

## 고체 촉매를 이용한 대두유와 폐식용유의 에스테르화

신 용 섭  
경성대학교 공과대학 건설·환경공학부  
(2003년 10월 28일 접수; 2004년 1월 19일 채택)

### Esterification of the Soybean Oil and Waste Vegetable Oil by Solid Catalysts

Yong-Seop Shin

Dept. of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea  
(Manuscript received 28 October, 2003; accepted 19 January, 2004)

Esterification of soybean oil with methanol was investigated. First of all, liquid-liquid equilibriums for systems of soybean oil and methanol were measured at temperatures ranging from 40 to 65°C. Profiles of conversion of soybean oil with time were determined from the glycerine content in reaction mixtures for the different kinds of catalysts, such as NaOH, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, and Ba(OH)<sub>2</sub>. The effects of dose of catalyst, cosolvent and reaction temperature on final conversion were examined. Esterification of waste vegetable oil with methanol was investigated and compared to the case of soybean oil.

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 solid catalyst, final conversion was strongly dependent on the alkalinity of the solid catalyst, and increased with the alkalinity of the metal. Hydroxides from the alkali metals were more effective than oxides. When Ca(OH)<sub>2</sub> was used for the esterification catalyst, maximum value of final conversion was measured at dose of 4%. When CHCl<sub>3</sub> as a cosolvent, was added into the reaction mixture of soybean oil which catalyzed by Ba(OH)<sub>2</sub>, maximum value of final conversion was appeared at dose of 3%. When waste vegetable oil was catalyzed by NaOH and solid catalysts, high final conversion, over 90%, and fast reaction rate were obtained.

Key- Word : Soybean oil, Waste vegetable oil, Esterification, Solid catalyst, Solubility, Cosolvent, Conversion

#### 1. 서 론

식물유는 바이오매스 에너지원의 한 종류로서 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하며 지구 온난화의 주범으로 생각되고 있는 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮은 점 그리고 벤젠고리 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에 자연환경에 유출시 생분해도가 높은 장점을 갖고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 이유로 인하여 식물유를 대체 에너지원으로 특히, 디젤엔진용 대체 연료로 개발하고자 하는 연구가 많은 연구자들에 의하여 진행되어 왔다.<sup>2,3)</sup> 식물유를 디젤엔진

연료로 사용하는 방법은 크게 두 가지로 대별될 수 있다. 첫째, 식물유를 직접 사용하는 방법이 있는데, 이 경우 식물유의 세탄가가 낮고 유동점과 점도가 높은 관계로 디젤기관 내부의 탄소 퇴적 현상이 발생하며, 효율적인 연소를 하기 위해서는 가능한 연료의 미립화를 촉진시켜 공기와의 혼합 및 증발 특성이 향상되도록 하여야 한다고 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 식물유의 연료로서의 물성을 증진시키기 위한 방법으로 가온법과 다른 연료와의 혼합희석법, 그리고 에멀전화법 등에 대한 연구가 진행되었으나, 어떤 경우는 식물유를 연료로서 장기적으로 사용하는 경우 코킹, 탄소 침적, 오일 링의 고착 그리고 윤활유의 변질 등이 주요한 문제점으로 지적되었다.<sup>6~9)</sup> 두 번째 방법으로 화학반응을 통하여 식물유를 다른 물

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

질로 전환하여 사용하는 방법이 있다. 이러한 방법에는 열분해와 에스테르화법이 있다. 식물유는 열분해를 통하여 경유와 유사한 액체연료로의 전환이 가능하나 열분해공정은 에너지가 많이 소모되고 다양한 화합물이 생성되는 단점이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 식물유는 알콜과의 에스테르화 반응을 통하여 에스테르와 글리세롤로 전환되며, 생성된 에스테르는 식물유에 비하여 점도가 현저히 낮고 세탄가가 증가되어서 디젤연료로서의 물성이 매우 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>12,13)</sup> 이와 같이, 식물유의 알콜과의 에스테르화반응을 통하여 생산된 에스테르가 디젤연료로 사용될 때 바이오디젤이라고 통상 부른다.

