

황산을 이용한 열대작물 오일의 전처리 반응 최적화 및 바이오디젤 생산

김덕근*** · 최종두* · 박지연* · 이진석* · 박승빈** · 박순철*†

*한국에너지기술연구원 바이오에너지연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

**한국과학기술원 생명화학공학과

305-701 대전시 유성구 구성동 373-1

(2009년 7월 31일 접수, 2009년 10월 23일 채택)

Optimization of Pre-treatment of Tropical Crop Oil by Sulfuric Acid and Bio-diesel Production

Deog-Keun Kim***, Jong-Doo Choi*, Ji-Yeon Park*, Jin-Suk Lee*, Seung-Bin Park** and Soon-Chul Park*†

*Bio-energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received 31 July 2009; accepted 23 October 2009)

요 약

해외 열대작물 씨앗에서 추출한 식물성 오일을 이용하여 바이오디젤을 생산하고 물성분석을 통해 차량연료로서의 사용가능성을 검토하는 연구를 수행하였다. 유리지방산 함량이 높은 열대작물 오일의 효율적인 바이오디젤 생산을 위해서는 유리지방산을 산촉매로 에스테르화한 후 전이에스테르화 반응하는 2단계 반응공정의 적용이 필요하였다. 전처리(에스테르화) 반응에 적합한 촉매를 선정하기 위해 3가지 산 촉매의 비교실험 수행 결과 황산이 최적 촉매임을 확인하였고, 반응표면분석법(response surface method, RSM)에 의해 도출한 최적 반응조건은 황산 촉매 0.982%와 메탄올 26.7%로 나타났다. 전이에스테르화 반응에 대한 최적화 실험을 반응표면분석법에 근거하여 수행하고, 결과로 KOH 촉매 1.24%, 메탄올 22.76%로 확인되었지만 본 연구팀의 선행 실험의 반응조건(KOH 0.8%)보다 과량의 촉매가 투입된 것으로 나타났다. 이에 대한 확인실험으로 메탄올과 촉매 투입량에 대한 추가 실험을 수행하였으며, 그 결과로서 최적 반응조건으로 KOH 촉매 0.8%와 메탄올:오일 몰비 6.2:1로 도출하였으며 반응생성물의 분석결과 지방산 메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 100.8%, 산가 0.45 mgKOH/g, 수분 0.00%, 산화안정성 0.70 h, 총 글리세롤 함량 0.04%, Mono-glyceride 함량 0.04%, Di-glyceride 함량 0.01%, Tri-glyceride 함량 0.00%, 동점도(40 °C에서) 4.041 mm²/s, 저온필터막힘점 1.0 °C로 주요 바이오디젤 품질규격을 만족하는 것으로 나타났다.

Abstract – In this study, the feasibility of using vegetable oil extracted from tropical crop seed as a biodiesel feed-stock was investigated by producing biodiesel and analysing the quality parameters as a transport fuel. In order to produce biodiesel efficiently, two step reaction process(pre-treatment and transesterification) was required because the tropical crop oil have a high content of free fatty acids. To determine the suitable acid catalyst for the pre-esterification, three kinds of acid catalysts were tested and sulfuric acid was identified as the best catalyst. After constructing the experimental matrix based on RSM and analysing the statistical data, the optimal pre-treatment conditions were determined to be 26.7% of methanol and 0.982% of sulfuric acid. Trans-esterification experiments of the pre-esterified oil based on RSM were carried out, then discovered 1.24% of KOH catalyst and 22.76% of methanol as the optimal trans-esterification conditions. However, the quantity of KOH was higher than the previously established KOH concentration of our team. So, we carried out supplemental experiment to determine the quantity of catalyst and methanol. As a result, the optimal trans-esterification conditions were determined to be 0.8% of KOH and 16.13% of methanol. After trans-esterification of tropical crop oil, the produced biodiesel could meet the major quality standard specifications; 100.8% of FAME, 0.45 mgKOH/g of acid value, 0.00% of water, 0.04% of total glycerol, 4.041 mm²/s of kinematic viscosity(at 40 °C).

Key words: Biodiesel, Pre-Treatment, Transesterification, Sulfuric Acid, Tropical Crop Oil

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bmscpark@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

최근 고유가와 환경오염에 대한 우려가 높아짐으로 인해 수송용 바이오 연료의 보급에 대한 관심이 세계적으로 높아지고 있다.

