

# 산촉매에 의한 대두유의 전이에스테르화 반응 특성

신 용 섭

경성대학교 건설환경공학부

(2008년 12월 8일 접수; 2009년 1월 23일 수정; 2009년 2월 16일 채택)

## Characteristics of Transesterification Reaction of Soy Bean Oil by Acid Catalysts

Yong-Seop Shin

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

(Manuscript received 8 December, 2008; revised 23 January, 2009; accepted 16 February, 2009)

### Abstract

Characteristics of the transesterification reaction between triglycerides in soy bean oil and methanol were investigated in the presence of acid catalysts, such as sulfuric acid and PTS (p-toluene sulfonic acid). Concentrations of diglyceride and monoglyceride which were intermediates in the reaction mixtures, were far below 10% of triglyceride under any reaction conditions. Thus, conversion of the reaction could be determined from the concentration of triglyceride. Dried PTS had more superior catalytic power than sulfuric acid for transesterification reaction between soy bean oil and methanol. When transesterification reaction of soy bean oil was catalyzed by 1 wt% of PTS at methanol stoichiometric mole ratio of 2 and 65°C, final conversion reached 95% within 48 hours. If FAME (fatty acid methyl ester) was added into reaction mixture of soy bean oil, methanol and PTS catalyst, it converted reaction mixture into homogeneous phase, and substantially increased reaction rate. When reaction mixture was freely boiling which had equal volumetric amount of FAME to soy bean oil, methanol stoichiometric mole ratio of 2 and 1 wt% of PTS, final conversion achieved value of 94% and temperature approached to 110°C within 2 hours.

**Key Words :** Soy bean oil, FAME (fatty acid methyl ester), Acid catalyst, Conversion, Reaction temperature, Transesterification reaction

### 1. 서 론

바이오디젤은 세탄가, 동점도 등 연료로써의 물성이 경유와 유사하여 경유를 연료로 사용하는 기존의 내연기관을 수정하지 않고 그대로 사용될 수 있는 장점 때문에 경유에 대한 대체연료로써 각광

받고 있다<sup>1)</sup>. 또한, 바이오디젤은 연소시 발생하는 황산화물, 입자상물질 등 오염물질의 양이 적고, 방향족 화합물을 거의 함유하고 있지 않기 때문에 생분해성이 높아 환경적으로 안전하다. 무엇보다도 바이오디젤은 재생 가능한 원료로부터 생산되므로 신재생에너지로써 많은 장점을 가지고 있다<sup>2)</sup>.

바이오디젤의 화학적 성분은 에스테르화합물의 혼합물 즉, 여러 가지 지방산 메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME)의 혼합물이다<sup>3)</sup>. 이와 같은 FAME는 주로 중성지질인 triglyceride (TG)와 메탄

Corresponding Author : Yong-Seop Shin, Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea  
Phone: +82-51-620-4735  
E-mail: ysshin@star.ks.ac.kr

올간의 전이에스테르화반응(transesterification reaction)에 의하여 생산된다. 가장 중요한 반응물인 중성지질의 지방산분포는 생성물인 바이오디젤의 동점도, 유동점 그리고 저장성 등의 물성에 커다란 영향을 미치며<sup>4)</sup>, 중성지질로는 주로 식물유가 사용된다. 식물유는 인간이 섭취하는 식품 중 하나이므로 고순도이며, 석유에 비하여 생산량이 적고 가격이 비싸다. 이러한 점이 바이오디젤의 보급에 가장 근본적인 장애 요인이 된다<sup>5)</sup>. 바이오디젤의 생산량을 증가시키고 가격을 낮추기 위해서는 식용 식물유보다 확보가 용이하고 가격이 저렴한 지질을 원료로 하여 바이오디젤을 생산하여야만 한다. 폐식용유와 같이 식물유를 대신할 수 있는 지질들은 여러 가지 불순물들을 함유하고 있으며, 불순물들의 분리 정제가 용이하지 않다. 이러한 불순물들 중 바이오디젤을 생산하는 화학반응 측면에서 가장 중요한 불순물은 자유지방산(free fatty acid, FA)이다.

일반적으로 바이오디젤을 생산에 이용되는 중성지질 중의 주성분인 triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응에는 수산화칼륨, 수산화나트륨과 같은 알칼리 또는 황산 등과 같은 산(acid)이 촉매로 사용된다. 이러한 촉매들 중에서 빠른 반응속도와 높은 전환율을 얻을 수 있는 수산화나트륨이 주로 사용된다<sup>6,7)</sup>. 중성지질 중에 불순물로 혼합되어 있는 자유지방산은 메탄올과 에스테르화반응(esterification reaction)을 통하여 FAME로 전환될 수 있으며, 바이오디젤을 생산을 위한 또 다른 원료에 해당한다. 그러나, triglyceride와 자유지방산이 혼합되어 있는 경우에 알칼리촉매를 사용하면 자유지방산과 알칼리간의 비누화반응이 진행되며, 자유지방산 함량 5% 정도까지만 알칼리촉매를 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 따라서, 이러한 자유지방산의 비누화반응으로 인하여 자유지방산이 혼합되어 있는 지질은 원론적으로 알칼리촉매를 사용하기 곤란하며, 산촉매를 사용하는 방법 등 다른 방안을 모색하여야만 한다.

