

폐식용유의 에스테르화 반응에 의한 바이오디젤유 제조

박 영 철 · 최 주 홍 · † 김 성 배 · 강 동 원
경상대학교 화학공학과 · 생산기술연구소

Production of Bio-Diesel Fuel by Transesterification of Used Frying Oil

Young-Cheol Bak, Joo-Hong Choi, Sung-Bae Kim †, and Dong-Weon Kang

Department of Chemical Engineering/Research Institute of Industrial Technology,
Gyeong Sang National University, Chinju 660-701, Korea

ABSTRACT

Transesterification of used frying oil was investigated to produce the bio-diesel oil. Experimental conditions included molar ratio of used frying oil to alcohol (1:3, 1:5 and 1:7), concentration of catalyst (0.5, 1.0 and 1.5 wt.%), type of catalyst (sodium methoxide, NaOH and KOH), reaction temperature (30, 45 and 60°C), and types of alcohol (methanol, ethanol and butanol). The conversion of used frying oil increased with the alcohol mixing ratio and with the reaction temperature. The effect of the type of catalysts on conversion was not significant. The highest conversion was obtained when methanol was used as alcohol. Viscosity was a little higher with the ester product over grade #2 diesel oil. But the physical properties improved significantly with transesterification, resulting in similar fuel properties with those obtained for grade #2 diesel fuel.

서 론

동·식물유를 디젤 엔진의 대체 연료로 처음 사용한 것은 1900년에 Diesel이 파리 박람회에서 땅콩유를 연료로 한 엔진을 선보였을 때이나 경제성의 이유로 호평을 받지 못하였다. 그러나 두 차례의 석유 파동 이후 석유가의 폭등과 석유 에너지 고갈에 대한 염려와 1980년대 후반부터 자동차의 환경 오염 문제가 대두되면서 여러 나라에서 많은 연구자들에 의하여 다시 연구가 활기를 띠기 시작하였다.

가솔린 자동차에 의하여 배출된 오염 물질을 제거할 수 있는 삼원촉매가 개발되어 CO, HC 및 NO_x를 90% 이상 제거할 수 있는 정화기를 가솔린 자동

차에 의무적으로 부착함에 따라, 디젤 자동차에 의하여 야기된 배출물질의 오염 문제는 더욱 문제 시되었다. 1990년에 우리나라에서 자동차에 의한 대기 오염 중에서 디젤 자동차가 차지하는 비중은 배출량을 기준으로 하여 CO가 33%, HC이 37%, NO_x가 83%, SO₂가 92% 그리고 입자상물질이 90% 점유하고 있는 것으로 발표되었다(1). 특히 입자상 물질은 다핵방향족 화합물 같은 발암성 물질을 포함하고 있어 시각적으로 불쾌할 뿐만 아니라 인체에 미치는 피해가 매우 심각하다.

이에 따라 재생에너지로 사용될 수 있고 환경오염이 저감되는 동·식물유를 이용한 Bio-diesel 연료의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 동·식물유는 열량이 디젤유의 약 90%를 차지하고 있어 대체 연료로서 우수한 장점을 지니고 있지만 원유 자체의 점

† Corresponding Author

Table 1. The properties of used frying oil sample

| | |
|------------------------|------------------------|
| acid value | 0.327 |
| saponification value | 169.4 |
| iodine value | 132 |
| density(17°C) | 0.920g/cm ³ |
| viscosity(17°C) | 58cP |
| refractive index(17°C) | 1.4775 |

성이 디젤유의 10배 또는 그 이상 높아 엔진에 직접 주입시킬 경우 연료의 분무 특성이 떨어지고, 불완전한 연소, 연료 주입 노즐 코킹, 윤활유 속에 연료의 축적 등 여러 가지 문제점이 대두되어 엔진 가동이 어렵게 된다. 이를 해결하기 위하여 회석법, 열분해법, 마이크로에멀션법, 에스테르화법 등 여러 가지 방법이 고안되었다(2).

한편으로 동·식물유지의 가격이 고가이므로 정부에서 보조금을 제공하는 방법으로 연료비를 낮추어야 디젤유와 경쟁이 되는 점이 상업화의 걸림으로 되고 있다. 본 연구에서는 국내의 식품 공장에서 다량 발생하는 폐식용유를 원료로 하여 알코올과의 에스테르 반응에 의하여 바이오 디젤유 생산에 관한 연구를 하였다.