바이오디젤은 기존 경유와 물리, 화학적 특성이 유사하며 경유와 비교해 공해가 적은 친환경적인 대체 에너지로서 기존 디젤 차량과 주유소에 바로 사용이 가능하다는 장점이 있다. 또한 재생 가능한 생물학적 연료로서 화석연료의 대체물로 간주되는 바이오 연료이다[1-4]. 바이오디젤은 트리글리세라이드 1몰과 알코올 3몰이 반응하여 지방산 알킬에스테르 3몰과 글리세롤 1몰을 생성하는 전이에스테르화 반응으로 제조되며 원료비가 총 생산비의 70~80%로 가장 큰 비중을 차지하며 그 생산량이 급속하게 증가함에 따라 안정적인 원료유 확보 및 원유가와 비례한 가격 상승의 문제가 발생되고 있다. 이를 해결하기 위한 방안으로 유리지방산 함량이 높은 저가의 저급유지(폐식용유, 돈지, 우지, Soapstock, Trapped grease)를 이용한 공정 개발이 연구되고 있다. 저급 유지뿐 아니라 안정적인 원료유 확보를 위해 자트로파와 같은 비식용 작물의 해외 플랜테이션도 진행되고 있다[5-8].

전처리 반응을 위해 촉매로 액상 촉매(황산)를 사용하면 촉매의 가격이 저렴한 장점이 있고 고체 촉매(Amberlyst-15, Amberlyst-BD20)를 사용하면 반응 후 쉽게 분리하여 재이용이 가능하고 폐수가 발생하지 않는 장점이 있어 과거에는 액상 촉매, 최근에는 고체 촉매에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[9]. 식물성 오일과 메탄올과의 전이에스테르화 반응에서 NaOH, KOH, CH₃ONa 등의 알칼리 촉매를 사용하면 산 촉매 이용 반응보다 빠른 반응속도를 가지며 비교적 저온 저압에서의 반응 공정이 가능하다는 장점이 있다. 염기촉매를 이용한 전이에스테르화 반응을 위해 오일 중의 유리지방산 함량은 0.5% 이하가 되어야 한다[10,11].

본 연구에서는 해외 열대 유지작물에서 추출한 식물성 오일의 바이오디젤 원료유로서의 사용가능성을 검토하기 위해 오일에 포함된 15~20% 정도의 높은 유리지방산을 에스테르화 반응에 의해 전환, 제거하는 전처리 공정에 적합한 촉매 종류(황산과 고체 산 촉매)의 도출과 사용시 최적 반응조건을 확립하기 위한 연구를 수행하였다. 또한 알칼리 촉매인 KOH와 메탄올을 이용한 전이에스

테르화 반응에서의 최적 반응조건을 확립하여 바이오디젤을 제조하고 그 물성을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료 및 기구

본 연구에서 바이오디젤 생산 실험을 위한 원료유는 동남아시아에서 자생하는 열대작물 씨앗으로부터 착유한 오일로 (주)지앤이로부터 공급받았으며 시료의 종류에 따라 유리지방산 함량이 15~20%의 범위를 보였으며 실험 대상으로는 산가 32 mgKOH/g 이상의 오일을 사용하였다. 제공받은 오일의 종류를 파악하기 위해 표준방법에 의해 지방산 조성을 분석하였으며 주요 식물성 유지의 구성 지방산과 비교하였다(Table 1). 지방산 조성 분석결과 실험 대상 오일은 대두유, 유채유, 팜유, 자트로파유와 다른 오일로 나타났으며 비교적 불포화 지방산 함량이 많았으며 이중결합이 3개인 리놀레닉산(C18:3)의 함량이 높게 나타났다.

전처리 반응을 위한 산 촉매로는 Rohm & Hass사의 강산성 이온교환수지 Amberlyst-15, Amberlyst-BD20, JUNSEI사의 95% 황산을 사용하였고, 알코올로는 덕산사의 무수 메탄올을 사용하였으며, 전이에스테르화 반응에 필요한 알칼리 촉매로는 JUNSEI사의 95% KOH를 사용하였다. 시약은 모두 GR grade로 구입하여 사용하였다.

