Journal of Oil & Applied Science
Vol. 35, No. 4. December, 2018. 1048~1056
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2018.35.4.1048

효소 촉매를 이용한 고산가 폐유지 유래 바이오디젤 합성

[1,3]전철환* · [2]임광묵 · [1]김재곤 · [1,3]황인하 · [3]나병기†

[1]한국석유관리원 석유기술연구소, [2]비츠로넥스텍, [3]충북대학교 화학공학과
(2018년 11월 20일 접수: 2018년 12월 12일 수정: 2018년 12월 17일 채택)

Enzymatic Biodiesel Synthesis of Waste Oil Contained High Free Fatty Acid

[1,3]Cheol-Hwan Jeon* · [2]Kwang-Mook Lim · [1]Jae-Kon Kim · [1,3]In-Ha Hwang · [3]Byung-Ki Na†

[1]*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority*
[2]*Vitzronextech*
[3]*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University*
(Received November 20, 2018; Revised December 12, 2018; Accepted December 17, 2018)

요 약 : 비식용 원료인 Palm Acid Oil, 동물성 폐유지 등은 상대적으로 자유 지방산 함량이 높기 때문에 일반적인 염기 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응에 적합하지 않다. 효소 촉매를 이용하면 염기 촉매에서 해결할 수 없는 몇 가지 문제를 해결할 수 있으며, 에너지 소비가 작고, 바이오디젤 부산물인 글리세롤 회수가 쉬우며, 자유 지방산 함량이 높은 트리글리세라이드에 대한 전이에스테르화 반응이 가능하다. 본 연구에서는 고정화 효소 촉매를 이용하여 1 ton/day 용량의 반응기에서 비식용 폐유지를 바이오디젤로 합성하였으며, 반응 공정의 변수를 최적화하였다.

주제어 : 바이오디젤, 지방산 메틸 에스테르, 효소 촉매, 전이에스테르화 반응, 에스테르화 반응, 연료 품질

Abstract : Non-edible oil sources (i.e., Palm Acid Oil, waste animal fat) usually contain relatively high amount of free fatty acids (FFA) that make them inadequate for direct base catalyzed transesterification reaction. Enzymatic biodiesel synthesis can solve several problems posed by the alkaline-catalyzed transesterification, and has certain advantages over the chemical catalysis of transesterification, as it is less energy intensive, allows easy recovery of glycerol and the transesterification of glycerides with high free fatty acid contents. In this study, we synthesized biodiesel through enzymatic catalyzed process using high free fatty acid containing waste oil in biodiesel reactor (1 ton/day) and optimized the biodiesel production processes.

Keywords : Biodiesel, FAME (Fatty Acid Methyl Ester), Enzymatic catalyst, Transesterification, Esterification, Fuel quality

†Corresponding author
(E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr)

1. 서 론

바이오디젤이란 동물성·식물성 유지와 알코올을 반응시켜 제조된 지방산 알킬 에스테르(Fatty Acid Alkyl Ester)를 의미한다. 알코올 중 가격이 가장 저렴한 메탄올이 바이오디젤 합성에 가장 많이 사용되며, 메탄올을 이용하여 합성된 지방산 메틸 에스테르(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)가 대표적인 바이오디젤이다. 바이오디젤은 세탄가가 높아 디젤엔진에 적용할 수 있으며 자동차용 경유와 연료적인 특성이 비슷하여 우리나라에서는 자동차용 경유에 일정 비율을 혼합하여 사용하고 있다. 우리나라는 「석유 및 석유대체연료 사업법」에 따라 바이오디젤 품질기준이 설정되어 있으며 이 법에 따라 제조·유통되고 있다[1]. 또한 「신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법」에 따라 자동차용 경유에 바이오디젤을 의무적으로 혼합해야 하며, 혼합 비율은 2018년부터 3.0%까지 상향되었다[2].

바이오디젤 합성에 대한 상용공정은 대부분 식물성 유지와 동물성 지방을 산 또는 염기 촉매 존재 하에 메탄올과 반응시키는 전이에스테르화법으로 생산된다. 이때 바이오디젤 합성에 사용되는 촉매는 원료의 산가(acid value) 등과 같은 특성에 따라 염기 촉매, 산 촉매 및 효소 촉매 등이 사용되며 다양한 방법으로 합성된다[3-9].

