

## 금속염화물을 첨가한 루이스산 이온성 액체 촉매를 이용한 대두유로부터 바이오디젤 합성

최재형 · 박용범 · 이석희 · 천재기 · 최재욱\* · 우희철†

부경대학교 화학공학과, \*부경대학교 안전공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100  
(2010년 5월 26일 접수, 2010년 6월 22일 채택)

## Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Lewis Acidic Ionic Liquids Containing Metal Chloride Salts

Jae Hyung Choi, Yong Beom Park, Suk Hee Lee, Jae Kee Cheon, Jae Wook Choi\* and Hee Chul Woo†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, \*Department of Safety Engineering, Pukyong National University,  
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 26 May 2010; accepted 22 June 2010)

### 요 약

본 연구에서는 이온성 액체인 염화물린에 5가지의 금속염화물을 첨가하여 루이스산 이온성 액체 촉매를 제조하고, 이 촉매를 사용하여 대두유로부터 바이오디젤을 합성하였다. 먼저 단독의 금속염화물인 염화주석과 염화아연, 염화알루미늄, 염화철(III), 염화구리(I) 촉매에 대하여 363-423 K 온도 범위에서 에스터 교환 반응의 반응성을 조사하였다. 5가지의 금속염화물 중 염화주석이 우수한 촉매 활성을 나타내었고, 이러한 경향과 같이 5가지의 루이스산 이온성 액체 촉매 중  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ 의 촉매가 403 K에서 14시간 동안 유지:메탄올:촉매의 몰 비율 1:12:0.9인 조건으로 최대 91.1%의 높은 반응수율을 나타내었다. 단독의 염화주석 촉매와는 달리,  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ 의 촉매는 반응 후 액체-액체 이상계를 형성하여 반응물과 생성물로부터 쉽게 분리할 수 있으며, 5회 이상 재사용 후에도 활성이 거의 감소하지 않았다. 이러한 결과는 촉매의 수분에 대해 안정성과 강한 루이스 산성도의 특성에 기인한 것으로 생각된다. 또한 촉매에 대한 반응시간과 촉매 및 메탄올 몰 비율 등의 반응변수들에 대한 영향이 조사되었다.

**Abstract** – Production of biodiesel from soybean oil catalyzed by Lewis acidic ionic liquids(ILs) containing metal chloride salts was investigated in this study. Metal chloride salts, such as  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CuCl}$ , were screened for oil transesterification in the range of 363-423 K. Among these metal chlorides, tin chloride showed particularly high catalytic property for the oil transesterification. Similarly, among these Lewis acidic ionic liquid catalysts,  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$  resulted in a high fatty acid methyl esters(FAMES) content of 91.1% under the following reaction conditions: 403 K, 14 h, and a molar ratio of 1:12:0.9 (oil:methanol:catalyst). Unlike the pure tin chloride catalysts, Lewis acidic ILs containing tin chloride  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$  catalyst could be recycled up to five times without any significant loss of activity by separating from the FAMES with simple decantation. The Lewis acidity and high moisture-stability of this catalyst appeared to be responsible for the excellent catalytic performance. The effects of reaction time and the molar ratio of methanol/catalyst to oil on the FAMES production were also studied in this work.

Key words: Biodiesel, Transesterification, Lewis Acidic Ionic Liquid, Metal Chloride, Liquid-Liquid Biphasic

### 1. 서 론

최근 고유가와 지구 온난화가 국제 사회의 주요 이슈가 됨에 따라 이를 해결하기 위한 방안으로서 다양한 대체에너지원 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 대체에너지 중 바이오에너지는 유일

하게 탄소를 매개체로하고 에너지로 사용 시 탄소가 순환되어 대기 중으로 배출되는 이산화탄소 양이 미미하여 지구 온난화 대응 효과가 우수하다는 장점도 있다. 이러한 장점 때문에 바이오에너지를 수송용 대체연료로서 활용하는 기술개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 일부 기술은 실용화되었다[1]. 이와 같은 바이오연료의 대표적인 것으로 경유 대체연료인 바이오디젤이 있다. 바이오디젤은 식물성이나 동물성 유지와 같은 재생가능한 생물학적 자원으로부터 만들어지는 긴 사슬 지방산의 모노알킬에스터(monoalkyl ester)이다.

