

## 아임계수 가수분해를 통한 돈지로부터 지방산 생산의 최적화

류재훈\* · 신희용\*\*†

\*한양대학교 화학공학과  
426-791 경기도 안산시 상록구 사3동 1271

\*\*켄터키대학교 응용에너지연구소

KY 40511 렉싱턴 Research Park Drive 2540

(2014년 6월 16일 접수, 2014년 8월 4일 수정본 접수, 2014년 8월 11일 채택)

## Optimization of Fatty Acids Production from Lard via Subcritical Water-Mediated Hydrolysis

Jae-Hun Ryu\* and Hee-Yong Shin\*\*†

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-3-dong, Sangrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi 426-791, Korea

\*\*Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511, U.S.A.

(Received 16 June 2014; Received in revised form 4 August 2014; accepted 11 August 2014)

### 요 약

지방산 생산을 위한 돈지의 아임계수 가수분해 공정을 최적화하기 위하여 17-run 중심합성법(central composite design)에 기초한 반응표면법(response surface methodology)이 사용되었다. 반응 온도, 오일 대비 물의 물 비, 반응 시간과 같은 변수 및 이들의 상관관계가 지방산 함량에 미치는 영향을 조사하였으며, 지방산 함량을 예측하기 위하여 2차 다항 회귀방정식이 제안되었다. 최대 지방산 함량을 얻을 수 있는 반응 조건은 288.5 °C, 39.5물 비, 29.5분이었으며, 이 조건에서의 예측 및 실제 지방산 함량은 각각 97.06% 및 96.99%였다.

**Abstract** – Response surface methodology (RSM) in combination with a 17-run central composite design (CCD) was applied to optimize the non-catalytic hydrolysis of lard using subcritical water to produce fatty acids (FA). The effects of three variables including temperature, molar ratio of water to oil and time, and their relationship on FA content were investigated. A quadratic regression model was employed to predict the FA contents. Optimum reaction conditions for maximizing the FA content were obtained as follows: reaction temperature of 288.5°C, molar ratio of water to oil of 39.5 and reaction time of 29.5 min. Under the optimum conditions, the predicted and experimentally obtained FA contents were 97.06% and 96.99%, respectively.

Key words: Oleochemicals, Fatty Acids, Hydrolysis, Subcritical Water, Optimization, RSM

### 1. 서 론

지방산은 대표적인 함유화합물(oleochemical)로서 동-식물성 유지의 가수분해를 통하여 쉽게 제조된다. 이 물질은 비누, 계면활성제, 윤활제, 가소제, 페인트, 제약의 주된 구성성분이며[1], 최근에는 바이오디젤[2-7]이나 탄화수소연료(diesel-like fuel)[8-10]의 원료물질로도 사용되어진다.

화학적으로 유지의 가수분해는 1몰의 트리글리세라이드(triglyceride)와 3몰의 물 첨가 반응을 일컫으며, 반응물로는 지방산, 부 반응물로는 글리세린이 형성된다. 지방산을 제조하기 위한 유지의 가수분해는

일반적으로 촉매를 수반한다. 산 촉매 가수분해는 보통 황산을 이용하여 물의 끓는점 부근에서 20~48시간 반응 시켰을 때 90% 이상의 전환율을 얻는다[11]. 알칼리 촉매 반응에서는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 사용되며 지방산으로의 완벽한 전환을 위하여 185 °C 및 6~10시간의 반응 조건이 요구된다[12]. 이와 같은 균일 촉매를 이용한 공정에서는 반응물로부터 촉매의 제거가 필수적이며 촉매의 중화 및 반응물의 수세과정으로 인하여 과량의 폐수가 발생하게 된다. 효소 또한 35~45 °C인 상대적으로 온화한 반응온도에서 가수분해 촉매로서 사용되지만 상당히 느린 반응속도를 나타낸다. 예를 들어 평형 전환에 도달하기 위하여 16시간에서 몇 일 정도의 반응시간이 필요하다[13,14].

