

## 유화전이에스테르화에 의한 대두유의 biodiesel화

강영민, 김해성\*

명지대학교 세라믹화학공학부/화학공학전공 촉매및반응공학연구실  
전화 (031) 330-6387, FAX (031) 337-1920

### Abstract

Emulsified transesterification of soybean oil into biodiesel was investigated using potassium hydroxide and sodium methoxide catalysts with methyl glucoside oleic polyester as a methanol-in-oil emulsifier. The transesterification reaction conditions were optimized to obtain high yields of fatty acid methyl esters of the quality defined by biodiesel standards. The developed process resulted in 95~96% of overall yield from soybean oil by alkali-catalyzed methanolysis at 45°C of reaction temperature with 6:1 of methanol-to-oil molar ratio and 1(v/v)% methyl glucoside oleic polyester in the presence of 0.8wt% KOH and 1.2wt% NaOCH<sub>3</sub>.

### 서론

바이오디젤(biodiesel)은 주로 식물성오일로부터 생산할수있는 디젤엔진의 대체연료로서 green ester라고도 하는데 석유소비량을 줄일 수 있고 매연, 탄화수소, 황 등의 오염물질의 배출량이 적다는 환경친화적인 관점과 탄산가스 배출량을 규제하는 “기후 변화 협약”의 관점에서 대체연료로서의 중요성<sup>1)</sup>이 강조되고 있다. 식물유(vegetable oil)의 주성분인 지방산 글리세린에스테르를 단쇄기알콜의 지방산에스테르로 전환시킨 바이오디젤은 페트로디젤(petrodiesel)과 혼합하거나 단독으로 디젤엔진<sup>2)</sup>의 연료로 사용할 수 있으며, 바이오디젤 생산공정의 기술경쟁력과 경제성은 전이에스테르화 공정에 의하여 좌우되는데, 본 연구에서 제시한 유화전이에스테르화 공정은 유지와 메탄올의 상호용해도와 혼화도가 높으므로 반응속도와 수율이 높고 생산비용이 절감되는 반응조건을 설정할 수 있다. 대두유의 유화전이에스테르화에 의한 바이오디젤의 생산기술을 연구개발함에 있어서 지방산메틸에스테르(FAME, fatty acid methyl ester)의 수율에 미치는 물비, 촉매량, 유화제 첨가량 및 반응시간의 영향을 규명하고 유화전이에스테르화 공정의 반응조건을 최적화 하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

바이오디젤을 제조하기 위한 원료유지로는 트리올레인(triolein, TCI)과 대두유(지방산 조성: linoleic 56.8%, oleic 22.1%, palmitic 10.3%, linolenic 7.4%, others 3.4%, 제일제당)를 사용하였고, 무수메탄올(methanol HPLC grade, Fisher)과 알칼리촉매

(sodium methoxide, ACROS; potassium hydroxide, Aldrich)로 전이에스테르화 한 후에 무수초산(glacial acetic acid, Sigma)으로 중화하였으며, 유화제로는 메틸글루코시드올레산폴리에스테르(methyl glucoside oleic polyester)를 사용하였다. 표준시약으로는 GC급의 Sigma제 올레산 메틸에스테르(oleic acid methyl ester), 리놀레산 메틸에스테르(linoleic acid methyl ester), 리놀렌산메틸에스테르(linolenic acid methyl ester), 팔미트산메틸에스테르(palmitic acid methyl ester)를 사용하였고, 분석용과 추출용매는 모두 HPLC급 시약을 사용하였다.

### 실험방법

항온시킨 교반반응기에서 유지와 메탄올을 알칼리 촉매로 전이에스테르화시키고 일정시간 경과 후에 무수초산으로 반응을 정지시킨 다음에 시료로부터 진공증류하여 미반응 메탄올을 제거한 후에 클로로포름과 노르말헥산의 혼합용매(혼합비, 1:2)로 용매추출하고 원심분리하면 글리세린이 분리된다. 용매추출한 상등액의 일정량을 취하여 클로로포름과 헥산을 진공증류하고 0°C에서 무수메탄올로 지방산메틸에스테르를 선택적으로 추출하여 적당한 농도로 희석한다. 시료 중 지방산 메틸에스테르는 옥타데실실리카 칼럼(ODS II, 4.6mm×250mm, Waters)을 고정상으로 하고 아세톤과 아세토니트릴 및 초순수(체적비, 48:48:4, 유량 1ml/min)를 이동상으로 하여 UV검출기(Waters 486, 205nm)로 정량하였다.

