

## PKO 및 코코넛유래 바이오디젤 중 글리세린함량 분석 방법 개선 연구

이돈민<sup>\*,\*\*</sup> · 박천규<sup>\*</sup> · 하종한<sup>\*</sup> · 이봉희<sup>\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국석유관리원 석유기술연구소

<sup>\*\*</sup>충북대학교 공과대학 화학공학과

(2015년 6월 5일 접수; 2015년 6월 23일 수정; 2015년 6월 23일 채택)

### Study on free and bond glycerines in Biodiesel from PKO(Palm Kernel Oil) and coconut oil

Don-Min Lee<sup>\*,\*\*</sup> · Chun-Kyu Park<sup>\*</sup> · Jong-Han Ha<sup>\*</sup> · Bong-Hee Lee<sup>\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>*Petroleum Technology R&D Center, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,  
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

<sup>\*\*</sup>*Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
Chungcheongbuk-do, 361-763, Korea*

(Received June 5, 2015; Revised June 23, 2015; Accepted June 23, 2015)

**요약** : 오늘날 지구온난화를 줄이기 위한 노력으로 온실가스 저감 기술 개발에 대한 노력이 정부차원에서 이루어지고 있으며 그 일환으로 국내에서는 2006년부터 자동차용 경유에 바이오디젤이 혼입되고 있다. 비록 일부 품질 기준상의 개선사항이 남아 있고 대부분의 원료를 수입에 의존하고 있다는 점에서 제한요소가 있음에도 2013년 기준 연간 400kton를 생산하고 있으며 향후 신재생에너지 연료 혼합의무화 제도(RFS)가 시행되면 그 생산량은 더욱 증가할 것으로 예상되는바 원료 다변화를 통한 원료 불균형 해소와 이에 따른 적절한 연구 개발이 필요하다.

본 연구에서는 신규 바이오디젤 원료로 검토되고 있는 라우릭산 메틸에스터(C<sub>12:0</sub> FAME) 중심의 팜핵유(PKO, Palm Kernel Oil)와 코코넛유 유래 바이오디젤을 대상으로 국내 품질기준 중 차량 연소계통과 저온성능에 문제를 일으킬 수 있는 글리세린 함량 분석과 관련하여 기존 시험방법(KS M 2412)의 적용 가능성을 조사하였다. 이를 바탕으로 기존 분석조건에서 발생하는 카프릭산 메틸에스터(C<sub>10:0</sub> FAME)와의 피크겹침, 총글리세린 도출관련 계산평형상수 등에 대한 개선 사항을 도출하고 보다 다양한 원료를 이용한 바이오디젤 내 글리세린 분석 가능한 시험방법 개발 가능성을 검토하였다.

주제어 : 자동차용 경유, 바이오디젤, 팜핵유(PKO), 지방산메틸에스테르(FAME), 글리세린

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr)

**Abstract :** To reduce the effects of greenhouse gas (GHG) emissions, the government has announced the special platform of technologies as parts of an effort to minimize global climate change, and the government distributed biodiesel since 2006 as the further efforts. Although there are some debates about some quality specifications and unbalanced of source (44% from palm oil), more than 400kton/year of biodiesel was produced in 2013. Moreover the amounts will be increased when the RFS is activated. To solve the unbalanced situation and to achieve the diversity of feeds, it is essential that many researches should be considered. Especially, free and bond glycerines are one of the important properties seriously affected to the combustion system in vehicle & cold properties. Previous method (KS M 2412) couldn't cover the biodiesel derived from lauric oil( $C_{12:0}$ ) such as PKO (Palm Kernel Oil), Coconut oil because those compositions are lighter than other conventional biodiesel sources. In this study, we review the existed method and figure out the factors should improve to analysis the glycerine from PKO and Coconut oil biodiesel. Modifying the analysis conditions to enhance the resolution and change the internal standards to avoid the overlapped-peaks between Capric acid ME ( $C_{10:0}$ ) and standard#1(1,2,4-butantriol). From this revised method, we could solve the restrictions of previous methods. And check the possibility of new method to analyze the glycerine in biodiesel regardless of sources.

*Keywords :* Diesel, Biodiesel, Palm Kernel Oil(PKO), Fatty Acid Methyl Ester(FAME), Glycerine

## 1. 서론

바이오디젤은 석유계 경유 대비 점도, 밀도 등의 물리적 특성이 유사하고 세탄가가 높아 자동차용 경유엔진 및 기존 석유유통 인프라 시설에 대한 변경 없이 사용 가능하며, 차량 연소과정에서 생성되는 이산화탄소( $CO_2$ )가 식물의 성장과정에서 흡수되므로 대기 중의  $CO_2$  양을 줄일 수 있다는 점에서, 산성비의 주범인 황성분이 거의 없고 연료 내에 포함되어있는 산소성분으로 인해 연소성이 높다는 점에서, 유해 배출가스로 분류되는 다고리 방향족탄화수소와 질소계 화합물이 적다는 점에서 자동차용 경유의 청정 대체연료로 각광받고 있다[1-4].

국내에는 2006년 7월 정유사와 바이오디젤 생산사 간의 자발적 협약을 통해 자동차용 경유에 0.5% 혼합하는 것을 시작으로 꾸준히 그 양이 증가하여 2013년 기준 2.0%, 약 400kton을 생산할 정도로 활성화되어 있다. 2014년 1월 환경부에서 발표한 「온실가스저감 로드맵」에 의하면 2020년까지 각 산업 별 감축목표량을 제시하고 있는데 수송분야의 비율이 34.3%로 가장 높다. 이를 달성하기 위해서는 대체연료 보급이 필요하며 기존 인프라가 구축되어 있고 기존 석유계 연료 연소시스템의 큰 변형없이 사용가능한 바이오디젤의 사용량이 증가할 것으로 예상된다. 또한

2015년 7월부터 「신재생에너지 연료 혼합 의무화 제도(RFS, Renewable Fuel Standard)」가 시행됨에 따라 수송연료부문에서 바이오연료 사용량 증가에 대한 전망을 뒷받침하고 있다[5-7].

현재 국내 바이오디젤 생산에 필요한 원료 중 대부분(62%, 2013 기준)은 수입에 의존하고 있으며 그 종류도 대두유나 팜유와 같은 일부 원료에 한정되어 있다. 더욱이 이를 생산하기 위한 동남아시아의 무분별한 산림 개발 및 훼손에 관한 문제점이 부각되면서 보다 다양한 바이오디젤 원료를 개발하기 위한 관심과 연구가 각 국마다 활발하게 진행되고 있다. 이 과정에서 기존 팜열매에서 팜유 추출 후 버려지는 단단한 껍질을 재사용하여 추출한 팜핵유(PKO, Palm Kernel Oil)가 새로운 바이오디젤 원료로 각광받고 있다[8,9].

