

실리카겔에 고정화된 산성 이온성 액체 촉매를 이용한 올레산의 에스터화 반응연구

최재형 · 박용범 · 이석희 · 천재기 · 우희철[†]

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2010년 5월 26일 접수, 2010년 6월 16일 채택)

The Esterification of Oleic Acid Using Acidic Ionic Liquid Catalysts Immobilized on Silica Gel

Jae-Hyung Choi, Yong-Beom Park, Suk-Hee Lee, Jae-Kee Cheon and Hee-Chul Woo[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 26 May 2010; accepted 16 June 2010)

요 약

유리지방산 함량이 높은 원료의 효율적인 바이오디젤 생산을 위해 다양한 고체산 촉매를 사용하여 회분식 반응기에서 유리지방산의 에스터화 반응에 대한 연구를 수행하였다. 고체산 촉매는 상용 촉매인 황산기를 지닌 이온교환수지(Amberlyst-15, Dowex 50Wx8)와 실리카겔에 술폰기 및 염화술폰기 지닌 산성 이온성 액체가 고정화된 촉매($\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCB][HSO}_4\text{]}$), 단순히 실리카겔에 술폰기 및 염화술폰기의 산성적 기능기를 도입한 촉매들을 사용하여 반응특성을 비교하였다. 또한 에스터화 반응 실험변수로써 반응시간, 온도, 반응물간의 몰 비율(메탄올:올레산), 촉매량에 대한 영향을 조사하였다. 사용된 고체산 촉매들 중 실리카겔에 고정화된 알릴이미다졸리움을 포함한 산성 이온성 액체 촉매가 가장 우수한 반응성을 나타내었다. 특히 실리카겔에 3-allyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium hydrogen sulfate가 고정화된 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매가 같은 반응조건에서 기존의 알려진 Amberlyst-15보다 더 나은 성능을 보였으며, 353 K 반응온도와 5 wt%의 촉매량, 메탄올/올레산의 몰 비율 20의 조건에서 2시간 동안 약 96%의 높은 전환율을 나타내었다. $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 의 높은 촉매 활성은 실리카에 고정화된 강한 브뢴스테드산의 작용기에 기인한 것으로 생각된다. 바이오디젤로부터 촉매의 분리 및 회수는 간단한 경사법 혹은 여과법에 의해 쉽게 분리할 수 있고, 이를 회수하여 재사용이 가능하다.

Abstract – Esterification of free fatty acid with methanol to biodiesel was investigated in a batch reactor using various solid acid catalysts, such as polymer cation-exchanged resins with sulfuric acid functional group(Amberlyst-15, Dowex 50Wx8), acidic ionic liquids (ILs)-modified silica gels respectively with $\text{-SO}_3\text{H}$ and $\text{-SO}_2\text{Cl}$ functional group ($\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCB][HSO}_4\text{]}$) and grafted silica gels respectively with $\text{-SO}_3\text{H}$ and $\text{-SO}_2\text{Cl}$ functional group ($\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$, $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$). The effects of reaction time, temperature, reactant concentration(molar ratio of methanol to oleic acid), and catalyst amount were studied. Allylimidazolium-based ILs on modified silica gels were superior to other tested solid acid catalysts. Especially, the performance of $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ (immobilized by grafting of 3-allyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium hydrogen sulfate on silica gel) was better than that of a widely known Amberlyst-15 catalyst at the same reaction conditions. A high conversion yield of 96% was achieved in the esterification reaction of the simulated cooking oil at 353 K for 2 h. The high catalytic activity of $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ was attributed to the presence of strong Brønsted acid sites from the immobilized functional groups. The catalyst was recovered and the biodiesel product was separated by simple processes such as decantation and filtration.

Key words: Biodiesel, Esterification, Acidic Ionic Liquid, Silica Gel, Immobilization

1. 서 론

최근 들어 고유가 시대와 더불어 화석연료의 고갈로 인하여 대체 에너지원 개발에 대해 관심이 높아지고 있는 추세이다. 또한, 이산화

탄소 배출 규제를 강화하는 교토협약으로 인해 수송용 연료를 대체할 수 있는 에너지에 대해 많은 관심이 고조되고 있다[1]. 이를 위한 대체에너지로써, 바이오디젤은 생분해성이 있고, 독성이 없으며 함유량이 적은 환경친화적인 연료이다. 또한 일반적인 경유에 비하여 이산화탄소의 배출량이 적으며, 온실가스 저감효과가 탁월하다는 장점이 있다[2]. 이러한 바이오디젤을 생산하기 위한 방법으로는 열분해, 마이크로에멀전법, 에스터 교환 반응 등이 있으며, 주로 상업

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: woohc@pknu.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

적인 방법으로 알칼리 촉매를 사용한 에스터 교환 반응공정이 적용되고 있다[3]. 바이오디젤은 트리글리세라이드(triglyceride)로 구성된 유지를 알코올(메탄올, 에탄올 등)과 촉매와 함께 에스터 교환 반응시켜 얻어진 긴사슬 지방산의 모노알킬에스터이다. 바이오디젤의 원료에는 식물성 및 동물성 유지와 폐식용유 등을 이용할 수 있으며, 원료에 함유하고 있는 유리지방산(free fatty acid; FFA)의 양에 따라 바이오디젤의 수율과 글리세롤의 순도에 큰 영향을 준다. 바이오디젤의 높은 수율을 얻기 위해서는 원료가 지니고 있는 유리지방산의 함량이 0.5~2 wt% 이하가 되어야 한다고 보고되고 있다[4,5].