전이에스테르화법에 의한 바이오디젤 합성에는 산 촉매보다는 염기 촉매가 더 많이 사용되는데 그 이유는 산 촉매보다 반응시간이 빠르며, 생산성이 높기 때문이다. 하지만 염기 촉매를 이용할 경우 원료의 산가(acid value)가 높을 때 즉, 유리 지방산 함량이 높은 경우 비누화 반응이 일어나 바이오디젤 수율이 감소하고 이로 인해 반응 생성물인 글리세롤을 분리하거나 정제하기 어렵게 된다[10].

우리나라의 경우 바이오디젤 생산단가의 약 70% 이상이 원료 가격이 차지하고 있기 때문에[11], 보다 값이 싼 원료를 이용하는 것이 생산단가를 낮추는 방법이다. 따라서 대표적인 바이오디젤 원료인 팜유, 폐식용유 외에 Palm Acid Oil (PAO), 음폐유(음식물류 폐기물에서 유래한 기름) 등 단가가 낮은 원료가 이용될 수 있으나 이러한 원료들은 대부분 산가(acid value)가 높아 염기 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응으로 바이오디젤을 제조하기가 어렵다. 산가(acid value)가 높은 바이오디젤 원료들은 전력 생산을 위한 발전용 바이오중유의 원료로 사용될 수 있으며[12, 13], 국내 바이오디젤 생산사 중 1 개사만이 무촉매 공정으로 바이오디젤을 생산하고 있으나, 고온(250℃ ~ 300℃), 고압(5 bar ~ 35 bar)의 반응 조건 하에서 생산되므로 일반적인 산·염기 촉매 공정에 비해 에너지가 많이 소모된다[14].

Glycerol ester hydrolases (EC 3.1.1.3)라고 명명되는 lipase는 지방을 분해할 수 있는 효소이며 지질 또는 자유지방산을 전이에스테르화 반응 또는 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤로 전환할 수 있다[15, 16]. 따라서 이러한 효소를 촉매로 이용하면 원료의 산가(acid value)와 무관하게 단일 공정으로 바이오디젤을 합성할 수 있다. 또한 효소 촉매를 이용할 경우 바이오디젤 합성 반응 온도가 상온, 상압에서 가능하기 때문에 에너지 비용과 장치 비용이 저렴하고, 생산된 바이오디젤의 세척 공정이 화학 촉매 공정보다 쉽다. 하지만 효소 촉매의 가격이 화학 촉매보다 비싸며, 반응에 사용된 효소 촉매를 재활용하기 위해 적당한 담체에 고정화(immobilization)하는 기술 등은 해결해야 할 문제점으로 남아 있다.

본 연구에서는 대표적인 바이오디젤 원료인 폐식용유, 팜유보다 산가(acid value)가 높아 상대적으로 가격이 낮은 PAO와 음식점에서 버려지는 동물성 유지(탕기름) 등 저급 원료를 이용하여 효소 촉매 반응을 통해 1 ton/day 용량의 바이오디젤 반응기에서 반응공정을 최적화하였으며, 합성된 바이오디젤의 품질 특성을 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 원료 및 시약

바이오디젤 합성에 사용된 원료 유지인 PAO는 인도네시아로부터 수입하였으며 초기 산가는 약 80 mg KOH/g이었고, 국내 식당 폐동물성 유지인 탕기름은 삼오유지로부터 구입하였으며 초기 산가는 약 55 mg KOH/g이었다.

메탄올은 순도가 99% 이상인 것으로 Chembio 사 제품을 이용하였다.

전이에스테르화 반응의 촉매로 사용된 효소는 *Candida antarctica* 근원 균주를 담체에 고정화한 CalB-10X(고정화 효소 촉매)를 사용하였으며 Amicogen사로부터 구매하였다.

가스크로마토그래피 분석에 사용된 탄소수별, 이중결합수별 FAME 개별 표준시약(C6:0 ~

C24:1 FAME)과 FAME 함량 분석에 사용된 내부표준물질인 methyl nonadecanoate(C19:0 FAME)는 Sigma-Aldrich사로부터 구입하였다.

2.2. 실험 장치

본 연구에서는 바이오디젤 합성을 위해 Fig. 1과 같이 1 ton/day 용량의 반응기와 200 L 용량의 감압증류기를 제작하였다. 반응기에는 많은 양의 효소 촉매를 반응기 내부로 손쉽게 공급할 수 있는 촉매 공급장치를 설치하였다. 반응기 내부에는 효소 촉매를 반복적으로 사용할 때 발생할 수 있는 물리적인 손실을 최소화하기 위하여 필터를 설치했으며, 수명이 다한 효소 촉매를 신속하게 반응기 외부로 배출하기 위한 촉매 회수장치를 설치하였다. 또한 원료로 사용되는 PAO와 탕기름의 유동점이 높기 때문에 반응기와 연결되는 주요 부위에 대해 가열 및 보온을 유지할 수 있도록 처리하였으며, 반응기 내부에는 최적의 반응이 이루어질 수 있도록 교반장치와 추가적으로 고압공기 주입장치를 설치하였다.

