

# 식물성유지의 에스테르화반응에서 초음파에너지 효과 분석

이승범 · 이재동<sup>†</sup>

경원대학교 생명공학부 환경생명공학전공  
(2009년 6월 19일 접수, 2009년 7월 6일 채택)

## The Effect of Ultrasonic Energy on Esterification of Vegetable Oil

Seung-Bum Lee and Jae-Dong Lee<sup>†</sup>

Department of Environment & Bioengineering, Kyungwon University, Gyeonggi 461-701, Korea  
(Received June 19, 2009; accepted July 6, 2009)

본 연구에서는 식물성 오일의 에스테르화 반응에 초음파에너지를 도입하여 지방산 methyl ester를 제조하였다. 초음파 에너지가 에스테르화 반응에 도입될 경우 반응온도의 가열효과뿐만 아니라 교반효과를 동시에 가져올 수 있어 반응 시간 단축 및 지방산 methyl ester 수율의 증가를 가져올 수 있다. 그러나 초음파에너지가 에스테르화 반응에 도입될 때 연속적인 초음파에너지의 조사로 인한 반응온도의 지속적인 상승이 문제점으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 cooling system을 이용하여 반응온도의 상승을 억제하여 실험을 수행한 결과 기존공정보다 빠른 30 min 만에 93%의 지방산 methyl ester 수율을 확인하였다.

In this study, the fatty acid methyl ester was prepared from the vegetable oil by inducing ultrasound energy. The ultrasound energy was applied to the esterification reaction for heating and stirring effects. Ultrasonic induction results in the shortened reaction time and brings the increase of the methyl ester yield. However, the continuous introduction of ultrasound during the esterification reaction results in temperature increase, then the over-heating of reaction temperature was ineffective. Therefore, the system temperature was controlled at constant temperature state with the cooling circulation. The ultrasound induction reaction had the fatty acid methyl ester yield of 93% at the reaction time was 30 minutes, faster than the traditional esterification process.

**Keywords:** ultrasound energy, esterification, vegetable oil, methyl ester yield

### 1. 서 론

전 세계적으로 소비되는 에너지의 대부분은 석유, 석탄, 천연가스 와 같은 화석연료에 의해 공급되고 있으나 원유가격의 급등과 화석연료 연소에 따른 지구온난화와 같은 환경오염이 심각하여 이를 대체할 수 있는 청정 대체 연료의 확보가 시급하다. 따라서 최근 경유대체용 바이오디젤에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 바이오디젤이란 콩, 옥수수, 유채, 쌀겨 등에서 추출한 식물성 기름과 폐식용유 등 재생 가능한 자원을 촉매 존재 하에 알코올과 반응시켜 생성하는 에스테르화한 것을 말하며, 경유와 물성이 유사하여 경유를 대체하거나 혼합하여 압축 착화 디젤엔진에 사용할 수 있다[1-3]. 또한 국내자급이 가능하고 재생 가능한 식물자원에서 생산되므로 에너지 자원고갈 문제가 없으며, 공정의 전 주기에서 불 때 연료 사용에 의해 배출된 이산화탄소는 바이오매스의 생산과정(식물의 광합성)에서 흡수되므로 이산화탄소의 순배출량이 대단히 적은 장점을 가지고 있다. 바이오디젤의 배기가스 저감효과는 배기가스 중 SOx 및 입자상 물질의 배출을 줄일 수 있어 다른 석유계 연료에 비해 청정성을 입증받고 있다. 또한 식용으로 사용되는 식물성 오일이기 때문에 바이오디젤 성분에

는 석유계 경유에 포함되어 있는 발암성 방향족 화합물이 거의 포함되어 있지 않아 인체에 무해하며, 자연에서 28일 경과 시 77% 이상 분해되는 특징을 갖고 있다. 그러나 식물유의 경우 보통 자유지방산 (free fatty acid), 인지질, sterol, 물과 기타 불순물을 포함하고 있으며 점도가 높기 때문에 이를 직접적으로 원료로 사용할 수 없어 전이에스테르화, 열분해, emulsion화와 같은 화학적 변형을 거쳐야 한다[4-7].