본 연구에서는 열대작물 오일의 전처리 반응과 바이오디젤 생산 반응을 위해 3구의 둥근 바닥플라스크를 반응기로 이용하였으며 대두 식용유를 이용한 기름 중탕에서 반응온도를 설정하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 둥근 바닥플라스크 반응기를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 실험 방법

유리지방산(free fatty acid, FFA) 함량이 높은 열대작물 오일(FFA 15~20%)을 이용한 전처리 반응과 전이에스테르화 반응 실험은 메탄올의 끓는 점 이하인 60 °C의 반응온도에서 진행하였다. 기름 중탕온도를 65 °C로 설정하여 반응물이 존재하는 둥근 바닥플라스크의 내부 온도를 60 °C로 유지하여 실험을 수행하였다. 둥근 바닥플

Table 1. Fatty acid composition of the tropical oil(typical results, %)

Fatty acid	Structure	Tropical Crop Oil	Soybean Oil	Jatropha Oil	Rapeseed Oil	Palm Oil	Used Frying Oil
Caprylic acid	C8:0						0.05
Lauric acid	C12:0						0.08
Myristic acid	C14:0	0.10	0.07	0.07	0.05	0.99	0.39
Palmitic acid	C16:0	8.05	10.95	14.21	4.44	40.10	14.29
Palmitoleic acid	C16:1	0.24		0.79			
stearic acid	C18:0	9.24	4.31	6.94	1.67	4.09	4.59
Oleic acid	C18:1	22.58	23.12	43.29	62.40	43.02	32.52
Linoleic acid	C18:2	33.02	53.27	33.27	19.73	11.04	40.52
Linolenic acid	C18:3	25.99	6.77	0.23	9.47	0.20	5.52
Arachidic acid	C20:0		0.27	0.23	0.56	0.32	0.70
Gadoleic acid	C20:1				1.28		
Behenic acid	C22:0	0.40					0.34
Not identified		0.30	1.24	0.97	0.40	0.24	1.01
Saturated FA		17.79	15.60	21.45	6.72	45.50	20.35
Unsaturated FA		81.83	83.16	77.58	92.88	54.26	78.64
Total		100	100	100	100	100	100

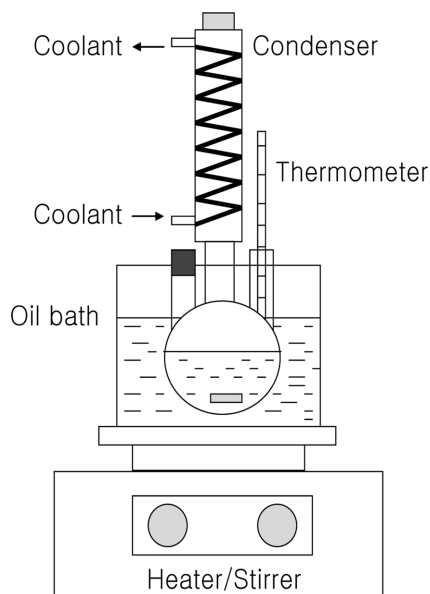


Fig. 1. Round bottom flask reactor system.

라스크 상단에는 컨덴서를 설치하여 메탄올의 증발을 방지하고, 다른 쪽에는 온도계를 설치하여 내부 온도를 측정하였으며 한 쪽 목에는 마개를 설치하여 시간별 시료 채취를 수행하였다. 플라스크에 투입한 원료유와 촉매 그리고 알코올은 마그네틱 바를 이용하여 충분히 교반시키며 반응을 진행하였다.

2-3. 분석 방법

제공받은 열대작물 오일의 유리지방산 함량은 적정에 의한 산가(acid value, AV) 분석을 통하여 측정 계산하였다. 산가는 오일 1 g 중에 포함된 유리 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg 수로 정의되며 EN ISO 661(Animal and vegetable fats and oils - Preparation of test sample)의 표준 분석방법에 의해 측정하였으며 다음과 같은 방법으로 산가와 유리지방산 함량은 계산되었다[12,13].

$$AV = \frac{56.11 \times V \times c}{m} \quad (1)$$

V = 사용한 KOH 용액의 부피

c = KOH 용액의 몰 농도

m = 시료의 질량

$$FFA(\%) \cong \frac{1}{2} \times AV \quad (2)$$

AV : 산가(acid value)

원료유 및 반응물 중에 포함된 수분 분석은 Karl-Fisher 적정법에 의해 Mettler Toledo DL31 Titrator를 이용하여 측정하였고, 지방산 메틸 에스테르 함량은 표준 분석방법 EN 14103에 따라 Agilent 6890 capillary gas chromatography (Agilent Technologies)로 분석하였으며, 바이오디젤에 포함된 글리세롤(Glycerol), 모노글리세라이드(Monoglyceride), 디글리세라이드(Diglyceride), 트리글리세라이드(Triglyceride), 그리고 총 글리세롤(Total glycerol) 함량은 표준분석방법 EN 14105에 따라 Agilent 6890 On-column gas chromatography로 측정 계산하였다[14-16].

