

# 알칼리 촉매 전이에스테르화에 의한 식물유의 바이오디젤유 전환

현 영 진

제주대학교 청정화학공학과

## 요 약

전이에스테르화를 통해 대두유, 유채유와 트리올레인을 바이오디젤로 전환시켰다. 반응시간, 메탄올과 오일의 몰비, 알칼리 촉매 함량, 유화제 체적 함량의 변화에 따라 식물유의 FAME 총괄수율 변화를 고찰하였다. 반응온도 45°C, 반응몰비 6/1, 반응시간 30분일때 트리올레인의 경우 1.2Wt% 소듐메톡시드, 유채유의 경우 1.0Wt% 포타슘 하이드록시드(1Vol% 유화제), 대두유의 경우 0.8Wt% 소듐메톡시드(1Vol% 유화제)에서 각기 총괄수율이 가장 높았다. 유화제 첨가는 각 불포화 지방산의 수율증가에 영향을 미쳤다. 그리고 식물유의 불포화지방산 함량이 오일의 전이에스테르화에 주요 인자로 나타났다.

핵심어 : 바이오디젤, 전이에스테르화, 대두유, 유채유, 트리올레인, 알칼리 촉매함량, 유화제 함량, 불포화지방산 함량

## 서 론

70년대 에너지 파동을 겪으면서 대체연료 확보관점에서 바이오디젤 개발의 필요성(1)이 제기되었다. 그후 각 국가들의 산업화에 따른 화석연료의 남용이 지구온난화를 가져왔고, 이로말미암아 생태계 훼손의 중후가 곳곳에서 나타나고 있다. 급기야 1900년도에 이르면서 오염문제가 지구촌의 핵심의제로 등장하면서 1992년 브라질의 리우환경회담에서 이의 해소방안들이 제시되었다. 여기서 서방 선진국들을 중심으로 기후변화협약에 따른 이산화탄소 배출규제가 심각하게 논의되었고, 이의 엄격한

규제에 합의하였다. 이의 실질적인 대응이 선진국을 중심으로 한 바이오디젤(2) 개발이고, 이의 경제성도 확보중에 있다.

미국과 캐나다는 식물유에서 바이오디젤 생산공정을 상용화하여, 공공기관 차량의연료를 바이오디젤로 대체하는 것을 법제화하였고, 밀폐공간, 여행용 보트와 배, 경찰서와 병원 등에서 이의 소비를 장려하고 있다. 유럽은 2005년까지 화석연료의 5%(55만톤/년)를 바이오디젤로 대체하기 위해 이의 생산에 과세감면 혜택을 부여하였다. 특히 독일은 50만톤/년, 오스트리아는 20만톤/년의 바이오 디젤을 생산하며, 이의 품질기준(3)도 제시하였다.

바이오디젤은 디젤유와 거의 대등한 체적 에너지 밀도, 무 방향족 함량, 고 세탄가, 무 황함량, 고 인화점, 토양에서 생 분해성 등의 특성을 보여 청정하고 안정한 연료이다. 탄소수가 16-20인 지방산 에스테르 혼합물인 바이오디젤은 글리세린 에스테르 보다 낮은 점도와 연소의 우수성을 보인다. 따라서 페트로 디젤과 혼합한 연료로나 또는 단독연료로 쓰인다.(4)

바이오디젤의 생산 공정을 보면, 염기·산 촉매 또는 효소와 함께 지방산인 트리 글리세리드를 메탄올에 반응시키는 전이에스테르화 (transesterification)(5)에 의해 지방산 메틸 에스테르가 생산된다. 이 외에도 식물유의 직접 사용시(6) 분사기의 막힘, 엔진녹킹, 탄소축적, 엔진마모, 윤활유의 악화 등을 억제하기 위한 마이크로 에멀전 법(7), 무 산소 분위기에서 식물유의 고온 분해로부터 합성석유를 생산하는 열분해법(8)이 있으나 실용성 면에서 근본적인 문제는 해결될 수 없다. 특히 열분해법으로는 바이오디젤 보다는 바이오가솔린이 더 많이 생산되면서 에너지 소모 비용이 과다한 것으로 알려져 있다. 따라서 현재 상용공정은 전이에스테르화 공정이다. 이 공정으로부터 동·식물성 유를 알칼리 촉매하에 메탄올에 반응시켜 지방산 메틸에스테르(FAME, fatty acid methyl ester)와 글리세롤을 얻고, 글리세롤을 원심분리시켜 고 순도의 지방산 메틸에스테르인 바이오디젤이 생산된다(9).

본 연구에서는 기존 무용매 상용공정의 기술력과 경제성(10)을 높이고자 의사균일 반응계의 유화공정을 채택하였다. 왜냐하면 식물유와 메탄올의 상호용해도는 매우 낮아 교반하여도 식물유, 메탄올 및 촉매간에 균일상이 형성되지 않는다. 따라서 반응물들과 촉매간에 물질전달 저항이 증가하면서 오히려 수분과 유리지방산이 촉매와 반응하여 촉매가 불활성화 된다(11, 12).

이런 문제들을 해결하기 위해 식물유, 메탄

올과 촉매를 모두 용해시킬 수 있는 유화제를 사용한다. 유화제인 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르를 반응계에 적당량을 첨가하면 식물유에 메탄올을 수 마이크론 액적으로 분산시켜 접촉면적을 크게함으로써 반응속도와 수율이 증가한다. 아울러 유화제에 의해 수분과 유리지방산이 촉매에 차폐되기에 촉매의 불활성화와 수분에 의한 지방산 메틸에스테르의 가수분해가 억제된다. 한편 용매공정은 용매의 회수 재순환비용이 크고, 체적당 발열량이 적어 경제성이 의문시 되는 점도 있다. 유화공정도 동·식물유가 고가라서 정부지원금을 받아야 페트로 디젤유보다 저렴하게 생산할 수 있다는 한계점도 있다. 그러나 점화특성의 양호, 디젤유와 거의 대등한 체적당 발열량과 유해가스의 방출저감 등의 장점 등을 고려하면 이의 연구의 필요성과 가치가 지속되어야 한다.

