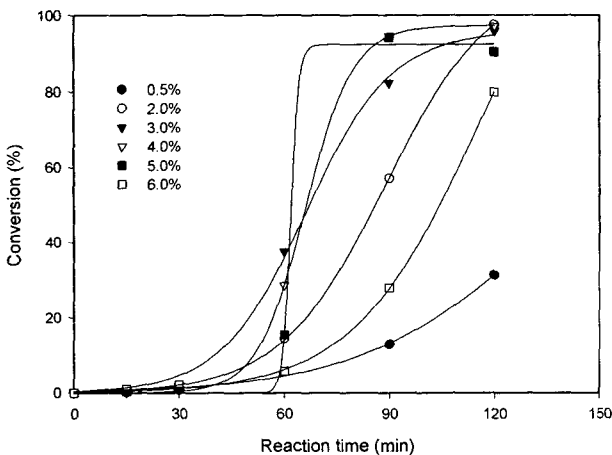


Fig. 3. Effect of Ca(OH)₂ dose on the conversion of SBO esterification reaction at 60°C.

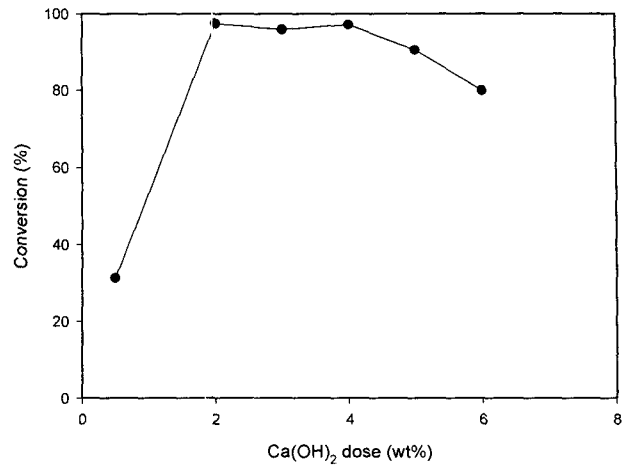


Fig. 4. Variation of final conversion of SBO by the dose of Ca(OH)₂ at 60°C.

여량이 약 2%~4%인 구간에서 발생하는 것으로 보인다. 고체상 촉매를 사용하면 반응기내에 글리세린-메탄올 액체상, 메틸에스테르-메탄올-트리글리세리드 액체상 그리고 고체 촉매의 3개 상이 공존한다. 이와 같이 한 용기 안에 세 개의 상이 존재하게 되면 교반에 의한 혼합이 매우 어렵다. 강한 교반을 통하여 3개의 상이 서로 긴밀하게 접촉할 수 있도록 하는 것이 물질전달 효과를 감소시키고 반응속도를 증가시키는 데 매우 중요한 것으로 생각된다. 촉매의 양이 증가하면 접촉횟수가 많아져서 에스테르화 반응속도가 빨라지는 것으로 판단된다. 그러나, 촉매의 양이 너무 많으면 다른 반응물들의 교반을 방해하게 될 것으로 예상되며, 촉매 6.0%를 사용했을 때 반응속도가 감소하게 된 이유도 촉매의 양이 너무 많아서 전체적인 교반을 방해했기 때문으로 생각되어진다.

Fig. 5는 Ca(OH)₂를 2 wt% 투여한 경우에 온도 변화에 따른 전화율의 변화를 측정한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 최종전화율은 증가하는 경향을 보인다.

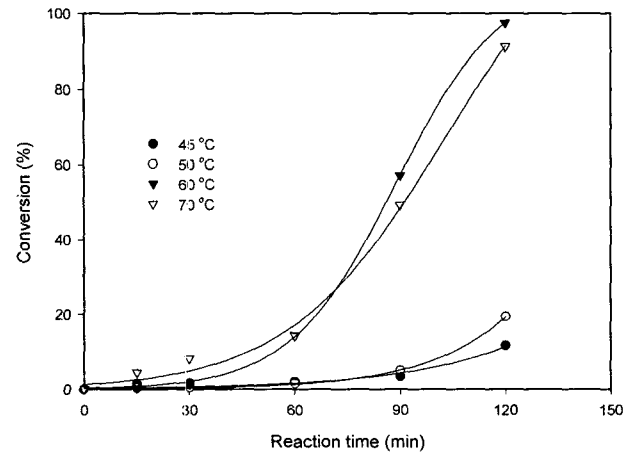


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the conversion of SBO at Ca(OH)₂ dose of 2%.