가수분해 반응은 가열된 증기를 이용한 기-액 또는 액-액 반응같이 열적으로 수행되어질 수 있다. 아임계 상태(압력: 10~20 MPa, 온도: 270~350 °C)의 물은 상온 상압의 물에 비하여 독특한 특성을 가지고 있다. 즉 상온 상압의 메탄올 또는 아세톤보다 아임계 상태의 물이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: heeyong.shin@uky.edu

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

낮은 유전상수를 나타내며[15] 결과적으로 높은 온도 압력에서 지질과 물의 용해도가 증가하여 촉매 없이도 반응이 일어나게 된다. 따라서 반응 후 지방산과 글리세린의 층 분리만 필요하며 폐수도 발생하지 않는다. 뿐만 아니라 상대적으로 짧은 반응시간에 지방산으로의 완벽한 전환율을 얻을 수 있다.

위와 같은 장점으로 인하여 식물성 오일의 무촉매 가수분해 연구가 몇몇의 연구자들에 의하여 수행되어졌으며 아임계수는 식물성 유로부터 지방산을 제조하는데 있어서 효과적인 반응매개체임이 증명되었다[2,15-20].

돈지는 고농도의 지방조직을 함유하는 돼지로부터 얻을 수 있는 대표적인 동물성 지방이다. 나라마다 사용목적 및 형태는 다양하지만, 일반적으로 요리 또는 식품의 가공원료로 사용된다. 한국의 경우 주로 요리 또는 굽는 형태로 사용되며, 그 결과 상당한 양의 폐 돈지 기름이 발생하고 있는 실정이다. 농업협동조합의 2006년 조사에 따르면 한국성인의 85%는 삼겹살을 선호한다고 보고되고 있으며[21], 2011년에는 약 70,000 톤의 삼겹살이 수입되었다. 만일 폐기되고 있는 돈지가 유용한 화학물질로 전환된다면, 폐기물처리에 따른 환경적인 문제해결뿐만 아니라 경제적인 이점을 가져올 것이다.

본 연구에서는 아임계수를 이용한 폐 돈지로부터 지방산 생산의 적용 가능성을 확인하기 위하여, 정제 돈지의 아임계수 무촉매 가수분해를 수행하였다. 또한, 최적 공정조건을 결정하기 위하여 통계적 실험설계법을 사용하였다. 참고로 기존의 전통적인 실험법인 1회 1인자(one factor at a time) 방법은 다른 변수들은 고정 시킨 채 오직 하나의 변수만을 변화시키는 실험방법으로서 복잡한 공정에서 중요한 인자간의 상호작용을 고려하지 못하고, 실험영역 전체를 균형 있게 판단하지 못하기 때문에 국지 최적점을 찾게 되는 문제점이 있다. 본 논문에서는 반응표면법(response surface methodology)을 이용하여 반응에 영향을 미치는 변수들의 영향 및 상호 작용을 알아보았으며, 지방산 함량을 최대화하는 최적 공정조건을 통계적으로 예측하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 정제돈지(지방산 조성 1.8% myristic acid, 24.7% palmitic acid, 2.5% palmitoleic acid, 0.2% heptadecanoic acid, 12.1% stearic acid, 44.4% oleic acid, 11.9% linoleic acid, 1.5%  $\alpha$ -linolenic acid, 0.9% others) 및 탈염수를 가수분해 실험에서의 원료물질 및 반응매개체로 사용하였다. 반응 후 얻어진 지방산의 함량을 분석하기 위하여 analytical grade의 수산화칼륨, 디에틸아세테이트, 에탄올, 페놀프탈레인을 사용하였다. BF<sub>3</sub>-methanol(33040-U, Sigma-Aldrich Co., Ltd.)이 지방산을 에스터화하는데 사용되었으며, FAME mixture (47885-U, Sigma-Aldrich Co., Ltd.)를 GC분석 시 표준물질로 이용하였다.

### 2-2. 실험 장치 및 방법

무촉매 가수분해에 사용된 회분식 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. SUS316 재질의 25 ml 반응기를 사용하였으며, 전기로(electric furnace)와 PID 온도조절장치를 이용하여 반응온도를 조절하였다. 압력 게이지와 K-type thermocouple이 반응 압력 및 온도를 측정하는데 사용되었으며 마그네틱바를 이용하여 교반을 하였다.