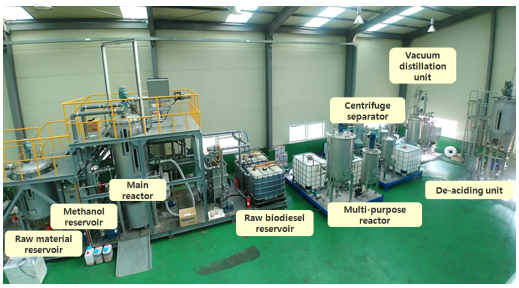

Fig. 1. Biodiesel Reactor (1 ton/day)

2.3. 바이오디젤 합성

원료로 사용된 PAO와 탕기름은 상온에서 유동이 어렵기 때문에 원료보관용 탱크에서 40℃로 가열하였다. 이때 원료보관용 탱크 하부에 침전된 수분 및 불순물들은 드레인 밸브를 통해 외부로 배출하였다. 바이오디젤 합성을 위해 원료보관용 탱크로부터 반응기로 원료를 400 L 공급하고 온도를 40℃로 유지하였다. 원료를 바이오디젤로 전환하기 위한 효소 촉매와 메탄올을 반응기에 공급하였다. 효소 촉매는 20 kg을 투입하였으며, 메탄올은 반응 초기에 한꺼번에 투입하지 않고 매 시간마다 일정량으로 나누어 공급하였다. 반응기에 메탄올을 한꺼번에 투입하지 않고 나누어서 투입한 이유는 메탄올 과량 투입 시 효소 촉매에 영향을 미쳐 효소의 활성이 저하될 뿐만 아니라 효소 촉매의 수명 단축 및 반응 수율이 하락될 수 있기 때문이다. 바이오디젤 전환 반응은 40℃에서 수행하였다. 바이오디젤 전환율을 향상시키기 위하여 교반기 및 고압공기를 주입하였다.

2.4. 바이오디젤 후처리 공정

바이오디젤 품질기준인 FAME 함량 96.5 무게% 이상인 바이오디젤을 얻기 위해서는 증류 및 탈산 등의 후처리 공정이 필수적이다. 감압증류를 통해서 바이오디젤에 남아 있는 잔여 메탄올과 수분, 미반응 원료 및 이물질, 탄소분 등으로 이루어진 피치(pitch)를 제거하여 순도를 대폭 끌어올릴 수 있기 때문이다. 따라서 Fig. 2에 나타낸 200 L 용량의 감압증류장치를 이용하여 1차 생산된 바이오디젤을 증류처리 하였다.

Fig. 2. Vacuum distillation apparatus (left) and deaciding apparatus (right).

원료마다 5℃ 이내로 조금의 차이는 있으나 일반적으로 약 160℃ 전후에서 최대 250℃ 이하의 증발온도에서 바이오디젤을 증류하고 분리하였다. 그러나 국내 바이오디젤 품질기준 항목을 모두 만족하기 위해서는 탈산 및 수세, 건조 처리와 같은 정제공정이 추가적으로 필요하다. 탈산 처리를 위해 Fig. 2에 나타낸 400 L 용량의 탈산 처리장치를 이용하였다. 증류 후 바이오디젤의 자유지방산을 제거하기 위해 바이오디젤 시료의 산가를 측정한 후 그 값에 상응하는 NaOH를 적정농도의 수용액으로 제조한 후 미세한 분사노즐이 부착된 탈산 처리장치에 공급하였다. 장치 상부에 부착된 노즐에서 분사된 수용액은 장치에 투입된 바이오디젤의 상층부에서부터 서서히 혼합되며

가라앉게 된다. 이때 공급된 알칼리 수용액과 바이오디젤에 잔재해 있던 자유지방산이 반응하여 비누화 반응(saponification)이 일어나게 된다. 이렇게 생성된 비누(soap)는 높은 비중으로 인해 장치의 하층부로 침전되고 장치의 드레인 밸브 및 배출 펌프를 통해 외부로 배출하였다. 그 후 탈산을 위해 공급된 NaOH 잔류물과 수분을 제거하기 위해 수세 처리 및 건조 과정을 거쳤다.