또한, 반응속도 역시 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 특이한 것은 온도가 50°C 이상으로 증가하면, 최종전화율과 반응속도 모두 급격한 증가를 보이며 더 이상의 온도 증가가 최종전화율과 반응속도에 큰 영향을 미치지 못함을 볼 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 트리글리세리드가 메탄올과 에스테르화 반응을 하게되면 반응혼합물은 기본적으로 트리글리세리드 농후상과 글리세린 농후상인 혼합되지 않는 2개의 액체상을 형성하며, 메탄올은 두 상에 분산되고 극성이 유사한 글리세린 농후상에 더 높은 농도로 존재할 것으로 예상된다. 여기에 고체 촉매가 과량으로 첨가되면 고체 촉매는 이들 두 상에 분산되고 혼합이 매우 불량하게 되어 반응속도가 저하된다. 따라서, 트리글리세리드 농후상에 메탄올의 용해도와 고체촉매의 혼합도를 증진시킬 수 있다면 반응속도를 증진시킬 수 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 이러한 목적을 위하여 보조용매로 클로로포름을 사용하였다. 클로로포름은 트리글리세리드, 메틸에스테르 그리고 메탄올과 임의의 비율로 혼합되며 물, 글리세린과는 거의 혼합되지 않는다. 그리고, 클로로포름은 끓는점이 61.2°C로써 메탄올의 끓는점과 유사하기 때문에 메탄올을 재회수하는 공정에서 함께 회수가 가능할 것으로 판단된다. 그러므로, 보조용매로 클로로포름을 소량 첨가하면, 메탄올, 트리글리세리드, 메틸에스테르 그리고 클로로포름은 혼합되어 단일 액체상을 형성하므로 메탄올의 농도를 용해도를 증가시키고 용액의 점도를 감소시켜서 고체촉매와의 혼합을 증진시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 6은 촉매로 Ba(OH)₂가 투여되었을 때 보조용매의 투여량에 따른 전화율의 변화를 나타낸 그림이다. 촉매투여량 2.0 wt%일 때 클로로포름을 0~10.0% 추가하였다. Ba(OH)₂를 단독으로 사용한 경우와 비교할 때 클로로포름을 3.0% 추가할 경우에 매우 좋은 전화율을 나타내었다. 보조용매를 투여하지 않은 경우에는 30분에 70%이상의 전화율에 도달했으나, 전화율 90%이상이 되는 데는 90분의 시간이 소요되었다.

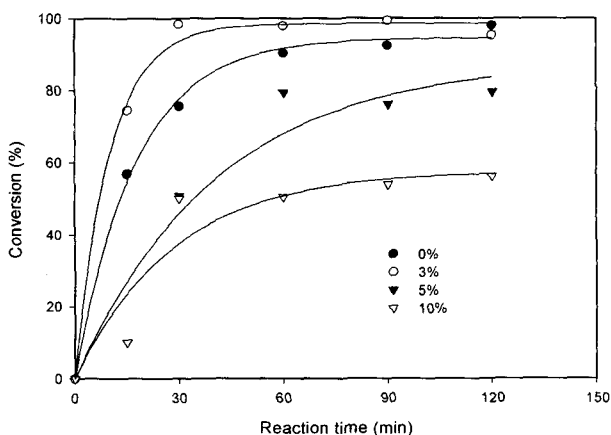


Fig. 6. Effect of cosolvent (CHCl₃) addition on the conversion of SBO at 60°C with Ba(OH)₂ dose of 2%.

이에 비해 보조용매로 클로로포름을 3.0% 추가했을 경우에는 30분만에 90%이상의 전화율을 얻었다. 이것은 보조용매 투여로 인하여 메탄올의 용해도와 혼합도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 그림에 나타난 바와 같이 보조용매의 투여량이 3% 이상으로 증가하면 최종전화율과 반응속도가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 보조용매의 과량 투여시 반응물의 농도가 감소하고 때문인 것으로 생각된다.

결론

고체상 촉매를 이용하여 대두유와 메탄올을 에스테르화 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

메탄올의 대두유에 대한 용해도가 메탄올에 대한 대두유의 용해도보다 월등히 큰 값을 가지며 메탄올의 대두유에 대한 용해도를 물수로 환산하면 극히 미미한 값을 가졌다. 또한, 대두유 중 메탄올의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 메탄올에 대한 대두유의 용해도는 온도에 따라 거의 변화하지 않는 경향을 보였다.

