

미강유 중 고농도 자유지방산의 에스테르화

신 용 섭

경성대학교 건설환경공학부

(2007년 11월 26일 접수; 2008년 1월 16일 채택)

Esterification of High Concentration Free Fatty Acid in Rice Bran Oil

Yong-Seop Shin

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

(Manuscript received 26 November, 2007; accepted 16 January, 2008)

Abstract

Characteristics of the esterification reaction between free fatty acid in rice bran oil and methanol was investigated in the presence of catalysts, such as PTS(p-toluene sulfonic acid), Amberlyst 15 dry and SCX(silica gel based strong cation exchange resin). While reaction temperature was kept constant at 65°C, initial feed content of free fatty acid was varied from 100% to 1% by addition of pure free fatty acid which was previously made from rice bran oil. Also, the effect of mole ratio of methanol to fatty acid on the final conversion was examined. When esterification of pure free fatty acid was catalyzed by several acids, final conversions were increased in order of Amberlyst 15 dry, SCX and PTS. Using PTS catalyst, initially the reaction proceeded in homogeneous 2nd order reaction mechanism. However, phase of reaction mixture changed from homogeneous to heterogeneous along the reaction time and then reaction rate was retarded by mass transfer resistance of methanol. Final conversion of free fatty acid in reaction mixture was depended on initial feed content of free fatty acid, and had maximum value at 30% of initial feed free fatty acid content for all kinds of catalysts used. And the final conversion was increased with mole ratio of methanol by the improvement of reaction rate. When initial feed free fatty acid content below 10% and the reaction was catalyzed by PTS, concentration of free fatty acid in reaction mixture was increased in the middle of reaction time by hydrolysis of triglyceride in reaction mixture. Also, if silica gel was added into the reaction mixture which had initial feed free fatty acid content below 50%, final conversion was increased by the adsorption of moisture produced. The SCX catalyst made the esterification reaction of free fatty acid to progress like in case of PTS catalyst. However, when initial feed free fatty acid content below 10%, concentration of free fatty acid in reaction mixture was decreased monotonically and not increased in the middle of reaction time on the contrary to the case of PTS. Thus, SCX catalyst accomplished more high value of final conversion than PTS catalyst for the initial feed fatty acid content range from 50% to 5%. In case of initial feed free fatty acid content of 1% and mole ratio of methanol was 2, concentration of free fatty acid in reaction mixture increased over the initial feed free fatty acid content for all kind of catalysts used. Although SCX catalyst was added into reaction mixture which had 1% of initial feed fatty acid content, final conversion was hardly raised by mole ratio of methanol.

Key Words : Rice bran oil, Free fatty acid, Acid catalyst, Conversion, Methanol mole ratio, Free fatty acid content

1. 서 론

바이오디젤은 발열량, 동점도등의 연료적 물성이 석유로부터 얻어진 디젤유에 버금가는 특성을 갖고 있기 때문에 디젤유에 대한 대체연료로서 많은 각광을 받고 있다¹⁾. 또한, 바이오디젤은 화학적 성분이 생분해성이 높아 환경적으로 안전하고, 연소시 발생하는 환경오염물질의 양이 적으며, 재생 가능한 원료를 사용하므로 신재생에너지로서도 많은 장점을 갖고 있다²⁾.

바이오디젤은 지방산과 알킬기의 에스테르화합물로서 여러 가지 지방산에스테르의 혼합물이다. 바이오디젤의 원료가 되는 지방산은 동식물성유지가 이용되며, 주로 식물유지 중 중성지방인 트리글리세리드(triglyceride)가 원료로 사용된다. 알킬기로는 알콜이 사용되며, 주로 메탄올이 사용된다. 트리글리세리드와 메탄올간의 전이에스테르화반응(transesterification reaction)에 의하여 지방산 메틸에스테르(FAME, fatty acid methyl ester)가 생성되며, 이것이 바이오디젤이다^{3,4)}. 글리세린과 세 개의 지방산이 에스테르결합을 이루고 있는 트리글리세리드는 우리가 일상적으로 사용하는 식용유의 주된 구성성분이며, 바이오디젤의 가장 중요한 원료이다. 식용으로 사용하는 고순도의 트리글리세리드를 함유하고 있는 식물유는 석유 원유에 비하여 생산량이 적고 가격이 비싸기 때문에 바이오디젤의 생산과 보급에 이점이 가장 중요한 저해요인이 된다^{5,6)}.

바이오디젤의 생산원료로써 트리글리세리드의 순도가 낮은 저급유지를 사용할 수 있다면, 바이오디젤의 생산원가를 낮출 수 있다. 저급유지에 포함된 가장 중요한 불순물은 자유지방산(FFA, free fatty acid)이며, 이것은 유지의 산패등에 의해서 트리글리세리드로부터 지방산이 분리되어 발생된다. 자유지방산은 유지를 식용으로 사용하는 관점에서 볼 때는 불순물이지만, 바이오디젤을 생산하는 관점에서 볼 때는 또 다른 중요한 원료이다. 그러나, 중요한 것은 자유지방산과 트리글리세리드가 혼합되어 있으면, 물리적인 방법^{7,8)}으로 분리하기가 용이하지 않을 뿐만 아니라, 현재 트리글리세리드와 메탄올간의 전이에스테르화반응을 통해서 바이오디젤을

생산하는 공정에서 많은 문제들을 발생시킨다. 바이오디젤을 생산하는 트리글리세리드와 메탄올간의 전이에스테르화반응에는 빠른 반응속도와 높은 전화율 때문에 NaOH 또는 KOH 등과 같은 알칼리 촉매를 사용한다. 알칼리촉매를 사용하는 전이에스테르화반응에 자유지방산이 함유된 트리글리세리드가 투입되면, 자유지방산과 알칼리가 비누화반응(saponification reaction)에 의해서 비누로 전환된다. 이러한 비누화반응에 의해 전이에스테르화반응의 알칼리촉매가 소모되어 전화율이 감소되며, 생성된 비누는 최종생성물인 메틸에스테르의 분리, 정제를 어렵게 만든다⁹⁻¹¹⁾. 따라서, 저급유지를 원료로 하여 전이에스테르화반응을 통하여 지방산 메틸에스테르를 생산하려고 하면 물리적, 화학적 방법으로 자유지방산을 제거하거나 에스테르화반응(esterification reaction)을 통하여 지방산 메틸에스테르로 전환하는 것이 대단히 중요한 과제이다.

트리글리세리드와 혼합되어 있는 자유지방산은 산(acid)을 촉매로 사용하는 메탄올과의 에스테르화반응에 의하여 지방산 메틸에스테르 즉, 바이오디젤로 전환될 수 있으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되어져 왔다¹²⁻¹⁴⁾. 산성 촉매로 다양한 액체상 강산 또는 고체 강산을 사용하여 왔으며, 근래에 들어 반응혼합물의 분리정제가 용이하고 촉매의 회수 재사용이 가능한 고체 강산에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다¹⁵⁻¹⁸⁾. 고체 강산으로는 일반적으로 고분자수지를 base로 하여 합성된 강산성 양이온 교환수지를 많이 사용하였으나, 최근에 세공의 직경과 표면적이 크고 표면의 물성을 변화시키기 편리한 실리카겔을 base로 하는 강산성 양이온 교환수지를 자유지방산의 에스테르화 반응에 응용한 연구가 몇몇 연구자들에 의하여 진행되었다¹⁹⁻²¹⁾.