실험 재료 및 방법

시료 및 장치

본 실험에 사용된 유지 시료는 정제 식용유로서 동방유량에서 생산된 대두유를 사용한 후 산화된 폐식용유이며, 일반적 물성은 Table 1과 같다.

실험 장치로는 교반기와 온도계가 설치된 1000ml 삼구 플라스크에 heating mantle를 사용하여 가열하였다. 알코올은 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용하였고, 폐식용유 대 알코올의 몰비를 1:3, 1:5, 1:7로 변화시키면서 실험하였다. 촉매는 sodium methoxide(S.M.), NaOH, KOH를 사용하였고 촉매 첨가량은 유지의 양을 기준으로하여 0.5, 1.0, 1.5wt. %로 변화시켜 실험하였다. 반응온도 변화 실험은 30, 45, 60°C 조건에서 하였다. 폐식용유 200g과 정해진 몰비의 알코올과 촉매를 첨가하여 반응 온도로 가열하여 일정시간 동안 반응 시킨 뒤 시료를 상온으로 냉각하여, 에스테르와 글리세롤 층을 분액할 때기에서 분리하였다. 에스테르층에 있는 과량의 알코올은 대기압에서 증류하여 제거하였다. 에스테르는 석유 에테르(35-60°C)에 녹이고, 물을 넣은 후 pH가 약 7이 될때까지 빙초산 또는 인산을 한 방울

씩 넣고, 물로 3번 씻고 무수의 황산 마그네슘을 넣어 말리고 여과한 뒤, 용매는 증류하여 제거하였다. 전환율 측정은 글리세롤 생성 양을 분석하여 계산하였고, 점도는 회전형 점도계인 일본 Rion사의 VT-03 Viscometer를 사용하고 굴절율은 일본 Syibuya사의 106 Refractometer를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 각 시약들은 동경화성제의 특급 및 1급 시약들이다.

분석법

반응물 중의 글리세롤 분석은 ASTM 1615-60법을 사용하였고 다음 식에 의하여 유지의 전환율이 계산되었다.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{실제 생성된 글리세롤 양}}{\text{이론적인 생성 글리세롤 양}} \times 100$$

폐식용유의 산가, 비누화가, 요오드가는 KS H2101법을 사용하여 분석하였고, 비누화가는 평균 분자량과 다음 식과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\text{평균분자량} = \frac{3 \times 56100}{\text{비누화가}}$$

결과 및 고찰

메탄올 혼합비에 따른 전환율 변화

에스테르 생산에 영향을 주는 가장 중요한 변수들 중 하나는 유지 대 알코올의 몰비이다. 본 실험에서는 폐식용유 대 알코올 몰비의 전환율에 대한 영향을 알아보기 위하여, 유지 대 메탄올의 비를 1:3, 1:5, 1:7로 두고, 촉매(sodium methoxide, NaOH, KOH)는 유지의 양에 기준하여 각각 0.5wt. %를 넣어서 시간에 따른 전환율을 구하였다.

Fig. 1은 NaOH를 촉매로 사용한 경우의 폐식용유의 전환율 변화 결과를 나타낸 것이다. 몰비 1:3에서는 전환율이 낮았지만, 몰비 1:5와 1:7일 경우 전환율은 80~98% 범위를 나타내었고, 전체적으로 유지 대 메탄올의 혼합비가 증가하면 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 에스테르로의 전환이 가장 일어난 1:7의 경우 시간에 따른 전환율은 8분 92%, 30분 96%, 60분 97%였다.