### 결과 및 고찰

#### 유지에 대한 메탄올 몰비

Fig. 1은 트리올레인과 대두유의 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응에서 메탄올의 몰비가 전화율에 미치는 영향을 도시한 것으로, 반응온도 45°C에서 몰비 1:6 이하에서는 몰비가 증가함에 따라서 전화율도 급격히 증가하여 95%이상의 전화율에 도달하였으나 1:6이상에서는 몰비의 영향이 감소되는 경향을 나타내었다. 전화율에 미치는 몰비의 영향이 반응온도 및 유지의 불포화도에 의존하는 것은 알칼리 촉매로 작용하는 메톡시드 이온의 활성도가 유지와 메탄올의 상호용해도와 반응온도 및 유지의 불포화도에 의존하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 알칼리 촉매의 첨가량

현재 상용화 공정은 모두 전이에스테르화 반응촉매로 가장 효과적인 알칼리 촉매<sup>3)</sup>에 근거하고 있다. Fig. 2는 45°C에서, 유지에 대한 메탄올의 몰비가 1:6일 때 대두유에 대한 수산화칼륨 촉매의 첨가량과 트리올레인에 대한 소디움메톡시드 촉매의 첨가량의 영향을 비교분석한 것으로 대두유의 경우에는 수산화칼륨의 첨가량이 증가함에 따라서 지방산메틸에스테르의 수율이 다소 증가하는 경향을 나타내지만 30min후 0.8wt%에서 최대수율 90.7%에 도달한 이후에는 오히려 수율이 감소하였으므로 최적 첨가량은 대두

유 중량기준으로 0.8wt%임을 알 수 있었다. 소디움메톡시드 촉매를 사용한 트리올레인의 경우에는 0.6wt%이하와 1.2wt%이상의 범위에서는 둔감하고 0.6wt%부터 급격히 증가하여 1.5wt%에서 95%의 수율에 도달하였다. 따라서, 반응온도 45℃, 몰비 1:6에서 수산화칼륨의 최적 첨가량은 0.8wt%, 소디움메톡시드의 최적 첨가량은 1.2wt%라고 판단된다.

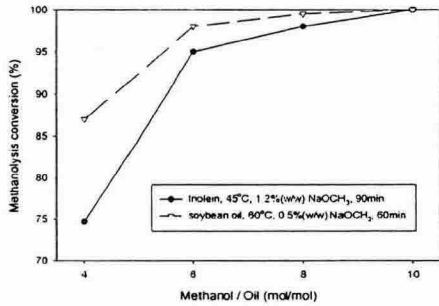


Fig. 1. Effect of mole ratio of methanol to oil on methanolysis conversion.

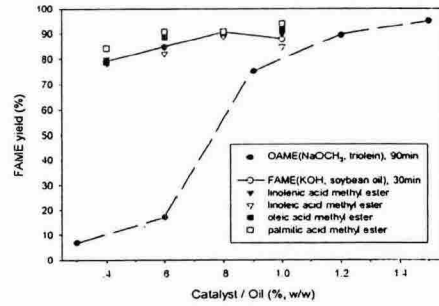


Fig. 2. Effect of catalyst content on FAME yield.

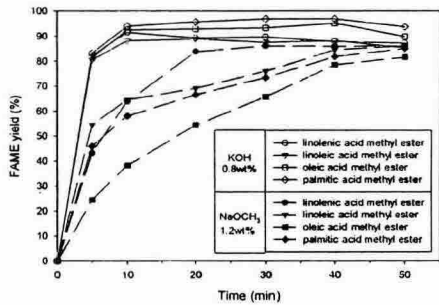


Fig. 3. Effect of reaction time on FAME yield of soybean oil methanolysis.

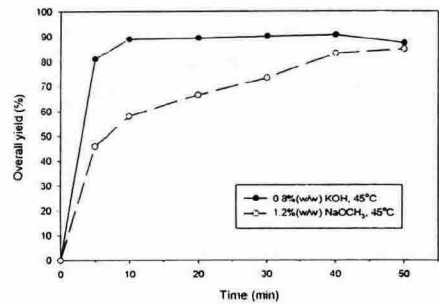


Fig. 4. Effect of reaction time on overall yield of soybean oil methanolysis.