바이오디젤은 Fig. 1과 같이 동식물이 가지고 있는 지질 중 글리세라이드를 촉매 공정을 통해 에스테르화 반응으로 지방산메틸에스테르(FAME, Fatty Acid Methyl Ester)로 전환하는 공정을 통해 생성되며 「석유 및 석유대체연료 사업법(석유 사업법)」에 따라 FAME함량 96.5%이상인 제품을 바이오디젤이라 통칭하고 있다. 이밖에 국내에서 규정하고 있는 바이오디젤의 품질 항목과 기준은 아래 Table 1과 같으며 이 기준을 만족시켜야 자동차용 경유에 혼합되어 있는 바이오디젤로 사용가능하다[10-12].

그 중에서 글리세롤 함량은 그 항목이 총 글리세린, 모노-, 디-, 트리글리세라이드와 유리글리세린으로 관리되고 있는데 이는 바이오디젤의 에스테르와 반응에서 미반응 물질로 남아있는 글리세라이드 원료(모노-, 디-, 트리-)와 FAME와 더불어 반응 결과물로 생성되는 유리 글리세린의 양을 측정하는 것으로 구분될 수 있다[13]. 이는 반응 물질과 부산물함량을 통해 촉매공정의 적정 반응율을 가늠할 수 있을 뿐만아니라 상대적으로 고분자에 해당하는 디-, 트리글리세라이드가 바이오디젤 연료에 혼입되었을 때 발생하는 불완전 연소 및 연소 퇴적물 생성, 모노글리세라이드 혼입에 따른 저온성능악화를 방지한다는 점에서 관리가 필요한 항목에 해당한다[14,15].

그러나 바이오디젤 중의 글리세롤 측정 방법으로 사용되고 있는 KS M 2412는 적용범위에 코코넛 및 팜핵유의 적용을 제한하고 있고 시험결과 계산방법이 아래 Table 2와 같이 원료별로 FAME 구성이 다양한 바이오디젤의 특징을 반영하지 못하고 있어 개선 필요성이 대두되고 있다 [16-20].

따라서 본 연구를 통하여 기존 글리세린 시험 방법을 검토하고 실제 팜핵유 및 코코넛 유래 바이오디젤 분석 과정에서 발생하는 문제점을 확인하였으며 이를 개선하기 위한 방안을 검토하였다.

Table 1. Biodiesel specifications(BD 100) of Republic of Korea

	Properties	Criteria	Methods	
1	FAME(wt%)	96.5 ↑	KS M 2413, EN 14103	
2	Flash point(°C)	120 ↑	KS M ISO 2719	
3	Kinematic viscosity(40°C, mm <sup>2</sup> /s)	1.9 ~ 5.0	KS M 2014	
4	Carbon residue(wt%)	0.1 ↓	KS M ISO 10370	
5	Sulfur(mg/kg)	10 ↓	KS M 2027	
6	Ash(wt%)	0.01 ↓	KS M ISO 6245	
7	Cooper corrosion(50°C, 3h)	1 ↓	KS M 2018	
8	CFPP(°C)	-(S)/0 ↓ (W)	KS M 2411	
9	Density(15°C, kg/m <sup>3</sup> )	860 ~ 900	KS M 2002	
10	Moisture(wt%)	0.05 ↓	KS M ISO 12937	
11	Sediments(mg/kg)	24 ↓	EN 12662	
12	Total Acid(mg KOH/g)	0.50 ↓	KS M ISO 6618	
13	Total glycerol(wt%)	0.24 ↓	KS M 2412	
	Mono glyceride(wt%)	0.80 ↓	KS M 2412	
	Diglyceride(wt%)	0.20 ↓	KS M 2412	
	Triglyceride(wt%)	0.20 ↓	KS M 2412	
	Free glyceride(wt%)	0.02 ↓	KS M 2412	
14	Oxidation Stability(110°C, h)	6 ↑	EN 14112	
15	Methanol(wt%)	0.2 ↓	EN 14110	
16	Alkali Metal	(Na + K)	5 ↓	EN 14108, 14109
		(Ca + Mg)	5 ↓	EN 14538
17	Phosphorus(mg/kg)	10 ↓	EN 14107	

Table 2. Fatty acid compositional profiles of biodiesel from fats and oils[21]

Raw material		Rape seed	Canola	Corn	Soy	Sunflower	Jatropha	Yellow Grease	Coconut	Plam	Tallow
Common Name	Abbrev.										
Caproic	C6:0								0.6		0.1
Caprylic	C8:0								6.8	0.8	
Capric	C10:0	0.6	0.1						5.4	0.5	0.1
Lauric	C12:0	0.1			0.1	0.1	0.1	0.2	47.7	0.3	0.2
Tridecanoic	C13:0										
Myristic	C14:0	0.0			0.1	0.1	0.3	0.8	18.5	1.1	2.6
Myristoleic	C14:1										0.3
Pentadanoic	C15:0							0.1			0.6
Pentadecenoic	C15:1										0.1
Palmitic	C16:0	4.2	4.2	11.5	11.6	6.4	14.9	16.5	9.1	42.5	24.3
Palmitoleic	C16:1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	1.0	0.9	0.1	0.2	2.6
Hexadecadienoic	C16:2										
Hexadecatrienoic	C16:3										
Heptadecanoic	C17:0	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	1.4
Heptadecenoic	C17:1		0.1	0.1		0.1		0.1			0.6
Stearic	C18:0	1.6	2.0	1.9	3.9	3.6	6.1	7.1	2.7	4.2	18.2
Oleic	C18:1	59.5	60.4	26.6	23.7	21.7	40.4	44.6	6.8	41.3	42.2
Linoleic	C18:2	21.5	21.2	58.7	53.8	66.3	36.2	25.1	2.1	9.5	4.4
Linolenic	C18:3	8.4	9.6	0.6	5.9	1.5	0.3	1.1	0.1	0.3	0.9
Stearidonic	C18:4							0.5			0.4
Arachidic	C20:0	0.4	0.7	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2
Gondoic	C20:1	2.1	1.5	0.1	0.3	0.2	0.1	0.5	0.0	0.1	0.6
Eicosadienoic	C20:2	0.1	0.1								
Eicosatrienoic	C20:3										
Eicosatetraenoic	C20:4										
Eicosapentaenoic	C20:5										
Behenic	C22:0	0.3	0.3	0.1	0.3	0.6	0.2	0.4		0.1	0.1
Erucic	C22:1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1
Docosatetraenoic	C22:4								0.0		
Docosapentaenoic	C22:5										
Docosahexaenoic	C22:6										
Lignoceric	C24:0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	2.6	0.2	0.0	0.1	
Nervonic	C24:1	0.1	0.2		0.3		0.1	4.4	1.0		
Other/Unknown		4.3	2.2	0.3	4.1	0.1	1.2			0.9	2.0
Total		99.9	101.2	100.2	100.8	101.2	102.7	103.1	101.1	101.2	100.0
No. of Reference		20	14	12	39	18	20	19	14	27	16