Sodium methoxide를 촉매로 사용한 경우에도 10분 경과 후 전환율 값은 몰비 1:3에서 40%, 1:5에서 85%, 1:7에서 95%를 나타내었다. KOH를 촉매로 사용한 경우는 보다 큰 차이가 나서 10분 경과

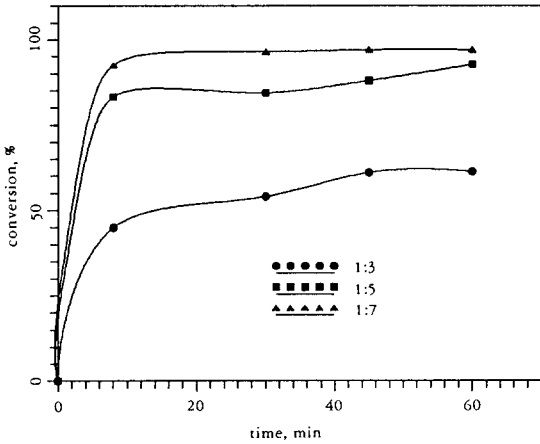


Fig. 1. Effect of methanol mixing ratio on the used frying oil conversion using sodium hydroxide catalyst at 0.5wt.% and 60°C.

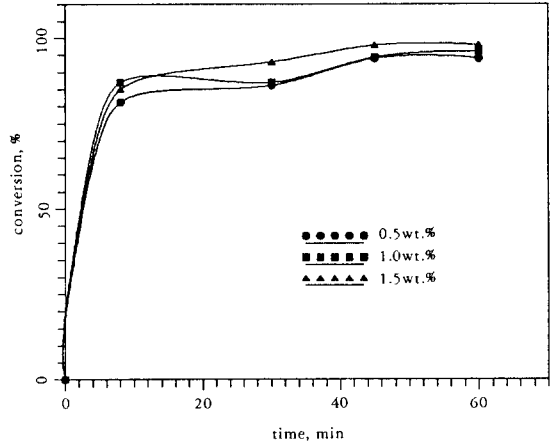
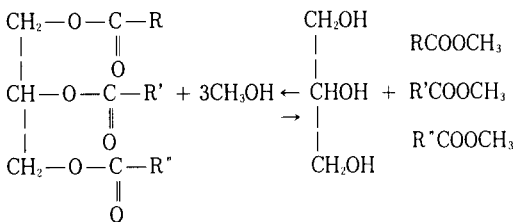


Fig. 2. Effect of the concentration of sodium methoxide on the used frying oil conversion at methanol mixing ratio 1:5 and 60°C.

후 몰비 1:3에서는 전환율이 25%, 몰비 1:5에서는 86%, 몰비 1:7에서는 88%를 나타내었다.

Bradshaw(3)와 Bradshaw & Meuly(4)는 유지 대 메탄올의 몰비 1:4.8 에서 98%의 전환이 일어난다고 보고하였고, 1:5.25 보다 더 증가한 몰비에서는 글리세롤의 중력분리가 어렵다는 결과를 얻었다. Lehman & Gauglitz(5)도 유지 대 메탄올의 몰비가 1:3 보다 1:6일 경우 더 높은 에스테르 전환을 얻었다. Freedaman 등(6)은 유지 대 메탄올의 몰비가 1:6에서 1:1까지 변화시키면서 해바라기유의 에스테르 실험을 하여 몰비 1:6에서 98% 전환율을 얻었고, 1:3에서 82% 전환율을 얻었다. Isigigur 등(7)은 반응온도 69 °C, 촉매로서 KOH 1wt.%를 사용하여 safflower oil 대 메탄올의 몰비를 1:3에서 1:7까지 변화시키면서 실험하여 메탄올 몰비가 증가함에 따라 전환율이 증가하는 결과를 얻었다.

이는 유지의 메틸에스테르화 반응의 경우 다음의 반응식에 의하여 반응이 이루어진다.



여기서 RCO-,R'CO-,R''CO-로 나타내어지는 3개의 아실 단위는 다른 화학식을 가지고 있으며, 각 유지의 특성 변화도 이러한 여러 가지 아실 단위의 변화에서 기인한다. 따라서 유지 대 알코올 몰비 1:3의 경우 메탄올이 화학식량으로 공급된 경우이므로 평형반응을 유지하므로 반응속도가 낮게 되며, 메탄올을 화학식량보다 과잉으로 넣을 경우 반응은 정반응으로 진행되므로 반응속도가 빠르게 된다.