기존의 연구에서 식물유의 에스테르 생산을 위해서 사용되는 알콜에는 여러 가지 종류가 있으나, 주로 분자량이 가장 작은 메탄올이 사용된다. 식물유의 에스테르화 반응은 가역반응이므로 전환율을 높이기 위하여 과량의 알콜을 사용하였으며, 반응속도 증진을 위하여 산 혹은 알칼리 촉매를 사용하는 것이 일반적이다. 알칼리 촉매를 사용하는 경우의 반응속도는 산 촉매를 사용하는 경우에 비하여 약 1000 배 이상 빠르기 때문에 산 촉매보다는 알칼리 촉매가 주로 사용된다.<sup>14)</sup> 에스테르화반응에 사용되는 알칼리 촉매는 NaOH, KOH 혹은 CH<sub>3</sub>ONa 등이 있으며, 알칼리 촉매는 알콜에 용해되기 때문에 액체상 촉매로서 작용한다.<sup>15)</sup> 식물유중 자유지방산은 촉매인 염기와 비누화반응하여 알칼리 촉매가 소모되고 전환율이 감소된다. 식물유는 비극성용매이고 에스테르화반응에 사용되는 메탄올, 에탄올은 극성용매이므로 식물유와 알콜은 서로 완전히 용해되지 못하고 부분적으로 섞이는 액체계를 형성한다.<sup>16)</sup> 식물유를 에스테르화 반응을 통하여 에스테르로 전환하는 경우 가장 큰 문제점은 높은 생산비용인 것으로 지적되고 있다.<sup>17)</sup> 생산비용이 높은 가장 큰 원인은 식물유의 가격이 비싸기 때문이며, 폐식용유를 원료 유지로 사용해서 생산비용을 줄이려는 연구들도 이루어졌지만 여전히 그 비용은 경유에 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 세척 등 생성물을 분리, 정제하는 과정이 복잡하기 때문이다.<sup>17,18)</sup> 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 대두유, 폐식용유와 메탄올을 사용하여 에스테르화 반응을 통한 메틸에스테르 생산반응에 대하여 연구하였다. 먼저, 대두유와 대학교 구내식당에서 발생된 폐식용유에 대한 수분함량, 산가, 요오드가 등 여러 가지 물성치와 지방산 함량 분포를 측정하였다. 또한, 순수 대두유와 메탄올의 상호용해도를 측정하였다. 대두유로부터 메틸에스테르를 생산하는 에스테르화반응의 촉매로는 알칼리 촉매 대신에 회수가 가능한 여러 종류의 고체 촉매를 사용하였다. 대두유의 에스테르화반응 촉매로는 염기성 고체인 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>을 사용하였다. 에스테르화반응 생성물 중 글리세린의 농도변화를 측정하여, 각각의 경우에 대두유의 전환율을 비교하였다. 또한, 고체상 촉매와의 비교를 위하여 수산화나트륨을 촉매로 사용하여 얻은 결과와 비교하였으며, 폐식용유를 사용하여 에스테르화반응을 진행시킨 후 얻어진 결과와 대두유의 경우에서 얻어진 결과를 비교하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

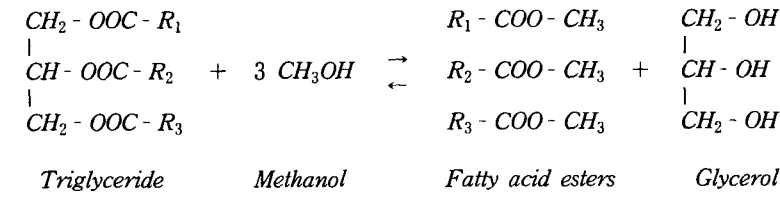
본 연구에서 사용한 대두유는 시중에서 시판되고 있는 대두유(동방유량)이었으며, 폐식용유는 ○○대학교 구내식당에서 배출된 것을 사용하였다. 실험에 사용된 대두유와 폐식용유의 일반적인 물성은 다음의 Table 1과 같으며, 수분함량, 산가, 요오드가 등은 한국산업규격(KS H 2101)에서 제시한 방법에 따라 분석하였다.

중성지방질인 글리세리드는 글리세롤 1 개 분자에 결합한 지방산의 개수에 따라 모노글리세리드(monoglyceride), 디글리세리드(diglyceride) 그리고 트리글리세리드(triglyceride)가 있다. 대두유의 주성분은 트리글리세리드이며, 글리세롤에 결합한 3 개 지방산의 종류가 서로 다른 혼합글리세리드가 대부분이다. 트리글리세리드로부터 분리되어진 지방산을 자유지방산(free fatty acid)라고 하며, 식용유지의

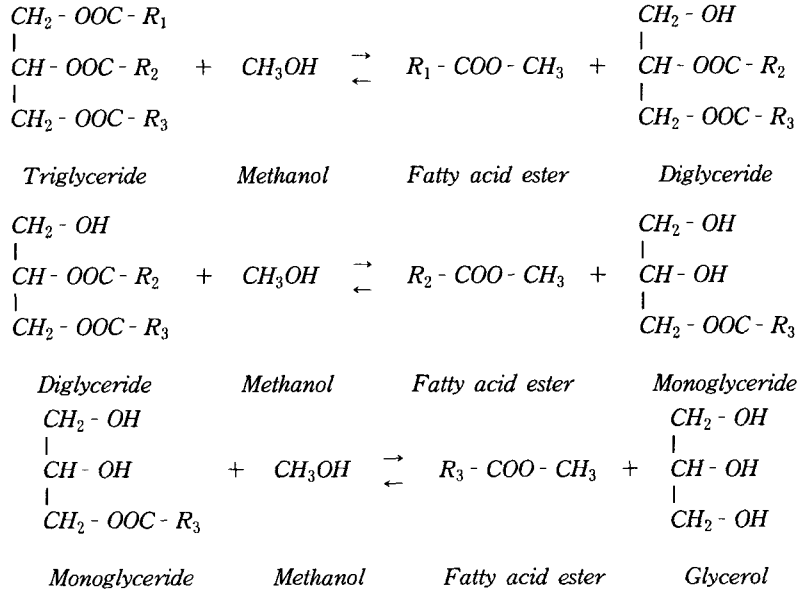
Table 1. Properties of the soybean oil and waste vegetable oil used in this study

Property	Analysis	
	Soybean Oil	Used Vegetable Oil
Acid Value	1.8	2.2
Peroxide value	3.1	3.7
Iodine value	135.8	143.4
Moisture (%)	0.046	0.040

고체 촉매를 이용한 대두유와 폐식용유의 에스테르화



(a) Overall reaction



(b) Stepwise reaction mechanism

Fig. 1. Esterification of triglyceride with methanol.