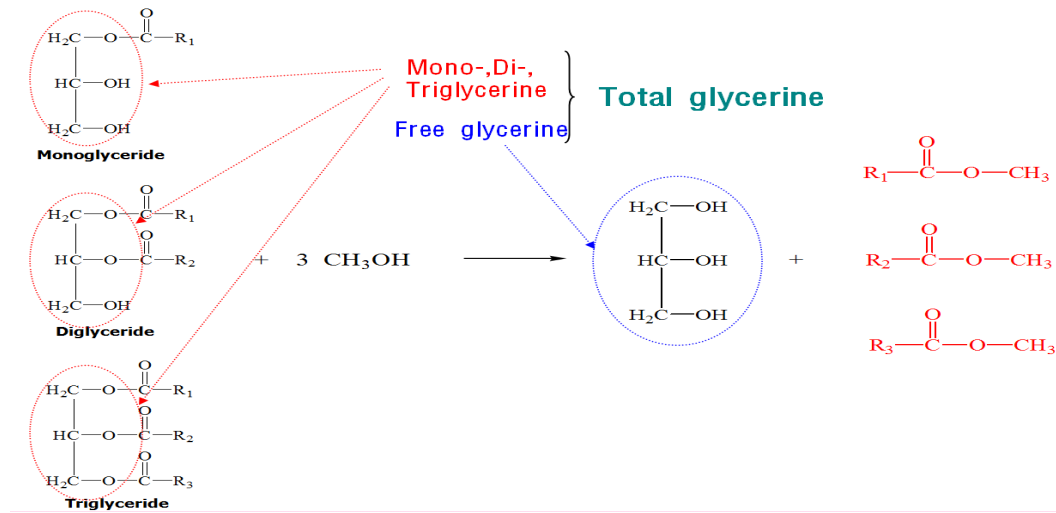


Fig. 1. Total glycerine in biodiesel reaction.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 바이오디젤은 국내 바이오디젤 생산사 제품으로 원료별로 4종(대두유, 팜유, 팜핵유, 코코넛유)을 사용하였으며, 글리세린 분석에 필요한 시약으로는 내부 표준물질인 부탄트리올(98%, Sigma-Aldrich社), 에틸렌글리콜(99.8%, Sigma-Aldrich社)과 트리카프린(99%, Sigma-Aldrich社)이 있으며 검량에 필요한 저장용액으로 글리세린(99%, Supelco社), 모노올레인(99%, Sigma-Aldrich社), 디올레인(99%, Sigma-Aldrich社), 트리올레인(99%, Fluka社)을 사용하였다. 글리세린 검출을 용이하게 위해 시료 전처리 용매로는 MSTFA(N-메틸-N-크리메틸실릴트리플루오르아세트아미드, 97%, Fluka社)를 이용하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 시험 방법

바이오디젤중의 글리세린함량 분석을 위해 Agilent社 7890A 모델의 GC-FID를 사용하였다. 이 과정에서 글리세린 중의 디-, 트리글리세라이드의 분자량이 자동차용 경유대비 높아 주입부나 컬럼의 오염이 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위해 몇 가지 사항에 대한 검토가 필요한데 우선 주입부에서 시료기화를 통해 주입량을 조정하던 Split port대신 바로 컬럼에 시료를 주입하는 온

컬럼형식을 채택하고 시료에 의한 오염과 피크 분리도 향상을 위해 보호컬럼을 사용하였다. 또한 MSTFA를 사용하여 가스크로마토그래피 검출에 용이하도록 하였다.

글리세린 분석을 위한 GC-FID는 길이 10~15M, 내경 0.32mm 및 두께 0.1 $\mu$ m 조건의 5% 고온용 극성컬럼을 이용하였으며 2~5M길이에 0.53mm 내경을 가지는 보호컬럼을 사용한다. 이때 검출부 온도는 380 $^{\circ}$ C로 설정하고 오븐의 온도는 50 $^{\circ}$ C에서 380 $^{\circ}$ C까지 승온시켜 결과분석 프로그램을 이용하여 얻어진 크로마토그램의 피크 면적과 내부표준물질과의 상대머무름시간, 면적비를 이용하여 모노-, 디-, 트리글리세라이드와 유리글리세롤의 위치와 함량을 추정할 수 있다.

바이오디젤 생산 중에 발생하는 글리세린 중 결합 글리세린은 모노-, 디-, 트리- 형태를 나타내고 있는 것들이 존재할 수 있으며 이들의 높은 분자량과 낮은 열 안정성은 가스크로마토그래피 검출에 어려움을 야기할 수 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 앞에서 언급한 Silylation이라는 방법을 적용하는데 이는 MSTFA로 통칭되는 시약을 사용하여 글리세린의 -OH기가 비극성의 Trimethylsilyl(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)기로 치환되면서 휘발성과 열안정성이 상승되어 가스크로마토그래피 분석 시 발생할 수 있는 성분의 변형을 방지하는데 사용되는 방법이다. 기본적인 반응 매커니즘은 아래 Fig. 2와 같으며 -OH기 이외에도 -COOH

Table 3. GC-FID conditions for free&amp;total glycerine(KS M 2412)

Component	Description
Column	DB-5HT(10~15m × 0.32mm × 0.1μm) Gaurd column(2~5m × 0.53mm)
Inlet	On-column type
Volume	1.0μl
Oven	
Program rate	50°C(1min) → 15°C/min → 180°C → 7°C/min → 230°C → 30°C/min → 380°C(10min)
Detector	FID
Temp	380°C

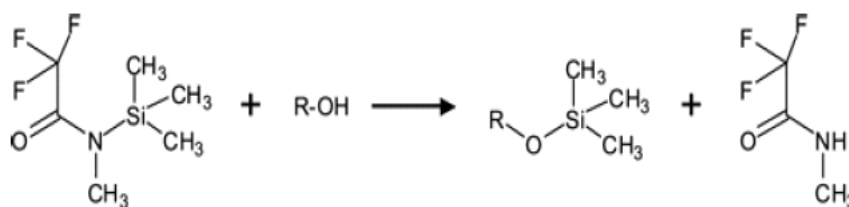


Fig. 2. Reaction mechanism of MSTFA.

