

대두유 에스테르계 절연유의 합성과 분석

Synthesis and Characterization of Soybean-based Ester Insulation Oils

한동희^{1,a}, 조한구¹, 한세원¹, 오대희²

(Dong-Hee Han^{1,a}, Han-Goo Cho¹, Se-Won Han¹, and Dae-Hee Oh²)

Abstract

Electrical insulation is one of the most important parts in a high voltage apparatus. Traditionally mineral oils and synthetic esters have been widely used as dielectric coolants for power transformers. Recently, researchers are interested in the environmentally friendly vegetable oil from the environmental viewpoint. This paper reports on the synthesis and characterization of soybean based ester oils. Two different types of soybean based transformer oils, named as methyl ester and isopropyl ester were synthesized. The synthesis of these esters was achieved by transesterification reactions between soybean oil and alcohol in the presence of catalyst. The GC and NMR spectroscopic analysis of the esters have been performed. It was observed that isopropyl ester has better thermal resistance than methyl ester by TGA. Also, two esters have a good breakdown voltage and electrical resistance.

Key Words : Soybean oil, Transformer, Transesterification, Ester, Thermal resistance

1. 서론

최근 들어 전기전력에 대한 경제성의 향상 및 기기의 소형 경량화에 대한 요구와 더불어 사회 환경을 고려해야 된다는 의식이 높아지고 있다. 유압변압기의 경우 기존의 광유를 대체할 수 있는 새로운 식물성 절연유에 대한 연구 개발이 활발히 진행되어 실제로 적용이 되고 있으며, 뛰어난 생분해성, 우수한 절연특성 및 고갈격정이 없고 안정적 공급 가능 등의 장점을 살려 그 우수성을 인정받고 있다.

1885년 미국에서 처음으로 배전급 건식변압기가 제작된 이래 1892년 광유를 적용한 변압기가 General Electric(GE)사에 의해 처음으로 개발되었다. 당시 유압변압기의 냉각매체로서 광유의 성능

을 향상시키려는 연구와 더불어 식물유를 이용하려는 여러 가지 실험이 이루어졌으나 식물유는 산화안정성의 부족과 높은 점도로 인한 흐름성의 부족으로 상용화되지는 못하였다[1].

1976년 polychlorinated biphenyl(PCB)의 인체위험성 및 심각한 환경오염 등을 문제로 독극물질 규제법안에 따라 강도 높은 비난이 시작되었고 미국 환경부(EPA)의 규제가 가해짐에 따라 마침내 PCB의 추가적인 생산과 상업화에 대한 금지조치가 단행되었다[2,3]. 이러한 계기를 바탕으로 화재에 대한 안정성을 확보할 수 있는 다른 변압기의 연구 개발이 시작되었고 대체방안으로서 PCB가 포함되지 않은 불연성 냉각매체가 개발되었다[4,5].

광유 및 실리콘 오일의 경우 환경규제가 심각해질 것으로 예측되며, 비식용으로서 자연적인 분해가 거의 되지 않는 단점을 가지고 있다. 이러한 먹을 수 없는 오일을 포함하는 책임위험과 환경적인 규제에 따라 결과적으로 확대된 연구개발의 노력으로 1990년대 초에 식물유에 대한 연구가 다시 시작되었다.

미국의 경우 1990년대 말부터 Environmental Technology Verification(ETV) 프로그램을 활용하

1. 한국전기연구원 재료응용연구단
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 부경대학교 공업화학과
a. Corresponding Author : dhhan@keri.re.kr
접수일자 : 2005. 9. 21
1차 심사 : 2005. 11. 29
2차 심사 : 2005. 12. 12
심사완료 : 2005. 12. 19

여 ABB, Cooper 등의 기관에서 전력기기용 친환경 경성 오일을 적극 개발하여 200 MVA급 변압기 등에 적용하였으며, 일본의 경우 관서전력에서 3R(Reduce, Reuse, Recycle) 프로젝트의 일환으로 2000년 이후 환경친화형 식물성 오일 변압기를 연구·개발하여 환경 적합성과 성능의 우수성을 검증하고 있다[6-9].

