



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

산성 이온성 액체 촉매를 이용한 대두유의
에스터화 및 에스터 교환 반응에 관한 연구



2010년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

최 재 형

공 학 석 사 학 위 논 문

산성 이온성 액체 촉매를 이용한 대두유의 에스터화 및 에스터 교환 반응에 관한 연구

지도교수 우 희 철

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2010년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

최 재 형

최재형의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 8월 25일



주	심	공학박사	이 석 희	인
위	원	공학박사	유 준	인
위	원	공학박사	우 희 철	인

목 차

목차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2-1. 바이오디젤	3
2-1-1. 바이오디젤 정의 및 특성	3
2-1-2. 에스터 교환 반응메커니즘	7
2-1-3. 바이오디젤 생산공정 개발 현황	11
2-2. 청정화학공정과 이온성 액체	14
2-3. 선행연구조사	17
3. 실험	24
3-1. 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구	24
3-1-1. 실험재료	24
3-1-2. 실리카겔 고정화 반응	24
3-1-3. 산성 이온성 액체 제조	25
3-1-4. 실리카겔에 고정화된 산촉매 제조	27
3-1-5. 촉매 특성분석	29
3-1-6. 반응실험 및 분석	29

3-2. 바이오디젤 합성을 위한 에스터 교환 반응연구	32
3-2-1. 실험재료	32
3-2-2. 촉매의 제조	32
3-2-3. 촉매 특성분석	34
3-2-4. 반응실험 및 분석	34
4. 결과 및 고찰	36
4-1. 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구	36
4-1-1. 촉매 특성분석	36
4-1-2. 불균일계 촉매의 반응성	39
4-1-3. 반응온도에 대한 영향	41
4-1-4. 촉매량에 대한 영향	41
4-1-5. 올레산과 메탄올 몰 비율에 대한 영향	44
4-1-6. 브뢴스테드산과 루이스산에 대한 영향	46
4-2. 바이오디젤 합성을 위한 에스터 교환 반응연구	49
4-2-1. 금속염화물에 대한 영향	49
4-2-2. 다양한 루이스산 이온성 액체 촉매에 대한 영향	51
4-2-3. 금속염화물과 이온성 액체의 몰 비율에 대한 영향	56
4-2-4. 반응온도에 대한 영향	56
4-2-5. 촉매량에 대한 영향	59
4-2-6. 대두유와 메탄올 몰 비율에 대한 영향	59
4-2-7. 촉매의 재사용	62
5. 결론	64
참고 문헌	66
연구실적 목록	71

List of Tables

Table 1. Literature survey of the pre-treatment process for biodiesel	19
Table 2. Literature survey of the acid catalyzed process for biodiesel	20
Table 3. Preparation of Lewis acidic ionic liquid containing metal chloride	33



List of Figures

Fig. 1. Transesterification of oil to biodiesel. R_{1-3} are hydrocarbon groups.	6
Fig. 2. Mechanism for transesterification using acid catalysts[16].	8
Fig. 3. Mechanism for esterification using two type acid catalysts[7].	9
Fig. 4. Mechanism for transesterification using base catalysts[16].	10
Fig. 5. Biodiesel manufacturing process[17].	12
Fig. 6. Structures of various ionic liquids.	16
Fig. 7. Liquid-liquid biphasic catalytic system.	22
Fig. 8. Research flow chart for this study.	23
Fig. 9. Preparation of acidic ionic liquids containing allylimidazolium.	26
Fig. 10. Preparation of acid catalysts immobilized on silica gel.	28
Fig. 11. Carousel 12 Plus Reaction Station apparatus.	31
Fig. 12. Autoclave reactor system.	35
Fig. 13. Experimental batch reactor system.	35
Fig. 14. The ^1H -NMR spectrum of (a) $[\text{ASBI}][\text{HSO}_4]$ and (b) $[\text{ASCBI}][\text{HSO}_4]$	37
Fig. 15. FT-IR spectra of (a) silica gel, (b) $\text{SiO}_2\text{-MPS}$, (c) $\text{SiO}_2\text{-}[\text{ASBI}][\text{HSO}_4]$ and (d) $\text{SiO}_2\text{-}[\text{ASCBI}][\text{HSO}_4]$	38
Fig. 16. Comparison of different solid acid catalysts. Reaction condition: $\text{MeOH}/\text{oleic acid}=20$, catalyst 10 wt%, 353 K.	40
Fig. 17. The effect of reaction temperature. Reaction condition: $\text{MeOH}/\text{oleic acid}=20$, catalyst 10 wt%, 120 min.	42

Fig. 18. The effect of the catalyst amount. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, 353 K, 120 min.	43
Fig. 19. The effect of molar ratio of methanol to oleic acid. Reaction condition: catalyst 10 wt%, 353 K, 60 min.	45
Fig. 20. The effect of different reaction temperatures of (a) $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%.	47
Fig. 21. The effect of catalyst amount of (a) $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, 353 K.	48
Fig. 22. Effect of reaction temperature on FAMEs production over different metal chloride catalysts. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst})$ $= 1:12:0.9$, 14 h.	50
Fig. 23. 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: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 14 h.	52
Fig. 24. 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: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 403 K, 14 h.	53
Fig. 25. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts.	55
Fig. 26. 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.	57

Fig. 27. 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: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$ 58

Fig. 28. 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. 60

Fig. 29. 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. 61

Fig. 30. 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. 63



A Study on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil Using Acidic Ionic Liquid Catalysts

Jae Hyung Choi

Department of Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The objectives of this study are to prepare supported- and unsupported-acidic ionic liquid catalysts, to investigate the characteristic with FT-IR and ^1H -NMR measurements, and to explore suitable catalysts for the esterification and transesterification of soybean oil to produce high yield of fatty acid methyl esters(FAMEs).

As the first step, the 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 ($\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$) 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.

In the second step, the production of biodiesel from soybean oil catalyzed by Lewis acidic ionic liquids (ILs) containing metal chloride salts was investigated. Metal chloride salts, such as SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , and 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 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl-2SnCl}_2$ resulted in a high 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 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl-2SnCl}_2$ 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.

1. 서 론

최근 들어 고유가 시대와 더불어 화석연료의 고갈로 인하여 대체에너지원 개발에 대해 관심이 높아지고 있는 추세이다. 또한, 이산화탄소 배출 규제를 강화하는 교토협약으로 인해 수송용 연료를 대체할 수 있는 에너지에 대해 많은 관심이 고조되고 있다[1]. 이를 위한 대체에너지로써, 바이오디젤(biodiesel)은 생분해성이 있고, 독성이 없으며 황 함유량이 적은 환경친화적인 연료이다. 또한 일반적인 경유에 비하여 이산화탄소의 배출량이 적으며, 온실가스 저감 효과가 탁월하다는 장점이 있다[2].

바이오디젤은 트리글리세라이드(triglyceride)로 구성된 유지를 알코올(메탄올, 에탄올 등)과 촉매와 함께 에스터 교환 반응시켜 얻어진 긴사슬 지방산의 모노알킬에스터이다. 이러한 바이오디젤 생산은 주로 상업적인 방법으로 알칼리 촉매를 사용한 에스터 교환 반응공정이 적용되고 있다[3]. 바이오디젤의 원료에는 식물성 및 동물성 유지, 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]. 바이오디젤 제조를 위해 사용되는 촉매는 염기 및 산 촉매, 효소 촉매, 초임계 유체, 이온성 액체 등이 있으며, 기존의 액상 무기계 촉매는 부반응에 의한 촉매 비활성화 및 재사용, 생성물과의 분리, 폐수 발생의 문제점을 가지고 있어 새로운 촉매계 개발이 절실히 필요한 상황이다[6]. 또한 에스터 교환 반응 생성물 중에는 에스터 및 글리세롤, 미반응 알코올, 촉매, 트리글리세라이드, 디글리세라이드, 모노글리세라이드 등이 혼합되어 있으며, 이러한 미반응물들은 에스터와 혼합되어 존재하기 때문에 순수한 에스터를 얻는 것은 쉽지 않다고 문헌에 보고되었다[7].

이를 극복하기 위해 불균일 및 이상계 형성 촉매계에 대한 연구가 수행되어 왔다. 일반적으로 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)에 의한 에스터 교환 반응의 속도는 삼상계 형성에 의한 확산 저항의 영향으로 균일 촉매에 비해 느린 것으로 알려져 있어, 산가가 높은 유지의 유리지방산 제거를 위한 전처리 공정에 금속산화물 담지 촉매나 강산성 이온교환수지 등과 같은 고체산 촉매 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[8].

또한 이상계 형성 촉매계(biphasic system)는 반응매체와 균일상으로 반응이 끝난 후에 생성물과 촉매계가 이상계를 형성하고, 이를 효율적으로 분리 및 회수하여 재사용할 수가 있어 환경친화적이며, 공정의 원가 절감 및 생산성 향상에 유용한 장점이 있다. 이에 대한 연구로 유기용매를 사용하는 대신 청정용매인 이온성 액체(ionic liquids; ILs)를 반응 매질에 첨가제로 사용하여 루이스산 촉매나 염기촉매를 회수하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[9].

이에 본 연구에서는 효율적인 바이오디젤 생산을 위해 녹색 용매체(green media)로서 반응성 및 선택성, 재사용성 등에서 우수한 것으로 알려진 이온성 액체를 강한 산성의 성질을 가진 촉매 및 반응에 안정한 용매로 활용하여 기존의 산 촉매 공정에 대한 문제점인 촉매 회수 및 재사용, 반응성을 높이는 방향으로 초점을 맞추어 연구를 수행하고자 하였다. 먼저 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구에서는 기존의 고체산 촉매보다 반응성이 크고 안정하며, 생성물과의 분리 및 회수가 용이한 불균일계 산성 이온성 액체 촉매를 제조하고자 하였으며, 촉매 제조는 실리카 표면에 알릴이미다졸리움을 포함한 산성 이온성 액체를 고정화하는 방법으로 이루어졌다. 제조한 촉매는 이미 알려진 상업용 이온교환수지와 반응활성을 비교하였다.

또한 대두유로부터 바이오디젤 합성을 위한 루이스산 촉매를 사용한 에스터 교환 반응에 대한 연구에서는 기존의 산 촉매보다 우수한 반응성과 안정성을 가진 루이스산 촉매를 스크리닝하고, 촉매의 반응활성 향상과 생성물로부터 촉매를 회수 및 재사용하기 위해 저가의 이온성 액체 용매를 활용하여 액체-액체 이상계를 형성하는 에스터 교환 반응 촉매계를 고안하여 이에 대한 반응활성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 바이오디젤

2-1-1. 바이오디젤 정의 및 특성

세계는 에너지를 생산하기 위해 많은 자원을 사용하고 있다. 국제에너지기구(International Energy Agency; IEA)에 따르면 세계 에너지 수요의 약 82%가 현재 석유나 천연가스, 석탄과 같은 화석연료에 의존하고 있으며, 지정학적으로 심각하게 편재된 석유자원에 따른 불안정한 에너지 수급상황과 현재 에너지 소비 형태로 볼 때 앞으로 50년 이내에 심각한 석유고갈 문제에 따른 제3차 석유파동에 봉착할 수도 있다[10,11]. 또한 계속된 화석연료의 사용으로 이산화탄소의 배출에 따른 지구 온난화 문제가 가속화됨에 따라 국제사회의 이산화탄소 배출 저감을 위한 움직임으로 1997년 일본 교토에서 개최된 교토의정서가 채택되어 2005년에 발효되었으며, 교토의정서에 따르면 세계 38개 선진국은 2008년부터 2012년까지 이산화탄소 등 온실가스 배출을 지난 1990년 총량보다 평균 5.2% 줄여야 한다. 이어 우리나라를 비롯한 개도국들도 오는 2013년부터 2017년까지 선진국들의 뒤를 따르도록 되어있다. 따라서 이에 대한 대안으로서 지속가능한 발전(sustainable development)과 함께 신재생에너지의 개발에 관심이 모아지고 있다[12].

신재생에너지란 석유, 석탄, 원자력, 천연가스가 아닌 에너지로서 11개 분야를 지정하여 3종의 신에너지(수소, 연료전지, 석탄액화가스화)와 8종의 재생에너지(태양열, 태양광, 바이오에너지, 풍력, 수력, 지열, 해양, 폐기물)를 의미하며, 신재생에너지 공급원의 80%가 바이오매스(biomass)와 폐기물이 차지한다. 바이오매스는 식물과 미생물의 광합성에 의해 생성되는 식물체, 균체와 이

를 먹고 살아가는 동물체를 포함하는 생물유기체를 말한다. 즉, 바이오매스는 재생 가능한 식물로부터 생성된 유기물을 말하며 이 중에는 에너지 작물, 나무와 식품, 사료 등 농산물 및 부산물, 임산 부산물, 수생식물, 동물 분뇨, 도시 쓰레기, 산업쓰레기 등의 유기성폐기물을 포함한다[13].

바이오에너지(bioenergy)는 이와 같은 바이오매스 자원을 에너지화한 것을 말하며 변환시스템에 따라 바이오에탄올(bioethanol), 바이오디젤, 바이오가스(biogas), 바이오수소(biohydrogen) 등으로 분류되고 있다. 이러한 바이오에너지의 원료인 바이오매스는 성장하면서 대기 중의 이산화탄소를 제거하며, 바이오매스를 연소하거나 에너지로 이용하면 이산화탄소는 다시 대기 중에 방출된다. 그러나 바이오매스가 끊임없이 재생산되는 한 바이오에너지 사용으로 인한 대기 중 이산화탄소의 순증가는 없다고 보고되고 있다[14,15]. 수송용 바이오연료 중 바이오디젤은 현재 가장 현실성 있는 신재생에너지원이라 할 수 있다. 특히 국내에서 소비되는 연료의 현황을 보면, 수송용 부분에 있어서 휘발유보다 경유의 소비량이 2배 이상 높다. 그러므로 휘발유보다 경유를 대체할 수 있는 바이오디젤의 연구개발이 훨씬 영향력이 크다고 판단할 수 있다. 또한 우리나라는 경제규모에 비해 에너지 소비 증가율이 선진국과 비교하여 매우 높은 수준이므로 기존 화석연료를 대체할 수 있는 바이오연료의 필요성이 크다고 할 수 있다.

바이오디젤은 식물성이나 동물성 유지와 같은 재생 가능한 생물학적 자원으로부터 만들어지는 긴사슬 지방산의 모노알킬에스터이다. 바이오디젤은 재생 가능한 바이오매스에서 생산되므로 에너지 자원의 고갈 문제가 없다. 연료의 문제가 되고 있는 이산화탄소는 바이오매스의 생산과정에서 회수되므로 이산화탄소의 순 배출량이 매우 적다. 또 바이오디젤은 산소함유량이 높으므로(산소 10 wt% 이상) 완전연소 비율이 높고, 발암물질인 입자상물질 등을 저감할 수 있다. 특히 독성이 적고, 생분해도가 높아서 유출시 환경오염이 적다는 점도 바이오디젤의 장점으로 꼽힌다[2].

현재 바이오디젤을 생산하는 가장 보편적인 방법은 에스터 교환 반응이 사용되고 있으며, 이 반응은 Fig. 1과 같이 트리글리세라이드에 짧은 사슬의 알코올(메탄올, 에탄올 등)과 촉매가 첨가되어 그 구조가 끊어지고 알킬기가 붙은 바이오디젤과 글리세롤이 생산되는 반응이다[3]. 생성물로서 얻어진 바이오디젤 뿐만 아니라 글리세롤도 의약품, 화장품, 고부가 화학제품 등의 원료로 유용하게 사용될 수 있어 따로 정제하여 사용된다.