2.5. 분석방법

반응 중 원료의 바이오디젤 전환율은 매 시간마다 반응기 상부에서 시료를 채취하여 FAME 함량을 분석함으로써 측정하였다. 또한 반응물의 산가와 메탄올 함량을 분석하였다. 후처리 공정까지 완료한 바이오디젤은 Table 1과 같이 「석유대체연료의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」에 명기된 품질시험 항목을 분석하였다. 바이오디젤의 품질분석은 Table 1에 나타낸 시험방법에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시간 경과에 따른 바이오디젤 전환율

고산가 원료에 대한 반응 조건 최적화를 위해 PAO 400 L, 고정화 촉매 20 kg 및 반응 개시 전과 반응 후 시간당 메탄올을 9.3 L씩 나누어 투입(총 56 L)하여 6 시간 동안 바이오디젤을 합성하였으며 시간 경과에 따른 바이오디젤로의 전환율(FAME 함량)을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응 시작부터 초기 2 시간까지는 전환율이 빠르게 증가하다가 반응 시간이 증가할수록 전환율 증가 속도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 6 시간 후에는 약 65%까지 전환되었다. 또한 산가는 반응 초기 81.4에서 6 시간 후에는 6.2까지 낮아져 원료 중 지방산 또한 FAME로 변환되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 효소 촉매가 트리글리세라이드를 분해하여 디글리세라이드, 모노글리세라이드로 변환시키고 최종적으로 FAME를 생성시키는 전이에스테르화 반응뿐만 아니라 지방산을 FAME로 변환시키는 에스테르화 반응이 동시에 일어났다고 볼 수 있

Table 1. Biodiesel analysis methods

Items		Test Method
FAME content (wt.%)		EN 14103
Flash point (℃)		KS M ISO 2719
Kinematic viscosity (40℃, mm^2/s)		KS M ISO 3104
Carbon residual (wt.%)		KS M ISO 10370
Sulfur content (mg/kg)		KS M 2027
Ash content (wt.%)		KS M ISO 6245
Copper strip corrosion (50℃, 3 h)		KS M ISO 2160
Cold Filter Plugging Point (℃)		KS M 2411
Density (15℃, kg/m^3)		KS M 2002
Water content (wt.%)		KS M ISO 12937
Total contamination content (mg/kg)		EN 12662
Acid value (mg KOH/g)		KS M ISO 6618
Total glycerol content (wt.%)		KS M 2412
Mono-glyceride cotent (wt.%)		KS M 2412
Di-glyceride cotent (wt.%)		KS M 2412
Tri-glyceride cotent (wt.%)		KS M 2412
Free glycerol (wt.%)		KS M 2412
Oxidation stability (110℃, h)		EN 14112
Methanol content (wt.%)		EN 14110
Alkaline metal content(mg/kg)	(Na + K)	EN 14108, 14109
	(Ca + Mg)	EN 14538
Phosphorous content (mg/kg)		EN 14107

다. 메탄올 함량은 반응 초기에 FAME로의 변환이 많이 이루어져 매 시간마다 측정한 시료에는 메탄올 함량이 낮았지만 반응 후반으로 갈수록 FAME로 전환될 수 있는 원료의 양이 작아져 점차 증가하는 결과를 나타내었다.

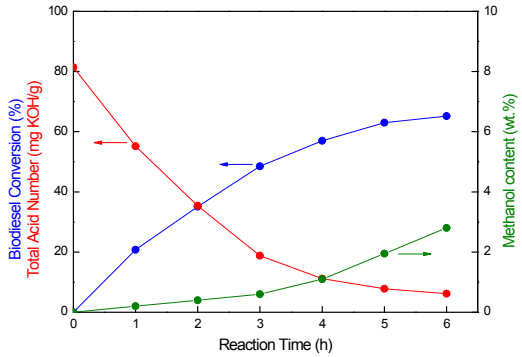

Fig. 3. Biodiesel conversion before screen mesh installation.