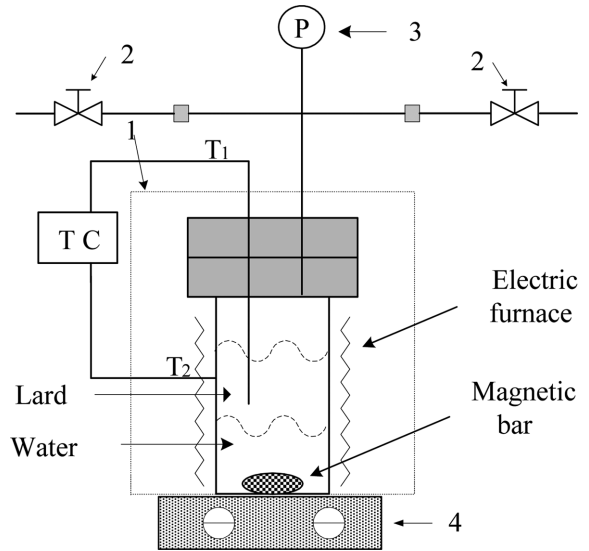


Fig. 1. Experimental apparatus used in this study for the subcritical water-mediated hydrolysis.

1. Autoclave reactor
2. Shut - off valve
3. Pressure gauge
4. Hot plate magnetic stirrer
- T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>: Thermocouple
- TC: Temperature controller

돈지와 물의 양은 중심합성법(central composite design)에 의하여 설계된 실험조건에 따라 물 비를 계산하여 사용하였다. 계산된 양을 반응기에 넣은 뒤 아르곤 가스로 퍼징(purging)하였다. 원하는 반응 온도까지 15 °C/min의 승온속도로 가열하였고, 물 비를 유지한 채 물과 돈지의 양을 변화시켜가며 압력을 조정하였으며 모든 실험은 150 bar에서 수행되었다. 반응이 진행되는 동안 500 rpm의 속도로 교반효과를 주었고 원하는 반응조건에 도달하면 미리 정한 반응시간까지 반응을 진행시킨 후 냉각수에 담금으로써 반응을 종결시켰다. 반응 후 얻어진 액상을 회전식 감압증발기를 통하여 90 °C, 20분간 물을 제거하였으며, 원심분리기를 이용하여 글리세린을 분리한 후 상층 시료에 포함된 지방산의 함량을 분석하였다.

### 2-3. 분석

반응 후 얻어진 반응물의 지방산 함량을 분석하기 위하여 수산화칼륨 용액을 이용한 적정법을 사용하였다. 한국산업표준 KS H ISO 660 [22]에 따라 올레익산을 기초로 유리지방산의 함량을 계산하였으며, 이때 사용된 계산식을 식(1)에 나타내었다.

$$\text{FA content [\%]} = \frac{\text{mL of KOH used} \times 0.1 \text{ mol/L (conc. of KOH)} \times 282 \text{ g/mol (molecular wt. of oleic acid)}}{10 \times \text{wt. of analyte [g]}} \quad (1)$$

지방산 조성을 확인하기 위하여 가수분해 후 얻어진 지방산을 BF<sub>3</sub>-methanol 이용하여 에스터화 시킨 후 기체크로마토그래피(GC) 분석을 수행하였다. 에스터화 시, 약 400 mg의 지방산과 4 mL의 BF<sub>3</sub>-methanol을 80 °C에서 2시간 반응시켰으며, 이 후 얻어진 지방산메틸에스터를 FID와 모세관 컬럼(Agilent, HP-88, 100 m length, 0.25 mm I.D., 0.2  $\mu$ m film thickness)이 장착된 GC(Agilent, HP-6890)를 이용하여 분석하였다. 부산물로 얻어진 글리세린은 FT-IR(800 FT-IR, Varian Inc.)을 이용하여 분석하였다.

**Table 1. Independent variables and their levels for central composite design**

| Independent Variable        | Symbol         | Level |     |     |     |     |
|-----------------------------|----------------|-------|-----|-----|-----|-----|
|                             |                | -2    | -1  | 0   | 1   | 2   |
| Reaction temperature [°C]   | X <sub>1</sub> | 260   | 270 | 280 | 290 | 300 |
| Molar ratio of water to oil | X <sub>2</sub> | 30    | 40  | 50  | 60  | 70  |
| Reaction time [min]         | X <sub>3</sub> | 5     | 15  | 25  | 35  | 45  |