3. 결과 및 고찰

3-1. 유리지방산의 전처리 반응

동식물성 오일 중에 포함된 유리지방산을 전환하여 제거하기 위한 에스테르화 반응에 이용되는 고체산 촉매로는 Amberlyst-15, Amberlyst-BD20가 우수한 것으로 나타났으며, 균질계 촉매로는 H_2SO_4 를 고려할 수 있다[17-19]. 본 연구의 열대작물 오일에 대하여 상기 촉매들의 에스테르화 성능을 비교하기 위해 반응을 저해하는 수분 함량은 0.1% 이하가 되도록 시료를 감압 증발시켰으며 0.1 μm pore 크기의 필터로 여과한 시료에 대해 에스테르화 실험을 수행하였다. 황산을 제외한 고체산 촉매들의 경우는 고형물의 영향으로 실험 오차가 크게 나타났으나 여과한 시료에 대해서는 실험 오차가 작았으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 황산, Amberlyst-15, Amberlyst-BD20 순서로 높은 반응성을 보였다. 하지만 Amberlyst-15 촉매의 경우 반응시간 120 min 이후에 유리지방산 함량이 0.5% 이하가 되지 않는 반면에 황산 촉매의 경우 120 min에서 높은 전환율로 반응이 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 황산을 최적 촉매로 결정하고 최적 반응조건을 도출하기 위한 실험을 수행하였다.

반응표면분석법(response surface method, RSM)에 근거한 중심합성설계(central composite design, CCD)를 이용하여 촉매와 메탄올 양에 대한 실험 매트릭스를 구성하여 전처리 반응실험을 수행하였다(Table 2). 전처리 공정의 운전조건을 결정하기 위한 변수로는 촉매량, 알코올(메탄올)량, 반응온도, 반응시간, 교반속도의 주요 변수들이 있지만 문헌에 따르면 전처리 반응에 촉매량과 메탄올량이 가장 민감하게 반응하고 최적점이 존재하는 것으로 보고되고 있다[17]. 또한 전처리 공정의 운전비용 및 효율은 촉매량과 메탄올량에 의해 크게 좌우되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 촉매와 메탄올 양을 운전 변수로 결정하였고, RSM 실험 후 결과 데이터를 이용해 SPSS Software를 이용해 통계분석을 수행하여 열대작물 오일의 전처리 효율에 대한 알코올과 촉매량의 2차 다항식 형태의 함수를 얻을 수 있었다.

$$F = 12.586 + 4.149x + 64.562y - 0.058x^2 - 16.698y^2 - 1.190xy \quad (3)$$

$$F(\text{Conversion, \%}) = 98.12$$

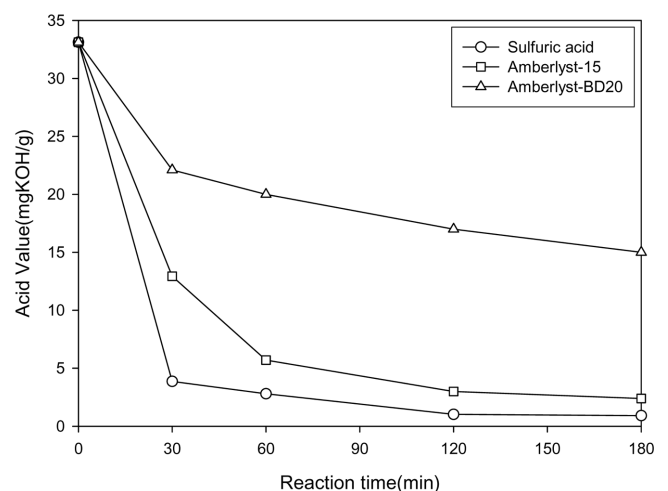


Fig. 2. Effects of catalysts on acid value (reaction temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; reaction time, 180 min).

