

강산성 이온성 액체에 의한 유리지방산의 에스테르화 연구

김영주 · 이진석[†] · 김덕근 · 이영우* · 한정식**

한국에너지기술연구원 바이오에너지센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

**국방과학연구소

305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35호

(2006년 9월 24일 접수, 2007년 1월 11일 채택)

Esterification of Free Fatty Acids by Strong Acidic Ionic Liquids

Young-Joo Kim, Jin-Suk Lee, Deog-Keun Kim, Young-Woo Rhee* and Jeong-Sik Han**

Bioenergy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Agency for Defence Development, PO Box 220, Yuseong Post Office, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 24 September 2006, accepted 11 January 2007)

요 약

청정 용매로 주목받고 있는 이온성 액체를 촉매로 유리지방산을 에스테르화하여 알킬에스터로 전환하는 반응 특성에 대해 조사하였다. 본 연구에서 사용한 강산성 이온성 촉매는 BPC[AlCl₃], BMIM[Bf₄], BMIM[PF₆], EMIM[Ntf₂], BMIM[Otf] 등 5종이었으며 이러한 이온성 액체 촉매 중 BPC[AlCl₃]가 본 반응에서 가장 높은 활성을 갖는 것으로 나타났다. BPC[AlCl₃]는 모사 폐식용유를 원료로 한 에스테르화 반응 시 원료에 포함된 유리지방산의 90% 이상을 반응 시작 2시간 내에 에스테르로 전환시키는 것으로 나타났다. 이러한 높은 반응 효율과 반응 후 촉매의 회수의 용이성 및 처리 후 재사용이 가능하다는 장점을 고려할 때 BPC[AlCl₃]를 이용하여 유리지방산이 다량 함유된 폐유지의 전처리 촉매로 활용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

Abstract – The esterification efficiency of several ionic liquids has been investigated to determine the feasibility for the conversion of free fatty acids to alkylester. Five ionic liquid catalysts having strong acidity, BPC[AlCl₃], BMIM[Bf₄], BMIM[PF₆], EMIM[Ntf₂], BMIM[Otf], have been employed in this work. BPC[AlCl₃] has the highest esterification efficiency among the ionic liquid catalysts. Over 90% conversion efficiency has been achieved in the esterification of the simulated used cooking oil by BPC[AlCl₃] with two hours reaction time. Since BPC[AlCl₃] has several advantages such as high esterification activity, ease of separation from reaction mixture and reusability after treatment procedure, it will be a promising catalyst for the conversion of free fatty acids to esters in waste fats.

Key words: Esterification of Free Fatty Acids, Ionic Liquid Catalysts, Reusability, Waste Fats, Biodiesel

1. 서 론

최근 고유가와 환경오염에 대한 우려가 높아짐에 따라 대체 연료의 보급에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 대체 연료 중 식물성 기름으로부터 생산 가능한 바이오디젤은 우수한 환경 친화성과 현재 수송 인프라에서 직접 사용 가능하다는 장점을 가져 디젤 대체 연료로서 국내외에서 보급이 급격하게 증가하고 있다. 현재 상용화 공정에서 생산되고 있는 바이오디젤의 99%는 식물유를 원료로 하

고 있다[1]. 하지만 바이오디젤을 식물유로부터 생산할 경우 총 생산 비용의 70~80%가 원료비이어서 바이오디젤의 경제성을 떨어뜨리는 주원인이 되고 있다[2]. 따라서 바이오디젤의 경제성을 높이기 위해 식물성 원료가 아닌 폐식용유, 동물성 우지 또는 식용유 정제 과정에서 얻어지는 부산물인 dark oil을 바이오디젤 생산 원료로 활용하려는 연구가 활발하게 시도되고 있다[3-5].