3.2. 바이오디젤 합성 공정 개선

원료에 대한 바이오디젤로의 전환율을 상향시키기 위하여 합성 공정을 개선하고자 하였다. 바이오디젤 반응기 하부에는 합성된 바이오디젤을 저장고로 배출하기 위한 배출구 이외에도, 반응 중 침전될 수 있는 미세한 이물질과 수분 및 잔여 글리세롤 등을 배출할 수 있도록 드레인 밸브를 설치하였으나, 이 드레인 밸브를 통해 반응에 필요한 효소 촉매까지 배출되었다. 따라서 Fig. 4와 같이 반응기 내부에 효소 촉매보다 작은 크기(mesh)의 스크린 망을 설치하였다. 그 결과 스크린 망을 통해 효소 촉매의 손실은 줄어들었으나, 스크린 망을 경계로 반응기 상층부와 하층부의 순환이 원활하지 않아 바이오디젤 전환율이 감소할 수 있을 것으로 판단되어 반응기 내에서 상·하층 반응물의 원활한 교반을 위해 에어 노즐(air nozzle)을 설치하여 고압의 공기를 주입(120 L/min)을 통해 반응 효율을 개선하고자 하였다. 반응기 하부에 부착된 노즐을 통해 주입된 고압의 압축공기를 스크린 필터를 통과시켜 반응기 하층부에 머무르고 있던 미반응 원료가 상층부의 효소 촉매, 메탄올과의 접촉이 원활해지도록 하였다. 그 결과, Fig. 5와 같이 바이오디젤로의 전환율은 약 70 %까지 상승하였으며, 반응 중 잔여 메탄올의 농도가 낮아짐을 확인하였다.

Fig. 4. Screen mesh installed in biodiesel reactor.

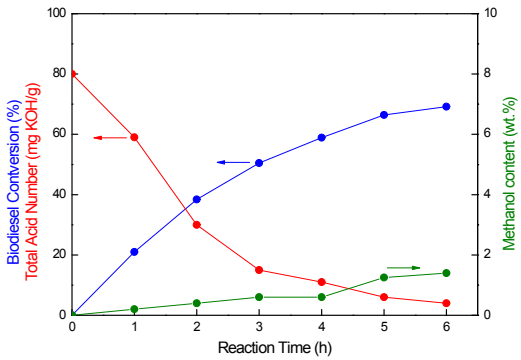

Fig. 5. Biodiesel conversion after screen mesh installation with air bubbling.

3.3. 고압 공기 주입 조건에 따른 전환율

고압의 압축공기를 반응기 내부에 주입하여 바이오디젤 전환율을 높일 수 있었으므로, 반응 시 주입되는 공기 유량에 따른 바이오디젤 전환율 변화를 관찰하였다. 주입된 공기 유량은 50 L/min ~ 250 L/min으로 하였으며, 그 외의 조건은 동일하게 유지하였다. Fig. 6에 공기 주입 유량에 따른 바이오디젤 전환율을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 공기 유량이 100 L/min일 때 6 시간 반응 후 전환율이 71%로 가장 높았으며, 공기 유량이 100 L/min을 초과하는 경우에는 전환율이 감소했는데 이는 주입되는 공기 유량이 너무 많아 반응기 내에 있는 메탄올이 증발하여 전환율이 떨어지는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용된 반응기에 대한 최적의 공기 유량은 100 L/min인 것으로 확인되었다.

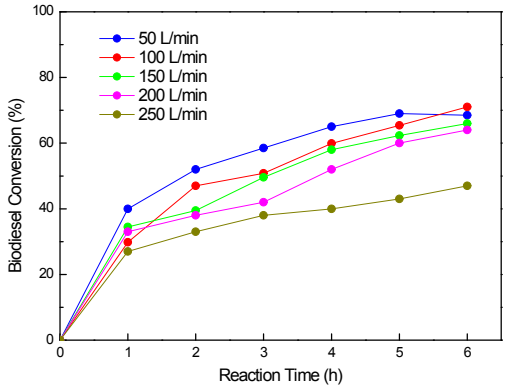

Fig. 6. Biodiesel conversion according to air flow ratio.

3.4. 교반기 회전속도에 따른 전환율

반응기에 설치된 교반기는 바이오디젤 전환 반응에서 가장 중요한 부분 중의 하나이다. 교반 속도가 느리면 반응물 내 고정화 효소 촉매들의 침전으로 인해 반응 효율이 떨어지게 된다. 반면 교반 속도가 빠르면 반응효율은 증가하나, 고정화 효소 촉매와 교반기 날개 간의 물리적인 충격으로 인해 고정화 효소 촉매가 깨져버릴 수 있어 반응 효율이 감소할 가능성이 있다. 따라서 반응 효율을 높이기 위해서는 최적의 교반속도를 설정해야 한다. 따라서 본 연구에서는 압축공기는 100 L/min으로 주입하는 조건에서 60 ~ 180 rpm의 교반속도에 따른 바이오디젤 전환율을 조사하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 교반 속도가 증가할수록 바이오디젤 전환율이 증가함을 알 수 있었다.

