

## 반응표면분석법을 이용한 유채유로부터 바이오디젤 생산의 최적화

<sup>1,6</sup>정 귀 택 · <sup>1</sup>양 희 승 · <sup>1</sup>박 석 환 · † <sup>1,2,3,4,5,6</sup>박 돈 희

<sup>1</sup>전남대학교 생명과학기술학부, <sup>2</sup>기능성식품연구센터, <sup>3</sup>생물공학연구소, <sup>4</sup>생물산업기술연구소, <sup>5</sup>축매연구소, <sup>6</sup>공업기술연구소  
(접수 : 2007. 3. 6., 게재승인 : 2007. 8. 16.)

## Optimization of Biodiesel Production from Rapeseed Oil Using Response Surface Methodology

Gwi-Taek Jeong<sup>1,6</sup>, Hee-Seung Yang<sup>1</sup>, Seok-Hwan Park<sup>1</sup>, and Don-Hee Park† <sup>1,2,3,4,5,6</sup>

<sup>1</sup>School of Biological Sciences and Technology, <sup>2</sup>Functional Food Research Center, <sup>3</sup>Biotechnology Research Institute,  
<sup>4</sup>Institute of Bioindustrial Technology, <sup>5</sup>Research Institute for Catalysis, <sup>6</sup>Engineering Research Institute,

Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received : 2007. 3. 6., Accepted : 2007. 8. 16.)

Biodiesel (fatty acid methyl esters) have used to as substitutes for petro-diesel by mixed-form with petro-diesel. In several processes of biodiesel production, alkali-catalyst transesterification produced to biodiesel of high contents with short reaction time. In this study, we investigate the optimal condition of alkali-catalyst transesterification of rapeseed oil produced at Jeju island in Korea using response surface methodology. The optimal condition of biodiesel production is reaction temperature 59.7°C, catalyst amount 1.18%, oil to methanol molar ratio 1:8.75, and reaction time 5.18 min. At that reaction condition, the fatty acid methyl ester contents of product are above 97%. Our results may provide useful information with regard to the development of more economic and efficient biodiesel production system.

**Key Words** : Biodiesel, response surface methodology, rapeseed oil, optimization, fatty acid methyl ester

### 서 론

바이오디젤 (지방산 에스테르)은 식물성 기름, 동물성 지방, 및 폐유지와 같은 재생가능한 원료로부터 생산되는 디젤기관용 대체에너지이다. 이러한 바이오디젤은 생분해성이며, 무독성이고, 연소시 석유계 경유와 비교하여 낮은 대기오염 물질 배출특성을 보이는 등, 친환경적인 재생에너지 자원이다(1-3).

식물성 유지 또는 폐유지를 디젤엔진의 연료로 사용하기 위해서는 이들이 갖는 여러 가지 문제점들, 즉 높은 점도, 산화도, 유리지방산 농도, gum 형성 등의 문제 등이 해결되어야 한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 열분해, 마이크로에멀전화 (microemulsification), 희석, 전이에스테르화 (transesterification) 등의 방법이 연구되어져 왔다. 이중 전이에스테르화 반응은 alcoholysis라고도 불리는데,

hydrolysis와 유사한 과정을 통해 에스터 (ester)에 붙어 있는 알콜을 다른 알콜로 치환하는 공정을 말한다. 바이오디젤의 생산에 있어 전이에스테르화 반응은 유지 1몰과 알콜 3몰이 반응하여 1몰의 글리세롤과 3몰의 지방산 에스테르를 생산하는 반응이다. 이는 바이오디젤의 생산에 사용되는 현재 가장 많이 상용화되어 있는 공정이다(2, 4, 5).

일반적인 바이오디젤의 생산공정은 크게 회분식과 연속식으로 분류되는데, 회분식 생산공정은 연간 바이오디젤 생산량이 500~20,000 톤의 소규모 공정에 주로 적용되고 있다. 회분식 생산공정은 연속식 공정에 비하여 시설 투자비가 저렴하며, 원료물질 종류에 따라 쉽게 공정 변수들을 조절할 수 있어 생산되는 바이오디젤의 품질관리가 용이하다는 장점이 있다(4-6).

원료유지로부터 바이오디젤의 생산공정 기술은 전이에스테르화에 의한 지방산 메틸에스테르의 합성반응, 후처리 공정인 글리세롤과 지방산 메틸에스테르의 분리로 이루어진 다단계 공정기술로서, 각 단계 공정은 바이오디젤의 생산비 절감 및 품질과 직접적으로 연관되어 있으므로, 각각의 공정변수들이 미치는 영향이 종합적으로 검토·분석되어야 한다. 이 중 전이에스테르화 반응이 품질과 경제성에 결정적인 영향을 미친다(2, 4, 6). 바이오디젤 생산 공정 중

† Corresponding Author : School of Biological Sciences and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Tel : +82-62-530-1841, Fax : +82-62-530-1909

E-mail : dhpark@chonnam.ac.kr

전이에스테르화 반응이 일어나는데 필요한 인자는 반응온도, 알코올과 유지의 비율, 촉매제의 종류와 농도, 혼합강도, 반응시간, 반응물 중의 불순물의 함량 등에 의해 영향을 받게 된다(2-4, 6-8).

일반적으로 사용되어온 실험의 최적화 기법은 다른 모든 인자는 고정하고 하나의 인자만을 변화시키면서 최적화를 수행하여 왔다. 그러나 이러한 실험방법은 각 실험인자 간의 상호 인과관계를 고려하지 않아 결과물의 신뢰성에 한계를 나타내고 있다. 이러한 문제를 상쇄하기 위하여 다양한 통계적인 실험방법들이 적용되고 있다(7-9). 일반적으로 사용되는 통계적인 실험방법 중 반응표면 분석법(response surface methodology)에서 사용되는 실험계획법은 랜덤 설계법(random design), 다원배치 설계법(full factorial design), Box-Benken 설계법, D-optimal 설계법, 중심합성 설계법(central composite design) 등 다양하다. 랜덤 설계법은 균일 난수 발생기를 사용하여 무작위로 실험점을 설정하게 되고, 다원배치 설계법은 각각의 설계변수를 주어진 수준으로 나누어 이루어진 모든 격자점을 선택하게 되는데, 이러한 실험 설계법은 수행하여야 하는 실험점들이 너무 많아 최적화에 많은 시간이 소요된다. 이에 반하여 중심합성 설계법은 2차 이상의 근사 반응함수를 만드는데 효율적인 것으로 알려져 있다(7, 8).