자유지방산의 함량이 높은 저급유지 중 국내에서 원료 공급과 생산이 가능한 유지로는 미강유가 있다. 미강 원유는 도정전의 쌀의 보관방법과 보관기간 그리고 쌀의 도정에 의해 발생된 미강의 전처리 방법과 보관기간에 따라 자유지방산의 함량이 크게 변화한다. 경우에 따라 미강 원유 중 자유지방산의 함량이 산가(acid value)로 120에 달하는 것으로 알려져 있다^{22,23)}. 본 연구에서는 미강원유 중 자유지방산을 메탄올과의 에스테르화반응을 통하여 메틸

에스테르로 전환하고자 하였다. 시중에서는 본 연구의 실험범위에 맞는 자유지방산 함량을 갖는 미강원유를 구하기 곤란하고 미강원유의 조성이 일정하지 않기 때문에 정제된 미강유를 구입하여 연구하였다. 시중에서 구입한 정제된 미강유로부터 자유지방산을 제조하였으며, 제조된 자유지방산을 정제 미강유에 혼합하여 미강원유를 모사하였다. 미강유 중 자유지방산과 메탄올간의 에스테르화반응을 여러 가지 종류의 산성 촉매를 사용하여 진행시켰다. 액체상 촉매로는 PTS(p-toluenesulfonic acid)를 사용하였으며, 고체 산성촉매로는 강산성 양이온교환수지인 Amberlyst 15 dry와 실리카겔을 base 수지로 하는 SCX(strong cation exchange resin)를 사용하였다. 반응온도는 메탄올의 끓는점 근방인 65°C로 일정하게 유지하였으며, 미강유 중 자유지방산함량, 메탄올 몰비(MR, mole ratio) 그리고 촉매 종류에 따른 에스테르화 반응 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 미강유는 시중에서 시판되고 있는 D사의 미강유를 구매하여 전처리 없이 그대로 사용하였으며, 지방산 조성은 다음의 Table 1과 같다. 미강유의 밀도는 0.93 g/cm³이었으며, 자유지방산의 밀도는 0.85 g/cm³이었다. 지방산 조성 측정치로부터 계산된 미강유에 포함된 지방산의 평균분자량은 282 이었으며, 평균분자량을 갖는 지방산 3 개가 글리세린과 결합하고 있다고 가정하여 계산된 미강유 트리글리세리드의 평균분자량은 884 이었다. 시중에서 구입한 정제된 미강유로부터 자유지방산을 제조하였으며, 제조된 자유지방산을 정제 미강유에 혼합하여 실험에 사용된 미강유 중 자유지방산 함량을 조절하였다.

Table 1. Physical properties and fatty acid compositions of the rice bran oil

Physical properties ²⁴⁾		Fatty acid	Wt %
Acid value	0.157	Myristic acid	0.4
Saponification value	202.7	Palmitic acid	20.3
		Polmitoleic acid	-
Iodine value	134	Stearic acid	1.2
		Oleic acid	42.5
Density (17°C)	0.929 g/cm ³	Elaidic acid	-
		Linoleic acid	29.0
Viscosity (17°C)	93 cP	Linolenic acid	1.5
		Arachidic acid	0.8
Refractive index (17°C)	1.4775	Behenic acid	3.0
		Unknown	1.3

본 연구에서 촉매로 사용한 PTS(C₇H₇SO₃H · H₂O, ass. 98%, Aldrich), 플라스틱수지를 base로 하는 강산성양이온교환수지인 Amberlyst 15 dry(Rohm & Haas), 그리고 실리카겔 강산성양이온교환수지(SCX, Supelco)는 정제 또는 전처리를 하지 않고 그대로 사용하였으며, 양이온교환수지의 물성은 Table 2에 나타내었다. 수분을 흡착하기 위하여 사용한 실리카겔(Fluka)은 칼럼 크로마토그래피급이었으며, 110±10°C 드라이오븐에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 메탄올, 에탄올, diethyl ether, n-hexane 등 기타 연구에 사용된 시약들은 특급 및 1급 시약들을 사용하였다.

본 연구에서는 미강유의 자유지방산 함량을 조절하는데 사용될 다량의 순수한 자유지방산을 먼저 확보할 필요가 있었다. 먼저 미강유를 유지에 대하여 1%의 NaOH 촉매와 양론비의 2 배만큼의 메탄올을 사용하여 메탄올의 끓는점 이상의 온도에서 2 시간 동안 전이에스테르화반응을 진행시켰다. 전이에스테르화반응이 종료된 반응혼합물을 염산으로 중

Table 2. Physical properties of strong cation exchange resins

Properties	Amberlyst 15 dry	SCX
Concentration of active site	4.7 eq/kg	8 eq/kg
Surface area	53 m ² /g	504 m ² /g
Average pore diameter	300 Å	66 Å
Total pore volume	0.4 cc/g	0.83 cc/g
Maximum operating temp.	120°C	-
Fines contents	< 0.3 mm:0.5% max.	d _{avg} =0.057 mm, < 0.02 mm:8%

Table 3. Initial mole fractions of reaction mixture at each reaction condition(MR=2)

FFA content	100%	90%	70%	50%	30%	10%	5%	1%
Fatty acid	0.3333	0.3295	0.3188	0.3014	0.2675	0.1716	0.1085	0.0321
triglyceride	0	0.01164	0.0437	0.0959	0.1976	0.4851	0.6746	0.9038
MeOH	0.6667	0.6589	0.6375	0.6028	0.5349	0.3432	0.2169	0.0641

화하고 3회에 걸쳐 상분리와 증류수 세척을 거친 후 건조하여 메틸에스테르를 얻었다. 제조된 메틸에스테르를 양론비 2 배만큼의 NaOH와 증류수를 사용하여 24시간 동안 비누화반응을 통하여 비누로 전환하였다. 상분리를 하여 얻어진 비누를 염산으로 산분해하고 3회에 걸쳐 상분리와 증류수 세척을 한 후 건조하여 자유지방산을 제조하였다. 제조된 자유지방산의 산가는 202.1이었으며, Table 1에 있는 미강유의 비누화값과 비교하였을 때 제조된 자유지방산은 순수 자유지방산으로 간주하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

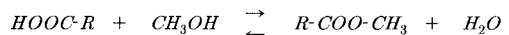
본 연구에서는 water jacket이 달려있는 500 mL 3 구 파이렉스 플라스크를 반응기로 사용하였다. 반응기에는 온도계와 환류냉각기를 설치하였으며, 항온순조순환기(circulator)를 반응기의 water jacket에 연결하여 반응혼합물의 온도를 65°C로 일정하게 유지하였다. 반응혼합물의 교반은 테프론 자석교반자와 자석교반기를 사용하여 완전혼합상태가 유지되도록 하였다. 반응을 위하여 투입된 미강유와 자유지방산 혼합물의 양은 항상 전체 양이 100 ml가 되도록 하였으며, 자유지방산의 함량은 100, 90, 70, 50, 30, 10, 5, 1 wt%의 조건으로 조절하였다. 메탄올의 투입량은 투입된 자유지방산에 대하여 양론비로 2가 되도록 하였으며, 메탄올의 물비를 변화시키는 경우에도 자유지방산의 양을 기준으로 결정하였다. PTS의 투입량은 1 g으로 일정하게 유지하였으며, 이 양은 PTS의 결정수 함량과 순도를 고려하였을 때 자유지방산 100 ml에 대하여 약 1 wt%에 해당한다. Amberlyst 15 dry와 SCX의 투입량은 표면활성기의 양이 PTS 투입량과 같은 양이 되도록 하였다. 자유지방산의 에스테르화반응의 부산물로 발생하는 수분의 영향을 관찰하기 위하여 PTS 촉매와 함께 실리카겔을 5 g 투입하여 동일한 조건에서 실험하여 비교하였다. 반응기에 혼합유와 메탄올을 투입한 후 반응혼합물의 온도가 65°C에 도달하면 정해

진 양의 촉매를 투입하여 반응을 개시하였다. 반응이 개시된 후 0, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100, 120분의 시간 간격으로 시료 1 ml를 채취하여 9 ml의 n-hexane이 담겨있는 vial에 넣고 원심분리한 후 0°C에서 냉장 보관하였다. PTS 촉매의 경우에는 반응을 정지시키기 위해서 시료와 n-hexane이 담겨 있는 vial에 증류수 10 ml를 첨가하고 원심분리한 후 냉장 보관하였다. 일반적으로 식용유 중 자유지방산은 불순물로 간주되며 산가(AV, acid value)로 함량을 표시한다. 자유지방산의 에스테르화반응의 진행 정도는 자유지방산의 산가를 측정하여 계산하였다. 자유지방산의 산가 측정방법은 KS H 2101의 시험방법에 준하여 분석하였다. Table 3은 본 연구에 사용한 반응조건들에서 초기반응혼합물 중 조성을 계산하여 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 종류에 따른 에스테르화반응 특성

먼저 본 연구에서는 촉매의 선정을 위하여 순수 자유지방산과 메탄올간의 에스테르화반응을 진행시켰다. Fig. 1은 본 연구에서 진행시킨 자유지방산과 메탄올간의 반응식을 나타낸 것이다. 트리글리세리드와 메탄올간의 전이에스테르화 반응이 일어나지 않는다면 트리글리세리드는 반응에 참여하지 않는 불활성물질이다. 그럼에 나타난 바와 같이 반응물의 양론계수의 합과 생성물의 양론계수의 합이 같으므로 반응혼합물의 전체 몰수는 반응이 시작될 때의 초기 몰수와 같고 일정한 값을 갖는다. 또한, 반응혼합물의 부피 변화를 무시한다면 반응혼합물



Free fatty acid Methanol Fatty acid ester Water

Fig. 1. Esterification reaction of free fatty acid with methanol.