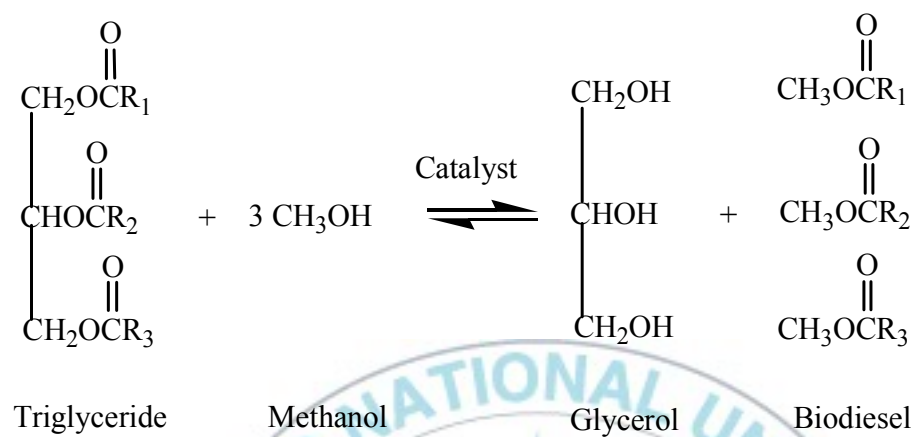


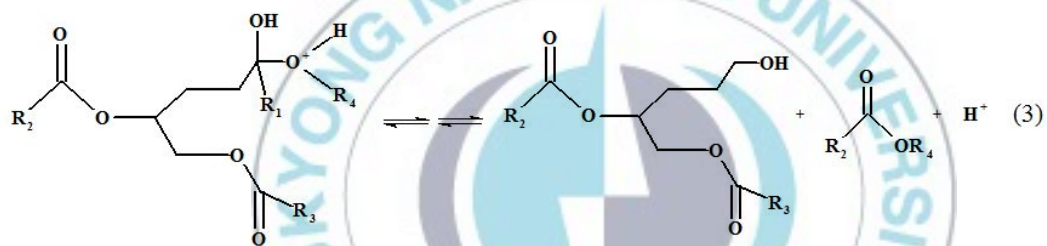
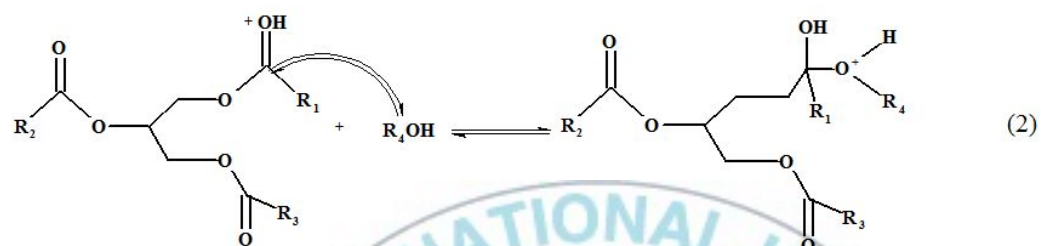
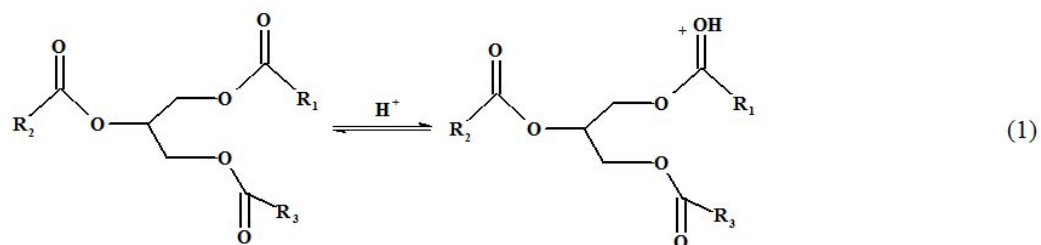
Fig. 1. Transesterification of triglyceride to biodiesel. R_{1-3} are hydrocarbon groups.

2-1-2. 에스터 교환 반응메커니즘

에스터 교환 반응을 이용한 바이오디젤 생산 공정은 산과 염기 촉매에 따라 반응메커니즘이 다르며, 각각의 촉매에 따른 반응메커니즘을 Fig. 2와 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.

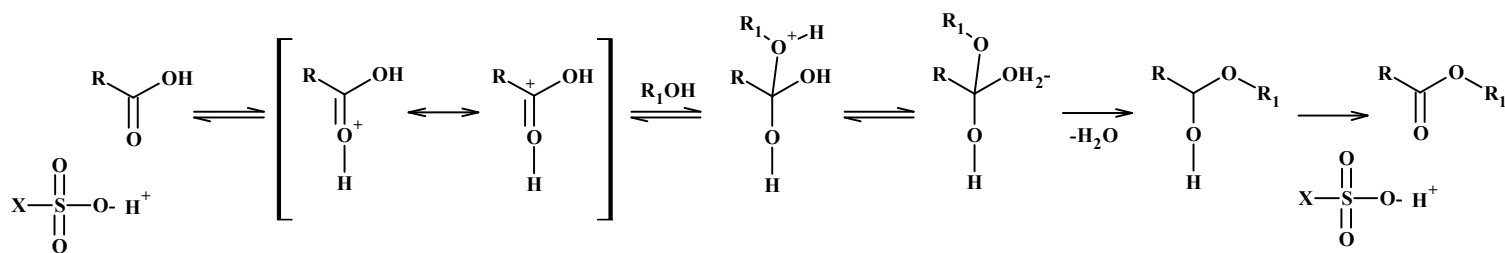
산 촉매의 에스터 교환 반응메커니즘은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 먼저 산 촉매의 H^+ 가 카르보닐 그룹에 있는 $C=O$ 와 수소결합을 통해 활성화 된다. 이때 친핵체 부분인 알코올의 비공유전자쌍을 갖고 있는 산소와 결합되고 마지막으로 H^+ 와 ROH 가 제거됨으로써 메틸 에스터를 생성한다. 이러한 반응이 중간생성물인 디글리세라이드와 모노글리세라이드에도 동일한 반응메커니즘으로 진행된다[16]. 또한 유리지방산의 산 촉매에 의한 에스터화 반응메커니즘 역시 유사하며, 이들 산 촉매들이 지닌 전자수용체인 루이스산(Lewis acid)과 양성자공여체인 브뢴스테드산(Brønsted acid) 등 두 가지 산 성질이 모두 반응에 기여하는 것으로 알려져 있으며 Fig. 3에 그 반응기구를 나타냈다[7].

염기 촉매의 에스터 교환 반응메커니즘은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 먼저 염기 촉매가 알코올과 먼저 반응하여 RO^- 를 생성한다. 이때 생성된 RO^- 는 트리글리세라이드에 존재하는 카르보닐 그룹의 탄소를 공격하여 메틸 에스터를 생성하게 된다[16]. 역시 중간생성물인 디글리세롤과 모노글리세롤에도 동일한 반응메커니즘을 통해 최종적으로 1 mol의 트리글리세라이드로부터 3 mol의 메틸 에스터와 1 mol의 글리세롤이 형성된다.

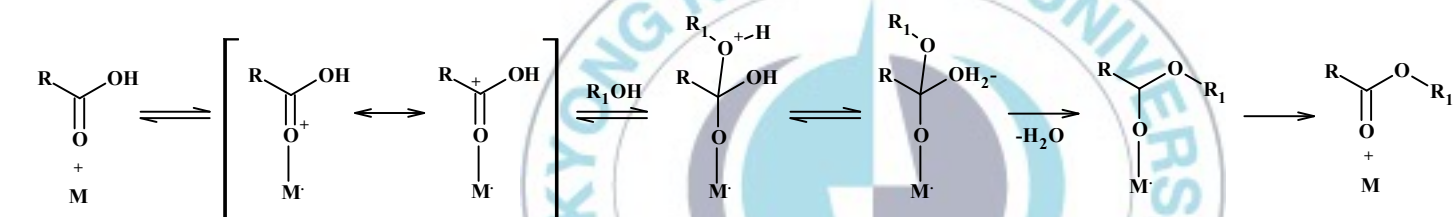


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: carbon chain of the fatty acids
 R_4 : alkyl group the alcohol

Fig. 2. Mechanism for transesterification using acid catalysts[16].



Bronsted type acid



Lewis type acid

Fig. 3. Mechanism for esterification using two type acid catalysts[7].

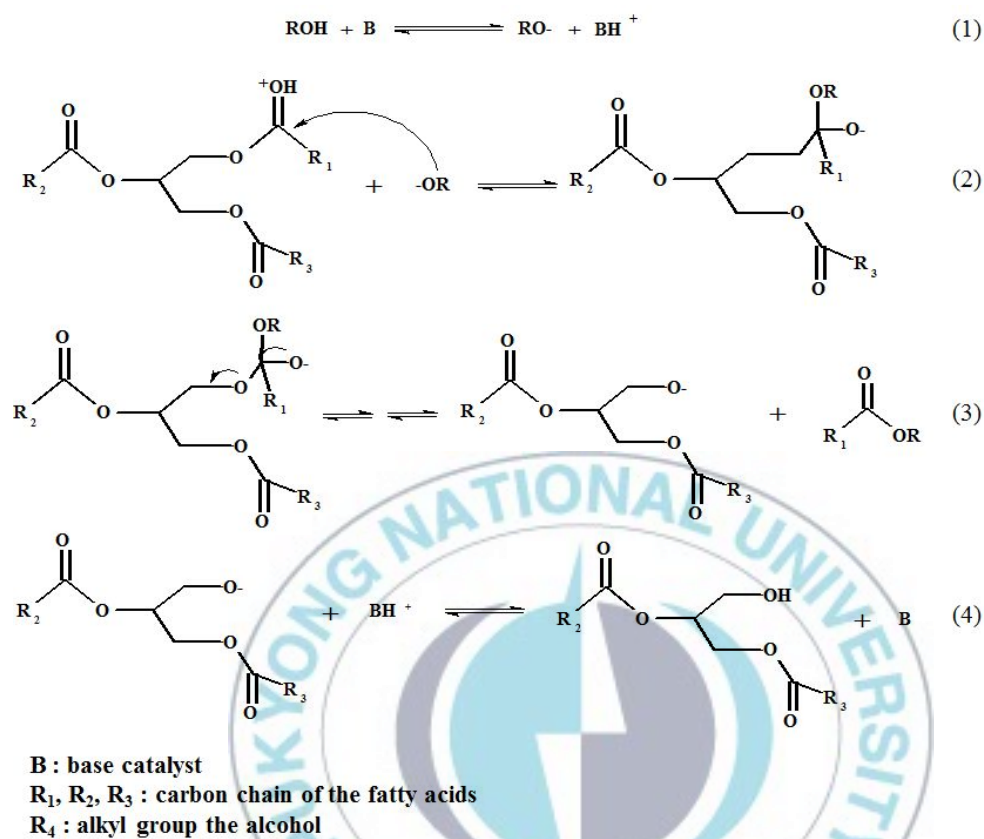


Fig. 4. Mechanism for transesterification using base catalysts[16].

2-1-3. 바이오디젤 생산공정 개발 현황

바이오디젤 생산공정은 1983년부터 바이오디젤 연구가 시작되어 1993년 프랑스에서 회분식으로 pilot 공장이 건설되어 매년마다 매우 빠르게 성장을 하였다. 바이오디젤의 대량 생산공정은 주로 강염기 균일 촉매를 사용하고 있으며, 일반적으로 Fig. 5과 같은 순서로 생산된다. 이 공정의 주요기술로는 크게 약 96% 순도의 바이오디젤 합성기술과 많은 공정비용이 소요되는 분리 및 세척공정으로 나눌 수 있다[17].

지난 20년간 유럽에서는 여러 가지 방법을 이용한 고성능 대량 생산 공정을 개발하고 있으며, 1980년대에 강염기 촉매를 이용한 에스터 제조공정 개발을 중점적으로 수행하였고 많은 특허를 출원하였다. 프랑스의 노방스사는 세계 최초로 강염기 촉매를 이용한 제조방법의 상용화에 성공하여 연간 3만 톤의 바이오디젤을 생산하고 있으며, 오스트리아에서는 연속식 교반반응기 (continuous stirred tank reactor; CSTR) 2개를 직렬로 연결한 공정을 개발하여 대량생산체계를 마련하였다. 연속공정에서 촉매의 효율을 높이려는 노력은 여러 가지 연속공정의 후속적인 개발과 함께 지속적으로 이루어지고 있으며, 강염기 균일 촉매를 대체하기 위하여 나트륨 금속촉매를 이용한 연속공정(프랑스)과 나트륨과 칼륨을 이용한 식물성 오일의 에스터 교환 반응(미국) 등 다양한 방법이 개발되었다. 특히 독일의 Henkel사가 개발한 메톡사이드나트륨 촉매를 이용한 연속식 관형반응기에서의 지방산 알킬에스터 합성공정은 2상 반응에서의 촉매 성능 저하방지와 공정처리 성능을 높이기 위한 방안을 제시하였다. 다단계 연속식 교반반응기의 비효율성과 과다한 장치비를 줄이기 위한 방법으로는 연속식 관형반응기가 이상적이나, 혼합장치가 없는 관형반응기에서 2상 반응의 효율을 높이는 데는 많은 제한이 있다고 보고되고 있다. 그래서 Henkel사는 연속식 관형반응기를 2개 이상 직렬로 설치하고 그 사이에 글리세린 회수설비와 저급알코올 및 촉매의 추가 공급시설을 설치한 2단계 이상의 다단계 직렬식 연속 관형반응기 공정의 개발을 완료하여,

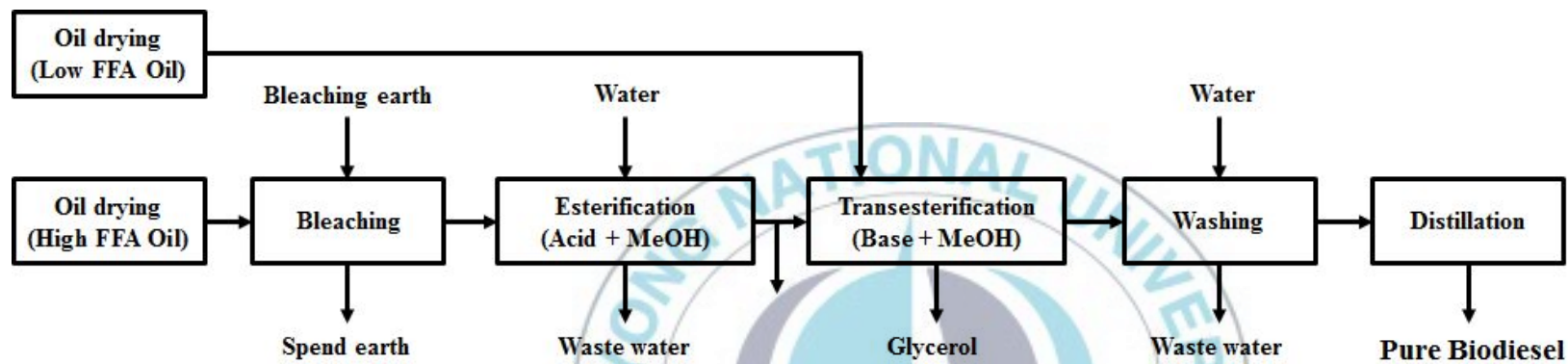


Fig. 5. Biodiesel manufacturing process[17].

97% 이상의 고순도 지방산 알킬에스터, 특히 지방산 메틸에스터를 생산하고 있다. 이 공정은 현재 유럽과 미국의 표준공정으로 채택되어 바이오디젤의 보급에 큰 역할을 하고 있다.

최근 일본에서는 상기 독일의 공정과 유사한 조건(알코올과 유지의 몰비율이 4.3~6.6, 반응시간 15분)에서 수산화나트륨을 촉매로 이용하여 폐식용유를 지방산 메틸에스터로 전환하는 공정을 개발하기도 하였다. 이처럼 세계 각국에서 많은 공정개발과 공장건설로 바이오디젤의 상용화가 이루어지고 있으나, 지속적인 연구개발이 진행되고 있어, 새로운 형태의 공장이 계속적으로 건설되어질 전망이다.



2-2. 청정화학공정과 이온성 액체

전 세계적으로 화학 및 석유화학 공정에서 광범위하게 이용되고 있는 유기 화합물은 대부분 휘발성과 폭발성이 높고, 인체에 유해하여, 이의 사용에 대한 규제가 점차 강화되고 있다. 기존의 화학공정은 대량 생산에 치중하여 원료의 고 효율화와 환경 친화성이 결여되고 독성 화합물의 출현, 부산물 생성, 환경 파괴 등의 문제점을 낳고 있다. 오늘날의 과학은 환경을 우선적으로 고려하면서 발전하도록 요구 받고 있으며, 이러한 관점에서 자원의 효율적 활용 및 환경 보호 등을 고려한 청정 생산 개념이 도입되었고, 화학공학 분야에서도 청정 화학공정(clean chemistry process)이라는 개념을 고려한 연구개발이 필요하게 되었다. “clean process” 혹은 “green chemistry”란 부산물의 생성을 억제하고 또한 촉매와 독성, 휘발성 유기용매의 소비를 최소화하여 결국 환경 친화적인 waste-free 화학공정을 개발하고자 하는 것을 의미한다.

