

Amberlyst-15를 이용한 산가가 높은 유지로부터 바이오디젤의 생산

심연주 · 김의용*

서울시립대학교 공과대학 화학공학과

Production of Biodiesel from High Acid Value Oils using Amberlyst-15

Yeon Ju Sim and Eui Yong Kim*

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

Abstract Biodiesel has attracted great attention as an alternative renewable energy source for the replacement of petroleum-based diesel fuel, yet its high production cost due to expensive oil feedstock remains as the major economical obstacle. In this study, we investigated catalysts and reaction conditions for the acid catalyzed pre-conversion of free fatty acid (FFA) to fatty acid methyl ester (FAME) in cheap low-grade oils of high acid value. The NaOH base catalyzed reaction of vegetable oil of the initial acid value of 2 mg KOH/g led to a high FAME conversion above 95.4%, but the conversion abruptly decreased at higher initial acid values. This base catalyzed reaction was practically ineffective displaying the FAME conversion below 15% even at the initial acid value of 10 mg KOH/g by the severe saponification side reaction. Among the various catalysts studied for the pre-conversion of FFA to FAME, Amberlyst-15 was the most effective in reducing the acid value, and the optimum reaction condition identified was 65 °C with oil to methanol ratio of 1 : 3 and catalyst concentration of 15% (w/w). As the results, great enhancements in the overall biodiesel conversion were achievable via a consecutive reaction of the acid catalyzed FFA pre-conversion to FAME under the optimal condition obtained with Amberlyst-15 followed by the NaOH base catalyzed reaction, far above the extent which was obtainable by the single NaOH catalyzed reaction.

Keywords: Biodiesel, free fatty acid, fatty acid methyl ester, high acid value, Amberlyst-15

서 론

세계적으로 에너지의 사용량이 증가함에 따라 유가 상승 및 환경오염이 문제가 되고 있는 현 시점에서 바이오디젤은 친환경 대체에너지로 주목 받고 있다. 바이오디젤은 동·식물성 유지 또는 재생 가능한 폐식용유를 산 또는 알칼리 촉매 존재 하에 알코올과 화학적으로 반응하여 생성되는 에스터화 기름으로 일반 경유와 비슷한 물성을 가진다. 이러한 바이오디젤은 일반 경유에 비해 CO₂와 유황 함유량이 적어 대기오염을 감소시키고 생분해성이 높아 환경 친화적인 대체 연료유로 각광받고 있다 [1-4].

일반적으로 바이오디젤의 생산은 원료유 중 유리지방산의 함량에 따라 산 또는 염기촉매를 사용한다. 바이오디젤의 원료로 정제된 식물유를 사용하면 일정한 품질을 얻을 수 있는 장점이 있지만, 원료비용이 높아 바이오디젤의 생산단가가 기존의 경유 보다 높은 문제가 있다 [5]. 따라서, 정제된 식물유보다는 폐식용유나 동물성 폐유지, *Jatropha (Jatropha curcas)* 같은 비식용 유지를 활용할 필요가 있으나, 이들 대부분은 2.5 mg KOH/g 이상의 높은 농도로 유리지방산을 함유하고 있다. 유리지방산이 일정농도 이상 함유된 유지를 통해 바이오디젤을 제조하게 되면 전이 에스테르화 반응에 일반적으로 사용되는 균일계 염기촉매인 NaOH, KOH, CH₃ONa 등과 결합하여 지방산 금속 염을 생성하여 바이오디젤의 전환율이 낮아지고, 글리세롤과의 상분리를 어렵게 하여 정제비용이 높아진다. 따라서 이를 막기 위해 고온 고압의 반응조건이 필요한 산 촉매 반응을 하거나, 바이오디

*Corresponding author

Tel: +82-2-2210-2530, Fax: +82--2-2216-0570

e-mail: eykim@uos.ac.kr

젤 합성반응 전에 원료 유지에 있는 유리지방산을 사전에 FAME (Fatty Acid Methyl Ester)로 에스테르화 시키는 공정이 필요하다. 따라서 이에 관한 연구들이 다수 보고되었다 [6-10]. Jeong 등은 ferric sulfate 촉매를 이용하여 약 80%의 유리지방산을 제거하였다고 보고하였으며 [5], Lin 등은 1%의 H₂SO₄ 촉매를 사용하여 80%의 유리지방산이 제거한 것으로 보고하고 있다 [11]. 또한, Tiwari 등은 1.43% H₂SO₄ 촉매를 사용하여 *Jatropha curcas* oil의 유리지방산을 제거한 시킨 후 0.55% KOH 촉매를 이용한 단계적 공정을 통해 99% 이상의 전환율을 얻었다 [12].