이를 위해 산 촉매를 사용한 유리지방산의 에스터화 반응을 통하여 지방산 메틸에스터로 전환시키는 전처리공정을 필요로 한다[6]. 유리지방산의 에스터화 반응에 사용되는 산 촉매는 황산과 염산, 질산 등과 같은 액상 균일계 촉매와 강산성 이온교환수지의 불균일계 촉매 등이 있다. 이들 산 촉매들이 지닌 전자수용체인 루이스산(Lewis acid)과 양성자공여체인 브뢴스테드산(Brønsted acid) 등 두 가지 산 성질이 모두 반응에 기여하는 것으로 알려져 있으며 Fig. 1에 그 반응기구를 나타냈다[7]. 그러나 황산과 염산 같은 액상 촉매는 많은 반응 시간을 요구하며 황산에 따른 폐수 처리, 장치의 부식과 같은 문제점들이 존재한다. 이에 반하여, 불균일계인 고체산 촉매는 일반 무기산에 비해 가격이 비싼 편이지만 반응물과 분리하기 쉬워 재사용에도 용이하며 폐수도 발생하지 않는 장점을 지니고 있어 환경친화적 촉매로써 그 필요성이 대두되고 있다[8].

최근 국내외에서 새로운 청정용매로 각광받고 있는 이온성 액체(ionic liquid; IL)는 휘발성 유기용매를 대체하거나 폐산과 같은 폐기물의 생성을 감축하기 위한 녹색 용매체(green media)의 대표적인 예로서 연구가 활발히 진행되고 있다[9]. 이온성 액체는 일반적으로 거대 양이온과 보다 작은 음이온의 구조를 가지며, 이온만으로 구성된 액체를 말한다. 다양한 양이온과 음이온의 조합으로 10^{18} 가지 이상의 합성이 가능하며, 이러한 결합을 통해 녹는점, 점도, 밀도, 용해도 등 물리화학적 특성이 변화하여 원하는 특성을 갖는 이온성 액체를 제조할 수 있다[10]. 또한 이온성 액체 촉매는 반응성, 선택성, 재사용성 등에서 우수한 것으로 밝혀지고 있다[11]. 기존의 무기산과 같은 균일 촉매계에서는 여전히 분리와 재사용이 어려운 문제로 남아 있어, 이를 해결하고자 이온성 액체를 실리카나 MCM-41 등의 담체에 고정화시킨 촉매를 제조한 예가 많이 보고되고 있다[12,13]. 이런 관점에서 본 연구는 유리지방산인 올레산을 함유한 모사식용유의 에스터화 반응에 높은 반응활성을 지니면서 분리 및 재사용이 가능한

불균일계 이온성 액체 촉매를 제조하고자 하였으며, 이들 촉매의 반응성을 이미 알려진 상업용 이온교환수지 촉매와 비교하였다. 촉매 제조는 실리카 표면에 알릴이미다졸리움을 포함한 산성 이온성 액체를 고정화하는 방법으로 이루어졌다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구는 바이오디젤의 원료로써 대두유에 올레산을 혼합한 산가가 약 38.6 mgKOH/g인 모사식용유와 SK케미칼사의 순도 99.9% 메탄올을 사용하였다. 산가 분석을 위해 사용된 시약으로는 SK케미칼사의 순도 99.9% 에탄올과 Junsei Chemical사의 순도 85% 수산화칼륨, EP급 페놀프탈레인 지시약을 사용하였다. 실리카겔에 고정화된 산촉매 제조를 위해 사용된 시약은 Merck사의 실리카겔 60(0.063~0.200 mm)과 Aldrich사의 순도 95% 3-mercaptopropyltrimethoxy silane(3-MPS), 99% 1,4-부탄술포(1,4-butane sultone), Alfa사의 순도 99% 1-알릴이미다졸(1-allylimidazole), 삼전화학의 순도 99% 염화티오닐(thionyl chloride), 99.7% 아세트론, 99.5% 디에틸에테르, Junsei Chemical사의 순도 98% 진한황산, 99.5% 톨루엔, 98% 아조비스이소부틸니트릴(AIBN)을 사용하였다. 비교촉매는 상업적으로 응용되는 황산기를 지닌 이온교환수지 촉매로써 Aldrich사의 Amberlyst-15(hydrogen form), Bio-Rad사의 Dowex 50Wx8(hydrogen form)을 사용하였다.