이의 연구사례를 보면, 지방산 메틸에스테르의 합성기술은 최근 Wimmer(13), Ma(14) 등에 의해 크게 향상되었다. 포타습 하이드록시드는 우선 메탄올과 반응하여 메톡시드 이온( $\text{CH}_3\text{O}^-$ )이 생성시키며, 이 이온이 트리 글리세리드와 세 단계에서 반응하여 지방산 메틸에스테르가 합성된다. 이의 합성기술은 유화학 및 계면활성제 산업에도 기여해 왔다.

전이에스테르화 반응에서 식물유의 유리 지방산과 수분은 알칼리 촉매와 반응하여 메톡시드 이온이 형성되지 못하고, 지방산 금속염인 금속비누가 생성된다. 금속비누는 겔화작용으로 바이오디젤의 점도를 높여 지방산 메틸에스테르의 분리를 어렵게 한다.

Wight, Feuge(15)는 위 문제들을 해결코져, 식물유의 유리지방산 함량이 0.05 Wt%이하로, 산가가 1보다 작아야 한다고 밝혔다. Ma 등은 수율을 높이기 위해 식물유의 수분함량이 0.5 Wt%이하, 유리지방산 함량은 0.06 Wt%이하야 한다고 보고하였다.

Bradshaw와 Meuly(16)은 메탄올과 식물유

의 이론몰비(3/1)보다 큰 3.3/1 ~ 5.25/1로 유지할 때 수율이 97 ~ 98 %에 도달하였다고 밝혔다. 몰비가 너무 크면 수율은 커지나 메탄올의 재순환 비용이 커지는 단점이 있다. Strayer (17)는 1Wt%(w/w) 소듐하이드록시드 촉매를 사용한 유채유의 전이에스테르화 반응에서 몰비는 6/1이 최적이라고 보고하였다. Sprules과 Price(18)는 산 촉매하에 유리 지방산 함량이 큰 유채유의 경우 몰비를 15/1로 제시하였다. Tanak 등(19)은 몰비를 낮추면서 전화율을 높일수 있는 2 단계 전이에스테르화 공정을 제시하였고, 몰비 30/1~6/1일 때 전화율은 99%였다.

유리지방산과 수분함량이 위 한계치 이상일 때는 알칼리 촉매 보다는 산 촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 진행시킨다. 이 경우 메탄올과 동·식물 유지의 몰비는 30/1이 되어 고수율이 얻어진다. 따라서 메탄올 소요량과 재순환 비용이 높다는 단점이 있다.

범용의 알칼리 촉매로는 소듐 및 포타슘하이드록시드, 소듐메톡시드, 아미드와 하이드리드가 있다. 소듐 및 포타슘 하이드록시드 가장 저렴하여, 대규모 생산공정에서 최적의 촉매로 알려져 있다. 산 촉매로는 황산, 슬픔산, 염산 등이 있다.

본 연구에서는 촉매의 불활성화와 수분에 의한 가수분해를 억제하기 위해 유화제를 사용하여 반응속도와 수율이 높고, 생산비가 절감되는 반응조건을 도출코져, 유화 전이에스테르 공정에서 포타슘하이드록시드, 소듐메톡시드와 같은 알칼리 촉매하에 식물유(대두유, 유채유)와

트리올레인으로 부터 지방산 메틸에스테르를 제조하였다. 따라서 지방산 메틸에스테르의 수율에 미치는 메탄올과 식물유의 몰비, 알칼리 촉매 함량, 유화제 첨가량, 반응시간 등의 조업 변수들을 최적화하고, 1 단 유화 전이에스테르화를 통한 대두·유채유의 전화율을 95 %이상 향상시키는 것이 목적이다.

### 재료 및 방법

본 연구에 사용한 오일은 대두유(soybean oil, 제일제당), 트리올레인(triolein, Tokyo Chemical Industry)과 유채유(rapeseed oil, 제일제당)이다. 대두유와 유채유의 지방산 조성은 Table 1.과 같다.

알코올은 무수 메탄올(methanol HPLC grade, Fisher)을 사용하였다. 알칼리 촉매로는 소듐메톡시드(sodium methoxide, ACROS)와 포타슘하이드록시드(potassium hydroxide, Aldrich)를, 반응중화제로는 무수초산(glacial acetic acid, Sigma)을 사용하였다.

HPLC 분석시 표준시약으로 올레산 메틸에스테르(oleic methyl ester, GC grade, Sigma), 리놀레산 메틸에스테르(linoleic methyl ester, GC grade, Sigma), 리놀렌산 메틸에스테르(linolenic methyl ester, GC grade, Sigma), 팔민산 메틸에스테르(palmitic methyl ester, GC grade, Sigma)를, 분석 및 추출 용매도 HPLC급 시약을 사용하였다.

500 ml 교반조와 내용적이 20 ml 인 시험관

Table 1. Fatty acid methyl ester compositions of vegetables

fatty acid oil	Linoleic acid methyl ester(%)	Oleic acid methyl ester(%)	Linolenic acid methyl ester(%)	Pal6mitic acid methyl ester(%)	Others(%)
Soybean oil	56.8	22.1	7.4	10.3	3.4
Rapeseed oil	23.3	62.2	10.6	3.9	

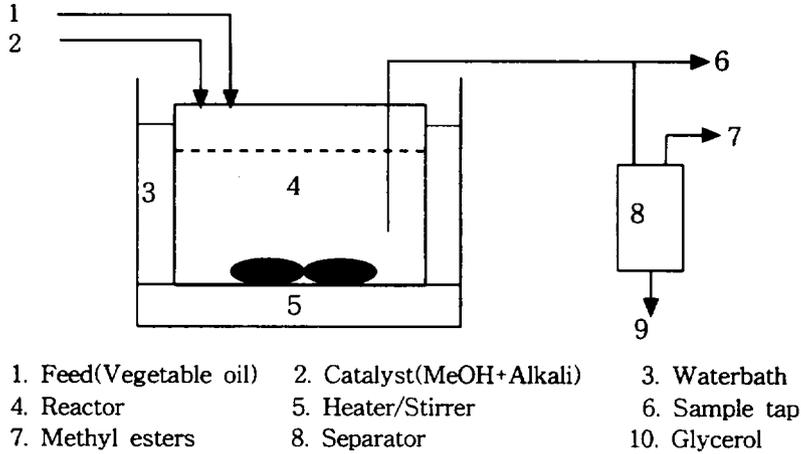


Fig. 1. Experimental reactor set-up for transesterification of vegetable oil into biodiesel oil.