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

\*이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

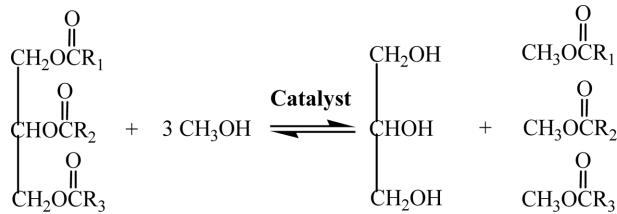


Fig. 1. Transesterification of oil to biodiesel.  $R_{1,3}$  are hydrocarbon groups.

바이오디젤은 생분해성이 있고 독성이 없으며 환경친화적이다[2,3]. 바이오디젤의 생산기술로는 직접이용법(direct use and blending)과 열분해법(thermal cracking), 마이크로에멀션법(microemulsion), 에스터 교환법(transesterification) 등이 있다[4]. 현재 바이오디젤을 생산하는 가장 보편적인 방법은 에스터 교환 반응이 사용되고 있으며, 이 과정은 Fig. 1과 같이 트리글리세라이드(triglyceride)에 짧은 사슬의 알코올(메탄올, 에탄올 등)과 촉매가 첨가되어 그 구조가 끊어지고 알킬기가 붙은 바이오디젤과 글리세롤이 생산되는 반응이다. 사용하는 촉매에 따라서 염기 촉매 및 산 촉매, 효소 촉매, 초임계 유체, 이온성 액체 등이 있으며, 현재까지 개발된 촉매는 부반응에 의한 촉매 비활성화 및 분리의 문제점을 가지고 있어 새로운 촉매계 개발이 절실히 필요한 상황이다[5]. 또한 에스터 교환 반응 생성물 중에는 에스터 및 글리세롤, 알코올, 촉매, 트리글리세라이드, 디글리세라이드, 모노글리세라이드 등이 혼합되어 있으며, 미반응물들은 에스터와 혼합되어 존재하기 때문에 순수한 에스터를 얻는 것은 쉽지 않다고 문헌에 보고되었다[6].

최근 국내외에서 새로운 청정용매로 각광받고 있는 이온성 액체(ionic liquids; ILs)는 휘발성 유기용매를 대체하기 위한 녹색 용매계(green media)의 대표적인 예로서 활발히 연구되고 있다[7]. 이온성 액체는 양이온과 음이온의 구조를 변화시킬 경우 녹는점 및 점도, 밀도, 친수소수성 등 물리화학적 특성이 달라져 원하는 특성을 가지는 형태로 제조할 수 있어 디자이너 용매(designer solvent)라고도 부른다[8]. 또한 이온성 액체 촉매는 반응성 및 선택성, 재사용성 등도 우수한 것으로 밝혀지고 있다[9]. 그러나 균일 촉매계에서는 여전히 분리 및 재사용이 어려운 문제로 남아 있어 이온성 액체를 실리카와 같은 담체에 고정화하는 방법과 Fig. 2와 같이 반응 후 액체-액체 이상계를 형성하는 촉매계에 대한 예가 보고되고 있다[10-12].

이에 본 연구는 저가의 이온성 액체 용매를 활용하고 기존 반응을 친환경적 공정으로 전환하고자 기존의 산 촉매 공정에 대한 반응속도 및 수율 향상을 높이는 방향으로 초점을 맞추어 진행되었다고 할 수 있다. 결과적으로 반응 중 안정한 강산성 촉매 제조와 반응 생성물과의 쉬운 분리를 위해 반응 후 액체-액체 이상계를 형성하

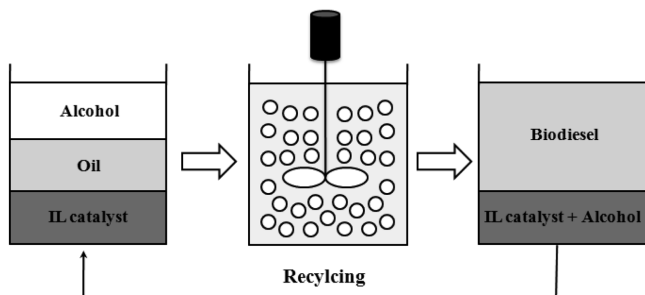


Fig. 2. Liquid-liquid biphasic catalytic system.