본 연구에서는 전처리된 제주도산 유채유를 원료유로 하여 바이오디젤을 생산하기 위하여 통계적 실험방법 중 하나인 반응표면 분석법을 적용한 전이에스테르화 반응에 미치는 여러 인자들의 영향을 확인하고, 각 인자들을 최적화하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험 재료

바이오디젤을 제조하기 위한 원료유로는 전처리된 유채유(제주도산, (주)온바이오)를 실험에 사용하였다. 유지와의 반응에 사용한 알콜은 메탄올(순도 99.5% 이상, Duksan pure chemical Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 반응에 사용한 알칼리 촉매로는 수산화 칼륨(KOH, 순도 85% 이상, Duksan pure chemical Co., Ltd, Korea)를 사용하였다. 기타 시약은 표준급 시약을 사용하였다. 시료 중의 지방산 메틸에스테르의 분석에 사용한 표준시약으로는 GC급의 올레산 메틸 에스테르(oleic acid methyl ester), 리놀레산 메틸 에스테르(linoleic acid methyl ester), 리놀렌산 메틸 에스테르(linolenic acid methyl ester), 팔미트산 메틸 에스테르(palmitic acid methyl ester) 등(Sigma-Aldrich Co., Ltd, USA)을 사용하였다. 가스크로마토그래피에 사용한 헬륨, 수소, 공기는 고순도의 제품(Praxair Korea Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 분석용과 추출용매는 모두 HPLC급 시약을 사용하였다.

### 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응

원료유지를 메탄올과 알칼리 촉매(KOH)를 사용하여 전이에스테르화 반응을 수행하여 지방산 메틸에스테르를 합

성하기 위한 반응기는 상부에서 전동모터에 의해 교반을 수행하고, 반응기 내에는 혼합도를 높이기 위하여 방해판을 설치하였으며, 내용적은 1 L의 반응기를 사용하였다. 반응은 초기 유지량을 기준으로 반응 변수들을 설정하여 전이에스테르화 반응의 기초 실험을 수행하면서 시료를 채취하여 분석에 사용하였다. 실험은 반응기에 일정량의 원료유지와 설정된 양의 메탄올을 넣고 교반하면서 설정된 반응온도로 가열한다. 유지의 온도가 일정하게 유지되면 설정된 양의 알칼리 촉매용액(KOH/MeOH 용액)을 즉시 첨가하여 반응을 시작한 후 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 반응의 정도를 측정하였다.

### 반응표면 분석법에 의한 전이에스테르화 반응의 실험 설계 및 최적화

#### 실험설계

바이오디젤 반응조건의 최적화를 위한 실험설계는 통계학적 방법에 따른 운전 변수들의 경향과 상호작용, 그리고 실험오차 등을 포함한 데이터를 반응표면 분석법(response surface methodology; RSM)의 방법에 따라 Design-expert(Stat-Ease Inc., USA) 프로그램을 사용하여 분석하였다. Design-expert 소프트웨어 내의 중심합성설계법(central composite design; CCD) 프로그램을 이용하여 원료유지의 전처리 조건인 반응온도, 촉매량, 반응시간, 메탄올 양을 독립변수로 5 수준-4 인자의 블럭을 설정하였다. 전이에스테르화 반응의 반응온도는 high level 70°C, low level 50°C로 설정하였으며, 촉매량은 high level 1.2%, low level 0.6%, 그리고 반응시간은 high level 22.75분, low level 8.25분으로 설정하였다. 메탄올 첨가량은 high level 9.75%, low level 5.25%가 되도록 각각 독립변수의 level을 설정하였다. Table 1과 2에 본 실험에서 설정한 실험설계를 나타내었다. 전이에스테르화 반응은 1 L 반응기에 원료유지 400 g을 기준으로 하여 각각의 독립변수가 구성된 내용과 같은 반응온도, 촉매량, 반응시간, 그리고 메탄올 양을 설정하여 반응을 수행하였다.

Table 1. Factors and their levels for central composite design

Variable	Symbol	Coded factor levels				
		-2	-1	0	1	2
Reaction temperature (°C)	X <sub>1</sub>	30	40	50	60	70
Oil to methanol molar ratio (-)	X <sub>2</sub>	1:3	1:5.25	1:7.5	1:9.75	1:12
Catalyst amount (wt %)	X <sub>3</sub>	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
Reaction time (min)	X <sub>4</sub>	1	8.25	15.5	22.75	30

#### 최적조건의 결정

반응표면 분석법에 의한 전이에스테르화 반응의 최적조건의 결정은 분석한 지방산 메틸에스테르 함량을 종속변수로 설정한 후, 각 독립 변수간의 관계를 Design-expert 소프트웨어에 의한 다중회기분석 및 분산분석을 실시한 후, 유의성이 인정되는 변수만을 채택하여 각 종속변수에 해당하는 모델식을 설정하고, 이를 반응표면 분석법에 의하여 동고분석과 3차원 분석을 실시하여 최적조건을 설정하였다.

**Table 2.** Central composite rotatable second-order design, experimental and estimated data for 5-level-4-factor response surface analysis

Std	Run	Reaction temperature (°C), X <sub>1</sub>	Oil to methanol molar ratio(-), X <sub>2</sub>	Catalyst amount (wt%), X <sub>3</sub>	Reaction time (min), X <sub>4</sub>	Fatty acid methyl ester contents (%)	
						Experimental	Estimated
30	1	0	0	0	0	95.7	95.4
15	2	-1	1	1	1	94.8	95.3
24	3	0	0	0	2	92.5	91.6
29	4	0	0	0	0	95.1	95.4
5	5	-1	-1	1	-1	92.3	90.3
28	6	0	0	0	0	95.4	95.4
16	7	1	1	1	1	92.3	92.3
27	8	0	0	0	0	95.4	95.4
3	9	-1	1	-1	-1	88.2	87.0
11	10	-1	1	-1	1	93.9	93.9
18	11	2	0	0	0	90.8	93.9
17	12	-2	0	0	0	89.9	90.8
22	13	0	0	2	0	94.5	96.2
13	14	-1	-1	1	1	94.1	93.3
4	15	1	1	-1	-1	92.4	90.9
20	16	0	2	0	0	95.3	95.3
7	17	-1	1	1	-1	94.8	94.5
21	18	0	0	-2	0	84.9	87.2
2	19	1	-1	-1	-1	87.7	85.5
8	20	1	1	1	-1	97.0	95.1
14	21	1	-1	1	1	93.0	92.5
6	22	1	-1	1	-1	95.4	93.1
23	23	0	0	0	-2	80.4	85.3
9	24	-1	-1	-1	1	88.2	88.5
12	25	1	1	-1	1	93.9	94.2
10	26	1	-1	-1	1	92.9	91.0
1	27	-1	-1	-1	-1	81.7	79.4
25	28	0	0	0	0	95.4	95.4
19	29	0	-2	0	0	84.1	88.0
26	30	0	0	0	0	95.4	95.4

**통계분석**

실험데이터(Table 2)는 Design-expert 소프트웨어를 이용하여 second-order polynomial equation에 따라 반응표면 분석법으로 분석하였다. 분석 모델의 질은 ANOVA 분석과 회귀분석을 수행하여 평가하였다. 본 연구에서 사용한 quadratic response surface model은 다음과 같은 식에 따라 적용하였다.

$$Y = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^4 \beta_{ki}x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{kii}x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{kij}x_ix_j \quad (1)$$

여기에서, Y는 응답변수 (response factor), x<sub>i</sub>는 i 번째 독립변수, β<sub>0</sub> 절편, β<sub>i</sub> 1차 모델 계수, β<sub>ii</sub> 인자 i의 2차 계수, 그리고 β<sub>ij</sub>는 인자 i와 j 사이의 상호작용의 선형 모델 계수이다.