Table 2. Central composite design arrangement and responses(pre-esterification)

Design point	Coded levels		Uncoded levels		Acid Value (mgKOH/g)	Conversion(%)
	X	Y	X(g)	Y(g)		
1	-1	-1	5	0.55	12.36	62.3
2	-1	0	5	1.05	7.52	77.1
3	-1	1	5	1.55	5.31	83.8
4	0	-1	10	0.55	8.16	75.1
5	0	1	10	1.55	3.14	90.4
6	1	-1	15	0.55	5.19	84.2
7	1	0	15	1.05	2.17	93.4
8	1	1	15	1.55	2.02	93.8
9	-1.414	0	2.93	1.05	11.05	66.3
10	1.414	0	17.07	1.05	2.09	93.6
11	0	-1.414	10	0.343	13.24	59.7
12	0	1.414	10	1.757	3.57	89.1
13	0	0	10	1.05	5.03	84.7
14	0	0	10	1.05	5.31	83.8
15	0	0	10	1.05	5.37	83.6

$$X(\text{Methanol})=(A-10)/5, Y(\text{Sulfuric acid})=(B-1.05)/0.5$$

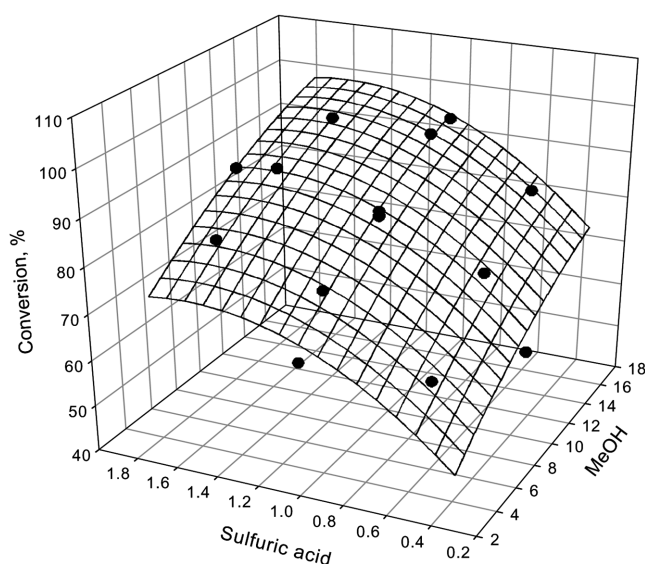


Fig. 3. Optimization of pre-esterification reaction.

$$X(\text{Methanol, wt\%}) = 26.70$$

$$Y(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{wt\%}) = 0.982$$

이 함수로부터 구한 최적 반응 조건은 열대작물 오일에 대하여, 메탄올 26.70%, 촉매 0.982%로 나타났다. 촉매(sulfuric acid) 최적 투입량은 1% 미만으로 비교적(고체 산 촉매 최적 투입량 : 15% 이상) 적은 양으로도 98.0%의 높은 전처리 반응 전환율을 얻을 수 있었다. 전처리 공정 수율은 원료유 1,000g을 반응하여 전처리 오일 997g을 얻음으로서 99.7%의 높은 반응 수율을 나타내었다.

RSM에 의해 도출된 촉매량과 메탄올량에 따른 전처리 효율의 3차원 plot을 Fig. 3에 나타내었다.

3-2. 바이오디젤 생산 반응

열대작물 오일의 초기 원료유 산가 32.95 mgKOH/g에서 0.98 mgKOH/g로 에스테르화 반응에 의해 유리지방산을 전환, 제거시

Table 3. Central composite design arrangement and responses(trans-esterification)

Design point	Coded levels		Uncoded levels		FAME(%)
	X	Y	X(g)	Y(g)	
1	-1	-1	11	0.53	92.90
2	-1	0	11	0.84	96.98
3	-1	1	11	1.15	98.10
4	0	-1	22	0.53	97.54
5	0	1	22	1.15	98.16
6	1	-1	33	0.53	97.10
7	1	0	33	0.84	97.59
8	1	1	33	1.15	98.26
9	-1.414	0	6.446	0.84	93.06
10	1.414	0	37.554	0.84	97.94
11	0	-1.414	22	0.4017	96.24
12	0	1.414	22	1.2783	97.65
13	0	0	22	0.84	97.33
14	0	0	22	0.84	97.42
15	0	0	22	0.84	97.51

$$X(\text{Methanol})=(A-22)/11, Y(\text{KOH})=(B-0.84)/0.31$$

킨 전처리 오일을 이용하여 촉매(알칼리 촉매, KOH)와 알코올(메탄올) 양에 대한 최적반응조건 실험을 수행하였다. 전처리 반응과 동일한 방법으로 RSM에 근거한 촉매와 메탄올 양에 대한 실험 매트릭스를 구성하여 SPSS 프로그램을 이용하여 분석한 결과 메탄올과 촉매(KOH) 투입량의 최적조건으로는 오일 100g에 대하여 KOH 1.24g과 메탄올 22.76%으로 확인되었다(Table 3). 메탄올량과 오일의 몰비로 환산하면 6.2:1로 확인되었고, 촉매량은 1.24%로서 본 연구팀의 선행실험조건(0.8%)보다 비교적 많은 투입량으로 확인되었다[17-19]. 이에 대한 확인 실험으로 반응온도 60 °C, 반응시간 40 min에서 메탄올:오일 몰비 9.2:1, 6.2:1, 3.2:1을 적용하여 몰비에 따른 반응성을 조사하였고, 촉매 농도 1.0%, 0.8%, 0.6%에서 촉매 농도에 대한 반응성을 확인하였다. 전처리 반응 후 열대작물 오일의 전이에스테르화 반응 실험 결과로 몰비에 대한 반응성을