의 물농도의 함 역시 초기 값으로 일정한 값을 유지한다. Fig. 2는 여러 가지 촉매를 사용하여 순수 자유지방산과 메탄올을 에스테르화반응시켰을 때 반응시간 경과에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 PTS와 SCX를 사용한 경우 반응초기에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화가 급격하고 반응시간이 경과함에 따라 농도가 완만하게 감소됨을 볼 수 있다. PTS는 고체이나 메탄올에 용해되기 때문에 액상 촉매로 작용한다. 또한, 메탄올과 순수 자유지방산은 완전히 혼합되어 균일상을 이룬다. 따라서, PTS 촉매를 사용한 경우 반응 초기에는 촉매를 포함한 반응혼합물이 균일상이기 때문에 전체 반응속도가 화학반응속도에 의해서만 영향을 받아 반응속도가 빠르고 자유지방산의 농도가 초기에 급격하게 감소한 것으로 생각된다. 그러나, 반응이 진행됨에 따라 에스테르화 반응의 결과로 수분이 발생되고 이것에 의하여 자유지방산, 지방산 메틸 에스테르 그리고 촉매가 소량 섞여 있는 오일상과 메탄올, 수분 그리고 촉매가 혼합되어 있는 수용액상으로 상분리가 일어나서 반응혼합물은 불균일상을 이루게 된다. 반응혼합물이 불균일상을 이루게 되면, 오일상과 수용액상간의 물질전달저항이 발생하게 되며 이로 인하여 전체 반응속도가 감소하여 자유지방산의 농도 감소율이 둔화된 것으로 판단된다. 고체 촉매인 SCX와 Amberlyst 15 dry를 사용한 경우에는 고체 촉매와 액체인 반응혼합물이 불균일

상을 이루기 때문에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 더 높고 농도변화도 느린 것으로 생각된다. Fig. 2를 보면 2 시간의 반응 종료 후 최종전환율이 PTS가 가장 크고, SCX, Amberlyst 15 dry의 순으로 감소함을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 액상 촉매로 PTS 그리고 고체 촉매로 SCX를 선정하여 연구를 진행하였다.

3.2. PTS 촉매를 사용한 경우의 에스테르화 반응 특성

3.2.1 자유지방산 함량에 따른 반응 특성

Fig. 3은 PTS를 사용한 경우 미강유의 초기자유지방산 함량에 따른 반응혼합물 중 자유지방산 농도와 반응시간과의 관계를 측정된 결과이다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우는 전혀 다른 경향을 보이기 때문에 Fig. 5에 별도로 표시하였다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우를 제외하고 모든 경우에 초기에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 급격하게 감소하고 반응시간 경과에 따라 완만하게 감소하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 반응 초기에는 반응혼합물이 균일상을 이루기 때문에 화학반응속도에 의해 반응속도가 지배받고 시간이 경과함에 따라 형성된 불균일상에서는 물질전달에 의해 반응속도가 지배되었기 때문인 것으로 생각된다. 반응을 진행시키는 동안 육안으로 관찰하였을 때도 반응 초기에는 반응혼합물이 균일상이었으나 촉매 투여 후 반응이 진행됨에 따라 일

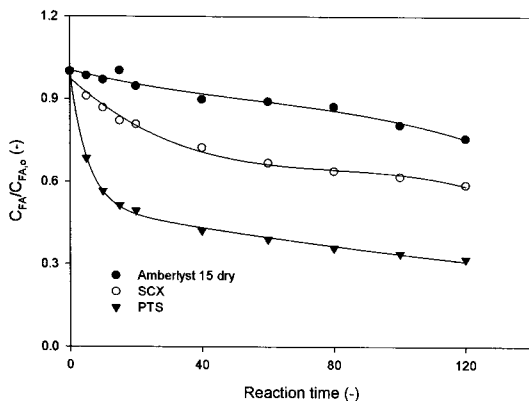


Fig. 2. Variation of fatty acid concentration in reaction mixture with reaction time(feed FFA content=100%, MR=2, 65°C).

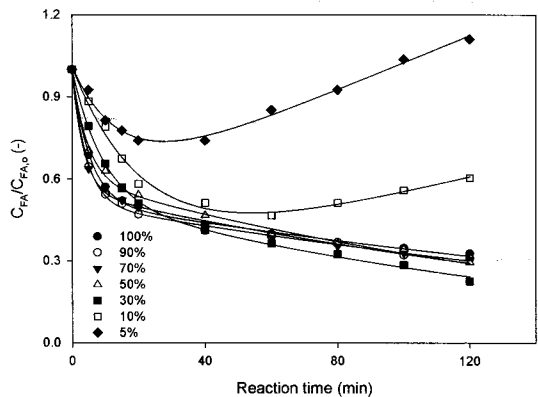


Fig. 3. Fatty acid concentration in reaction mixture vs. reaction time at several feed FFA contents(PTS, MR=2, 65°C).

정시간 경과 후에 반응혼합물이 불균일상으로 전환되는 것을 볼 수 있었다. 반응 중간에 형성된 오일상에는 트리글리세리드, 자유지방산, 지방산 메틸에스테르 그리고 소량의 PTS 촉매가 존재할 것이며, 자유지방산 함량이 100%인 경우에는 트리글리세리드가 없고 나머지 성분들이 존재할 것이다. 수용액상에는 메탄올, 수분 그리고 PTS 촉매가 존재할 것으로 예상된다. 오일상과 수용액상으로 구성된 불균일상에서 에스테르화 반응이 진행되려면 자유지방산, PTS 촉매 그리고 메탄올이 같은 상내에 존재하여야만 한다. 오일상의 자유지방산이 수용액상으로 이동하는 것과 수용액상의 메탄올과 메탄올에 용해된 PTS 촉매가 오일상으로 이동하는 두 가지 경우를 비교한다면, 수분의 존재를 감안할 때 메탄올과 PTS가 오일상으로 이동하여 반응이 진행되는 것이 더 타당하다고 생각된다. 황산을 촉매로 사용하여 해바라기유 중 자유지방산의 에스테르화 반응 특성을 연구한 Berrios et al.¹²⁾도 오일상과 수용액상의 조성을 측정된 결과 에스테르화 반응은 오일상에서 진행된다고 주장하였다. 따라서, 최종적인 자유지방산의 에스테르화 반응속도는 메탄올의 수용액상으로부터 오일상으로의 물질전달속도에 의하여 결정될 것으로 판단된다. Fig. 3을 보았을 때 특이한 것은 미강유의 초기자유지방산 함량이 10% 이하로 감소하면 초기에는 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 감소하나 반응이 진행됨에 따라 자유지방산의 농도가 다시 증가하는 경향을 보이는 것이다. Amberlyst 15 촉매를 사용하여 올레산과 메탄올의 에스테르화 반응속도를 연구한 김 등²⁵⁾의 연구에서도 메탄올 물비가 작은 경우 반응 진행 중간에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 다시 증가하여 전환율이 감소되는 결과를 얻었다. 반응혼합물 내에서 자유지방산과 메탄올간의 에스테르화 반응만이 진행된다면, 에스테르화 반응이 가역적인 평형반응일지라도 단일반응이기 때문에 반응물의 농도가 반응시간 경과에 따라 일정한 값으로 수렴하는 거동을 보일 뿐이지 다시 증가하는 경향을 보일 수는 없다. 따라서, 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증가하는 경향은 반응혼합물 내에서 에스테르화 반응이외에 또 다른 반응이 진행됨을 의미한다. 반응시간이 일정한 시간만큼 경과한 후에야 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증