산촉매를 사용하여 triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응을 진행시키는 경우 가장 중요한 것은 알칼리촉매를 사용하는 경우보다 약 1000배 정도 반응속도가 느리다는 점이다<sup>9)</sup>. 여러 연구자들이 전이에스테르화반응의 반응속도를 증진시키기 위하여 tetrahydrofuran (THF)과 같은 공용용매

(cosolvent)를 첨가하거나 초음파를 조사하는 등의 방법들을 시도하였으나 반응속도 증진효과가 적고 나름대로의 문제점들을 내포하고 있어서 아직까지 효과적인 방안이 제시되지 못하였다<sup>10-12)</sup>.

산촉매를 사용한 triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응의 반응속도가 느린 것은 알칼리촉매와는 다른 촉매의 반응기구(catalytic reaction mechanism)에 의한 점도 있으나 무엇보다도 triglyceride와 메탄올이 극성의 차이로 인하여 섞이지 않는 불균일상(heterogeneous phase)을 형성한다는 점이다<sup>13,14)</sup>. 본 연구에서는 산촉매를 사용하는 경우 이러한 점을 극복하고 전이에스테르화반응의 반응속도를 증진시킬 수 있는 방안을 모색하고자 하였다. 식물유로는 대두유를 사용하고 메탄올과의 전이에스테르화반응의 촉매로는 황산과 p-toluenesulfonic acid (PTS)를 사용하였다. 메탄올과 triglyceride가 균일상(homogeneous phase)을 형성하도록 하는 공용용매의 역할을 수행하도록 대두유로부터 생산된 FAME를 첨가하였다. 대두유와 FAME의 부피혼합비, 첨가된 메탄올의 몰비, 반응온도 그리고 촉매투여량을 변화시켰으며, 반응시간 경과에 따른 반응물의 농도변화를 측정하여 전이에스테르화반응 특성을 연구하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서는 국내 식물유 중 가장 소비량이 많은 대두유를 사용하여 연구를 진행하였다. 시중에서 시판되고 있는 D사의 대두유를 구매하여 전처리 없이 그대로 사용하였으며, 지방산 조성은 다음의 Table 1과 같다. 대두유의 밀도는  $0.92 \text{ g/cm}^3$ 이었으며, 대두유로부터 생산된 FAME의 밀도는  $0.85 \text{ g/cm}^3$ 이었다. 지방산 조성 측정치로부터 계산된 지방산의 평균분자량은  $278.1 \text{ g}$ 이었으며, 평균분자량을 갖는 지방산 3개가 글리세린과 결합하고 있다고 가정하여 계산된 대두유 triglyceride의 평균분자량은  $872.4 \text{ g}$ 이었다.

본 연구에서 촉매로 사용한 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95%, Samchun)은 정제 또는 전처리를 하지 않고 그대로 사용하였으며, PTS ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98%, Aldrich)는  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  드라이오븐에서 12시간 이상 건조하여

**Table 1.** Fatty acid composition of the soy bean oil

Fatty acid	Wt %
Myristic acid	-
Palmitic acid	12.01
Polmitoleic acid	1.49
Stearic acid	2.42
Oleic acid	24.4
Elaidic acid	-
Linoleic acid	52.02
Linolenic acid	6.76
Arachidic acid	-
Behenic acid	-
Unknown	0.86

사용하였다. 메탄올, n-hexane 등 기타 연구에 사용된 시약들은 특급 및 1급 시약들을 사용하였다.

본 연구에서는 FAME를 공용용매의 역할을 하도록 대두유와 혼합하였으므로 다량의 순수한 FAME를 먼저 확보할 필요가 있었다. FAME는 2차에 걸친 전이에스테르화반응을 통하여 제조하였다<sup>15)</sup>. 먼저 대두유를 유지에 대하여 1%의 NaOH 축매와 양론비의 2배만큼의 메탄올을 사용하여 메탄올의 끓는점 이상의 온도에서 2시간 동안 전이에스테르화반응을 진행시켰다. 전이에스테르화반응이 종료된 반응혼합물을 분액깔대기에 넣고 냉각하여 하부의 글리세린상(glycerine rich phase)을 분리 제거하였다. 이렇게 얻은 FAME를 다시 한 번 동일한 전이에스테르화반응 조건하에서 반응시킨 후 염산으로 중화하고 상분리를 하였으며, 3회에 걸쳐 증류수 세척과 상분리를 한 후 건조하여 FAME를 제조하였다.