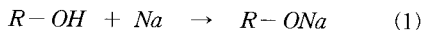
본 연구에서는 식물유로서 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 대두유를 기초로 하여 새로운 식물성 절연유인 에스테르를 합성하고 핵자기 공명 분광기(NMR)를 이용하여 이를 확인하였다. 이들의 지방산 조성을 가스 크로마토그래피(GC)를 통하여 분석하고, 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 열적특성을 평가하였으며, 기본적인 전기적 특성인 체적 절연저항과 절연과피전압을 측정함으로써 변압기 절연유로의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

본 연구에서 사용한 대두유(soybean oil)는 시장에서 판매되고 있는 정제 식용유로서 탈수반응을 시킨 후 사용하였다. 메탄올과 이소프로판올은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, 촉매로는 시약급의 NaOH, KOH, LiOH, PbO 및 자체 제조한 sodium methoxide(CH₃ONa), sodium isopropoxide(CH₃)₂CHONa)를 사용하였다.

Sodium methoxide와 sodium isopropoxide는 아래의 반응식 (1)을 통해서 합성하였다.



여기서 R은 메틸기 또는 이소프로필기이다. 나트륨을 1~3 g의 조각으로 잘라서 콘덴서를 장착한 삼구 플라스크에 알코올과 교반하면서 조금씩 추가한다. 나트륨이 완전히 녹아 반응이 종결되면 과량의 알코올을 회전증발기로 제거한 후 150 °C에서 감압건조하면 흰색의 촉매가 얻어진다[10].

2.2 대두유의 에스테르화

식물유는 변압기와 같은 전력기기에 절연유로 사용하기에는 점도가 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 식물유와 알코올의 에스테르화 반응을 이용하여 점도를 기존의 광유와 비슷한 수준으로 낮출 수 있다.

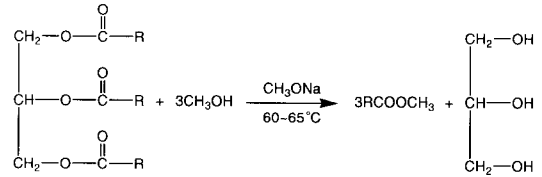


그림 1. 대두유와 메탄올의 에스테르화 반응.

Fig. 1. Transesterification between soybean oil and methanol.

대두유대 알코올의 비를 1:6으로 하고 촉매는 대두유 양에 기준하여 0.5 wt%를 넣고 정해진 온도의 질소분위기하에서 600 rpm의 일정한 교반속도로 반응시간 및 촉매의 종류를 변화시키면서 대두유의 에스테르화 반응을 실시하였다. 시료는 일정한 시간간격으로 채취하였으며 반응이 끝난 후 교반을 중단하면 상부는 에스테르 층, 하부는 글리세롤 층으로 상분리가 일어난다. 반응혼합물을 상온으로 냉각하고 상층부의 에스테르를 회수하여 증화시킨 후 탈수과정을 거쳐, 제조된 에스테르를 아르곤 분위기하에 보관하였다. 대두유와 메탄올의 에스테르화 반응을 그림 1에 나타내었다[10-13].

2.3 분석

¹H-NMR은 400-MHz, ¹³C-NMR은 100-MHz JNMCECP-400 Spectrometer(JEOL)를 사용하였고, CDCl₃ 용매와 테트라메틸실란(TMS)을 기준물질로 하여 분석하였다. 에스테르의 지방산 조성을 분석하기 위한 GC로는 JMS-700(JEOL)을 이용하였다. 열분해 개시온도(IDT), 최대 무게 감량시 온도(T_{max}) 등의 열안정성 인자를 고찰하기 위한 열중량 분석은 SDT600(TA Instruments)을 사용하였으며 질소분위기 하에서 20 °C/min의 승온속도로 상온에서 600 °C까지 분석하였다. 동점도의 측정은 ASTM D445를 따랐으며, 절연과피전압은 ASTM D877, 체적절연저항은 ASTM D1169에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

