

# 돈지와 대두유를 이용한 바이오디젤 제조에서 메탄올과 에탄올의 혼합효과

이승범\* · 김형진<sup>†</sup>

김포대학교 보건환경과, \*단국대학교 화학공학과,  
(2014년 7월 16일 접수, 2014년 8월 9일 심사, 2014년 8월 12일 채택)

## The Mixing Effect of Methanol and Ethanol in Lard and Soybean Oil Based Biodiesel Production

Seung Bum Lee\* and Hyungjin Kim<sup>†</sup>

Department of Health & Environment, Kimpo College, Gyeonggi 415-761, Korea  
<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 448-701, Korea  
(Received July 16, 2014; Revised August 9, 2014; Accepted August 12, 2014)

### 초 록

대두유와 돈지를 이용한 에스테르교환반응실험에서 메탄올과 에탄올의 혼합비율을 조절하여 제조된 바이오디젤의 연료특성을 평가하였다. 메탄올보다는 에탄올에 대한 유지의 용해도가 높았으며 에탄올의 몰비가 증가함에 따라 균질한 바이오디젤 제조가 가능함을 확인하였다. 반응온도 60 °C에서 메탄올과 에탄올의 혼합몰비가 6:6일 때 돈지의 경우 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다. 또한 대두유의 경우 3:3일 때 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다. 대두유와 돈지를 원료로 하여 제조된 바이오디젤의 동점도는 40 °C에서 각각 4.17~4.35 cSt, 4.69~4.93 cSt로 측정되었으며, 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 산화안정성과 고위발열량은 증가하였다. 산화안정성은 바이오디젤의 품질기준인 6 h 이상을 만족하였고, 고위발열량은 약 40 MJ/kg으로 나타났다.

### Abstract

The fuel properties of biodiesel produced by changing the mixing ratio of methanol and ethanol in trans-esterification of soybean oil and lard were evaluated in this paper. The solubility of oil and fat in ethanol was higher than that in methanol. Also the more homogeneous biodiesel was produced as increasing the mole ratio of ethanol. The conversion characteristics of lard was the best at the mixing mole ratio of methanol and ethanol was 6:6 at the reaction temperature of 60 °C. On the other hands, the best biodiesel conversion characteristics for soybean oil was obtained at the mixing mole ratio of 3:3. The kinematic viscosities of soybean oil and lard based biodiesel were 4.17~4.35 cSt and 4.69~4.93 cSt, respectively. The oxidation stability and higher heating value increased with increasing the mole ratio of ethanol. The oxidation stability satisfied the criteria of biodiesel quality of 6 hours. And finally, the higher heating value was approximately 40 MJ/kg.

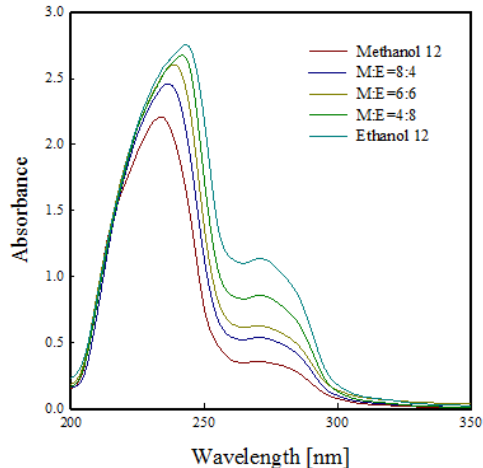
**Keywords:** biodiesel, soybean oil, lard, oxidation stability, higher heating value

## 1. 서 론

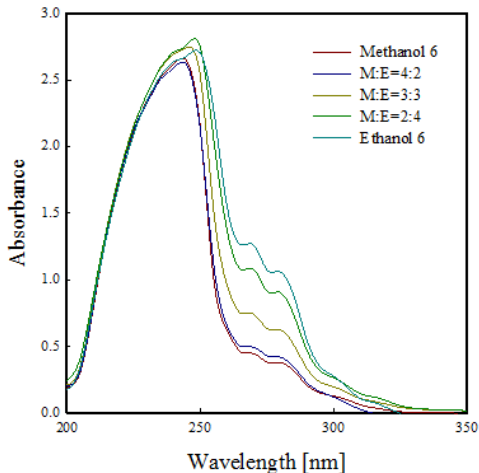
석유계 연료의 고갈 및 환경문제로 인해 제한된 대체에너지 중 바이오디젤은 유지와 메탄올과 에탄올 등 짧은 사슬을 갖는 알코올을 에스테르교환반응(trans-esterification)시켜 제조하는 긴 사슬의 지방산 알킬 에스테르(fatty acid alkyl ester)로 정의할 수 있다. 동식물성 유지는 대부분의 기존 디젤엔진에 사용하기에는 너무 높은 점도를 가지고 있다. 따라서 제조된 바이오디젤의 점도를 줄이기 위해 사용되는 가장 일반적인 방법 중 하나는 에스테르교환반응이다. 전이에스테르는 동물성