본 연구에서 반응혼합물의 조성분석은 HPLC (Waters 600)를 사용하여 순상모드로 lipid class의 함량 즉, triglyceride, FAME, 자유지방산, diglyceride (DG) 및 monoglyceride (MG)의 함량을 분석하였다. 칼럼으로는 실리카 칼럼을 3개(Si 5 µm, 4.6 mm×150 mm, Agilent 443905-901; Si 5 µm, 4.6 mm×250 mm, Supelco Z226319; Si 3 µm, 4.6 mm×150 mm, Supelco 58981)를 직렬연결하여 사용하였으며, eluent는 에탄올/헥산(7%/93%) 용액과 2-프로판올/헥산(10%/90%) 용액을 50:50 비율로 혼합하여 사용하였으며, 유량은 1 ml/min이었다. 검출기로는 UV detector (Waters 486)를 사용하였으며, 파장은 205 nm이었다. Lipid class의 표준물질(standard)을 시중에서 구입할 수 없는 관계로 반응혼합물을 분취용 HPLC

실리카칼럼(Si 5 µm, 21.2 mm×150 mm, Agilent 443905-101)을 사용하여 TG, FAME, FA, DG 및 MG를 분석하였으며 이것을 표준물질로 사용하였다. Lipid class의 분취시 retention time을 알기 위한 reference로는 triolein (Sigma T7140), diolein (Sigma D8894), monoolein (Sigma M7765), oleic acid (Sigma O1008) 그리고 methyl oleate (Sigma O4754)를 사용하였으며, 시료분석시 내부표준물질로는 triacetin (Sigma T5376)을 사용하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 반응기로 water jacket이 달려있는 500 ml 3구 파이렉스 플라스크를 사용하였다. 반응기에는 온도계와 환류냉각기를 설치하였으며, 항온수조순환기(circulator)를 반응기의 water jacket에 연결하여 반응혼합물의 온도를 65±1°C로 일정하게 유지하였다. 반응혼합물의 교반은 테프론 자석교반자와 자석교반기를 사용하여 완전혼합 상태가 유지되도록 하였다. 반응물의 온도를 조절하지 않고 65°C 이상으로 free boiling시키는 경우에는 water jacket이 없는 500 ml 3구 둥근 파이렉스 플라스크를 반응기로 사용하여 hot plate로 가열하면서 반응을 진행시켰다. 반응을 위하여 투여된 대두유와 FAME 혼합유의 양은 항상 전체 양이 200 ml가 되도록 하였으며, 대두유 대 FAME의 부피혼합비율은 2:1 ~ 1:4의 조건으로 조절하였다. 메탄올의 투여량은 대두유에 대하여 양론비로 2가 되도록 하였으며, 메탄올의 물비를 변화시키는 경우에도 대두유의 양을 기준으로 결정하였다. 황산과 PTS의 투여량은 2 g으로 일정하게 유지하였으며, 이 양은 PTS의 결정수 함량과 순도를 고려하였을 때 대두유 200 ml에 대하여 약 1 wt%에 해당한다. 축매투여량의 영향을 고찰하는 경우 PTS의 투여량은 8 g (4 wt%)이었다. 반응기에 혼합유와 메탄올을 투여한 후 반응혼합물의 온도가 65°C에 도달하면 정해진 양의 축매를 투여하여 반응을 개시하였다. 반응이 개시된 후 일정 시간 간격으로 시료 1 ml를 채취하여 9 ml의 n-hexane이 담겨 있는 vial에 넣고 반응을 정지시키기 위해서 증류수 10 ml를 첨가하고 원심분리 후 0°C에서 냉장 보관하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매 종류와 메탄올 몰비에 따른 전이에스테르화반응 특성

Fig. 1은 황산과 PTS 촉매를 사용하여 대두유의 전이에스테르화반응을 진행시킨 경우 반응시간 경과에 따른 반응혼합물 중 triglyceride의 농도 변화를 측정된 결과이다. triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응은 중간생성물로 diglyceride와 monoglyceride가 생성되는 연속반응이며, 가역반응인 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 따라서, 반응혼합물 중에는 diglyceride와 monoglyceride가 존재할 것으로 예상된다. 반응 혼합물의 조성을 측정하기 위하여 HPLC로 분석한 결과 diglyceride와 monoglyceride가 측정되기는 하였으나, Freedman 등<sup>17)</sup>의 연구결과에서와 같이 메탄올의 몰비가 양론비의 2배이므로 triglyceride 농도의 10% 미만의 매우 낮은 농도 값들을 보였다. 특히, monoglyceride의 농도는 거의 측정이 불가능한 수준의 낮은 농도 값을 보였다. 그러므로, triglyceride의 전이에스테르화반응의 전환율은 triglyceride 농도 변화만을 기준으로 계산하여도 무방할 것으로 생각되며, triglyceride의 농도변화가 반응의 진행정도를 나타낸다고 생각된다.