으로 구성된 유화 전이에스테르 반응기를 Fig.1.에 나타내었다. 초기 반응하는 식물유의 양은 각각 300 ml, 3 ml이다. 항온 교반조에서 식물유와 메탄올을 알칼리 촉매하에 전이에스테르화시켰고, 일정시간 경과후 무수초산으로 반응을 정지시켰다.

반응이 정지된 시료를 진공 증류시켜 미반응 메탄올을 제거한 후 클로로포름과 노말헥산의 혼합 용매( 혼합비 1:2 )로 생성물을 추출하고 원심분리 시키면 비중이 큰 글리세롤이 하부로 분리된다. 상등액 1 ml를 취하여 60에서 클로로포름과 노말헥산의 혼합용매를 진공증류시킨 후 무수메탄올을 첨가했다. 이를 다시 0°C 이하에서 원심분리시키면 모노·디 에스테르가 분리된다. 순수 지방산 메틸에스테르 상등액을 0.01 5g/l로 희석시켜 분석하였다.

지방산 메틸 에스테르는 옥타데실실리카 칼럼(ODS II, 4.6 mm x 250 mm, Waters)을 고정상으로, 아세톤아세트니트릴 초순수( 체적비, 48 : 48 : 4, 유량 1 ml/min )를 이동상으로 하여 UV 검출기(Waters 486, 205 mm)로 정량하였다.

## 결과 및 고찰

### 물비에 따른 총괄수율의 변화

지방산 메틸에스테르의 생성과정을 보면, 알칼리 촉매하에 트리 글리세리드와 메탄올의 반응은 다음과 같은 단계로 진행된다. 우선 포타슘하이드록시드의 하이드록시드 이온이 메탄올과 반응하여 메톡시드 이온(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)이 생성된다. 메톡시드 이온이 트리 글리세리드의 탄소 원자를 공격하여 활성 중간체가 형성된다. 이 활성 중간체가 메탄올과 반응하여 디 글리세리드 중간 활성체, 메톡시드 이온과 지방산 메틸 에스테르가 생성된다.

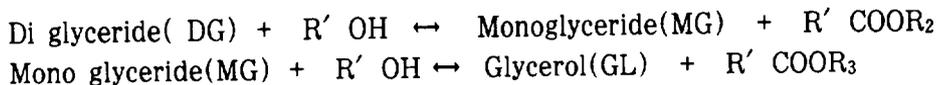
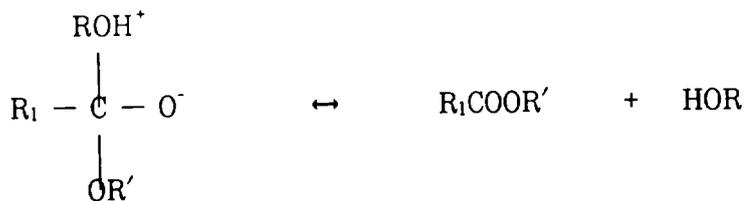
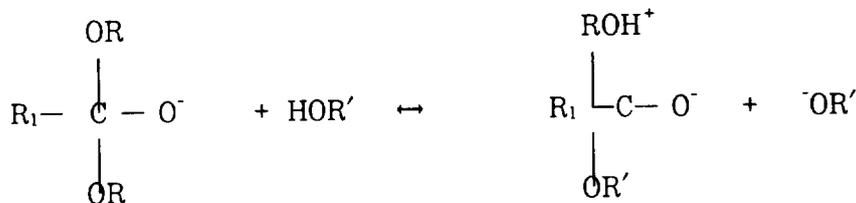
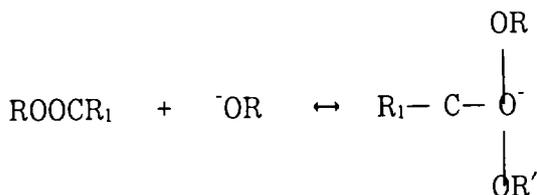
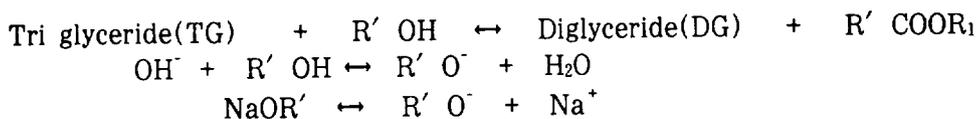
디-글리세리드(di-glyceride) 중간 활성체는 디 글리세리드와 메탄올로 전환된다. 이런 반응의 순차적인 진행으로 모노-글리세리드(mono-glyceride)와 지방산 메틸에스테르가 생성된다. 최종적으로는 글리세롤과 지방산 메틸에스테르가 생성된다. 총괄적으로 1 몰의 글리세롤과 3 몰의 메탄올로부터 3 몰의 지방산 메틸에스테르가 생성된다(20).

전이 에스테르화 반응은 가역반응이라서 반

응속도를 크게하여 수율을 증가시키기 위해서는 유지에 대한 메탄올의 몰비는 이론 몰비인 3/1 보다 크게 유지해야 한다. 그러나 한계몰비 이상이 되면 미반응 메탄올이 지방산 메틸 에스테르와 글리세롤의 상분리를 어렵게 하여 수율이 오히려 떨어진다. 아울러 미반응 메탄올의 회수비용도 증가하기에 몰비의 최적 범위가 바로 한계몰비이다.

식물유에 대한 메탄올의 몰비가 총괄수율에 미치는 영향을 Fig.2.에 나타내었다. 실험조건은

트리올레인의 경우 반응온도 45°C, 1.2Wt% NaOCH<sub>3</sub> 촉매, 반응시간 90분, 유채유의 경우 반응온도 50°C, 1Wt% 포타슘하이드록시드 촉매, 반응시간 50분, 대두유의 경우 반응온도 60°C, 0.5Wt%소듐하이드록시드 촉매, 반응시간 60분이다. 전이에스테르 반응의 이론 몰비(메탄올/오일)는 3/1이다. 몰비가 커지면 르샤트리에 원리에 따라 가역반응인 전이 에스테르 반응이 정방향으로 치우치기에 총괄수율이 증가하였다. 몰비가 6/1이상에서는 불포화 지방



산이 많은 대두유의 경우 총괄수율이 거의 일정하였다.