기, -NH기와 -NH<sub>2</sub>기와도 반응할 수 있는 것으로 알려져 있다[22-24].

글리세린 시험을 위해 10ml 바이알에 일정량의 검량용액과 시료에 MSTFA 100μl를 주입하고 Silylation반응이 이루어질 수 있도록 마개를 닫고 흔들어 준 뒤 15~20분 정치 후 8ml를 첨가하고 1μl를 가스크로마토그래피에 주입한다.

검량방법에 있어 기존 글리세린 분석법에서는 두 개의 내부 표준물질(부탄트리올, 트리카프린)과 4개의 표준물질(글리세린, 모노-, 디-, 트리올레인)의 저장용액(Stock solution, Table 4)을 이

용하여 서로 다른 농도의 5개 검량용액 (Calibration solution, Table 6)을 제조하는 방법을 사용하고 있다. 글리세린 분석을 위한 검량과 정에서 저장용액을 조제하는 가장 큰 이유 중 하나는 액체 혹은 파우더 형태로 존재하는 표준물질을 일정 농도로 준비하여 정량에 필요한 검량용액 조제를 용이하게 하고, 유리글리세린 및 결합글리세린과 가까운 용출시간(Retention Time)을 가지는 부탄트리올(1,2,4-Butantriol)과 트리카프린(Tricaprin)을 기준으로 다양한 피크를 가지는 바이오디젤 100 시료에서 우리가 분석하고자하는

Table 4. Preparation of the stock solutions

Compound	CAS No.	Weight, mg	Pyridine, ml
Glycerine	56-81-5	25	50
Monoolein, (C18:1)x1	111-03-5	50	10
Dirolein, (C18:1)x2	2465-32-9	50	10
Triolein, (C18:1)x3	122-32-7	50	10
1,2,4-Butantriol, Internal Standard #1	42890-76-6	25	25
Tricaprin, Internal Standard #2	621-71-6	80	10

Table 5. Relative retention time depends on compounds(KS M 2412)

Compound	Internal standard( i )	$T_R^{1)}/T_{RPI}^{2)}$
Free Glycerine	#1 (1,2,4-Butantriol)	0.85
Mono-, Di-, Triglycerine		
Monopalmitin, (C16:0)X1	#2(Tricaprin)	0.76
Monoolein((C18:1)X1), Monolinolein((C18:2)X1)		0.83 ~ 0.86
Monolinolenin((C18:3)X1), Monostearin((C18:0)X1)		
Diglyceride		1.05 ~ 1.09
Triglyceride		1.16 ~ 1.31

<sup>1)</sup> $T_R$  : Retention time of the compound

<sup>2)</sup> $T_{RPI}$  : Retention time of the internal standard i (1, 2)

Table 6. Preparation of the standard solutions

	1	2	3	4	5
Free Glycerine( $\mu\ell$ )	10	30	50	70	100
Monoolein( $\mu\ell$ )	20	50	100	150	200
Diolein( $\mu\ell$ )	10	20	40	70	100
Triolein( $\mu\ell$ )	10	20	40	70	100
Internal standard-#1 1,2,4-Butantriol( $\mu\ell$ )	100	100	100	100	100
Internal standard-#2 Tricaprin( $\mu\ell$ )	100	100	100	100	100

주요 구성성분을 추정(Table 5)하기 위함이다.

저장용액을 통하여 유리글리세린, 결합글리세린의 정성에 필요한 용출시간을 얻을 수 있으며 아

래표와 같이 각 혼합물의 혼합을 통하여 정량에 필요한 표준용액을 제조 가능하고 이렇게 얻어진 분석결과는 아래 Fig. 3과 같은 형태로 나타난다.

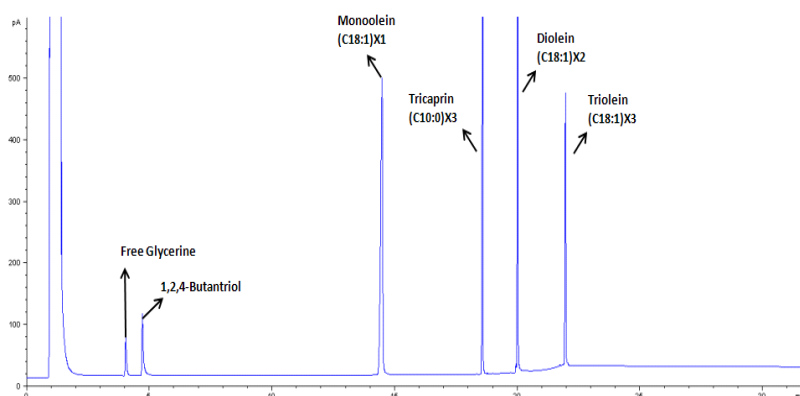


Fig. 3. Chromatogram of standard solution #5.

이 때 다른 농도로 희석된 표준용액 측정을 통하여 성분별 피크의 면적 값을 얻을 수 있으며, 이를 통하여 통계분석방법 중 하나인 회귀분석법(Regression analysis)으로 검량함수를 계산할 수 있다. 이를 통해 분석결과의 정확도를 추정하고 검량함수의 기울기와 Y-축 절편을 통하여 분석결과 크로마토그램 면적에 따른 특정 성분의 농도 변화의 상관관계도 유추할 수 있으며, 이외에 결합글리세린 분석을 위한 모노-, 디- 트리글리세라이드 분석도 동일한 방법으로 각 항목의 주입 농도 변화에 따른 분석결과 면적값을 이용하여 검량함수를 도출할 수 있다[21,22].

$$\frac{M_g}{M_{ei}} = a_g \frac{A_g}{A_{ei}} + b_g \quad (1)$$

여기서  $M_g$ 는 유리 글리세린 혹은 결합글리세린의 질량,  $M_{ei}$ 는 내부표준물질 1혹은 2의 질량을 나타낸다.  $A_g$ 는 가스크로마토그램 상에서 글리세린 피크면적,  $A_{ei}$ 는 내부표준물질 1혹은 2의 피크면적을 나타낸다.  $a_g$ 과  $b_g$ 는 위 계산식의 기울기와 상수값으로 선형회기 방법으로 얻어진 상수이다.

$$Glycerine = \left( a_g \frac{A_g}{A_{ei}} + b_g \right) \times \frac{M_{ei}}{m} \times 100 \quad (2)$$

이렇게 얻어진 상수  $a_g$ 과  $b_g$ 를 이용하여 미지 시료에 대한 유리/결합 글리세린 함량을 위의 (2)식을 통해 구할 수 있다. 여기서  $A_g$ 는 유리/결합 글리세린 피크면적이고  $A_{ei}$ 는 내부표준물질 1혹은 2의 면적을 의미하고 있다.  $M_{ei}$ 는 내부표준물질의 질량과  $m$ 은 시료의 질량은 나타낸다.