경우 불순물로 간주되며 산가(acid value)로 함량을 표시한다. 트리글리세리드와 메탄올간의 에스테르화 반응을 Fig. 1에 나타내었다. 트리글리세리드는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 메탄올과 순차적인 연속반응을 통하여 디글리세리드와 모노글리세리드를 거쳐서 최종 생산물인 글리세롤로 점차적으로 변화한다. 1 몰의 지방산 에스테르(fatty acid ester)가 각 단계에서 유리되고 각 반응 단계는 평형반응이므로 전체 반응도 가역적인 평형반응이다. 메탄올과 반응하여 생성된 지방산 에스테르를 메틸에스테르라고 하며 본 연구에서 최종적으로 얻고자 하는 주생성물이다. 실험에 사용된 대두유와 폐식용유중 주된 성분은 트리글리세리드이며, 트리글리세리드는 여러 가지 종류의 지방산과 결합되어있다. 시료로 사용된 대두유와 폐식용유의 지방산 조성은 GC(SRI 8610C, FID)에 의해서 분석하였으며, 칼럼온도는 100 °C에서 170 °C까지는 분당 10 °C씩 증가시켰고, 170 °C에서

197 °C까지는 1.5 °C/min, 197 °C에서 225 °C까지는 3 °C/min으로 증가시켰다. 본 연구에 사용된 대두유와 폐식용유 중 트리글리세리드의 지방산 조성은 다음 Table 2와 같다. 이 결과로부터 대두유에 포함된 지방산의 평균분자량을 계산하고 평균분자량을 갖는 지방산 3 개가 글리세린과 결합하고 있다고 가정하여 계산된 대두유의 트리글리세리드의 평균분자량은 872.4 g 이었다.

2.2 실험장치 및 실험방법

대두유는 비극성이고 메탄올은 극성으로 서로 완전히 섞이지 않고 부분적으로 섞이는 계를 형성한다. 따라서, 대두유와 메탄올 상호간의 용해도 형평은 에스테르화반응에 크게 영향을 미칠 것으로 판단되어, 먼저 대두유에 대한 메탄올의 용해도 및 메탄올에 대한 대두유의 용해도를 측정하는 실험을 선행하였다.

먼저 대두유에 대한 메탄올의 용해도를 측정하는

Table 2. Fatty acid compositions of the soybean oil and waste vegetable oil

Fatty acid	Soybean oil (%)	Used Vegetable Oil (%)
Lauric acid	-	-
Myristic acid	-	-
Palmitic acid	12.01	12.71
Polmitoleic acid	1.49	0.75
Stearic acid	2.42	3.16
Oleic acid	24.44	24.31
Elaidic acid	-	-
Linoleic acid	52.02	52.29
Linolenic acid	6.76	6.78
Arachidic acid	-	-
Behenic acid	-	-
Unknown	0.86	-

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 대두유 중 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 °C이었다.

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 °C까지 가열한다. 대두유 일정 양을 별도의 플라스크에서 정해진 온도까지 가열하여 메탄올이 담겨있는 500 mL 3구 파이렉스 2중자켓 비이커에 첨가하였다. 대두유 첨가 후 반응은 2시간 동안 연속적으로 교반시키면서 진행시켰으며, 15분, 30분, 60분, 90분, 120분의 시간 간격으로 시료를 채취하여 글리세린의 농도를 측정하였다. Fig. 1을 보면, 글리세롤의 이론생성량에 대한 실제 생성분율은 트리글리세리드의 전환율과 같음을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 대두

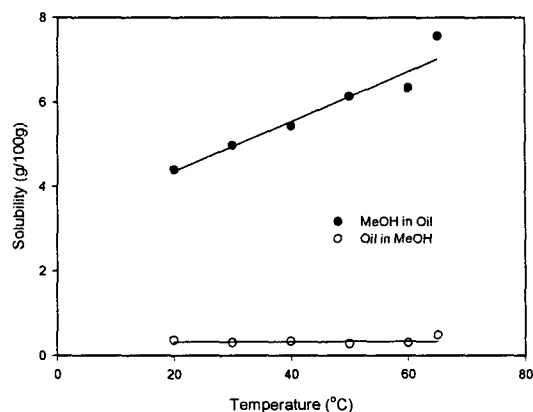


Fig. 2. Variation of solubility of the soybean oil-methanol mixture with temperature.

유의 전환율을 계산하기 위하여 글리세린의 농도를 측정하였다. 글리세린의 분석방법은 KS M 2701의 시험방법 중 적정법을 사용하였다. 폐식용유를 에스테르화 시키는 경우에도 대두유의 경우와 같은 방법을 사용하였다.