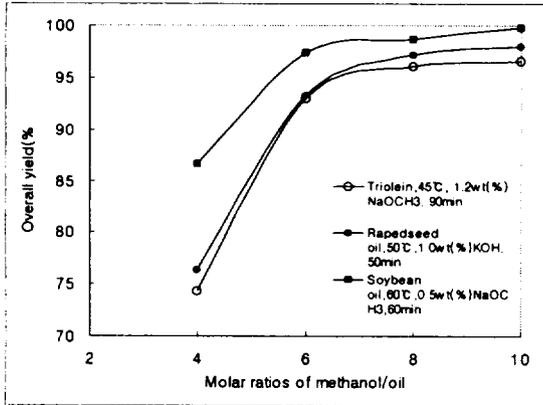


Fig. 2. Effect of molar ratios of methanol to oil on overall yield.

이로부터 한계물비가 6/1로 나타났다. 이는 1Wt% 알칼리 촉매를 이용하여 유채유의 수율을 실험한 Nimcevic(21)의 연구결과인 6/1의 물비와 일치하였다. 60°C, 0.5Wt% 소듐 메톡시드, 물비 6/1의 조건에서 대두유, 해바라기유, 면실유 등의 전이에스테르화한 Freedom(22)은 93 ~ 98 %의 전화율을 얻었다. 대두유를 연속공정에서 전이에스테르화 시킨 Noureddini(23) 등은 물비가 8/1에서 높은 전화율을 얻었다.

대두유, 유채유와 트리올레인의 총괄수율은 불포화 지방산인 리놀산 함량%는 대두유 56.8 Wt%, 유채유 23.3Wt%, 트리올레인 0Wt% 순으로 나타났다. 대두유는 반응온도 60°C, 촉매 0.5Wt% 소듐메톡시드, 물비 6/1, 반응시간 60분에서 97 %의 총괄 전화율을, 유채유는 반응온도 50°C, 촉매 1Wt% 포타슘하이드록시드, 물비 6/1, 반응시간 50분에서 94%의 총괄전화율을, 그리고 트리올레인은 반응온도 45°C, 촉매 1.2Wt% 포타슘하이드록시드, 물비 6/1, 반응시간 90분에서 93%의 총괄전화율을 보였다. 대두유, 유채유와 트리올레인은 물비 8/1에서

98%의 총괄전화율을 보였다. 따라서 수율에 미치는 물비의 영향은 반응온도·시간과 식물유의 불포화도에 의존하였다. 이는 메탄올로부터 생성되는 메톡시드 이온의 활성도가 반응온도·시간에 따른 식물유와 메탄올의 상호용해도에 기인한 것으로 사료되었기 때문이다. 따라서 식물유의 불포화도가 커지면 전이에스테르화 속도가 증가하여 수율이 증가하였다. 한편 포화지방산 함량이 많을수록 이들의 고상화로 상호용해가 감소되어 전이에스테르화 속도가 감소하였고, 수율도 감소하였다.

따라서 대두유같이 불포화도가 크거나 반응온도가 60°C 이상이면 최적물비는 6/1이고, 유채유와 같이 불포화도가 낮거나 반응온도가 60°C 이하이면 최적물비가 6/1 ~ 8/1이라고 사료되었다.

#### 촉매함량에 따른 총괄수율 및 지방산 메틸 에스테르 수율의 변화

전이에스테르화에 사용되는 촉매로는 알칼리·산 촉매 및 효소가 있다. 수분이 0.06 Wt%, 유리지방산이 0.5Wt%인 유지의 전이에스테르화에는 알칼리 촉매가 가장 효과적이라고 알려져 있고, 상용공정에서는 모두 알칼리 촉매가 사용되고 있다. 수분과 유리지방산이 한계함량을 초과하면 메톡시드 이온의 불활성화로, 유지를 탈수와 알칼리 세척과 같이 전처리시켜서 알칼리 촉매를 사용할 수 있다. 유리지방산 함량이 4Wt%이상이면 알칼리 세척을 해도 유리지방산에서 만들어진 금속비누가 글리세롤의 상분리를 어렵게 하고, 알칼리 촉매가 불활성화되어, 알칼리촉매 보다는 산 촉매를 사용해야 한다. 그러나 산촉매 공정은 반응온도와 물비가 높은 고압공정이라서 페트로디젤(petrodiesel)과 경쟁해야 하는 바이오디젤 생산공정으로는 경제성이 결핍되어 있다.

실험조건이 대두유의 경우 물비 6/1, 반응

온도 45°C, 반응시간 30분, 유채유의 경우 물비 6/1, 반응온도 45°C, 반응시간 30분, 트리올레인의 경우 물비 6/1, 반응온도 45°C, 반응시간 90분일 때 촉매의 종류와 그 함량에 따른 대두유, 트리올레인과 유채유의 총괄 전화율을 Fig.3에 나타내었다. 소듐메톡시드와 포타슘하이드록시드 촉매함량이 높을수록 메틸알코올에서 메톡시드 이온생성이 활발하여 대두유, 트리올레인과 유채유의 총괄수율은 증가하였다.

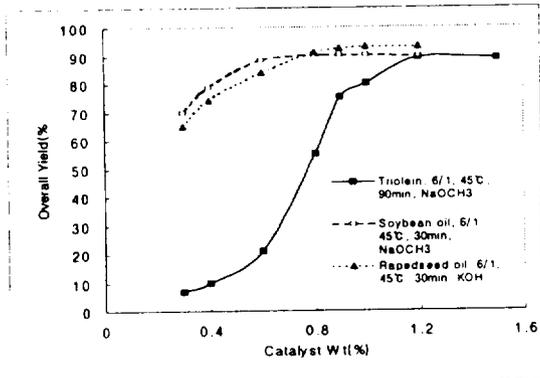


Fig. 3. Effect of catalyst content on overall yield.