Fig. 1을 보면 3가지 점에서 특징을 발견할 수 있다. 첫 번째 특징은 반응속도가 매우 느려서 반응이 평형에 도달하는데 거의 24시간 이상의 반응시간이 소요된다는 점이다. 이점이 알칼리촉매를 사용하는

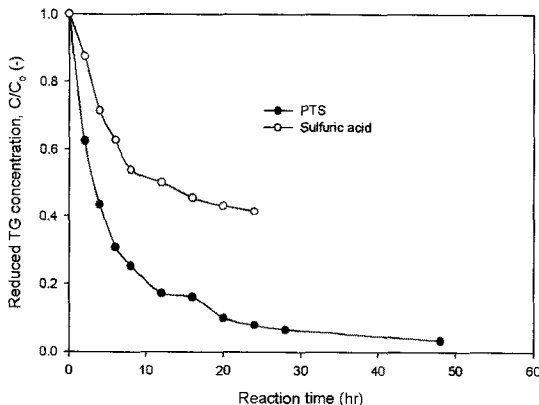


Fig. 1. Change of TG concentration with reaction time for different catalysts (MeOH mole ratio=6, T=65°C, Cat. dose=1 wt% of oil).

경우와 비교하였을 때 최대의 단점이다. 두 번째 특징은 황산보다는 PTS를 사용한 경우가 반응속도가 빠르다는 점이다. 본 연구에서는 PTS는 건조하여 사용하였으며, 황산은 농도 95%의 황산을 사용하였기 때문에 황산 투여시 소량을 수분이 함께 투여되었다. 따라서, PTS가 더 빠른 반응속도를 보인 것은 PTS가 황산에 비하여 산성강도가 더 강한 점<sup>18,19)</sup>과 황산 투여시 소량이 수분이 함께 투여되었기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 이후의 연구에서는 PTS만을 촉매로 사용하였다. 세 번째 특징은 메탄올 몰비가 양론비에 대하여 2배밖에 안되는데 평형에 도달했을 때의 전환율이 95% 이상의 높은 값을 나타낸다는 점이다. 이렇게 높은 전환율은 알칼리촉매를 사용한 경우와 비교하여도 유사한 정도의 값이다.

Fig. 1의 결과로부터 산촉매를 사용하는 경우 triglyceride의 전이에스테르화반응속도가 매우 느리므로 반응속도의 증진을 위하여 메탄올 투여량을 증가시켰다. Fig. 2는 PTS 촉매를 사용한 경우 메탄올 몰비를 변화시키면서 반응시간 경과에 따른 반응혼합물 중 triglyceride의 농도변화를 측정된 결과이다. triglyceride 1몰에 대하여 완전반응에 필요한 양론비만큼의 메탄올은 3몰이다. 그래프를 보면 메탄올 몰비가 3인 경우 즉, 양론비 만큼의 메탄올만을 투여하였음에도 불구하고 평형 전환율이 90% 정도의 매우 높은 값이며, 메탄올 몰비 증가에 따라 평형전환율이 95% 이상의 매우 높은 값을 유지한다. 이러한

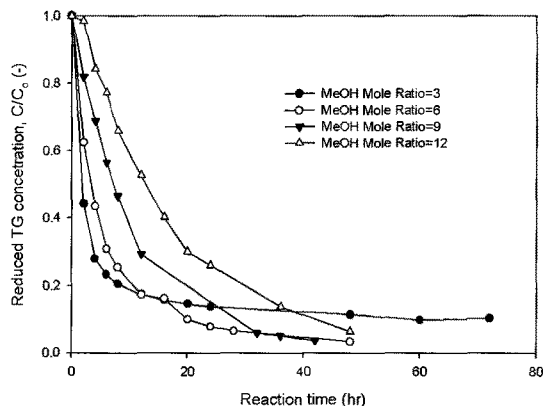


Fig. 2. Effect of MeOH mole ratio on the reaction progress (T=65°C, PTS dose=1 wt% of oil).