가하고, 자유지방산 이외에 메탄올 또는 수분과 반응할 수 있는 오일 성분은 트리글리세리드뿐이므로 트리글리세리드의 수분에 의한 가수분해반응이 진행되어 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 자유지방산과 메탄올간의 에스테르화반응이 진행되면 수분이 생성되고 수분은 산촉매와 함께 트리글리세리드의 가수분해반응을 진행시켜 자유지방산을 생성한다. 이와 같은 수분의 영향을 줄이고자 흡착제로서 실리카겔을 첨가하여 에스테르화반응을 진행시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 PTS 촉매에 실리카겔을 투여한 경우에 반응시간 경과에 따른 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. Fig. 3과 Fig. 4를 비교하여 보면 전체적으로 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 다만, 실리카겔을 투여한 경우에 미강유의 초기자유지방산 함량이 10%이하로 감소하더라도 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증가하는 경향이 많이 둔화된 것을 볼 수 있다. 이것으로 볼 때 미강유의 초기자유지방산 함량이 낮은 경우에는 실리카겔이 에스테르화 반응으로 생성된 수분을 효과적으로 흡착, 제거하여 트리글리세리드의 가수분해 반응이 진행되는 것을 억제함을 알 수 있다.

Fig. 5는 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%일 때 반응 시간 경과에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우 반응혼합물 중 자유

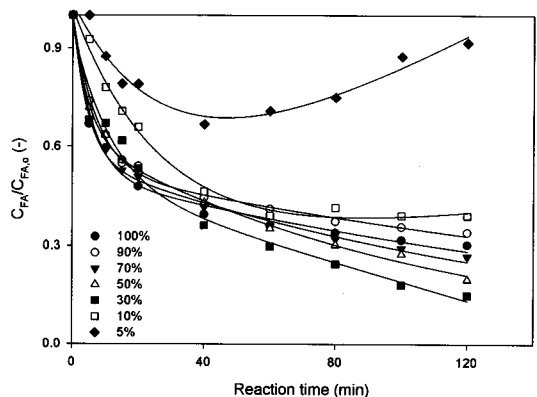


Fig. 4. Fatty acid concentration in reaction mixture vs. reaction time at several feed FFA contents (PTS+silica, MR=2, 65°C).

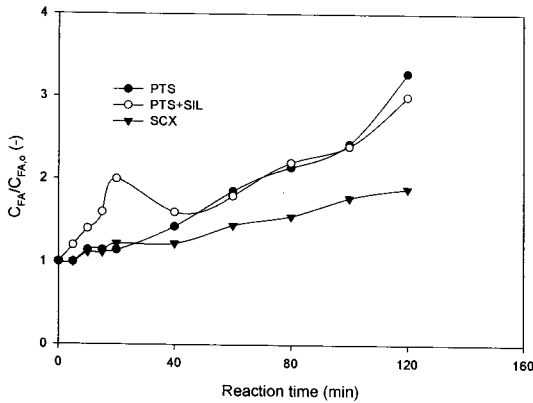


Fig. 5. Fatty acid concentration in reaction mixture vs. reaction time at feed FFA content of 1%(MR=2, 65°C).

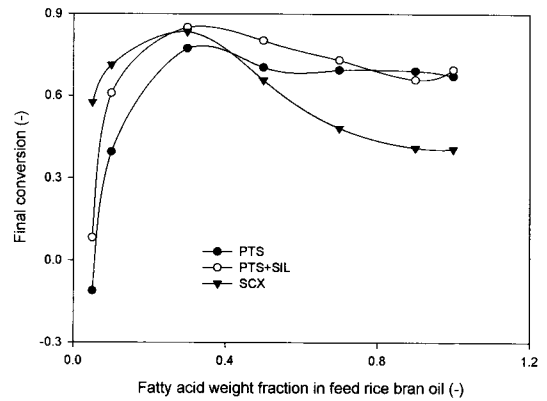
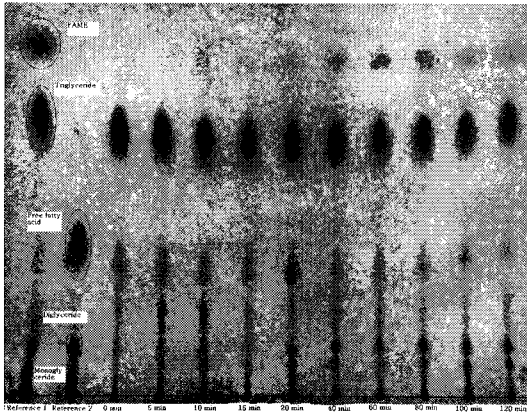


Fig. 6. Relationship between final conversion and feed FFA content(MR=2, 65°C).

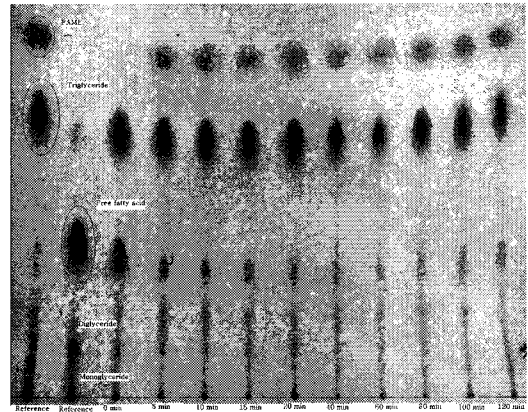
지방산의 농도 변화 경향이 미강유의 초기자유지방산 함량이 5% 이상인 경우와 전혀 다른 거동을 보이기 때문에 별도의 그래프로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반응혼합물 중 자유지방산의 농도는 반응이 진행됨에 따라 초기 농도 보다 오히려 증가하는 경향을 보인다. 반응 초기에 수분이 투입되지 않았으므로 이러한 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 증가는 트리글리세리드의 가수분해 반응에 의한 것이라고는 생각되지 않는다. 따라서, 이와 같은 결과는 PTS와 SCX 표면의 술폰산기에 의하여 트리글리세리드가 탄화되었기 때문인 것으로 생각된다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 5%, 1%인 경우에 반응이 진행되는 동안 반응혼합물이 검게 착색되는 것을 관찰할 수 있었는데 이러한 착색은 트리글리세리드의 탄화 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 2 시간 동안의 반응이 종료된 후에 측정된 반응혼합물의 최종전환율과 미강유의 초기자유지방산 함량과의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 6을 보면 PTS 촉매를 사용한 경우에는 실리카겔의 투입에 관계없이 미강유의 초기자유지방산의 함량이 70% 이상인 경우에는 최종전환율이 초기자유지방산 함량에 크게 영향 받지 않는다. 에스테르화 반응속도가 반응혼합물 중 자유지방산의 농도에 영향을 받는다면, 미강유의 초기자유지방산 함량이 증가함에 따라 동일한 반응시간에서 전환율은 초기자유지방산 함량 증가에 따라 증가하여야만 한다. 따라서, 이러한 경향은 에스테르화 반응속도가 반응혼합물

중 자유지방산의 농도에 영향을 받지 않기 때문인 것으로 판단되며, Fig. 2와 Fig. 3에서 고찰하였듯이 에스테르화 반응속도는 수용액상의 메탄올이 오일상으로 물질전달되는 속도에 의하여 결정되는 것으로 판단된다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 70% 미만으로 감소하면 PTS 촉매와 실리카겔을 함께 투입한 경우의 최종전환율이 PTS만을 투입한 경우보다 증가함을 볼 수 있다. 이것은 실리카겔에 의한 수분의 흡착제거에 기인한 것으로 생각된다. 실리카겔에 의한 수분제거는 두 가지 효과를 발생시킨다고 생각되는데, 첫 번째는 반응혼합물이 오일상과 수용액상으로 상분리되는 것을 지연시키는 것이다. 이로 인해 반응혼합물이 균일상을 이루는 기간이 길어지고 이에 따른 반응속도의 증가로 최종전환율이 증가되는 결과를 초래한다고 생각된다. 두 번째는 Fig. 4에서 본 것과 같이 수분에 의한 트리글리세리드의 가수분해 반응이 진행되는 것을 저감시키는 것이다. 트리글리세리드의 가수분해 반응이 저감된 것만큼 반응혼합물 중 자유지방산 농도의 증가를 막을 수 있었을 것으로 생각된다. 또한, 미강유의 초기자유지방산의 함량이 70% 미만으로 감소하면 촉매 종류에 관계없이 모든 경우에 초기자유지방산의 함량이 30%일 때 최대값이 나타난다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 30%일 때 촉매 종류에 관계없이 전환율이 최대값을 보이는 것은 반응혼합물의 상평형과 관계가 있는 것으로 추측되며, 이때에 반응혼합물이 균일상의 거동을 보이는 기간이 더 길기 때문인 것으로 생각된다.