**Table 2. Central composite design table and experimental results**

| Run | Lard [g] | Water [g] | Temperature [°C], X <sub>1</sub> | Molar ratio of water to oil, X <sub>2</sub> | Time [min], X <sub>3</sub> | FA content [%] |
|-----|----------|-----------|----------------------------------|---|----------------------------|----------------|
| 1   | 9.99     | 10.7      | -2                               | 0   | 0                          | 28.15          |
| 2   | 8.71     | 11.2      | -1                               | 1   | -1                         | 32.64          |
| 3   | 9.61     | 10.3      | 0                                | 0   | 0                          | 85.19          |
| 4   | 10.5     | 9.0       | 1                                | -1  | -1                         | 82.11          |
| 5   | 7.93     | 11.9      | 0                                | 2   | 0                          | 87.71          |
| 6   | 9.05     | 9.7       | 2                                | 0   | 0                          | 93.73          |
| 7   | 10.44    | 8.95      | 1                                | -1  | 1                          | 94.97          |
| 8   | 8.71     | 11.2      | -1                               | 1   | 1                          | 92.76          |
| 9   | 11.9     | 7.65      | 0                                | -2  | 0                          | 90.17          |
| 10  | 8.48     | 10.85     | 1                                | 1   | -1                         | 81.66          |
| 11  | 9.66     | 10.35     | 0                                | 0   | 2                          | 94.44          |
| 12  | 9.61     | 10.3      | 0                                | 0   | 0                          | 85.53          |
| 13  | 8.48     | 10.9      | 1                                | 1   | 1                          | 94.45          |
| 14  | 10.85    | 9.3       | -1                               | -1  | -1                         | 35.18          |
| 15  | 10.91    | 9.35      | -1                               | -1  | 1                          | 85.51          |
| 16  | 9.66     | 10.35     | 0                                | 0   | -2                         | 18.14          |
| 17  | 9.61     | 10.3      | 0                                | 0   | 0                          | 85.4           |

**2-4. 실험설계 및 통계적 분석**

이입계수를 이용한 가수분해 공정의 최적화를 위하여 반응표면법을 이용하였으며, 실험계획은 중심합성법을 사용하였다. 무 촉매 가수분해 공정에 영향을 미치는 중요한 독립변수로는 온도, 오일에 대한 물의 몰비, 시간을 선정하였으며, 그에 해당하는 수준(level)을 Table 1에 나타내었다. 5수준 3인자 CCD와 실험에 의한 반응 값을 Table 2에 나타내었다. 실험은 랜덤화의 원칙을 준수하였으며, 중심점(center point)을 제외한 모든 실험은 3회 실험한 후 평균값을 사용하였다. 실험의 재현성을 확인하기 위하여, 3개의 중심점을 설정하였다.

반응값과 독립변수들 사이의 상관관계를 확인하기 위하여, 2차 다항회귀모형(quadratic polynomial regression model)을 사용하였고 최소자승법(least square fitting technique)에 의하여 얻어지는 다항식의 계수를 추정하기 위하여 Minitab Release 14 software(Minitab Inc.)을 사용하였다. 일반적인 2차 다항회귀식을 식 (2)에 나타내었다.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

여기서 Y는 반응값을 의미하며 a<sub>0</sub>, a<sub>i</sub>, a<sub>ij</sub> 다항식의 계수, X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>는 변수를 나타낸다. 2차 다항회귀모형의 적합성(goodness of fit)은 결정계수(R<sup>2</sup>)와 분산분석(ANOVA)에 의하여 평가되었다. p-value는 각 독립변수 항과 변수 간의 상호작용 항의 적합성 및 유의성(significance)을 평가하는 기준으로 사용되었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3-1. 회귀모형 및 분산분석**

CCD에 의하여 설계된 중심점을 포함한 17번의 실험이 수행되었

**Table 3. Regression coefficients and ANOVA for FA content**

| Term                          | Coefficient | P value  |
|-------------------------------|-------------|----------|
| Constant                      | 86.0774     | < 0.0001 |
| X <sub>1</sub>                | 14.8912     | < 0.0001 |
| X <sub>2</sub>                | -0.0738     | 0.963    |
| X <sub>3</sub>                | 18.0438     | < 0.0001 |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>   | -6.0203     | < 0.0001 |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>   | 0.9797      | 0.261    |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>   | -7.1828     | < 0.0001 |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | -0.71       | 0.587    |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | -10.6       | < 0.0001 |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | 1.215       | 0.363    |