2-2. 실리카겔 고정화 반응

150 mL의 정제된 톨루엔 용액에 20 g의 실리카겔과 4.2 mL의 3-MPS를 넣고 20시간 동안 환류 반응시켰다. 반응이 끝나면 속실텐(soxhlet) 추출장치에서 톨루엔으로 침전물을 12시간 동안 세척한 뒤 383 K에서 건조시키면 실리카겔의 표면에 티올(thiol)이 결합된 SiO_2 -MPS가 얻어진다.

2-3. 산성 이온성 액체 제조

250 mL 용량의 넓적바닥 플라스크에 1-알릴이미다졸과 1,4-부탄술포를 1:1의 몰 비율로 273 K에서 천천히 넣고 고체가 될 때까지 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 생성된 침전물을 디에틸에테르로 세척하고 여과하여 상온에서 진공상태로 건조하였다. 이렇게 제조한 알릴이미다졸리움(allylimidazolium)과 진한 황산을

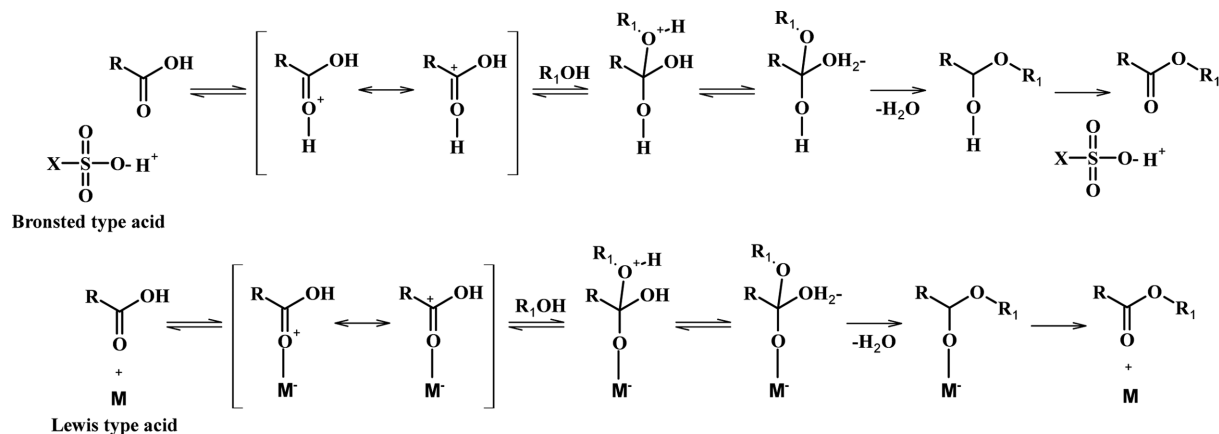
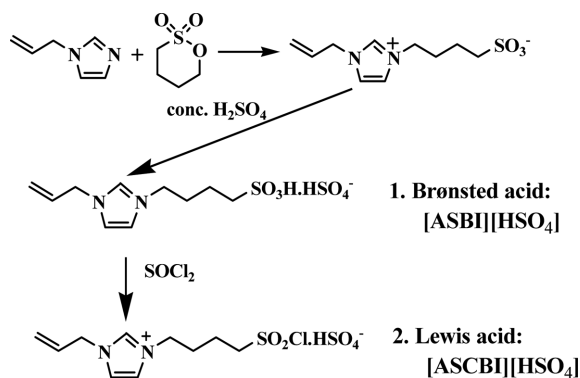


Fig. 1. Mechanism for esterification using two type acid catalysts[7].



Scheme 1. Preparation of acidic ionic liquids containing allylimidazolium.

1:1 물 비율로 넣고 2-3일 동안 액체상이 될 때까지 313 K에서 교반하였다. 생성된 액체상의 이온성 액체를 디에틸에테르로 세척한 후 여과하여 323 K에서 2시간 동안 진공상태에서 건조함으로써 브뢴스테스산 이온성 액체를 제조하였으며, 이를 [ASBI][HSO₄]라 명명하였다. 루이스산 이온성 액체 제조는 브뢴스테스산 이온성 액체인 [ASBI][HSO₄]에 염화티오닐을 1:1 물 비율로 천천히 넣은 후 8시간 동안 환류 반응시켰다. 미반응물은 증류하여 제거한 다음 생성물을 디에틸에테르로 세척하고 323 K에서 2시간 동안 진공상태로 건조하였고, 이를 [ASCBI][HSO₄]라 명명하였다. 이상의 화학적 공정을 Scheme 1에 나타내었다.