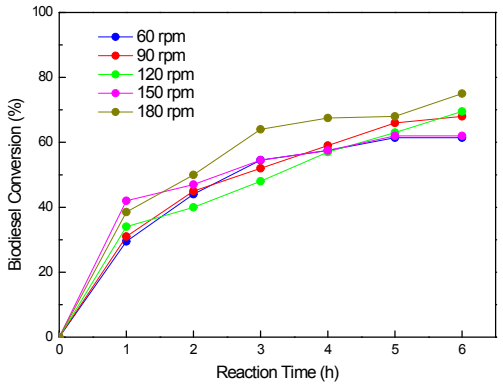

Fig. 7. Biodiesel conversion according to impeller speed.

3.5. 시간당 투입하는 메탄올 양에 따른 전환율

고정화 효소 촉매를 이용한 바이오디젤 합성 반응 종결 시간은 공급되는 메탄올이 소모되는 속도에 의해 결정된다. 메탄올이 소모되는 양은 반응기 및 장치의 물리적인 반응 효율의 상승과 고정화 효소 촉매가 에스테르화 반응을 일으키는 화학적 효율의 상승에 따른다. 바이오디젤 합성 반응 동안 반응물/생성물에 남아 있는 잔여 메탄올의 양은 반응물 대비 최대 5 부피% 이하로 유지해야 한다. 그 이유는 촉매로 사용되는 lipase 효소가 독성을 띠는 메탄올에 대한 내성이 낮기 때문에 일정량 이상의 메탄올에 농축되면 효소의 활성이 떨어지기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 첨가하는 메탄올의 양을 원료량 대비 시간당 1.75 부피% ~ 3.5 부피%로 늘려가면서 바이오디젤 전환율을 조사하였다. 그 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 시간당 첨가하는 메탄올의 양을 반응물 대비 시간당 2.33% ~ 2.8 부피%로 할 때 바이오디젤 전환율이 약 75%로 가장 높게 나타났다.

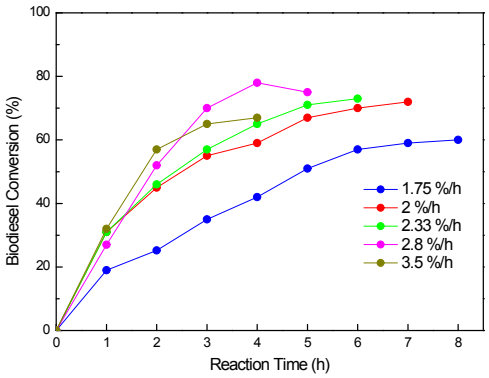

Fig. 8. Biodiesel conversion according to methanol addition rate.

3.6. 탕기름 바이오디젤 합성

PAO를 원료로 하여 1 ton/day 용량의 바이오디젤 반응기에 대해 도출된 최적의 반응 조건을 적용하여 우리나라 식당에서 배출되는 설렁탕 기름, 삼겹살 기름 등 저급의 동물성 폐유지인 탕기름을 원료로 하여 바이오디젤을 합성하였다. 합성된 바이오디젤은 감압증류, 탈산, 수세 및 건조 공정을 거쳤으며, 산화방지제인 *tert*-butylhydroquinone을 700 mg/kg 첨가하였다. 바이오디젤의 성분 분석을 위해 Agilent

7890 Series gas chromatograph를 이용하여 분석하였으며(Fig. 9), 개별 FAME 조성을 Table 2에 나타내었다. Fig. 9와 Table 2에서 보는 바와 같이 탕기름 유래 바이오디젤은 총 40개의 개별 성분으로 구성되었으며(내부표준물질 제외), oleic acid methyl ester (C18:1 FAME)가 40.9 무게%로 가장 많이 존재하였고, palmitic acid methyl ester (C16:0 FAME)가 23.7 무게%, stearic acid methyl ester (C18:0 FAME)가 13.1 무게%를 차지하여 이들 3 가지 FAME가 전체 FAME의 약 77.7 무게%를 차지하였다. 특히 탕기름 유래 바이오디젤에는 methyl heptadecanoate (C17:0 FAME), methyl cis-10-heptadecenoate (C17:1 FAME) 등 식물성 유지에서 유래된 바이오디젤에서는 나타나지 않는 홀수개의 탄소를 갖는 FAME가 발견되었다.