메틸에스테르(methyl ester)의 생성을 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 각각 그림 2와 3에 나타내었다. 그림 2의 ¹H-NMR 스펙트럼에 나타나는 양성자 피크는 -COO-CH₃(2.74 ppm), -CH=CH-(5.32 ppm), 말단 메틸기(0.85~0.90 ppm), 말단 메틸기 바로 옆의

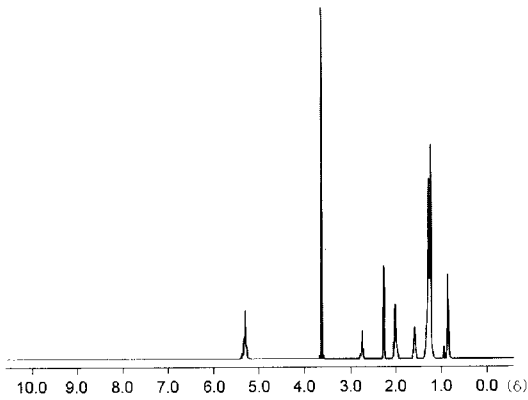


그림 2. 메틸에스테르의 ^1H -NMR 스펙트럼.
Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of methyl ester.

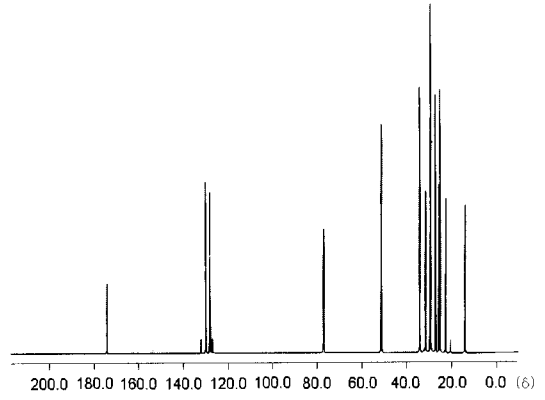


그림 4. 이소프로필에스테르의 ^1H -NMR 스펙트럼.
Fig. 4. ^1H -NMR spectrum of isopropyl ester.

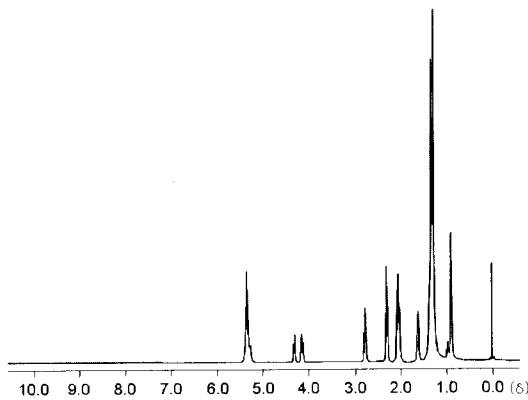


그림 3. 메틸에스테르의 ^{13}C -NMR 스펙트럼.
Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of methyl ester.

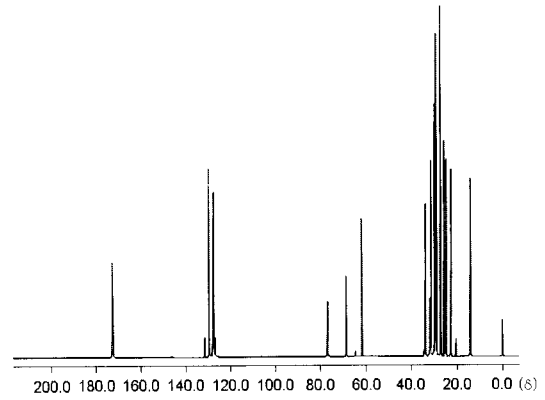


그림 5. 이소프로필에스테르의 ^{13}C -NMR 스펙트럼.
Fig. 5. ^{13}C -NMR spectrum of isopropyl ester.

$-\text{CH}_2-$ (1.60 ppm), 내부에 존재하는 $-\text{CH}_2-$ (1.15~1.30 ppm) 등에 기인한 것이다[14,15]. 여기서 2.74 ppm의 특성 피크는 대두유에는 존재하지 않는 피크로서 에스테르화 반응이 진행되어 메틸에스테르가 생성되었음을 나타낸다.