2-3. 실리카겔에 고정화된 산촉매 제조

불균일계 산성 이온성 액체 촉매 제조는 담체인 SiO₂-MPS 표면의 티올 작용기와 산성 이온성 액체의 알릴기와 반응시켜 고정화하였다. 고정화 반응은 150 mL의 정제된 아세토니트릴 용매에 20 g의 SiO₂-MPS를 충분히 분산시킨 후 0.02 mol의 산성 이온성 액체와 0.001 mol의 AIBN을 넣고 30시간 동안 환류 반응시켰다. 반응 완료 후 침전물은 여과하여 아세토니트릴, 아세톤, 디에틸에테르 용매 순서대로 세척하고 323 K에서 6시간 동안 진공상태에서 건조하였다 [14]. 이를 각각 SiO₂-[ASBI][HSO₄]와 SiO₂-[ASCBI][HSO₄]라 명명하였다.

그리고, 상기의 산성 이온성 액체가 담지된 촉매와 달리 비교촉매로서 SiO₂-MPS의 티올 말단기에 브뢴스테드산과 루이스산을 도입한 촉매를 제조하였다. 즉, 술포기(-SO₃H)가 결합된 실리카겔 촉매

제조는 200 mL의 30 wt% 과산화수소 용액에 20 g의 SiO₂-MPS와 0.003 mol의 진한 황산을 상온에서 20시간 동안 반응하여 티올기(-SH)를 술포기로 산화시켰다. 반응이 끝난 후 실리카겔을 여과하여 과량의 증류수로 세척하고 다시 0.05 M의 황산 수용액에 6시간 동안 현탁시킨 후 증류수로 세척하여 373 K에서 12시간 동안 건조하였다[15]. 이를 SiO₂-R-SO₃H라 명명하였다. 염화술포기(-SO₂Cl)가 결합된 실리카겔 촉매 제조는 20 mL의 디클로로메탄 용매에 20 g의 SiO₂-R-SO₃H와 18 g의 염화티오닐을 넣고 16시간 동안 환류 반응시켰고, 이를 SiO₂-R-SO₂Cl라 명명하였다. 이상의 화학적 공정을 Scheme 2에 나타내었다.

2-4. 촉매 특성분석

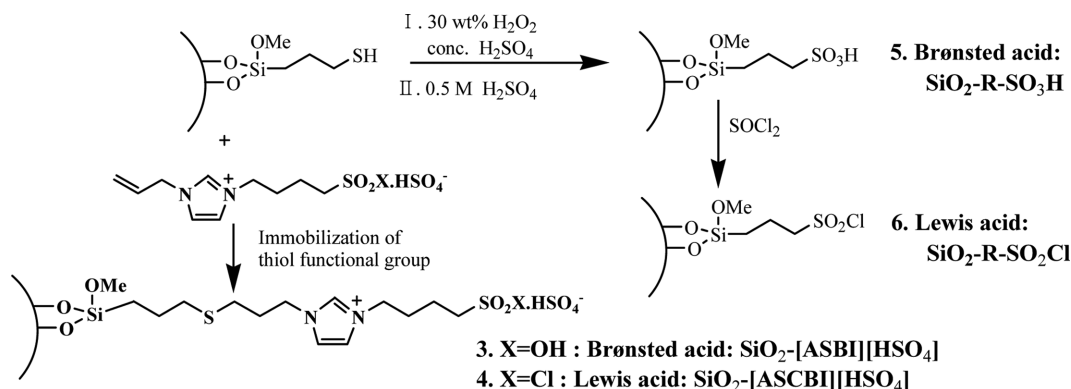
산성 이온성 액체의 합성 유무 및 분자구조는 400MHz ¹H-NMR 스펙트럼(VNMR-400, Varian) 분석기를 통해 확인하였다. 실리카겔과 3-MPS, 산성 이온성 액체와의 결합여부를 알아보기 위해 적외선 분광기(FT-IR, JASCO FT/IR-4200)로 파동수 4000-600 cm⁻¹ 범위에서 촉매와 KBr을 1:10 비율로 혼합하여 펠렛 형태로 측정하였다. 담체인 실리카겔에 고정화된 작용기의 양 및 열 안정성을 확인하기 위하여 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, Perkin-elmer, USA)를 사용하여 질소 분위기 하에서 1073 K까지 10 K/min의 승온 속도로 시료의 온도에 따른 중량 감소율을 측정하였다.

2-5. 반응실험 및 분석

바이오디젤 생산을 위한 전처리 촉매로는 실리카겔에 고정화된 산촉매와 이온교환수지(Amberlyst-15, Dowex 50Wx8)를 사용하였다. 원료의 전처리 공정을 위한 에스터화 반응 특성을 조사하기 위해 모사식용유와 메탄올, 촉매를 환류냉각기가 장착된 30 mL 용량의 튜브 반응기에 넣고 마그네틱바로 교반하며 실험하였다. 본 연구에서 사용된 반응장치는 Radleys사의 Carousel 12 Plus Reaction Station 모델이며, 반응온도 및 교반 속도의 제어가 가능하고 최대 12개의 반응을 같은 온도조건에서 동시에 반응을 할 수 있다. 반응 완료 후 회수된 유지는 잔존 메탄올을 제거 후 한국산업규격 KS H ISO 1242 (정유-산가의 측정)와 KS H ISO 356(정유-시험 시료의 전처리)에 의거하여 분석을 실시하였다. 산가 및 올레신의 전환율은 다음과 같이 계산하였다[16,17].

$$AV = V \times c \times f \times \frac{56.11}{m}$$

AV: acid value (mg KOH/g)



Scheme 2. Preparation of acid catalysts immobilized on silica gel.