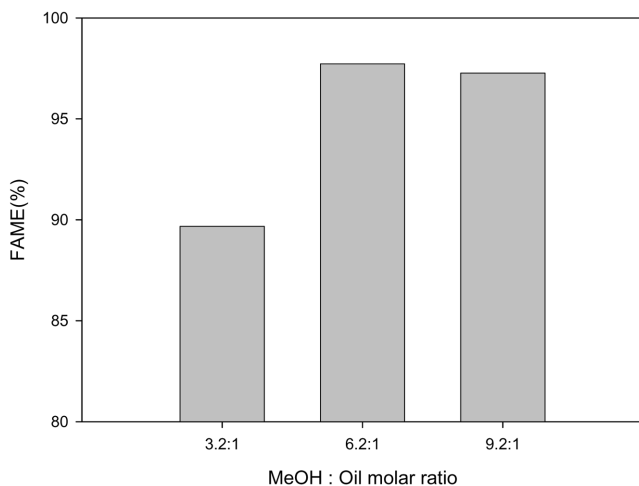


Fig. 4. Influence of molar ratio on transesterification(temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; catalyst concentration, 0.8%).

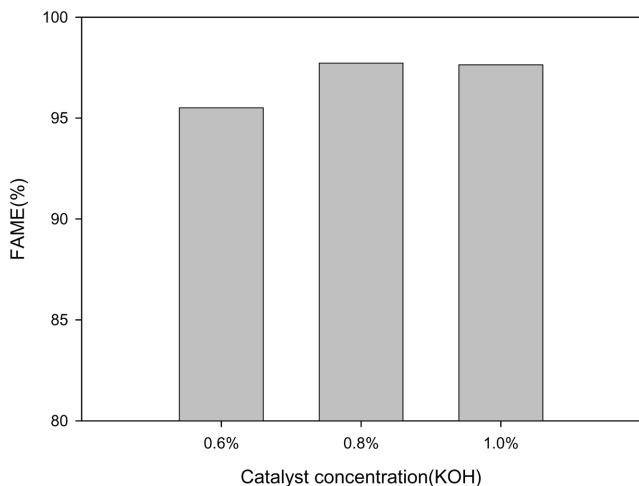


Fig. 5. Influence of catalyst concentration on transesterification (temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; molar ratio of alcohol to oil, 6.2:1).

Fig. 4에 나타내었고, 촉매 농도에 대한 반응성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 전이에스테르화 반응 최적 조건은 메탄올과 오일의 몰비 6.2:1, 촉매 농도 0.8%로 반응표면분석법에서 도출된 조건보다 적은 양으로도 반응이 잘 진행됨을 확인할 수 있었다. 비교적 작은 몰비에서도 상당히 높은 지방산 메틸 에스테르 함량을 보여 준 원인은 전처리 반응을 통해 생성된 18.51%의 비교적 높은 함량의 지방산 메틸에스테르가 전이에스테르화 반응을 촉진시켰기 때문으로 판단된다.

도출된 최적 반응조건인 메탄올과 오일 몰비 6.2:1, 촉매농도 0.8%, 반응온도 60 °C, 교반속도 200 rpm에서 반응시간에 따른 반응진행도 조사하기 위한 실험을 수행하였고, 반응시작 후 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 40 min에서 시료를 채취하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가할수록 지방산 메틸 에스테르 함량이 증가하다가 평형에 도달하였다. 반응시간 10 min 이후부터 96%의 메틸 에스테르가 생성되는 것을 관찰하였고, 최종반응시간 40 min에서는 97.35%의 지방산 메틸 에스테르가 생성되었다.