점은 triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응에서 가역평형반응의 특징이 나타나지 않는다는 것을 나타낸다. Knothe 등<sup>20)</sup>의 연구 결과에 의하면 전이에스테르화반응의 반응생성물인 글리세린(glycerine)이 반응혼합물과 섞이지 않는 불균일상을 형성함으로써 전이에스테르화반응에서 가역평형반응의 특징이 나타나지 않고 높은 전화율을 얻을 수 있다고 하였다. 본 연구에서도 이와 같은 글리세린의 불균일상 형성으로 인하여 가역평형반응의 특징이 나타나지 않아서 메탄올의 몰비가 3인 경우에도 높은 전화율을 얻은 것으로 판단된다. Fig. 2에 나타난 결과를 보면 메탄올 몰비를 증가시키기에 따라 평형전화율은 증가하지만 반응속도는 감소한다. 이것은 triglyceride와 메탄올이 불균일상을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. triglyceride는 비극성물질이고 메탄올은 극성물질이기 때문에 두 액체는 섞이지 않는 불균일상을 형성한다. Shin<sup>21)</sup>의 연구에 의하면 메탄올은 대두유 triglyceride에 소량 용해되고 또한 대두유 triglyceride 역시 메탄올에 소량 용해된다. 이렇게 각 상에 용해되는 용해도는 온도의 함수이다. 따라서, 일정한 반응온도 65°C에서 메탄올 몰비가 3일 때 메탄올의 triglyceride에 대한 용해도 평형치를 초과하여 반응혼합물이 불균일상을 형성하기 때문에 메탄올의 몰비를 3이상으로 증가시켜도 triglyceride에 용해되는 메탄올의 양은 일정한 값으로 변화하지 않는다. 오히려, PTS 촉매의 투여량이 2 g으로 일정하므로 메탄올 몰비 증가에 따라 메탄올에 용해된 PTS 촉매의 농도는 감소한다. 따라서, triglyceride에 용해된 메탄올의 양은 메탄올 몰비 증가에 따라 변화하지 않고 일정한데 메탄올 중의 PTS 촉매의 농도는 오히려 감소하기 때문에 메탄올 몰비 증가에 따라 반응속도가 감소한 것으로 생각된다. 그러나, 반응속도와는 달리 평형 전화율은 메탄올 몰비가 증가함에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이것은 메탄올 몰비 증가에 따라 생성된 글리세린의 메탄올 중 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 PTS 촉매의 농도를 4배 증가시킨 경우 반응 시간 경과에 따른 반응혼합물 중 triglyceride의 농도 변화를 측정된 결과이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 메탄올의 몰비가 3이고 PTS 촉매의 투여량이 1 wt%인 경우와 메탄올 몰비가 12이고 PTS 투여량이 4 wt%인 경우를 비교하면, 메탄올 중 촉매의 농

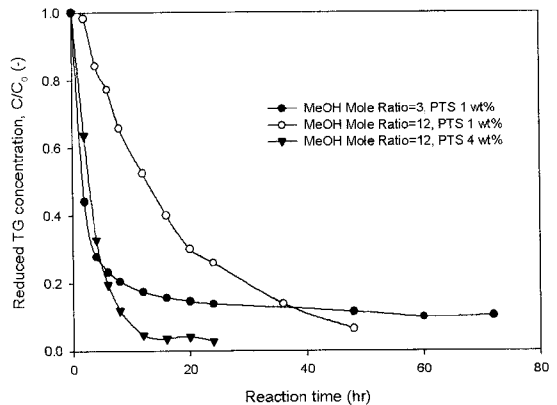


Fig. 3. Effects of MeOH mole ratio and catalyst dose on the reaction progress (T=65°C).

도가 동일하기 때문에 동일한 반응속도를 갖는 것을 볼 수 있다. 다만, 메탄올 몰비가 12인 경우에는 평형 전화율이 증가함을 볼 수 있다. Demirbas<sup>15)</sup>와 Knothe 등<sup>20)</sup>의 연구에 의하면 산촉매에 의한 전이에스테르화반응의 반응기구는 산(acid)이 카르보닐 그룹(carbonyl group)에 양성자(proton)를 제공한 후 이것을 알코올이 공격하여 반응이 진행된다고 하였다. 따라서, 산촉매에 의한 전이에스테르화반응은 트리글리세리드상(triglyceride rich phase) 내에서 일어나며 트리글리세리드상 내의 메탄올과 촉매 농도가 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 그러므로 메탄올의 몰비가 4배로 증가하고 PTS 촉매의 투여량도 4배 증가하였으므로 두 경우 모두 메탄올 중 PTS 촉매의 농도는 동일하므로 동일한 반응속도를 갖는 것으로 생각된다.

### 3.2. FAME 첨가에 의한 전이에스테르화반응 특성

앞에서 얻어진 연구 결과를 요약하면, 산촉매를 사용하는 경우 전이에스테르화반응의 생성물인 글리세린은 불균일상을 형성하여 전이에스테르화반응이 가역평형반응의 특징을 나타내지 않고 메탄올 몰비 3에서도 높은 전화율을 갖는다. 또한, 트리글리세리드상(triglyceride rich phase) 내의 메탄올과 PTS 촉매의 농도를 증가시키면 반응속도를 증진시킬 수 있다.

본 연구에서는 트리글리세리드상(triglyceride rich phase) 내의 메탄올과 PTS 촉매의 농도를 증가시켜 반응속도를 증진시키기 위해서 대두유 FAME를 반

응 혼합물에 첨가하였다. FAME는 triglyceride와 메탄올간의 전이에스테르화반응의 생성물이며, 비극성물질이므로 FAME는 글리세린과는 혼합되지 않는다. 그러나, triglyceride와는 달리 FAME는 메탄올과 임의의 비율로 혼합되며 triglyceride와도 혼합 가능하다. 따라서, FAME는 메탄올과 triglyceride간의 혼합을 유도하는 공용용매의 역할을 할 수 있다.