최근 들어 정밀화학 분야에서도 보다 경제성이 있으면서도 환경 친화적인 공정을 개발하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 그중 첫 번째는 휘발성 유기용매의 사용량을 줄이기 위한 노력으로 solvent-free 합성법을 개발하거나 혹은 기존의 유기용매 대신 물이나 초임계 유체를 용매로 사용하고자 하는 것이고, 두 번째는 촉매의 재사용 방법 개발을 통해 촉매의 총 사용량을 최소화하려는 노력이다. 또한 최근 들어서 소위 이온성 액체를 이용하는 방법이 또 다른 대안으로 크게 주목을 받고 있다. 이온성 액체를 반응 매개체로 사용할 경우 촉매가 용해 내지 분산되어 있는 이온성 액체상과 유기생성물이 이상계 시스템을 형성할 수 있어 촉매의 재사용을 용이하게 할 뿐 아니라, 이때 반응용매로 사용되는 이온성 액체 역시 반복적으로 사용될 수 있기 때문이다. 이에 이온성 액체는 친환경적인 차세대 용매로서의 많은 바람직한 물리화학적 특성을 가지고 있다고 보고되고 있다[18].

이온성 액체는 소금과 같이 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 이온성 염 화합물으로써 373 K 이하의 비교적 낮은 온도에서 액체 상태로 존재하는 이온성 염이다. 일반적으로 이온성 액체를 구성하는 대표적인 양이온으로는 디알킬이미다졸리움, 알킬피리디늄, 4급 암모늄, 4급 포스포늄 등이 있으며, 음이온으로는 NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 등이 있다. 이러한 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어진 구조에 의해 결정구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 녹는점을 가지게 된다[19]. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)라 한다. 이와 같은 이온성 액체의 구조를 Fig. 6에 나타내었다.

쿨롱의 힘(coulombic force)에 의해 유지되는 이온성 액체는 매우 낮은 휘발성을 가지기 때문에 산업분야에서 사용되고 있는 휘발성 유기화합물의 잠재적인 독성에 대한 위험을 최소화 할 수 있다. 또한 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성과 이온전도도를 지니고 있을 뿐 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속화합물을 잘 용해시키며 400 °C까지 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다. 이온성 액체는 이용목적에 따라 양이온 및 음이온을 변화시켜 특성을 최적화 할 수 있으며, 양이온과 그 상대 음이온의 조합으로 10^{18} 개 이상의 이온성 액체의 제조가 가능하다. 따라서 양이온과 음이온의 선택에 따라 이온성 액체의 물리적, 화학적, 전기적 특성이 달라지므로 디자이너 용매(designer solvents)라고 불리며, 반응용매 및 촉매로서 또는 전해질, 윤활유, 열매체, 추출제, 분리용제, 표면개질제 등으로 광범위하게 활용될 수 있다[20].

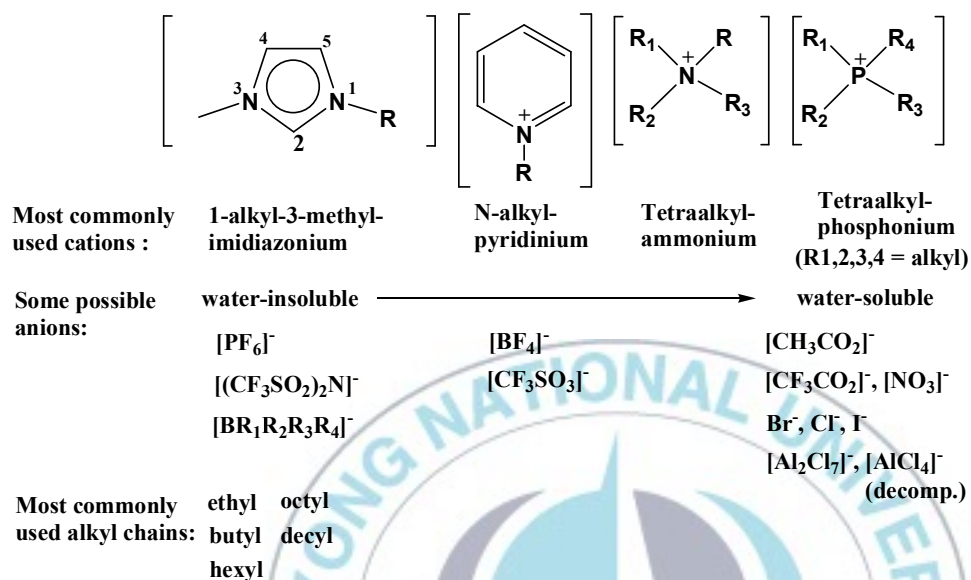


Fig. 6. Structures of various ionic liquids.

2-3. 선행연구조사

바이오디젤의 생산기술에 대한 연구가 액상 무기계 촉매 및 불균일계 촉매, 효소 촉매, 초임계 유체, 이온성 액체 등을 이용한 다양한 방법으로 이루어지고 있다. 현재 주요 공정으로 액상 염기 촉매(KOH, NaOH, NaOMe 등)를 사용하고 있지만 원료물질에 유리지방산이 존재할 경우(0.5~2 wt%) 비누화 반응이 일어나 분리 정제하는데 있어 많은 어려움을 초래하게 된다[5]. 또한 촉매의 중화과정에서 다량의 폐수가 발생한다. 액상 산 촉매(H_2SO_4 , HCl 등)의 경우는 원료물질에 물과 유리지방산이 존재해도 반응수율이나 정제에 있어 크게 영향을 받지 않기 때문에 저가의 원료물질을 사용할 수 있다는 장점이 있지만, 과량의 메탄올이 필요하며, 더 높은 온도와 반응속도가 늦어 생산성이 떨어진다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 효소 촉매의 개발과 초임계 유체의 방법이 개발되고 있지만, 촉매 및 공정비용이 여전히 비싼 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제를 극복하고 친환경공정으로 바이오디젤을 생산하기 위해 불균일 및 이상계 형성 촉매계에 대한 연구가 수행되어 왔다. 일반적으로 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)에 의한 에스터 교환 반응의 속도는 삼상계 형성에 의한 확산 저항의 영향으로 균일 촉매에 비해 느린 것으로 알려져 있어, 산가가 높은 유지의 유리지방산 제거를 위한 전처리 공정에 금속산화물 담지 촉매나 강산성 이온교환수지 등과 같은 고체산 촉매 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Park 등[21]은 다양한 금속산화물 담체 촉매에 대해 에스테르화 반응 활성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 SO_4^{2-} 가 WO_3 에 비해 높은 활성을 가졌으며 담체는 zirconia가 가장 우수한 것으로 보고하였다. 또한 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 촉매는 장기운전시 안정성이 낮았고 WO_3/ZrO_2 촉매가 약 140시간 이상 안정적으로 촉매 활성이 유지되었음을 보고하였다. 그러나 금속산화물 담지 촉매에서의 리칭에 의한 촉매 활성 저하 문제를 해결하기 위해 강산성

이온교환수지를 촉매로 활용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 현재 상용 이온교환수지 제품 중 Amberlyst-15가 높은 촉매 활성을 가진다고 보고되고 있지만, 금속산화물 촉매에서와 마찬가지로 이온교환수지 촉매도 재사용에 따른 반응 활성 감소가 발견되었다[8]. 유리지방산 제거를 위한 산촉매의 전처리 공정에 대한 연구결과를 Table 1에 요약하였다.

산 촉매를 사용한 직접 바이오디젤 생산에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 균일계 산 촉매로는 브뢴스테드산인 황산과 루이스산인 염화알루미늄을 사용하여 에스터 교환 반응을 수행한 결과 반응성은 우수하지만 촉매 회수가 불가능하고 촉매 제거를 위한 공정비용과 폐수가 발생하는 많은 문제점이 있다. 그래서 Liang 등[9]은 균일 촉매인 금속염화물을 회수하기 위해 이온성 액체 용매를 활용하여 6회까지 재사용하여도 수율에 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 이 촉매는 반응물 중 물의 존재에 의해 파괴되는 문제가 있다. 그래서 Wu 등[22]과 Han 등[23]은 수분에 안정한 SO_3H 의 관능기를 가진 브뢴스테드산 이온성 액체를 제조하여 433 K에서 에스터 교환 반응을 수행한바 있다. 1-(4-sulfonic acid)butyl pyridinium hydrogen sulfate가 가장 우수한 반응성을 보였으며, 진한 황산과 비슷한 경향을 보였다. 이 촉매 또한 반응생성물과 분리를 위해 많은 에너지 비용이 든다는 문제가 있다. 산 촉매를 사용한 직접 바이오디젤 생산에 관한 연구결과를 Table 2에 요약하였다.

지금까지 연구결과를 바탕으로 보다 환경 친화적이고 효율적으로 바이오디젤을 생산하기 위해 본 연구는 (1) 저가의 원료물질 활용 (2) 기존의 환경에 유해한 산업공정을 환경 친화적인 공정으로 전환 (3) 촉매 재사용 및 분리공정 단순화를 통한 생산 비용 절감 (4) 기존의 산 촉매 공정에 대한 반응속도 및 수율 향상을 높이는 방향으로 초점을 맞추어 진행되었다고 할 수 있다. 먼저 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구에서는 기존의 고체산 촉매보다 반응성이 크고 안정하며, 생성물과의 분리 및 회수가 용이한 불균일계 산성 이온성 액체 촉매를 제조하고자 하였으며,

Table 1. Literature survey of the pre-treatment process for biodiesel

Materials	Catalysts	Temp.	Conditions	Conv. of removal FFA	Ref.
Crude <i>Jatropha curcas</i> oil	H ₂ SO ₄ (1 wt%, based oil)	323 K	MeOH(60 wt%, based oil), 1 h	~93%	[6]
Tropical crop seed oil	H ₂ SO ₄ (1 wt%, based oil)	333 K	MeOH(27 wt%, based oil), 2 h	~98%	[24]
Used vegetable oil	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	348 K	MeOH(20 vol%, based oil), 1h	~90%	[21]
	WO ₃ /ZrO ₂			~86%	
Cooking soybean oil	Amberlyst-15	348 K	MeOH/oil=6(molar ratio), 1 h	~79%	[25]
	Amberlyst-35			~75%	
	Dowex 50WX8-40			~70%	
Waste cooking oil	Amberlyst-15 (2 wt%, based oil)	333 K	MeOH(20 vol%, based oil), 2 h	~46%	[5]
<i>Jatropha</i> oil	Amberlyst-15 (17 wt%, based oil)	333 K	MeOH(7 wt%, based oil), 2 h	~94%	[26]

Table 2. Literature survey of the acid catalyzed process for biodiesel

Materials	Catalysts		Temp.	Conditions	Conv.	Ref.
	solvent	Co-catalyst				
Chicken tallow	H ₂ SO ₄ (25 wt%, based oil)		323 K	MeOH/oil=30, 24 h	~99%	[27]
Mutton tallow	H ₂ SO ₄ (50 wt%, based oil)		333 K	MeOH/oil=30, 24 h	~93%	
Canola oil	THF (5 wt%, based oil)	AlCl ₃ (5 wt%, based oil)	383 K	n(MeOH):n(oil)=24, 18 h,	~98%	[28]
Soybean oil	[Et ₃ NH][Cl]	AlCl ₃ , FeCl ₃ , SnCl ₂ , ZnCl ₂	343 K	n(Catalyst):n(MeOH):n(Oil)=0.88:12:1, 9 h	64~98%	[9]
Jatropha oil	[BMI][InCl ₄]	Sn(3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone) 2(H ₂ O) ₂	333 K	n(MeOH):n(oil)=9:1, 6 h, 3 mL IL, 1 wt% cat.	~83%	[29]
Cotton seed oil	[pyridine][HSO ₄]		433 K	n(Catalyst):n(MeOH):n(Oil)=0.06:12:1, 5 h	~92%	[22]
	[imidazole][HSO ₄]				~90%	
	[triethylamine][HSO ₄]				~72%	
Waste oil	[pyridine][HSO ₄]		433 K	n(Catalyst):n(MeOH):n(Oil)=0.06:12:1, 5 h	~91%	[23]

촉매 제조는 실리카 표면에 알릴이미다졸리움을 포함한 산성 이온성 액체를 고정화하는 방법으로 이루어졌다. 제조한 촉매들은 이미 알려진 상업용 이온 교환수지와 반응활성을 비교하였다.

또한 대두유로부터 바이오디젤 합성을 위한 루이스산 촉매를 사용한 에스터 교환 반응에 대한 연구에서는 기존의 산 촉매보다 우수한 반응성과 안정성을 가진 루이스산 촉매를 스크리닝하고, 촉매의 반응활성 향상과 생성물로부터 촉매를 회수 및 재사용하기 위해 저가의 이온성 액체 용매를 활용하여 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 액체-액체 이상계를 형성하는 에스터 교환 반응 촉매계를 고안하여 이에 대한 반응활성을 조사하였다. 이상의 연구내용을 Fig. 8에 나타내었다.



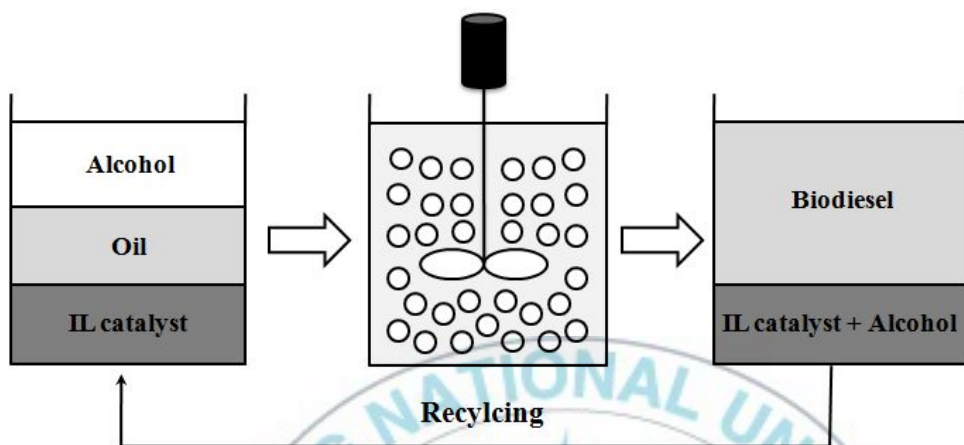


Fig. 7. Liquid-liquid biphasic catalytic system.

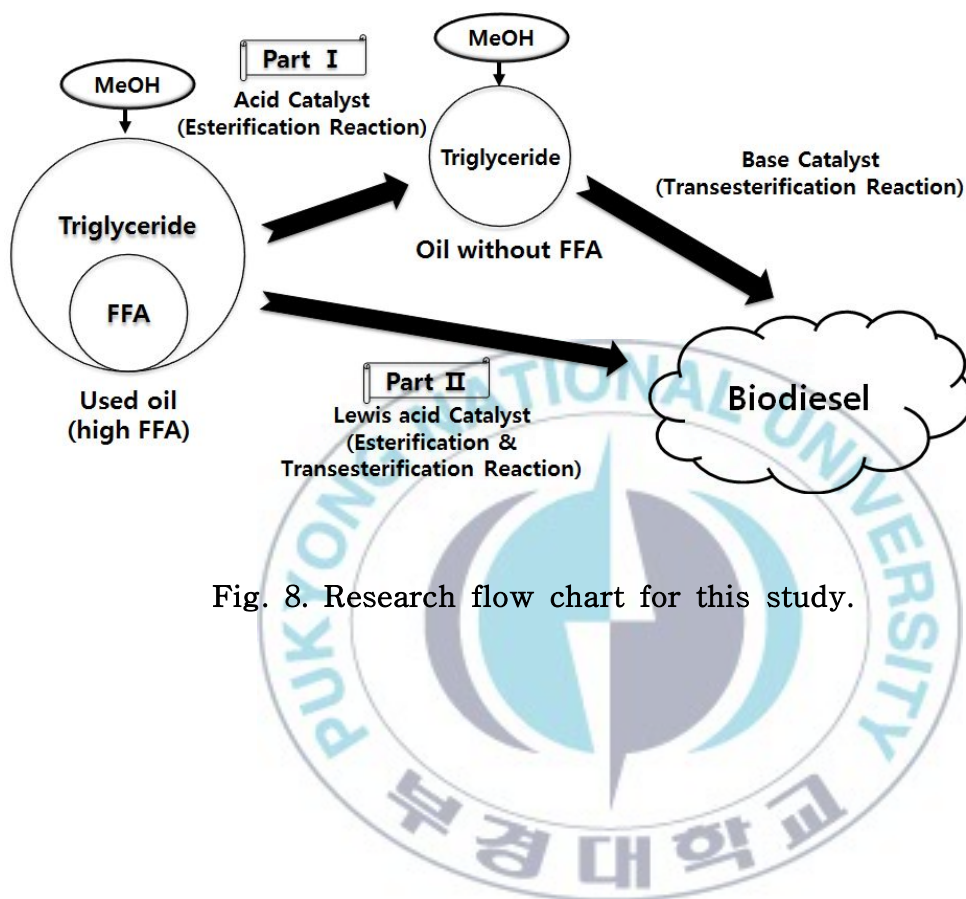


Fig. 8. Research flow chart for this study.