바이오디젤 시료에 MSTFA를 처리한 시료의 크로마토그램이 아래 그림과 같이 얻어졌다면 앞의 저장용액을 통해 유리글리세린과 결합글리세린 예상 용출시간을 추정할 수 있으며 그때의 면적값과 도출된 검량함수를 이용하여 해당 성분의 농도값을 추정할 수 있는데 실제 시료 내 결합글리세린은 지방산과 결합된 글리세라이드 형태로 존재하고 있으므로 최종 계산 단계에서 모노-, 디-, 트리글리세라이드 함량 중 우리가 구하고자 하는 글리세린의 함량을 전체 글리세라이드 분자량 비율로 추정하는 평균변환인자를 적용해주어야 한다.

KS M 2412에서 적용하고 있는 평균변환인자는 식(3)과 같이 각각 0.2591, 0.148, 0.1044로 규정하고 있다. 이는 바이오디젤의 주성분인 FAME중에 C18개인 올레익산 메틸에스터(C<sub>18:1</sub>, Oleic acid ME)와 리놀레익산 메틸에스터(C<sub>18:2</sub>, Linoleic acid ME), 리놀레닉산 메틸에스터(C<sub>18:3</sub>, Linolenic acid ME)의 함량이 전체 80%이상을 구성하는 경우를 가정하여 결합글리세라이드의 구성을 추정하였다.

$$G_T = \underbrace{G}_{\text{Free glycerine}} + \underbrace{0.2591M + 0.146D + 0.103T}_{\text{Mono-, Di-, Triglycerine}} \quad (3)$$

### 3. 결과 및 고찰

PKO와 코코넛유 유래 바이오디젤 중의 글리세린 분석에 있어 기존 분석 방법 적용시 가장 우려되는 것은 이 시료들이 기존 바이오디젤 원료와 다른 FAME 분포를 가지는데 있다. 대부분의

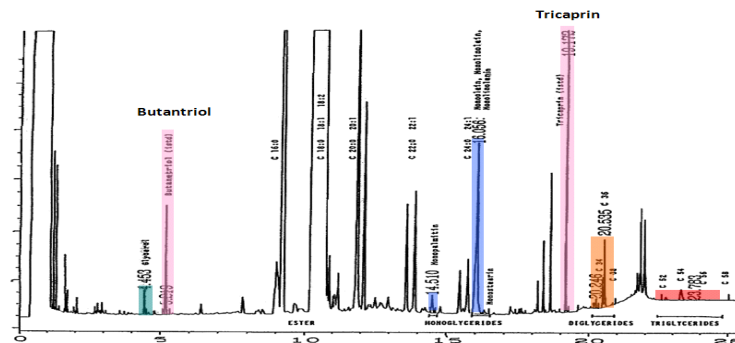


Fig. 4. Chromatogram of biodiesel sample(KS M 2412).



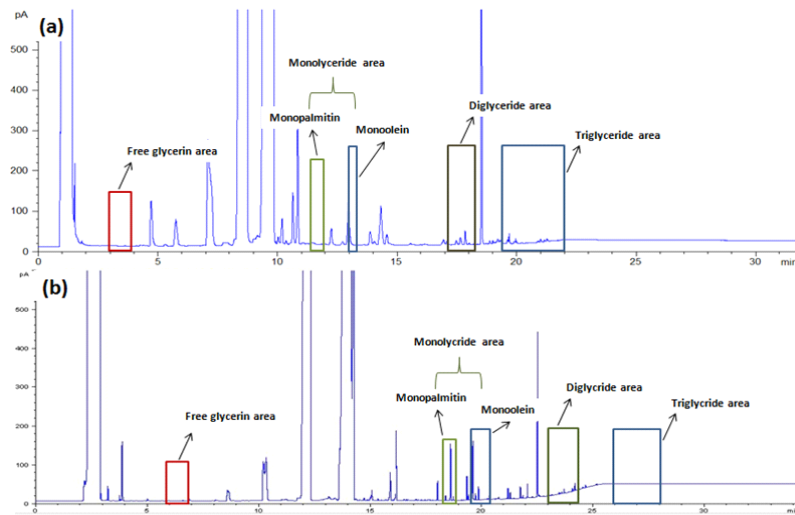


Fig. 5. Comparison of palm biodiesel's total glycerine chromatogram (a)KS M 2412, (b)revised.

바이오디젤 원료들이 탄소 수 C18개 전후의 분포를 가지는데 반해 C10~14개 분포를 가지는 것으로 알려짐에 따라 내부표준물질#1 혹은 유리글리세린과 시료 내 저분자 FAME의 피크가 겹쳐질 가능성이 높다. 또한 기존 총 글리세린 함량 분석에서 일괄 적용되었던 평균 변환인자 역시 통상적인 바이오디젤 구성성분 비를 일괄 적용하고 있어 원료 구성 성분에 따라 적절한 인자를 도출하여 적용할 필요가 있다.

### 3.1. 시험 분석 조건 개선 검토 결과

먼저, 피크 분리능과 관련하여 기존 분석방법 (KS M 2412)과 비교하여 On-column, Silylation 반응을 사용하고 있다는 점에 크게 다르지 않으나 기기 분석 조건에서 피크의 분리능 (Resolution)을 향상시키기 위하여 컬럼 길이를 15m에서 30m으로 증가시켰다. 또한 고비점의 디-, 트리글리세라이드가 용출되는 16분 이후의 오븐 승온 속도를 기존 30°C/min에서 20°C/min으로 조정하여 분석시간을 늘이도록 하였다.

검량방법에 있어서도 저분자 표준물질을 적용을 통한 PKO 혹은 코코넛유래 바이오디젤 중의 저분자 FAME와의 겹침 가능성을 줄이기 위해 기존에 사용하던 내부표준물질-#1(부탄트리올) 대신 에틸렌글리콜을 사용하였다.