또한 국내 「석유 및 석유대체연료 사업법」에 따른 품질 항목 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 후처리 공정까지 거친 바이오디젤은 국내 바이오디젤 품질기준을 모두 만족하였다.

Table 2. Distribution of FAME composition

Peak number	Retention time (min)	Type of FAME	Peak area (pA·s)
1	5.542	C6:0 FAME	2.11519
2	6.885	C7:0 FAME	1.95402
3	8.260	C8:0 FAME	1.42818
4	10.850	C10:0 FAME	1.40573
5	13.184	C12:0 FAME	2.44981
6	15.304	C14:0 FAME	47.59322
7	15.656	C14:1 FAME	7.09161
8	15.831	unknown	1.80299
9	15.977	unknown	2.29913
10	16.297	C15:0 FAME	6.11366
11	16.832	C15:1 FAME	2.08886
12	16.930	unknown	7.48390
13	17.357	C16:0 FAME	564.78040
14	17.529	unknown	7.06665
15	17.598	unknown	65.28277
16	17.721	C16:1 FAME	4.32466
17	17.883	unknown	4.89817
18	18.053	unknown	7.49361
19	18.405	C17:0 FAME	16.84853
20	18.649	C17:1 FAME	12.01028
21	18.996	unknown	1.70877
22	19.592	C18:0 FAME	312.72314
23	19.825	C18:1 FAME	974.99670
24	19.878	unknown	64.06058
25	19.944	unknown	7.09724
26	20.019	unknown	6.25965
27	20.189	unknown	8.11608
28	20.322	C18:2 FAME	180.00316
29	20.444	unknown	2.47387
30	20.502	unknown	3.51066
31	20.854	I.S.*	2463.14355
32	20.986	unknown	2.70910
33	21.079	C18:3 FAME	13.12217
34	21.217	unknown	1.96952
35	21.973	unknown	4.63519
36	22.103	C20:0 FAME	3.37413
37	22.224	C20:1 FAME	14.65857
38	22.809	C20:2 FAME	5.87920
39	23.148	unknown	1.39330
40	23.235	C20:3 FAME	4.94496
41	23.429	C21:0 FAME	2.52959

* I.S.: Internal Standard (C19:0 FAME)

4. 결 론

산가가 높은 비식용계 PAO와 탕기름을 원료로 고정화 효소 촉매를 이용하여 1 ton/day 용량의 반응기에서 바이오디젤 합성 공정을 최적화 하였다. 장치 설계, 압축공기 주입 조건, 메탄올 투입 조건, 교반속도 및 반응 시간 등 바이오디젤 합성에 영향을 미칠 수 있는 반응조건을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

Candida antarctica 기원의 고정화 효소 촉매를 이용한 전이에스테르화 공정의 반응 온도를 40℃에서 수행한 결과, 압축공기 유량은 100 L/min, 교반기 회전속도는 180 rpm, 시간당 메

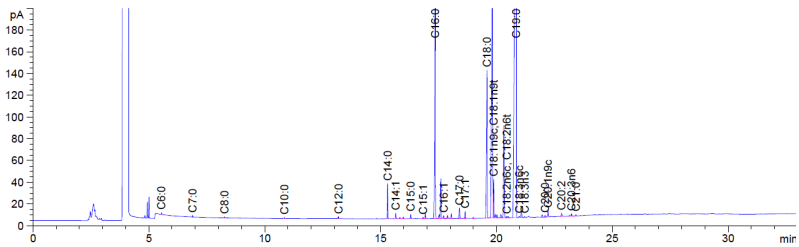

Fig. 9. Composition distribution of fatty acid methyl ester in biodiesel.