알칼리 촉매로는 NaOH를 사용하였으며 고체상 촉매로는 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>를 사용하였다. 연구에 사용된 시약들은 특급 및 1급 시약들을 사용하였다. 촉매 투여량은 어느 경우나 대두유 투여량을 기준으로 결정하였으며, NaOH의 경우 대두유에 대하여 1.0 wt%로 하였으며, 고체상 촉매의 경우는 0.5 wt% ~ 6.0 wt%까지 변화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 대두유와 메탄올간의 상호 용해도

대두유와 메탄올은 극성이 다른 액체이므로 서로 완전히 용해되지 않는다. 따라서, 대두유와 메탄올을 혼합한 후 방치하면 층분리가 일어나며, 하층액이 밀도가 높은 대두유에 메탄올이 일부 용해된 대두유 농후상이고 좀 더 짙은 갈색을 나타낸다. 상층액이 밀도가 낮은 메탄올에 대두유가 일부 용해된 메탄올 농후상이다.

Fig. 2는 온도 변화에 따른 대두유와 메탄올의 상호 용해도 측정 결과를 나타낸 그림이다. 그림을 보면 메탄올의 대두유에 대한 용해도가 메탄올에 대한 대두유의 용해도보다 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 또한, 대두유 중 메탄올의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 메탄올에 대한 대두유의 용해도는 온도에 따라 거의 변화하지 않는 경향을 보인다. 메탄올에 용해된 대두유를 트리글리세리드의 몰수로 환산한다면, 메탄올에 용해

된 트리글리세리드의 농도는 극히 미미함을 알 수 있다. 따라서, 대두유 중 트리글리세리드와 메탄올의 반응은 주로 대두유상 내에서 용해된 메탄올과 트리글리세리드가 반응하여 진행될 것으로 예상된다. 트리글리세리드와 메탄올간의 에스테르화 반응 속도를 증진시키기 위해서는 온도 증가에 따라 메탄올의 용해도가 증가하므로 온도를 증가시키는 것이 유리할 것으로 예상되며, 메탄올의 용해속도를 증진시키는 것이 중요한 요인중 한가지로 생각된다.

3.2 대두유와 메탄올간의 에스테르화 반응

Fig. 3은 다양한 고체 촉매들과 알칼리 촉매인 NaOH를 사용하였을 때 시간에 따른 전환율 변화를 서로 비교한 그림이다. 알칼리 촉매로 NaOH를 사용한 경우 문헌상<sup>14,15</sup>에 나타난 것처럼 빠른 전환이 이루어져서 15분이 지나자 90%이상의 높은 전환율이 얻어졌다. 또한, 전환율 변화곡선의 모양을 보면, 트리글리세리드의 에스테르화반응은 연속반응임에도 불구하고 연속반응의 특징이 나타나지 않는다. 이와 같은 결과는 다른 연구자들의 측정 결과와 일치하는 것으로 Freedman 등<sup>14</sup>과 Nouredini와 Zhu<sup>15</sup>은 알칼리 액체상 촉매를 사용하는 경우에 트리글리세리드의 에스테르화 반응은 Fig. 1(b)에 나타난 단계적인 연속반응과 Fig. 1(a)에 나타난 트리글리세리드 1 분자가 3 분자의 메탄올과 동시에 단일단계로 반응하는 반응이 함께 진행되는 shunt reaction mechanism을 더 잘 만족한다고 주장하였다. 고체상 촉매로 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>를 사용하였는데, 그 결과 CaO, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우에는 거의 에스테르로의 전환이 일어나지 않았다. Gryglewicz<sup>18</sup>에 의하면 불균일상 촉매의 활성은 알칼리 금속들의 알칼리도에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 알칼리 금속들의 알칼리도를 살펴보면 다음과 같다.

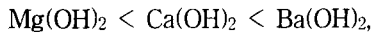


Fig. 3의 결과에서 보는 바와 같이 알칼리 금속의 수산화물의 경우 촉매활성은 금속의 알칼리도에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나, Gryglewicz<sup>18</sup>의 연구결과와는 달리 알칼리 금속의 산화물은 촉매활성을 보이지 않는 것을 알 수 있다.

Ba(OH)<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 촉매로 사용한 경우에 전환율은 거의 같은 값을 보였으며, NaOH의 경우와 비교하여서도 거의 같은 값을 보였다. 그러나, Ba(OH)<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 전환율 변화곡선을 비교하면, 최종 전환율은 비록 거의 같은 값을 보이지만 Ba(OH)<sub>2</sub>의 경우에는 연속반응의 특징이 나타나지

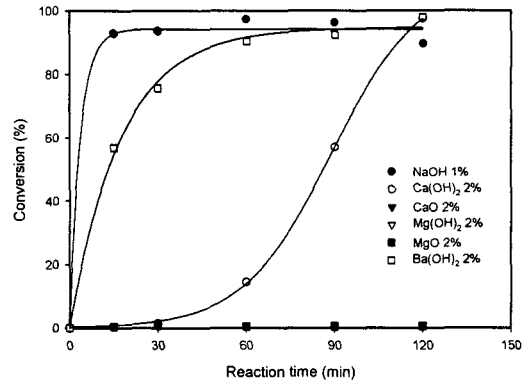


Fig. 3. Change of conversion for several catalyst at 60°C.