검토된 기존 분석 방법과 개선안을 바탕으로 실제 저장용액과 표준용액을 제조하고 검량을 실

시한 다음 PKO 혹은 코코넛유래 바이오디젤을 비롯한 여러 시료 분석 결과와 비교하였다. 먼저, 제시된 분석 조건에 따라 검량에 필요한 저장 용액 및 표준용액을 제조하였으며, 측정 결과를 기준으로 팜유유래 바이오디젤 분석 시 유리글리세린과 결합글리세린이 검출될 수 있는 영역을 구분하였다.

그리고 실제 PKO와 코코넛유래 바이오디젤 분석을 통하여 기존 분석 방법 적용 시 나타난 사항을 중심으로 개선안 적용을 통해 어떻게 달라지는지 확인하였으며(Fig. 5.), 부탄트리올을 내부표준물질-#1으로 사용하고 있는 KS M 2412의 경우와 에틸렌글리콜을 내부표준물질-#1으로 사용하고 있는 신규 시험 조건에 동일한 표준물질을 바탕으로 추정된 실제 바이오디젤에서 유리글리세린과 결합글리세린(모노-, 디-, 트리글리세라이드)이 용출되는 영역은 아래 Table 7.과 같이 나타났다.

이때, 표준용액-#1, #2의 용출시간을 기준으로 각 글리세린의 용출시간을 지정하고 있으나 컬럼의 상태나 시험방법에서 규정하고 있지않는 다른 요인으로 인해 실제 적용에는 다소 차이가 발생할 수 있으므로 표준용액과 용출시간확인용 시료를 통해 추정하는 것이 바람직할 것으로 예상된다.

- 표준용액 : 유리글리세린, 결합글리세린(모노-,

Table 7. Relative retention time depends on compounds(revised)

Compound	Internal standard( i )	$T_R^{1)}/T_{RPI}^{2)}$
Free Glycerine	#1 (Ethylene glycol)	1.82
Mono-, Di-, Triglycerine		
Monopalmitin, (C16:0)X1	#2(Tricaprin)	0.84
Monolein((C18:1)X1), Monolinolein((C18:2)X1)		0.89
Monolinolenin((C18:3)X1), Monostearin((C18:0)X1)		0.90
Diglyceride		1.05 ~ 1.09
Triglyceride		1.17 ~ 1.24

<sup>1)</sup> $T_R$  : Retention time of the compound

<sup>2)</sup> $T_{RPI}$  : Retention time of the internal standard i (1, 2)

디-, 트리글리세라이드), 내부표준물질-#1, #2  
 - 용출시간확인 용액 : monopalmitin(C<sub>16:0</sub>),  
 monostearin(C<sub>18:0</sub>), monoolein(C<sub>18:1</sub>),  
 monolinolein(C<sub>18:2</sub>), FAME(C<sub>24:0</sub>), FAME(C<sub>24:1</sub>)

팜핵유와 코코넛오일유래 바이오디젤 분석결과  
 기존 분석 방법에서는 C<sub>10:0</sub> FAME(카프릭산 메  
 틸에스터) 피크가 유리글리세린 피크와 겹치는  
 현상 발생하였으며 C<sub>10:0</sub> FAME와 C<sub>12:0</sub> FAME  
 사이의 성분 에 따라 내부표준물질-#1과의 겹침  
 가능성도 높았으나, 개선안을 통해 컬럼 길이 증

가로 인한 각 성분의 용출간격이 증가하면서 유  
 리글리세린과 C<sub>10:0</sub> FAME의 겹침현상이 개선되  
 었으며, 내부표준물질을 에틸렌글리콜로 변경하면  
 서 용출시간이 C<sub>8:0</sub> FAME이전으로 변경되어 다  
 른 성분과 겹칠 수 있는 가능성을 최소화하였다  
 (Fig. 6.)

또한, 기존 분석 방법에서 내부표준물질-#2인  
 Tricaprin은 C<sub>10:0</sub>구조의 트리글리세라이드이며,  
 C<sub>14:0</sub> 디글리세라이드와 겹침이 발생하는 현상이  
 발견되었는데 이는 대부분의 지방산 구성성분이

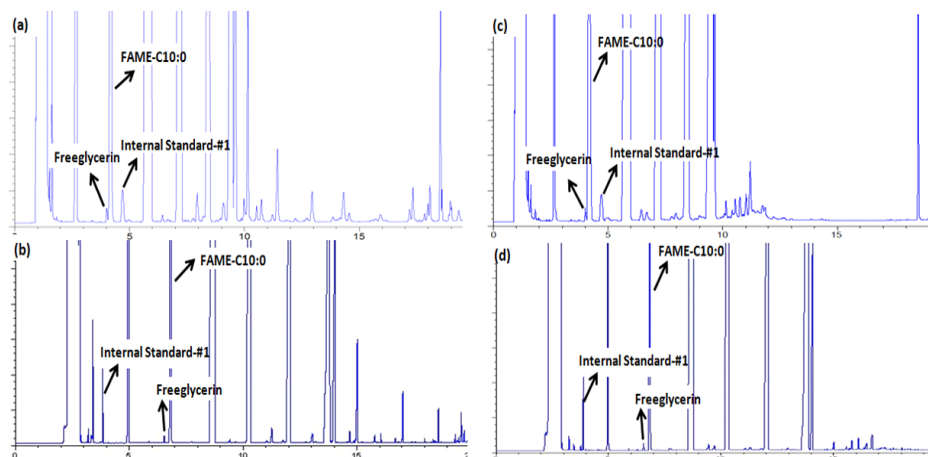


Fig. 6. Comparison of PKO & Coconut biodiesel's total glycerine chromatogram  
 (a) PKO-KS M 2412, (b) PKO-revised, © Coconut-KS M 2412,  
 (d) Coconut-revised.

C<sub>16:0</sub> ~ C<sub>18:0</sub>으로 구성된 기존 대두유, 유채유 유래 바이오디젤에는 큰 영향이 없으나 분자량이 상대적으로 낮은 C<sub>10:0</sub> ~ C<sub>14:0</sub>으로 이루어진 코코넛, 팜핵유 유래 바이오디젤의 글리세린 함량 정량에는 영향을 줄 것으로 예상되었으나 개선안에서는 앞서 언급한 바와 같이 컬럼길이 증가로 분리도가 향상되었으며, 16분 이후 오븐의 승온속도가 기존 분석 방법의 30°C/min보다 낮은 20°C/min로 변경됨에 따라 트리카프린과 C<sub>14:0</sub> 트리글리세라이드의 분리를 확인할 수 있었다.