국내에서는 매년 20여만 톤의 폐식용유가 배출되고 있으며 폐식용유의 일부는 사료 또는 화학원료로 재활용되고 있지만 상당 부분은 마땅한 수요처가 없어 불법 폐기되어 환경오염을 가중시키고 있다. 또한 사료로 활용되는 폐식용유도 광우병 등의 위험성이 있어

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bmjslee@kier.re.kr

앞으로 활용 비율이 점차 축소될 전망이다. 이러한 점을 고려할 때 폐식용유를 바이오디젤 생산 원료로 활용하는 기술이 개발된다면 바이오디젤 생산 원료(식용유)의 수입대체 효과, 폐식용유를 원료로 하는데 따른 원료비 절감 및 생산된 바이오디젤의 가격 경쟁성 강화에 의한 보급 활성화, 폐식용유의 연료로 재활용에 의한 대규모 수요처 확보 및 무단 폐기 방지에 의한 환경오염 방지 효과 등 국가적으로 볼 때 많은 이점이 있을 것으로 기대된다.

바이오디젤은 산 또는 알칼리 촉매를 첨가하고 유지와 알콜을 혼합하여 반응시킴으로써 생산된다. 알칼리 촉매는 산 촉매에 비해 반응성이 우수하므로 특별한 경우를 제외하고는 대개 알칼리 촉매를 사용하고 있다. 하지만 앞에 언급한 저가의 원료인 폐식용유, 동물성 유지 및 dark oil은 유리지방산 함량이 높아 알칼리 촉매의 직접적인 적용이 어렵다. 산가가 높은 원료에 대해 알칼리 촉매를 직접 적용할 경우 중화에 의한 촉매의 비활성화가 일어날 뿐만 아니라 반응 부산물로 생성된 염에 의해 바이오디젤의 분리가 저해 받으므로 바이오디젤 수율이 낮아지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 산 촉매를 사용하여 원료에 포함된 유리지방산을 에스테르화 반응에 의해 알킬에스터로 전환시켜 산가를 충분히 떨어뜨린 후 알칼리 촉매를 적용하는 2단 반응시스템을 적용하거나[6] 산가가 너무 높은 경우에는 산 촉매를 사용하여 직접 에스테르화 반응을 수행하는 방안도 가능하다[7].

현재 유리지방산의 에스테르화에 주로 사용되는 촉매는 황산이다 [5, 7]. 황산은 가격이 저렴하고 활성이 높다는 장점은 있으나 반응 후 회수가 어려우므로 재사용이 어렵고 폐수를 다량 발생시켜 후처리에 추가 비용이 소요되는 문제가 있다. 액상 촉매의 이러한 문제점을 극복하기 위해 재사용 가능한 고체산 촉매의 개발에 대한 연구가 일부 보고된바 있다[6-9]. 하지만 현재까지 개발된 고체산 촉매는 재생 사용 가능하지만 가격이 높을 뿐만 아니라 장시간 사용 시 최종적으로는 폐기물로 발생하여 처리를 해야 한다.

최근 국내외에서 새로운 청정용매로 각광받고 있는 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 구성되어 있어 이들의 구조를 변화시킬 경우 물리화학적 특성이 변화하여 원하는 특성을 갖는 이온성 액체를 제조할 수 있다. 따라서 이온성 액체가 $[emin][AlCl_4]$ 또는 $[emin][AlCl_7]$ 과 같이 클로로알루미늄에이트를 포함하면 강한 루이스 산의 성질을 갖게 되어 산 촉매로서 활용할 수 있다. 이러한 강산성 이온성 액체 촉매는 기존 산 촉매에 비해 인체에 무해하며 고온에서도 안정적이고 반응물과 비중 차이에 의해 분리가 용이하여 재사용 가능하다는 장점이 있다. 또한 높은 교반조건에서도 형태가 변형되지 않고 재사용 시 촉매의 손실이 적을 뿐만 아니라 폐기물 발생이 전혀 없다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 강산성 이온성 액체를 폐식용유의 전처리에 활용 타당성을 조사하기 위해 올레익산을 모델로 에스테르화 반응 특성을 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

실험에 사용한 모든 시약은 시약급을 구매하여 사용하였다. 올레익산과 메탄올은 GR 급을 사용하였다. 피리딘과 노말-부틸클로라이드, 알루미늄 트리클로라이드, p-toluenesulphonic acid와 molecular sieve 3A 등은 시약급을 사용하였다.