기존의 균일상 산, 염기촉매의 장점을 지니면서 단점을 보완하기 위해 Zeolite, Amberlyst, CaO, K₃PO₄ 등과 같은 비균일상 촉매에 대한 연구가 진행되고 있는데 [13-18], 본 연구에서는 유리지방산을 고농도로 함유한 원료유를 바이오디젤의 원료로 활용할 수 있도록 유리지방산을 에스테르화 시키는 고체촉매를 찾아 그 반응조건을 최적화하였다. 비균일상 촉매는 산 또는 염기촉매의 형태이나 반응혼합물에 녹지 않고 반응에 참여하므로 반응이 종결된 뒤 단순한 정제를 통해 제거할 수 있고 재사용이 가능하다. 또한, 비균일 촉매는 순도 높은 글리세린을 얻을 수 있으며 염 형태의 오염물이 형성되지 않아 환경적 측면에서도 매우 유리하다. 그러나, 다른 촉매들에 비해 가격이 높다는 단점을 지니고 있어 보다 효과적이고 저렴한 비용으로 바이오디젤을 생산시킬 수 있는 비균일 촉매의 개발이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 유리지방산을 전환하기 위하여 반응온도와 시간, 촉매의 농도에 대한 최적 조건을 찾았으며 이를 통해 유리지방산이 고농도로 존재할 경우, 일반 염기촉매 반응만을 수행하였을 경우에 비하여 최적 촉매를 통한 일차반응 후 염기촉매 반응을 수행하였을 때의 결과에 대해 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

실험 재료

Oleic acid는 대정화학, 메탄올과 NaOH는 삼전화학, 정제된 식용유는 (주)삼양유지에서 생산하는 상용 대두유를 사용하였다. 촉매 Amberlyst-15와 DOWEX HCR-W2는 Sigma-Aldrich (St, Louis, MO, USA) 제품이며, Amberlite IR-120과 Zeolite는 Fluka (Buchs, Switzerland) 제품이다. FAME 분석 시 사용된 표준시료 및 내부표준물질은 Sigma-Aldrich (St, Louis, MO, USA) 제품으로 FAME Mix GLC-10과 Methyl heptadecanoate를 사용하였다.

실험 방법

원료유는 시중에 판매 되는 정제된 대두유에 oleic acid를 첨가하여 유리지방산 함량을 높였으며, 실제 사용한 원료유의 초기 산기는 20 mg KOH/g이다. 실험은 1 L의 회분식

반응기를 이용하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 상단에 냉각관을 연결하여 메탄올의 기화를 제어할 수 있도록 연결하였다. 교반 속도는 200 rpm으로 고정하고, 항온수조 내 펌프를 이용하여 일정한 온도를 유지하도록 하였다. 반응시간에 따라 일정한 간격으로 시료를 채취하고, 채취한 시료는 원심분리, 감압증발 등 정제를 통하여 바이오디젤의 잔여물과 수분 등을 제거한 후 분석하였다.

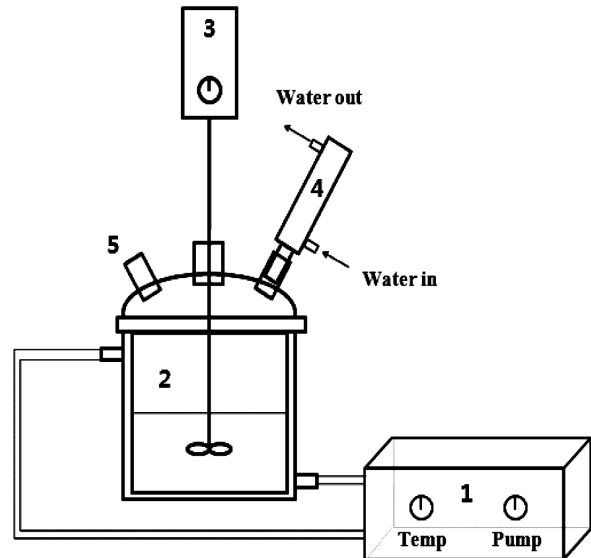


Fig. 1. Schematic of batch reactor: 1. water bath with pump, 2. reactor, 3. stirrer, 4. condenser, and 5. sampling port.