**분석방법**

**지방산 메틸에스테르 함량 분석**

반응 중·후에 채취한 시료는 적당량의 산 (아세트산, 10% 염산 또는 인산)으로 반응을 정지시킨 후 원심분리하여 클리세린 층을 분리하여 제거한다. 원심분리하여 얻은

상층부 에스테르 층은 진공 증류하여 미반응 메탄올을 제거하여 분석에 사용하였다. 처리된 시료는 일정량을 바이얼에 넣고 일정량의 내부 표준물질 (메틸 헵타데카노이트)이 첨가된 헥산으로 지방산 메틸에스테르를 분석에 적당한 농도로 희석하여 가스크로마토그래피로 분석하였다.

가스크로마토그래피에 의한 지방산 메틸에스테르 함량 분석 방법은 다음과 같다. 원료유로부터 전이에스테르화 반응을 수행한 후 얻은 생산물 중의 지방산 메틸에스테르의 함량은 표준방법인 “지방 및 오일 유도체-지방산 메틸에스테르 (FAME)-에스테르 및 리놀렌산 메틸에스테르 함량 분석 방법 (KS M 2413 : 2004)”(10)에 의하여 분석하였다. 가스크로마토그래피는 Donam 6100 GC를 사용하였으며, 컬럼은 HP-INNOWAX (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm), 오븐 온도 210°C, 인젝터 온도 250°C, 검출기 온도 250°C, 그리고 운반가스로는 고순도 헬륨을 사용하였다. 검출기는 FID를 사용하였다.

분석용 시료 준비는 10 mL 바이알에 시료 약 250 mg를 정확히 무게를 단 후, 피펫을 이용하여 메틸 헵타데카노이트 용액 5 mL을 넣어 용해한 후 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 분석과정 중 기기의 이상 유무 및 정량의 확인은 표준 지방산 메틸에스테르들을 일정비율로 섞어 만든 시료를 분석하여 확인하였다.

에스테르 함량 측정 에스테르 함량 (무게%)은 다음 식으로 계산하였다.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

여기에서 ΣA : C<sub>14</sub>의 메틸에스테르부터 C<sub>24:1</sub>까지의 메틸에스테르까지의 피크 전체면적

A<sub>EI</sub> : 메틸 헵타데카노이트에 해당하는 피크 면적

C<sub>EI</sub> : 사용한 메틸 헵타데카노이트 용액의 농도 (mg/mL)

V<sub>EI</sub> : 사용한 메틸 헵타데카노이트 용액의 부피 (mL)

m : 시료의 무게 (mg)

**점도 측정**

원료유지 및 반응 생성물의 점도는 Brookfield viscometer DV-II+ (spindle cpe-41, Brookfield engineering laboratories, Inc., MA, USA)를 사용하여 40°C에서 수행하였다. 점도계의 상태는 점도 표준물질 (Fluid 50, Brookfield viscosity standard, Brookfield engineering laboratories, Inc., MA, USA)을 사용하여 교정하였다.

**결과 및 고찰**

**반응표면 분석법에 의한 전이에스테르화 반응**

전처리된 제주도산 유채유와 알칼리 촉매로 수산화 칼륨을 사용하여, 반응표면 분석법에 의하여 유채유의 전이에스테르화 반응의 최적화를 수행하였다. Design-expert 소프트웨어 내의 프로그램 중의 하나인 중심합성 설계법을

이용하여 5 수준-4 인자로 설계하여 전이에스테르화 반응을 수행하여 얻은 지방산 메틸에스테르의 함량을 종속변수로 하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. 중심합성 설계법에 의해 설계된 실험조건에 따라 실험을 수행하여 얻은 결과, Run 20 (반응온도 70℃, 메탄올 대 유지 몰비 1:9.75, 촉매량 1.2%, 반응시간 8.25분)의 실험조건에서 97.05%의 가장 높은 지방산 메틸에스테르 함량을 나타내었으며, Run 23 (반응온도 60℃, 몰비 1 : 7.5, 촉매량 0.9%, 반응시간 1분)의 조건에서 가장 낮은 지방산 메틸에스테르 함량을 나타내었다. 일반적으로 온도가 높을수록, 첨가한 촉매량과 메탄올의 양이 증가할수록, 반응시간이 길수록, 원료유지의 지방산 메틸에스테르로의 전환이 우수함을 확인할 수 있었다.

균일 알칼리 촉매에 의한 원료유지의 전이에스테르화 반응 수율을 증가시키기 위해 반응변수 중 반응온도, 촉매량, 반응시간, 그리고 메탄올 몰비를 독립변수로 설정하고, 지방산 메틸에스테르 함량을 종속변수로 설정하여 다중회기분석을 수행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 통계적으로 각각의 변수에 대한 계수들을 분석한 후, *p*-value에 기초하여 얻은 유채유의 전이에스테르화 반응의 최적화 추정 반응 모델식을 다음과 같이 얻었다.

$$Y = -24.278 + 1.435X_1 + 4.715X_2 + 62.621X_3 + 2.623X_4 - 7.65E^{-3}X_1^2 - 0.184X_2^2 - 10.197X_3^2 - 0.033X_4^2 - 0.274X_1X_3 - 0.012X_1X_4 - 1.263X_2X_3 - 0.702X_3X_4 \quad (2)$$

여기에서, Y는 종속변수 (지방산 메틸에스테르 함량 (%)), X<sub>1</sub>은 반응온도 (℃), X<sub>2</sub>는 유지 대 메탄올 몰비 (-), X<sub>3</sub>는 촉매량 (%), 그리고 X<sub>4</sub>는 반응시간 (분)이다.