본 연구에서는 식물성 유지의 에스테르화 반응에 초음파 에너지를 도입하여 반응시간을 단축시키고 효율을 높이기 위한 최적조건을 찾아보고자 한다. 초음파 에너지란 진동의 형태로 에너지를 전달하는 것으로 짧은 파장과 느린 전달속도, 높은 에너지 투과율 등의 성질을 가지고 있다. 초음파의 공동현상(cavitation effect)은 초음파의 에너지가 용액 중에 전파될 때 초음파의 압력에 의해 미세기포가 생성되고 소멸되는 현상으로 매우 큰 에너지를 방출한다. 이 에너지를 바이오디젤 제조반응인 에스테르화 반응에 이용하여 짧은 시간에 높은 수율을 얻을 수 있을 것으로 기대한다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 전이에스테르화 반응

전이에스테르화는 식물유로부터 환경적으로 안전한 연료를 생산하

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: eastlee@kyungwon.ac.kr)

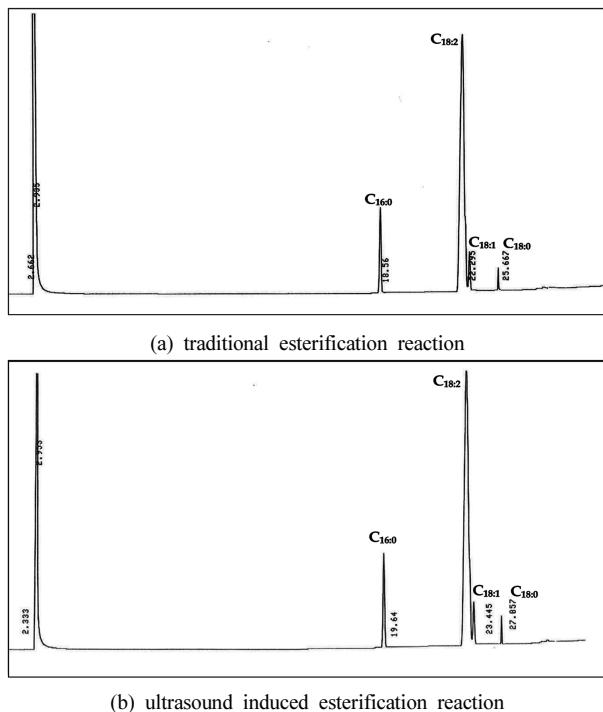
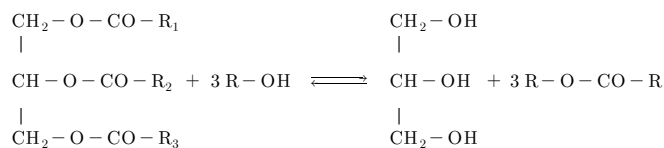


Figure 1. GC chromatogram of fatty acid methyl ester.

는데 있어 필수적인 과정으로 식물유, 메탄올, 염기촉매를 60℃의 온도에서 1 h 동안 교반하여 에스테르화 반응을 수행하였으며, 반응식은 다음과 같다.



식물성 유지로는 대두유를 사용하였고, 대두유와 메탄올의 반응물비는 1 : 6 몰비로 설정하여 반응온도 40~80℃ 범위에서 1 h 동안 반응을 수행하였다. 알칼리 촉매로는 수산화나트륨(NaOH)을 식물성 유지의 1 wt%로 메탄올에 용해하여 사용하였으며, 교반속도는 200~500 rpm 범위로 설정하였다. 에스테르화 반응 후 글리세롤 층은 분액 깔대기를 이용하여 분리하였고, 초순수를 이용하여 바이오디젤에 혼합되어 있는 알칼리 촉매를 세척하여 제거하였다.