않고 NaOH의 경우에서처럼 shunt reaction의 특징이 나타남을 볼 수 있다. 또한, 반응속도도 Ba(OH)<sub>2</sub>의 경우가 월등히 빠른 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Ba(OH)<sub>2</sub>의 촉매활성이 좋은 영향도 있었으나, Ba(OH)<sub>2</sub>의 일부가 메탄올에 용해되었기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에 사용한 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8(H<sub>2</sub>O)는 문헌<sup>19</sup>에 의하면 메탄올에 일부 용해된다. 따라서, Ba(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우에는 일부 용해된 Ba(OH)<sub>2</sub>가 트리글리세리드에 용해된 메탄올과 함께 균일상을 형성하기 때문에 반응속도가 빠른 것으로 생각된다. NaOH를 사용하는 경우에는 Fig. 2의 메탄올 용해도 측정결과에 나타난 바와 같이 상당량의 메탄올이 트리글리세리드에 용해되고 용해된 메탄올에 NaOH도 함께 용해되어 포함되어 있으므로 균일상 반응이 진행되며, 이것이 NaOH를 사용한 경우에 에스테르화 반응속도가 빠른 한가지 이유라고 생각된다. 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 같은 액체상 촉매를 사용하는 경우보다 반응속도가 느릴 것으로 예상된다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 전환율 변화곡선을 보면 "S" 모양으로 전형적인 연속반응의 특성을 나타낸다. 반응은 30 분이 지나면 서부터 급격히 빨라진 후 2 시간이 경과되면 거의 종료됨을 알 수 있다. Fig. 3을 보면 전환율이 90% 전후에서 더 이상 증가하지 않는 것을 볼 수 있는데, 이것은 대두유와 메탄올간의 에스테르화반응이 Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 가역적인 평형반응이기 때문에 반응평형에 도달하였기 때문이 것으로 생각된다. 또한, Ca(OH)<sub>2</sub>의 경우에 반응 초기에 initial lag가 존재하다가 반응시간이 약 30 분 경과한 다음부터 반응이 급격히 빨라지는 거동을 보인

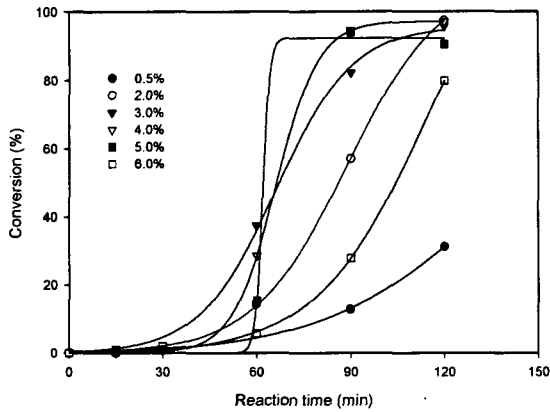


Fig. 4. Effect of  $\text{Ca(OH)}_2$  dose on the progress of soybean oil esterification reaction at  $60^\circ\text{C}$ .

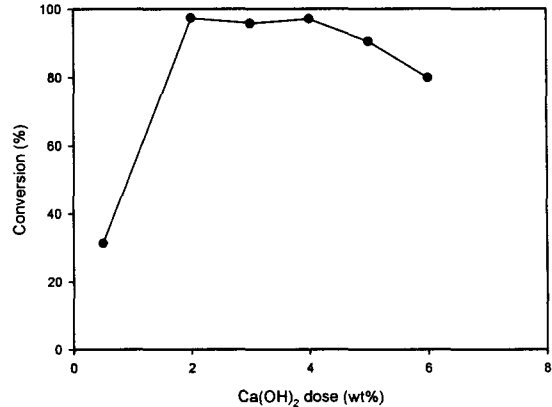


Fig. 5. Effect of  $\text{Ca(OH)}_2$  dose on the final conversion of soybean oil at  $60^\circ\text{C}$ .

다. 이것은 대두유와 메탄올간의 에스테르화반응이 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 연속반응의 특성을 보이므로  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 연속반응의 첫 단계의 반응속도를 디글리세리드와 모노글리세리드가 반응하는 2 번째와 3 번째 단계의 반응속도보다 현저히 증진시키기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과를 볼 때  $\text{Ba(OH)}_2$ 는 반응속도도 빠르고 최종 전환율도 높지만 용해되어 액체상 촉매로 작용하고 용해 손실되며 독성이 크기 때문에 고체상 촉매로는  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 적절한 것으로 판단된다.

이미 Fig. 3에서 얻어진 결과를 보면, 전환율 측면에서는  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  그리고  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 90% 이상의 유사한 결과를 보이는 것으로 밝혀졌다. 촉매량의 변화에 따른 전환율을 결정하는 실험에서는 그 변화를 시간대별로 명확히 볼 수 있는  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 촉매로 사용하였다.