분석 방법

유리지방산의 에스테르 전환을 확인하기 위해 EN ISO 661 (Animal and vegetable fats and oils -Preparation of test sample)의 산가 시험 방법을 이용하여 측정하였다. 산가는 유지 1 g 중에 함유되어 있는 유리지방산을 중화시키는 데에 필요한 KOH의 mg 수를 나타내며, 지방산이 Glyceride로 결합하고 있지 않은 유리지방산의 양을 측정하는 것이다. 산가는 식 (1)과 같이 나타내며, 대두유의 산가와 유리지방산 함량의 관계는 식 (2)와 같다.

$$\text{Acid value} = \frac{56.11 \times V \times C}{m} \quad (1)$$

V = 사용한 KOH 용액의 부피.

C = KOH 용액의 몰 농도.

m = 검체의 질량.

$$\text{Free fatty acid (\%)} = \text{Acid value} \times f(\text{fatty acid factor})$$

$$= \text{Acid value} \times \frac{282}{56.1} \times \frac{100}{1000}$$

$$= \text{Acid value} \times \frac{1}{2} \quad (2)$$

유리지방산은 에스터화 반응을 통해 지방산 메틸에스터로 전환함으로써 원료유의 유리지방산을 제거하였다. 이를 토대로 유리지방산의 제거 효율을 계산할 수 있으며, 식 (3)과 같다.

$$\text{Free fatty acid removal (\%)} = \frac{AV_i - AV_f}{AV_i} \times 100 \quad (3)$$

여기서 AV_i 는 원료유의 산가, AV_f 는 반응 종료 후 생산물의 산가이다.

또한, 유리지방산의 메틸에스터 함량은 표준분석조건 EN 14103, KS M 2413 및 KS H ISO 5508를 참고하여 GC/FID (Agilent 6890 capillary gas chromatography/flame ionization detector)로 분석하였다. Column은 DB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며, inlet temperature는 250°C, oven temperature는 50°C (1 min), 200°C (25°C/min), 230°C (3°C/min, 18 min), detector temperature는 280°C로 설정하였다.

결과 및 고찰

저급 원료유에 의한 바이오디젤의 합성반응

바이오디젤을 합성하기 위해 일반적으로 사용되고 있는 NaOH 염기촉매를 이용하여 산가가 높은 저급 원료유로부터 바이오디젤 합성반응을 수행하였는데, 반응온도는 65°C, 반응물인 메탄올과 대두유의 몰 비는 6 : 1, 촉매 농도는 1% (w/w) 이었다. 반응을 위한 원료물질은 oleic acid를 이용하여 초기 산가를 2, 10, 20, 40 mg KOH/g으로 조정하였다. 실험결과 산가가 2 mg KOH/g 이내의 원료유를 사용할 경우 95.4% 이상의 높은 FAME 전환율을 얻을 수 있었지만 그 이상 산가가 높아지면 FAME의 전환율이 급격히 저하되었다. 초기 산가가 10 mg KOH/g의 경우 14.9%, 20 mg KOH/g의 경우 8.7%, 40 mg KOH/g의 경우 4.1%로 매우 낮은 전환율을 보이고 있다. 이는 유리지방산에 의한 비누화 현상 때문으로 결과적으로 원료유의 산가가 약 2% 이상 높은 경우 NaOH 염기촉매를 사용하여 바로 바이오디젤 합성반응을 수행할 수 없음을 알 수 있다 [13]. 따라서 염기촉매를 통해 산가가 높은 저급 원료유로부터 바이오디젤을 합성하기 위해서는 본 반응 이전에 유리지방산을 FAME로 전환시켜 원료유 중 유리지방산을 제거하는 반응이 선행되어야 한다.

유리지방산으로부터 FAME 전환을 위한 촉매선별

유리지방산을 FAME로 전환시키기 위한 반응의 최적 촉매를 선별하기 위하여 다양한 비균일상 촉매를 이용하여 반응실험을 수행하였다. 일단 실험대상 촉매로는 문헌상 유리지방산을 FAME로 전환시킬 수 있는 것으로 문헌상으로 알려진 Amberlyst-15, Amberlite IR-120, DOWEX HCR-W2,

Zeolite를 선택하였는데, Zeolite를 제외한 나머지는 황산 작용기를 지닌 이온교환수지 계열의 물질이다 [19-22].