V: volume of used KOH solution (mL)

c: molarity of KOH (mol/L)

m: weight of sample (g)

$$\frac{AV_i - AV_f}{AV_f} \times 100$$

AV_i : initial acid value before reaction (mg KOH/g)

AV_f : final acid value after reaction (mg KOH/g)

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

2가지의 산성 이온성 액체에 대한 합성 유무 및 분자구조는 Fig. 2에서 보는바와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하여, 모두 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 핵자기공명 분석은 DMSO-d_6 (dimethyl-d6 sulfoxide)를 사용하였다. 이들 구조분석은 Wu 등[18]의 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

[ASBI][HSO_4]: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 9.21(s, 1H), 8.17(br, 2H), 7.79(d, 1H), 7.71(d, 1H), 6.02(m, 1H), 5.30(qd, 2H), 4.81(d, 2H), 4.18(t, 2H), 2.47(t, 2H), 1.86(q, 2H), 1.51(q, 2H).

[ASCBI][HSO_4]: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 9.24(s, 1H), 7.84(d, 1H), 7.75(d, 1H), 6.04(m, 1H), 5.32(qd, 2H), 4.85(d, 2H), 4.21(t, 2H), 2.51(t, 2H), 1.89(q, 2H), 1.55(q, 2H).

또한 실리카겔과 3-MPS, 산성 이온성 액체와의 결합여부를 알아보기 위해 적외선분광법을 실시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 b 곡선의 $2,934\text{ cm}^{-1}$ 영역 부근에서 나타나는 흡수파장은 C-H 이완에 의한 흡수파장이다. 이는 실리카겔에 결합된 3-MPS의 프로필기에 대한 흡수파장이며, 이는 실리카겔과 3-MPS가 성공적으로 결합되었다는 것을 의미한다. 그러나 $2,580\text{ cm}^{-1}$ 영역 부근에 나타나는 S-H 기의 흡수파장이 정확히 관찰되지 않았는데, 이는 S-H기의 IR 흡광도가 약하기 때문에 상대적으로 S-H기의 함유량이 적은 실리카겔 표면에서는 관찰되지 않았다. c와 d 곡선의 $1,562\text{ cm}^{-1}$ 영역 부근에서 이미다졸 링(imidazole ring)의 C=C 진동 피크 확인을 통해 산성 이온성 액체가 SiO_2 -MPS 표면의 티올기와 결합하여 성공적으로 고정화가 된 것을 확인하였다.

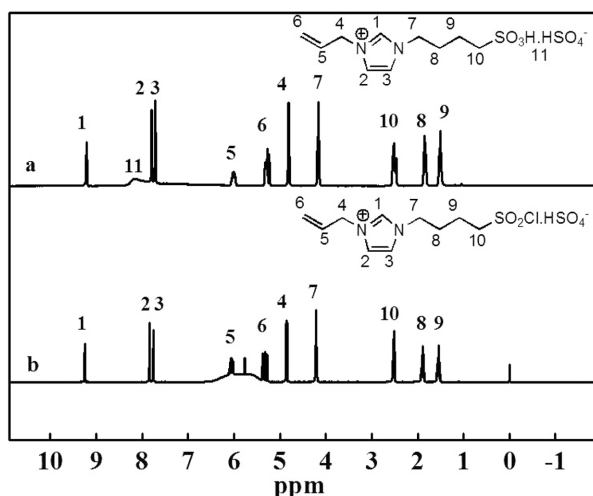


Fig. 2. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (a) [ASBI][HSO_4] and (b) [ASCBI][HSO_4].

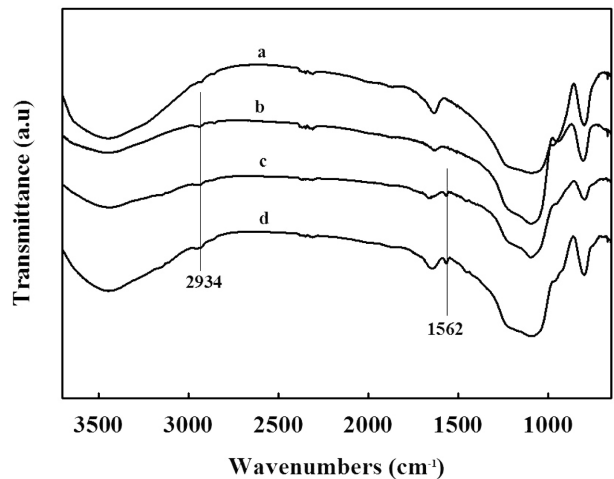


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) silica gel, (b) SiO_2 -MPS, (c) SiO_2 -[ASBI][HSO_4] and (d) SiO_2 -[ASCBI][HSO_4].