그림 3의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 나타나는 피크는 $-\text{COO}-\text{CH}_3$ (51 ppm), $-\text{COO}-$ (174 ppm), $-\text{CH}=\text{CH}-$ (127~129 ppm), 말단 메틸기(14 ppm), 내부에 존재하는 $-\text{CH}_2-$ (29 ppm) 등에 기인한 것이다 [16]. 대두유에 존재하지 않는 51 ppm의 특성피크가 나타남으로서 메틸에스테르가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 이소프로필에스테르(isopropyl ester)의 생성을 확인하

였고 그 결과를 그림 4와 5에 나타내었다. 그림 4의 ^1H -NMR 스펙트럼에 나타나는 양성자 피크는 그림 2의 메틸에스테르와 유사하며 대두유에는 존재하지 않는 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ 피크가 1.2 ppm에 나타남으로서 에스테르화 반응이 진행되어 이소프로필에스테르가 생성되었음을 나타낸다.

그림 5의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 나타나는 피크는 그림 3의 메틸에스테르 특성피크와 유사하며 대두유에는 존재하지 않는 $-\text{COO}-\text{CH}-$ 특성피크가 68 ppm에 나타남으로서 이소프로필에스테르가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

대두유와 메탄올 및 이소프로필알코올과의 에스테르화 반응을 통하여 새로운 식물성 절연유인 메틸에스테르와 이소프로필에스테르를 합성하였다.

표 1. 에스테르의 지방산 조성.

Table 1. Fatty acid compositions of esters.

지방산	조성 (%)	
	메틸에스테르	이소프로필에스테르
Palmitic	14.6	14.9
stearic	5.9	5.5
oleic	26.6	26.6
linoleic	45.1	45.6
linolenic	7.8	7.4

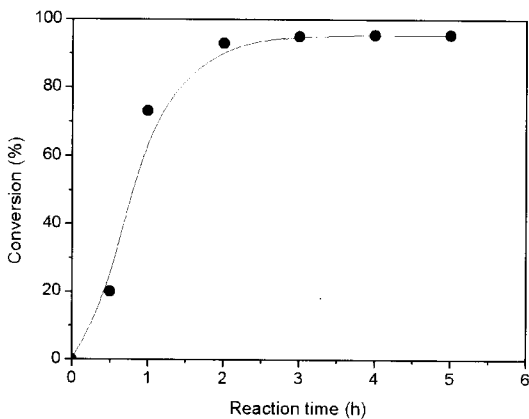


그림 6. 반응시간에 따른 에스테르의 전환율.

Fig. 6. Conversion on reaction time (Reaction conditions : catalyst weight 0.5 wt%, agitation speed 600 rpm, temperature 63 °C).

생성된 에스테르의 지방산 조성은 GC를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 메틸 에스테르의 경우 linoleic acid가 전체 성분의 45.1%로 가장 높았으며, oleic acid 26.6%, palmitic acid 14.6%, linolenic acid 7.8%, 그리고 stearic acid는 5.9%였다. 이소프로필에스테르의 경우 메틸에스테르와 거의 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

메틸에스테르의 반응시간에 따른 전환율을 알아보기 위하여 대두유에 메탄올의 비를 1:6으로 하고, 촉매(CH₃ONa, sodium methoxide)는 대두유 양에 기준하여 0.5 wt%를 넣고 63 °C의 질소분위 기하에서 600 rpm의 교반속도로 반응시간을 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 및 5시간으로 달리하면

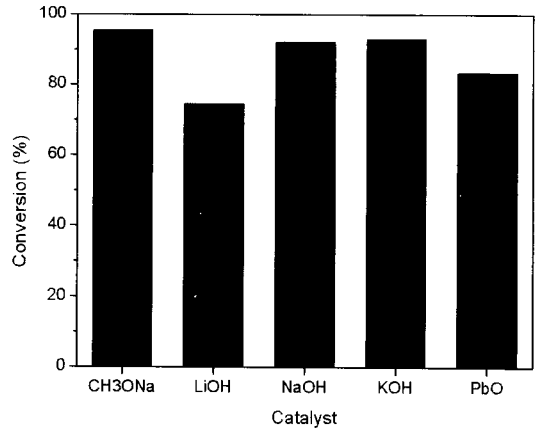


그림 7. 촉매종류에 따른 에스테르의 전환율.