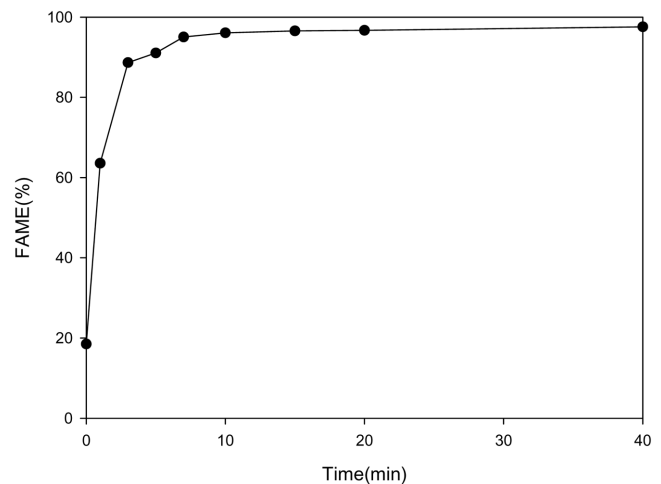


Fig. 6. Influence of reaction time on transesterification(temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; molar ratio of alcohol to oil, 6.2:1; catalyst concentration, 0.8%).

3-3. 열대작물 바이오디젤의 물성분석

도출된 최적 반응조건을 적용하여 전처리 반응 및 전이에스테르화 반응을 통해 생산된 바이오디젤의 물성을 분석한 결과 지방산 메틸에스테르 함량 98.07%, 산가 0.32 mgKOH/g, 수분 0.00%로 품질규격을 만족하였지만 총 글리세롤 함량 0.32%와 유리 글리세롤 함량 0.19%로 규격을 만족하지 못하였다. 이를 해결하기 위해 세정 공정을 적용할 수 있으나 본 연구에서는 이에 대한 방안으로 감압증류(200~220 °C, 10 mbar, 60 min)를 수행하고 물성 분석을 수행하였다. Table 4의 물성 분석 결과에서 보는 바와 같이 지방산 메틸 에스테르 함량 100.8%, 산가 0.45 mgKOH/g, 수분 0.00%, 산화안정성 0.70 h, 총 글리세롤(Total glycerol) 함량 0.04%, Mono-glyceride 함량 0.04%, Di-glyceride 함량 0.01%, Tri-glyceride 함량 0.00%, 동점도(@40 °C) 4.041 mm²/s, 저온필터막힘점 1.0 °C로 나타났다[20]. 지방산 메틸 에스테르의 표준 분석방법 EN 14103에 따르면 지방산 메틸에스테르의 분석 허용 농도는 100.8%로서 본 실험의 분석결과는 유효하며 100% 전환으로 간주할 수 있다.

품질규격에 만족하지 못한 저온필터막힘점과 산화안정성에 대한 해결 방안으로는 산화안정제(anti-oxidant)를 첨가하여 규제치 6.0 h를 만족시켜 경유와 혼합하여 사용하고 동절기에는 저온유동성 첨가

Table 4. Comparison of biodiesel standard and tropical crop oil biodiesel properties

Parameter	Unit	Tropical crop oil biodiesel	Standard Limits
FAME content	%(m/m)	100.8	96.5↑
Acid value	mgKOH/g	0.45	0.5↓
Water content	mg/kg	000	500↓
Oxidation stability, 110 °C	hours	0.70	6.0↑
Free glycerol	%(m/m)	0.02	0.02↓
Monoglyceride	%(m/m)	0.04	0.8↓
Diglyceride	%(m/m)	0.01	0.2↓
Triglyceride	%(m/m)	0.00	0.2↓
Total glycerol	%(m/m)	0.04	0.24↓
CFPP	°C	1.00	0.00
Kinematic viscosity, 40 °C	mm ² /s	4.04	1.9~5.0

제(CFPP depressant)를 추가로 혼합하여 차량연료로서 적합하게 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

유리지방산 함량이 높은 열대작물에서 추출한 식물성 오일로부터 효율적인 바이오디젤 생산을 위해 황산을 이용한 전처리 반응 최적화, 알칼리 촉매(KOH)를 이용한 전이에스테르화 반응의 최적 반응조건 도출 실험을 수행하였으며, 생산된 바이오디젤의 물성분석을 통해 차량연료로서의 사용가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 열대작물 오일의 전처리 공정에 여러 가지 산 촉매의 전처리 반응성 실험 결과 H_2SO_4 가 가장 적합한 촉매로 밝혀졌으며, 반응 표면분석법(RSM)에 근거한 최적화를 통해 얻은 최적 반응조건으로는 오일에 대하여 H_2SO_4 0.982%와 메탄올 26.7%, 반응시간 120 min, 교반속도 200 rpm, 반응온도 60 °C로 나타났다.