2.2. 초음파에너지를 이용한 에스테르화 반응

초음파 에너지를 이용한 에스테르화 반응의 최적조건을 찾기 위해 초음파의 세기 및 조사시간을 변수로 하여 실험을 수행하였다. 초음파의 세기는 300~540 W 범위로 10~30 min 조사하였다. 실험에 사용된 초음파 발생기는 Sonics & Material Inc.사의 ultrasonic generator (VCX-600, USA)와 probe type (diameter :0.5 in, threaded end, amplitude : 124 nm)의 horn을 사용하였다. 또한 Vision Scientific 사의 저온 항온수조를 이용하여 cooling system을 설치하여 반응온도를 일정하게 유지하였다.

2.3. 지방산 methyl ester의 분석

에스테르화 반응 후 지방산 methyl ester는 기체크로마토그래피(gas

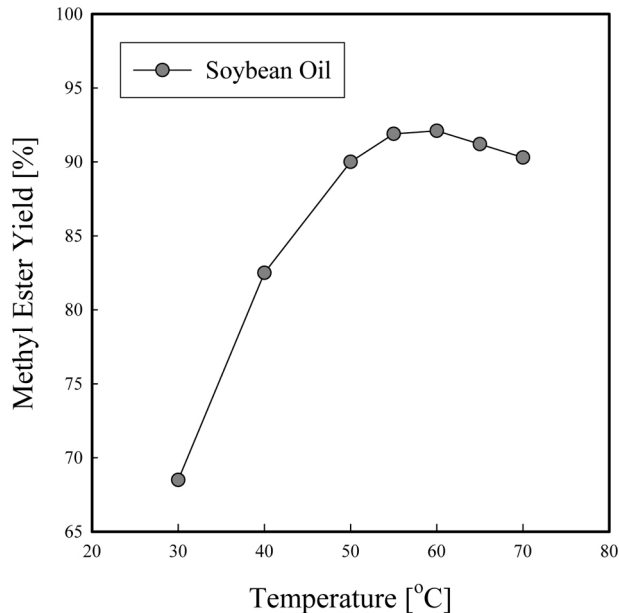


Figure 2. Variation of methyl ester yield with temperature.

chromatography, GC-FID)를 이용하여 분석하였다. 분석에 사용된 GC는 Shimadzu사의 GC-14B를 사용하였으며, 오븐온도는 150℃에서 280℃까지 10℃/min으로 승온시키면서 분석하였다. 시료주입부와 검출기의 온도는 280℃로 일정하게 유지시켜 주었으며, 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.2 mm인 HP-1 컬럼을 사용하였다. 이동상으로는 고순도 헬륨을 이용하였으며, cap head pressure는 15 psi, split ratio는 50 : 1로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지방산 methyl ester의 분석

대두유의 에스테르화 반응 후 methyl ester의 생성을 확인하기 위해 GC-FID 분석을 수행하였다. Figure 1은 기존의 방식과 초음파를 조사한 에스테르화 반응에서 제조된 methyl ester의 크로마토그램을 나타내었다. 대두유의 경우 palmitic acid (C16:0)가 6~10%, stearic acid (C18:0)가 2~5%, oleic acid (C18:1)가 20~30%, linoleic acid (C18:2)가 50~60%, linolenic acid (C18:3)가 5~11% 포함되어 있다. 따라서 본 연구에서는 이들 지방산의 에스테르화 반응의 생성물들을 확인하였다. 머무름시간(retention time)이 18~19 min에서 palmitic acid methyl ester의 피크를, 22~23 min 사이에서 oleic acid와 linoleic acid methyl ester 피크를 확인하여 두 공정에서 모두 에스테르화 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

3.2. 에스테르화 반응에서 온도 및 교반속도의 영향

초음파에너지를 도입한 식물성 유지의 에스테르화 반응의 반응특성을 해석하기 위해 반응온도와 교반속도를 변수로 기존 공정의 반응특성을 확인하였다. Figure 2는 식물성 유지의 에스테르화 반응에서 반응온도 의존성을 나타낸 그림이다. 반응온도를 40~80℃로 조절하면서 식물성 유지의 에스테르화반응 생성물인 지방산 methyl ester의 수율을 측정하였다. 대두유과 메탄올의 반응물비는 1 : 6으로 실험하였으며, 교반속도는 300 rpm으로 고정시켜 1 h 동안 반응을 진행하였다. 지방산 methyl ester의 수율은 다음과 같이 계산하였다.