는 반응 촉매계를 고안하여 바이오디젤 생산을 위해 에스터 교환 반응 연구를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

본 연구에서는 바이오디젤의 원료로 (주)사조해표의 대두유와 SK 케미칼사의 순도 99.9% 메탄올을 사용하였다. 바이오디젤 분석을 위해 사용된 시약으로는 내부표준물질인 Fulka사의 순도 99.5% methyl heptadecanoate와 Junsei Chemical사의 순도 99% 헵탄 용매를 사용하였다. 금속염화물이 첨가된 루이스산 이온성 액체 촉매 제조를 위해 사용된 시약으로는 Sigma-Aldrich사의 순도가 98%인 염화콜린, 염화주석, 염화아연, 염화알루미늄, 순도가 97%인 염화철(III), 순도가 90%인 염화구리(I)를 사용하였다.

### 2-2. 촉매의 제조

일반적으로 알려진 5종류의 루이스산 금속염화물( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ )에 콜리늄(cholinium) 계 이온성 액체를 첨가하여 루이스산 이온성 액체 촉매를 제조하였다. 이온성 액체인 염화콜린(choline chloride,  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ )과 금속염화물인 염화주석, 염화아연, 염화철(III), 염화구리(I)는 원하는 물 비율로 250 mL 용량의 등근바닥플라스크에 넣고 질소 분위기를 유지하며 393 K의 실리콘 오일 온도 내에서 투명한 액체가 될 때까지 교반과 함께 가열하여 촉매를 제조하였다[12]. 염화알루미늄은 열과 공기와 수분에 대해 매우 민감하므로 질소 분위기에서 디클로로메탄의 용매상에서 원하는 물 비율로 염화콜린을 넣어 혼합하여 상온에서 녹인 후 용매를 제거하여 촉매를 제조하였다.

### 2-3. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 산 종류는 염기성인 피리딘을 흡착시켜 FT-IR로 확인하였다. 미리 KOH와 제올라이트 4A로 건조한 피리딘을 제조된 이온성 액체 촉매에 질량 비율 1:3으로 천천히 넣은 후 충분히 분산시켜 준비하였다[13]. 사용된 기기는 적외선 분광기(JASCO FT/IR-5300)로 파동수  $1,600\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$  범위에서 ATR(attenuated total reflection) 방법으로 시료의 투광도를 측정하였다.

### 2-4. 반응실험 및 분석

에스터 교환 반응은 대두유와 메탄올, 제조된 루이스산 이온성 액체 촉매를 반응기에 넣고 빠르게 교반하며 실험하였다. 촉매 스크리닝을 위해 25 mL 용량의 약 12 bar까지 견딜 수 있는 borosilicate 성분이 많이 함유된 바이알 반응기를 이용하였고, 온도와 반응시간에 따른 지방산 메틸에스터(fatty acid methyl esters, FAMES)의 함량을 정량하기 위해서 140 mL 용량의 오토클레이브 반응기를 사용하였다. 반응이 끝난 후 상부에 메틸에스터 생성물 층과 하부에 메탄올, 글리세롤, 촉매 층으로 상분리가 일어난다. 회수된 상층부의 지방산 메틸에스터 함량은 KS-M 2413에 의거하여 분석하였으며, 불꽃이온 검출기와 HP-INNOWAX( $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.50\text{ }\mu\text{m}$ ) 모세관 컬럼이 장착된 기체크로마토그래피(HP-5890 gas chromatography)를 사용하였다[14]. 기체크로마토그래피의 작동 조건은 주입부와 검출부를 523 K로 설정하여 오븐 온도를 433 K를 시작으로 513 K까지 승온 프로그램을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 금속염화물에 대한 영향

먼저 단독의 금속염화물 5종에 대하여 대두유의 에스터 교환 반응의 성능을 알아보기 위해 반응 후 메틸에스터의 함량을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 363 K에서 423 K의 온도범위에서 염화주석과 염화아연 촉매가 우수한 반응성을 나타내었다. 일반적으로 금속염화물의 루이스산 세기는  $\text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}$ 의 순서로 강한 루이스산의 성질을 나타낸다고 보고되어진바 있다[13-15]. 그러나 염화알루미늄은 여러 금속염화물 중 루이스산 세기가 가장 강하지만 수분과 공기에 대한 내성이 약하기 때문에 반응물과 생성물에 포함된 수분 등의 영향으로 촉매 비활성이 일어나 상대적으로 반응성이 염화주석과 염화아연 촉매보다 낮게 나타났다. 한편, 염화주석과 염화아연 촉매는 염화알루미늄에 비하여 수분에 대한 높은 안정성 외에 다루기 쉽고, 상대적으로 값이 싸다는 장점을 지니고 있다. 염화주석을 비롯한 대부분의 금속염화물은 온도가 증가할수록 메틸에스터의 수율이 증가함을 보였지만, 반면, 염화철(III)은 온도가 증가할수록 촉매의 반응성이 감소하면서 메틸에스터의 함량이 떨어지는 비활성화 경향을 보였다. 이는 염화철(III)이 대두유와 메탄올로 이루어진 반응물에서 반응온도에 매우 민감함을 의미하며, 온도의 증가에 따라 분해반응에 따른 촉매의 구조가 변하여 반응의 비활성화를 가져오는 것으로 유추된다[16].