Fig. 4는 FAME의 부피혼합비율에 따른 반응 시간 경과에 따라 반응혼합물 중 triglyceride의 농도변화를 측정된 결과이다. Fig. 4는 투여된 triglyceride의 양을 기준으로 메탄올 몰비를 양론비의 2배로 일정하게 유지하고 PTS 촉매의 투여량도 2 g으로 일정하게 유지한 조건에서 측정된 결과이다. FAME를 반응혼합물에 혼합하여도 반응혼합물 중 diglyceride와 monoglyceride의 농도는 혼합전과 비교하여 별다른 변화가 없으며, 매우 낮은 농도를 나타내었다. 이것은 FAME를 투여하여도 역반응은 진행되지 않기 때문인 것으로 생각되며, 최종 생성물인 글리세린이 FAME와 섞이지 않는 불균일상을 형성하기 때문에 역반응이 진행되지 않은 것으로 생각된다. 따라서, 이 경우에도 반응의 진행 정도는 triglyceride의 농도 변화만으로 충분히 설명될 수 있다고 판단된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 FAME 혼합에 의하여 반응속도는 현저하게 증가된 것을 볼 수 있다. FAME 혼합 비율에 관계없이 대체로 반응 시간이 2시간에 도달하면 반응이 평형에 도달함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 triglyceride, FAME 그리고 메

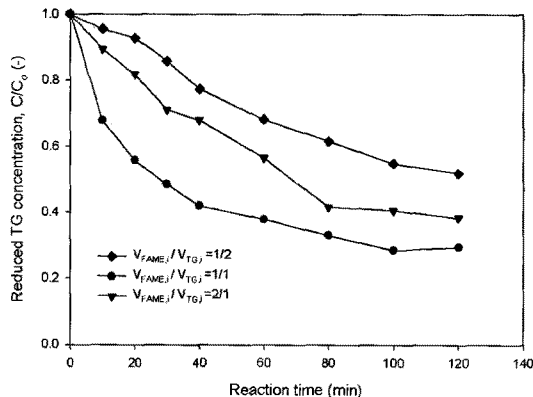


Fig. 4. Change of TG concentration with reaction time for several FAME mixing ratio (MeOH mole ratio=6,  $T=65^{\circ}\text{C}$ , PTS dose=1 wt% of oil).

탄올 혼합물은 균일상을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 실제로 촉매 투여 전에 3가지 성분이 섞여있는 반응혼합물은 투명한 균일상을 형성하였으며, PTS 촉매 투여 후 글리세린의 생성으로 인하여 불균일상으로 빠르게 전환되었다.

Fig. 5는 FAME 부피혼합비율에 따른 최종 전환율의 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 FAME와 triglyceride의 부피혼합비율이 1:1 일 때 약 70%로 가장 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 이와 같이 부피혼합비율에 따라 전환율에 최대 값이 나타나는 것은 전이에스테르화반응의 화학반응평형과 triglyceride, FAME, 메탄올 그리고 글리세린으로 주로 구성된 반응혼합물의 상평형에 의한 것으로 생각된다.

### 3.3. 반응온도에 따른 전이에스테르화반응 특성

앞의 연구결과에 의하면, FAME를 첨가함으로써 triglyceride, FAME와 메탄올이 균일상을 형성하여 산촉매를 사용한 경우 전이에스테르화반응의 반응속도를 현저하게 증진시킬 수 있었다. 그러나, 2시간의 반응에 의하여 얻어진 최종전환율은 70% 정도로 낮은 값이었다. 따라서, 반응속도의 증진뿐만 아니라 전환율을 증진시키기 위해서는 FAME의 첨가 이외에 다른 방안이 필요하며 이것을 위하여 반응온도를 증가시켰다.

Fig. 6은 triglyceride와 FAME의 부피혼합율이 1:4 인 경우에 일정한 등온조건하에서 2시간 반응 후 얻

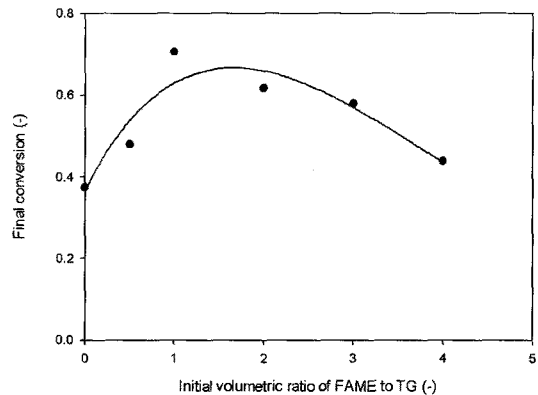


Fig. 5. Effect of added FAME amount on the final conversion (MeOH mole ratio=6,  $T=65^{\circ}\text{C}$ , PTS dose=1 wt% of oil).