촉매 농도에 따른 전환율 변화

유지의 에스테르화 전환에 사용되는 촉매는 알칼리 촉매와 산성 촉매로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 촉매로서는 알칼리 촉매(sodium methoxide, NaOH,KOH)를 사용하였고, 촉매의 양은 유지의 양에 기준하여 0.5, 1.0, 1.5wt.%로 첨가하였고 반응 온도 60°C에서 폐식용유 대 메탄올 몰비는 1:5이었다. 상업화를 위하여서는 높은 반응율이 요구되지만, 높은 반응을 만들 위하여 메탄올 첨가량을 너무 과잉으로 할 경우 분리 비용이 문제가 되므로 메탄올 몰비 1:5에서 촉매 농도 변화 실험을 하였다.

Lehman 등(5)은 알칼리성 촉매가 산성 촉매보다 에스테르 전환이 빠른 결과를 얻었다. Shidaran & Mathai(8)와 Markely(9)는 알칼리성 촉매의 경우 대기온도에서도 반응이 빠르게 진행하지만, 산성촉매는 100°C이상의 반응온도에서 반응이 일어난다고 보고 하였다. 따라서 산성 촉매에 대한 실험은 하지 않았다.

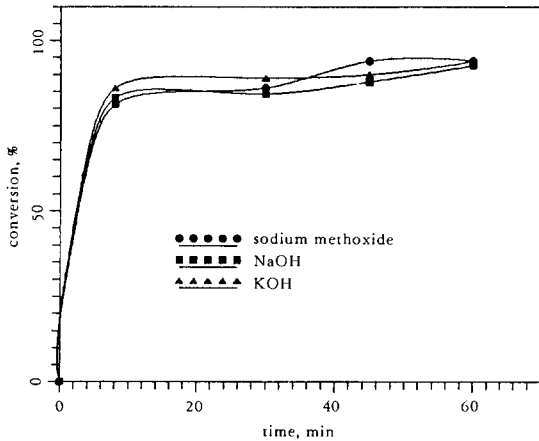


Fig. 3. Effect of the types of 0.5wt.% catalyst on the used frying oil conversion at methanol mixing ratio 1:5 and 60°C.

Fig. 2에서와 같이 sodium methoxide의 실험 결과 반응시간 60분에 있어, 각 촉매 농도에 따른 전환율을 보면 0.5wt.%의 경우 94%, 1.0wt.%는 96% 그리고 1.5wt.%는 98%로 각각 나타나 촉매 농도에 대한 영향은 크지 않았다. KOH의 경우에도 60분 경과 시 0.5wt.% 촉매 첨가 시 93.9%, 1.0wt.% 첨가 시 96.5%, 1.5wt.% 첨가 시 98.8%로 나타났고, NaOH의 첨가 시에도 60분 경과 시 93% 내외의 전환율이 나타나 촉매 첨가량에 따른 영향은 크게 받지 않았다.

Fig. 3에 나타난 것과 같이 촉매 종류에 따른 영향을 살펴 보면 0.5wt.% 촉매 첨가 시 60분 경과 후에 sodium methoxide 촉매의 경우 94%, NaOH 촉매의 경우 93%, KOH 촉매의 경우 93.9%로 나타나 촉매의 종류에 대한 영향도 크게 나타나지 않았다.

Freedman 등(6)과 Keim(10)은 산성 촉매로 황산과 알칼리 촉매로 sodium methoxide와 NaOH 촉매를 사용하여 실험한 결과 산성 촉매 사용 시는 전환속도가 아주 낮았으나 알칼리 촉매 사용 시는 매우 빠른 전환속도를 얻었다. 또한 메탄올 첨가비가 1:6에서는 알칼리 촉매 사용 시 촉매 농도와 촉매 종류에 대한 영향은 크지 않은 결과를 얻었다. 그러나 Isigigur 등(7)은 safflower oil을 사용하여 유지 대 메탄올 몰비 1:7에서 알칼리 촉매인 KOH(1%)와 NaOH(1%)의 비교 실험을 하였다. KOH의 경우 반응시간 18분 내에서 에스테르전환율이 98%