지방이나 식물성 기름에서 triglyceride 분자가 에스테르와 글리세롤의 형태로 염기성 촉매의 존재 하에 알코올과 반응하는 과정이다. 에스테르교환반응의 각각의 단계에서 염기성 촉매와 메탄올로부터 생성된 methoxy기가 triglyceride의 carbonyl기의 탄소를 공격하여 활성 중간체를 형성하면서 순차적으로 diglyceride와 monoglyceride, 그리고 글리세롤을 생성한다[1,2]. 바이오디젤은 재생 가능한 에너지로 석유계 디젤에 비해 이산화탄소 배출량이 78%로 낮아 지구온난화를 감소시키고, 높은 인화점(150 °C)으로 인해 휘발성이 적어 수송 등에 사용이 유리한 연료이다[3-5]. 또한 동식물성 유지에 비해 낮은 점도를 갖고 있으며, 독성이 없는 연료로 주목받고 있다. 바이오디젤 제조과정에서 사용되는 메탄올은 사용범위가 넓고, 가격이 싸며 반응속도가 빠르다는 장점이 있으나 대부분 석유와 천연가스 와 같은 화석연료로부터 생산된다는 단점이 있다. 이에 비해 에탄올은 유지에 대한 뛰어난 용매특성을 가지며 독성이 적고 바이오디젤을 제조할 경우 생분해성이 뛰어나

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kimpo College,  
Department of Health & Environment, Gyeonggi 415-761, Korea  
Tel: +82-31-999-4207 e-mail: tivoli@kimpo.ac.kr



(a) Lard



(b) Soybean oil

Figure 1. UV spectrums of lard and soybean oil in methanol and ethanol mixture.

나고 저온에서 유동성이 우수한 장점을 가지고 있다. 하지만 메탄올에 비해 글리세롤의 분리가 어렵고, 반응속도가 느린 단점이 있다[6-11]. 따라서 본 연구에서는 바이오디젤 제조공정에서 메탄올과 에탄올을 혼합하여 전환특성을 확인하고, 메탄올과 에탄올이 갖는 장점을 동시에 갖는 우수한 바이오디젤 공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 에스테르교환반응

메탄올과 에탄올을 이용한 에스테르교환반응에서 사용된 유지는 식물성 기름인 대두유(soybean oil)와 동물성 지방인 돈지(lard)를 이용하였다. 식물성 기름인 대두유의 경우 알코올/유지의 몰비를 6으로 설정하였으며, 동물성 지방인 돈지는 알코올/유지의 몰비를 12로 하여 실험을 수행하였다[12-13]. 알코올의 혼합비율은 메탄올과 에탄올의 몰비를 5:1에서 1:5까지 조절하였으며, 반응온도는 50~70 °C로 하여 1 h 동안 반응시켰다. 반응에 사용된 촉매는 균일 알칼리 촉매인 수산화칼륨(KOH)을 유지의 1.0 wt% 첨가하였다. 반응 후 글리세롤

층은 분별깔때기를 사용하여 분리하였으며, 분리 후 바이오디젤 층에 혼합되어 있는 알칼리 촉매와 미반응물을 제거하기 위하여 초순수로 세척한 후 가열하였다. 제조된 바이오디젤의 지방산 알킬 에스테르(fatty acid alkyl ester (FAAE)) 함량은 기체크로마토그래피(gas chromatography (GC-FID))를 이용하여 분석한 후 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$FAAE = \frac{[\sum A] - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} V_{EI}}{m} \times 100(\%) \quad (1)$$

이때  $\sum A$ 는 지방산 알킬 에스테르(C<sub>14:0</sub>~C<sub>24:1</sub>) 피크의 총면적이고,  $m$ 은 바이오디젤의 양(mg)이다. 또한  $A_{EI}$ 는 내부표준물에 대한 피크 면적이고,  $C_{EI}$ 와  $V_{EI}$ 는 각각 내부표준물에 대한 농도(mg/mL)와 부피(mL)를 나타낸다. 한국공업규격(KSM) 기준에 의하면 바이오디젤(BD100)의 경우 FAAE 함량이 96.5% 이상을 나타내야 한다.