#### 3-2. 다양한 루이스산 이온성 액체 촉매에 대한 영향

Fig. 4는 이온성 액체인 염화콜린에 금속염화물이 첨가된 루이스산 촉매에 대하여 363 K에서 423 K의 온도범위에 따른 에스터 교환 반응의 성능을 비교 실험하여 나타낸 결과이다. 대체로 Fig. 3에서 보여준 단독의 금속염화물 촉매와 비슷한 경향을 보였으며, 403 K에서  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ 와  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{ZnCl}_2$ 의 촉매가 각각 약 91.1%와 약 86.4%의 우수한 반응수율을 나타내었다. 이온성 액체인 염화콜린 자체로는 에스터 교환 반응에서 온도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 확인되었으며, 이는 단독으로 사용될 경우 용매로서의 특성만을 지님을 의미한다. 염화콜린과 금속염화물이 혼합된 대부분의 촉매에서 반응온도가 올라감에 따라 반응활성이 증

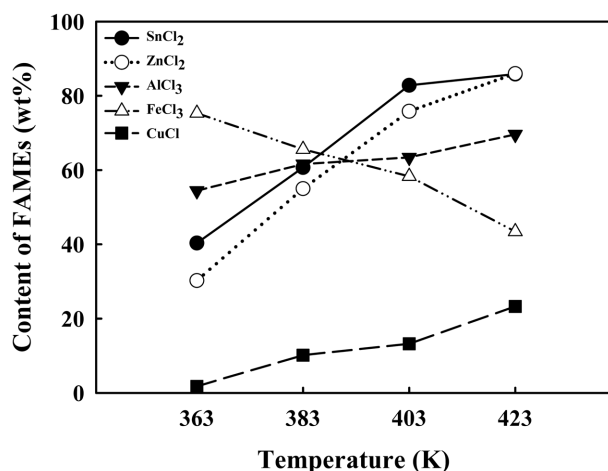


Fig. 3. Effect of reaction temperature on FAMES production over different metal chloride catalysts. Reaction conditions: n(oil):n(methanol):n(catalyst) = 1:12:0.9, 14 h.

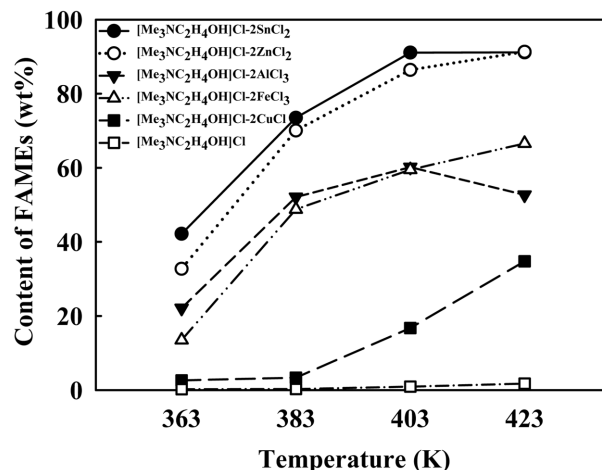


Fig. 4. Effect of reaction temperature on FAMES production over different  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts. Reaction conditions: n(oil):n(methanol):n(catalyst) = 1:12:0.9, 14 h.