소듐메톡시드 촉매함량이 0.8Wt% 일때 대두유의 총괄수율은 90.75Wt%로 최대이고, 그 이상의 함량에서는 오히려 역방향의 가수분해가 일어나기에 총괄수율이 다소 감소하였다. 따라서 대두유의 경우 소듐메톡시드 촉매의 최적함량은 0.8 Wt%였다. 유채유의 총괄수율도 1Wt% 포타슘하이드록시드 일때 93.1%로 최대였고, 그 이상의 촉매함량에서는 총괄수율의 변화가 없었다. 마찬가지로 유채유의 경우 포타슘하이드록시드 촉매의 최적함량은 1.0Wt%로 나타났다. 소듐메톡시드 촉매함량이 1.2Wt% 일때 트리올레인의 올레산 메틸에스테르 수율은 89.3 Wt%였고, 그 이상의 촉매함량에서는 총괄수율의 변화가 없었다. 트리올레인의 경우 소듐메톡시드 촉매의 최적함량은 1.2Wt%였다. 트리올레인의 총괄수율은 소듐메톡시드 촉매의 전 함량에 대해 S자형으로 증가하였고, 특히 0.6

Wt%~0.9Wt%의 소듐메톡시드 촉매함량 범위에서 트리올레인의 총괄수율이 가파르게 증가하였다. 촉매의 함량의 전 범위에서 트리올레인에 포화지방산인 올레산 메틸에스테르가 대두유나 유채유 보다 상대적으로 많이 함유되어 있기에 트리올레인의 총괄수율은 대두유나 유채유 보다 낮게 나타났다.

반응온도 45°C, 반응시간 30분으로 일정하고, 소듐메톡시드 촉매의 함량에 따라 대두유의 지방산 메틸에스테르 수율을 Fig.4에 나타내었다. 소듐메톡시드 촉매함량이 0.8Wt%일 때 올레산 메틸에스테르, 리놀레산 메틸에스테르와 리놀렌산 메틸에스테르의 수율이 각각90.2Wt%, 89.3Wt%, 88.9Wt%였다. 그 이상의 촉매함량에서는 각 지방산 에스테르의 수율변화가 거의 없었다. 따라서 대두유의 경우 지방산 메틸에스테르의 수율로 부터도 반응온도 45°C, 반응시간 30분일 때 0.8Wt% 소듐 메톡시드가 최적 촉매함량으로 나타났다.

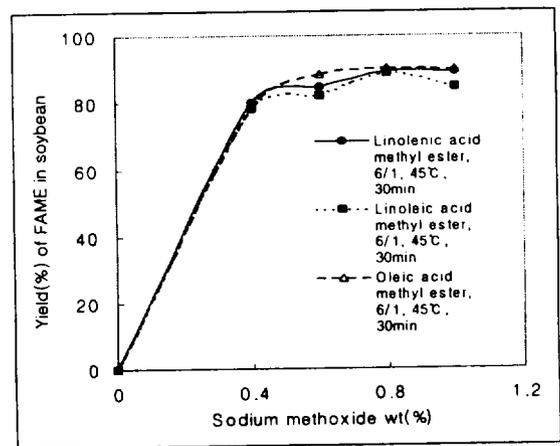


Fig. 4. Effect of sodium methoxide content on FAME yield from soybean oil.

반응온도 45°C, 반응시간 30분으로 일정하고, 포타슘 하이드록시드 촉매의 함량에 따라 유채유의 지방산 메틸에스테르의 수율을 Fig.5에 나타내었다. 촉매함량이 1.0Wt%일 때 올레산 메틸에스테르, 리놀렌산 메틸에스테르와 리놀

레산 메틸에스테르의 수율이 각각 92.4Wt%, 93.9Wt%, 94.9Wt%였다. 포타슘하이드록시드 촉매함량이 0.8Wt%이상에서는 수율의 증가폭이 적으면서 1.0Wt%에 이르러 수율이 일정해졌다. 따라서 유채유의 경우 지방산 메틸에스테르의 수율로 부터도 반응온도 45°C, 반응시간 30분일 때 1.0Wt% 포타슘하이드록시드가 최적 촉매함량으로 나타났다.

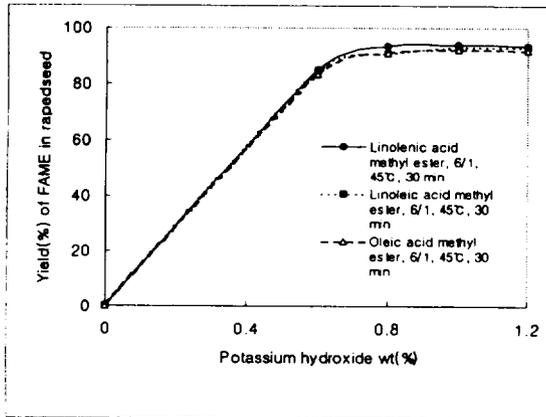


Fig. 5. Effect of potassium hydroxide content on FAME yield from rapeseed oil.

60°C에서 물비 6/1로 팜유를 전이에스테르화한 Cheryan과 Darnoko(24)는 포타슘하이드록시드 촉매의 최적함량을 1.0Wt%로 제시하였다. 대두유와 유사한 식물유를 60°C에서 물비 5/1로 전이에스테르화한 Encinar 등(25)은 1 Wt% 소듐메톡시드 촉매로 94%의 수율을 얻었다. 위 촉매 첨가량과 본 연구결과를 비교하면, 45°C, 물비 6/1에서 포타슘하이드록시드와 소듐메톡시드의 최적 촉매함량은 각각 0.8Wt%, 1.2Wt%라고 사료되었다.

#### 유화제의 체적함량에 따른 지방산 메틸에스테르의 수율변화

비극성을 나타내는 지방산 글리세리드로 이루어진 식물유는 극성을 갖는 메탄올과의 매우

낮은 상호용해도를 갖는다. 따라서 소수성 유지와 친수성 메탄올을 교반해도 쉽게 혼합되지 않아 혼합상은 유지에 메탄올이 큰 액적으로 분산되는 불균일 계를 이룬다. 메톡시드 이온이 유지의 카보닐기와 중간 활성체를 형성하기 위해서는 이 이온이 메탄올과 함께 유지로 물질이동하여야 하는데 분산효과가 저조하면 이들의 물질이동이 충분치 못하여 전이에스테르화 반응이 더디게 진행된다. 특히 반응온도가 낮고, 유지의 포화지방산 함량이 높으면, 유지내 지방산과 메탄올의 상호용해도가 현저히 낮아 전이에스테르화 속도와 그 수율이 급격히 감소된다. 또한 수분과 유리지방산이 한계함량 이상으로 존재하면, 이들이 메탄올 상으로 물질이동하여 메톡시 이온의 생성이 억제된다. 아울러 메탄올과 메톡시드 이온이 유지로 물질이동할 때 경막저항으로 작용한다. 이러한 불균일상 촉매반응계의 문제점들을 해결하기 위해서는 유지, 메탄올과 알칼리 촉매를 모두 용해시키는 상용용매를 사용해야 한다. 그러나 용매공정은 장치와 운전비용 그리고 무용매공정에 비해 용매회수와 재순환에 따른 부대비용이 많이 소요되기에 상용화 공정은 모두 무용매 공정이다. 본 연구에서는 소수성 유지내에 친수성 메탄올을 수 마이크론 크기의 액적으로 유화시키는 w/o형 유화제인 메틸글루코시드 올레산 폴리에스테르를 사용하는 유화 전이에스테르화 공정을 제시하고, 유화제 첨가량과 유화효과를 고찰하였다.