### 2.2. 바이오디젤의 연료특성

바이오디젤의 고위발열량은 일정부피 열량계(bomb type calorimeter, C-5000, IKA)로 측정하였다. 시료의 양은 0.5~0.8 g이고, 고순도 산소(99.99%)를 이용하여 측정하였다. 산화안정도는 독일의 Petrotest Instruments GmbH사의 산화안정도 측정장치를 사용하였다. 5 mL의 샘플을 채취하여 기구에 넣고 밀봉한 뒤, 110 °C에서 고압의 산소(99.99%) 환경으로 만들어 산화안정도를 측정하였다. 바이오디젤의 동점도는 Brookfield viscometer (DV-II+ Pro)를 사용하여 측정하였다. 바이오디젤의 점도는 0~70 °C의 온도범위에서 측정하였고 온도에 따른 밀도를 이용하여 동점도의 단위인 centi stokes (cSt)로 환산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 알코올 혼합물에 대한 돈지와 대두유의 용해도

유지에 대한 알코올의 용해도는 자외선 흡광광도계(Optizen 2120UV)를 사용하여 분석하였다. 파장의 범위는 190~350 nm로 측정하였고, 파장간격은 5 nm로 설정하였다. Figure 1은 식물성 기름인 대두유와 동물성 지방인 돈지를 메탄올과 에탄올 혼합물에 용해한 후 측정된 자외선 흡광도를 나타낸 그림이다. 최대흡수파장은 돈지의 경우 235~245 nm, 대두유의 경우 240~250 nm로 나타났으며, 에탄올의 몰비가 증가함에 따라 자외선 흡광도가 증가하는 경향을 나타내었다. Lambert-Beer 법칙에 의하면 흡광도는 혼합물의 농도와 비례하므로 에탄올에 대한 용해도가 높음을 알 수 있다. 따라서 유지의 에스테르교환반응에서 에탄올을 사용할 경우 더 균일한 혼합물 생성이 가능하여 오일의 손실을 줄일 수 있을 것으로 사료된다[5].

### 3.2. 바이오디젤의 FAAE 함량

메탄올과 에탄올의 혼합비율에 따라 제조된 돈지원료 바이오디젤의 FAAE 함량을 Figure 2에 나타내었다. 반응온도 범위는 50~70 °C이고 혼합알코올/유지의 반응몰비는 12로 일정하게 유지하였다. 반응온도 50~55 °C에서는 메탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FAAE 함량은 증가하는 경향을 나타내었으며, 반응온도 65~70 °C에서는 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FAAE 함량은 증가하였다. 이는 메탄올과 에탄올의 끓는점이 각각 64.7 °C와 78.2 °C이므로 반응온도 50~55 °C에서는 에탄올의 첨가량이 많을수록 반응효율이 떨어지는 것으로 사료되며, 반응온도 65~70 °C에서는 메탄올이 반응 중 증발하기 때문

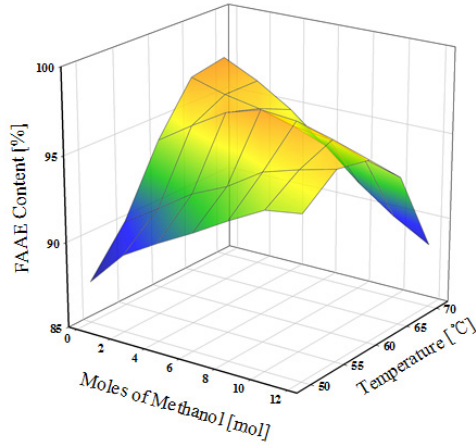


Figure 2. FFAE content of lard based biodiesel with mixing ratio and temperature.