3-2. 불균일계 촉매의 반응성

올레산의 에스터화 반응에 대한 성능을 알아보기 위해 제조한 4가지 촉매 SiO_2 -R- SO_3H , SiO_2 -R- SO_2Cl , SiO_2 -[ASBI][HSO_4], SiO_2 -[ASCBI][HSO_4]와 상용 촉매인 이온교환수지 Amberlyst-15와 Dowex 50Wx8를 사용하여 촉매 성능을 비교하였다. 반응온도 353 K에서 올레산에 대한 메탄올의 몰 비율 20에서 120-240분 동안 에스터화 반응한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간이 120분에서 240분으로 증가함에 따라 올레산의 전환율이 모든 촉매에서 향상됨을 보였으며, 반응활성은 SiO_2 -[ASBI][HSO_4] $>$ SiO_2 -[ASCBI][HSO_4] $>$ Amberlyst-15 $>$ Dowex 50Wx8 $>$ SiO_2 -R- SO_3H $>$ SiO_2 -R- SO_2Cl 의 순으로 나타났다. 이러한 높은 반응활성은 단순히 담체에 술폰기 및 염화술폰기를 지닌 촉매보다 술폰기 및 염화술폰기를 지닌 이미다졸리움의 양이온과 황산수소 음이온으로 구성된 이온성 액체 촉매의 강한 산성도에 기인한 것으로 사료되어진다. 또한 루이스산보다 브뢴스테드산의 촉매가 상대적으로 반응성이 우수함을 확인하였다. 이러한 경향은 주로 루이스산이 에스터 교환 반응을, 그리고 브뢴스테드산이 에스터화 반응에 관여한다는 연구보고와 일치하는 것으로 생각된다[19,20]. 또한, 가역반응인 에스터화 반응에서 부산물로 생성되는 수분은 반응평형에서의 역반응을 촉진시킬 수 있으며, 촉매의 안정성에도 악

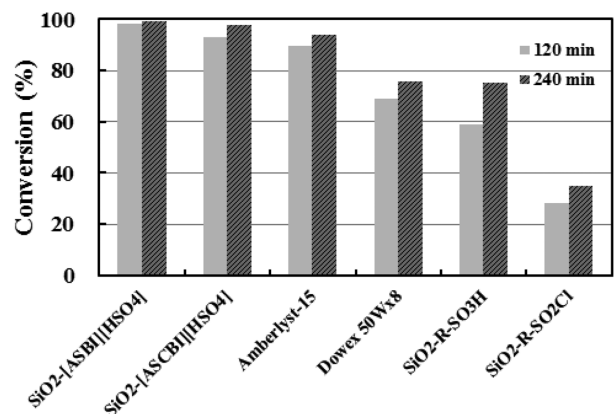


Fig. 4. Comparison of different solid acid catalysts. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%, 353 K.

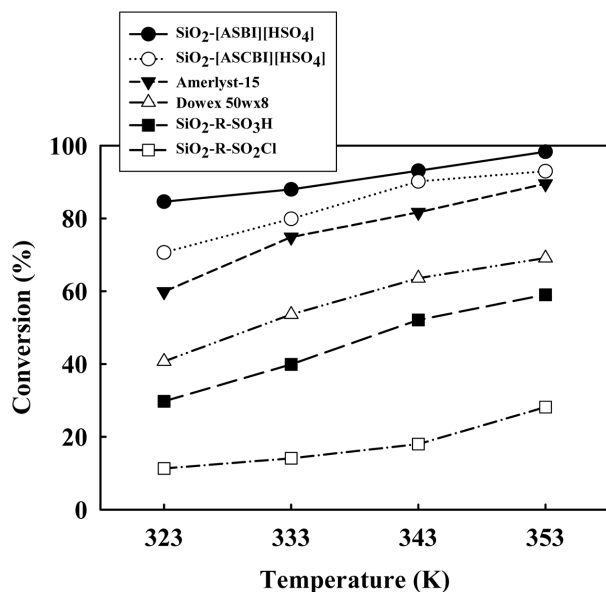


Fig. 5. The effect of reaction temperature. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%, 120 min.

영향을 미칠 수 있는데 실리카겔에 고정화된 산성 이온성 액체 촉매는 수분에 대한 높은 안정성을 지니고 있어 반응성을 일정하게 유지하는 것으로 사료된다[8,21,22].

3-3. 반응온도에 대한 영향

반응온도 323~353 K 범위에서 각 촉매들의 에스터화 반응에 따른 성능 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 모든 촉매에서 전환율이 향상됨을 보였으며, SiO₂-[ASBI][HSO₄] 촉매의 경우 반응온도 범위에서 84% 이상의 전환율을 나타냈으며, 353 K에 이르면 전환율이 약 98%에 도달하였다. 전반적으로 산성 이온성 액체가 담지된 실리카겔 촉매가 가장 우수하며, 황산기가 존재하는 고분자수지 촉매가 중간 그룹을 형성하고, 실리카에 단순히 산성적 작용기만 존재하는 SiO₂-R-SO₃H와 SiO₂-R-SO₂Cl의 경우가 에스터화 반응에 가장 낮은 활성을 보였다.