고체상 촉매인  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 투여량을 대두유 질량에 대해 0.5 wt% ~ 6.0 wt%로 변화시키면서 측정된 전환율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 또한, 트리글리세리드의 전환율과  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 투여량과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 전환율 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 전환율과의 관계를 나타낸 Fig. 5를 보면 명확하게 확인할 수 있다. Fig 5를 보면 전환율이 촉매투여량 증가에 따라 최대값을 보인다. 최대값은 촉매투여량이 약 2% ~ 4%인 구간에서 발생하는 것으로 보인다. 고체상 촉매를 사용하면 반응기내에

글리세린-메탄올 액체상, 메틸에스테르-메탄올-트리글리세리드 액체상 그리고 고체 촉매의 3 개 상이 공존한다. 이와 같이 한 용기 안에 세 개의 상이 존재하게 되면 교반에 의한 혼합이 매우 어렵다. 강한 교반을 통하여 3 개의 상이 서로 긴밀하게 접촉할 수 있도록 하는 것이 물질전달 효과를 감소시키고 반응속도를 증가시키는데 매우 중요할 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 감소하게된 이유도 촉매의 양이 너무 많아서 전체적인 교반을 방해했기 때문으로 생각되어진다.

Fig. 6은  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 2 wt% 투여한 경우에 온도

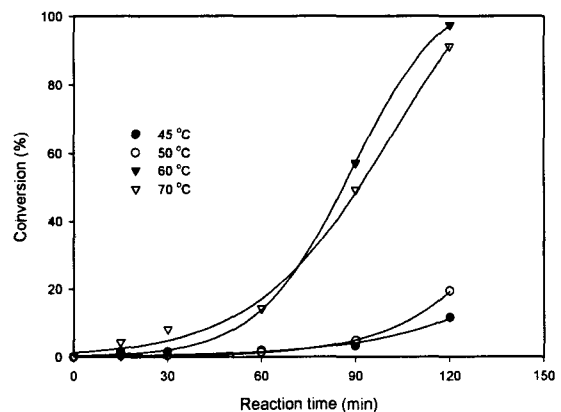


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the progress of soybean oil conversion at  $\text{Ca(OH)}_2$  dose of 2%.

변화에 따른 전환율의 변화를 측정된 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 전환율은 증가하는 경향을 보인다. 또한, 반응속도 역시 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 특이한 것은 온도가 50 °C 이상으로 증가하면, 전환율과 반응속도 모두 급격한 증가를 보이며 더 이상의 온도 증가가 전환율과 반응속도에 큰 영향을 미치지 못함을 볼 수 있다. 일반적으로 순수한 화학반응속도 즉, 화학반응속도상수는 절대온도에 지수함수적인 의존성을 보이므로 Fig. 6에 나타난 결과와 같이 반응온도 10 °C 증가에 전환율이 약 6 배이상 증가하기는 어렵다. 따라서, 이와 같은 현상은 반응속도상수의 증가에 의한 것보다는 온도 증가에 따른 대두유의 점도 감소로 인한 반응물간의 혼합도가 증가와 같은 물리적인 요인에 의한 것으로 생각된다. 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 메탄올

을 재회수하는 공정에서 함께 회수가 가능할 것으로 판단된다. 그러므로, 보조용매로 클로로포름을 소량 첨가하면, 메탄올, 트리글리세리드, 메틸에스테르 그리고 클로로포름은 혼합되어 단일 액체상을 형성하므로 메탄올의 용해도를 증가시키고 용액의 점도를 감소시켜서 고체촉매와의 혼합을 증진시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 7은 촉매로 Ba(OH)<sub>2</sub>가 투입되었을 때 보조용매의 투입량에 따른 전환율의 변화를 나타낸 그림이다. 촉매투여량 2.0 wt%일 때 클로로포름을 0 ~ 10.0% 추가하였다. Ba(OH)<sub>2</sub>를 단독으로 사용한 경우와 비교할 때 클로로포름을 3.0% 추가할 경우에 매우 좋은 전환율을 나타내었다. 보조용매를 투입하지 않은 경우에는 30분에 70%이상의 전환율에 도달했으나, 전환율 90%이상이 되는 데는 90분의 시간이 소요되었다. 이에 비해 보조용매로 클로로포름을 3.0% 추가했을 경우에는 30분만에 90%이상의 전환율을 얻었다. 이것은 보조용매 투입으로 인하여 메탄올의 용해도와 혼합도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 그림에 나타난 바와 같이 보조용매의 투입량이 3% 이상으로 증가하면 전환율과 반응속도가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 보조용매의 과량 투입시 보조용매에 의한 희석으로 반응물의 농도가 감소하고 때문인 것으로 생각된다.

3.3 폐식용유

Fig. 8은 폐식용유에 NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub> 그리고 Ca(OH)<sub>2</sub> 촉매를 사용한 경우에 반응 시간에 따른 전환율의 변화를 나타낸 그림이다. 그림을 보면 NaOH를 사용한 경우 실험 개시 후 15분이 지나자 전환율이 90%이상에 도달하였다.