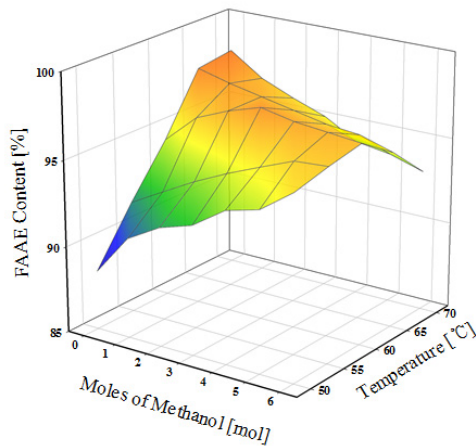
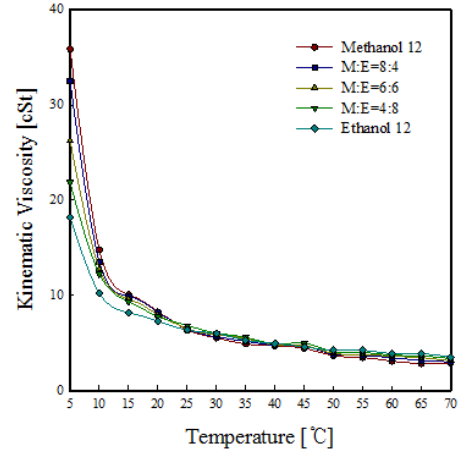


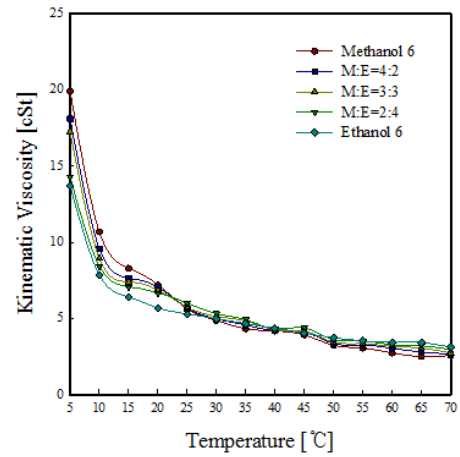
Figure 3. FFAE content of soybean oil based biodiesel with mixing ratio and temperature.

에 반응효율이 떨어지는 것으로 사료된다[14]. 반응온도 60 °C에서 메탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FFAE 함량이 2 : 10 (95.2%), 4 : 8 (96.4%), 6 : 6 (97.0%), 8 : 4 (96.8%), 10 : 2 (96.2%)로 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 이상의 결과로부터 반응온도 60 °C에서 메탄올과 에탄올의 혼합물 비가 6 : 6일 때 가장 우수한 바이오디젤 전환 특성을 나타냄을 확인하였다.

메탄올과 에탄올의 혼합비율에 따라 제조된 대두유원료 바이오디젤의 FFAE 함량을 Figure 3에 나타내었다. 반응온도 범위는 50~70 °C 이고 혼합알코올/유지의 반응물비는 6으로 일정하게 유지하였다. 돈지원료 바이오디젤과 마찬가지로 반응온도 50~55 °C에서는 메탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FFAE 함량은 증가하는 경향을 나타내었으며, 반응온도 65~70 °C에서는 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FFAE 함량은 증가하였다. 반응온도 60 °C에서 메탄올의 첨가량이 증가함에 따라 FFAE 함량이 1 : 5 (96.0%), 2 : 4 (96.8%), 3 : 3 (97.4%), 4 : 2 (97.0%), 5 : 1 (96.8%)로 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 이상의 결과로부터 반응온도 60 °C에서 메탄올과 에탄올의 혼합물 비가 3 : 3일 때 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다.



(a) Lard



(b) Soybean oil

Figure 4. Kinematic viscosity of lard and soybean oil based biodiesel with temperature.

### 3.3. 바이오디젤의 동점도

동점도(kinematic viscosity)는 바이오디젤의 저온특성으로 유동성을 나타내는 중요한 인자이다. 알코올 혼합에 따라 제조된 바이오디젤의 온도변화에 따른 동점도의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 바이오디젤의 동점도는 화석연료에 비해 10~15배 정도 높은 것으로 알려져 있다. 이는 일반 경유에 비해 높은 분자량을 갖고 있으며 화학적으로 분자구조가 크기 때문이다[15]. 일반적으로 지방산 에스테르의 꼬리그룹에 이중결합의 결사슬의 추가는 바이오디젤의 저온성능을 개선시킬 수 있다. 이 사실로 미루어 보아 지방산 에틸 에스테르의 동점도가 지방산 메틸 에스테르에 비해 저온에서 낮게 나타난다[16]. 본 연구에서 측정된 돈지원료 바이오디젤의 동점도는 5 °C에서 혼합 알코올 중 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 12 : 0 (35.89 cSt), 8 : 4 (32.51 cSt), 6 : 6 (26.23 cSt), 4 : 8 (21.87 cSt), 0 : 12 (18.22 cSt)로 감소하여 저온에서의 유동성이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 분자량이 높을수록 지방산 에스테르의 점도가 높아지기 때문에 온도가 증가함에 따라 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 동점도가 증가한다. 본 연구에서 제조된 돈지원료 바이오디젤의 경우에도 60 °C에서 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 12 : 0 (3.09 cSt), 8 : 4 (3.43 cSt), 6 : 6 (3.59 cSt), 4 : 8