가함을 보였으며,  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{AlCl}_3$ 의 경우 423 K 온도 이상에서 촉매의 비활성화가 목격되었다. 반면, 단독의 염화철이 촉매로서 사용했을 때 나타났던 온도에 따른 급격한 비활성화는 나타나지 않았으며, 이온성 액체와 함께 사용되었을 때에는 반응온도 범위 내에서 안정함을 보였다. 이와 같은 경향은 이온성 액체와의 혼합 및 분산에 의해 보다 안정한 형태의 구조로 전환함에 따른 것으로 생각된다[17]. 특히, Fig. 5에서 보는 바와 같이 단독의 염화주석과 염화아연의 촉매보다 이온성 액체를 첨가하여 제조된 촉매가 403 K에서 약 10% 이상의 수율이 증가함을 나타내었으며, 이는 루이스산 성질을 지닌 금속염화물이 염화콜린에 의해 고분산됨에 따라 보다 반응성이 향상되거나 혹은 시너지 효과에 의해 루이스산 성질이 강해짐에 따른 것으로 사료되어진다. 사용된 염화콜린은 quaternary ammonium의 양이온과  $\text{Cl}^-$ 의 음이온을 지니고 있는 구조이며,  $\text{Cl}^-$ 의 음이온에 루이스산( $\text{ZnCl}_2$ )을 첨가함에 따라  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$ ,  $\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$ 의 이온 형태를 갖게 되고, 이러한 이온이 매우 강한 루이스산으로 활동한다고 보고된 바 있다[17,18]. 이러한 루이스산은 핵자기공명과 자외선 및 적외선 분광 등의 분석기기를 사용하여 정성 및 정량할 수 있다고 알려져 있으며[19], 본 연구에서 제조된 촉매의 루이스산은

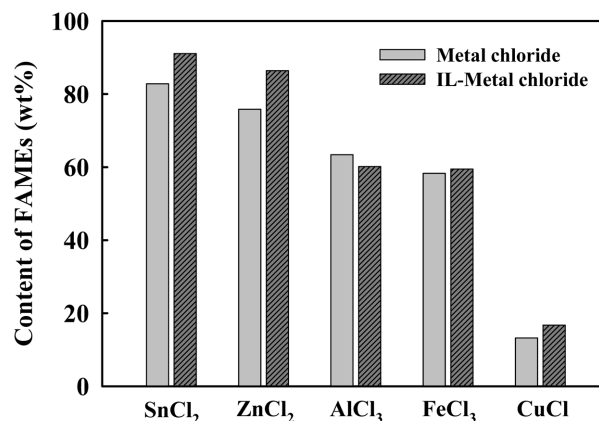


Fig. 5. Comparison of FAMES production in metal chlorides and  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts. Reaction conditions: n(oil):n(methanol):n(catalyst) = 1:12:0.9, 403 K, 14 h.

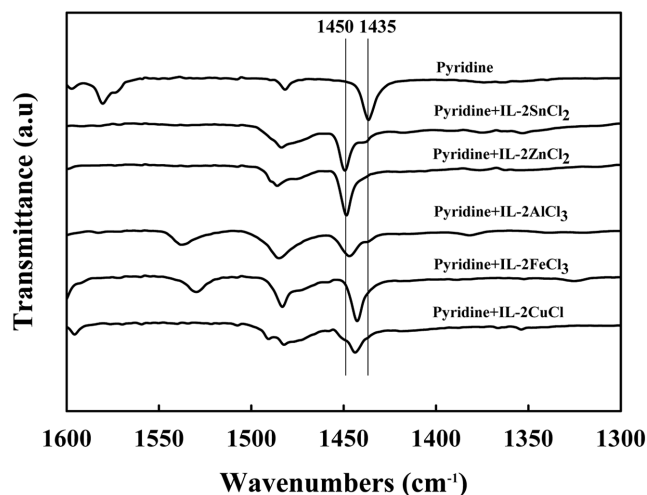


Fig. 6. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts.

피리딘 흡수 및 적외선분광법으로 쉽게 확인할 수 있었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이  $1,435\text{ cm}^{-1}$  영역의 순수한 피리딘의 링 진동 피크가 촉매에 따라  $1,443\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1,450\text{ cm}^{-1}$ 의 영역으로 이동된 것으로부터 강한 루이스 산이 생성됨을 확인 할 수 있었다[13]. 특히,  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ 와  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{ZnCl}_2$ 의 촉매들이  $1,450\text{ cm}^{-1}$ 의 영역의 강한 루이스산을 지녔음을 보여주었다. 이러한 각 촉매의 산성적 특성은 에스터 교환 반응에 의해 생성된 메틸에스터 함량을 나타낸 Fig. 4와 5의 반응결과와 잘 일치함을 보여준다.