3-4. 촉매량에 대한 영향

올레산의 에스터화 반응에서 반응온도 353 K, 반응시간 120분을 기준으로 모사식용유에 대한 촉매량 비율을 1~15 wt%까지 변화시키면서 그 증가에 따른 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 대부분의 촉매들에서 촉매량이 5 wt%까지는 빠른 전환율의 증가를 보였으나, 그 이상 촉매량이 증가할 경우 전환율의 증가 폭이 줄어드는 경향을 보였다. 앞의 결과와 같이 브뢴스테드산의 성질을 지닌 SiO₂-[ASBI][HSO₄] 촉매가 가장 우수한 반응성을 보였으며, 5 wt% 이상에서는 약 96% 이상의 전환율을 보임에 따라 5 wt% 부근이 적절한 촉매량으로 생각된다. 다른 촉매들의 경우 촉매량의 증가에 따라 활성의 계속적인 증가는 보이지만, 경제성이 있는 촉매공정을 상정할 때 과도한 촉매량의 필요는 바람직하지 않다.

3-5. 올레산과 메탄올 물 비율에 대한 영향

Fig. 7은 대두유에 첨가된 올레산에 대한 메탄올의 물 비율 증가에 따른 영향을 나타내었다. 물 비율 5~40 범위로 증가함에 따라 올레산의 전환율이 증가하였으며, 물 비율이 5~20 범위에서는 반응 전환

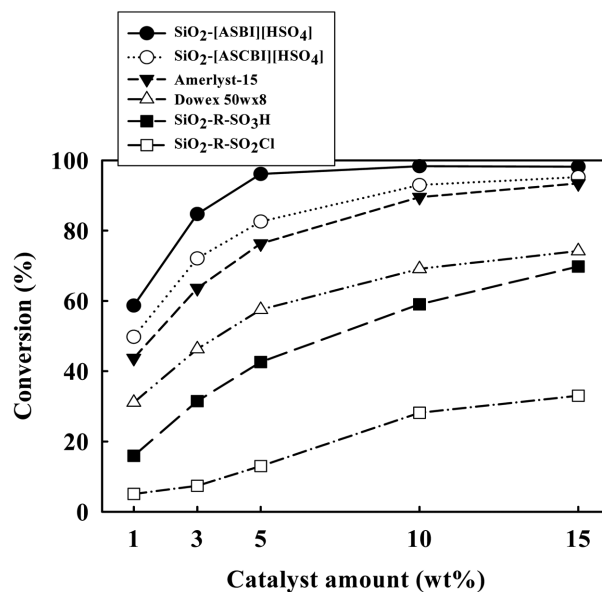


Fig. 6. The effect of the catalyst amount. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, 353 K, 120 min.

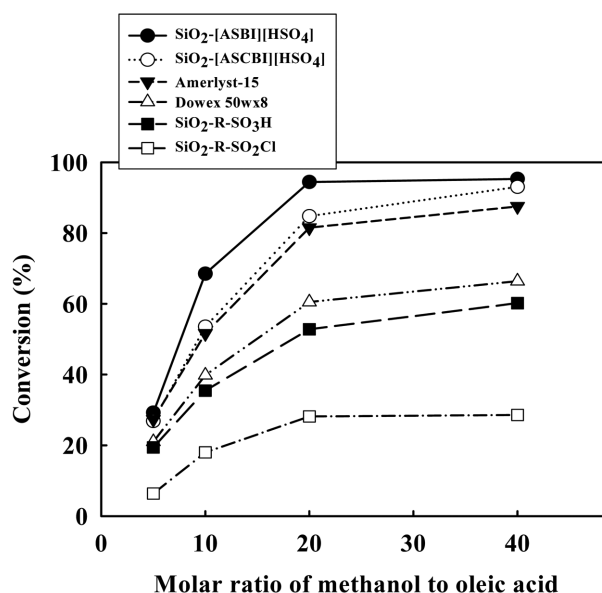


Fig. 7. The effect of molar ratio of methanol to oleic acid. Reaction condition: catalyst 10 wt%, 353 K, 60 min.