Table 1. Fuel Properties of Biodiesel according to Methanol and Ethanol Mixing Ratio

MeOH : EtOH	Higher heating value (MJ/kg)		Oxidation stability (h)	
	Lard	Soybean oil*	Lard	Soybean oil*
12 : 0 (6 : 0)*	40.45	40.04	12.5	7.50
8 : 4 (4 : 2)*	40.49	40.07	12.44	7.82
6 : 6 (3 : 3)*	41.03	40.42	12.60	8.02
4 : 8 (2 : 4)*	41.47	40.54	12.84	8.12
0 : 12 (0 : 6)*	41.47	40.56	13.02	8.30

(3.71 cSt), 0 : 12 (3.87 cSt)로 증가하였다. 대두유원료 바이오디젤의 경우에도 5 °C에서 혼합 알코올 중 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 6 : 0 (19.92 cSt), 4 : 2 (18.10 cSt), 3 : 3 (17.26 cSt), 2 : 4 (14.29 cSt), 0 : 6 (13.72 cSt)로 감소하여 저온에서의 유동성이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 60 °C에서는 혼합 알코올 중 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 6 : 0 (2.72 cSt), 4 : 2 (3.02 cSt), 3 : 3 (3.17 cSt), 2 : 4 (3.27 cSt), 0 : 6 (3.41 cSt)로 미세한 증가를 나타내었다. 바이오디젤의 품질 기준(KSM2014)에 따르면 동점도는 40 °C에서 1.9~5.0 cSt의 범위를 만족시키면 된다. 동지원료 바이오디젤의 경우 40 °C에서 4.69~4.93 cSt의 범위로 나타났으며, 대두유원료 바이오디젤의 경우에도 4.17~4.35 cSt으로 측정되어 바이오디젤 품질기준을 만족하였다.

### 3.4. 바이오디젤의 연료특성

알코올 혼합에 따라 제조된 바이오디젤의 산화안정성과 고위발열량을 Table 1에 나타내었다. 산화안정도란 지질 내의 자동산화가 일어나는 정도를 나타내는 척도로써 엔진의 온도에 대해 산소가 반응하는 연료의 경향을 말하며 연료의 산화에 의한 열화의 상대적인 정도이다. 이것은 지방산 알킬 에스테르의 가장 중요한 속성 중 하나이며 주로 연료의 장기저장 및 품질유지를 위해 중요하다. 바이오디젤을 제조하는데 사용되는 알코올의 유형은 상대적으로 지방산 알킬에스테르의 분자량을 변경하여 산화 안정성에 영향을 미칠 수 있으며, 높은 분자량의 화합물이 큰 산화안정성을 나타낸다[17-19]. 본 연구에서 측정된 동지원료 바이오디젤의 산화안정성은 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 12 : 0 (12.15 h), 8 : 4 (12.44 h), 6 : 6 (12.60 h), 4 : 8 (12.84 h), 0 : 12 (13.02 h)로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 대두유원료 바이오디젤의 경우도 에탄올이 증가함에 따라 6 : 0 (7.50 h), 4 : 2 (7.82 h), 3 : 3 (8.02 h), 2 : 4 (8.12 h), 0 : 6 (8.30 h)로 산화안정성이 증가하였다. 모두 바이오디젤의 품질기준인 6 h 이상 값을 만족하였다. 고위발열량(higher heating value, HHV)이란 연료의 초기온도에서 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 생산하기 위해 연료 1 g당 연소하는 동안에 방출되는 열의 양을 말한다. 이것은 주로 연료의 효율성이나 에너지 함량을 정의하는데 쓰인다. Table 1을 보면 동지원료 바이오디젤의 경우 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 12 : 0 (40.45 MJ/kg), 8 : 4 (40.49 MJ/kg), 6 : 6 (41.03 MJ/kg), 4 : 8 (41.47 MJ/kg), 0 : 12 (41.47 MJ/kg)로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 대두유원료 바이오디젤의 경우도 마찬가지로 에탄올이 증가함에 따라 6 : 0 (40.04 MJ/kg), 4 : 2 (40.07 MJ/kg), 3 : 3 (40.42 MJ/kg), 2 : 4 (40.54 MJ/kg), 0 : 6 (40.56 MJ/kg)로 나타났다.