3. 실험

3-1. 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구

3-1-1. 실험 재료

본 연구는 바이오디젤의 원료로써 대두유에 올레산을 혼합한 산가가 약 38.6 mg KOH/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-mercaptopropyltrimethoxysilane(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% 아세톤, 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.

3-1-2. 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) 추출장치

에서 톨루엔으로 침전물을 12시간 동안 세척한 뒤 383 K에서 건조시키면 실리카겔의 표면에 티올(thiol)이 결합된 SiO_2 -MPS가 얻어진다.

3-1-3. 산성 이온성 액체 제조

산성 이온성 액체 제조를 위한 화학적 공정을 Fig. 9에 나타내었다. 먼저 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(allyimidazolium)과 진한 황산을 1:1 몰 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 $[\text{ASBI}][\text{HSO}_4]$ 라 명명하였다. 루이스산 이온성 액체 제조는 브뢴스테스산 이온성 액체인 $[\text{ASBI}][\text{HSO}_4]$ 에 염화티오닐을 1:1 몰 비율로 천천히 넣은 후 8시간 동안 환류 반응시켰다. 미반응물은 증류하여 제거한 다음 생성물을 디에틸에테르로 세척하고 323 K에서 2시간 동안 진공상태로 건조하였고, 이를 $[\text{ASCBI}][\text{HSO}_4]$ 라 명명하였다.

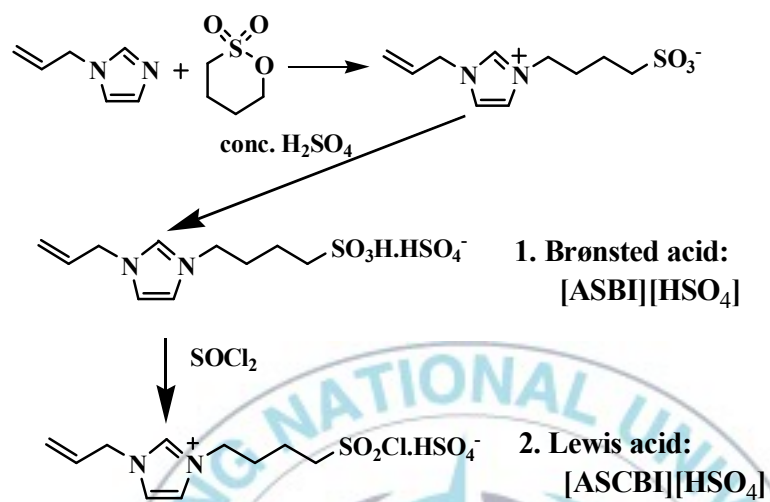


Fig. 9. Preparation of acidic ionic liquids containing allylimidazolium.

3-1-4. 실리카겔에 고정화된 산촉매 제조

실리카겔에 고정화된 산촉매 제조 방법은 Fig. 10에 나타내었다. 먼저 불균 일계 산성 이온성 액체 촉매 제조는 담체인 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 표면의 티올 작용기와 산성 이온성 액체의 알릴기와 반응시켜 고정화하였다. 고정화 반응은 150 mL의 정제된 아세토니트릴 용매에 20 g의 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 를 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, 디에틸 에테르 용매 순서대로 세척하고 323 K에서 6시간 동안 진공상태에서 건조하였다[30]. 이를 각각 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 와 $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$ 라 명명하였다.

그리고, 상기의 산성 이온성 액체가 담지된 촉매와 달리 비교촉매로써 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 의 티올 말단기에 브룬스테드산과 루이스산을 도입한 촉매를 제조하였다. 즉, 술폰기($-\text{SO}_3\text{H}$)가 결합된 실리카겔 촉매 제조는 200 mL의 30 wt% 과산화수소 용액에 20 g의 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 와 0.003 mol의 진한 황산을 상온에서 20시간 동안 반응하여 티올기($-\text{SH}$)를 술폰기로 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[31]. 이를 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ 라 명명하였다. 염화술폰기($-\text{SO}_2\text{Cl}$)가 결합된 실리카겔 촉매 제조는 20 mL의 디클로로메탄 용매에 20 g의 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ 와 18 g의 염화티오닐을 넣고 16시간 동안 환류 반응시켰고, 이를 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$ 라 명명하였다.

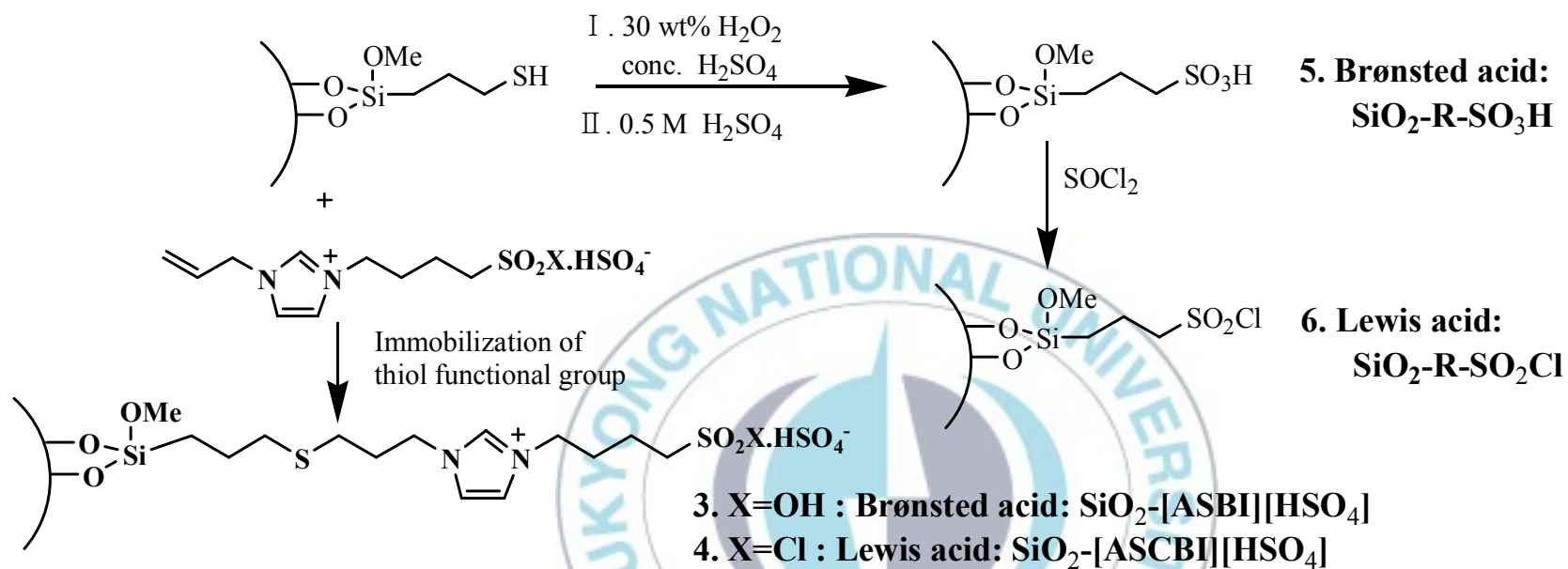


Fig. 10. Preparation of acid catalysts immobilized on silica gel.

3-1-5. 촉매 특성분석

산성 이온성 액체의 합성 유무 및 분자구조는 400MHz ^1H -NMR 스펙트럼 (VNMRS-400, Varian) 분석기를 통해 확인하였다. 실리카겔과 3-MPS, 산성 이온성 액체와의 결합여부를 알아보기 위해 적외선 분광기(FT-IR, JASCO FT/IR-4200)로 파동수 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 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.

3-1-6. 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. 본 실험에 사용된 실험장치 그림은 Fig. 11에 나타내었다. 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 올레산의 전환율은 다음과 같이 계산하였다[32,33].

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

AV: acid value (mg KOH/g)

V: volume of used KOH solution (mL)

c: molarity of KOH (mol/L)

m: weight of sample (g)

$$Conversion(\%) = \frac{AV_i - AV_f}{AV_i} \times 100$$

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

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



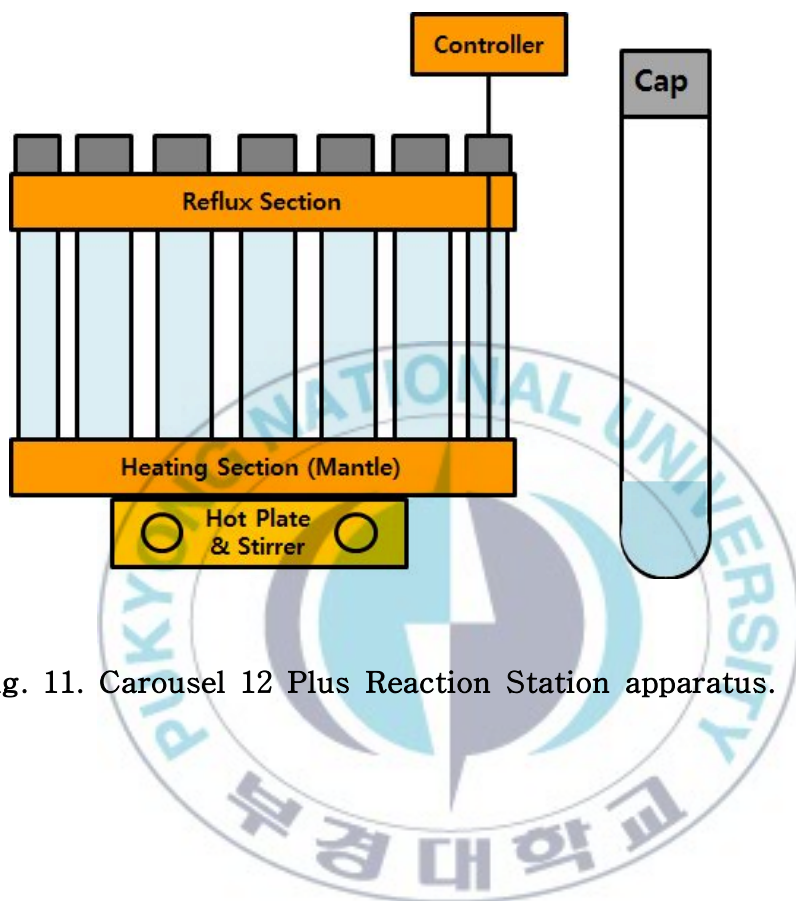


Fig. 11. Carousel 12 Plus Reaction Station apparatus.

3-2. 바이오디젤 합성을 위한 에스터 교환 반응연구

3-2-1. 실험 재료

본 연구에서는 바이오디젤의 원료로 (주)사조해표의 대두유와 SK케미칼사의 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.

3-2-2. 촉매의 제조

일반적으로 알려진 5종류의 루이스산 금속염화물(SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , 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 몰 비율로 250 mL 용량의 둥근바닥플라스크에 넣고 질소 분위기를 유지하며 393 K의 실리콘 오일 온도 내에서 투명한 액체가 될 때까지 교반하여 가열하여 촉매를 제조하였다[34]. 염화알루미늄은 열과 공기와 수분에 대해 매우 민감하므로 질소 분위기에서 디클로로메탄의 용매상에서 원하는 몰 비율로 염화콜린을 넣어 혼합하여 상온에서 녹인 후 용매를 제거하여 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매 종류를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Preparation of Lewis acidic ionic liquid containing metal chloride

Entry	Lewis acidic ionic liquids
1	$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$
2	$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{ZnCl}_2$
3	$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{AlCl}_3$
4	$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{FeCl}_3$
5	$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{CuCl}$

3-2-3. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 산의 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[35]. 사용된 기기는 적외선 분광기(JASCO FT/IR-5300)로 파동수 $1300\sim1600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 ATR(attenuated total reflection) 방법으로 시료의 투광도를 측정하였다.

3-2-4. 반응실험 및 분석

에스터 교환 반응은 대두유와 메탄올, 제조된 루이스 산 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. 본 실험에 사용된 실험장치 그림은 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 반응이 끝난 후 상부에 메틸에스터 생성물 층과 하부에 메탄올, 글리세롤, 촉매 층으로 상분리가 일어난다. 회수된 상층부의 지방산 메틸에스터 함량은 KS M 2413에 의거하여 분석하였으며, 불꽃이온검출기와 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[36]. 기체크로마토그래피의 작동 조건은 주입부와 검출부를 523 K로 설정하여 오븐 온도를 433 K를 시작으로 513 K까지 승온 프로그램을 이용하여 분석하였다.

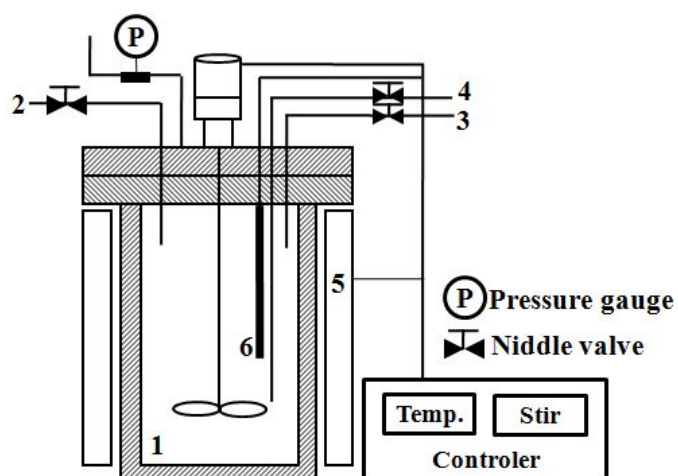


Fig. 12. Autoclave reactor system. (1) SUS 316 vessel (2) gas inlet (3) gas outlet (4) product outlet (5) electrical furnace (6) thermometer.

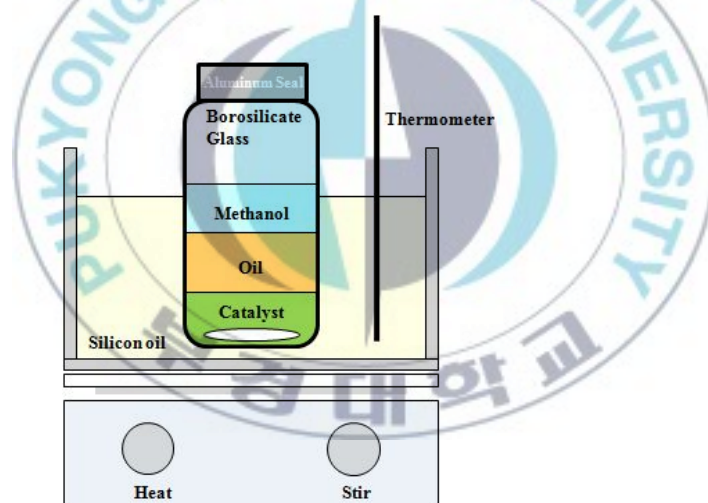


Fig. 13. Experimental batch reactor system.