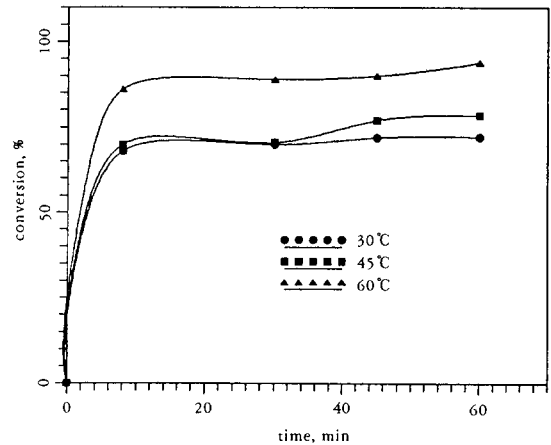


Fig. 4. Effect of the reaction temperature on the used frying oil conversion using potassium hydroxide catalyst at 0.5wt.% and methanol mixing mole ratio 1:5.

에 도달하였지만 NaOH의 경우는 반응시간 40분에서 에스테르전환율이 82%이었다. 또한 같은 메탄올 몰비에서 KOH 0.5, 1.0, 2.0wt.%의 촉매 농도에 따른 실험을 하였다. 촉매의 양이 2.0%일 경우, 반응시간 10분에서 에스테르전환율은 98%이었지만, 촉매의 양이 1.0%와 0.5%일 경우, 반응시간 18분에서 전환율은 각각 98%와 75%였다.

본 실험 결과를 보면 촉매는 메틸에스테르화 반응에서 고분자 지방산에스테르인 유지를 메탄올과 반응시켜 저분자 지방산메틸에스테르로 전환시키는데 개시제로서 작용하며, 이 경우 산성인 지방산과의 반응이 알칼리성 촉매가 보다 용이하므로 산성 촉매보다 알칼리성 촉매가 보다 효과적이며 개시제로서의 역할 만을 하므로 촉매의 농도는 전환율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 해석된다.

반응 온도에 따른 전환율 변화

반응 온도의 영향을 살펴기 위하여 폐식용유 대 메탄올 몰비는 1:5로 두고 촉매는 KOH 0.5wt.%일 때, 반응 온도 30, 45, 60°C에서 실험 결과는 Fig. 4와 같다. 각 온도 변화에 따른 전환율을 보면 30°C에서는 68%~72%, 45°C에서는 70%~78% 그리고 60°C에서는 86~93%로 각각 나타났다. 30°C와 45°C에서의 전환율은 뚜렷한 차이가 없었지만 반응온도 60°C와는 차이가 있었다. 그러나 sodium methoxide와 NaOH 촉매를 사용한 경우 반응시간

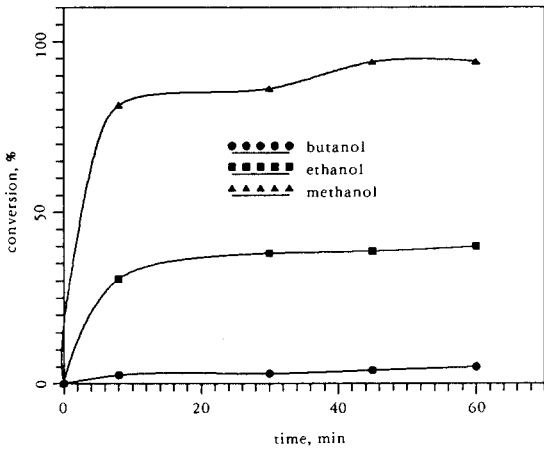


Fig. 5. Effect of the types of alcohol on the used frying oil conversion using sodium methoxide catalyst at 0.5wt.% and alcohol mixing mole ratio 1:5.

60분의 경우 전환율은 85~95% 범위의 값을 나타내어 반응온도의 영향은 크게 나타나지 않았다.

Schwab 등(11)은 해바라기유를 0.5wt.% sodium methoxide 촉매를 사용하여 반응 온도는 32, 45, 60°C에서 에스테르화 하여, 1시간후 전환율 92, 97, 97%를 얻었다. Isigigur 등(7)도 safflower oil과 메탄올의 몰비 1:7, 촉매 KOH 1.0wt.%에서 반응온도 49, 59, 69 °C로 실험 하여 반응시간 50 분 내에 90% 이상의 전환율을 얻었다.