어진 최종 전화율을 반응온도 증가에 따라 나타낸 그래프이다. Triglyceride와 FAME의 부피혼합율이 1:4인 경우에 반응온도를 변화시킨 것은 triglyceride와 메탄올은 섞이지 않기 때문에 순수 triglyceride와 메탄올을 반응시키는 경우에는 메탄올의 끓는점 약 66°C 이상으로는 반응온도를 증가시킬 수 없었기 때문이다. 또한, FAME를 혼합하는 경우에는 반응 혼합물의 조성에 따라 최대 반응온도가 제약을 받았는데, triglyceride와 FAME의 부피혼합율이 1:4인 경우 반응온도는 최대 80°C까지 증가시킬 수 있었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 최종 전화율은 약 73%까지 증가하였다. 이것은 온도 증가에 따른 화학반응평형의 생성물측으로의 이동과 반응혼합물의 상평형의 증진 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 얻어진 최종 전화율은 아직 만족할만한 수준의 값은 아니었다.

등온조건을 유지하면서 반응온도를 증가시키려면 FAME의 부피혼합비율을 증가시켜야만 했다. 그러나, FAME의 부피혼합비율을 증가시키는 것은 현실적으로 매우 불합리한 것이므로 부피혼합비율을 증가시키는 것 대신 반응혼합물을 일정한 반응온도가 아니고 반응이 진행됨에 따라 반응온도가 증가할 수 있도록 free boiling 상태에서 반응시켰다.

Fig. 7은 순수 triglyceride와 메탄올을 free boiling 상태에서 반응시키면서 반응시간에 따른 반응혼합물 중 triglyceride의 농도변화를 측정된 결과이다. 반응초기에 반응혼합물의 온도는 메탄올의 끓는점 근

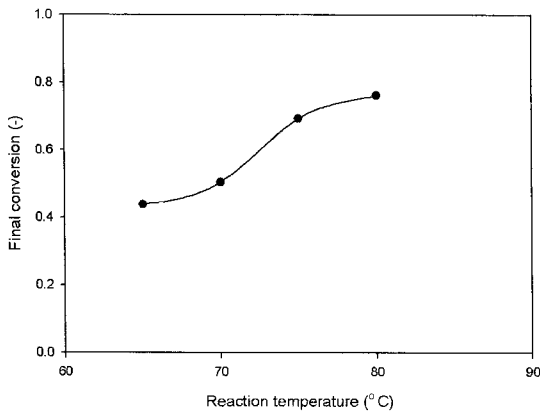


Fig. 6. Final conversion vs. reaction temperature (MeOH mole ratio=6,  $V_{FAME,i}/V_{TG,i}=4/1$ , PTS dose=1 wt% of oil).

방의 온도이기 때문에 Fig. 7에 나타난 바와 같이 반응초기 반응속도는 크게 변화가 없다. 그러나, 반응초기 이후에 반응속도가 증가함을 볼 수 있으며, 반응이 평형에 도달하는 것이 아니고 완결되는 듯한 거동을 보인다. 최종 전화율 역시 65°C 등온조건일 때 약 97%에서 free boiling일 때 약 99% 이상의 값을 얻었다. 그러나, 그래프에 나타난 바와 같이 순수 triglyceride를 반응시키는 경우 95% 이상의 전화율을 얻는데 18시간 이상이 소요되었으며, 최종 온도는 83°C에 도달하였다.

Fig. 8은 triglyceride와 FAME의 부피혼합비율이 1:1과 1:4일 때 free boiling 상태에서 측정된 반응혼

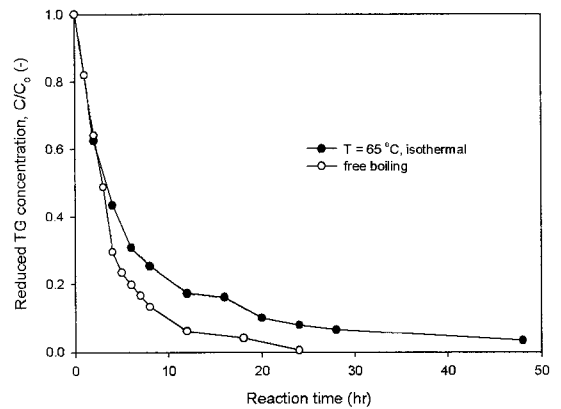


Fig. 7. Change of TG concentration with time for different reaction temperature (MeOH mole ratio=6, PTS dose=1 wt% of oil).

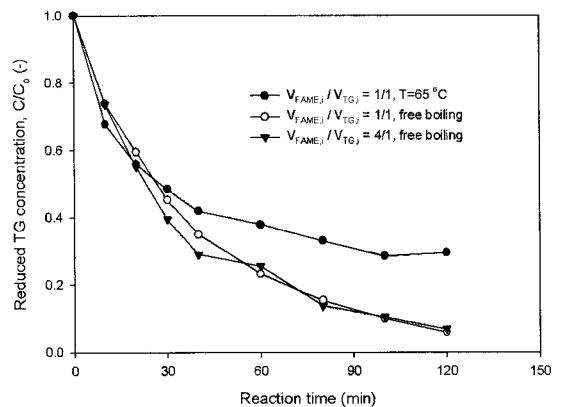


Fig. 8. Change of TG concentration with time for different reaction temperatures and FAME mixing ratio (MeOH mole ratio=6, PTS dose=1 wt% of oil).