(2) 최적 반응조건으로 전처리한 열대작물 오일을 이용하여 알칼리 촉매(KOH)와 메탄올 투입량의 변수로 전이에스테르화 반응 최적화 실험을 반응표면분석법(RSM)에 근거하여 수행하였다. 그 결과로 KOH 촉매 1.24%, 메탄올 22.76%로 확인되었지만, 본 연구팀의 선행실험에서의 반응조건(KOH 0.8%)보다 과량의 촉매가 투입된 것으로 나타났다. 이에 대한 확인실험으로 메탄올과 촉매 투입량에 대한 추가 실험을 수행하였으며, 최적 반응조건으로 촉매 농도 0.8%와 몰비 6.2:1의 투입량만으로도 반응이 원활히 진행됨을 물성분석을 통해 확인하였다.

(3) 열대작물 오일 바이오디젤의 연료 품질을 분석한 결과 FAME 100.8%, 산가 0.45 mgKOH/g, 수분 0.00%, 산화 안정성 0.70 h, 총 글리세롤 함량 0.04%, Mono-glyceride 함량 0.04%, Di-glyceride 함량 0.01%, Tri-glyceride 함량 0.00%, 동점도(40 °C에서) 4.041 mm²/s, 저온필터막힘점 1.0 °C로 측정되었으며, 저온필터막힘점과 산화안정성이 품질규격을 만족하지 못하였다. 이에 대한 해결방안으로 열대작물 오일 바이오디젤을 경유와 혼합하여 사용하거나, 저온유동성을 첨가제를 사용하여 저온필터막힘점을 낮추고, 산화방지제(BHA, BHT, PG, TBHQ)를 일정농도로 혼합하여 산화 안정성을 높여준다면 유망한 디젤차량 연료로 이용 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업 ‘비활용 해외 바이오 매스로부터 바이오디젤 원료유 및 바이오연료 생산 기술 개발’ 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Korbitz, W., “New Trends in Developing Biodiesel World-wide,” *Conference on Power crops for the Americas*, May, Miami(2002).

2. Kim, H. R., “Biodiesel,” *Prospect. Ind. Chem.*, **5**(1), 27-34(2002).
3. Graboski, M. S. and McCormick, R. L., “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125-164(1998).
4. IEA., “Biofuels for Transport,” IEA Bookshop(2004).
5. Connemann, J. and Fischer, J., “Biodiesel in Europe 1998,” Paper presented at Int. Liquid Biofuels Congress, Curitiba, Brasil(1998).
6. Altiokka, M. R., “Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Amberlite Catalyst,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**(1-2), 141-148(2003).
7. Nouredini, H., Gao, X. and Philkana, R. S., “Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil,” *Bioresour. Technol.*, **96**, 769-777(2005).
8. Kusdiana, D. and Saka, S., “Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol,” *Fuel*, **80**, 693-698(2001).
9. Teo, H. T. R. and Saha, B., “Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol Kinetic Studies,” *J. Catal.*, **228**(1), 174-182(2004).
10. Jordan, V. J. and Gutsche, B., “Development of An Environmentally Benign Process for the Production of Fatty Acid Methyl Esters,” *Chemosphere*, **43**(1), 99-105(2001).
11. Na, F., Clemens, L. D. and Hanna, M. A., “The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow,” *Trans. ASAE*, **41** 1261-1264(1998).
12. AOCS Official Method cd 3d-63, “Acid Value,” Official Method and Recommended practices of the AOCS, Fifth Edn. AOCS. Champaign, Illinois(2003).
13. Gustone, F. D., “Fatty Acid and Lipid Chemistry,” Chapman & Hall, UK, p207(1996).
14. CEN, EN 14103, “Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Ester and Linoleic Acid Methyl Ester Contents,”(2001).
15. CEN, EN 14105, “Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Free and Total Glycerol and Mono-, Di-, Triglyceride Contents,”(2001).
16. CEN, EN 14112, “Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability,”(2003).
17. Korea Institute of Energy Research., “A process Development of Biodiesel Production from Used Frying Oil Using Chemical Catalyst,” *Resource Recycling R & D Program*, 2A-B-3-1, 96-111(2003).
18. Korea Institute of Energy Research., “Process Development for Production of Biodiesel from Waste Fats,” *Industrial Waste Recycling R & D Program*, A-B-2-1, 53-56(2006).
19. 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).
20. CEN, EN 14214, “Biodiesel Standard,”(2003).