반응온도 65°C, 반응물인 메탄올과 대두유의 몰 비 3 : 1, 촉매 농도는 15% (w/w)의 동일한 조건 하에서 실험을 수행하였으며, 반응물의 산가 조정을 위해 oleic acid를 첨가하여 반응물의 초기 산가를 20 mg KOH/g에 맞추었다.

반응시간이 경과함에 따라 반응물 중의 산가를 측정함으로써 촉매별 반응시간에 따른 유리지방산의 제거율을 계산하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전체 촉매 중 Amberlyst-15에 의한 유리지방산의 제거율이 120분에서 91%로 가장 높았으며, Zeolite, Amberlite IR-120, DOWEX HCR-W2는 각각 34%, 32%, 31%로 전체적으로 Amberlyst-15에 비하여 낮은 제거율을 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 모든 촉매에서 유리지방산이 지방산 메틸에스터로 전환됨에 의해 유리지방산의 제거율이 상승하다가 120분 대에서 최대값이 된 후 다시 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응초반 산 촉매를 이용한 유리지방산의 메틸에스터화 반응이 진행되면서 유리지방산이 제거되지만, 동시에 부산물로 생성된 물이 대두유를 다시 유리지방산으로 가수분해시키기 때문으로 판단된다 [15]. 결과적으로 유리지방산 제거반응 시 Amberlyst-15가 가장 탁월한 기능을 가진 것으로 확인되었다.

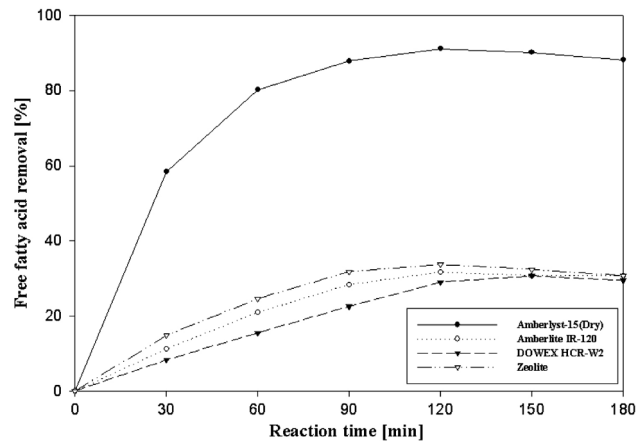


Fig. 2. Influence of catalyst type on the free fatty acid removal (%). Reaction conditions: initial acid value, 20 mg KOH/g; temperature, 65°C molar ratio of methanol to oil, 3 : 1 catalyst concentration, 15% (w/w).

Amberlyst-15 촉매반응의 최적화

촉매반응의 반응속도는 투여된 촉매의 농도에 의해 영향을 받는다. 따라서 유리지방산의 함량이 10%인 유지에 대하여 5, 10, 15, 20% (w/w)로 Amberlyst-15의 농도를 달리 하여 실험을 하였는데, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 반응 초기인 30분 일 때 10, 15, 20% (w/w)의 촉매 농도에 대한 유리지방산의 분당 제거속도는 각각 1.4, 1.97, 2.2%로 나타났지만 반응시간 180분을 기준으로 하여 평균 제거속도는 분당

0.46%로 상호 근사한 값을 가졌다. 반응시간이 60분 이상 경과하게 되면 촉매 농도가 15% (w/w)일 때와 20% (w/w)일 때 상호 동일한 값을 갖는 것으로 나타났으므로 본 실험에서 촉매의 최적농도를 15% (w/w)로 결정하였다. 반면 촉매 농도가 5% (w/w)인 경우는 촉매의 농도에 의해 유리 지방산의 제거율이 제한을 받음이 관찰되었다.

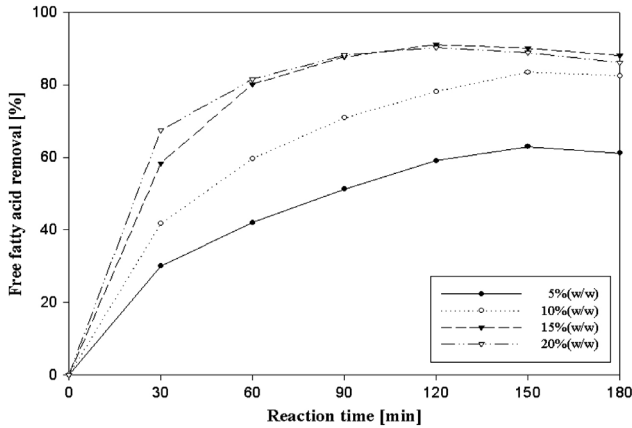


Fig. 3. Influence of Amberlyst-15 loading on the free fatty acid removal. Reaction conditions: initial acid value, 20 mg KOH/g; temperature, 65°C molar ratio of methanol to oil, 3 : 1.