R<sup>2</sup>: 99.2%

으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험 조건에 따라 반응 값은 다양했으며 지방산의 함량 범위는 18.14에서 94.97%였다. Table 3는 Minitab에 의하여 얻어진 다항식의 계수와 각 계수에 해당하는 ANOVA분석을 나타낸다. Table 3에 보이는 바와 같이 이차 회귀 식의 상수, X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>3</sub><sup>2</sup>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub> 항들은 p-value가 0.0001 이하로 지방산 함량에 상당히 많은 영향을 미치는 항(significant model term)임을 알 수 있었다. 추정된 계수를 이용한 2차 다항회귀식의 결정계수는 0.992였으며, 회귀 모델을 아래의 식 (3)에 나타내었다.

$$Y = 86.0774 + 14.8912X_1 - 0.0738X_2 + 18.0438X_3 - 6.0203X_1^2 + 0.9797X_2^2 - 7.1828X_3^2 - 0.7X_1X_2 - 10.6X_1X_3 + 1.215X_2X_3 \quad (3)$$

**3-2. 반응인자들의 영향 및 공정최적화**

Fig. 2는 회귀방정식의 세 가지 독립변수 중 한가지는 중심점에 고

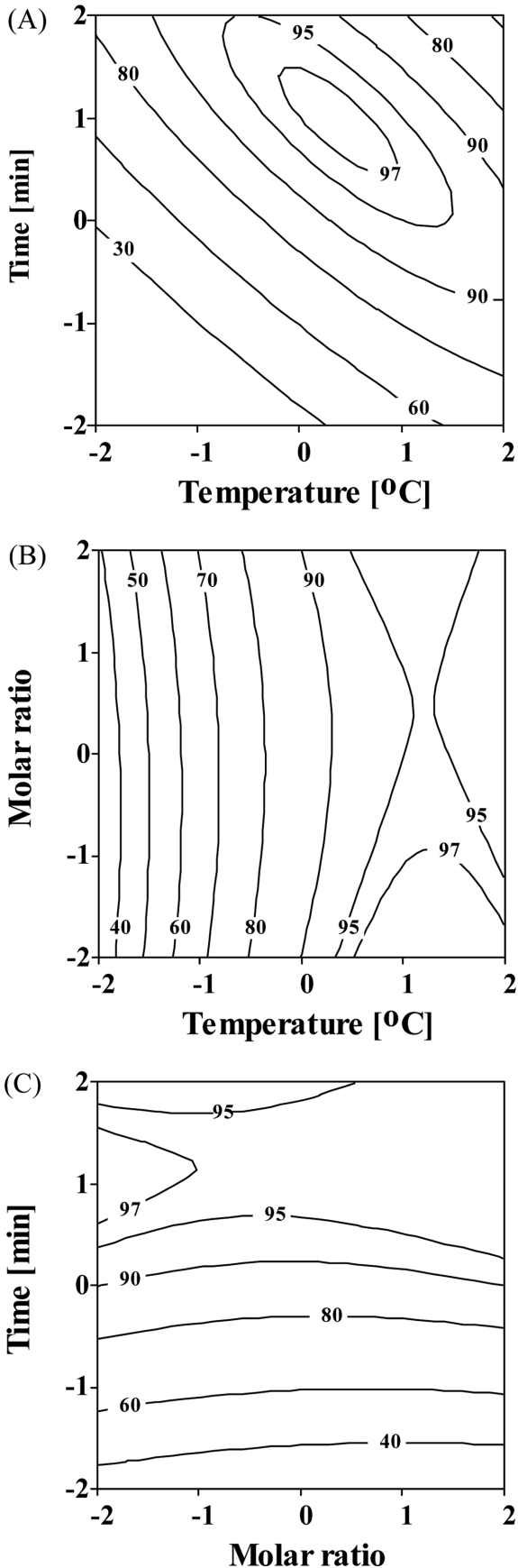


Fig. 2. Contour plots of FA content as a function of (A) temperature and time, (B) temperature and molar ratio of water to oil, (C) molar ratio of water to oil and time.

정식이고 나머지 두 변수의 조합으로 나타난 등고선 곡선이다. 온도와 시간이 지방산 함량에 미치는 영향을 Fig. 2(A)에 나타내었다. 그림에 보이는 바와 같이 온도와 시간은 지방산 함량에 상당한 영향을 주었다. 온도와 시간이 증가함에 따라 지방산 함량은 약 97%까지 증가하였으며 두 변수의 레벨 약 1부근에서 최대 함량을 나타내었다. 온도와 시간 레벨 1 이상에서는 지방산 함량이 오히려 감소하였다. 이는 어느 이상의 가혹한 아임계수 조건에서의 긴 반응시간으로 인해 불포화 지방산의 열분해가 일어났기 때문이라고 추정된다 [17,23].