4. 결과 및 고찰

4-1. 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구

4-1-1. 촉매 특성분석

2가지의 산성 이온성 액체에 대한 합성 유무 및 분자구조는 Fig. 14에서 보는바와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하여, 모두 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 핵자기공명 분석은 DMSO-d_6 (dimethyl- d_6 sulfoxide)를 사용하였다. 이들 구조분석은 Wu 등[22]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. 15에서 보는 바와 같이 b 곡선의 2934 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 2580 cm^{-1} 영역 부근에 나타나는 S-H기의 흡수파장이 정확히 관찰되지 않았는데, 이는 S-H기의 IR 흡광도가 약하기 때문에 상대적으로 S-H기의 함유량이 적은 실리카겔 표면에서는 관찰되지 않았다. c와 d 곡선의 1562 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.

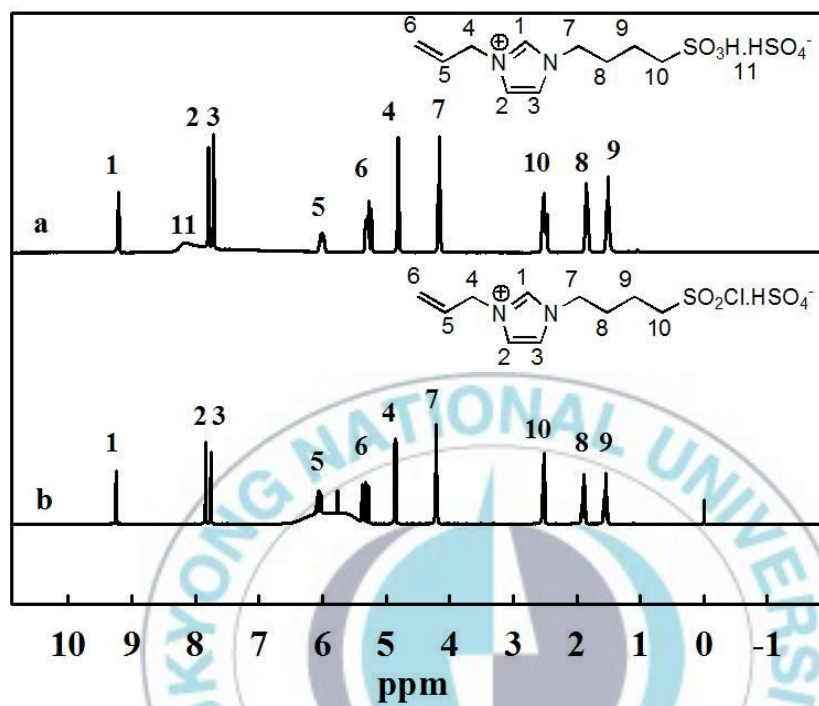


Fig. 14. The ^1H -NMR spectrum of (a) $[\text{ASBI}][\text{HSO}_4]$ and (b) $[\text{ASCBI}][\text{HSO}_4]$.

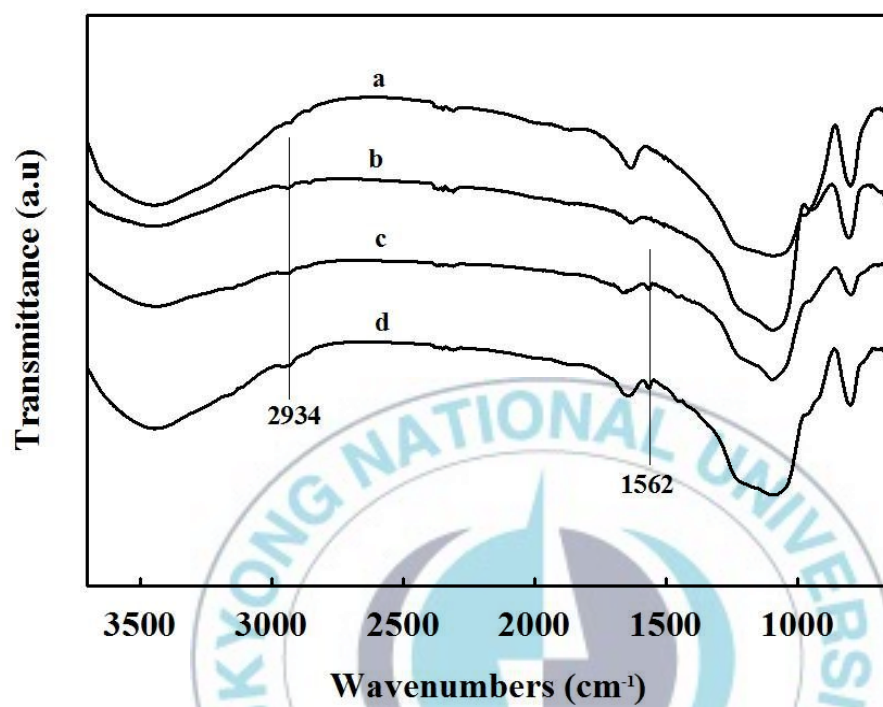


Fig. 15. FT-IR spectra of (a) silica gel, (b) SiO₂-MPS, (c) SiO₂-[ASBI][HSO₄] and (d) SiO₂-[ASCBI][HSO₄].

4-1-2. 불균일계 촉매의 반응성

올레산의 에스터화 반응에 대한 성능을 알아보기 위해 제조한 4가지 촉매 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$, $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$ 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. 16에 나타내었다. 반응시간이 120분에서 240분으로 증가함에 따라 올레산의 전환율이 모든 촉매에서 향상됨을 보였으며, 반응활성은 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]} > \text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]} > \text{Amberlyst-15} > \text{Dowex 50Wx8} > \text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H} > \text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$ 의 순으로 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[37,38]. 또한, 가역반응인 에스터화 반응에서 부산물로 생성되는 수분은 반응평형에서의 역반응을 촉진시킬 수 있으며, 촉매의 안정성에도 악영향을 미칠 수 있는데 실리카겔에 고정화된 산성 이온성 액체 촉매는 수분에 대한 높은 안정성을 지니고 있어 반응성을 일정하게 유지하는 것으로 사료된다[8,24,26].

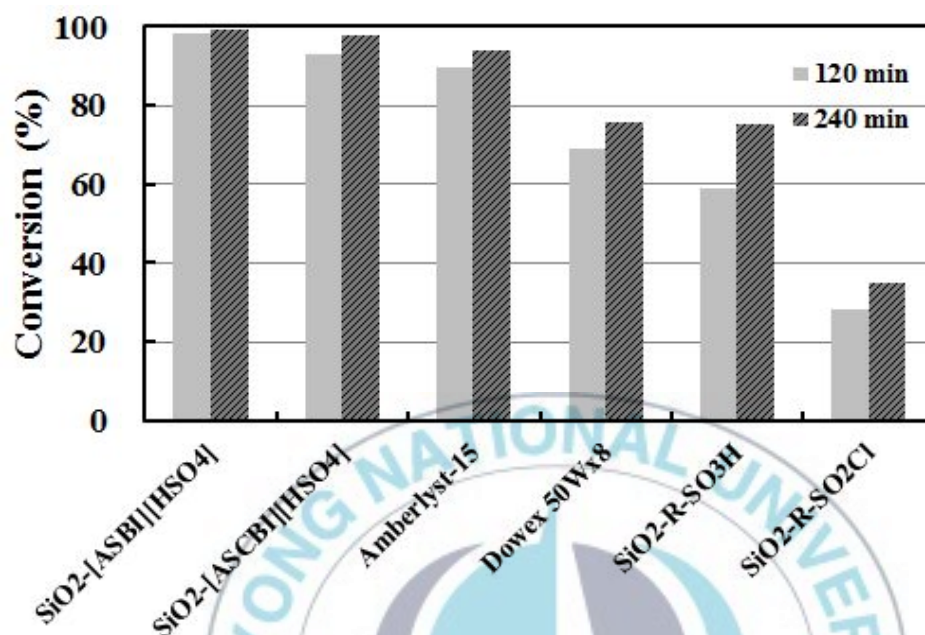


Fig. 16. Comparison of different solid acid catalysts. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%, 353 K.

4-1-3. 반응온도에 대한 영향

반응온도 323~353 K 범위에서 각 촉매들의 에스터화 반응에 따른 성능 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 모든 촉매에서 전환율이 향상됨을 보였으며, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 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 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ 와 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$ 의 경우가 에스터화 반응에 가장 낮은 활성을 보였다.

4-1-4. 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. 18에 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 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 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 지속적인 증가는 보이지만, 경제성이 있는 촉매공정을 상정할 때 과도한 촉매량의 필요는 바람직하지 않다.

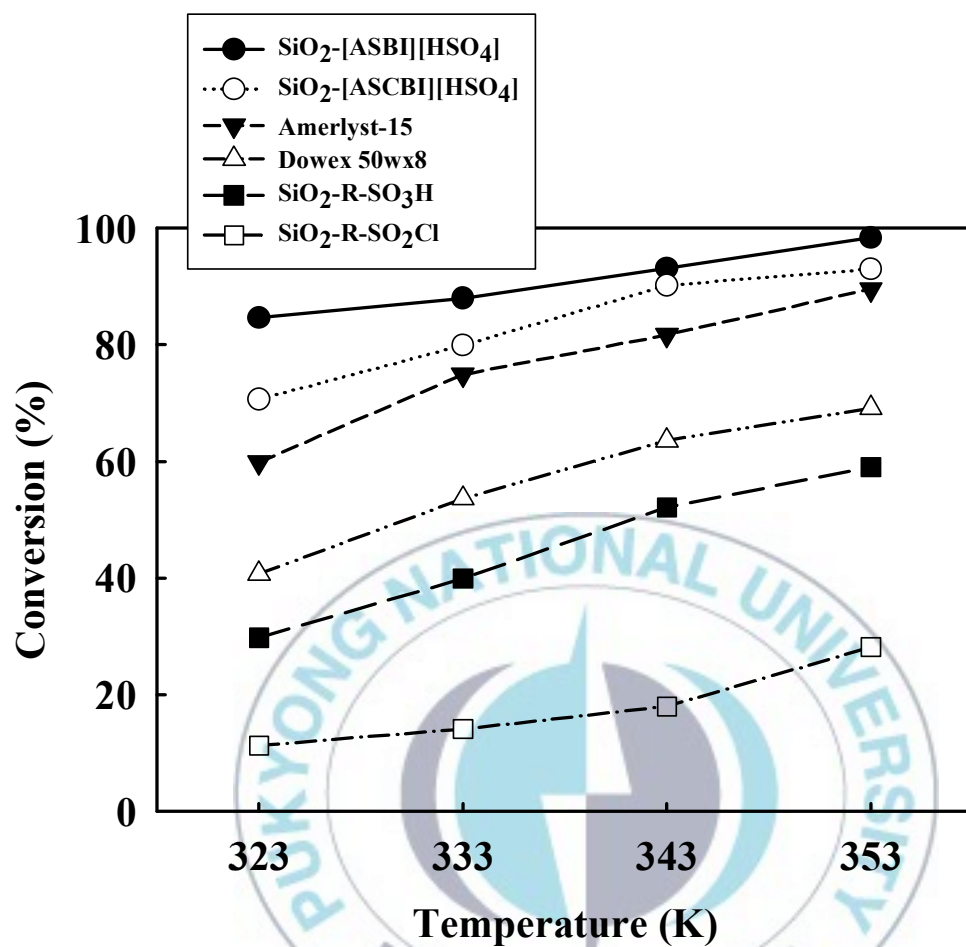


Fig. 17. The effect of reaction temperature. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%, 120 min.

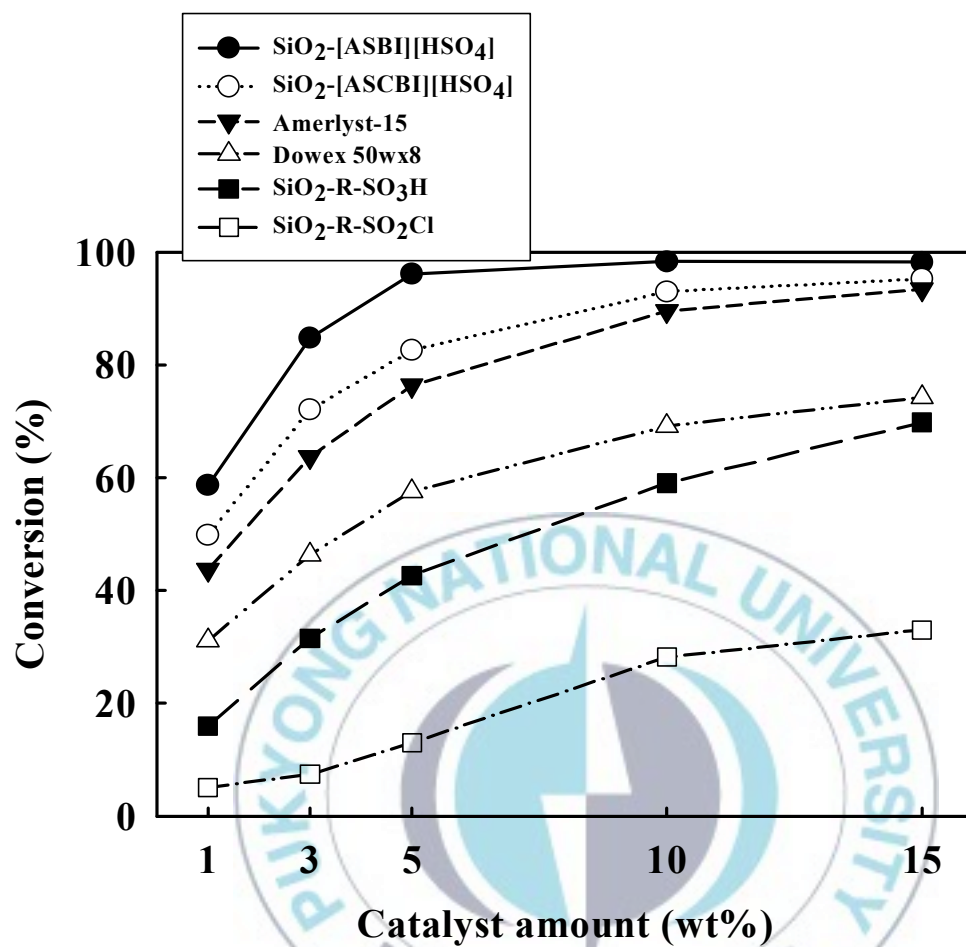


Fig. 18. The effect of the catalyst amount. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, 353 K, 120 min.

4-1-5. 올레산과 메탄올 몰 비율에 대한 영향

Fig. 19는 대두유에 첨가된 올레산에 대한 메탄올의 몰 비율 증가에 따른 영향을 나타내었다. 몰 비율 5~40 범위로 증가함에 따라 올레산의 전환율이 증가하였으며, 몰 비율이 5~20 범위에서는 반응 전환율이 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 메틸 에스터로의 전환을 크게 증가시킨 것으로 생각되며, 가장 우수한 성능을 보이는 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매의 경우 본 반응온도에서 올레산에 대한 메탄올의 몰 비율이 20이면 충분한 반응활성 조건으로 나타났다.