다음은 유리지방산의 산가가 높은 경우 반응물의 몰 비가 유리지방산의 제거%에 미치는 영향을 확인하였는데 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 양론적으로 유리지방산과 메탄올은 1 : 1 반응이지만, 실험에서는 유지 대비하여 1 : 3까지 메탄올의 비율이 증가할수록 유리지방산의 제거율이 증가하였지만 그 이상의 비율에서는 메탄올의 농도 증가가 유리 지방산의 제거율에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 따라서 이 후의 모든 실험에서는 유지 대비하여 메탄올의 비율을 1 : 3으로 고정하였다.

Table 1. Influence of methanol to oil molar ratio on the free fatty acid removal (%)

| Molar ratio (oil : methanol) | Free fatty acid removal (%) | |
|---------------------------------|-----------------------------|---------|
| | 30 min | 120 min |
| 1 : 1 | 27.1 | 79.2 |
| 1 : 2 | 32.4 | 86.7 |
| 1 : 3 | 44.4 | 91.1 |
| 1 : 4 | 46.0 | 91.0 |
| 1 : 6 | 47.1 | 89.0 |

Reaction conditions: initial acid value, 20 mg KOH/g; temperature, 65°C Amberlyst-15 concentration, 15% (w/w).

반응 온도가 유리지방산의 산가 저하에 미치는 영향을 확인하기 위해 55, 65, 75, 85°C에서 실험하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 55°C인 경우 유리지방산의 메틸에스터화가 느리게 진행되어 120분을 기준으로 초기 산가의 82% 만이 전환되었다. 반면 65, 75, 85°C의 경우는

상호 비슷한 경향을 보이며 산가의 감소현상이 급격히 진행되어 최종적으로 초기 산가의 각각 91, 94, 95%가 지방산 메틸에스터로 전환되었다. 상압 하에서 메탄올의 끓는점이 64.7°C인 점을 고려할 때 65, 75, 85°C의 온도에서 메탄올은 기화되어 반응을 위한 단일상을 형성하기 어려운 만큼 지방산 메틸에스터 반응에 있어 반응온도의 차이가 나타나지 않은 것으로 추정된다.

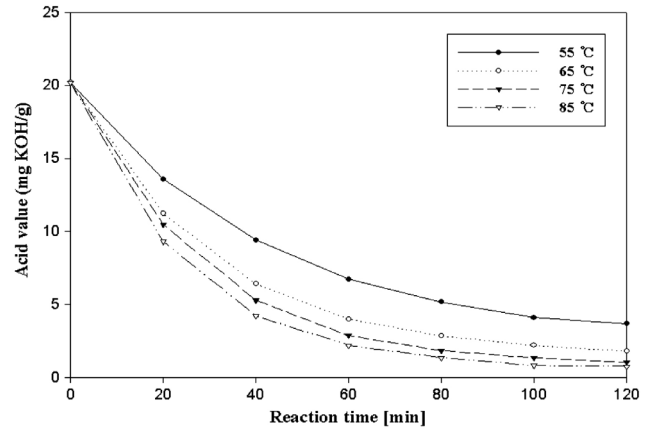
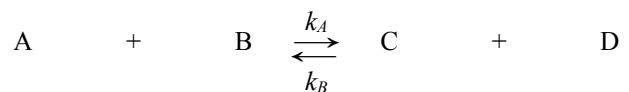
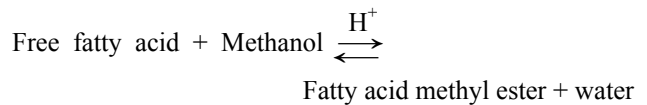


Fig. 4. Influence of reaction temperature on the acid value. Reaction conditions: initial acid value, 20 mg KOH/g; molar ratio of methanol to oil, 3 : 1 Amberlyst-15 concentration, 15% (w/w).

이상에서 얻은 실험 데이터를 토대로 유리지방산의 제거에 대한 속도식을 유도하였다. 본 연구에서 사용한 촉매는 세공의 크기가 250 Å 이상인 매우 큰 거대세공 이온교환수지이므로 반응물과 생성물은 세공 내외로 자유롭게 확산할 수 있어 물질전달에 저항이 없는 것으로 가정하여 반응 속도의 농도 의존 항을 계산하였다 [23,24].