Keim<sup>20)</sup>의 연구에 의하면 폐식용유에 존재하는

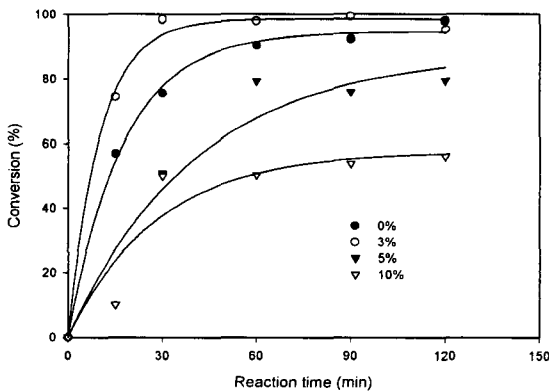


Fig. 7. Effect of cosolvent(CHCl<sub>3</sub>) addition on the progress of soybean oil conversion at 60°C and Ba(OH)<sub>2</sub> dose of 2%.

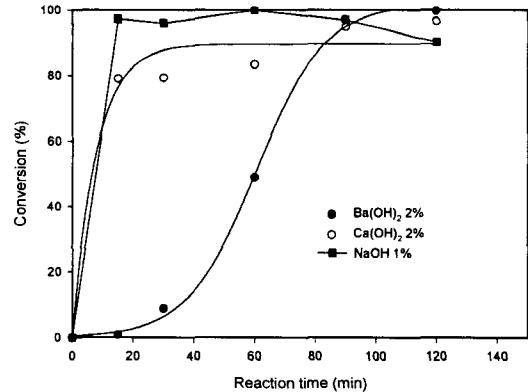


Fig. 8. Progress of conversion of waste vegetable oil with for several catalysts at 60°C.

수분과 불순물들에 의해 알칼리촉매의 기능이 저하된다고 한다. 또한, 알칼리 촉매를 사용할 때 수분이거나 자유지방산이 비누화 현상을 일으켜서 촉매와 반응하여 염을 형성하고 점성을 증가시키며 글리세롤과 에스테르의 분리를 어렵게 만들고 물 세척을 어렵게 만든다.<sup>21)</sup> 본 연구에 사용된 폐식용유는 ○○대학교 구내식당에서 튀김용으로 사용된 것이다. 폐식용유의 산가는 식용유 1 g 당 자유지방산에 의하여 소모된 KOH의 mg 수를 나타내므로 이것을 NaOH의 양으로 환산한 후 폐식용유에 대한 중량%로 나타내면 약 0.16%에 해당한다. 본 연구에서 투여한 NaOH 촉매의 양은 폐식용유의 1%이므로 투여된 NaOH는 자유지방산에 의한 비누화반응에 소모되어도 상당량이 잔류하여 촉매로 작용함을 알 수 있다. 따라서, 폐식용유 사용한 에스테르화 반응에서 NaOH 촉매를 사용한 경우 전환율이 높게 나타난 것으로 생각된다.

수분과 자유 지방산 등은 알칼리 촉매와 결합하여 염을 형성해서 에스테르화 반응을 저해하게 된다. 고체 촉매의 경우는 촉매 표면에서 알코올과 유지가 접촉하면서 주로 반응이 일어나므로 반응이 저해되는 경우는 촉매의 표면을 차단하는 요인이 발생할 때이다. 따라서, 수분은 반응물 농도를 낮추고 혼합에 저해요인으로 작용할 것으로 생각되나 자유 지방산은 고체상 촉매를 사용하는 경우 별다른 저해작용을 보이지 않을 것으로 예상된다. Fig. 8에서 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Ba(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우를 Fig. 3와 비교하여 보면, 전환율은 대두유의 경우와 거의 유사하게 95% 이상의 높은 값을 얻을 수 있었다. 또한, 전환율곡선의 기울기를 비교하여 반응속도를 비교하여 보아도 대두유와 폐식용유간에 큰 차이점을 발견할 수 없다. 이와 같은 결과는 폐식용유중 수분함량이 매우 낮고 고체상 촉매가 자유지방산에 의하여 별다른 저해작용을 받지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

바이오디젤의 생산비용은 60 ~ 75%가 원료비용이고 나머지 부분이 공정비용이며, 주로 반응 종료 후 반응 혼합물을 중화, 세척 그리고 분리 정제하는데 소요된다.<sup>22)</sup> 원료비용을 낮추기 위하여 폐식용유를 사용하고 NaOH와 같은 알칼리 촉매를 투여하는 경우에는 전환율이 67 ~ 84% 정도로 감소하기 때문에 별도의 불순물 정제공정을 추가하지 않는 한 알칼리 촉매를 사용하여 폐식용유로부터 바이오디젤을 생산하기는 곤란하다.<sup>22)</sup> 따라서, 알칼리 촉매를 사용하는 경우에는 폐식용유를 이용하여 생산비용을 낮추기도 곤란하고 촉매의 중화, 세척 그리고 생성물의 분리 정제 공정이 필요하기 때문에 공정비

용을 저감하기도 곤란하다. 그러나, 본 연구의 결과를 종합하여 볼 때, Ca(OH)<sub>2</sub>와 같은 고체상 촉매를 사용하면, 대두유를 사용한 경우 NaOH 촉매와 유사한 전환율을 얻을 수 있었으며, 폐식용유를 원료로 사용하여도 95% 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 따라서, Ca(OH)<sub>2</sub>와 같은 고체상 촉매를 폐식용유를 바이오디젤의 원료로 사용할 수 있으므로 원료비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 고체상 촉매는 불용성이므로 중화, 세척공정이 필요하지 않고 분리가 간단하므로 공정비용을 절감할 수 있으며, 재사용이 가능한 장점이 있다. 이러한 점들로 볼 때, Ca(OH)<sub>2</sub>와 같은 고체상 촉매는 바이오디젤 생산공정의 경제성을 크게 증진할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