Table 3. ANOVA for response surface reduced quadratic model

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F value	Prob > F
Model	466.70	14	33.34	5.53	0.0011
X <sub>1</sub>	14.26	1	14.26	2.36	0.1450
X <sub>2</sub>	81.06	1	81.06	13.43	0.0023
X <sub>3</sub>	120.77	1	120.77	20.02	0.0004
X <sub>4</sub>	58.66	1	58.66	9.72	0.0070
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	16.07	1	16.07	2.66	0.1235
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	23.83	1	23.83	3.95	0.0654
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	23.10	1	23.10	3.83	0.0693
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	83.05	1	83.05	13.76	0.0021
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	4.86	1	4.86	0.80	0.3838
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	10.81	1	10.81	1.79	0.2007
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	13.13	1	13.13	2.18	0.1608
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	11.64	1	11.64	1.93	0.1852
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4.57	1	4.57	0.76	0.3979
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	37.27	1	37.27	6.18	0.0252
Residual	90.50	15	6.03		
Lack of fit	90.32	10	9.03	246.38	< 0.0001
Pure error	0.18	5	0.04		
Cor. total	557.20	29			

Table 3의 분산분석표에 따르면 모델식의 *p*-value가 1.1 × 10<sup>-3</sup>으로 신뢰구간이 99.8% 이내에 있음을 알 수 있었다.

또한 변수변화량 (CV)의 값이 2.67로 실험의 정확성과 신뢰도가 높은 결과를 얻었다.

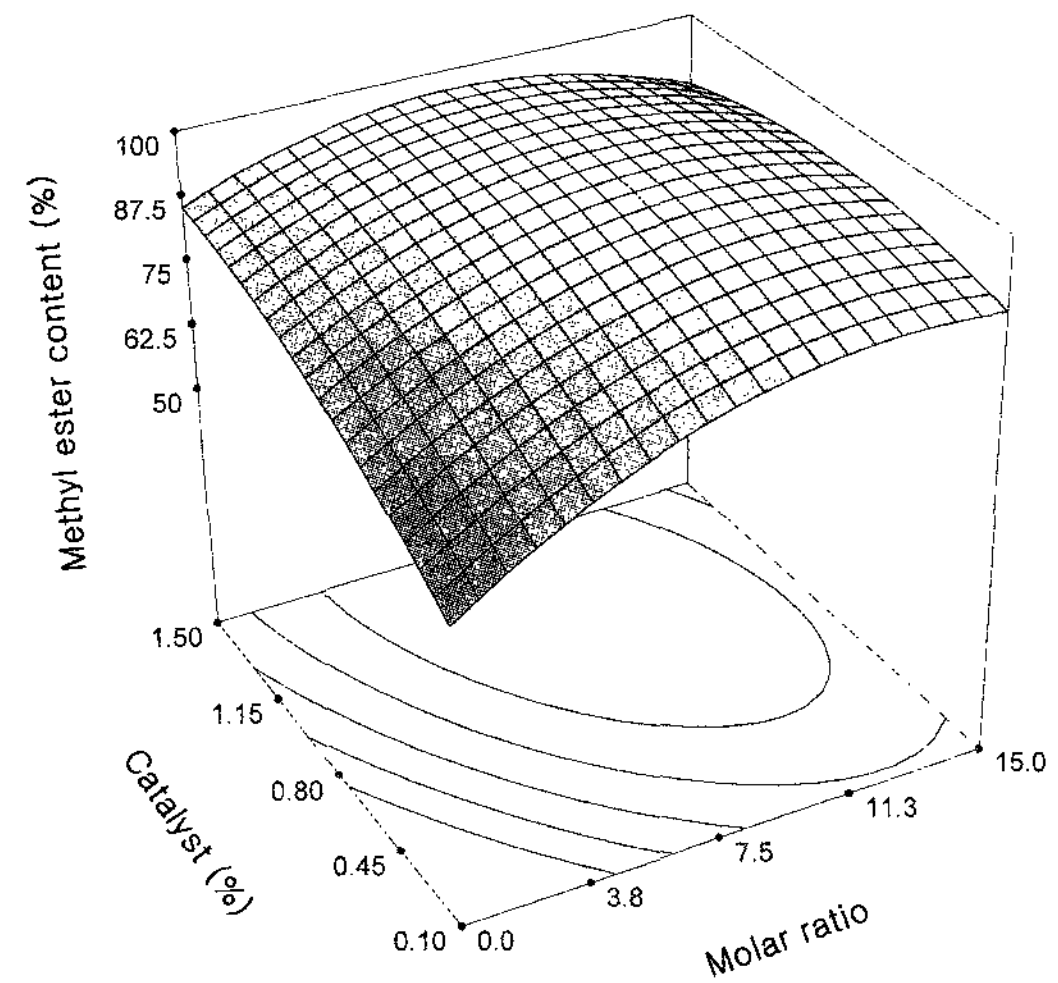


Figure 1. Response surface plot representing the effect of catalyst amount, molar ratio, and their reciprocal interaction on fatty acid methyl ester production. Other factors (reaction temperature, reaction time) are constant at zero levels.

앞에서 얻은 모델식(2)에 대한 반응표면 분석법을 수행하여 얻은 결과를 Fig. 1~4에 나타내었다. 4개의 독립인자 중 독립변수인 반응시간 (15.5분)과 반응온도 (60℃)를 고정시켜서 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 첨가 촉매량이 일정한 조건에서 메탄올 몰비가 증가할수록 지방산 메틸에스테르의 함량은 증가하였다. 촉매량 0.1%에서는 메탄올 몰비 약 1 : 12 정도에서 일정하게 유지되었다. 촉매량이 증가할수록 최적의 수율을 얻기 위해서 더욱 적은 양의 메탄올만으로도 반응이 진행됨을 나타내었다. 메탄올의 첨가량이 적을수록 반응이 진행되기 위해서는 많은 양의 촉매를 필요로 하는 것으로 나타났다.