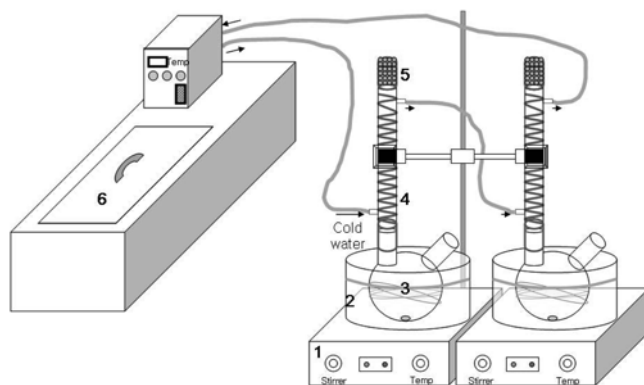


Fig. 1. Experimental set-up for the preparation of ionic liquid catalysts.

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. magnetic hot plate/stirrer | 4. condenser |
| 2. oil bath | 5. moisture absorber (silica-gel) |
| 3. two necked round bottom flask | 6. water circulator |

2-2. 실험 방법

실험에 사용한 이온성 액체 촉매는 다음과 같이 제조하였다. 피리딘과 노말-부틸클로라이드를 냉각관이 연결된 100 ml 플라스크에 넣고 90~100 °C로 유지하며 일정한 교반속도로 24시간 반응시켜 제조하였다(Fig. 1). 반응 후 생성된 흰색 바늘 모양의 결정을 회수하여 소량의 아세토니트릴을 첨가하면서 결정을 용해시킨다. 용해용액에 에틸아세테이트를 첨가하여 생성된 결정을 여과하는 재결정화 과정을 3회 반복한 후 최종 생성된 결정을 여과하여 걸러내고 감압하에 건조시켰다. 만들어진 노말-부틸피리디움 클로라이드(n-butylpyridinium chloride, BPC)에 $AlCl_3$ 를 0.7, 1.0, 1.5, 2.0의 몰비(mole ratio)로 각각 첨가하여 반응시켜 네 개의 다른 BPC[$AlCl_3$] 촉매를 만들었다. 제조한 BPC[$AlCl_3$] 촉매는 테스케이티에 보관하여 반응에 사용하였다. 본 연구에서 사용한 다른 이온성 액체 촉매 {1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIM[Bf_4]}, {1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BMIM[Pf_6]}, {1-ethyl-3-methylimidazolium di-trifluoromethanesulfonaminat EMIM[Ntf_2]}, {1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, BMIM[Otf]} 들도 BPC[$AlCl_3$] 촉매 제조와 비슷한 과정을 거쳐 제조하였다.

올레익 산의 에스테르화 실험은 이온성 액체 촉매를 제조한 반응기를 이용하여 수행하였다.

2-3. 분석

에스테르화 반응에 의해 생성된 메틸에스터의 함량은 가스 크로마토그래피(Agilent 6890, Palo Alto, CA)를 사용하여 측정하였다. 컬럼은 캐피릴리 컬럼(HP-INNOWAX, 30 m × 320 μm i.d. × 0.5 μm 코팅, Agilent, Palo Alto, CA)을 캐리어 가스 및 유량은 헬륨과 2.2 ml/min이었다. 인젝터와 검출기의 온도는 각각 260 °C와 275 °C로 유지하였다. 오븐 온도는 초기 1분간 150 °C로 유지 후 분당 15 °C로 200 °C까지 승온하였으며 이후 9분간 유지 후 분당 2 °C씩 250 °C까지 다시 승온 한 후 2분간 유지 후 분석을 종료하였다. 메틸헵타데카노에이트(C17:0)를 내부 표준 용액을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. $AlCl_3$ 에 의한 올레익 산의 에스테르화 실험