### 전이에스테르화 수율과 반응시간

전이에스테르화 반응에 있어서 에너지 비용과 운전비용이 절감되는 반응조건을 제시하기 위해서 반응온도를 45℃로 설정하고 메탄올 몰비 1:6, 0.8wt% 수산화칼륨과 1.2wt% 소디움메톡시드로 대두유를 전이에스테르화 하면서 반응시간이 지방산메틸에스테르의 수율이 미치는 영향을 Fig. 3~4에 도시하고 분석한 결과 상대적으로 불포화도가 낮은 유지는 가역반응성이 낮으므로 팔미트산메틸에스테르와 올레산메틸에스테르의 수율은 높고, 불포화도가 높아서 가역반응성이 큰 리놀렌산메틸에스테르와 리놀렌산메틸에스테르는 수율은 상대적으로 낮으며 반응시간이 길면 감소하는 경향을 보였다. 수산화칼륨 촉매반응계는 45℃에서 반응시간 30분 후에 총괄수율 90.7%에 도달하였고 소디움메톡시드 촉매반응계에서는 45℃에서 반응시간 50분 후에 85%의 총괄수율을 얻을 수 있었다.

## 유화효과

반응온도 45°C, 메탄올 몰비 1:6에서 1.2wt% 소디움메톡시드로 대두유를 50분간 전이에스테르화 할 때에 유화제 첨가량이 대두유의 지방산메틸에스테르 수율에 미치는 영향을 도시한 Fig. 5에서 유화제를 첨가함에 따라서 올레산메틸에스테르의 수율은 81.6%에서 94.8%로 리놀레산과 리놀렌산 메틸에스테르의 수율은 86%에서 95% 수준으로 증가하였으며 유화제의 최적첨가량은 유지의 체적 백분율로 1%임을 알 수 있었다. Fig. 6은 1% 유화제를 첨가한 대두유를 45°C에서 메탄올 몰비 1:6으로 반응할 때에 전이에스테르화 수율을 도시한 것으로 유화제를 첨가함으로써 반응속도와 총괄 수율이 증가함을 알 수 있고 반응온도가 45°C임에 불구하고 수산화칼륨 촉매반응계는 반응시간 20~30분에서 95.7%, 소디움메톡시드 촉매반응계는 반응시간 50분 후에 95.0%의 수율에 도달함을 알 수 있는데, 원심분리법을 시행하면 순도 98.5% 수준의 바이오디젤의 생산이 가능하다고 판단된다.

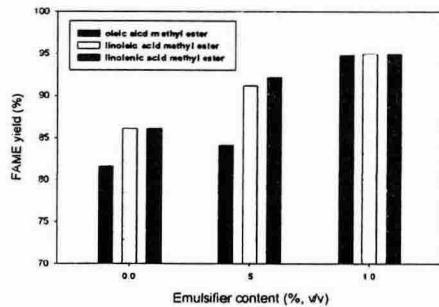


Fig. 5. Effect of emulsifier content on FAME yield of soybean oil methanolysis.

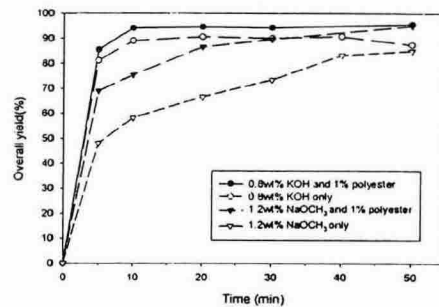


Fig. 6. Effect of emulsifier on overall yield of soybean oil methanolysis.

## 요약

대두유의 유화전이에스테르화에 의한 바이오디젤의 생산기술을 연구개발함에 있어서 지방산메틸에스테르의 수율에 미치는 메탄올 몰비, 알칼리 촉매량, 유화제 첨가량 및 반응시간의 영향을 규명하고 유화전이에스테르화 공정의 반응조건을 최적화한 결과, 반응온도 45°C, 대두유에 대한 메탄올 몰비 1:6, 대두유에 대한 유화제의 첨가량 1(v/v)%에서 0.8wt% 수산화칼륨과 1.2wt% 소디움메톡시드로 대두유를 각각 30분과 50분간 전이에스테르화 하여 95~96%수준의 총괄수율을 얻었다.

## 참고문헌

- Bender, M., "Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel"(1999), *Bioresource Technology*, 70, 81-87.
- Graboski, M.S. and Mc Cornick, R.L., "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Prog"(1998), *Energy Combust. Sci.*, 24, 125-164.
- Encinar, J.M. et al., "Preparation and properties of biodiesel from cynara L.oil"(1999), *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2927-2931.