Fig. 2(B)는 온도와 물 비가 지방산 함량에 미치는 영향을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 지방산 함량이 증가하였지만, 온도레벨 0 이하에서는 물 비의 영향이 거의 없었다. 온도 레벨 0 이상에서는, 물 비가 증가함에 따라 지방산 함량이 증가하였으며, 어느 이상의 물 비에서는 지방산 함량이 오히려 감소하였다. 이 감소는 가수분해 반응에서 산 촉매로 작용할 수 있는 지방산이 물의 양이 많아짐에 따라 촉매로서 기여도가 감소했기 때문이라 사료된다[2]. 무촉매 가수분해 시 화학평형에 도달하기 위해선 오일에 대한 물의 양론비인 3 몰보다 과량의 물이 필요하지만, 어느 정도 이상이 되면 오히려 지방산의 촉매 작용을 방해한다[16].

물 비와 시간이 지방산 함량에 미치는 영향을 Fig. 2(C)에 나타내었다. 반응온도 280 °C에서, 물 비는 시간 레벨 0 이하에서 지방산 함량에 거의 영향을 미치지 않았다. 시간이 증가함에 따라 지방산 함량은 증가하였으며 시간 레벨 1과 물 비 레벨 -1 부근에서 최대 함량을 나타내었다.

지방산 함량을 최대화 하는 각 변수들의 범위를 구하기 위해 Minitab을 이용하여 지방산 함량의 profile을 계산하였다. 아임계수를 이용한 무촉매 가수분해 반응의 최적 공정은  $X_1$ 이 0.85 레벨 즉 288.5 °C,  $X_2$ 는 -1.05 레벨 즉 39.5 몰 비,  $X_3$ 는 0.95 레벨인 29.5분이었으며 이 조건에 해당하는 예측 지방산 함량은 97.06%였다.

예측된 모델의 유효성을 증명하기 위하여, 결정된 최적 공정조건에서 3번의 반복실험을 수행하였다. 그 결과 얻어진 지방산의 평균 함량은 96.99%였으며, 이 값은 반응표면모델에 의해 예측된 지방산 함량과 거의 일치하였다.

### 3-3. 반응물 분석

최적 공정 조건에서 얻어진 반응물의 품질을 확인하기 위하여, 지방산과 글리세린을 각각 GC와 FT-IR을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이, 무촉매 가수분해 후 얻어진 지방산의 조성은 2.14% myristic acid, 24.2% palmitic acid, 3.51% palmitoleic acid, 0.71% heptadecanoic acid, 9.72% stearic acid, 1.89% elaidic acid, 45.1% oleic acid, 1.26% linolelaidic acid, 9.87% linoleic acid, 0.21%  $\alpha$ -linolenic acid, 1.39% others로 구성되어 있었다. 이는 가수분해 중 불포화 지방산의 이성질화 및 약간의 수소화가 일어났음을 의미하는 결과이다[15,18,19,23]. Fig. 4는 가수분해 반응 후 얻어진 글리세린과 정제된 글리세린의 FT-IR분석 결과를 나타낸다. 파수(wave number) 3384  $\text{cm}^{-1}$ , 2940  $\text{cm}^{-1}$ , 1441  $\text{cm}^{-1}$ , 1024  $\text{cm}^{-1}$ 에 해당하는 피크는 글리세린의 -OH, C-H(stretch), -CH<sub>2</sub>- (bend), C-O 결합을 의미하며, 두 개의 스펙트럼이 완벽히 일치하였다. 이는 가수분해 부산물로서 순수한 글리세린이 부반응 없이 얻어졌음을 의미하는 결과이다.