### 3-3. 금속염화물과 이온성 액체의 물 비율에 대한 영향

앞에서 스크리닝된 염화주석이 포함된 루이스산 이온성 액체 촉매를 이용하여 대두유로부터 바이오디젤을 제조하기 위해 여러 가지 변수실험을 수행하였다. 염화주석과 염화콜린의 물 비율에 따른 에스터 교환 반응의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이온성 액체에 대한 염화주석의 물 비율이 1.0 이상에서 지방산 메틸에스터의 함량이 급격히 증가함을 나타내었고, 물 비율이 2.0일 때 최대 91.1%의 수율을 보였다. 이러한 결과는 Abbott 등[17,18]의 문헌에 발표된 FAB 질량분석을

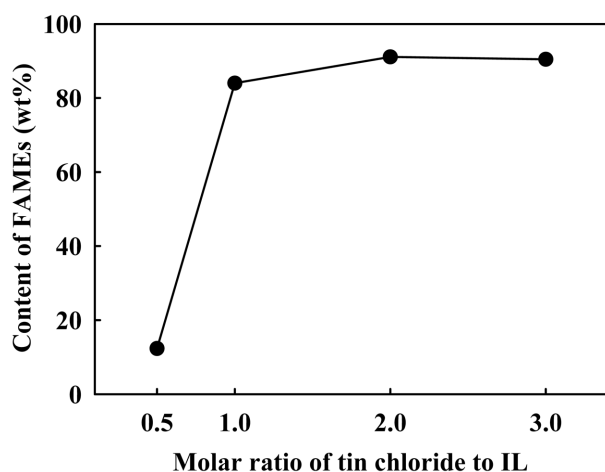


Fig. 7. Effect of the molar ratio of tin chloride to choline chloride on FAMES production. Reaction conditions:  $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$ , 403 K, 14 h.

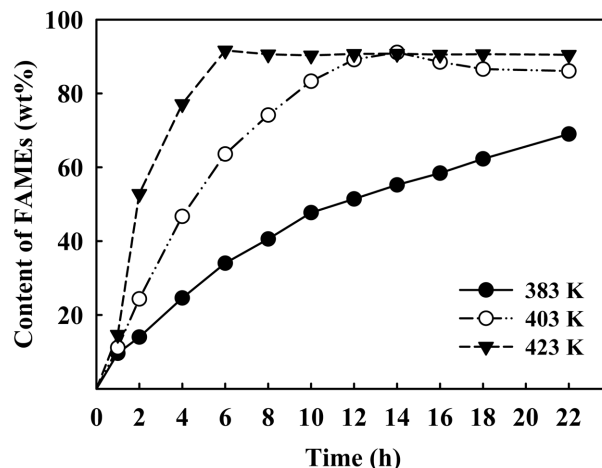


Fig. 8. Effect of reaction time on FAMES production over  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$  with different reaction temperatures. Reaction conditions:  $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$ .

통해 확인된  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]^+\text{SnCl}_3^-$ 와  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]^+\text{Sn}_2\text{Cl}_5^-$ 의 이온 형성과 연관된 것으로, 염화주석에 이온성 액체인 염화콜린이 적절한 비율로 혼합되었을 때 금속염화물의 분산도가 향상되고 동시에 루이스산의 세기가 증대됨을 나타낸다.

### 3-4. 반응온도에 대한 영향

염화주석이 염화콜린 이온성 액체에 첨가된  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$  촉매에 대하여 다른 조건은 고정시키고 383 K, 403 K, 423 K의 세 가지 반응온도에서 반응시간에 따른 지방산 메틸에스터의 함량 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가하게 되면 점점 지방산 메틸에스터의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한, 온도가 증가할수록 높은 수율에 도달하는 반응시간이 짧아짐을 볼 수 있다. 상대적으로 낮은 383 K 온도에서는 22 시간까지 지방산 메틸에스터의 함량이 계속 증가하였으며, 403 K와 423 K의 높은 온도에서는 각각 14시간, 6시간 이후에 약 90% 이상의 수율에 도달하였다. 이러한 결과는 전형적인 산 촉매의 에스터 교환 반응의 메카니즘에 기인한 것으로 보이며, 염기 촉매에 비하여 반응속도가 느린 특성을 나타내었다[20].

### 3-5. 촉매량에 대한 영향

대두유의 에스터 교환 반응에서 대두유에 대한 촉매의 물 비율 증가에 따른 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 촉매량이 증가함에 따라 반응성이 증가하였으며, 물 비율 0.9 부근에서 지방산 메틸에스터 함량이 최대가 되었다. 그러나, 물 비율 0.9 이상의 촉매량에서는 더 이상의 수율 증가를 가져오지 못하였다. 이러한 결과는 촉매량이 0.9 물 비율보다 적을 때에는 촉매의 반응 활성점이 충분하지 않아 반응성이 낮으며, 촉매량이 그 이상일 경우에는 촉매의 반응 활성점이 이미 포화되었기 때문에 활성이 더 이상 증가하지 않는 것으로 사료되어진다.