(a) Feed free fatty acid content=10%, MR=2, PTS, 65°C



(b) Feed free fatty acid content=30%, MR=2, SCX, 65°C

Fig. 7. Photos of TLC analysis of reaction mixture(TLC plate=silica gel 60 F₂₅₄, sample dilution=1/100, spotting amount=30 μ l, developing solvent: n-hexane:diethyl ether:acetic acid =80:20:1).

Fig. 7은 채취된 반응혼합물의 박층크로마토그래피(TLC) 분석 결과를 나타낸 사진이다. Fig. 7(a)는 미강유의 초기자유지방산 함량 10%이고 PTS 촉매를 사용한 경우의 측정 결과이다. 사진에 나타난 바와 같이 반응혼합물 중 트리글리세리드의 농도가 반응시간이 경과함에 따라 감소하고 그에 따라 자유지방산의 농도가 증가함을 알 수 있다. 따라서, Fig. 3에서 보았던 바와 같이 미강유의 초기자유지방산 함량 10% 이하에서 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증가하는 것은 트리글리세리드의 가수분해에 의한 것임을 확인할 수 있다.

트리글리세리드, 자유지방산 그리고 메탄올 혼합물에 PTS 촉매가 투여되어 균일상에서 에스테르화 반응이 진행된다면, 에스테르화 반응속도는 반응혼합물 중 자유지방산 농도와 메탄올 농도에 대하여 각각 1차 반응인 반응속도식을 따른다고 생각된다. 앞에서 언급한 김 등²⁴⁾의 연구에서도 물질전달저항을 무시하고 균일상 반응을 가정하였을 때 2차 반응속도식을 적용하였다. 자유지방산의 균일상 에스테르화 반응속도식은 다음 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$-r_{FA} = -\frac{dC_{FA}}{dt} = kC_{FA}C_{MeOH} \quad (1)$$

여기서, $-r_{FA}$ 는 자유지방산의 반응속도, k 는 반응속도상수 그리고 C_{FA} 와 C_{MeOH} 는 반응혼합물 중

자유지방산의 농도와 메탄올의 농도를 각각 나타낸다. 위와 같은 반응속도식은 적분을 하면 다음과 같은 식 (2)로 표시될 수 있다.

$$\ln \left[\frac{C_{MeOH}}{MC_{FA}} \right] = k(M-1)C_{FA,o}t \quad (2)$$

$$\left(\because M = \frac{C_{MeOH,o}}{C_{FA,o}} \right)$$

여기서, $C_{MeOH,o}$ 와 $C_{FA,o}$ 는 반응혼합물 중 메탄올과 자유지방산의 초기 농도를 나타낸다.

Fig. 8은 Fig. 3에서 얻은 자료들을 식 (2)에 대하여 그린 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 경우에 반응 초기에는 선형적인 관계를 만족하나 시간이 경과함에 따라 선형적인 관계를 만족하지 못한다. 따라서, 미강유의 초기자유지방산 함량에 관계없이 반응 초기에는 균일상 2차 반응기구로 에스테르화 반응이 진행되나, 시간이 경과함에 따라 균일상 2차 반응이 아닌 다른 반응기구에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또한, Fig. 6에서 논의하였던 것처럼 미강유의 초기자유지방산 함량이 30%인 경우가 직선의 관계를 만족하는 구간 즉, 균일상 2차 반응기구를 만족하는 기간이 가장 긴 것을 알 수 있다.

3.2.2 메탄올 몰비에 따른 반응 특성

Fig. 9는 반응혼합물이 균일상을 형성하는 경계

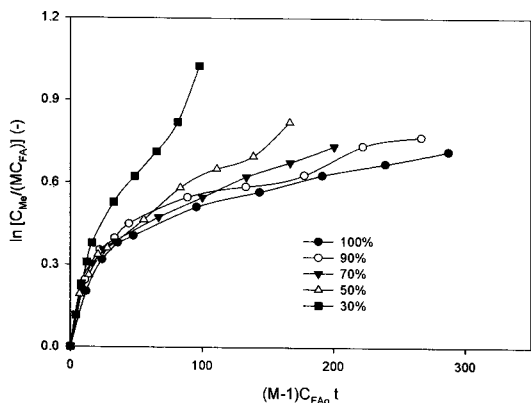


Fig. 8. Kinetic plot of esterification reaction between FFA and MeOH catalyzed by PTS(MR=2, 65°C).

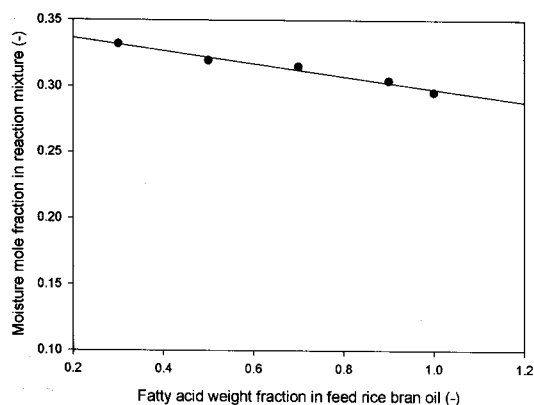


Fig. 9. Effect of feed FFA content on the moisture content of the phase transition point(PTS, MR=2, 65°C).

점에서 수분분율과 미강유의 초기자유지방산 함량과의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 9의 조성은 Fig. 8에서 직선의 관계를 만족하는 구간의 경계지점에서의 조성으로부터 다음 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$x_{H_2O}^{limit} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O} + C_{MeOH}} \quad (3)$$

$$C_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{M_{MeOH} \rho_{MeOH} + M_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}} \quad (4)$$

$$C_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{M_{MeOH} \frac{n_{MeOH}}{\rho_{MeOH}} + M_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}} \quad (5)$$

$$(\because n_{H_2O} = n_{MeOH,o} - n_{MeOH})$$

여기서, $x_{H_2O}^{limit}$ 는 경계점에서 반응혼합물 중 수분의 몰분율, C_{H_2O} 는 수분의 농도를 나타낸다. 또한, $n_{MeOH,o}$, n_{MeOH} 와 n_{H_2O} 는 반응혼합물 중 메탄올의 초기 몰수, 메탄올의 몰수, 수분의 몰수, M_{MeOH} 과 M_{H_2O} 는 메탄올과 수분의 분자량 그리고 ρ_{MeOH} 과 ρ_{H_2O} 는 메탄올과 수분의 밀도를 나타낸다. 위의 식으로 계산한 수분분율은 균일상과 불균일상의 경계선의 값이므로 반응혼합물이 균일상을 이루는 최대 수분분율의 값을 의미한다. Fig. 9를 보면 미강유의 초기 자유지방산 함량이 100%에서부터 30%로 감소할수록 경계지점에서의 수분분율이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 반응혼합물이 균일상을 이루는 기간이 길어짐을 의미한다. 또한 이것으로부터 각 초기 자유지방산 함량에 대하여 반응혼합물이 균일상을 이루는 상태에서 에스테르화반응이 진행되게 하기 위한 메탄올의 최소 몰비를 다음 식 (7)과 같이 계산할 수 있다.

$$x_{H_2O}^{X_{FA}=1} = \frac{C_{H_2O}^{X_{FA}=1}}{C_{H_2O}^{X_{FA}=1} + C_{MeOH}^{X_{FA}=1}} \approx \frac{n_{H_2O}^{X_{FA}=1}}{n_{H_2O}^{X_{FA}=1} + n_{MeOH}^{X_{FA}=1}} \quad (6)$$

$$= \frac{n_{FA,o}}{n_{MeOH,o}} = \frac{1}{MR_{min}}$$

$$\therefore MR_{min} = \frac{1}{x_{H_2O}^{X_{FA}=1}} = \frac{1}{x_{H_2O}^{limit}} \quad (7)$$

여기서, $x_{H_2O}^{X_{FA}=1}$ 는 반응혼합물 중 자유지방산이 완전히 전환되었을 때의 수분의 몰분율 그리고 $n_{FA,o}$ 와 $n_{MeOH,o}$ 는 반응혼합물 중 자유지방산과 메탄올의 초기 몰수를 나타내며, MR_{min} 는 최소 메탄올 몰비를 나타낸다.