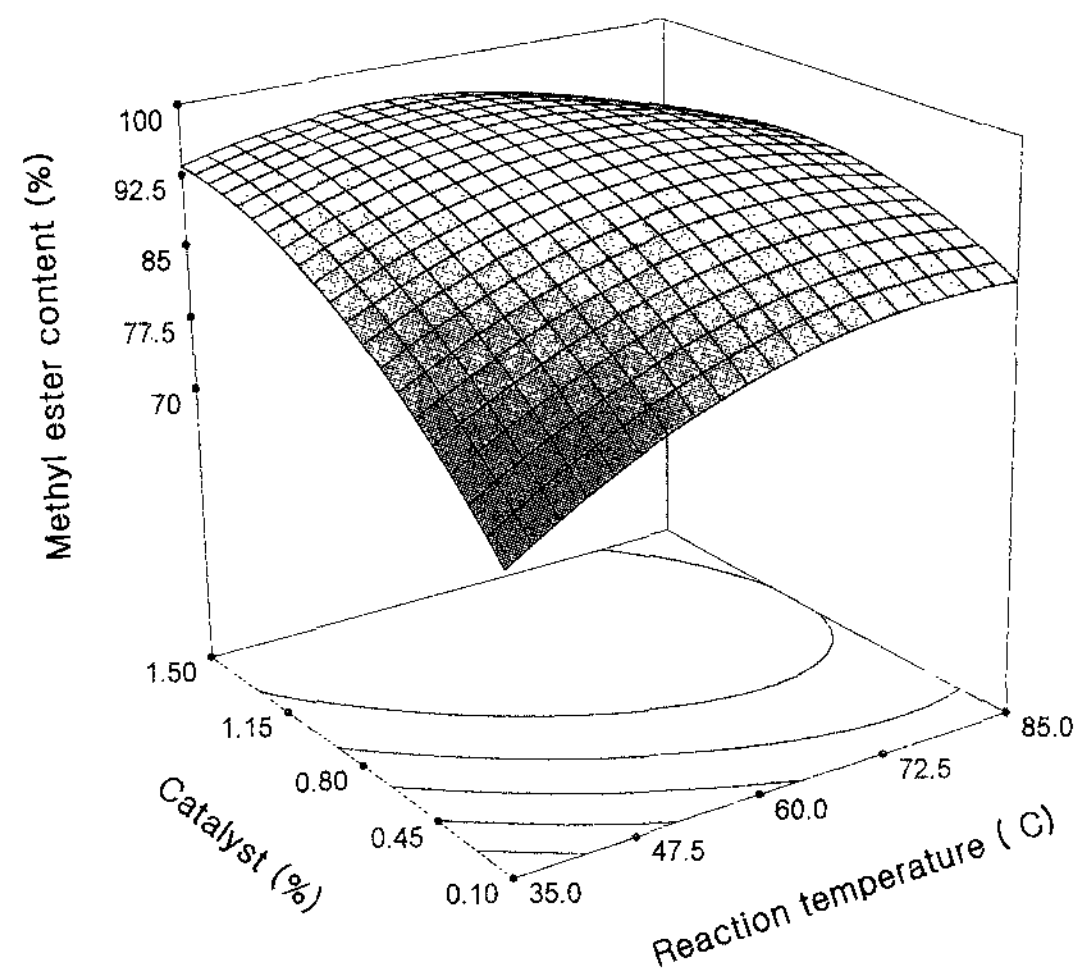


Figure 2. Response surface plot representing the effect of catalyst amount, reaction temperature, and their reciprocal interaction on fatty acid methyl ester production. Other factors (molar ratio, reaction time) are constant at zero levels.



Fig. 2에는 독립변수 메탄올 몰비 (1 : 7.5)와 반응시간 (15.5분)을 고정시켜서 분석한 결과를 나타내었다. 첨가된 촉매량이 일정할 때, 반응온도가 증가할수록 지방산 메틸 에스테르의 함량이 증가하였다. 반응온도 65°C 이상에서는 큰 영향을 미치지 않았다. 일정 반응온도에서는 촉매량이 증가할수록 메틸에스테르 함량이 증가하였다. 1% 이상의 촉매량에서는 그 변화 정도가 낮았다.

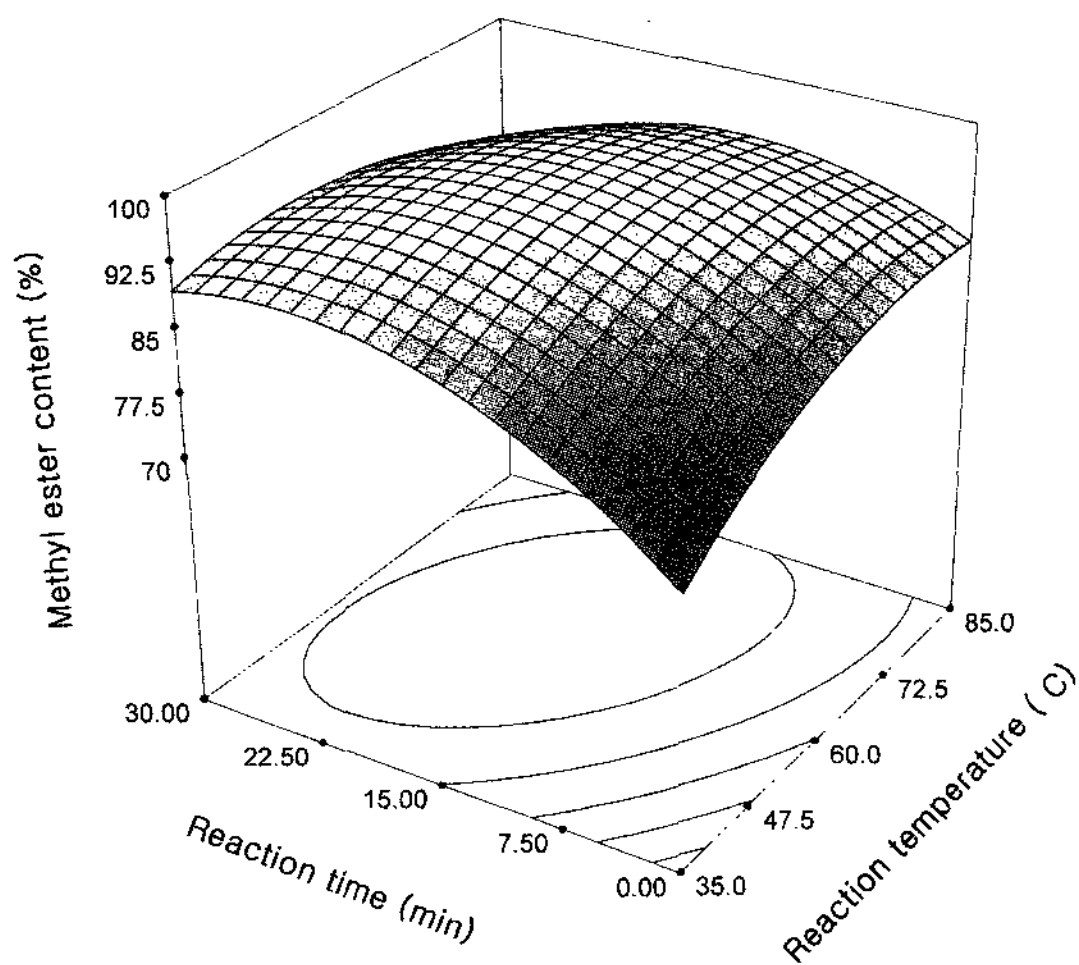


Figure 3. Response surface plot representing the effect of reaction temperature, reaction time, and their reciprocal interaction on fatty acid methyl ester production. Other factors (catalyst amount, molar ratio) are constant at zero levels.

Fig. 3은 독립변수 반응온도 (60°C)와 메탄올 몰비 (1 : 7.5)를 고정하여 촉매량과 반응시간의 상관관계를 도시한 결과이다. 반응은 일정시간을 기준으로 촉매량이 증가하면 할수록 많이 일어났다. 또한 반응시간이 증가함에 따라 반응이 이루어짐을 볼 수 있었다. 대부분의 반응이 20분 이내에서 안정화됨을 나타내었다.