4개의 100 ml 플라스크 반응기에 올레익 산 20 g(0.07 mol)과 메

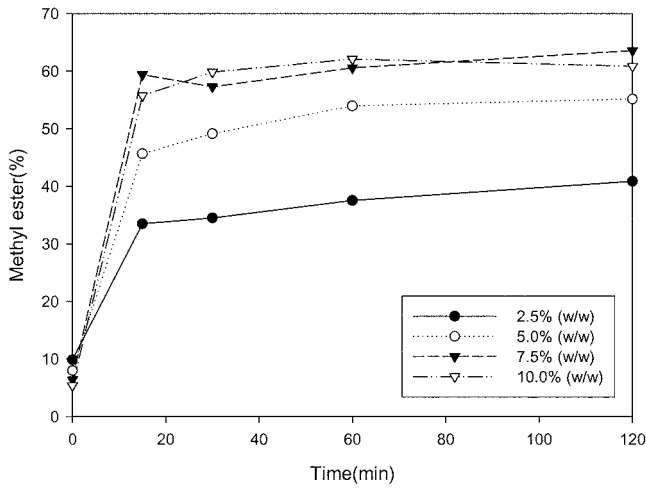


Fig. 2. Effect of AlCl₃ amount on the esterification of oleic acid at 60 °C.

탄을 10 g(0.31 mol)을 넣고 AlCl₃를 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g과 2.0 g을 각각 첨가한 후 60 °C에서 교반하면서 2시간 동안 반응을 진행하였다. Fig. 2에 나타냈듯이 AlCl₃의 첨가 양이 증가함에 따라 반응 속도는 비례 증가하였지만 AlCl₃의 양이 1.5 g보다 높을 때는 반응 속도가 더 이상 증가하지 않았다. 또한 반응의 대부분은 초기 15분 내에 완료되는 것으로 나타났다.

3-2. 이온성 액체 촉매(BPC[AlCl₃])에 의한 올레익 산의 에스테르화 실험

앞에서와 마찬가지로 4개의 반응기에 올레익 산 20 g과 메탄올 10 g 그리고 이온성 액체 촉매 5 g을 첨가하고 동일한 온도 조건에서 반응을 수행하였으며 일정한 시간별로 샘플을 취하여 분석하였다. 이온성 액체 촉매의 조성에 따른 영향을 조사하기 위해 촉매 제조시 AlCl₃의 첨가량을 반응 조건에 따라 BPC 기준 무게비로 0.7, 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시켜 AlCl₃ 함량이 각각 다른 4개의 이온성 액체 촉매를 제조하였다. 이러한 촉매를 사용하여 올레익 산을 에스테르화한 실험 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이

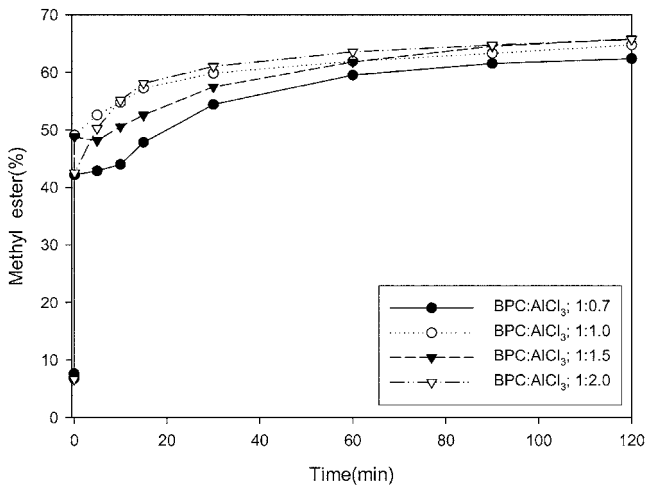


Fig. 3. Effects of the BPC and AlCl₃ ratios in BPC[AlCl₃] on the esterification of oleic acid at 60 °C.