유화제 함량에 따른 대두유의 지방산 메틸에스테르 수율변화를 Fig.6에 나타내었다. 실험조건은 1.2Wt% 소듐메톡시드 촉매, 물비 6/1, 반응온도 45°C, 반응시간 50분이다.

실험방법 및 재료에서 밝혔듯이 지방산 조성이 리놀레산 56.8Wt%, 올레산 22.1Wt%, 팔미트산 10.3Wt%, 리놀렌산 7.4Wt%, 기타 3.4Wt%인 대두유는 45°C에서 액체인 리놀레산, 올레산과 리놀렌산의 트리 글리세리드 및 용점이 66°C로

서 고체인 팔미트산 글리세리드와 기타 성분으로 용해된 액상 혼합물이다. 따라서 유효효과가 직접적으로 나타나는 리놀레산 메틸에스테르, 올레산 메틸에스테르 및 리놀렌산 메틸에스테르의 수율을 측정하였다.

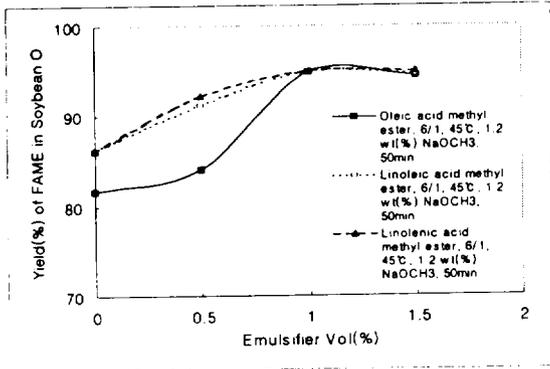


Fig. 6. Effect of emulsifier content on FAME yield

유화제 함량이 커지면 촉매로부터 수분과 유리 지방산이 차폐되면서 메톡시드 이온이 활성화 되어 지방산 메틸에스테르의 수율이 커졌다. 올레산 메틸에스테르의 수율은 유화제 첨가에 따라 81.6%에서 94.8%로, 리놀렌산 메틸에스테르의 수율은 86%에서 95%로 증가하였다. 특히 대두유의 지방산 함량비가 가장 높은 리놀레산 메틸에스테르의 수율이 86%에서 95.7%로 가장 높았다. 이로부터 유화제의 최적 첨가량은 유지의 체적백분율로 1Vol%였다.

불포화도가 높은 리놀레산 메틸에스테르와 리놀렌산 메틸 에스테르의 수율은 유화제의 체적함량에 따라 유사하였다. 유화제 함량이 1 Wt% 미만에서는 올레산 메틸에스테르의 수율이 다른 지방산 메틸에스테르에 비해 낮아 대두유에 있어서 지방산의 불포화도가 지방산 메틸에스테르의 수율에 영향을 주었다.

#### 반응시간에 따른 총팔수율 변화

전이에스테르화 반응조건 유지에 대한 메탄

올 물비, 촉매함량, 반응온도와 반응시간이 총 팔수율에 미치는 영향을 비교·분석하여 설정된다. 반응온도·시간은 에너지 비용을 결정하는 주요 조업인자이다. 반응온도가 높으면 반응속도가 빠르고 유지와 메탄올의 상호용해도가 증가하면서 평형수율도 커지므로, 알칼리 촉매공정에서는 메탄올의 비점 근처에서 한계 반응온도가 설정된다. 산촉매 공정에서는 유지에 대한 메탄올의 물비를 높게 유지함은 물론 반응온도도 100°C 이상으로 유지할 때 바람직한 총팔수율을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 에너지 비용이 절감되는 반응 온도인 45°C에서 물비 6/1, 0.05·1Vol% 유화제, 0.8Wt% 포타슘하이드록시드와 1.2Wt% 소듐메톡시드로 대두유를 전이에스테르화시켰고, 반응시간에 따른 대두유의 총팔수율의 변화를 Fig.7.에서 나타내었다.

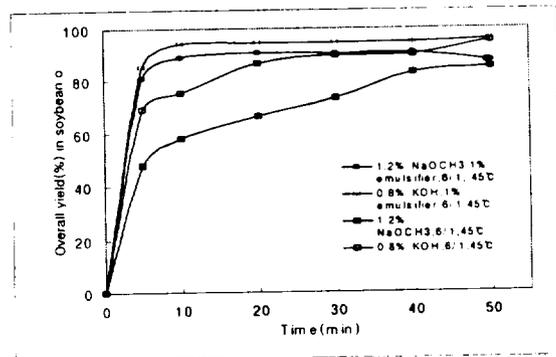


Fig. 7. Effect of reaction time on overall yield from soybean oil.

반응시간이 경과함에 따라 메톡시드 이온생성이 촉진되어 촉매종류와 유화제의 유·무에 무관하게 대두유의 총팔수율이 증가하였다. 유화제가 없는 경우 포타슘하이드록시드 촉매보다 메틸 알코올과의 높은 용해성을 보여 높은 총팔수율을 나타내었다. 포타슘하이드록시드 촉매 사용시 30분후 대두유의 총팔전화율이 90.7%, 50분후 95%를 보였다.

이로부터 반응시간이 30분에 이르면 전화에스테르화의 가역반응은 평형에 도달함을 알 수 있었다.