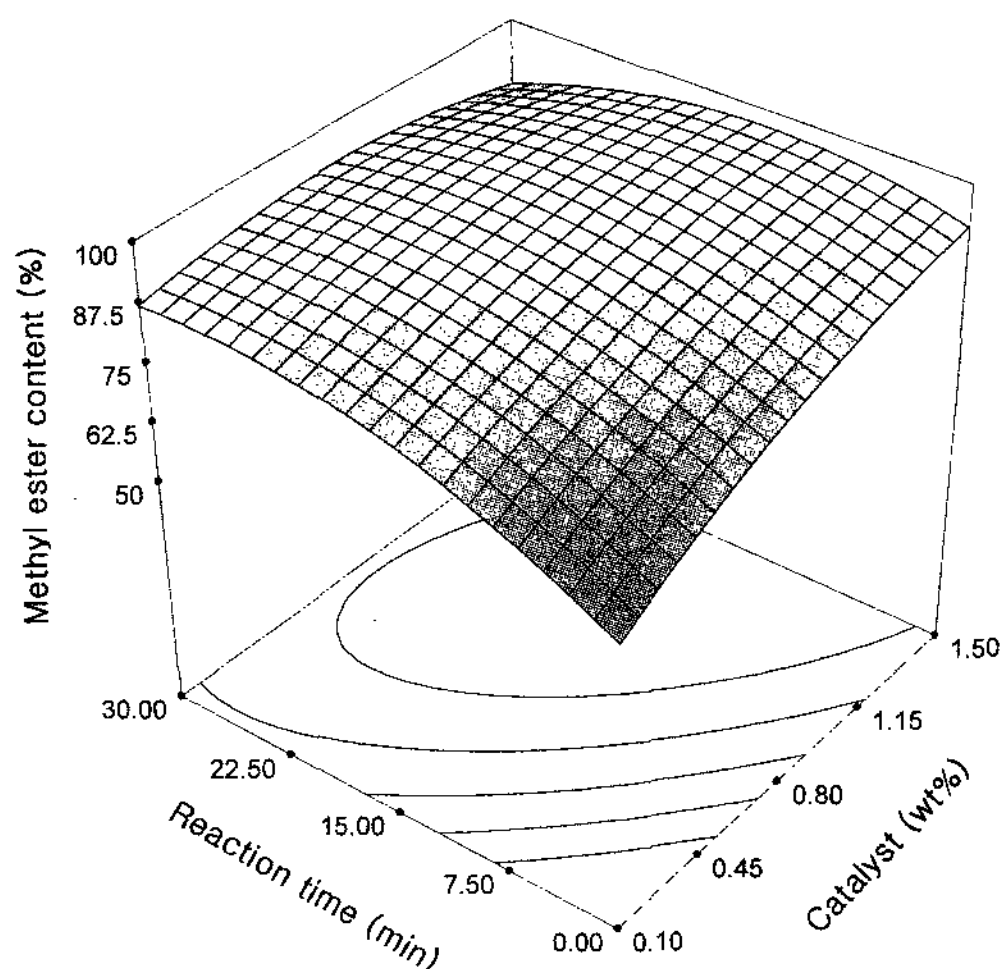


Figure 4. Response surface plot representing the effect of catalyst amount, reaction time, and their reciprocal interaction on fatty acid methyl ester production. Other factors (reaction temperature, molar ratio) are constant at zero levels.

Fig. 4는 촉매량 (0.9%)과 메탄올 몰비 (1 : 7.5)로 고정 한 후 반응온도와 반응시간 간의 관계를 도시한 결과이다. 반응시간이 증가할수록 반응온도가 높을수록 시료 중의 지방산 메틸에스테르 함량은 증가하였다. 이러한 결과들은 각각의 변수에 대해 얻을 수 있는 단일 실험의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있는 것이다(11).

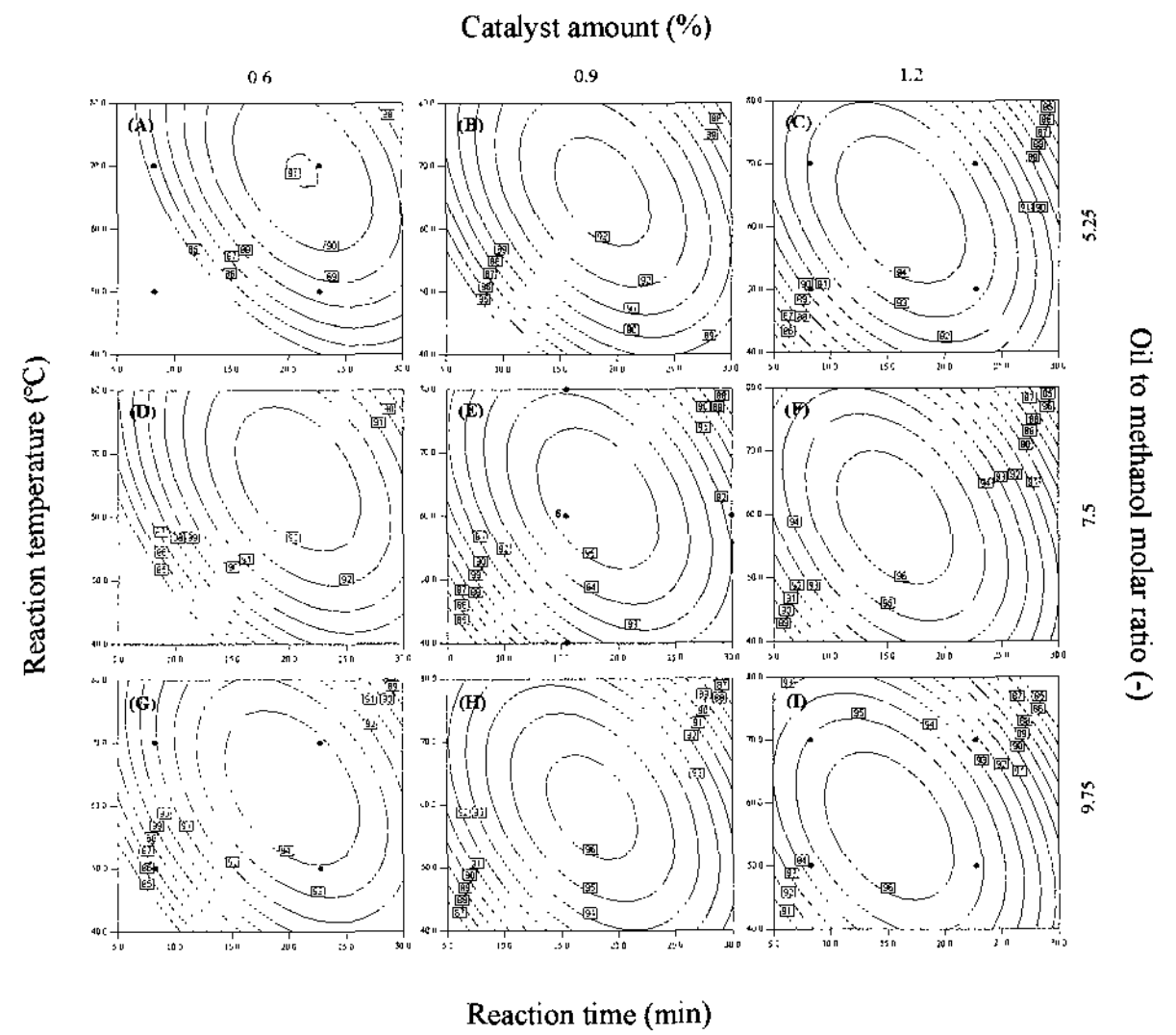


Figure 5. Contour plots of fatty acid methyl ester contents of rapeseed oil at methanol molar ratio, catalyst amount, reaction temperature, and reaction time. The numbers inside the contour plots indicate fatty acid methyl ester contents at given reaction conditions.