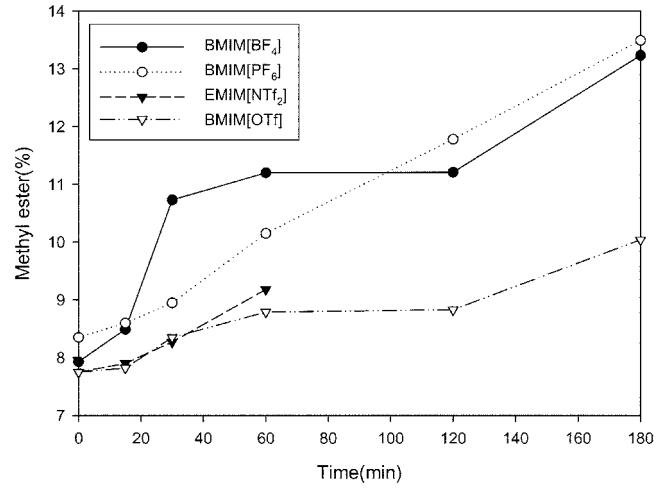


Fig. 4. Esterification efficiencies of various ionic liquid catalysts in oleic acid-methanol mixtures. Reaction temperature is 60 °C.

AlCl₃의 첨가량이 가장 낮은 경우(BPC 기준 무게 비 0.7 첨가 촉매)를 제외하고는 비슷한 반응 활성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이온성 액체 촉매를 사용할 경우 최종 생성물 함량은 약 62% 내외이었다. 이와 같은 반응 효율은 AlCl₃를 촉매로 사용하였을 때 올레익산 무게 기준 첨가량 7.5%인 경우와 유사하다.

3-3. 다른 이온성 액체 촉매의 반응 활성 평가 실험

다른 종류의 이온성 액체 촉매의 반응 활성을 평가하기 위해 BMIM[BF₄](1:1), BMIM[PF₆](1:1), EMIM[Ntf₂](1:1), BMIM[OTf](1:1) 등을 제조하여 에스테르화 실험에 사용하였다. 4개의 반응기에 올레익산 20 g과 메탄올 10 g을 첨가한 후 앞에 언급한 이온성 촉매를 각각 2 g씩 첨가한 후 60 °C에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 반응이 3시간 동안 진행되었음에도 불구하고 최종 메틸에스터 함량은 약 15%로 매우 낮았다. 이러한 결과는 본 반응에 적용한 촉매의 양이 상대적으로 적었다는 점을 고려하더라도 앞 실험에서 적용한 BPC[AlCl₃](1:1) 촉매에 비해 반응 활성이 매우 좋지 않음을 보여준다.

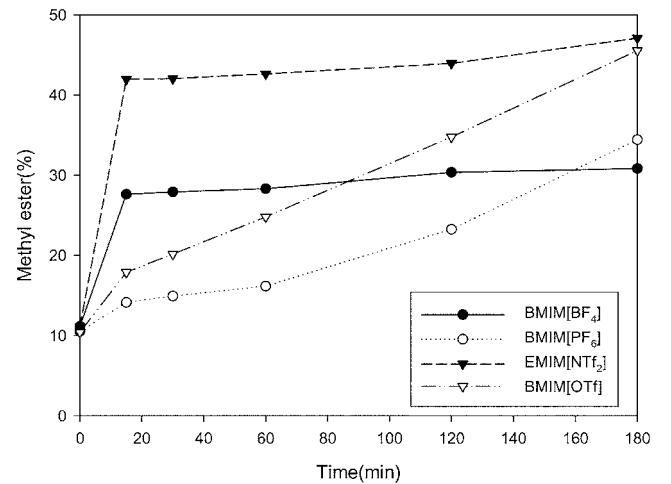


Fig. 5. Effects of p-toluenesulphonic acid on the esterification efficiencies of various ionic liquid catalysts in oleic acid-methanol mixtures at 60 °C.