유화제가 첨가된 경우, 반응시간이 5분 경과 후 촉매종류에 무관하게 총팔전화율이 80%이상 증가하였다. 이는 유화제가 촉매로부터 유리 지방산과 수분을 차폐시켜 촉매가 메탄올상으로 용이하게 물질이동되기 때문이다. 반응시간이 10분 경과후 대두유의 총팔전화율이 90%를 초과하였다. 반응시간이 30분 경과후 총팔전화율은 95%이상 증가하였다. 이는 유화효과가 촉매효과를 압도하여서 유화조작이 주요 조업변수임을 보여준 것이다.

### 식물유의 종류에 따른 수율변화

식물유는 90~98Wt%의 트리글리세리드, 3~4Wt%의 모노 및 디글리세리드, 유리지방산과 수분으로 이루어진 혼합물이다. 트리글리세리드는 지방산 3몰과 글리세롤 1몰로 이루어진 에스테르 화합물이다. 지방산은 탄소연결길이와 이중결합의 수에 따라 탄소수가 18개, 이중결합의 수가 1개인 올레산, 탄소수가 18개, 이중결합의 수가 2개인 리놀레산, 탄소수가 18개이고 이중결합의 수가 3개인 리놀렌산, 탄소수가 16개이고 이중결합이 없는 팔민산, 탄소수가 16개이고 이중결합이 없는 스테아린산 등으로 분류된다. 따라서 이중결합의 수가 불포화도를 나타내는 지표이다. Markley KS, Goering CE, D.Darnoko 등의 연구결과(25. - 27.)에 의하면, 대두유는 55Wt% 리놀레산, 23Wt% 올레산, 6Wt% 리놀렌산, 3Wt% 팔민산 등으로, 유채유는 64Wt% 올레산, 22Wt% 리놀레산, 8Wt% 리놀렌산, 1Wt% 팔민산 등으로, 해바라기유는 17Wt% 올레산, 74Wt% 리놀레산, 3Wt% 팔민산 등으로, 팜유는 44Wt% 팔민산, 39.9Wt% 올레산, 9.59Wt% 올레산, 0.17Wt% 리놀렌산 등으로, 인디안산 비식용유인 Rice bran은

44.8Wt% 올레산, 44.8Wt% 팔민산, 2.7Wt% 리놀레산 등으로 이루어 졌다고 보고하였다.

D .Darnoko 등은 몰비 6/1, 반응온도 50°C, 반응시간 30분, 1Wt% 포타슘하이드록시드사용시, 팜유의지방산 메틸에스테르 총팔수율은 86%로 밝혔다. Praveen R. Muniyappa 등(28)은 몰비 10/1, 반응온도 68°C, 반응시간 90분, 0.8Wt% 소듐하이드록시드의 2 단 조작시우지의 지방산 메틸에스테르 총팔수율은 75%로 밝혔다. 이로부터 식물유의 지방산 조성이 총팔수율에 영향을 미침을 알 수 있었다.

식물유의 종류에 따른 수율변화를 Fig.8.에 나타내었다.

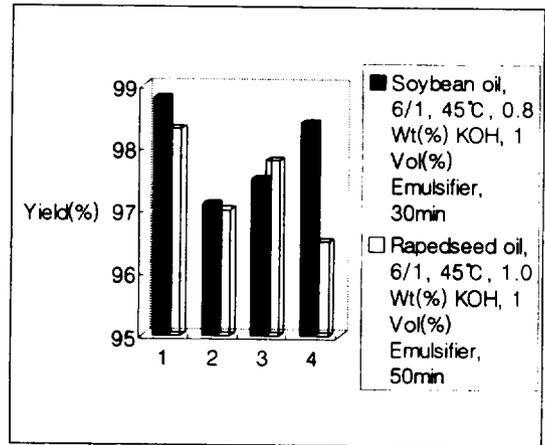


Fig. 8. Comparison of soybean oil and rapeseed oil methanolysis

대두유의 실험조건은 몰비 6/1, 0.8Wt% 포타슘하이드록시드 촉매, 1Wt% 유화제, 반응온도 45°C, 반응시간 30분이다. 유채유의 실험조건은 몰비 6/1, 1Wt% 포타슘하이드록시드 촉매, 1Wt% 유화제, 반응온도 45°C, 반응시간 50분이다. 대두유의 총팔수율이 98.8%로 유채유의 총팔수율(98.3%) 보다 약간 높았다. 대두유와 유채유의 리놀레산 메틸에스테르의 수율은 각각 97.5%, 97.8%로 나타났다. 그리고 리놀렌산 메틸에스테르의 수율도 대두유와 유채유일

경우 97%로 거의 유사했다. 올레산 메틸에스테르의 수율은 대두유와 유채유일 경우 각각 98.4%, 96.5%로 나타났다. 대두유의 총괄수율이 유채유 보다 짧은 시간내에 최고수율을 보인 것은 대두유의 지방산 조성중 불포화도가 큰 리놀레산 함량이 56%를 차지하였고, 유채유는 불포화도가 상대적으로 낮은 올레산 함량이 62.2%를 차지하였기 때문이다. 유화제 첨가 체적함량이 1Vol%에 이르면 가역반응이 평형에 이르러 그이상 함량의 유화제첨가시 지방산 불포화도가 수율에 미치는 영향이 거의 없을 것으로 예측되었다.

D. Darnoko, Praveen R의 연구결과와 본 실험결과로 부터 대두유나 유채유는 바이오디젤을 생산하는 적절한 원료임을 판단할 수 있었다.

## 결 론

식물유의 바이오디젤유 전환실험으로 부터, 식물유에 대한 메탄올의 몰비, 촉매의 종류와 그 함량, 유화제 함량, 반응시간·온도, 식물유의 종류가 지방산 메틸에스테르의 수율에 미치는 영향을 고찰하여 유화전이에스테르화 공정의 반응조건을 최적화한 바, 그 결론은 다음과 같다.

대두유는 몰비 6/1, 유화제 1Vol%, 반응온도 45°C의 일정조건하에서 0.8Wt% 포타슘하이드록시드 및 반응시간 30분 경과시 97%의 총괄수율을 보였고, 1.2Wt% 소듐메톡시드 및 반응시간 50분 경과시 96%의 총괄수율을 보였다.

트리올레인은 몰비 6/1, 1.2Wt% 소듐메톡시드, 반응온도 45°C, 반응시간 90분 경과시 93%의 총괄수율을 보였다.