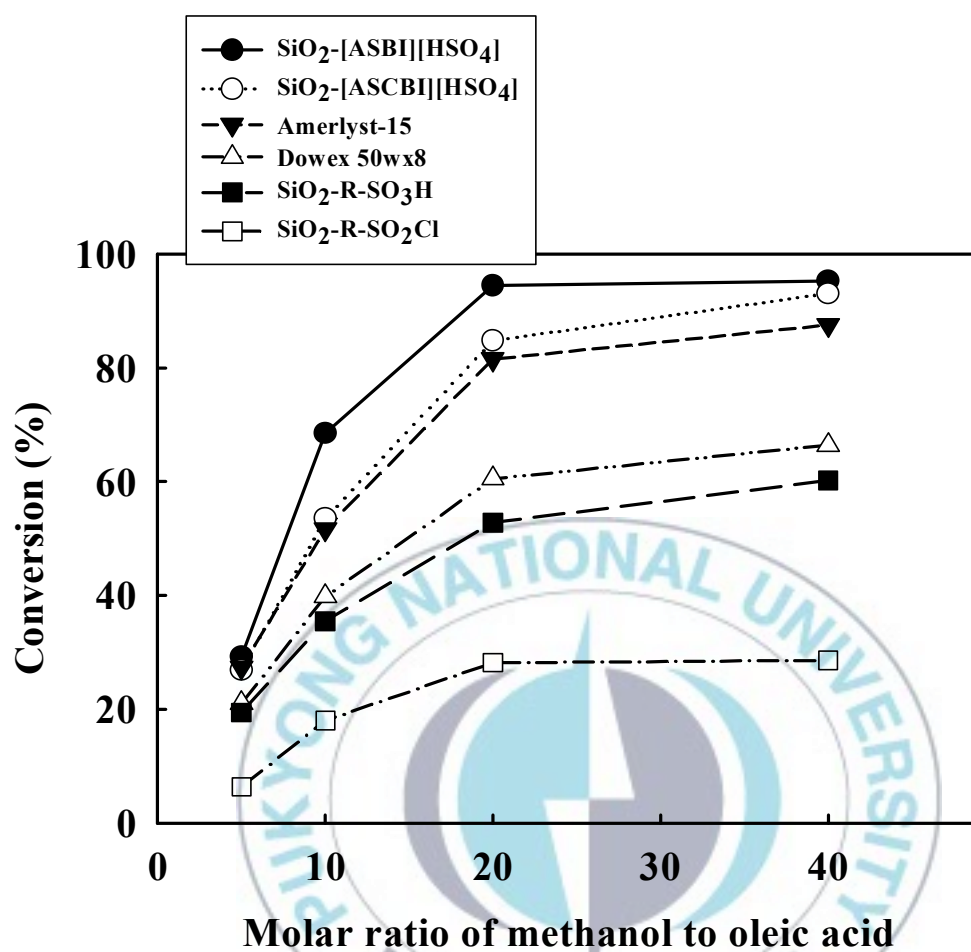


Fig. 19. The effect of molar ratio of methanol to oleic acid. Reaction condition: catalyst 10 wt%, 353 K, 60 min.

4-1-6. 브뢴스테드산과 루이스산에 대한 영향

불균일 산성 이온성 액체 촉매($\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$)에 대하여 다른 조건은 고정시키고 반응온도 323~353 K 범위에서 반응시간에 따른 유리지방산 제거 전환율을 Fig. 20에 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 반응온도가 증가할수록 높은 전환율에 도달하는 반응시간이 짧아짐을 볼 수 있다. $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 와 $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매는 반응온도 353 K에서 반응시간 60분까지 각각 약 94%와 85%의 전환율을 보였으며, 이러한 결과는 상대적으로 브뢴스테드산이 루이스산 보다 우수한 반응활성을 보임을 확인 할 수 있었다.

또한 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 와 $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매에 대하여 다른 조건은 고정시키고 촉매량 비율을 1~15 wt%까지 변화시키면서 그 증가에 따른 영향을 Fig. 21에 나타내었다. 촉매량이 증가할수록 빠른 전환율의 증가를 보였으나, 10 wt%이상의 촉매량에서는 더 이상 큰 전환율 차이를 보이지 않았다. 앞의 결과와 같이 브뢴스테드산의 성질을 지닌 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매가 상대적으로 우수한 반응성을 보였으며, 10 wt% 이상에서 반응시간 60분까지 약 94% 이상의 전환율을 보였다.

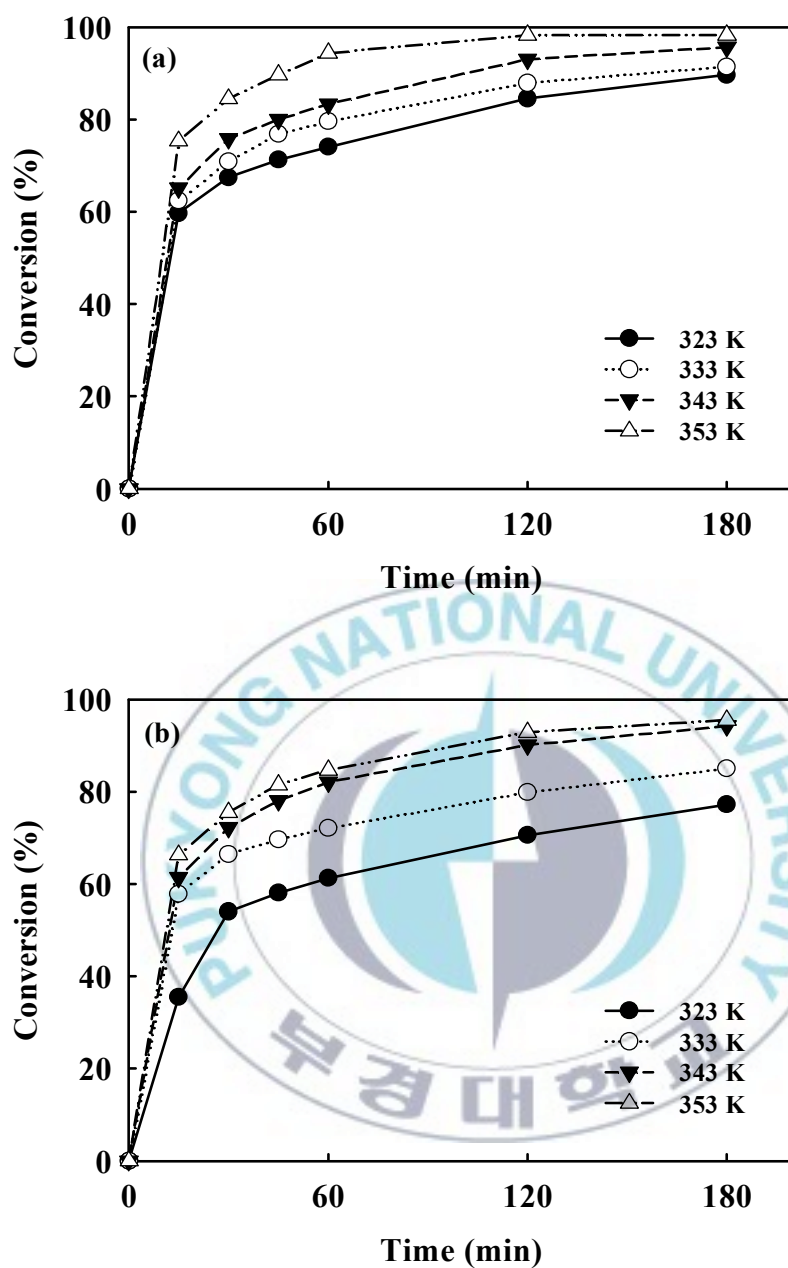


Fig. 20. The effect of different reaction temperatures of (a) SiO₂-[ASBI][HSO₄] and (b) SiO₂-[ASCBI][HSO₄]. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, catalyst 10 wt%.

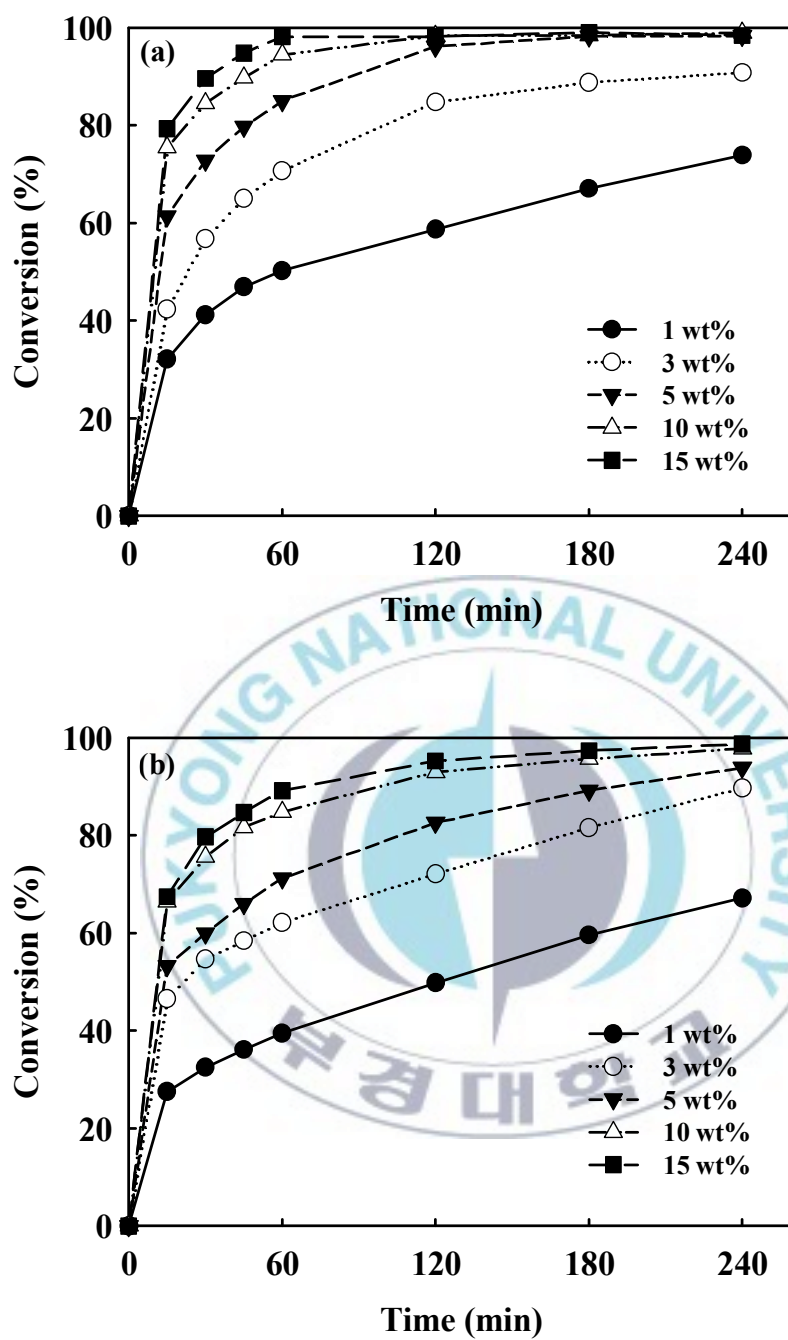


Fig. 21. The effect of catalyst amount of (a) $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction condition: MeOH/oleic acid=20, 353 K.

4-2. 바이오디젤 합성을 위한 에스터 교환 반응연구

4-2-1. 금속염화물에 대한 영향

먼저 단독의 금속염화물 5종에 대하여 대두유의 에스터 교환 반응의 성능을 알아보기 위해 반응 후 메틸에스터의 함량을 비교한 결과를 Fig. 22에 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[35]. 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[39].

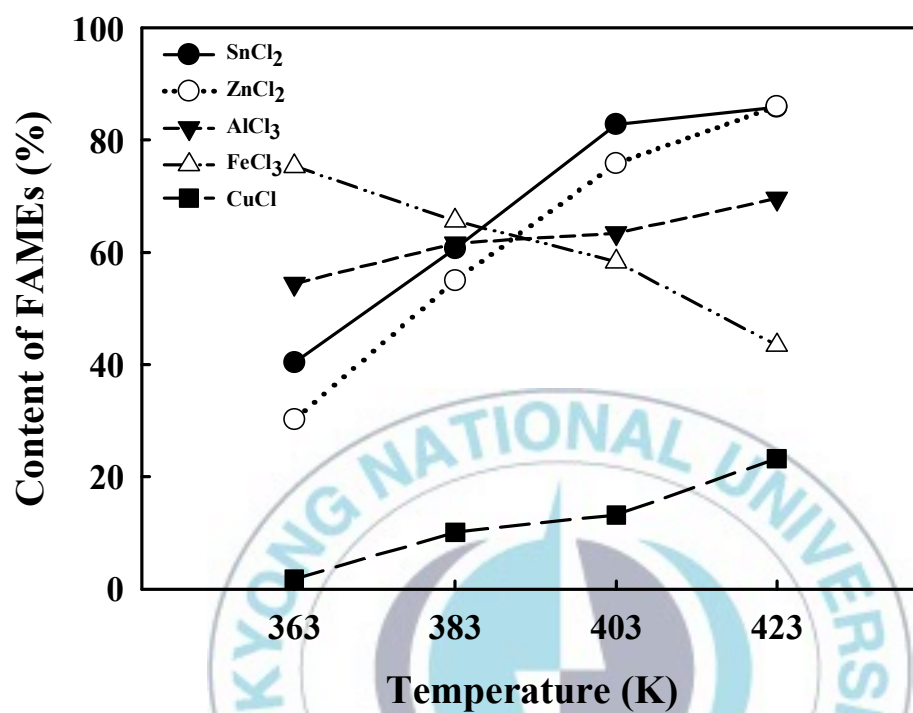


Fig. 22. Effect of reaction temperature on FAMES production over different metal chloride catalysts. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 14 h.

4-2-2. 다양한 루이스산 이온성 액체 촉매에 대한 영향

Fig. 23은 이온성 액체인 염화콜린에 금속염화물이 첨가된 루이스산 촉매에 대하여 363 K에서 423 K의 온도범위에 따른 에스터 교환 반응의 성능을 비교 실험하여 나타낸 결과이다. 대체로 Fig. 22에서 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 증가함을 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[40]. 특히, Fig. 24에서 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 Cl^- 의 음이온을 지니고 있는 구조이며, Cl^- 의 음이온에 루이스산(ZnCl_2)을 첨가함에 따라 ZnCl_3^- , Zn_2Cl_5^- , Zn_3Cl_7^- 의 이온 형태를 갖게 되고, 이러한 이온이 매우 강한 루이스 산으로 활동한다고 보고된 바 있다[40,41]. 이러한 루이스 산은 핵자기공명과 자외선 및 적외선 분광 등의 분석기기를 사용하여 정성 및 정량 할 수 있다고 알려져 있으며[42],

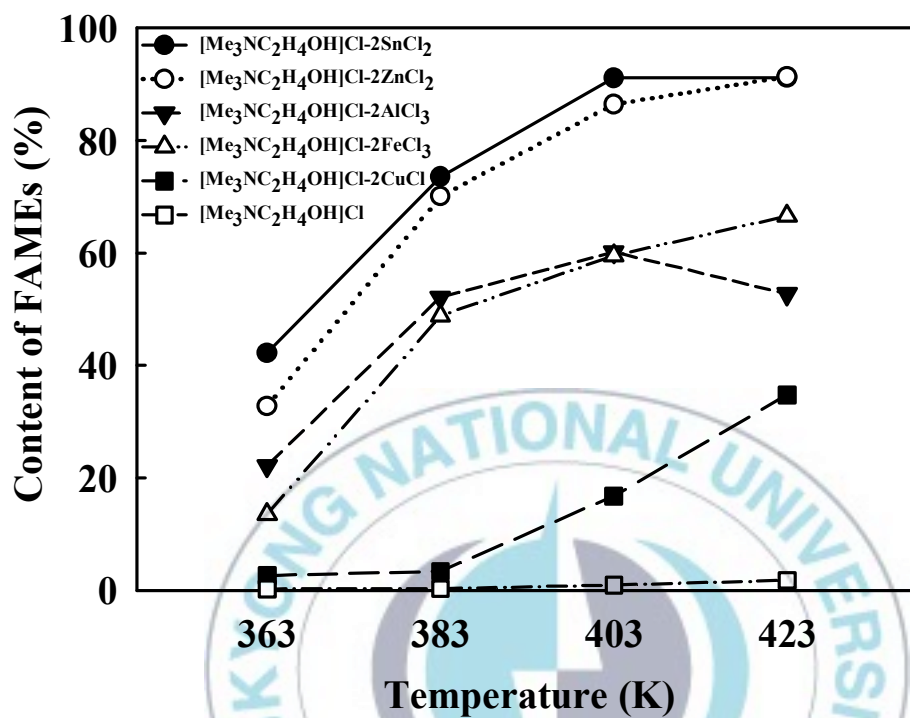


Fig. 23. Effect of reaction temperature on FAMES production over different $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 14 h.