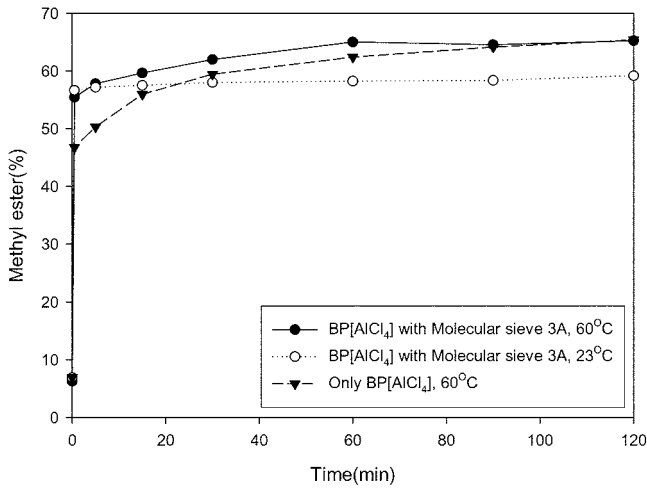


Fig. 6. Effects of molecular sieve 3A addition to BPC[AlCl₃](1:1) on the esterification efficiencies of oleic acid.

이외같이 반응성이 낮은 위 촉매의 반응 효율을 높이기 위해 p-toluenesulphonic acid를 소량(0.1 g) 첨가하여 다시 에스테르화 반응을 진행하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 3시간 반응 후 메틸에스터 함량은 촉매에 따라 30%에서 45%로 p-toluenesulphonic acid를 첨가하지 않은 경우에 비해 약 3배 이상 높아졌다. 하지만 p-toluenesulphonic acid의 첨가에 따른 향상 효과는 사용된 이온성 촉매의 종류에 따라 달랐으며 그중에서 EMIM[Ntf₂] 사용시 에스테르화반응의 상승효과가 가장 높았다. 이온성 촉매에 따라 p-toluenesulphonic acid의 첨가 효과가 다른 이유에 대해서는 현재로서 정확하게 알 수 없으나, 첨가된 p-toluenesulphonic acid가 이온성 액체 촉매의 조촉매 역할을 하는 것으로 판단된다.

3-4. 수분 제거에 따른 에스테르화 효율 향상 실험

올레익산의 에스테르화에 의해 생성된 수분의 존재에 의한 반응 억제 효과를 조사할 목적으로 반응중 생성된 수분을 in situ로 제거하기 위해 molecular sieve 3A를 첨가하여 동일 실험을 수행하였다. 반응기에 올레익산 20g, 메탄올 10g과 이온성 액체 촉매 BPC[AlCl₃](1:1) 5g을 넣고 molecular sieve 3A를 5g 첨가하여 60 °C와 23 °C에서 반응을 진행하였다(Fig. 6). 그림에 나타낸 바와 같이 molecular sieve 3A를 첨가한 경우 초기 메틸에스테르 생산 속도는 반응 온도에 관계없이 molecular sieve 3A를 첨가하지 않은 경우에 비해 높았다. 하지만 반응이 진행될수록 차이는 줄어들어 반응시간이 100분 이상 경과시 메틸에스테르의 생성 농도에서 실질적인 차이는 없었다. 이러한 현상은 반응초기에는 에스테르반응 결과 생성된 수분이 molecular sieve 3A에 의하여 제거됨으로서 에스테르반응을 정반응으로 촉진시키나 시간이 경과함에 따라서 molecular sieve 3A의 수분 제거능력의 저하로 인하여 이와 같은 효과가 나타나지 않는 것으로 설명할 수 있다.