Fig. 7. Conversion on several catalysts (Reaction conditions : catalyst weight 0.5 wt%, agitation speed 600 rpm, temperature 63 °C).

표 2. 대두유와 에스테르의 동점도.

Table 2. Kinematic viscosity of soybean oil and esters at 40 °C.

오일의 종류	동점도 (cSt)
대두유	35.2
메틸에스테르	5.1
이소프로필에스테르	5.3

서 각각 반응시킨 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간에 따라 전환율은 급격히 증가하여 2시간 경과 후 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었으며 3시간 이후에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. Peterson 등의 보고에 의하면 반응초기에는 식물유와 메탄올이 잘 섞이지 않아 2상계를 형성하지만 교반속도를 증가시키고 반응시간을 충분히 주게 되면 반응물질들이 균일화되면서 높은 전환율을 기대할 수 있다[17].

그림 7은 촉매종류를 달리하면서 에스테르의 전환율을 비교한 결과이다. 사용한 촉매로는 CH₃ONa, LiOH, NaOH, KOH, PbO를 대두유 기준 0.5 wt%를 넣고 질소기류 하 63 °C에서 600 rpm의 교반속도로 반응시켰다. 그림에서 알 수 있듯이 CH₃ONa,

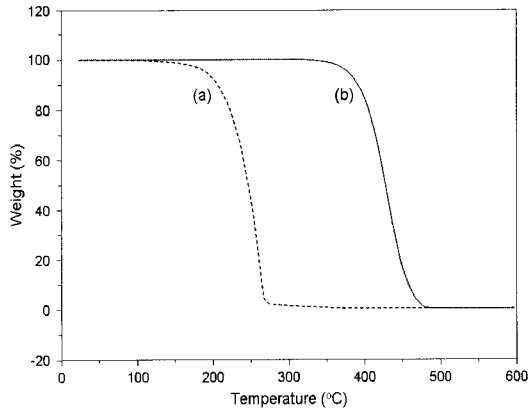


그림 8. 에스테르의 TGA thermogram.

Fig. 8. TGA thermograms of esters.

- (a) methyl ester
- (b) isopropyl ester

표 3. 에스테르의 열안정성 인자.

Table 3. Thermal stability parameters of esters.

에스테르종류	IDT(°C)	T _{max} (°C)
메틸에스테르	150	180
이소프로필에스테르	310	365

NaOH 및 KOH를 촉매로 사용한 경우 90 % 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있었다.

대두유는 변압기와 같은 전력기기에 절연유로 사용하기에는 점도가 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 에스테르화 반응을 통하여 점도의 변화를 측정하였다. 표 2에 나타난 것처럼 대두유의 점도보다 에스테르의 점도가 상당히 감소하였음을 알 수 있다.

합성된 에스테르의 열분해 온도에 따른 중량감소를 고찰하기 위하여 TGA 열분석을 시행하였으며, TGA 열분석도로부터 열분해 개시온도(IDT) 및 최대 무게 감량시 온도(T_{max})를 구하였다. 그림 8의 메틸에스테르와 이소프로필에스테르의 TGA 열분석도로부터 얻어진 열안정성 인자의 값들을 표 3에 나타내었다. 표 3의 열중량 분석 결과에서 알 수 있듯이 두 에스테르의 열분해 거동은 메틸에스테르보다 이소프로필에스테르가 IDT 및 T_{max}가 훨씬 높으므로 이소프로필에스테르가 내열성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 4. 에스테르의 전기적 특성.

Table 4. Electrical properties of esters.