실험조건하에서 화학 양론 값보다 메탄올을 과량 사용하였으므로 메탄올의 농도 항을 상수로 가정하게 되면 반응속도식은 다음의 식 (4), 식 (5)와 같이 된다.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha C_B^\beta = k' C_A^\alpha \quad (4)$$

윗 식의 양변에 자연로그를 취하면,

$$\ln\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k' + \alpha \ln C_A \quad (5)$$

C_A 대 $\ln(-dC_A/dt)$ 의 실험값을 Fig. 5에 나타내었으며, 선형회귀 분석법을 이용하여 계산한 결과 반응차수 α 의 값은 1.14이었다. 또한, Arrhenius 식을 통해 계산한 결과 반응의 활성화에너지는 45 kJ/mol이었다.

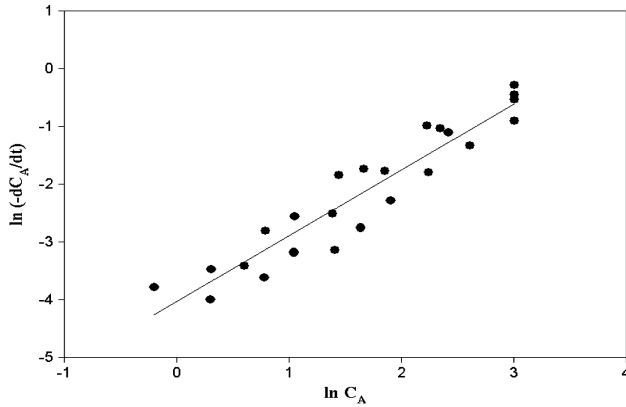


Fig. 5. Reaction order determination plot using differential method. Reaction conditions: initial acid value 20 mg KOH/g, molar ratio of methanol to oil, 3 : 1 Amberlyst-15 concentration, 15% (w/w).

고농도 유리지방산의 지방산 메틸에스터 전환반응

본 실험을 통해 도출된 최적 반응 조건을 적용하여 고농도 유리지방산이 함유된 원료유에 대해 지방산 메틸에스터 반응을 직접 수행하였다. 여기서 초기 산가는 각각 2, 10, 20, 40 mg KOH/g로 조절하였으며, 반응 온도는 65°C, Amberlyst-15 촉매량은 15% (w/w), 원료유에 대한 메탄올의 몰 비 1 : 3로 하여 반응시간에 따른 FAME 전환율을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

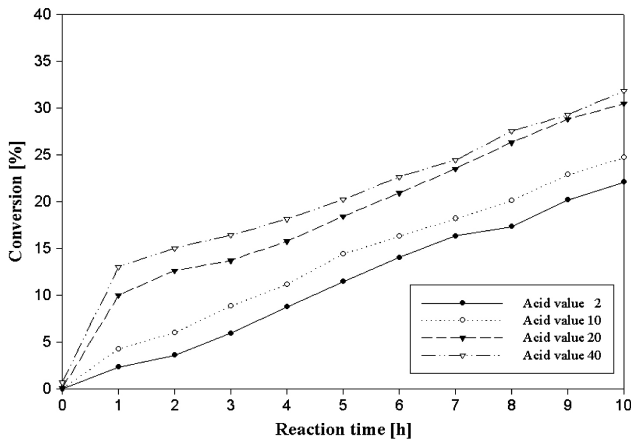


Fig. 6. Conversion of free fatty acid to fatty acid methyl ester in various acid value oils. Reaction conditions: temperature, 65°C molar ratio of methanol to oil, 3 : 1 Amberlyst-15 concentration, 15% (w/w).

초기 산가가 높을수록 지방산 메틸에스터의 전환율이 높은

것으로 나타났다. 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 유리지방산이 이미 120분에서 최대로 제거된 후 더 이상 제거되지 않았음에도 불구하고 지방산 메틸에스터 전환율이 그 이후에도 계속 증가하는 것으로 보아, 단순히 유리지방산만이 지방산 메틸에스터로 전환된 것으로 판단되지 않았다. 따라서 Amberlyst-15 촉매에 의해 유리지방산뿐 아니라 비록 느린 속도지만 대두유도 메틸에스터 반응이 진행되어 지방산 메틸에스터가 생성되는 것으로 판단되었다 [25-28]. Freedman 등은 본 반응에서와 유사한 반응조건인 65°C에서 1%의 H₂SO₄를 이용하여 매우 느린 속도인 50시간 만에 대두유의 99% 이상이 지방산 메틸에스터로 전환됨을 보고한 바 있다 [26].