3-5. 이온성 액체 촉매의 BPC[AlCl3](1:1.5) 재사용 실험

이온성 촉매의 재사용 효율성을 조사하기 위해 반응기에 올레익산 20g(0.07 mol), 메탄올 10g(0.3 mol)과 재사용 촉매인 BPC[AlCl₃](1:1.5)를 첨가하고 60 °C와 상온에서 에스테르화 실험을 수행하였다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 재사용시 촉매의 활성은 약 60% 수

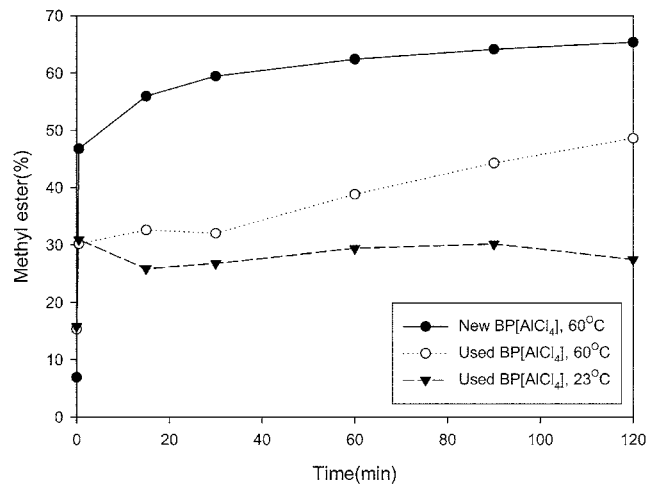


Fig. 7. Esterification efficiencies of oleic acid with used or new BPC[AlCl₃](1:1.5).

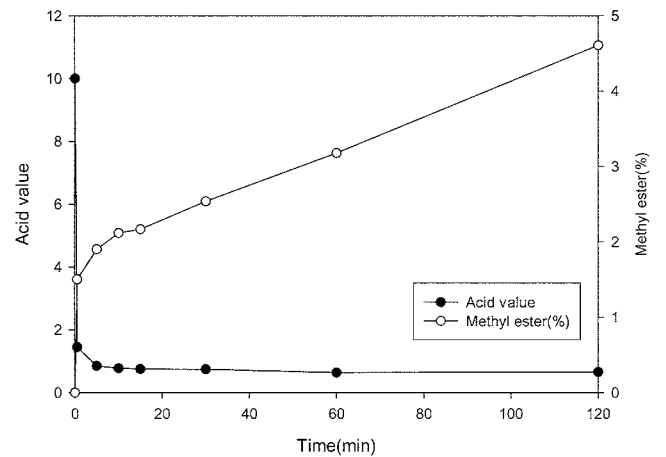


Fig. 8. Esterification of the simulated used frying oil with BPC[AlCl₃](1:1). Reaction temperature is 60 °C.

준으로 급격하게 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 촉매 활성의 저하원인은 재사용 전에 촉매에 함유된 불순물을 제거하지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 BPC[AlCl₃]를 재사용하기 전에 반응물의 전처리방법이나 BPC[AlCl₃]의 활성화처리와 같은 정제 과정을 거쳐야만 한다. 이러한 활성 저하가 불순물의 포함 때문이라면 다른 이온성 촉매의 경우에도 비슷한 현상이 발생할 것으로 예상되어 재사용 전 처리공정이 필요할 것으로 판단된다.

3-6. 이온성 액체 촉매에 의한 모사 폐식용유에서 에스테르화 실험

국내에서 회수되는 폐식용유의 경우 유리지방산 함량 기준으로 약 1~5% 범위의 값을 갖는다[6]. 이러한 폐식용유의 성상을 고려하여 대두유에 무게비로 5%의 올레익산을 첨가하여 모사 폐식용유를 준비하였으며 이에 앞에서 수행한 실험과 동일한 촉매 및 메탄올 양인 5g과 10g을 각각 첨가하여 반응온도를 60 °C로 유지하며 2시간 반응을 시켰다(Fig. 8). 그림에서 보는 바와 같이 반응 초기에 급격하게 진행되어 반응 시작 0.5분 후 산가가 15% 수준으로 급격하게 낮아졌다. 하지만 이때 메틸에스터 함량은 약 1.8% 수준으로 유리지방산의 36%만이 전환되었음을 보여준다. 이와 같은 실제 전