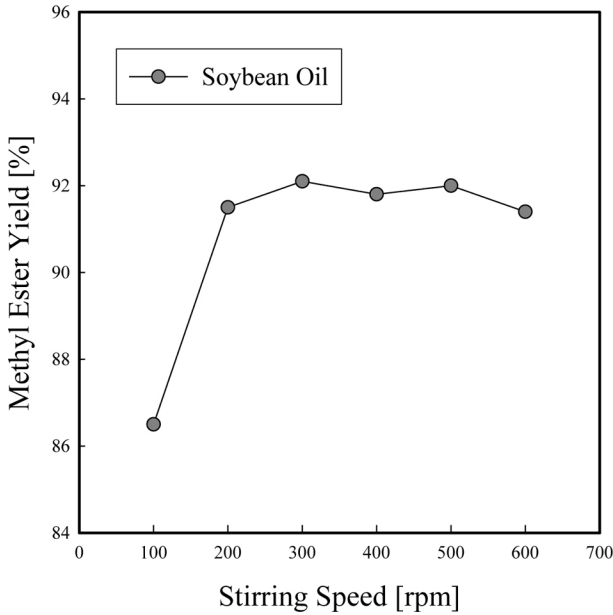


Figure 3. Variation of methyl ester yield with stirring speed.

$$\text{Methyl Ester Yield} = \frac{\text{Amount of Fatty Acid Methyl Ester [g]}}{\text{Amount of Vegetable Oil [g]}} \times 100(\%)$$

반응온도가 증가함에 따라 methyl ester 수율은 증가하였으나 60 °C 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응물인 메탄올의 끓는점이 64.7 °C이므로 반응 중 메탄올이 증발하여 반응성이 떨어지는 것으로 사료된다. 이 결과를 바탕으로 초음파에너지를 이용한 에스테르화 반응의 반응시간을 조절하였으며, 반응온도가 60 °C가 넘지 않게 조절하였다.

초음파에너지가 식물성 유지의 에스테르화반응에 도입될 경우 반응온도의 가열효과뿐만 아니라 교반효과를 동시에 가져올 수 있다. 일반적으로 에스테르화 반응의 교반속도는 300 rpm을 유지하여 실험을 수행하는데 본 연구에서는 교반속도를 200~500 rpm으로 변화시켜 실험을 수행하였다. Figure 3은 교반속도에 따른 지방산 methyl ester 수율을 나타낸 그림이다. 이때 반응온도는 60 °C로 설정하였으며, 대두유과 메탄올의 반응몰비는 1 : 6으로, 반응시간은 1 h으로 고정하였다. 교반속도에 따른 methyl ester 수율변화는 거의 없었으며, 이를 통해 초음파 세기에 따른 교반효과 분석은 고려하지 않았다.

3.3. 초음파 조사시간에 따른 반응온도의 영향

초음파에너지를 도입한 에스테르화 반응특성을 확인하기 위해 초음파에너지의 조사시간에 따른 반응온도의 변화를 실험을 통해 알아 보았다. 대두유과 메탄올을 반응몰비 1 : 6 몰비로 하였으며, 초음파의 세기는 540 W로 연속적으로 조사하였다. 초음파의 조사시간에 따른 반응온도의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 초음파의 조사시간이 증가함에 따라 반응온도는 직선적으로 증가하였으며, 15 min 만에 식물성 유지의 에스테르화 반응의 최적온도인 60 °C에 도달하였으며, 30 min 이후에는 90 °C 이상으로 가열되어 반응물인 메탄올이 증발하여 반응이 종결되는 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 초음파 세기에 따라 초음파의 조사시간을 조절하여 에스테르화 반응을 수행하였다.