대두유를 고체상 촉매를 이용하여 에스테르화 반응을 하였을 때 전화율 변화를 측정된 결과 최종전화율은 고체 촉매의 알칼리도에 크게 의존하고 알칼리도가 증가함에 따라 최종전화율이 증가하였다. 고체 촉매는 산화물보다는 수산화물의 반응성이 더 좋았으며 산화물의 경우에는 반응이 거의 일어나지 않았다. 대두유에 Ca(OH)₂를 사용한 경우 촉매량 투여량이 2.0~4.0%범위에서 최종전화율의 최대값이 측정되었고, 그 이상의 촉매량을 투입하면 최종전화율과 반응속도가 감소하였다. 대두유에 Ca(OH)₂를 사용한 경우 반응온도 증가에 따라 최종전화율과 반응속도는 증가하였으며, 반응온도 50°C에서 최종전화율과 반응속도는 급격한 증가를 보였다.

대두유에 Ba(OH)₂를 사용한 경우 보조용매로 클로로포름을 투여하면, 투여량이 3%일 때 최종전화율과 반응속도의 최대값이 나타났으며 그이상으로 투여량이 증가하면 최종전화율과 반응속도가 감소하였다.

요약

불균일상 촉매를 이용한 대두유와 메탄올간의 에스테르화 반응에 대하여 조사하였다. 온도 40~65°C에서 대두유와 메탄올 혼합물내 성분 분배를 측정하였다. NaOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, and Ba(OH)₂과 같은 촉매에 대하여 반응 혼합물의 글리세린 함량을 측정하였다. 측정된 글리세린 농도로부터 반응 혼합물의 전화율을 계산하였다. 촉매 투여량, 보조용매 그리고 반응온도의 최종전화율에 대한 영향을 조사하였다.

대두유에 대한 메탄올의 용해도는 메탄올에 대한 대두유의 용해도보다 월등히 컸다. 대두유의 에스테르화 반응에 불균일상 촉매를 사용한 경우 최종전화율은 불균일상 촉매의

염기도에 크게 의존하였고, 촉매 금속의 염기도 증가에 따라 증가하였다. 알칼리 금속의 수산화물이 산화물 보다 효과적 이었으며, 산화물은 촉매효과를 보이지 않았다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 에스테르화 반응의 촉매로 사용한 경우, 최종전화율의 최대값이 촉매 투입량 4%일 때 측정되었다. 최종전화율과 반응속도는 온도증가에 따라 증가하였으며 50℃에서 급격한 증가를 보였다. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 촉매로 사용한 경우 보조용매로 HCl_3 를 투입하면, 투입량 3%일 때 최종전화율의 최대값이 측정되었다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 경성대학교 특별과제연구비에 의하여 연구되었음

참고 문헌

1. Bartholomew, D.. 1981. Vegetable oil fuel. *JAACS* **58**, 286 A~288A.
2. Batista, E., S. Monnerat, L. Stragevitch, C. G. Pina, C. B. Goncalves, and A. J. A. Meirelles. 1999. Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol. *J. Chem. Eng. Data* **44**, 1365-1369.
3. Dandik, L., and H. A. Aksoy. 1998. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology* **57**, 81-92.
4. Engleman, H. W., D. A. Guenther, and T.W. Sivia. 1978. Vegetable oil as a diesel fuel. *ASME paper*, No. 78-DG.
5. Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde. 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *JAACS* **63**, 1375-1380.
6. Goering, C. E., and B. Fry. 1984. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. *JAACS* **61**, 1627-1632.
7. Gryglewicz S.. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* **70**, 249-253.
8. Harwood, H.J.. 1984. Oleochemicals as a fuel : mechanical and economic feasibility. *JAACS* **61**, 315-324.
9. Lee, J. S.. 2000. Present production and utilization status of biodiesel oil as automobile fuel. *ETIS* **9**, 1-10.
10. Ma, F and M. A. Hanna. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **70**, 1-15.
11. Mccutchen, R.. 1981. Vegetable oil as a diesel fuel soybean oil, pp. 1679~1686, In Fazzolre R.A. and C. B. Smith (eds.), *Beyond the energy crisis*, Vol. III, Pergamon Press, New York.
12. Nouredini, H. and D. Zhu. 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *JAACS* **74**(11), 1457-1463.
13. Pryor R.W., M. A. Hanna, J. L. Schinstock, and L. L. Bashford. 1983. Soybean oil fuel in a small diesel engine. *Transactions of the ASAE* **26**, 333-337.
14. Sax, N. I. and R. J. Lewis (eds.). 1987. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. pp. 119, 11th eds., van Nostrand Reinhold Co., New York.
15. Schwab, A. W., M. O. Bagby, and B. Freedman. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oil, *Fuel* **66**, 1372-1378.
16. Schwab, A. W., G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson, and E. H. Pryde. 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *JAACS* **65**, 1781-1786.
17. Sprivastava, A. and R. Prasad. 2000. Triglycerides-base diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4**, 111-133.