황산을 이용한 바이오디젤 합성반응은 50시간 동안 반응 후 99% 전환율을 얻을 수 있는 반면에 본 연구에서 수행한 Amberlyst-15를 이용한 전처리 후 바이오디젤 합성반응은 3시간 만에 90% 이상의 전환율을 얻었다. 전자의 황산을 이용한 연구 논문에서는 전환율이 매우 높다는 장점이 있지만 상당한 반응 시간과 과량의 알코올이 요구되는 단점이 있다. 또한 균일계 촉매 황산을 이용한 합성반응은 반응 후 폐수가 발생되기 때문에 후처리 정제 비용이 요구된다. 그러므로 본 연구에서 수행한 비균일상 촉매 Amberlyst-15는 고농도 유지로부터 짧은 반응 시간 동안 높은 전환율을 얻을 수 있으며, 반응이 종결된 뒤 단순한 정제를 통해 제거할 수 있고 오염물이 발생하지 않아 환경적 측면에서도 매우 유리하다.

마지막으로 Amberlyst-15 촉매를 통해 1차로 유리지방산을 FAME로 전환시킨 후 2차로 염기반응을 하여 산가가 높은 저급 원료유의 활용성을 Table 2와 같이 확인하였다. 이를 위해 2시간의 Amberlyst-15 촉매반응을 시킨 후 연이어 동일한 온도에서 이 때 염기 촉매 반응이 전환율을 높이기 위해 원료유 대비 메탄올의 비가 1 : 6이 되도록 계산하여 메탄올을 별도 추가하였다. NaOH 염기촉매 반응을 수행하였다. 그 결과 산가가 2, 10, 20, 40 mg KOH/g 일 때 FAME 전환율이 각각 96.2, 91.5, 86.8, 72.3%로 나타나 염기촉매 반응만을 시켰을 때의 95.4, 14.9, 8.7, 4.1%에 비하여 전환율을 높일 수 있었다.

Table 2. Conversion of fatty acid methyl ester after transesterification

| Initial concentration (Acid value; mg KOH/g) | Conversion (%) | |
|---|-------------------------------|----------------------------|
| | Reaction without pretreatment | Reaction with pretreatment |
| 2 | 95.4 | 96.2 |
| 10 | 14.9 | 91.5 |
| 20 | 8.7 | 86.8 |
| 40 | 4.1 | 72.3 |

Reaction condition: temperature, 65°C Amberlyst-15 concentration, 15% (w/w); NaOH concentration, 1% (w/w).

결 론

바이오디젤은 일반 경유를 대체할 수 있는 친환경 대체에

너지로 주목 받고 있는 반면에 값비싼 원료유로 인한 생산 단가가 높다는 경제적 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 산가가 높은 저급의 원료유를 통해 바이오디젤을 생산할 수 있도록 유리지방산을 사전에 FAME로 전환할 수 있는 효과적인 촉매를 선정하였으며, 최적의 반응조건을 찾는 실험을 수행하였다. 초기산가가 2 mg KOH/g 인 식물성유지인 경우 직접 NaOH 염기촉매 반응을 통해 95.4% 이상의 높은 FAME 전환율을 얻을 수 있지만 그 이상 산가가 높아지면 FAME의 전환율이 급격히 저하됨이 확인되었다. 초기 산가가 10 mg KOH/g만 되어도 비누화 반응으로 인하여 FAME 전환율이 15% 미만으로 낮아져 NaOH 염기촉매에 의해 바이오디젤의 합성반응을 수행할 수 없었다. 유리지방산을 FAME로 전환시킬 수 있는 최적의 촉매를 선별한 결과 Amberlyst-15가 가장 효과적으로 산가를 낮출 수 있었으며, 이때 최적 반응 조건은 65°C, 유지 대비하여 메탄올의 비 1:3, 촉매의 농도는 15% (w/w) 이었다. 이상에서 찾아진 최적의 조건하에서 Amberlyst-15 촉매반응을 통해 유리지방산을 FAME로 전환시킨 후 NaOH 촉매반응을 수행한 결과 염기반응만을 시켰을 때 비하여 큰 폭으로 바이오디젤의 전환율을 높일 수 있었다.