## 4. 결 론

대두유와 동지를 원료로 한 바이오디젤 제조공정에서 메탄올과 에탄올의 혼합비율을 조절하여 에스테르교환반응실험을 수행하여 바이

오디젤로서의 연료특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 에탄올의 몰비가 증가함에 따라 자외선 흡광도가 증가하는 경향을 나타내어 메탄올보다는 에탄올에 대한 유지의 용해도가 높음을 확인하였으며, 유지의 에스테르교환반응에서 에탄올을 사용할 경우 균질한 바이오디젤 제조가 가능할 것으로 판단되었다. 반응온도 60 °C에서 메탄올과 에탄올의 혼합몰수가 6 : 6일 때 돈지의 경우 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다. 또한 대두유의 경우 3 : 3일 때 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다. 대두유와 동지를 원료로 하여 제조된 바이오디젤의 동점도는 40 °C에서 각각 4.17~4.35 cSt, 4.69~4.93 cSt로 측정되었으며, 바이오디젤의 품질기준을 만족하였다. 에탄올의 첨가비가 증가함에 따라 산화안정성과 고위발열량은 증가하였으며, 산화안정성은 바이오디젤의 품질기준인 6 h 이상을 만족하였고, 약 40 MJ/kg의 발열량을 나타내었다. 따라서 대두유와 동지를 원료로 한 바이오디젤 제조공정에서 메탄올과 에탄올의 혼합비율을 조절하여 사용할 경우 두 용매의 장점을 이용한 우수한 바이오디젤 제조가 가능함을 확인하였다.

## References

1. A. Demirbas, Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, *Energ. Convers. Manage.*, **49**, 125-130 (2008).
2. M. E. Borges and L. Diaz, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **16**, 2839-2849 (2012).
3. J. V. Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1097-1107 (2005).
4. G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1059-1070 (2005).
5. S. Lee, D. Posarac, and N. Ellis, An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol, *Fuel*, **91**, 229-237 (2012).
6. A. Demirbas, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **31**, 466-487 (2005).
7. N. Yilmaz and T. M. Sanchez, Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blends, *Energy*, **46**, 126-129 (2012).
8. M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, and N. N. Bakhshi, Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2027-2033 (2007).
9. M. K. Lam and K. T. Lee, Mixed methanol-ethanol technology to

- produce greener biodiesel from waste cooking oil : A breakthrough for  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$  catalyst, *Fuel Process. Technol.*, **92**, 1639-1645 (2011).
10. C. Brunshwig, W. Moussavou, and J. Blin, Use of bioethanol for biodiesel production, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **38**, 283-301 (2012).
  11. J. H. La, S. B. Lim, and J. D. Lee, Optimization of biodiesel synthesis process using spent coffee grounds, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 72-76 (2011).
  12. S. B. Lee, K. H. Han, J. D. Lee, and I. K. Hong, Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1006-1010 (2010).
  13. D. Y. C. Leung and Y. Guo, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Process. Technol.*, **87**, 883-890 (2006).
  14. P. C. Smith, Y. Ngothai, Q. D. Nguyen, and B. K. O'Neill, Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences, *Renew. Energ.*, **35**, 1145-1151 (2010).
  15. M. Satyanarayana and C. Muraleedharan, A comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesel), *Energy*, **36**, 2129-2137 (2011).
  16. T. Issariyakul, M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, and N. N. Barkhshi, Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Process. Technol.*, **88**, 429-436 (2007).
  17. M. J. Hussan, M. H. Hassan, M. A. Kalam, and L. A. Memon, Tailoring key fuel properties of diesel-biodiesel-ethanol blends for diesel engine, *J. Clean. Prod.*, **51**, 118-125 (2013).
  18. J. Pullen and K. Saeed, An overview of biodiesel oxidation stability, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **16**, 5924-5950 (2012).
  19. L. F. Rammirez-Verduzco, J. E. Rodriguez-Rodriguez, and A. R. Jaramillo-Jacob, Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition, *Fuel*, **91**, 102-111 (2012).