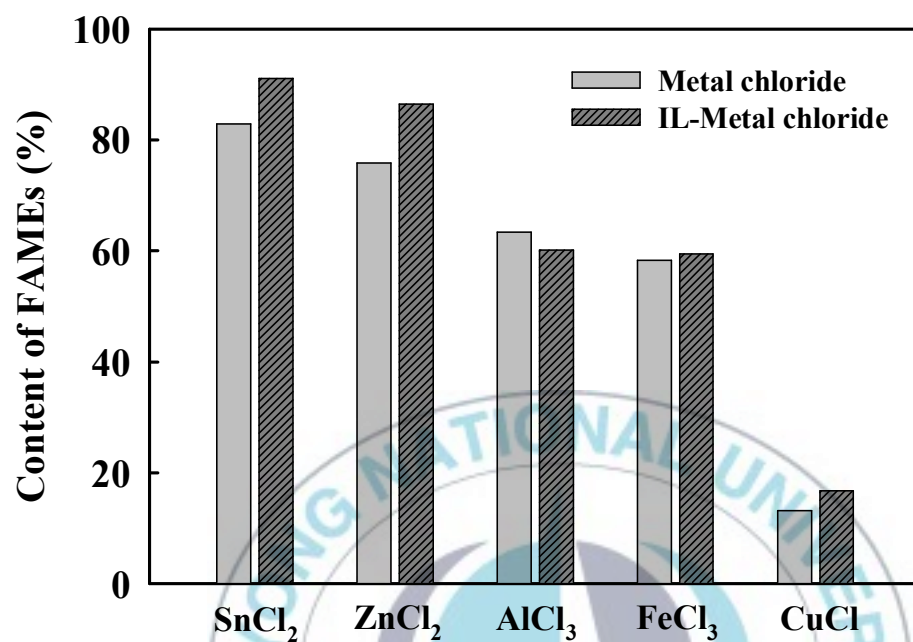


Fig. 24. Comparison of FAMES production in metal chloride and $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ -metal chloride catalysts. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 403 K, 14 h.

보고된 바 있다[40,41]. 이러한 루이스 산은 핵자기공명과 자외선 및 적외선 분광 등의 분석기기를 사용하여 정성 및 정량 할 수 있다고 알려져 있으며 [42], 본 연구에서 제조된 촉매의 루이스 산은 피리딘 흡수 및 적외선분광법으로 쉽게 확인할 수 있었다. Fig. 25에서 보는 바와 같이 1435 cm^{-1} 영역의 순수한 피리딘의 링 진동 피크가 촉매에 따라 1443 cm^{-1} 에서 1450 cm^{-1} 의 영역으로 이동된 것으로부터 강한 루이스산이 생성됨을 확인할 수 있었다[35]. 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 1450 cm^{-1} 의 영역의 강한 루이스산을 지녔음을 보여주었다. 이러한 각 촉매의 산성적 특성은 에스터 교환 반응에 의해 생성된 메틸에스터 함량을 나타낸 Fig. 23과 Fig. 24의 반응결과와 잘 일치함을 보여준다.



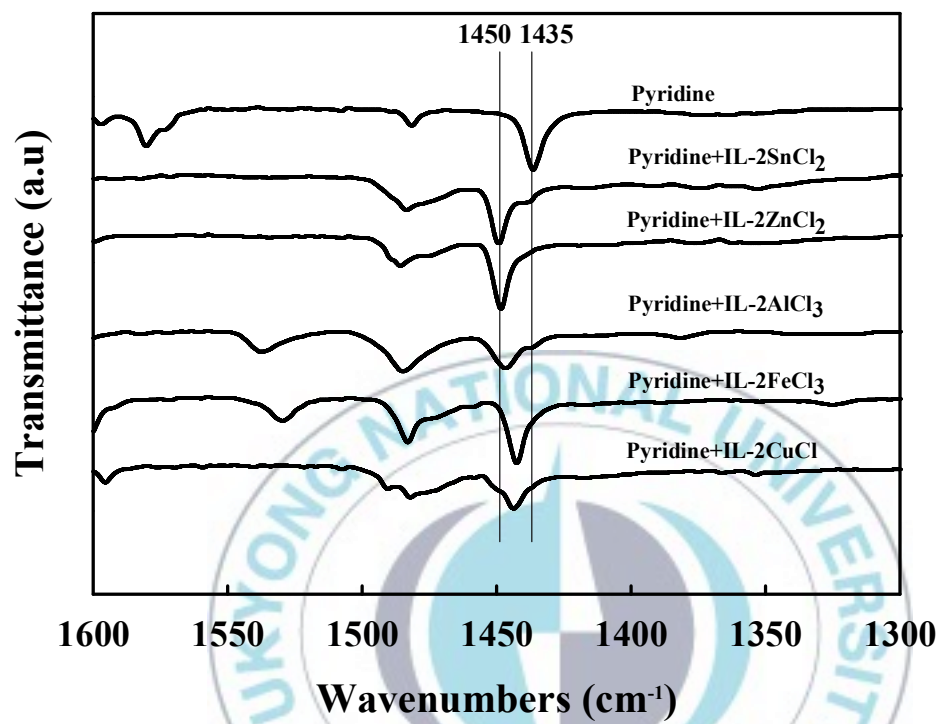


Fig. 25. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on [Me₃NC₂H₄OH]Cl-metal chloride catalysts.

4-2-3. 금속염화물과 이온성 액체의 몰 비율에 대한 영향

앞에서 스크리닝된 염화주석이 포함된 루이스산 이온성 액체 촉매를 이용하여 대두유로부터 바이오디젤을 제조하기 위해 여러 가지 변수실험을 수행하였다. 염화주석과 염화콜린의 몰 비율에 따른 에스터 교환 반응의 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 이온성 액체에 대한 염화주석의 몰 비율이 1.0 이상에서 지방산 메틸에스터의 함량이 급격히 증가함을 나타내었고, 몰 비율이 2.0 일 때 최대 약 91.1%의 수율을 보였다. 이러한 결과는 Abbott 등[40,41]의 문헌에 발표된 FAB 질량분석을 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 이온형성과 연관된 것으로, 염화주석에 이온성 액체인 염화콜린이 적절한 비율로 혼합되었을 때 금속염화물의 분산도가 향상되고 동시에 루이스산의 세기가 증대됨을 나타낸다.

4-2-4. 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. 27에 나타내었다. Fig. 27에서 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 22시간까지 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 메커니즘에 기인한 것으로 보이며, 염기 촉매에 비하여 반응속도가 느린 특성을 나타내었다[2].

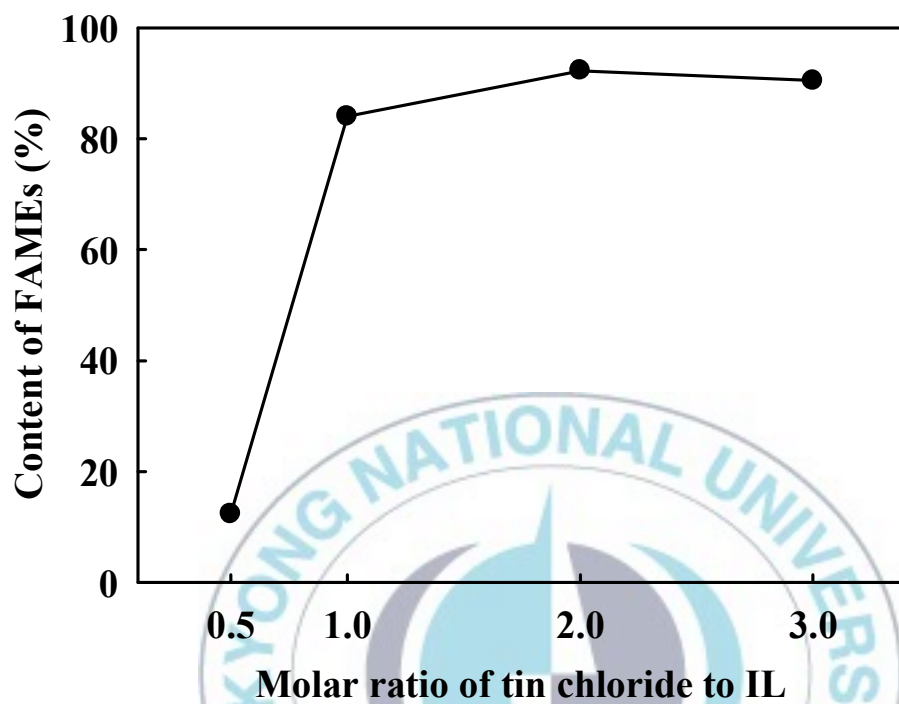


Fig. 26. Effect of the molar ratio of tin chloride to choline chloride on FAMES production. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 403 K, 14 h.

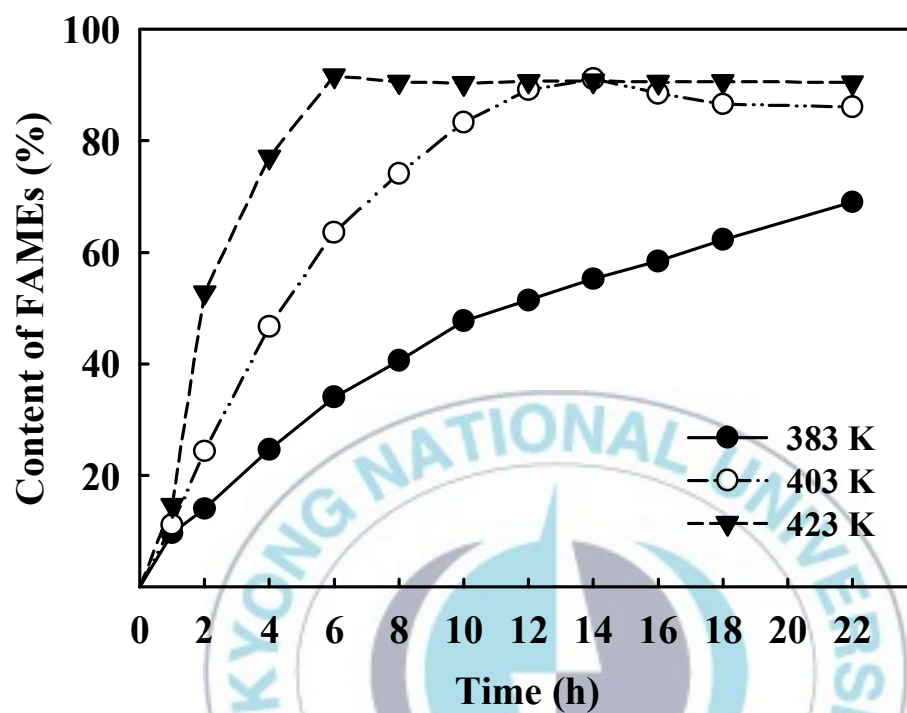


Fig. 27. Effect of reaction time of on FAMES production over $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ with different reaction temperatures. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$.

4-2-5. 촉매량에 대한 영향

대두유의 에스터 교환 반응에서 대두유에 대한 촉매의 몰 비율 증가에 따른 영향을 Fig. 28에 나타내었다. 촉매량이 증가함에 따라 반응성이 증가하였으며, 몰 비율 0.9 부근에서 지방산 메틸에스터 함량이 최대가 되었다. 그러나 몰 비율 0.9 이상의 촉매량에서는 더 이상의 수율 증가를 가져오지 못하였다. 이러한 결과는 촉매량이 0.9 몰 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.

4-2-6. 대두유와 메탄올 몰 비율에 대한 영향

Fig. 29은 대두유의 에스터 교환 반응에서 대두유에 대한 메탄올의 몰 비율 증가에 따른 영향을 나타내었다. 메탄올량이 증가함에 따라 반응성이 증가하였으며, 몰 비율 6 이상에서 지방산 메틸에스터 함량이 급격히 증가하였고, 몰 비율 12 부근에서 최대가 되었다. 이러한 사실로 미루어 보아 이 반응은 가역 반응으로서, 르 샤틀리에의 원리에 의하여 많은 양의 메탄올은 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.

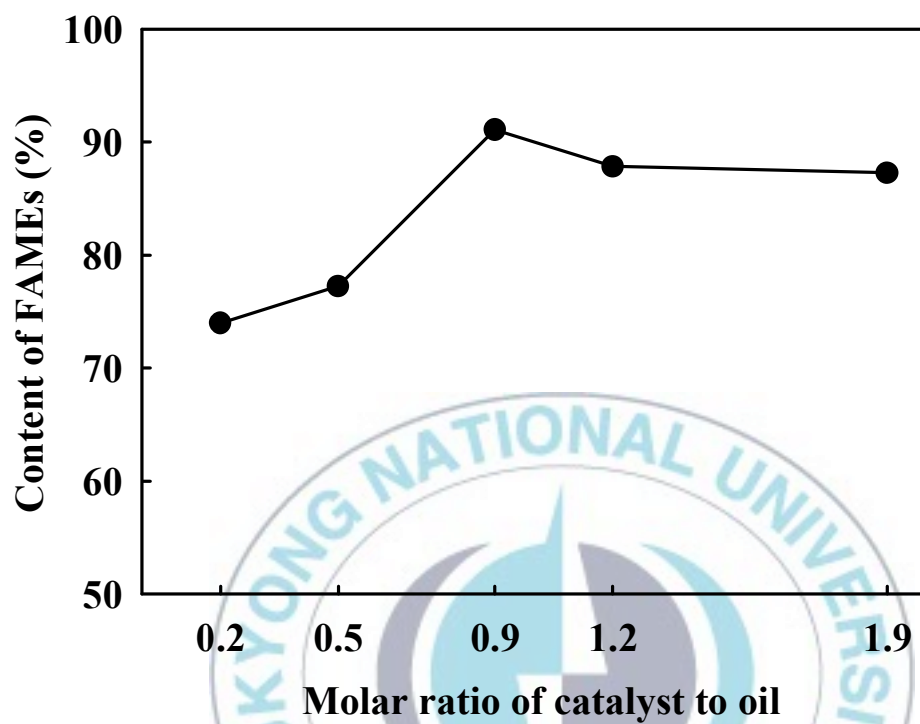


Fig. 28. Effect of the molar ratio of catalyst to oil on FAMES production. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}) = 1:12$, 403 K, 14 h.

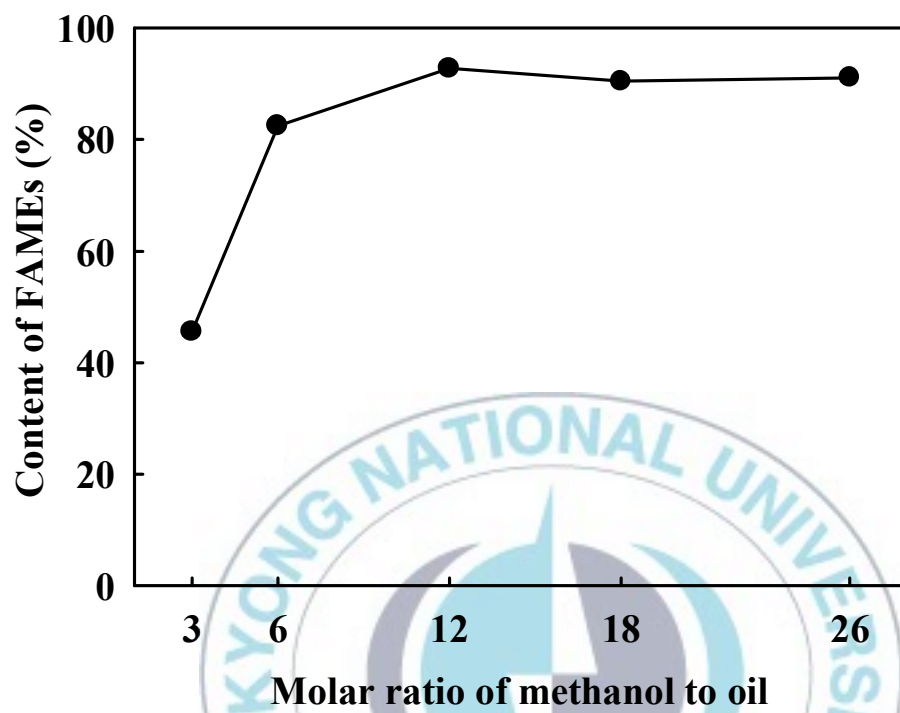


Fig. 29. Effect of the molar ratio of methanol to oil on FAMEs production. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{catalyst}) = 1:0.9$, 403 K, 14 h.

4-2-7. 촉매의 재사용

$[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl} \cdot 2\text{SnCl}_2$ 에 대하여 에스터 교환 반응에 사용한 촉매를 재사용 한 결과를 Fig. 30에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매는 특별한 전처리 과정 없이 상분리에 의하여 회수한 뒤에, 4번까지 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.