시험항목 에스테르종류	절연과피전압 (kV/mm)	체적절연저항 (Ωcm)
규정치	30	10 ¹³ ↑
메틸에스테르	56	10 ¹³ ↑
이소프로필에스테르	58	10 ¹³ ↑

합성된 에스테르가 변압기 절연유로 사용되기 위해서는 기본적인 전기적 특성을 만족하여야 한다. 표 4는 에스테르의 절연과피전압과 체적절연저항을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 표에서 메틸에스테르와 이소프로필에스테르의 전기적인 특성은 비슷하며 규정치를 충분히 만족하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대두유를 기초로 하는 식물성 절연유인 에스테르를 제조하여 NMR로 확인하였으며, 지방산의 조성을 GC를 이용하여 분석하였다. 반응시간이 경과함에 따라 에스테르의 전환율은 급격히 증가하여 2시간 경과 후 95 % 이상의 전환율을 얻을 수 있었고 3시간 이후에는 거의 변화가 없음을 알 수 있었으며, 촉매로는 sodium alkoxide가 가장 우수하고 NaOH와 KOH도 사용촉매로 적당하였다. 동점도는 식물유보다 합성된 에스테르가 상당히 낮아졌음을 알 수 있었고, TGA 분석결과 열분해 개시온도 및 최대 무게 감량시 온도가 메틸에스테르보다 이소프로필에스테르가 높은 값을 가지므로 내열특성이 우수한 것을 알 수 있었다. 또한 에스테르의 절연과피전압과 체적절연저항은 기준치를 만족하였다. 이상의 결과로부터 대두유를 변성한 이소프로필에스테르가 친환경적이며 무해한 절연유로 사용이 가능할 것으로 사료되어진다.

참고 문헌

- [1] F. M. Clark, "Insulating Materials for Design and Engineering Practice", New York: Wiley, 1962.

- [2] "PCB Regulations", U. S. Environmental Protection Agency, Public Law 94-469, 1976.
- [3] "Disposal of Polychlorinated Biphenyls (PCB's)", U. S. Environmental Protection Agency, 40 CFR, Federal Register, p. 750, 1998.
- [4] E. Earley, "Minimizing the hazards of transformer fires", *Fire J.*, p. 73, 1988.
- [5] D. A. Hallerberg, "Less-flammable liquids used in transformers", *IEEE Ind. Applicat. Mag.*, Vol. 5, p. 50, 1999.
- [6] C. P. McShane, "New safety dielectric coolants for distribution and power transformers", *IEEE Ind. Applicat. Mag.*, p. 24, 2000.
- [7] C. P. McShane, K. J. Rapp, J. L. Corkran, G. A. Gauger, and J. Luksich, "Aging of paper insulation in natural ester dielectric fluid", *IEEE/PES*, Vol. 2, p. 675, 2001.
- [8] C. P. McShane, "Relative properties of the new combustion-resistant vegetable-oil-based dielectric coolants for distribution and power transformers", *IEEE Trans. on Ind. Applicat.*, Vol. 37, No. 4, p. 1132, 2001.
- [9] T. V. Oommen, "Vegetable oils for liquid-filled transformers", *IEEE Electrical Insul. Mag.*, p. 6, 2002.
- [10] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils", *JAOCS*, Vol. 61, p. 1638, 1984.
- [11] J. Otera, "Transesterification", *Chem. Rev.*, Vol. 93, p. 1449, 1993.
- [12] B. Freedman, R. O. Butterfield, and E. H. Pryde, "Transesterification kinetics of soybean oil", *JAOCS*, Vol. 63, p. 1375, 1986.
- [13] H. Nouredini and D. Zhu, "Kinetics of transesterification of soybean oil", *JAOCS*, Vol. 74, p. 1457, 1997.
- [14] F. Li, M. V. Hansen, and R. C. Larock, "Soybean oil divinylbenzene thermosetting polymers : Synthesis, structure, properties and their relationship", *Polymer*, Vol. 43, p. 1567, 2001.
- [15] C. J. Pouchert and J. Behnke, "The Aldrich Library C and H FT NMR Spectra", Ed. 1, Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
- [16] L. R. F. Johnson and W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley-Interscience, New York, 1992.
- [17] C. L. Peterson, D. L. Auld, and R. A. Korus, "Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization", *JAOCS*, Vol. 60, p. 1579, 1983.