환율과 산가로부터 추정한 전환율의 차이는 이온성 액체가 산-알카리의 양면성을 가져 산가가 비정상상태에 있음을 나타낸다. 정상 상태에 이른 120분 경과시 산가는 90% 가량이 낮아져 유리지방산의 90% 가량이 전환됐음을 보여주며, 실제 메틸에스터 함량도 약 4.5%로 산가의 저하도와 실제 전환율이 잘 일치하였다. 따라서 이온성 액체 촉매를 적용한 에스테르화 반응에서 반응 초기에 산가의 저하도를 메틸에스터 전환율로 단정하는 것은 실험결과의 잘못된 해석으로 이어질 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

청정용매로 주목받고 있는 이온성 액체 촉매를 적용하여 유리지방산의 에스테르화 실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 강산성을 갖는 이온성 액체 촉매는 순수한 올레익산의 에스테르화에서도 약 50% 이상의 높은 전환율을 가졌다. 이온성 액체 촉매의 환경 친화성과 재사용 가능성 등을 고려할 때 에스테르화 반응에 활용성이 클 것으로 판단된다.

(2) 본 연구에서 검토한 5종의 이온성 액체 촉매 중에서는 BPC[AlCl₃]가 활성이 가장 높았다. 이온성 촉매의 활성은 p-toluenesulphonic acid 또는 molecular sieve 3A 등의 첨가에 의해 보다 향상될 수 있었다. 따라서 도출된 이온성 액체 촉매의 활성을 보다 높일 수 있는 운전 조건에 대한 후속연구가 필요한 것으로 판단된다.

(3) 이온성 액체 촉매는 유리지방산 함량이 비교적 낮은 폐식용유 등에서는 에스테르화 반응 효율이 매우 높았다. 동 반응에서 산가의 측정은 반응 초기 유리지방산의 실질 전환율을 나타내는데 좋은 척도가 될 수 없음을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Korbitz, W., "New Trends in Developing Biodiesel World-wide," Conference on Power crops for the Americas, May, Miami(2002).
2. Graboski, M. S. and McCormick, R. L., "Combustion of Fat and Vegetable Oil derived Fuels in Diesel Engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**(2), 125-164(1998).
3. Tomasevic, M. A. and Siler-Marinkovic, S. S., "Methanolysis of Used Frying Oil," *Fuel Processing Technology*, **81**(1), 1-6(2003).
4. Tashouh, G. M., Al-Widyan, M. I. and Al-Jarrah, M. M., "Experimental Study on Evaluation and Optimization of Conversion of Waste Animal fat into Biodiesel," *Energy Convers. Mgmt.*, **45**(17), 2697-2711(2004).
5. Haas, M., Michalski, P. J., Runyon, S., Nunez, A. and Scott, K. M., "Production of FAME from Acid oil, a by-product of Vegetable Oil Refining" *JAOCs*, **80**(1), 97-102(2003).
6. Lee, J. S., Kim, D. K. and Kim, S. H., "Esterification of Free Fatty Acids in Waste Frying Oils by Solid Acid Catalysts," 2nd World Biomass Conference, May, Rome(2004).
7. Canacki, M. and Gerpen, J. V., "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids," *Trans. ASAE*, **44**(6), 1429-1436(2001).
8. Kang, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Kim, D. K., Lee, J. S. and Lee, K. Y., "Development of Heterogeneous Catalyst System for Esterification of Free Fatty Acid Contained in Used Vegetable oil," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 201-204(2004).
9. Kim, Y. J., Kim, D. K., Rhee, Y. W., Park, S. C. and Lee, J. S., "A Kinetic Study on the Esterification of Oleic Acid with Methanol in the Presence of Amberlyst-15," *HWAHAK KONGHAK*, **43**(5), 621-626(2005).