감 사

본 연구는 2009년도 서울시립대학교 교내학술연구비 (200905041050)에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

접수 : 2010년 8월 26일, 게재승인 : 2010년 10월 23일

REFERENCES

- Jeong, D. S., B. U. Nam, and Y. J. Jeong (2009) Development of eco-friendly fuel oil using vegetable and petroleum oils. *Appl. Chem.* 13: 157-160.
- Hong, K. H. and W. H. Hong (2007) Biodiesel production technology and its fuel properties. *Korean Chem. Eng. Res.* 45: 424-432.
- Lim, Y. K., C. H. Jeon, S. Kim, E. S. Yim, H. O. Song, S. C. Shin, and D. K. Kim (2009) Determination of fuel properties for blended biodiesel from various vegetable oils. *Korean Chem. Eng. Res.* 47: 237-242.
- Zhang, Y., M. A. Dube, D. D. McLean, and M. Kates (2003) Biodiesel production from waste cooking oil. *Bioresour. Technol.* 89: 1-16.
- Jeong, G. T. and D. H. Park (2006) Pretreatment of feedstock with high free fatty acid. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 21: 418-421.
- Ghadge, S. V. and H. Raheman (2005) Biodiesel production from mahua (*madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass Bioenergy.* 28: 601-605.
- Naik, M., L. C. Meher, S. N. Naik, and L. M. Das (2008) Production of biodiesel from high free fatty acid karanja (*pongamia pinnata*) oil. *Biomass Bioenergy.* 32: 354-357.
- Marchetti, J. M., V. U. Miguel, and A. F. Errazu (2007) Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel.* 86: 906-910.
- Gerpen, J. V. (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86: 1097-1107.
- Gunstone, F. D. (1999) *Fatty Acid and Lipid Chemistry.* pp. 205-214. An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, USA.
- Lin, L., D. Ying, S. Chaitep, and S. Vittayapadung (2009) Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Appl. Energy.* 86: 681-688.
- Tiwari, A. K., A. Kumar, and H. Raheman (2007) Biodiesel production from jatropha oil (*jatropha curcas*) with high free fatty acids. *Biomass Bioenergy.* 31: 569-575.
- Lim, Y. K., S. C. Shin, E. S. Yim, and H. O. Song (2008) The effective product method of biodiesel. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 19: 137-144.
- Schuchardt, U., R. Sercheli, and R. M. Vargas (1998) Transesterification of vegetable oils. *J. Braz. Chem. Soc.* 9: 199-210.
- Mbaraka, I. K. and B. H. Shanks (2006) Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83: 79-91.
- Mbaraka, I. K., K. J. McGuire, and B. H. Shanks (2006) Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acid in beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 3022-3028.
- Lam, M. K., K. T. Lee, and A. R. Mohamed (2010) Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel. *Biotechnol. Adv.* 28: 500-518.
- Jothiramalingam, R. and M. K. Wang (2009) Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 6162-6172.
- Kunin, R., E. F. Meitzner, J. A. Oline, S. A. Fisher, and N. Frisch (1962) Characterization of Amberlyst-15; macroreticular sulfonic acid cation exchange resin. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1: 140-144.
- Ozbay, N., N. Oktar, and N. A. Tapan (2008) Esterification of free fatty acids in waste cooking oils: role of ion-exchange resins. *Fuel.* 87: 1789-1798.
- Jeong, G. T., D. H. Kim, and D. H. Park (2007) Response surface methodological approach for optimization of free fatty acid removal in feedstock. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 136-140: 583-593.
- Suppes, G. J., M. A. Dasari, E. J. Daskocil, P. J. Mankidy, and M. J. Goff (2004) Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Appl. Catal., A.* 257: 213-223.

23. Yadav, G. D. and M. B. Thathagar (2002) Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *React. Funct. Polym.* 52: 99-110.
24. Sano, Y., N. Yamaguchi, and T. Adachi (1974) Mass transfer coefficients for suspended particles in agitated vessels and bubble columns. *J. Chem. Eng. Jpn.* 7: 255-261.
25. Stoffel, W., F. Chu, H. Edward, and J. Ahrens (1959) Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid chromatography. *Anal. Chem.* 31: 307-308.
26. Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde (1986) Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1986-1380.
27. Schuchardt, U., R. Sercheli, and R. M. Vargas (1998) Transesterification of vegetable oils. *J. Braz. Chem. Soc.* 9: 199-210.
28. Leung, D. Y. C., X. Wu, and M. K. H. Leung (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy.* 87: 1083-1095.