### 3-6. 대두유와 메탄올 물 비율에 대한 영향

Fig. 10은 대두유의 에스터 교환 반응에서 대두유에 대한 메탄올의 물 비율 증가에 따른 영향을 나타내었다. 메탄올량이 증가함에 따

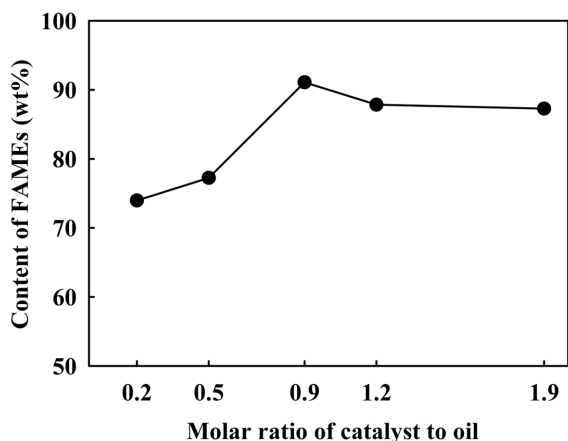


Fig. 9. Effect of the molar ratio of catalyst to oil on FAMES production. Reaction conditions:  $n(\text{oil}):n(\text{methanol}) = 1:12$ , 403 K, 14 h.

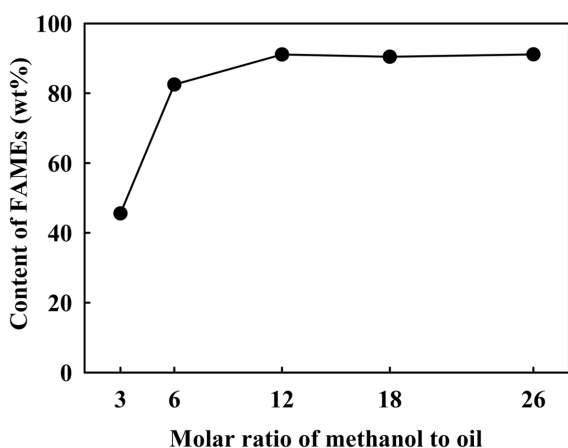


Fig. 10. Effect of the molar ratio of methanol to oil on FAMES production. Reaction conditions:  $n(\text{oil}):n(\text{catalyst}) = 1:0.9$ , 403 K, 14 h.

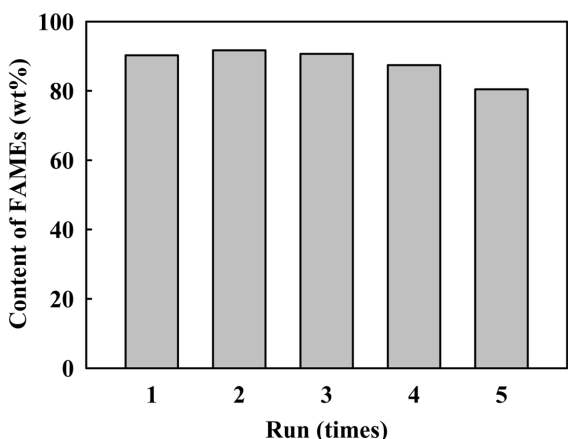


Fig. 11. Recycling of  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$  catalyst. Reaction conditions:  $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$ , 403 K, 14 h.

라 반응성이 증가하였으며, 몰 비율 6 이상에서 지방산 메틸에스터 함량이 급격히 증가하였고, 몰 비율 12 부근에서 최대가 되었다. 이러한 사실로 미루어 보아 이 반응은 가역반응으로서, 르 샤틀리에의 원리에 의하여 많은 양의 메탄올을 평형을 우측으로 이동시켜 주게 되어 지방산 메틸에스터 함량을 증가시킨 것으로 생각된다. 그러나,

몰 비율이 12 이상이 되면 더 이상 반응물 증가에 따른 반응성 향상은 없는 것으로 보인다.