Figure 5는 초음파에너지가 도입된 식물성 유지의 에스테르화 반응

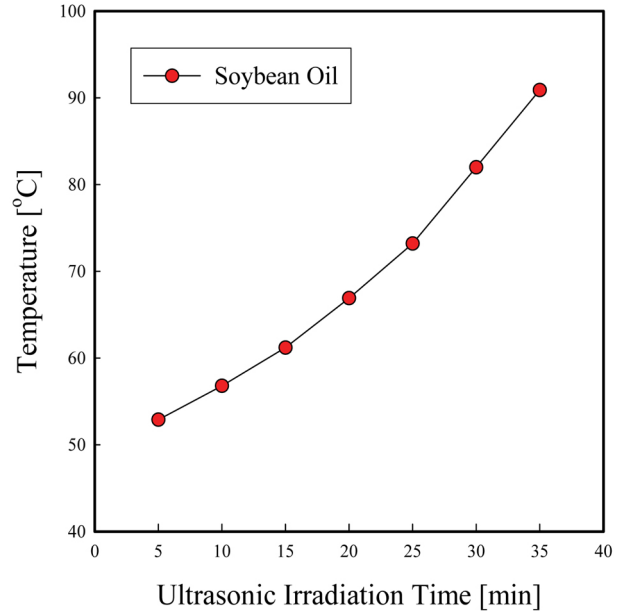


Figure 4. Variation of reaction temperature with ultrasonic irradiation time.

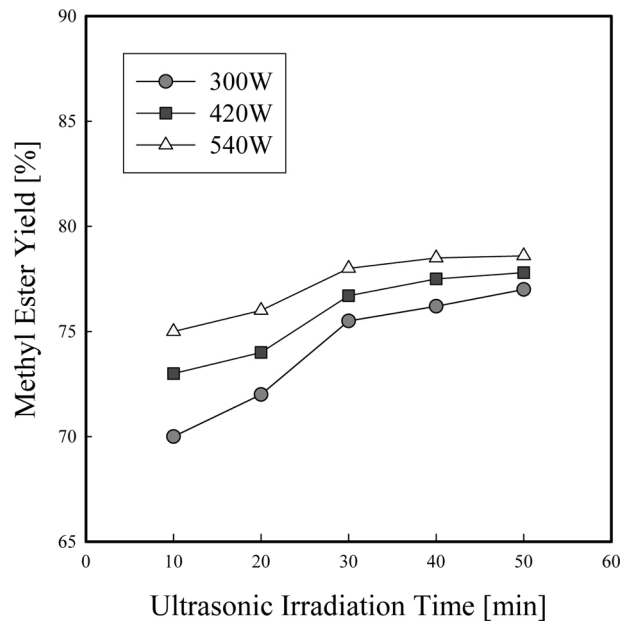


Figure 5. Variation of methyl ester yield with ultrasonic irradiation power and time.

에서 methyl ester 수율을 나타낸 그림이다. 초음파의 세기는 300~540 W로 변화시켰으며, 메탄올의 반응몰비(1 : 6 몰비) 및 알칼리 촉매의 양(1 wt%)은 일정하게 유지하였다.