바이오디젤 연료로 사용될 수 있는 메틸 에스테르를 생산하기 위하여 고체상 촉매를 이용하여 대두유, 폐식용유와 메탄올을 에스테르화 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

메탄올과 클로로포름 혼합용매의 대두유에 대한 용해도가 메탄올에 대한 대두유의 용해도보다 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 또한, 대두유 중 메탄올의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나, 메탄올에 대한 대두유의 용해도는 온도에 따라 거의 변화하지 않는 경향을 보인다.

대두유를 고체상 촉매를 이용하여 에스테르화 반응을 하였을 때 전환율 변화를 측정된 결과 전환율은 고체 촉매의 알칼리도에 크게 의존하고 알칼리도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였다. 고체 촉매물질의 산화물보다는 수산화물의 반응성이 더 좋았으며 산화물의 경우에는 반응이 거의 일어나지 않았다. 대두유에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우 촉매량이 4.0%일 때 전환율의 최대값이 측정되었고, 그 이상의 촉매량을 투입하면 전환율과 반응속도가 감소하였다. 대두유에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우 반응온도 증가에 따라 전환율과 반응속도는 증가하였으며, 반응온도 50°C에서 전환율과 반응속도는 급격한 증가를 보였다.

대두유에 Ba(OH)<sub>2</sub>를 사용한 경우 보조용매로 클로로포름을 투여하면, 투여량이 3%일 때 전환율과 반응속도의 최대값이 나타났으며 그 이상으로 투여량이 증가하면 전환율과 반응속도가 감소하였다.

폐식용유를 NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> 그리고 Ba(OH)<sub>2</sub>를 촉매로 사용해서 메탄올과 에스테르화 반응을 시킨 경우 수분함량이 낮고 NaOH를 자유지방산 함량보다 과량 투여하였기 때문에 대두유와 큰 차이 없이



빠른 반응속도와 90%이상의 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 또한, 고체 촉매의 경우에도 고체촉매가 자유지방산으로부터 별다른 저해작용을 받지 않기 때문에 전환율 및 반응속도가 대두유와 비교해서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 논문은 2001학년도 경성대학교 학술지원 연구비에 의하여 연구되었음.

### 참고 문헌

- 1) Bartholomew, D., 1981, Vegetable oil fuel, JAOCS, 58, 286A-288A.
- 2) Ma, F. and M. A. Hanna, 1999, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, 1-15.
- 3) Sprivastava, A. and R. Prasad, 2000, Triglycerides-base diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 111-133.
- 4) 오영택, 1996, 디젤기관 자동차의 대체연료로서 폐식용유의 이용, 에너지 절약기술위약, 11, 262-275.
- 5) 서상룡, 1984, 대두유를 연료로한 대체 디젤연료의 점성학적 성질, 한농기지, 2, 51-64.
- 6) Harwood, H. J., 1984, Oleochemicals as a fuel : mechanical and economic feasibility, JAOCS, 61, 315-324.
- 7) Engleman, H. W., D. A. Guenther and T.W. Sivia, 1978, Vegetable oil as a diesel fuel, ASME paper, No. 78-DG(1978).
- 8) Schwab, A. W., M. O. Bagby, and B. Freedman, 1987, Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oil, Fuel, 66, 1372-1378.
- 9) Goering, C. E. and B. Fry, 1984, Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel, JAOCS, 61, 1627-1632.
- 10) 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.
- 11) Schwab, A. W., G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson and E. H. Pryde, 1988, Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, JAOCS, 65, 1781-1786.
- 12) Mccutchen, R., 1981, Vegetable oil as a diesel fuel soybean oil: beyond the energy crisis, Vol .III, Edited by Fazzolre R.A. and C. B. Smith, Pergamon Press, 1679-1686pp.
- 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(2), 333-337.
- 14) Freedman, B., R. O. Butterfield and E. H. Pryde, 1986, Transesterification kinetics of soybean oil, JAOCS, 63(10), 1375-1380.
- 15) Nouredini, H. and D. Zhu, 1997, Kinetics of transesterification of soybean oil, JAOCS, 74(11), 1457-1463.
- 16) 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.
- 17) 이진석, 2000, 자동차 연료로서 바이오디젤유의 생산 및 이용현황, ETIS, 9, 1-10.
- 18) Gryglewicz, S., 1999, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, Bioresource Technology, 70, 249-253.
- 19) Sax, N. I. and R. J. Lewis(eds.), 1987, Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th ed., van Nostrand Reinhold Co., 119pp.
- 20) Keim, G. I., 1945, Process for treatment of fatty glycerides, US Patent 2, 383-601pp.
- 21) Ma, F., L. D. Clements and M. A. Hanna, 1998, The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow, Trans. ASAE, 41, 1261-1264.
- 22) 김학렬, 2002, 바이오 디젤, 공업화학전망, 5(1), 27-35.