**3.2. 분석 결과 처리(평형상수) 개선 검토 결과**

개선안에서 글리세린함량을 구하는 식은 아래 식(5)와 같으며, 검량함수에서 기존시험방법과 X-축과 Y-축 정의 차이에 의한 것으로 전체적인 계산식은 동일하다. 다만 결합글리세린을 구성하고 있는 글리세라이드의 지방산의 분자량이 높을수록 전체 분자량에서 글리세린이 차지하는 비중은 낮아져 평형상수 값도 낮아져야한다. 그렇지 않은 경우 저분자의 글리세라이드에 포함된 결합글리세린이 많더라도 실제 계산에서 낮은 평형상수가 적용되어 낮은값으로 표기될 가능성이 있기 때문에 아래 식(4)와 같이 시료의 FAME 구성성분을 근거로 모노-, 디-, 트리글리세라이드의 분

포를 추정하고 여기서 글리세린이 차지하고 있는 함량 비율을 계산하여 결합글리세린의 평형상수로 적용하는 것이 적절할 것으로 추정된다.

$$G_{li} = \frac{MM_{glycerine}}{\sum MM_i V_i} \tag{4}$$

여기서 G<sub>li</sub>는 각각 모노-(G<sub>m</sub>),디-(G<sub>d</sub>),트리글리세린(G<sub>t</sub>),의 평형상수를 나타내며 MM<sub>glycerine</sub>은 글리세린의 몰 분자량 92.09kg/kmol을 의미한다. 분모의 MM<sub>i</sub>는 모노-,디-,트리글리세라이드 성분별 평균 분자량(kg/kmol)과 V<sub>i</sub>는 시료의 FAME 분석을 통해 얻을 수 있는 구성성분 분포(%)를 의미하고 있다.

$$G_T = \underbrace{G}_{\text{Free glycerine}} + \underbrace{G_m M + G_d D + G_t T}_{\text{Mono-, Di-, Triglycerine}} \tag{5}$$

예를 들어 C<sub>16:0</sub>에서 C<sub>18:3</sub>을 대부분의 FAME로 가지는 대두유를 이용하여 평형상수를 구하면, 기존 구성성분의 모노-, 디-, 트리글리세라이드의 분자량에 해당 성분 바이오디젤의 함량(%)을 이용하여 예상 모노글리세라이드의 비율을 추정

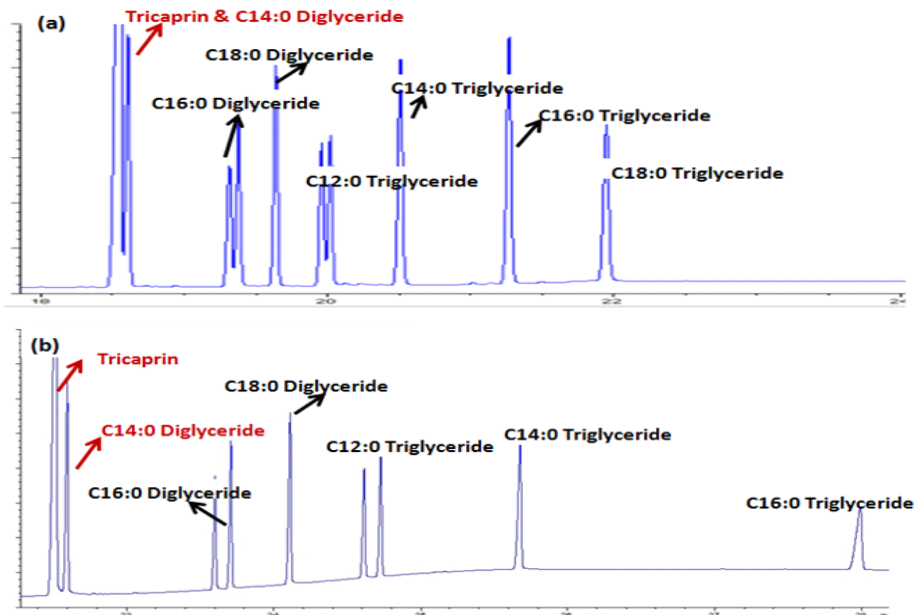


Fig. 7. Separation of tricaprins(C10:0 triglyceride) and C14:0 diglyceride (a) KS M 2412, (b) revised.

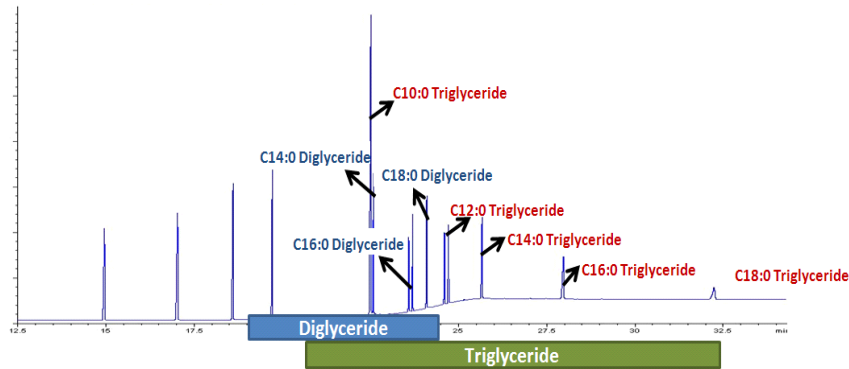


Fig. 8. Overlapped peaks between diglyceride and triglyceride

하여 검량식을 통해 평형상수를 도출하는 방안을 검토한 결과 기존 KS M 2412에서 규정하는 변환인자 값과 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 이를 바탕으로 팜유 및 PKO 유래 바이오디젤을 확보하여 FAME성분 분석을 한 후 결과값을 이용하여 평형상수를 계산한 결과 아래 표와 같이 FAME성분 분포에 따라 서로 다른 평형상수 값을 얻을 수 있었다.

- 대두유 :  $G_{lm} - 0.2591$ ,  $G_{ld} - 0.1488$ ,  
 $G_{lt} - 0.1044$
- 팜유 :  $G_{lm} - 0.2701$ ,  $G_{ld} - 0.1561$ ,  
 $G_{lt} - 0.1098$
- 코코넛유 :  $G_{lm} - 0.3174$ ,  $G_{ld} - 0.1886$ ,  
 $G_{lt} - 0.1342$
- 팜핵유 :  $G_{lm} - 0.2938$ ,  $G_{ld} - 0.1722$ ,  
 $G_{lt} - 0.1218$

### 3. 결과 및 고찰

기존 대두유 혹은 유채유 원료에 비해 팜핵유나 코코넛오일은 저분자 지방산분자로 형성되어 있다. 바이오디젤 생산을 위해 원료물질에 에스테르화 반응을 적용하는 과정에서 발생하는 글리세린은 대부분 결합 후 생성물인 유리 글리세린으로 추정되지만 미반응으로 인한 원료의 모노-, 디-, 트리글리세라이드도 소량 존재하며 이때의 글리세라이드의 분자량은 결합된 지방산의 크기에 따라 좌우될 것으로 예상된다.