Fig. 5는 반응인자와 응답 사이의 관계는 모델 추정식(2)로부터 유도한 등고선도 (contour plot)들로부터 비교하기 위하여 반응표면 분석법에 의한 등고선도들을 도시한 것이다. 개별적인 등고선도들은 2개의 인자 (촉매량 (0.6, 0.9, 1.2%), 유지 대 메탄올 몰비 (1 : 5.25, 1 : 7.5, 1 : 9.75))를 일정값으로 고정하고, 2개의 인자(반응온도, 반응시간)을 변화시키면서 얻은 결과이다. Fig. 5 (A)~(C)는 일정한 메탄올 몰비 (1 : 5.25)에서, Fig. 5 (B), (E), (H)는 일정 촉매량 (0.9%)에서의 변화를 도시한 것이다. 촉매량, 유지 대 메탄올 몰비, 그리고 반응시간은 작은 *p*-value(Table 3)를 가지므로 유채유의 전이에스테르화 반응에서 중요한 인자로 판단된다. 촉매량이 증가할수록 최대 지방산 메틸에스테르 함량 수준이 증가하였다. 또한 메탄올 몰비가 증가할수록 지방산 메틸에스테르의 함량도 증가하였다. 일반적으로 Fig. 5의 9개의 모든 등고선도들은 반응시간, 촉매량, 그리고 메탄올 몰비의 증가에 따라 생산물 중의 지방산 메틸에스테르의 함량이 증가하는 유사한 경향을 나타내었다. 비슷한 촉매량과 반응시간에도 불구하고 반응온도가 증가하면 메틸에스테르 함량도 증가함을 예상할 수 있었다. 반응온도, 촉매량, 메탄올 몰비, 반응시간 등이 모두 반응에 중요한 인자로서 작용하였다.

Design-expert 소프트웨어를 이용하여 디자인하고 모델링 하여 확보한 모델식으로부터 원료유지로부터 지방산 메틸 에스테르를 얻기 위한 최적 조건을 찾기 위해 변수의 조건을 설정하기 위하여 각각의 독립변수를 범위 내에서 그

리고 지방산 메틸에스테르의 함량을 최대로 설정하여 모델로부터 최적의 반응조건과 결과를 얻었다. 획득한 자료 중 가장 타당성이 높은 반응조건 (반응온도 59.7℃, 촉매량 1.18%, 반응시간 15.18분, 그리고 메탄올 몰비 1 : 8.75)에서 약 97%의 지방산 메틸에스테르 함량이 예상되었다.

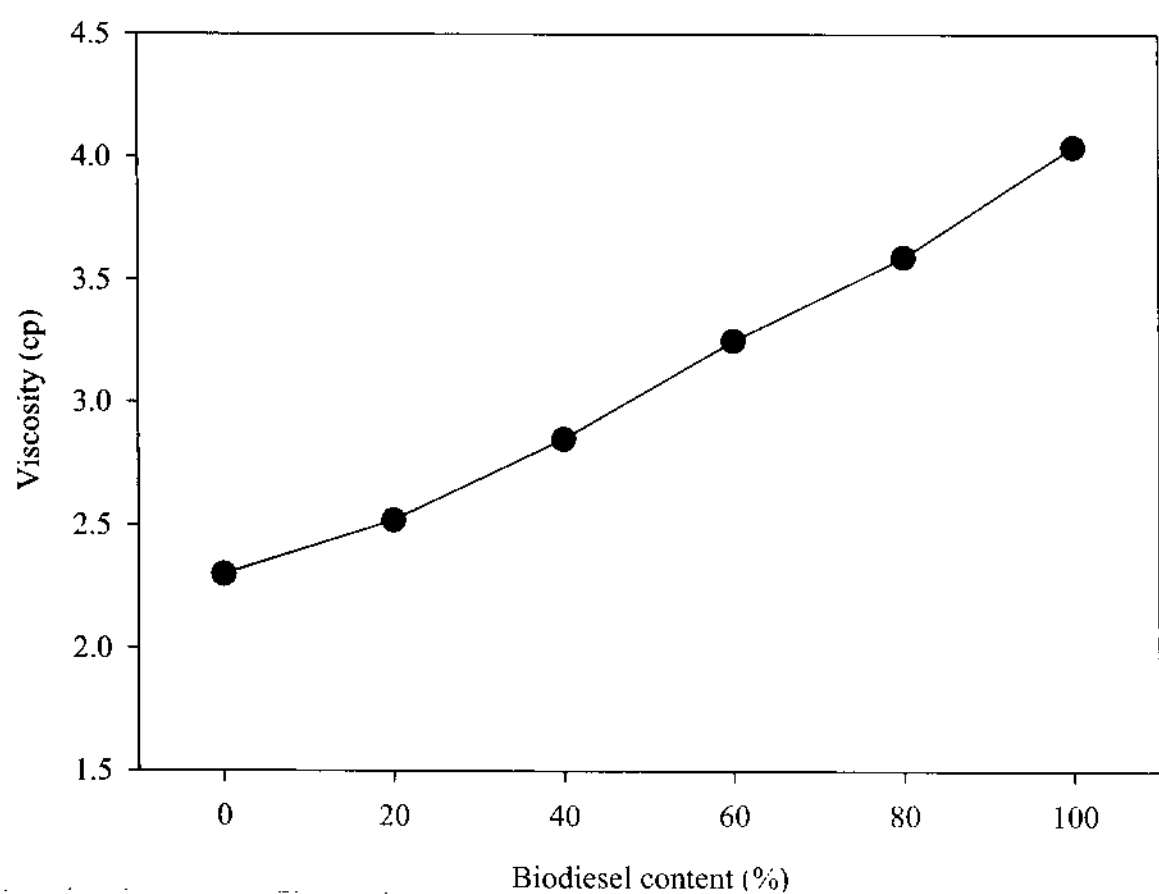


Figure 6. Effect of biodiesel contents on viscosity of biodiesel at 40°C.