본 실험의 경우 상온에서 0.5wt.% sodium methoxide, KOH, NaOH 촉매를 사용하여 실험하였으나, 반응은 진행되지 않았고 반응온도 60°C에서 높은 전환율을 얻었다. 각 알코올의 비점을 고려하여 메탄올의 경우 60°C 이상의 높은 온도의 경우에 대하여서는 실험하지 않았다.

알코올 종류에 따른 전환율 변화

촉매 농도 sodium methoxide 0.5wt.%에서 알코올 종류에 따른 에스테르 전환율에 대한 영향을 알아보기 위하여, 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용하여 에스테르 전환 실험을 하였다. 반응 온도는 각 알코올의 비등점 근처로서 메탄올은 60°C, 에탄올은 75°C 그리고 부탄올은 114°C이었고 알코올 혼합비는 1:5이었다.

Fig. 5에서와 같이 반응시간 60분일 경우 메탄올의 전환율이 94%, 에탄올 40% 그리고 부탄올 5%

Table 2. Viscosities of the used frying oil esters at various temperatures

| temp. | catal. | sodium methoxide | sodium hydroxide | potassium hydroxide |
|-------|--------|------------------|------------------|---------------------|
| 17°C | | 7.2cP | 7.4cP | 7.5cP |
| 40°C | | 4.3cP | 4.3cP | 4.3cP |
| 75°C | | 2.2cP | 2.2cP | 2.0cP |

로 각각 나타나 에스테르 생산에 있어 메탄올이 우수하다는 것을 알 수 있고, 메탄올이 다른 알코올보다 가격이 싸기 때문에 상업화공정에 적합할 것으로 예상된다.

Schwab 등(11)은 각 알코올 비등점 근처에서 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용한 에스테르 실험을 하였다. 1분후 각 유지의 전환율은 부탄올 88%, 메탄올 78, 에탄올 75% 였고, 1시간후 각 유지의 전환율은 98%로 비슷하였다. Freedman 등(6)은 각 알코올의 비등점 근처에서 해바라기유를 원료로 하여 0.5wt.% sodium methoxide 촉매 조건에서 메탄올, 에탄올, 부탄올을 사용한 에스테르화 실험을 하였다. 반응 1시간 후, 유지 대 알코올의 몰비가 1:6 일때 각 유지의 전환율은 98~96%였으나, 몰비가 1:3일때 유지의 전환율은 부탄올이 88%, 메탄올이 82%, 에탄올이 81% 였다.

메틸에스테르화 반응식에서 살펴 보면 저분자인 메탄올의 메틸기가 에틸기나 부틸기보다 활성화가 높으므로 메탄올 첨가 시가 가장 전환율이 높은 것으로 유추되지만 문헌치와는 다른 결과가 나타났다.

점도

유지 대 메탄올과의 몰비 1:5, 반응시간 60분, 촉매의 양 0.5wt.% 조건에서 여러 가지 촉매를 넣어 생성된 에스테르유의 점도를 온도 17°C, 40°C, 75°C의 경우 Table 2에 나타내었다.

촉매 종류에 따른 에스테르유의 점도 차이는 미소하였고 온도 40°C 일때 에스테르유의 점도는 4.3cP로 No. 2 디젤 연료의 점도치 2.4cP보다는 약간 높았지만 온도 17°C 일때 에스테르유의 점도는 약 7.3cP로 폐 식용유의 원 시료 점도치 58cP에 비하여 아주 많이 낮출 수 있었다.

Schwab 등(11)은 대두유의 메틸에스테르화 실험에서 원료 대두유 점도(37.8°C)는 30.3cP 였지만 에스테르유의 점도(40°C)는 3.61cP로 나타나, No. 2 디젤유의 점도(38°C) 2.4cP보다 약간 높았지만 원료 대두유 점도를 많이 낮출 수 있었다. Isigigur