Fig. 9에 의하면 미강유의 초기자유지방산 함량 100%일 때 경계지점의 수분분율이 약 0.3이므로 균일상에서 에스테르화 반응이 진행되기 위해서는 최소한 메탄올 몰비가 3.3 이상이어야 함을 알 수 있다.

Fig. 10은 미강유의 초기자유지방산의 함량이 100%일 때 메탄올 몰비 변화에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. Fig. 10

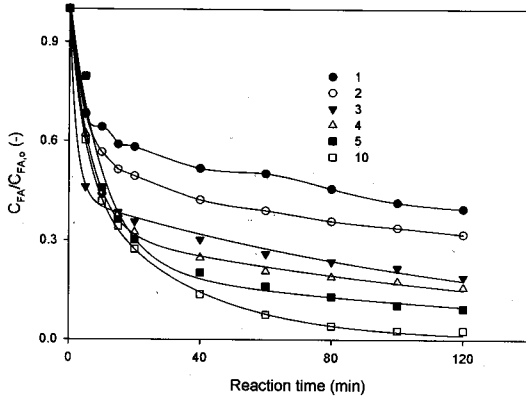


Fig. 10. Variation of fatty acid concentration in reaction mixture with reaction time at several MeOH mole ratios(feed FFA content=100%, PTS, 65°C).

을 보면 메탄올 몰비가 증가함에 따라 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 더 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 만일 반응혼합물이 균일상을 이루는 상태에서 에스테르화 반응이 진행된다면 식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 반응혼합물 중 자유지방산의 농도는 지수함수적인 감소곡선의 모양을 나타낼 것이다. Fig. 9의 결과를 토대로한 식 (7)의 계산 결과를 보면 에스테르화 반응이 균일상을 유지하는 상태에서 진행되려면 최소한 메탄올 몰비가 3.3 이상이어야만 했다. Fig. 10에서 보면 메탄올 몰비가 3보다 커지면 반응혼합물 중 자유지방산 농도 감소 곡선의 모양이 지수함수에 가까운 모양으로 변화해감을 볼 수 있다. 그러나, 메탄올 몰비가 10인 경우에도 반응이 진행되는 동안 반응혼합물이 불균일상으로 전환되는 것을 관찰할 수 있었으므로 메탄올 몰비가 10 보다 증가되어야만 반응혼합물이 균일상을 유지하고 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화곡선도 완전한 지수함수적인 감소곡선의 모양을 나타낼 것으로 판단된다.

Fig. 11은 미강유의 초기자유지방산 함량이 100% 일 때 메탄올 몰비에 따른 최종전환율을 나타낸 그림이다. 그림을 보면 메탄올 몰비가 증가함에 따라 최종전환율은 증가하며 메탄올 몰비가 10일 때 97%의 최종전환율을 얻을 수 있었다. 따라서, 비록 반응혼합물이 균일상을 이루지는 못하지만 2 시간 이내에 반응을 종결시키기 위하여 메탄올 몰비를 10 이상으로 증가시킬 필요는 없는 것으로 판단된다.

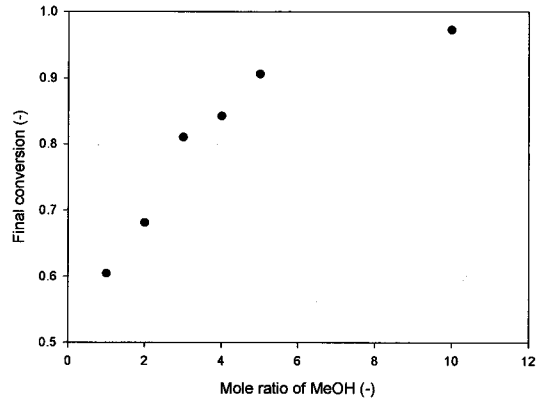


Fig. 11. Relationship between final conversion and MeOH mole ratio(feed FFA content=100%, PTS, 65°C).

Fig. 12는 미강유의 초기자유지방산 함량이 100%이고 메탄올 몰비가 2일 때 반응시간 증가에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. 그림을 보면 반응시간이 7 시간 정도 경과하면 반응혼합물 중 자유지방산의 농도는 일정한 값에 수렴하여 에스테르화 반응이 평형에 도달하는 것을 볼 수 있으며, 이때의 평형 전환율은 95% 정도에 도달한다. 이 결과를 볼 때 자유지방산의 에스테르화 반응이 평형반응일지라도 반응물 즉, 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 반응이 진행되는 도중에 다시 증가하는 것은 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 따라서, Fig. 3에서 미강유의 초기자유지방산 함량이 10%이하로 감소하였을 때 반응혼합물 중

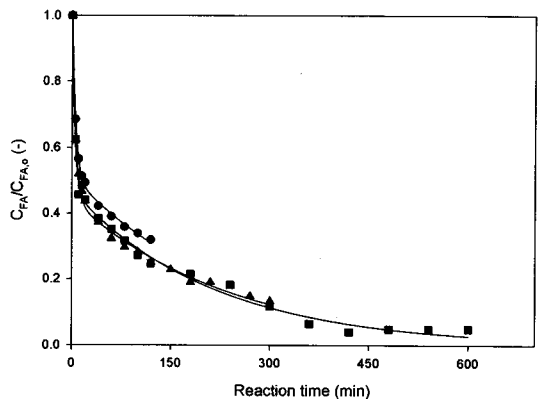


Fig. 12. Fatty acid concentration variation in reaction mixture with reaction time catalyzed by PTS(feed FFA content =100%, MR=2, 65°C).

자유지방산의 농도가 반응시간 경과에 따라 증가하는 것이 생성된 지방산 메틸에스테르의 가수분해에 의한 것이 아니고 트리글리세리드의 가수분해에 의한 것임을 확인할 수 있다. 또한, 메탄올 몰비를 2보다 큰 값으로 증가시키는 것은 Fig. 10에서 보았듯이 반응속도를 증진시키는데는 효과적이지만 화학반응평형에 의한 최종전화율을 증가시키는데에는 효과적인 것이 아님을 알 수 있다.

3.3. SCX 촉매를 사용한 경우의 에스테르화 반응 특성

Fig. 13은 SCX 촉매를 사용한 경우 미강유의 초기자유지방산 함량에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. 그림을 보면, PTS 촉매를 사용한 경우와 유사하게 초기에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 급격하게 감소하고 이후 완만한 감소 경향을 보인다. 또한, 미강유의 초기자유지방산의 함량이 감소함에 따라서도 PTS 촉매를 사용한 경우와 유사한 거동을 보인다. 그러나, Fig. 3과 비교하여 볼 때 특이한 것은 SCX를 촉매를 사용한 경우에는 미강유의 초기자유지방산 함량이 5%까지 감소하여도 반응이 진행되는 동안에 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 증가하는 경향이 나타나지 않는다는 점이다. 이것은 SCX 촉매의 경우에는 트리글리세리드의 가수분해 반응이 거의 진행되지 않는 것을 의미하며, Fig. 7(b)를 보면, 반응혼합물 중 트리글리세리드의 농도 변화가 거의 없

음을 확인할 수 있다. 트리글리세리드의 가수분해 반응이 진행되려면 SCX 촉매 표면의 활성점에 수분이 존재하여야만 한다. 따라서, 트리글리세리드의 가수분해 반응이 진행되지 않는 것은 SCX 촉매 표면에 수분이 존재하지 않는 것을 의미한다. 이러한 경향은 SCX 촉매의 표면 특성에 기인한 것으로 생각된다. Mbaraka와 Shanks²¹⁾는 mesoporous silica 표면에 arenesulfonic group을 부착하여 대두유중 palmitic acid의 에스테르화 반응을 연구하였다. 이들의 연구에 의하면, 실리카 촉매 표면에 소수성그룹을 부착시킴으로써 에스테르화 반응의 저해 요소인 수분이 흡착되기 어렵게 되어 높은 전화율을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용한 SCX 촉매 역시 위와 같은 표면 특성을 갖기 때문에 트리글리세리드의 가수분해 반응이 거의 진행되지 않은 것으로 생각된다. 또한, 이와 같은 이유로 인하여 Fig. 6에서 본 바와 같이 미강유의 초기자유지방산 함량이 50% 미만으로 감소하였을 때 SCX 촉매를 사용한 경우의 최종전화율이 PTS 촉매를 사용한 경우보다 높은 것으로 판단된다.