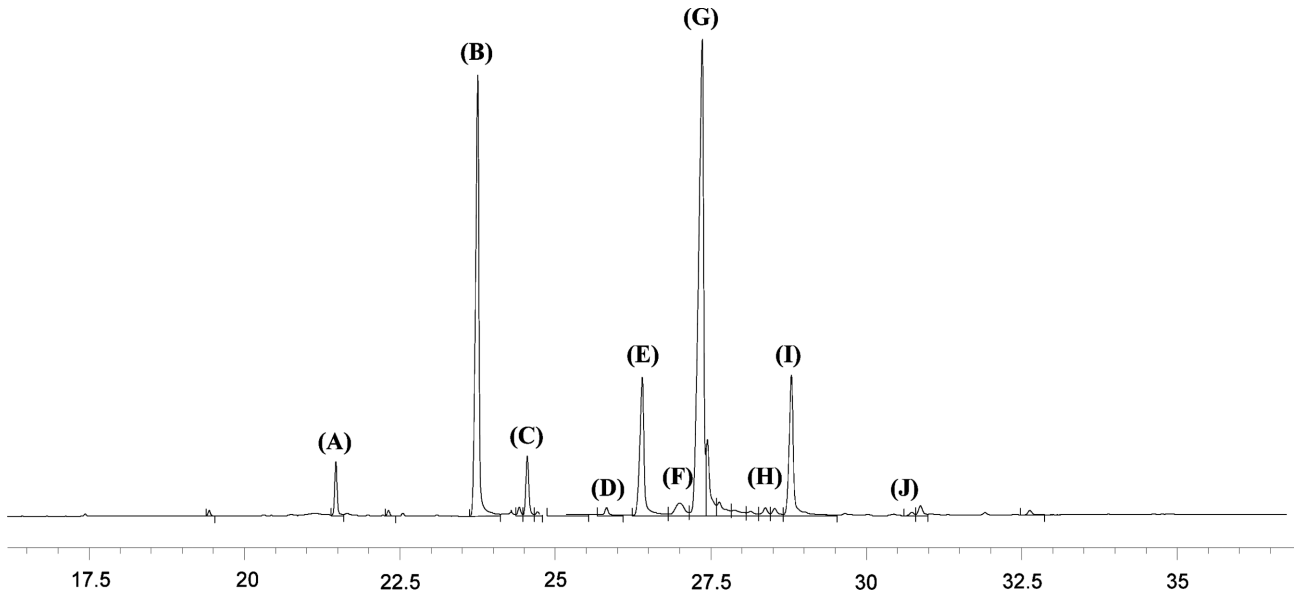


Fig. 3. A gas chromatogram of the main components of FA produced under the optimum conditions: (A) 2.14% myristic acid, (B) 24.2% palmitic acid, (C) 3.51% palmitoleic acid, (D) 0.71% heptadecenoic acid, (E) 9.72% stearic acid, (F) 1.89% elaidic acid, (G) 45.1% oleic acid, (H) 1.26% linolelaidic acid, (I) 9.87% linoleic acid, (J) 0.21%  $\alpha$ -linolenic acid, and 1.39% others.

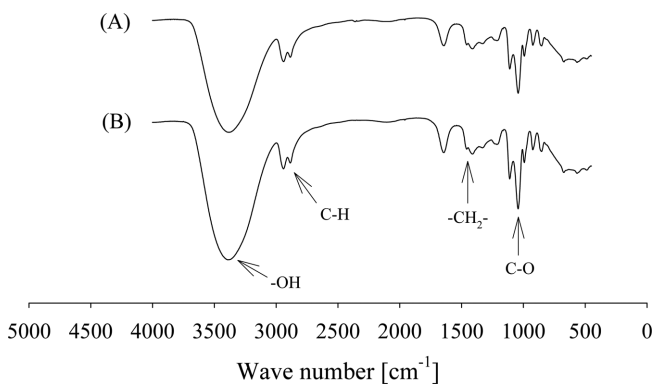


Fig. 4. FT-IR spectra of refined glycerin (A) and crude glycerin (B).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 지방산 생산을 위한 돈지의 아임계수 가수분해의 최적화를 수행하였다. 중심합성법에 기초한 반응표면법을 이용하여 지방산 생산을 최대화하는 공정조건을 예측하였다. 최적 공정조건은 288.5 °C, 39.5 물 비(물/오일), 29.5분이었으며, 이 조건에서의 예측 및 실제 지방산 함량은 각각 97.06% 및 96.99%으로 거의 차이가 나지 않음을 알 수 있었다. 본 연구결과는 아임계수 가수분해를 통하여 돈지로부터 지방산을 환경친화적이며 효율적으로 생산하기에 유용한 정보를 제공하리라 사료된다.