Table 3. Fuel properties of the used frying oil and grade #2 diesel fuel

| Properties | Used frying oil ester | Diesel #2 |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------|
| cetane index | 48.6 | 45> |
| flash point(°C) | - | 74 |
| pour point(°C) | -2.5 | -14 |
| viscosity(40°C)(cP) | 4.3 | 2.4 |
| carbon(wt.%) | 83.2 | 86.6 |
| hydrogen(wt.%) | 6.3 | 13.1 |
| nitrogen(wt.%) | 2.0 | - |
| oxygen(wt.%)* | 8.5 | - |
| sulfur(wt.%) | 0.02 | 0.3 |
| C/H ratio | 13.2 | 6.61 |
| specific gravity (15.6°C) | 0.875 | 0.850 |
| 95% distillate | 70% at 344°C | Max at 360°C |
| higher heating value (kcal/kg) | 9,349 | 10,840 |

*oxygen by difference

등(7)은 safflower oil을 몰비 1:7, 반응온도 69°C, 촉매 KOH 1.0wt.%에서 메틸에스테르화하여 얻은 메틸에스테르유를 원 시료 safflower oil과 No. 2 디젤 연료와 점도 비교를 하였다. 측정온도 40°C에서, 원 시료의 점도는 No. 2 디젤 연료보다 10배 높은 27.0cP이고 메틸에스테르유의 점도는 No. 2 디젤 연료보다 1.3배 높은 3.6cP이었다.

경유와 물성 비교

Table 3에 폐식용유를 에스테르화 후 얻은 에스테르유의 물성을 나타내었다. No. 2 디젤 연료와 비교하여 볼 때 폐식용 에스테르유가 점도면에서는 다소 높아 분사 면에서는 다소 불리하지만, 세탄가도 다소 높아 연료 면에서는 유리하게 작용한다. 연료 내에 황 성분은 0.02%로 아주 낮으며 산소 성분이 많으므로 연소에 보다 이롭게 작용하여 공해 물질 배출이 감소 되나, 발열량은 디젤 연료의 86%로 나타났다.

요 약

폐식용유와 알코올의 에스테르화 반응에 의한 바이오 디젤유 제조 실험을 하였다. 실험 조건은 폐식용유 대 알코올의 혼합 몰비(1:3, 1:5, 1:7), 촉매의 양(0.5, 1.0, 1.5wt.%), 촉매종류(sodium meth-

oxide, NaOH, KOH), 반응온도(30, 45, 60°C), 알코올 종류(메탄올, 에탄올, 부탄올) 등이다. 폐식용유 대 알코올 혼합 몰비가 증가하면 할수록 전환율은 증가하였고, sodium methoxide, NaOH, KOH 촉매 종류의 영향은 크지 않았다. 반응 온도(30, 45, 60°C)의 영향에서 반응 온도가 증가할수록 전환율은 증가하였고, 메탄올, 에탄올, 부탄올 중 메탄올 사용시 전환율이 가장 높았다. 에스테르반응 후 경유와 물성을 비교하여 보면 점도가 다소 높게 나타났으나, 전체적으로 폐식용유의 물성이 개선되어 연료로서의 사용성이 개선되었다.

감 사

본 연구는 1994/1995년 통상산업부의 대체에너지 기술개발사업 과제에 의하여 수행된것의 일부이며, 본 연구를 지원하여 주신 에너지관리공단 에너지자원기술개발지원센터에 감사드린다.

참고 문헌

1. S. H. Kim(1992), *Chemical Industry and Technology*, **10**, 76.
2. Y. C. Bak, J. H. Choi, S. B. Kim, and D. W. Kang(1994), *Energy R & D*, **16**(3), 85.
3. G. B. Bradshaw(1942), *Soap Saint. Chem.*, **18**, 23.
4. G. B. Bradshaw and W. C. Meuly(1944), *US Patent* 2,360,844.
5. L. W. Lehman and E. J. Gauglitz(1966), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 383.
6. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts (1984), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638.
7. A. Isigigur, F. Karaosmanoglu, and H. A. Aksoy(1994), *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **45/46**, 103.
8. R. Shidaran and I. M. Mathai(1974), *J. Sci. Ind. Res.*, **33**, 178.
9. K. S. Markely(1961), "in *Fatty Acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses*", (Ed. K. S. Markely), 2nd ed., Interscience Publishers, New York, part 2, p. 861.
10. G. I. Keim(1945), *US Patent* 2,383,601.
11. A. W. Schwab, M. O. Bagby, and B. Freedman (1987), *FUEL*, **66**, 1372.