합물 중 triglyceride의 농도변화를 측정한 결과이다. 그래프에 나타난 바와 같이 부피혼합비율에 관계없이 거의 동일한 반응속도와 최종 전화율을 얻을 수 있었다. 2시간의 반응 종료 후 얻어진 최종 전화율은 약 94%이었으며, 이 때 반응 혼합물의 온도는 약 110°C이었다. 순수 triglyceride의 경우보다 더 빠른 반응속도를 얻을 수 있었던 것은 FAME의 첨가로 인하여 반응혼합물이 균일상을 이루고 반응혼합물의 온도가 훨씬 높은 온도로 유지되었기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 황산과 PTS를 산촉매로 사용하여 대두유와 메탄올간의 전이에스테르화반응 특성을 연구하였다. 대두유와 FAME의 부피혼합비, 첨가된 메탄올의 몰비, 반응온도 그리고 촉매투여량을 변화시켰으며, 반응시간 경과에 따른 반응물의 농도 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 어느 반응조건하에서나 반응혼합물 중 diglyceride와 monoglyceride의 농도는 triglyceride의 농도의 10% 이하의 매우 낮은 값이었으며, 반응의 전화율은 triglyceride의 농도 변화만으로 결정할 수 있었다. 황산보다는 건조된 PTS가 더 훌륭한 촉매 성능을 보였으며 PTS촉매를 사용하는 경우에 메탄올 몰비를 양론비의 2배 이상으로 하면 48시간의 반응 시간에 95% 이상의 최종 전화율을 얻을 수 있었다. 반응혼합물에 FAME를 첨가함으로써 triglyceride, FAME와 메탄올이 균일상을 형성하여 전이에스테르화반응의 반응속도를 현저하게 증진시킬 수 있었다. 메탄올 몰비를 양론비의 2배, PTS 첨가량 1 wt% 그리고 triglyceride와 FAME의 부피혼합비율이 1:1일 때 free boiling 상태에서 전이에스테르화반응을 진행시키면 2시간에 94%의 최종전화율을 얻을 수 있었으며, 이 때 반응혼합물의 온도는 110°C에 도달하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2006학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) NREL, 2004, Biodiesel analytical methods, NREL/SR-510-36240, 6pp.
- 2) Bartholomew D., 1981, Vegetable oil fuel, JAOCS, 58, 286A-288A.
- 3) Ma F., Hanna M. A., 1999, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, 1-15.
- 4) Tyson K. S., 2005, DOE analysis of fuels and coproducts from lipids, J. Fuel Processing Technology, 86, 1127-1136.
- 5) 차운오, 2007, 바이오디젤 산업 동향, NICE, 25(6), 609-613.
- 6) 이용영, 2007, 바이오디젤, ibid, 25(5), 471-474.
- 7) 이진석, 2007, 화학 촉매에 의한 바이오디젤 생산, ibid, 25(6), 613-617.
- 8) 홍연기, 홍원희, 2007, 바이오디젤 공정기술과 연료특성, Korean Chem. Eng. Res., 45(5), 424-432.
- 9) Gerpen J. V., 2005, Biodiesel processing and production, J. Fuel Processing Technology, 86, 1097-1107.
- 10) Babcock D. G. B., Konar S. K., Mao V., Sidi H., 1996, Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of the vegetable oil methyl esters, Biomass and Bioenergy, 11(1), 43-50.
- 11) Meher L. C., Sagar D. V., Naik S. N., 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248-268.
- 12) Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F., 2007, Possible methods for biodiesel production, ibid, 11, 1300-1311.
- 13) Berrios M., Siles J., Martin M. A., Martin A., 2007, A kinetic study of the esterification of free fatty acids in sunflower oil, Fuel, 86, 2283-2388.
- 14) Hou X., Qi Y., Qiao X., Wang G., Qin Z., Wang J., 2007, Lewis acid catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol, 24(2), Korean J. Chem. Eng., 311-313.
- 15) Demirbas A., 2008, Biodiesel, Springer, 121pp.
- 16) Nouredini H., Zhu D., 1997, Kinetics of transesterification of soybean oil, JACOS, 74, 1557-1564.
- 17) Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L., 1984, Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils, JAOCS, 61, 1638-1643.
- 18) 손종락, 1992, 고체초강산 촉매와 그 응용, 공업화학, 3(1), 7-17.
- 19) Corma A., 1997, Solid acid catalysts, Solid Catalysts and Porous Solids, 2, 63-75.
- 20) Knothe G., Gerpen J. V., Krahl J., 2005, The biodiesel handbook, AOCS press, 34pp.
- 21) 신용섭, 2004, 고체 촉매를 이용한 대두유와 폐식용유의 에스테르화, 한국환경과학회지, 13(1), 79-87.