이 과정에서 저분자의 디-, 트리글리세라이드가 기존 모노-, 디글리세라이드 영역에 존재할

가능성이 높다. 실제 기존 시험방법에서 내부표준 물질-#2로 사용되고 있는 Tricaprin은 C<sub>10:0</sub>의 저분자 트리글리세라이드인데 C<sub>14:0</sub> 디글리세라이드와 피크 겹침이 발생하였으며, 개선안을 통해 분리가 가능하였으나 디글리세라이드 영역에 트리글리세라이드가 존재할 수 있다는 가능성을 제시하였다.

기존 분석 방법이나 개선안에서 제시하는 디글리세라이드와 트리글리세라이드 영역은 C<sub>16:0</sub>부터 C<sub>18:0</sub> 사이의 글리세라이드만 고려하고 있어 이로 인한 계산 오차가 발생할 수 있는 가능성이 있다.

국내 바이오디젤 100 품질기준의 총 글리세린은 바이오디젤 생산과정에서 반응부산물로 생성되는 유리글리세린과 미반응원료인 모노-, 디-트리글리세라이드중의 글리세린 부분을 칭하는 결합글리세린의 합으로 구성된다. 기존 바이오디젤의 원료는 탄소 수 기준 C<sub>16</sub> ~ C<sub>18</sub>의 지방산 형태인 대두유나 팜유였으나 원료 다변화를 통한 경제성확보를 위해 팜핵유나 코코넛을 적용하기 위한 업계의 요구가 지속되고 있다. 그러나 기존 분석법은 분석 조건의 한계로 팜핵유 및 코코넛 오일 적용이 불가능 하였으므로, 본 과제를 통해 분석 가능성을 연구하였다. 검토 결과 기존 방법에서 제한조건으로 언급되었던 유리글리세린과 C<sub>10:0</sub> FAME와의 겹침 현상을 포함한 분리능 저하가 개선된 것으로 나타났으며, 일괄적으로 적용되고 있는 결합글리세린의 평형상수( $G_{lm}$ ,  $G_{ld}$ ,  $G_{lt}$ )를 별도의 계산과정을 통하여 분석 시료의 조성분포에 따라 다르게 명기한 것은 분석 결과의 정확성을 높일 수 있을 것으로 추정된다. 그러나 팜핵유 및 코코넛유에 포함되어있는 글리세라이드 중 저분자 트리글리세라이드와 고분자 디글리

세라이드 구분이 다소 불분명한 점은 추가 검토를 통해 규명해야 할 것으로 보인다.

### References

1. C. S. Jung, Y. J. Lee, and J. I. Dong, Life Time Estimation of Biodiesel and Biodiesel Blend Fuel from the Oxidation Stability Analysis, *J. of The Korean Society for New and Renewable Energy*, 3, 579(2007).
2. D. M. Lee, K. I. Min, E. S. Yim, J. H. Ha, C. G. Lee, B. H. Lee. Study of FAME components and total contents on Micro-algal Biodiesel derived from *Dunaliella tertiolecta*, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 31, 320 (2014).
3. IEA. 2009, "World Energy Outlook", International Energy Agency. OECD/Paris.
4. Hart's Global Biofuel Center, 2010, "Global Biofuels Outlook 2010-2020", Houston, USA.
5. Y. J. Hyun and H. S. Kim, Conversion of Vegetable Oil into Biodiesel Fuel by Continuous Process, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 19, 327 (2002).
6. R. O. Dunn, Antioxidants for Improving Storage Stability of Biodiesel, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2, 304(2008).
7. S. P. Singh and D. Singh, Biodiesel Production through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and their Esters as the Substitute of Diesel, *a Review, Renew. Sustain. Energy Rev.*, 14, 200 (2010).
8. J. K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim and C.S. Jung, A Study on the Fuel Characteristics of Hydrotreated Biodiesel (HBD) for Alternative Diesel Fuel, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 28, 508 (2011).
9. P. V. Bhale, N. V. Deshpande and S. B. Thombre, Improving the Low Temperature Properties of Biodiesel Fuel, *Renew. Energy*, 34, 794 (2009).
10. J. K. Kim, E. S. Yim, C. H. Jeon, C. S. Jung and B. H. Han, Cold Performance of Various Biodiesel Fuel Blends at Low Temperature, *Int. J. Automotive Technology*, 13, 293 (2012).
11. A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, and S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16: 2070- 2093(2012).
12. A. Kirrolia, N. R. Bishnoi, and R. Singh, Microalgae as a boon for sustainable energy production and its future research & development aspects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20: 642-656(2013).
13. J. K. Kim, J. Y. Park, Fuel properties of various biodiesel derived vegetable oil. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 30: 45-48 (2013).
14. R. O. Dunn, Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Prog. Energ. Combust. Sci.* 35: 481-489(2009).
15. M. Oguma, N. Chollacoop, EAS-ERIA, Biodiesel fuel trade handbook 2010, 27-62(2010).
16. C. Y. Lin and C. C. Chiu, Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel, *Energy Fuels*, 23, 3285 (2009).
17. A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki and S. Mekhilef, A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and its Characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 2070 (2012).
18. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato and S. Tonon, Biodiesel as Alternative Fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations, *Energy Convers. Manage.*, 29, 2195 (2004).
19. Y. J. Hyun, Conversion of Mixed Fat into Biodiesel in Plug Flow Reactor Using Alkali and Mixed Catalysts, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 27, 123 (2010).

20. J. P. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim and J. S. Lee, Blending Effects of Biodiesels on Oxidation Stability and Low Temperature Flow Properties, *Bioresource Technology*, 99, 1196 (2008).
21. C. Y. Lin and C. C. Chiu, Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel, *Energy Fuels*, 23, 3285 (2009).
22. I. M. Atadashi, M. K. Aroua and A. A. Abdul, High Quality Biodiesel and its Diesel Engine Application, *a Review, Renew. Sustain. Energy Rev.*, 14, 1999(2010).
23. Mootabadi H, Salamatinia B, Bhatia S, Abdullah AZ. Ultrasonicassisted biodiesel production from palm oil: a response surface methodology approach. *Fuel Process Technol.* 91, 441-448 (2010).
24. Barakos N, Pasiadis S, Papayannakos N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresour Technol.* 99, 5037-5042 (2008).