#### References

1. Arpe, H.-J., Ullmann's Encyclopedia, Industrial Organic Chemicals: Starting Materials and Intermediates, Vol. 4, First Ed., pp. 2481-2532, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
2. Minami, E. and Saka, S., "Kinetics of Hydrolysis and Methyl

- Esterification for Biodiesel Production in Two-step Supercritical Methanol Process," *Fuel*, **85**, 2479-2483(2006).
3. Pinnarat, T. and P. E. Savage, "Noncatalytic Esterification of Oleic Acid in Ethanol," *J. Supercrit. Fluid.*, **53**, 53-59(2010).
4. Srilatha, K., Lingaiah, N., Prabhavathi Devi, B. L. A., Prasad, R. B. N., Venkateswar, S. and Sai Prasad, P. S., "Esterification of Free Fatty Acids for Biodiesel Production over Heteropoly Tungstate Supported on Niobia Catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, **365**, 28-33 (2009).
5. 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.*, **48**(5), 583-588(2010).
6. Hayyan, A., Hashim, M. A., Mirghani, M. E. S., Hayyan, M. and AlNashef, I. M., "Esterification of Sludge Palm Oil Using Trifluoromethanesulfonic Acid for Preparation of Biodiesel Fuel," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(6), 1229-1234(2013).
7. Hong, S. W., Cho, H. J. and Yeo, Y.-K., "An Analysis of Characteristics for the Non-catalytic Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 395-401(2014).
8. Immer, J. G., Kelly, M. J. and Lamb, H. H., "Catalytic Reaction Pathways in Liquid-phase Deoxygenation of C18 Free Fatty Acids," *Appl. Catal. A Gen.*, **375**, 134-139(2010).
9. Monnier, J., H. Sulimma, A. Dalai and G. Caravaggio; "Hydrodeoxygenation of Oleic Acid and Canola Oil over Alumina-supported Metal Nitrides," *Appl. Catal. A Gen.*, **382**, 176-180(2010).
10. Ping, E. W., Pierson, J., Wallace, R., Miller, J. T., Fuller, T. F. and Jones, C. W., "On the Nature of the Deactivation of Supported Palladium Nanoparticle Catalysts in the Decarboxylation of Fatty Acids," *Appl. Catal. A Gen.*, **396**, 85-90(2011).
11. Mills, V. and McClain, H. K., "Fat Hydrolysis," *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1982-1985(1949).
12. Reinisch, M. D., "Fat-splitting," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 516-520 (1956).

13. Albasi, C., Bertrand, N. and Riba, J. P., "Enzymatic Hydrolysis of Sunflower Oil in a Standardized Agitated Tank Reactor," *Bio-process Eng.*, **20**, 77-81(1999).
14. Park, Y. K., Pastore, G. M. and Almedia, M. M. D., "Hydrolysis of Soybean Oil by a Combined Lipase System," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 252-254(1988).
15. Holliday, R. L., King, J. W. and List, G. R., "Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 932-935(1997).
16. Alenezi, R., Leeke, G. A., Santos, R. C. D. and Khan, A. R., "Hydrolysis Kinetics of Sunflower Oil under Subcritical Water Conditions," *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 867-873(2009).
17. Alenezi, R., Baig, M., Wang, J., Santos, R. and Leeke, G. A., "Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil for Biodiesel," *Energy Source A.*, **32**, 460-468(2010).
18. King, J. W., Holliday, R. L. and List, G. R., "Hydrolysis of Soybean Oil in a Subcritical Water Flow Reactor," *Green Chem.*, **1**, 261-264(1999).
19. Kocsisova, T., Juhasz, J. and Cvengros, J., "Hydrolysis of Fatty Acid Esters in Subcritical Water," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 652-658(2006).
20. Kusdiana, D. and Saka, S., "Two-step Preparation for Catalytic-free Biodiesel Fuel Production," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **113-116**, 781-791(2004).
21. <http://en.wikipedia.org/wiki/Samgyeopsal>.
22. Korean Agency for Technology and Standards. KATS; KS H ISO 660:2007, Animal and Vegetable Fats and Oils - Determination of Acid Value and Acidity (2007).
23. Shin, H.-Y., Ryu, J.-H., Park, S.-Y. and Bae, S.-Y., "Thermal Stability of Fatty Acids in Subcritical Water," *J. Anal. App. Pyrolysis*, **98**, 250-253(2012).