유채유는 몰비 6/1, 1.0Wt% 포타슘하이드록시드, 1Wt% 유화제, 반응시간 50분 경과시 97%의 총괄수율을 보였다. 따라서 몰비 6/1, 반응온도 45°C로 일정하고, 대두유의 경우 0.8

Wt% 소듐메톡시드, 유채유의 경우 1.0Wt% 포타슘하이드록시드일 때 전화시간 30분에서 50분 사이에서 총괄수율이 96%~97%를 보였다. 포타슘하이드록시드 촉매가 메탄올과의 용해성이 소듐메톡시드 보다 높아서 높은 수율의 성능을 보였다.

각 지방산 메틸에스테르의 직접 정량분석에 따른 수율로 부터 불포화지방산이 포화지방산보다 에스테르 반응을 촉진시키기에, 대두유에 가장 많이 함유된 불포화도가 높은 리놀레산 메틸에스테르의 수율이 불포화도가 상대적으로 낮은 올레산 메틸에스테르 보다 높았다. 따라서 불포화지방산함량이 높은 식물유일수록 총괄수율도 증가하였다.

## 참 고 문 헌

1. W. Korbiz, 1999, Biodiesel production in Europe and North America, *Renewal Energy*, Vol.16, pp.1078.
2. M. S. Graboski, R. L. Mc Comick (1998), *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125.
3. A. Strivastava, R. Prasad (2000), *Renewal & Sustainable Energy Rieviews*, **4**, 111.
4. Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A., 1999, Biodiesel production : a review *Bioresource Technology*, Vol.70, pp.1.
5. Sontag, N.O.V., 1979b, *Reactions of fats and fatty acids, Baily's industrial oil and fat products*, John Wiely & Sons, New York, Vol.1, pp.99.
6. D. Bartholomew (1981), *JAOCS*, **58**, 286.
7. C. E. Goering, B. Fry (1984), *JAOCS*, **61**, 1627.
8. A. W. Schwarb, G. J. Dykstra, and E. H. Pryde (1988), *JAOCS*, **65**, 1781.
9. X. Lang, A. K. Dalai, and P. B. Hertz

- (2001), *Bioresource Technology*, **80**, 53.
10. M. Bender(1999), *Bioresource Technology*, **70**, 81.
  11. K. Komer, J. Macheck, and R. Stloukal(2001), *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 359.
  12. F. Ma, D. Clements, and Ma. A. Hanna, 1999, The effect of mixing on transesterification of beef tallow, *Bioresource Technology*, Vol.**69**, pp.289.
  13. Wimmer, T.(1992), PCT Int. Appl. WO 9200-9268.
  14. Ma, F., Clements, Hanna, M.A.(1998), *Trans. ASAE*, **41**, 1261-1264.
  15. Feuge, R.O. and Grose, T.,1949, Modification of vegetables oils. VI. Akali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol" *JAOCS*, Vol.**26**, pp.97-102.
  16. Bradshaw, G.B. and Meuly, W.C.(1994), US Patent 2,360,844.
  17. Strayer, R.C., Blake, J.A. and Craig, W.K.,1983, Canola and high erueic rapeseed oil as substituents for diesel fuel : preliminary tests, *JAOCS*, Vol.**60**, pp.1587-1592.
  18. Sprules, F.J. and Price, D.,1950, Production of fatty ester, US Patent 2,306, pp.484.
  19. Tanaka, Y., Okabe, A. and Amdo, S.,1981, Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids, US Patent 4,303, pp.590.
  20. Eckey, E.W.,1956, Esterfication and inter-esterfication, *JAOCS*, Vol.**33**, pp.575-579
  21. D. Nimcevic, R. Puntigan, M. Worgetter, and J. R. Gapes, 2000, Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols , *JAOCS*, Vol.**77**, p.275.
  22. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts(1984), *JAOCS*, **61**, 1638.
  23. D. Darmoko and M. Cheryan, 2000, Continous production of palm methyl ester, *JAOCS*, Vol. **77**, p.1269.
  24. J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, E. Sabio, and M. J. Ramiro, 1999, Preparation and properties of biodiesel from *Cyanara cardumculus* L. oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. **38**, p.2927.
  25. Marckley CS, *Fatty Acids*(1960), 2nd ed., New York : Interscience,
  26. Goering CE, Schwab AW, Daughherty M. J, Pryde E. H., Heakin A J.,1982, *Fuel production of eleven vegetable oils*, Tran. ASAE, pp.1472- 1483.
  27. D. Darnoko and Munir Cheryan, 2000, Kinetics of palm oil transesterfication in a batch reactor, *JAOCS*, Vol.**77**, **No.12**, pp.1263-1267.
  28. Praveen R. Muniyappa, Scott C. Bramner and Hossein Noureddimi, 1996, Improved conversion of palm oil, and animal fats into biodiesel and co-product, *Bioresource Technology*, Vol.**56**, pp.19-24.

# Conversion of Vegetable Oils into Biodiesel Fuel by Alkali-catalyzed Transesterfication

Young Jin, Hyun

Department of Clean Technology & Chemical Engineering, Cheju National University,  
Cheju , 690-756, Korea

## ABSTRACT

Transesterfication of such vegetable oils as soybean oil and rapeseed oil including triolein was carried out to produce the biodiesel. Sodium methoxide and potassium hydroxide were used as catalysts. The overall and FAME yield of vegetables oils increased with time, molar ratio, weight percentage of catalyst, and volume percentage of emulsifier. So, the optimum ranges of operating variables were as follows: reaction time of 30 min, reaction temperature of 45°C, 6/1 in molar ratio of methanol to oil, 1.2Wt% sodium methoxide for triolein, 0.8Wt% sodium methoxide and 1Vol% emulsifier for soybean oil, 1.0Wt% potassium hydroxide and 1Vol% emulsifier for rapeseed oil. The weight percentage increase of unsaturated fatty acid in vegetable oils resulted in the increase of overall and FAME yield. The effect of the emulsifier on the FAME yield was more significant. Also the weight percentage of the unsaturated fatty acid in vegetable oils was proved to be a main factor in transesterfication of vegetable oils.

Keywords : biodiesel, transesterfication, soybean oil, rapeseed oil, triolein, alkaline catalst contents, emulsifier contents, unsaturated fatty acids contents