Table 3. Biodiesel quality analysis results

Items		Specification	Results
Fatty Acid Methyl Ester content (wt.%)		min. 96.5	97.3
Flash point (℃)		min. 120	161.5
Kinematic viscosity (40℃, mm^2/s)		1.9 ~ 5.0	4.534
Carbon residual (wt.%)		max. 0.1	0.01
Sulfur content (mg/kg)		max. 10	7
Ash content (wt.%)		max. 0.01	0.002
Copper strip corrosion (50℃, 3 h)		max. 1	1
Cold Filter Plugging Point (℃)		max. 0	9
Density (15℃, kg/m^3)		860 ~ 900	875.9
Water content (wt.%)		max. 0.05	0.041
Total contamination content (mg/kg)		max. 24	19
Acid value (mg KOH/g)		max. 0.50	0.13
Total glycerol content (wt.%)		max. 0.24	0.017
Mono-glyceride content (wt.%)		max. 0.80	0.016
Di-glyceride content (wt.%)		max. 0.20	0.001 ↓
Tri-glyceride content (wt.%)		max. 0.20	0.001 ↓
Free glycerol content (wt.%)		max. 0.02	0.013
Oxidation stability (110℃, h)		min. 6	13.9
Methanol content (wt.%)		max. 0.2	0.01 ↓
Alkaline metal content(mg/kg)	(Na + K)	max. 5	0.2
	(Ca + Mg)	max. 5	0.1 ↓
Phosphorous content (mg/kg)		max. 10	0.1 ↓

탄올 투입량은 원료량 대비 2.33 부피% ~ 2.8 부피%일 때 전환율이 약 75 무게%인 바이오디젤이 합성되었으며, 이후 감압증류, 탈산, 수세 및 건조 공정을 거쳐 국내 바이오디젤 품질기준을 모두 만족하는 바이오디젤을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 정부(산업통상자원부)의 '에너지 저소비형 바이오디젤 생산을 위한 생촉매 이용 공정 기술 개발(과제번호: 20153010092130)' 연구의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. "Petroleum and Petroleum Substitute Fuel Business Act", Enforced Date 28, March, 2017, No. 14476.
2. "Act on the Promotion of the Development, Use and Diffusion of New and Renewable Energy", Enforced Date 23, September, 2016, No. 14079.
3. J. K. Kim, J. Y. Park, C. H. Jeon, K. I. Min, Y. S. Yim, C. S. Jung, J. H. Lee, "Fuel properties of various biodiesels derived vegetable oil", *J. of Korean Oil Chemist' Soc.,* Vol. 30, pp. 35-48, (2013).
4. D. D. Bala, K. de Souza, M. Misra, D. Chidambaram, "Conversion of a variety of high free acid containing feed stock to biodiesel using solid acid supported catalyst", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 104, pp. 273-281, (2015).
5. D. L. Manuale, G. C. Torres, C. R. Vera, J. C. Yori, "Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and low-cost feedstock", *Fuel Processing Technology*,

Vol. 140, pp. 252-261, (2015).
6. G. Baskar, R. Aiswarya, "Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 57, pp. 496-504, (2016).
7. J. Y. Park, J. K. Kim, C. K. Park, "A review of biofuels production technologies from microalgae", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27. No. 4, pp. 386-403, (2016).
8. J. K. Poppe, R. Fernandez-Lafuente, R. C. Rodrigues, M. A. Z. Ayub, "Enzyme reactors for biodiesel synthesis: Present status and future prospects", *Biotechnology Advances*, Vol. 33, pp. 511-525, (2015).
9. A. Canet, K. Bonet-Ragel, M. D. Benaiges, F. Valero, "Lipase-catalysed transesterification: Viewpoint of the mechanism and influence of free fatty acids", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 85, pp. 94-99, (2016).
10. D. Y. C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catlayzed tranesterification", *Applied Energy*, Vol. 87, pp. 1083-1095, (2010)
11. K. Min, C. Park, J. Kim, B. Na, "Study on potential feedstock amount analysis of biodiesel in Korea", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 27, pp. 447-461, (2016).
12. E. J. Jang, M. E. Lee, J. Y. Park, K. I. Min, E. S. Yim, J. H. Ha, B. H. Lee, "A study on the Quality Characteristics of Feedstocks for Power Bio-Fuel Oil", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.,* Vol. 32, No. 1., pp. 136-147, (2015)
13. J. H. Ha, E. J. Jang, Y. C. Kwon, "A study on the Performance Evaluation and Quality for Power Bio-Fuel Oil", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.,* Vol. 32, No. 3., pp. 588-598, (2015)
14. S. W. Hong, H. J. Cho, Y. K. Yeo, "An Analysis of Characteristics for the Non-catalytic Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)", *Korean Chem. Eng. Res.,* Vol. 52, No. 3., pp. 395-401, (2014)
15. A. M. Klibanov, "Asymmetric tranformations catalyzed by enzymes in organic solvent", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 23, pp. 114-120, (1990)
16. R. Gupta, N. Gupta, P. Rathi, "Bacterial lipases: an overview of production, purification and biochemical properties", *Appl. Microbiol Biotechnol*, Vol. 64, pp. 763-781, (2004).