Table 3에 본 연구에서 사용한 반응조건에서 반응혼합물의 초기 조성을 계산하여 나타내었다. 미강유의 초기자유지방산의 함량이 100%에서부터 30%까지는 반응혼합물 중 메탄올의 함량이 가장 높고 다음으로 자유지방산의 함량이 높다. SCX 촉매가 반응혼합물에 투여되면, 반응혼합물 중 메탄올의 몰퍼센트가 53% 이상으로 가장 높기 때문에 메탄올이 가장 먼저 흡착되어 포화된 후 포화된 상태를 계속 유지할 것으로 생각된다. 메탄올로 포화된 SCX 촉매 표면에 자유지방산이 물질전달되어 흡착된 후 에스테르화 반응이 진행될 것으로 예상된다. 앞에서 언급한 바와 같이 SCX 촉매의 경우에는 PTS 촉매의 경우와는 달리 SCX 촉매 표면에서 에스테르화 반응이 진행되므로 촉매 표면까지 자유지방산이 물질전달되어야만 반응이 진행될 수 있다. Fig. 13을 보면 어느 경우나 초기에 급속한 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화가 나타난 후 자유지방산의 농도 변화 경향이 완만해지고 지수함수적인 변화 경향으로부터 벗어남을 알 수 있다. 이와 같은 거동은 자유지방산의 촉매 표면으로의 물질전달에 의하여 반응속도가 결정되었기 때문인 것으로

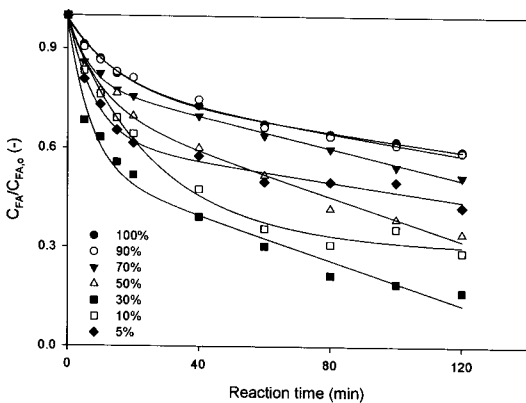


Fig. 13. Fatty acid concentration in reaction mixture vs. reaction time at several feed FFA contents(SCX, MR=2, 65°C).

생각된다.

Fig. 13을 보았을 때 또다른 특이한 점은 미강유의 초기자유지방산 함량이 100%에서 30%로 감소함에 따라 반응혼합물 중 자유지방산 농도 변화 곡선의 초기 기울기 값이 증가한다는 것이다. 이것은 반응속도의 정의를 아래 식 (8)과 같은 균일상 반응에 대한 반응속도의 정의를 사용하여 계산하면, 초기 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 감소함에 따라 초기 반응속도가 증가하는 것을 의미한다.

$$-r_{FA} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{FA}}{dt} = -\frac{dC_{FA}}{dt} \quad (\because V = \text{const}) \quad (8)$$

$$-r_{FA} = -\frac{1}{W} \frac{dn_{FA}}{dt} \quad (9)$$

여기서, V 는 반응혼합물의 부피 그리고 W 는 투입된 촉매의 무게를 나타낸다.

균일상에서 자유지방산의 에스테르화 반응이 자유지방산에 대하여 1차 반응 그리고 메탄올에 대해서도 1차 반응의 특성을 보이므로 앞에서 언급한 현상은 어떤 방식으로도 설명이 되지 못한다. 따라서, 이것은 반응속도의 정의를 잘못 적용한 결과로 생각되며 고체촉매를 사용한 경우에는 식 (9)와 같이 투입된 촉매의 양 또는 전체 표면적과 반응한 몰수를 기준으로 반응속도를 정의하는 것이 합당하다고 생각된다.

Fig. 14는 Fig. 13에서 측정된 결과를 바탕으로 반응혼합물 중 자유지방산의 농도와 반응혼합물의 부

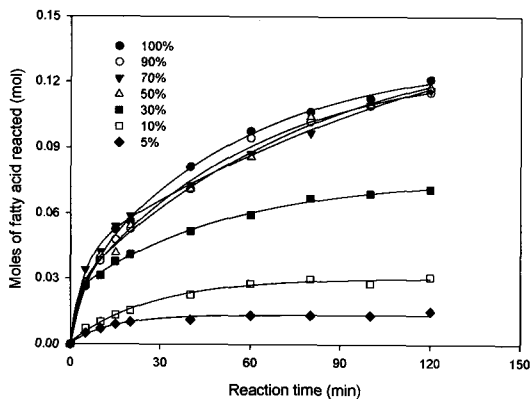


Fig. 14. Moles of FFA reacted in reaction mixture vs. reaction time(SCX, MR=2, 65°C).

피를 곱하여 계산된 반응한 반응혼합물 중 자유지방산의 몰수 변화를 반응시간에 대하여 나타낸 그림이다. Fig. 14를 보면 미강유의 초기자유지방산 함량이 100%에서 30%로 감소하여도 반응 초기에 반응한 반응혼합물 중 자유지방산의 양이 거의 같은 값을 알 수 있다. 이에 대하여 식 (9)의 반응속도의 정의를 적용하면 초기 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 감소하여도 초기 반응속도는 일정한 값을 갖는 것을 의미한다. Table 3을 보면, 미강유의 초기자유지방산 함량이 30%까지는 반응혼합물 중 자유지방산의 몰퍼센트가 27% 이상의 높은 값을 갖는다. 따라서, SCX 촉매가 투입된 직후에 반응혼합물 중 자유지방산의 SCX 촉매 표면으로의 물질전달속도가 촉매 표면에서의 표면반응속도보다 빨라서 촉매의 표면이 메탄올과 자유지방산의 포화되어 일정한 농도를 유지하기 때문에 미강유의 초기자유지방산의 함량이 30%까지는 자유지방산의 초기 농도에 관계없이 일정한 초기 반응속도를 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 15는 미강유의 초기자유지방산 함량이 5%와 1%인 경우에 메탄올 몰비에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화를 측정된 결과이다. 신선한 식용유의 경우에는 자유지방산의 함량이 무시할 수 있을 정도로 낮지만 폐식용유의 경우에는 자유지방산의 경우에는 대략 1% 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 따라서, 본 연구에서 미강유의 초기 자유지방산 함량이 1% ~ 5%인 경우는 폐식용유의 자유지방산 함량 범위를 나타낸다고 할 수 있다.

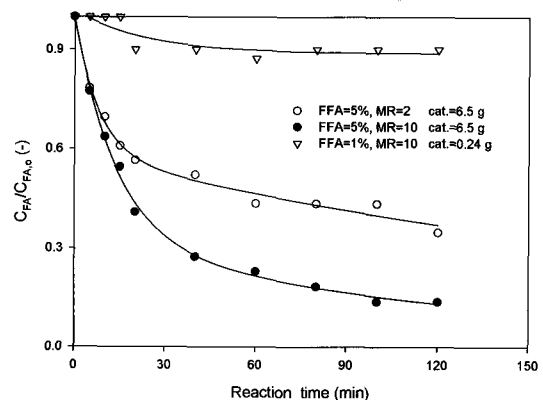


Fig. 15. Effect of methanol dose on progress of esterification reaction catalyzed by SCX(65°C).