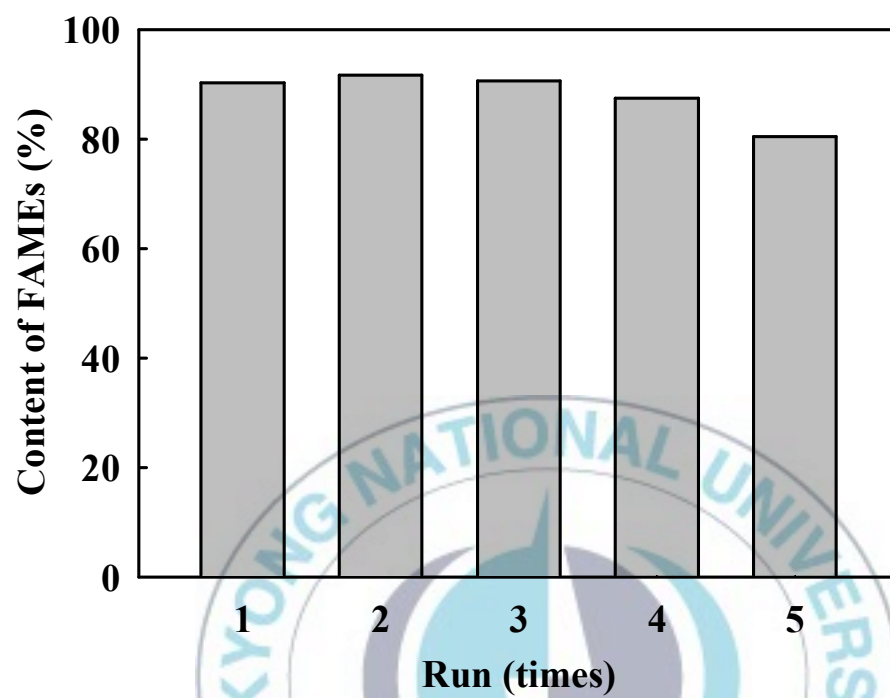


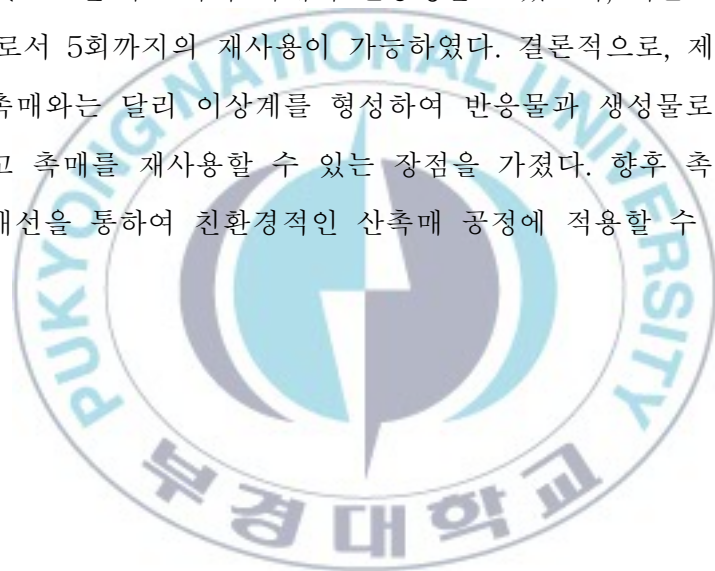
Fig. 30. Recycling of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_2$ catalyst. Reaction conditions: $n(\text{oil}):n(\text{methanol}):n(\text{catalyst}) = 1:12:0.9$, 403 K, 14 h.

5. 결 론

본 연구에서는 식물성 유지로부터 친환경적인 방법으로 바이오디젤 생산을 위해 이온성 액체에 강한 산성의 성질을 도입한 촉매 및 반응에 안정한 용매로써 활용하였다. 먼저 불균일계 이온성 액체 촉매를 제조하여 유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응 연구를 수행하였고, 그 다음은 바이오디젤 합성을 위해 루이스산 이온성 액체 촉매를 제조하여 액체-액체 이상계 에스터 교환 반응에 대한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

유리지방산 제거를 위한 에스터화 반응연구에서는 반응에 높은 활성을 지닌 불균일계 촉매를 제조하고자 실리카겔에 고정화된 술폰기 및 염화술폰기를 지닌 산성 이온성 액체 촉매($\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$)와 단순히 술폰기 및 염화술폰기를 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 비교하였다. 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 술폰기를 지닌 이미다졸리움의 양이온과 황산수소 음이온으로 구성된 강한 브뢴스테드 산에 기인하였다. 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 2시간 반응하여 약 96%의 전환율을 보였으며, 상업용 촉매 Amberyst-15보다 우수한 성능을 나타내었다.

대두유로부터 바이오디젤 합성을 위한 에스터 교환 반응연구에서는 금속염 화물과 이온성 액체인 염화콜린이 혼합된 루이스산 촉매 5종을 제조하여, 이 촉매들의 루이스 산성도를 확인하고 에스터 교환 반응에 대한 활성을 조사하였다. 단독의 금속염화물 촉매와 비교했을 때 염화콜린에 염화주석 혹은 염화아연이 첨가된 촉매에서 보다 우수한 메틸에스터 생산성을 보였으며, 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 염화주석이 첨가된 촉매에 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.



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.*, **46**(5), 833-844(2008)
2. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties", *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(5), 424-432 (2007).
3. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: a Review", *bioresource Tech.*, **70**, 1-15(1999).
4. 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).
5. 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).
6. Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F., "Possible Methods for Biodiesel Production", *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **11**, 1300-1311(2007).
7. Jordan, V. and Gutsche, B., "Development of an Environmentally Benign Process for the Production of Fatty Acid Methyl Esters", *Chemosphere*, **43**, 99-105(2001).
8. Lee, J. S. and Park, S. C., "Recent Developments and Challenging Issues of Solid Catalysts for Biodiesel Production", *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 10-15(2010).
9. Liang, X., Gong, G., Wu, H. and Yang, J., "Highly Efficient Procedure for the Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Chloroaluminate Ionic Liquid as Catalyst", *Fuel*, **88**, 613-616(2009).

10. Wuebbles, D. J. and Jain, A. K., "Concerns about Climate Change and the Role of Fossil Fuel Use", *Fuel Process. Technol.*, **71**, 99–119(2001).
11. Campbell, C. J., "The Future of Oil", *Energy Explor. Exploit.*, **16**, 125–152(1998).
12. Wright, L., "Worldwide Commercial Development of Bioenergy with a Focus on Energy Crop-based Projects", *Biomass and Bioenergy*, **30**(8–9), 706–714(2006).
13. Agarwal, A. K., "Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines", *Progr. Energ. Combust. Sci.*, **33**(3), 233–271(2007).
14. Arnulf, J. W., "Status of PV Research, Solar Cell Production and Market Implementation in Japan, USA and European Union", European Commission, Joint Research Center(2002).
15. McNelis, B., "The Photovoltaic Business: Manufacturers and Markets", Electricity from Sunlight, IT Power, UK(1997).
16. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A. and Goodwin Jr, J. G., "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353–5363(2005).
17. Lim, Y. K., Shin, S. C. Yim, E. S. and Song, H. O., "The Effective Product Method of Biodiesel", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 137–144(2008).
18. Lee, H. J., Lee, J. S., Ahn, B. S. and Kim, H. S., "Technology trend in Ionic Liquids", *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 595–602 (2005).
19. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids", *Chem. Commun.*, 2399–2407(2001).
20. Gordon, C. M., "New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids", *Appl. Catal. A Gen.*, **222**, 101–117(2001).

21. Park, Y. M., Lee, D. W., Kim, D. K., Lee, J. S. and Lee, K. Y., "The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel", *Catal. Today*, **131**, 238-243(2008).
22. Wu, Q., Chen, H., Han, M., Wang, D. and Wang, J., "Trans esterification of Cottonseed Oil Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7955-7960(2007).
23. Han, M., Yi, W., Wu, Q., Liu, Y., Hong, Y. and Wang, D., "Preparation of Biodiesel from Waste Oils Catalyzed by a Brønsted Acidic Ionic Liquid", *Bioresource Technol.*, **100**, 2308-2310(2009).
24. 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.*, **47**(6), 762-767(2009).
25. Hong, Y. K., Huh, Y. S., Hong, W. H. and Oh, S. W., "Pretreatment of Vegetable Oil Using Ion-exchange Resin and Biodiesel Production", *Clean Technol.*, **13**(2), 104-108(2007).
26. 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.*, **46**(1), 194-199(2008).
27. Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Qasim, M. and Ata-ur-Rehman, "Biodiesel Production from waste tallow", *Fuel*, **87**, 2961-2966(2008).
28. Soriano Jr., N., Venditti, R. and Argyropoulos, D. S., "Biodiesel Synthesis via Homogeneous Lewis Acid-catalyzed Transesterification", *Fuel*, **88**, 560-565(2009).

29. Neto, B. A. D.S., Alves, M. B., Lapis, A. A.M., Nachtigall, F. M., Eberlin, M. N., Dupont, J. and Suarez, P. A.Z., "1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachloro-indate ($\text{BMI} \cdot \text{InCl}_4$) as a Media for the Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oils", *J. Catal.*, **249**, 154-161(2007).
30. 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).
31. 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).
32. KS H 356, "Essential Oils-Preparation of Test Samples", KATS(2008).
33. KS H 1242, "Essential Oils-Determination of Acid Value", KATS(2008).
34. 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 $\cdot 2\text{ZnCl}_2$ ", *Tetrahedron Letters*, **48**, 6962-6965(2007)
35. 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)
36. KS M 2413, "Fat and Oil Derivatives-Fatty Acid Methyl Esters(FAME)-Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents", KATS(2004).
37. Furuta, S., Matsuhashi, H. and Arata, K., "Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure", *Catal. Commun.*, **5**, 721-723(2004).

38. 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).
39. 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).
40. 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).
41. 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).
42. King, D., Mantz, R., and Osteryoung, R., "Acidity of HCl in Neutral Buffered Chloroaluminate Molten Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11933–11938(1996).

연구실적 목록

[학술지]

1. **Choi, J. H.**, Park, Y. B., Lee, S. H., Cheon, J. K. and Woo, H. C., "The Esterification of Oleic Acid Using Acidic Ionic Liquid Catalysts Immobilized on Silica Gel", *Korean Chem. Eng. Res.*, 2010, in press.
2. **Choi, J. H.**, Park, Y. B., Lee, S. H., Cheon, J. K., Choi, J. W. and Woo, H. C., "Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Lewis Acidic Ionic Liquids Containing Metal Chloride Salts", *Korean Chem. Eng. Res.*, 2010, in press.

[국제 학술대회]

1. **Choi, J. H.**, Chu, H. R., Choi, J. W., Oh, S. W., Kim, J. C. and Woo, H. C., "Preparation of Lewis-acidic Ionic Liquid as Dual Solvent-catalyst and Its Use for Esterification Reaction", *2008 Taiwan/Korea/Japan ChE Conference and 55th TwIChE Annual Conference*, Taipei, 2008, p. 109.
2. **Choi, J. H.**, Oh, S. W., Kim, J. C. and Woo, H. C., "Synthesis of Characterization of Acidic Ionic Liquid Modified Silica Gel for Esterification Reaction", *2008 Taiwan/Korea/Japan ChE Conference and 55th TwIChE Annual Conference*, Taipei, 2008, p. 110.
3. **Choi, J. H.**, and Woo, H. C., "Synthesis of Biodiesel Using Lewis Acidic Ionic Liquid Containing Metal Chloride", *The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis*, Akita, 2009, p. 130.

[국내 학술대회]

1. **최재형**, 추형록, 오선화, 김주창, 우희철, “루이스산 이온성 액체 촉매를 이용한 액체-액체 이상계 에스테르화 반응 연구”, 한국화학공학회, 가을 학술대회 초록집, p. 357(2008).
2. **최재형**, 오선화, 김주창, 우희철, “고정화된 루이스산 이온성 액체의 합성과 에스테르화 반응의 촉매활성 연구”, 한국화학공학회, 가을 학술대회 초록집, p. 381(2008).
3. **최재형**, 오선화, 김주창, 우희철, “실리카 겔에 고정화된 루이스산 이온성 액체 촉매의 합성과 전이에스테르화 반응의 촉매활성 연구”, 한국청정기술학회, 추계 학술발표회 논문집, p. 194-197(2008).
4. **최재형**, 박용범, 이석희, 천재기, 우희철, “금속염화물계 루이스산 이온성 액체의 액-액 이상계 전이에스테르화 반응 연구”, 한국화학공학회, 봄 학술대회 초록집, p. 352(2009).
5. **최재형**, 박용범, 이석희, 천재기, 최재욱, 우희철, “염화주석이 첨가된 루이스산 이온성 액체 촉매를 이용한 액체-액체 이상계 에스터 교환 반응”, 한국청정기술학회, 춘계 학술발표회 논문집, p. 90-93(2009).
6. **최재형**, 이석희, 천재기, 최재욱, 우희철, “고정화된 강산성 이온성 액체 촉매의 에스터 교환 반응 연구”, 화학공업기술논문집, 한국화학공학회, 9(1), 196-199(2009).
7. **최재형**, 박용범, 이석희, 우희철, “실리카 겔에 고정화된 유기 산 촉매를 이용한 유리지방산의 에스테르화 반응연구”, 한국화학공학회, 봄 학술대회 초록집, p. 226(2010).
8. **최재형**, 박용범, 이석희, 우희철, “실리카 겔에 고정화된 강산성 이온성 액체 촉매를 이용한 유리지방산의 에스터화 반응연구”, 한국청정기술학회, 춘계 학술발표회 논문집, p. 154-157(2010).

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 여러모로 부족한 제게 따뜻한 조언과 격려로 나아갈 방향을 제시해주시고 나태하고 자만에 빠져 있을 때 따끔한 질책으로 열성을 다해 지도해주신 우희철 교수님께 진심으로 머리 숙여 감사를 드립니다.

학부시절 때부터 학문적으로나 인생의 선배로서 많은 지도와 격려를 해주시고 좋은 논문이 되도록 심사를 해주신 이석희 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 더불어 바쁘신 시간을 내시어 부족한 논문을 심사해주신 유준 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

그동안 여러 가지 면에서 도움과 관심을 보여주신 모든 화학공학과 교수님들과 언제든지 연구에 필요한 기자재를 빌려주신 문명준 교수님께도 감사의 마음을 전하고자 합니다. 그리고 저에게 화학적 소양을 길러주신 화학과 오선화 박사님과 아낌없이 지원해주신 안전공학부 최재욱 교수님께도 감사를 드립니다. 또한 저에게 새로운 학문분야와 여러 가지 많은 것을 느끼고 배울 수 있도록 도움을 주신 해조류 바이오매스 연구팀들의 모든 교수님들과 박사님들께 감사의 마음을 전합니다.

지난 3년 반 동안 함께 했던 실험실 선배, 동기, 후배님들에게 고마운 마음 전합니다. 저와 함께 실험실을 이끌었던 갑순, 힘이 들 때 서로를 응원해주던 영호, 민정, 형록, 성오, 용범, 희석, 재훈, 미나, 인영, 새롬에게도 고맙고 이곳 사람들의 꿈, 열정, 노력들을 추억하며 잊지 않겠습니다.

지금의 제가 있도록 뒤에서 헌신적으로 뒷바라지 해주신 아버지, 그리고 어머니... 사랑합니다. 항상 저를 위해 기도해주시는 할머니, 언제나 뒤에서 저를 응원해준 형에게 고맙고 지금처럼 건강하고 행복했으면 좋겠습니다. 예전처럼 자주 우정을 나누지 못했지만 항상 응원해주고 따뜻한 용기를 준 친구들과 소방대사람들에게도 고마움을 전합니다.

사회에 나가기에는 제 역량이 부족하다고 생각해서 대학원 석사 과정을 시작하게 되었고, 이곳을 통해 연구에 열정을 가진 좋은 분들을 만날 수 있었습니다. 지금 석사 논문 연구를 마치고, 그 부족함을 더 채우고자 또 다시 공부를 시작하려고 합니다. 열심히 노력해서 더 나은 모습 보여드리겠습니다. 함께 했던 모든 분들의 행복을 기원합니다.