초음파에너지의 세기와 조사시간이 증가함에 따라 지방산 methyl ester 수율은 증가하였으나 40 min 이후에는 수율의 변화가 관찰되지 않았다. 또한 기존의 에스테르화 반응에 비해서도 수율이 10~20% 정도 낮게 나타났다. 이는 초음파에너지가 연속적으로 조사될 경우 반응온도는 계속적으로 상승하여 반응물인 메탄올이 증발하여 반응이 빠르게 종결되기 때문으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 반응 온도의 상승을 막을 수 있는 cooling system을 설치하여 반응온도를

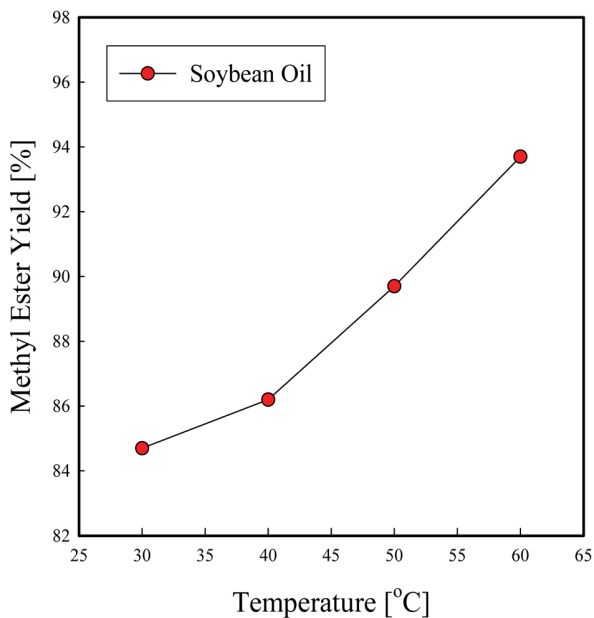


Figure 6. Variation of methyl ester yield with temperature in ultrasound induced esterification.

일정하게 유지시킨 후 에스테르화 반응을 수행하였다. 초음파의 세기는 540 W로 연속적으로 조사하였으며, 반응시간은 30 min으로 설정하였다.

Figure 6은 일정하게 유지된 반응온도에 따른 초음파 에너지가 도입된 에스테르화 반응의 지방산 methyl ester 수율을 나타낸 그림이다. 반응온도에 따른 methyl ester 수율변화실험 결과 60 °C 이상의 온도에서 반응성이 감소하므로 반응온도는 30 °C에서 60 °C의 범위로 설정하였다. 냉각장치를 이용하여 반응온도를 일정하게 유지시킨 결과 지방산 methyl ester 수율은 반응온도에 따라 증가하였으며, 60 °C에서 93%로 가장 높은 수율을 나타내었다. 식물성 유지의 에스테르화 반응의 경우 반응온도는 60 °C가 최적조건으로 초음파에너지를 도입

할 경우에도 cooling system을 이용하여 반응온도의 연속적인 상승을 억제하는 것이 높은 수율을 나타내는 관건임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 식물성 유지의 에스테르화 반응에 초음파 에너지를 도입하여 반응시간을 단축시키고 효율을 높이기 위한 최적조건을 찾아보고자 하였다. 초음파에너지를 에스테르화 반응에 도입할 경우 연속적인 초음파에너지의 조사로 인해 반응온도가 계속적으로 상승하는 문제점을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 cooling system를 이용하여 반응온도의 상승을 억제하여 실험을 수행한 결과 반응온도 60 °C에서 기존공정보다 빠른 30 min만에 93%의 지방산 methyl ester 수율을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 바이오디젤 생산공정에 초음파에너지를 도입할 경우 짧은 시간에 높은 수율을 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

#### 감사의 글

이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

#### 참 고 문 헌

1. Y.-K. Lim, S.-C. Shin, E.-Soon Yim, and H.-O. Song, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 137 (2008).
2. Y. K. Hong and W. H. Hong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 424 (2007).
3. Y.-M. Yang, K.-J. Kim, and Y. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 690 (2008).
4. H. D. Hanh, *Renewable Energy*, **34**, 780 (2009).
5. A. Demirbas, *Energy Conv. Manag.*, **50**, 14 (2009).
6. K.-W. Lee, J. X. Yu, J. H. Mei, L. Yan, Y.-W. Kim, and K.-W. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 799 (2007).
7. D. Bajpai and V. K. Tyagi, *J. Oleo. Sci.*, **55**, 487 (2006).