Fig. 15를 보면, 미강유의 초기자유지방산 함량이 5%인 경우에는 메탄올 몰비를 10까지 증가시킴으로써 반응속도의 증진을 통하여 반응혼합물 중 자유지방산의 최종전화율을 85% 정도까지 증가시킬 수 있었다. 그러나, 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우는 Table 3에 나타난 바와 같이 자유지방산의 함량이 3.2%이고 트리글리세리드의 함량이 90%이상으로 대단히 높아서 SCX 촉매에 의하여 반응혼합물 중 트리글리세리드가 탄화되어 반응혼합물이 흑색으로 착색되었다. 이와 같은 반응혼합물의 탄화를 막기 위하여 SCX 촉매의 투여량을 6.5 g에서 0.24 g으로 대폭 저감하고 메탄올 몰비를 10으로 증가시켜 반응을 진행하였다. 그러나, Fig. 15에 나타난 바와 같이 에스테르화 반응은 거의 진행되지 않았다. 이와 같은 결과들을 종합하여 볼 때, 미강유에서 초기자유지방산 함량이 1%인 경우에는 반응혼합물 중 자유지방산만을 에스테르화 반응을 진행시켜 지방산 메틸에스테르로 전환하는 것은 곤란하며 자유지방산의 에스테르화 반응뿐만 아니라 트리글리세리드의 전이에스테르화 반응도 함께 고려하여 지방산 메틸에스테르로 전환하는 방법을 모색하는 것이 적당한 것으로 생각된다.

4. 결론

미강유 중 자유지방산을 메탄올과 산촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 진행시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

여러 가지 산촉매를 사용하여 순수 자유지방산을 메탄올과 에스테르화 반응시킨 결과 최종전화율은 Amberlyst 15 dry 촉매, SCX 촉매 그리고 PTS 촉매의 순으로 증가하였다. PTS 촉매를 사용한 경우 자유지방산의 에스테르화 반응은 초기에는 균일상 2차 반응의 특성을 보였으나 반응이 진행됨에 따라 불균일상을 형성하여 반응속도가 감소하고 메탄올의 물질전달속도에 의하여 반응속도가 결정되었다. 촉매 종류에 관계없이 미강유의 초기자유지방산 함량이 100%에서 1%로 감소함에 따라 초기자유지방산 함량 30%일 때 최대 전화율을 보였다. 또한, PTS 촉매를 사용한 경우 미강유의 초기자유지방산 함량이 10%이하로 감소하면 트리글리세리드의 가수분해로 인하여 반응진행 도중에 반응혼합물 중 자유

지방산의 함량이 증가하였다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 50% 이하일 때 PTS 촉매와 실리카겔을 함께 투여하면 실리카겔의 수분 흡착으로 인하여 최종 전화율이 증가하였다. PTS 촉매를 사용한 경우에 메탄올 몰비를 증가시키면 자유지방산의 에스테르화 반응은 좀 더 균일상 반응에 가까운 거동을 보였으며 반응속도 증진으로 인하여 최종 전화율이 증가하였다. SCX 촉매를 사용하여 미강유의 에스테르화 반응을 진행시킨 경우 반응시간 경과에 따른 반응혼합물 중 자유지방산의 농도 변화는 PTS 촉매를 사용한 경우와 유사한 거동을 보였다. 그러나, 미강유의 초기자유지방산 함량이 10%이하로 낮은 경우에 PTS 촉매를 사용한 경우와는 달리 반응혼합물 중 자유지방산의 농도가 반응시간 경과에 따라 다시 증가하지는 않았다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 50% 미만으로 감소하였을 때 SCX 촉매를 사용한 경우의 최종전화율이 PTS 촉매를 사용한 경우보다 높은 값을 보였다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 30% 이상인 경우 SCX 촉매를 사용하면 초기 자유지방산 함량과 관계없이 일정한 초기 반응속도를 보였다. 그러나, 반응이 진행됨에 따라 자유지방산의 촉매표면으로의 물질전달저항으로 인하여 반응속도가 저하되었다. 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우에는 촉매 종류에 관계없이 트리글리세리드의 탄화에 의하여 자유지방산의 농도가 초기 농도보다 큰 값으로 증가하였으며, 반응혼합물이 흑색으로 착색되었다. SCX 촉매를 사용한 경우 미강유의 초기자유지방산 함량이 5%일 때에는 메탄올 몰비 증가에 따라 최종 전화율이 증가하였다. 그러나, 미강유의 초기자유지방산 함량이 1%인 경우에는 메탄올 몰비를 증가시켜도 반응혼합물 중 자유지방산의 전화율은 거의 증가하지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- 1) 이진석, 2000, 자동차 연료로서 바이오디젤유의 생

- 산 및 이용현황, ETIS, 9, 1-10.
- 2) 오영택, 1996, 디젤기관 자동차의 대체연료로서 폐식용유의 이용, 에너지 절약기술위성, 11, 262-275.
 - 3) Bartholomew D., 1981, Vegetable oil fuel, JAOCs, 58, 286A-288A.
 - 4) Ma F., Hanna M. A., 1999, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, 1-15.
 - 5) Tyson K. S., 2005, DOE analysis of fuels and coproducts from lipids, J. Fuel Processing Technology, 86, 1127-1136.
 - 6) 이웅영, 2007, 바이오디젤, NICE, 25(5), 471-474.
 - 7) Ceriani R., Meirelles A. J. A., 2006, Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification, Journal of Food Engineering, 76, 261-271.
 - 8) Rodrigues C. E. C., Onoyama M. M., Meirelles A. J. A., 2006, Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, *ibid*, 73, 370-378.
 - 9) Gerpen J. V., 2005, Biodiesel processing and production, J. Fuel Processing Technology, 86, 1097-1107.
 - 10) 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.
 - 11) Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F., 2007, Possible methods for biodiesel production, *ibid*, 11, 1300-1311.
 - 12) 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.
 - 13) 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.
 - 14) Chonghong S., Tongurai C., Chetpattananondh P., Bunyakan C., 2007, Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, Biomass and Bioenergy, 31, 563-568.
 - 15) Takagaki A., Toda M., Okamura M., Kondo J. N., Hayashi S., Domen K., Hara M., 2006, Esterification of higher fatty acids by novel strong solid acid, Catalyst Today, 116, 157-161.
 - 16) Ni J., Meunier F. C., 2007, Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed reactors, Applied Catalysis A: General, 333, 122-130.
 - 17) 이수곤, 채희정, 유정우, 김의용, 2006, 바이오디젤 공정에서 이온교환수지 촉매에 의한 원료유의 전처리, 한국생물공학회지, 21(1), 68-71.
 - 18) 정귀택, 박돈희, 2006, 고농도 유리지방산을 함유한 원료유의 전처리, *ibid*, 21(6), 418-421.
 - 19) Diaz I., Alvarez C. M., Mohino F., Pariente J. P., Sastre E., 2000, Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41 type silica: part 2. esterification of glycerol with fatty acids, Journal of Catalysis, 193, 295-302.
 - 20) Mbaraka I. K., Radu D. R., Lin V. S. Y., Shanks B. H., 2003, Organosulfonic acid functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid, *ibid*, 219, 329-336.
 - 21) Mbaraka I. K., Shanks B. H., 2005, Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid, *ibid*, 229, 365-373.
 - 22) 문성훈, 이준식, 1980, 유리지방산을 많이 함유한 미강유와 글리세린의 에스테르화 반응에 관한 연구, 한국식품과학회지, 12(3), 193-199.
 - 23) Zullaikah S., Lai C., Vali S.R., Ju Y., 2005, A two-step acid catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. Bioresource Technology, 96, 1889-1896.
 - 24) Bak Y. C., Choi J. H., Kim S. B., Kang D. W., 1996, Production of biodiesel fuels by transesterification of rice bran oil, Korean J. Chem. Eng., 13(3), 242-245.
 - 25) 김영주, 김덕근, 이영우, 박순철, 이진석, 2005, Amberlyst 15 촉매의 존재 하에서 올레산과 메탄올의 에스테르화 반응 속도식 연구, Korean Chem. Eng. Res., 43(5), 621-626.