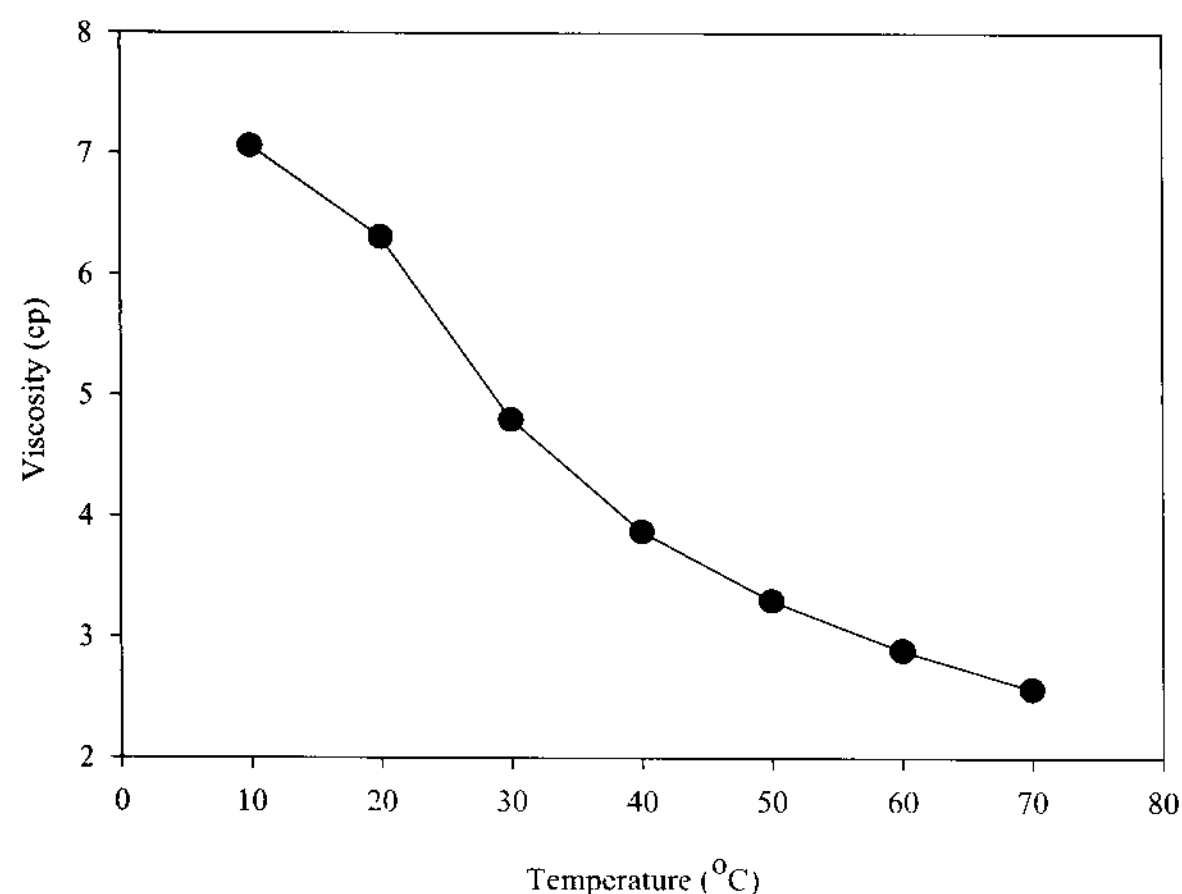


Figure 7. Effect of temperature on viscosity of biodiesel.

**알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화된 유지의 특성**

Fig. 6은 40℃에서 측정된 제주도산 유체유로부터 제조한 바이오디젤의 함량별 점도 변화를 도시한 것이다. 첨가한 바이오디젤의 함량이 작을수록 점도도 비례적으로 낮게 나타났다. Fig. 7은 온도에 따른 바이오디젤 (바이오디젤 100%)의 점도 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 점도는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 위의 결과는 바이오디젤의 품질규격에서 권장하고 있는 규정치를 만족하는 결과이다.

**요 약**

바이오디젤 (지방산 메틸에스테르)은 디젤 엔진의 대체 에너지로서 현재 페트로디젤과 일정 수준으로 혼합하여 사용

되고 있다. 바이오디젤의 생산에는 다양한 방법 및 공정이 개발되어 적용되고 있는데, 이 중 알칼리 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응은 짧은 반응시간에도 높은 순도의 바이오디젤을 생산할 수 있다. 본 연구에서는 제주도산 유체유를 대상으로 알칼리 촉매 (KOH)를 사용하여 반응표면 분석법을 적용하여 전이에스테르화 반응의 최적조건을 탐색하였다. 바이오디젤 생산 인자의 최적조건은 반응온도 59.7℃, 촉매량 1.18%, 유지 대 메탄올 몰비 1 : 8.75, 그리고 반응시간 15.18분에서 생산물 중 약 97% 이상의 지방산 메틸에스테르 함량을 확보하였다.

**감 사**

본 연구는 에너지관리공단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 『2단계 BK21 사업』의 지원에 감사드립니다.

**REFERENCES**

- Mittelbach, M. and C. Remschmidt (2004), Biodiesel. The comprehensive handbook, 1st ed., Boersedruck Ges.m.b.H, Austria.
- Jeong, G. T. and D. H. Park (2006), Batch (one- & two-stage) production of biodiesel fuel from rapeseed oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **129-132**, 668-679.
- Jeong, G. T. and Park, D. H. (2006), Pretreatment of feedstock with high free fatty acid, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **21**, 418-421.
- Lee, J. S. et al. (2003), Process development for production of biodiesel from waste fats, Research report, Ministry of Science and Technology/Ministry of Environment.
- Seo, H. S. and Lee, J. W. (2005), Biodiesel, 2005 Technology information search report, BA523, Korea Institute of Science and Technology Information.
- Park, D.H. et al. (2004), Development of biodiesel production technique, Research report, Ministry of Commerce, Industry and Energy.
- Jeong, G. T., D. H. Kim and D. H. Park (2007), Response surface methodological approach for optimization of free fatty acid removal, *Applied Biochemistry and Biotechnology* (In press).
- Lee, S. J. and Lim, E. Y. (2002), Optimization of biodiesel production from waste frying oil using response surface method, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **17(4)**, 396-402.
- Jeong, G. T., and D. H. Park (2006), Response surface methodological approach for optimization of enzymatic synthesis of sorbitan methacrylate, *Enzyme Microbiology Technology* **39**, 381-386.
- Korean standard association (2004), Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters(FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents (KS M 2413: 2004).
- Jeong, G. T., D. H. Park, C. H. Kwang, W. T. Lee, C. S. Sunwoo, C. H. Yoon, B. C. Choi, H. S. Kim, S. W. Kim, and U. T. Lee (2004), Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **114**, 747-758.