율이 크게 증가하였고, 그 이상의 비율에서는 전환율이 뚜렷하게 증가하지 않았음을 관찰하였다. 이러한 사실로 미루어 보아 이 반응은 르 샤틀리에의 원리에 의하여 많은 양의 메탄올은 평형을 정반응 방향으로 이동시켜 주게 되어 올레산이 지방산 메틸에스터로의 전환을 크게 증가시킨 것으로 생각되며, 가장 우수한 성능을 보이는 SiO₂-[ASBI][HSO₄] 촉매의 경우 본 반응온도에서 올레산에 대한 메탄올의 몰 비율이 20이면 충분한 반응활성 조건으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 유리지방산의 에스터화 반응에 높은 활성을 지닌 불균일계 촉매로써 실리카겔에 고정화된 술폰기 및 염화술폰기를 지닌 산성 이온성 액체 촉매(SiO₂-[ASBI][HSO₄], SiO₂-[ASCB][HSO₄])

와 단순히 숯πον기 및 염화숯πον기를 도입한 촉매($\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$, $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$)를 성공적으로 제조하였다. 이를 상업용 촉매인 황산기를 지닌 이온교환수지(Amberlyst-15, Dowex 50Wx8)와 반응특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응온도 323~353 K 범위에서 다양한 고체산 촉매를 스크리닝한 결과 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]} > \text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]} > \text{Amberlyst-15} > \text{Dowex 50Wx8} > \text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H} > \text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$ 의 순으로 나타났으며, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매의 높은 반응활성은 숯πον기를 지닌 이마다졸리움의 양이온과 황산수소 음이온으로 구성된 강한 브뢴스테드산에 기인하였다.

(2) 가장 높은 활성을 가진 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매는 반응온도 353 K와 메탄올/올레산의 몰 비율 20, 5 wt%의 촉매량 조건에서 2 시간 반응하여 약 96%의 전환율을 보였으며, 상업용 촉매 Amberlyst-15보다 우수한 성능을 나타내었다. 또한, 생성물 분리 및 촉매 회수가 간편하게 이루어질 수 있어 향후 친환경 촉매로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 청정기반전략기술개발사업(2008-E036-005)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Park, J. I., Woo, H. C. and Lee, J. H., "Production of Bio-energy from Marine Algae: Status and Perspectives," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(5), 833-844(2008).
- Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(5), 424-432(2007).
- Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: a Review," *bioresource Tech.*, **70**, 1-15(1999).
- Koh, T. S. and Chung, K. H., "Production of Biodiesel from Waste Frying Oil by Transesterification on Zeolite Catalysts with Different Acidity," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 214-221(2008).
- Nalan, O., Nuray, O. N. and Alper, T., "Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oils (WCO): Role of Ion-exchange Resins," *Fuel*, **87**, 1789-1798(2008).
- Berchmans, H. J. and Hirata, S., "Biodiesel Production from Crude Jatropha Curcas L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids," *Bioresource Tech.*, **99**, 1716-1721(2008).
- Melero, J. A., Iglesias, J. and Morales, G., "Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Production: Current Status and Future Challenges," *Green Chem.*, **11**, 1285-1308(2009).
- Lee, J. S. and Park, S. C., "Recent Developments and Challenging Issues of Solid Catalysts for Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(1), 10-15(2010).
- Lee, H. J., Lee, J. S., Ahn, B. S. and Kim, H. S., "Technology Trend in Ionic Liquids," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 595-602(2005).
- Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
- Gordon, C. M., "New Developments in Catalysis using Ionic Liquids," *Appl. Catal. A Gen.*, **222**, 101-117(2001).
- Shim, H. L., Lee, M. K., Yu, J. I. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Allyl Glycidyl Ether using Silica-supported Ionic Liquid as a Catalyst," *Clean Tech.*, **14**, 166-170(2008).
- Hubert, V. M., Emmanuelle, S., Paulo, D. C. C. and Friedrich, H. W., "Immobilized Ionic Liquids," EP Patent No. 1, 230, 023(2001).
- Qiao, K., Hagiwara, H. and Yokoyama, C., "Acidic Ionic Liquid Modified Silica Gel as Novel Solid Catalysts for Esterification and Nitration Reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **246**, 65-69(2006).
- Karimi, B. and Khalkhali, M., "Solid Silica-based Sulfonic Acid as an Efficient and Recoverable Interphase Catalyst for Selective Tetrahydropyranylation of Alcohols and Phenols," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **232**, 113-117(2005).
- KS H 356, "Essential Oils-Preparation of Test Samples," KATS(2008).
- KS H 1242, "Essential Oils-Determination of Acid Value," KATS(2008).
- Wu, Q., Chen, H., Han, M., Wang, D. and Wang, J., "Transesterification of Cottonseed Oil Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7955-7960(2007).
- Furuta, S., Matsushashi, H. and Arata, K., "Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure," *Catal. Commun.*, **5**, 721-723(2004).
- Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M. and Santacesaria, E., "Synthesis of Biodiesel via Homogeneous Lewis Acid Catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **239**, 111-115(2005).
- Choi, J. D., Kim, D. K., Park, J. Y., Rhee, Y. W. and Lee, J. S., "Optimization of Esterification of Jatropha Oil by Amberlyst-15 and Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(1), 194-199(2008).
- Kim, D. K., Choi, J. D., Park, J. Y., Lee, J. S., Park, S. B. and Park, S. C., "Optimization of Pre-treatment of Tropical Crop Oil by Sulfuric Acid and Bio-diesel Production," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(6), 762-767(2009).