### 3-7. 촉매의 재사용

$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ 에 대하여 에스터 교환 반응에 사용한 촉매를 재사용 한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매는 특별한 전처리 과정 없이 상분리에 의하여 회수한 뒤에, 4번 까지 재사용 한 결과 약 87% 이상의 수율을 나타내었다. 5번째 재사용부터 약 80%의 수율을 보이며 약간 감소하였지만, 촉매의 전처리 과정을 통해 재사용률을 향상시킬 수 있다고 사료되어진다.

## 4. 결 론

본 연구는 금속염화물과 이온성 액체인 염화콜린이 혼합된 루이스산 촉매 5종을 제조하고, 이를 대두유로부터 메틸에스터 바이오디젤을 생산하기 위한 에스터 교환 반응에 적용하였다. 단독의 금속염화물 촉매와 비교했을 때 염화콜린에 염화주석 혹은 염화아연이 첨가된 촉매에서 보다 우수한 메틸에스터 생산성을 보였다. 이들의 우수한 반응성은 강한 루이스산의 생성에 기인한 것으로 확인되었다. 염화주석과 염화아연이 첨가된 루이스산 이온성 액체 촉매의 에스터 교환 반응은 403 K에서 14시간 동안 각각 약 91.1%와 약 86.4%의 반응수율을 나타내었다. 가장 우수한 촉매인 염화주석에 대해서, 반응온도 403 K에서 이온성 액체에 대한 염화주석의 몰비가 2.0, 대두유에 대한 촉매 및 메탄올의 몰비가 각각 0.9 및 12 인 부근에서 최대의 반응성을 보였으며, 이들 조건에서 80% 이상의 수율로서 5회까지의 재사용이 가능하였다. 결론적으로, 제조된 촉매는 기존의 산 촉매와는 달리 이상계를 형성하여 반응물과 생성물로부터 쉽게 분리할 수 있고 촉매를 재사용할 수 있는 장점을 가졌다. 향후 촉매의 보다 높은 선택성 개선을 통하여 친환경적인 산촉매 공정에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

## 감 사

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

## 참고문헌

1. 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).
2. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: a Review," *Bioresour. Tech.*, **70**, 1-15(1999).
3. Madras, G., Kolluru, C. and Kumar, R., "Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids," *Fuel*, **83**, 2029-2033(2004).
4. Varma, M. N. and Madras, G., "Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1-6(2007).
5. Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F., "Possible Methods for Biodiesel Production," *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **11**, 1300-1311(2007).
6. Jordan, V. and Gutsche, B., "Development of an Environmentally Benign Process for the Production of Fatty Acid Methyl

- Esters," *Chemosphere*, **43**, 99-105(2001).
7. 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).
  8. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
  9. Gordon, C. M., "New Developments in Catalysis using Ionic Liquids," *Appl. Catal. A Gen.*, **222**, 101-117(2001).
  10. 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).
  11. Hubert, V. M., Emmanuelle, S., Paulo, D. C. C. and Friedrich, H. W., "Immobilized Ionic Liquids," EP Patent No. 1, 230, 023(2001).
  12. Sunitha, S., Kanjilal, S., Reddy, P. S. and Prasad, R. B. N., "Liquid-liquid Biphasic Synthesis of Long Chain Wax Esters using the Lewis Acidic Ionic Liquid Choline Chloride  $2ZnCl_2$ ," *Tetrahedron Letters*, **48**, 6962-6965(2007).
  13. Yang, Y. and Kou, Y., "Determination of the Lewis Acidity of Ionic Liquids by means of an IR Spectroscopic Probe," *Chem. Commun.*, **2**, 226-227(2004).
  14. KS M 2413, "Fat and Oil Derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents," KATS(2004).
  15. Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamu, E. H. and Wolf, C., "Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **209**(1-2), 29-33(2004).
  16. Bhattachary, A. K., Hartridge, A., Mallick, K. K., Werrett, C. R. and Woodhead, J. L., "Low-temperature decomposition of hydrated Transition Metal Chlorides on Hydrous Gel Substrates," *J. Mater. sci.*, **31**, 4479-4482(1996).
  17. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L. and Rasheed, R., "Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixture," *Inorg. Chem.*, **43**, 3447-3452(2004).
  18. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K. and Tambyrajah, V., "Preparation of Novel, Moisture-Stable Lewis-Acidic Ionic Liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains," *Chem. Commun.*, **19**, 2010-2011(2001).
  19. King, D., Mantz, R. and Osteryoung, R., "Acidity of HCl in Neutral Buffered Chloroaluminate Molten Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11933-11938(1996).
  20. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONG-HAK)*, **45**(5), 424-432 (2007).