

Response Surface Methodological Approach for Optimization of Removal of Free Fatty Acid in Crude Oil

Gwi-Taek Jeong¹, Kyoung-Min Lee¹, Hee-Seung Yang¹,
Seok-Hwan Park², Jae-Hoon Kim⁴, Doman Kim^{1,2,3}, Don-Hee Park^{1,2,3}

¹School of Biological Sciences and Technology,

²Faculty of Applied Chemical Engineering, ³Institute of Bioindustrial
Technology,

Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

⁴Mudeung Bioenergy Co., Jeonnam 520-850, KOREA

TEL: +82-62-530-1841, FAX: +82-62-530-1909

Abstract

To optimize the removal of free fatty acid in crude vegetable oil, response surface methodology was applied to determine the effects of five level-four factors and their reciprocal interactions on removal of free fatty acid. A total of 30 individual experiments were performed, which were designed to study reaction temperature, reaction time, catalyst amount and methanol amount. A statistical model predicted that the highest removal yield of free fatty acid was 99.8%, at the following optimized reaction conditions: a reaction temperature of 64.99°C, a reaction time of 36.20 mins., an catalyst amount of 13.01% (w/v), and a methanol amount of 15% (v/v). Using these optimal factor values under experimental conditions in three independent replicates, the average removal yield was well within the value predicted by the model.

서론

바이오디젤은 유지를 반응하여 디젤 대체유를 합성한 것으로, 식물유지, 동물성 유지 또는 폐식용유를 이용하여 생산 할 수 있다. 주로 대규모 재배가 가능한 유

럽 및 북미지역에서 대체연료로서의 가치를 인식, 이미 오래 전부터 실용화 연구가 진행되어 근래에는 상용화가 이루어져 사용되고 있다. 바이오디젤 역시 알코올 연료의 경우와 같이 원유를 정제하는 것이 아닌 원재료인 유지의 변환으로 만들어지므로 황, 납 등의 함유량이 적은 친환경적인 연료라고 할 수 있다. 이 연료는 에스테르화과정을 통해 만들어지는데, 식물성 유지가 촉매와 알콜과 반응하면 에스테르 형태로 변환되고, 생성물에서 글리세린을 제거하여 바이오디젤을 생산하게 된다. 바이오디젤 생산에 사용되는 유지는 수분과 유리 지방산 함량이 높으면, 이들이 염기 촉매 (수산화칼륨, 메톡시드 아미드)의 알코올 접근을 막아, 메톡시드 (CH_3O^-) 이온 생성을 억제 하게 되고, 바이오디젤과 겔 상의 금속 비누가 생성되어 품질이 크게 저하된다. 이처럼 유리지방산의 함량은 차후의 에스테르 교환반응의 전환수율과 품질향상에 영향을 미치므로, 원료유지의 전처리는 필수적이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 탈산 전처리 공정을 통하여 차후의 전이에스테르화 반응공정에서 최대의 효율을 올릴 수 있도록 유채원유로부터 유리 지방산의 최적 제거조건을 설정하고자 하였다.

실험재료 및 방법

바이오디젤의 합성에 사용하기 위한 원료유지의 전처리 공정에 사용한 원료는 채종원유(산가 2.237)를 사용하였고, 알콜은 무수 메탄올을 사용하였다. 전처리에 사용한 촉매는 IONAC NM60 (Sybron, Germany)를 사용하였다. NM60은 양이온과 음이온 교환수지가 공존하는 혼상형수지이다.

1) 반응표면 분석법에 의한 전처리 조건의 설정

가) Experimental design block 설정

Design-Expert (Stat-Ease, Inc. USA)내의 Central Composite Design (CCD) program을 이용하여 원료유지의 전처리 조건인 반응온도, 촉매량, 반응시간, 메탄올 양을 독립변수로 5 level-4 factor의 block을 설정하였다. 전처리의 반응온도는 High level 60°C, Low level 40°C로 설정하였으며, 촉매량은 High 16.25%, Low 8.75%, 그리고 반응시간은 High 46.25분, Low 18.75분으로 설정하였다. 메탄올 첨가량은 High level 15%, Low level 5%가 되도록 각각 독립변수의 level을 설정하였다. Table 1에 본 실험에서 설정한 design을 나타내었다.

Table 1. Design summary of experiment for removal of free fatty acid

Study Type	Response Surface	Experiments	30				
Initial Design	Central Composite	Blocks	No Blocks				
Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded
A	Temp.	C	Numeric	40	60	-1	1
B	Catalyst	% (w/w)	Numeric	8.75	16.25	-1	1
C	Time	min	Numeric	18.75	46.25	-1	1
D	Methanol	% (v/v)	Numeric	5	15	-1	1

2) 전처리 반응

마개가 있는 25ml 유리병에 원료유지인 유채원유 10g을 기준으로 하여 반응을 수행하였다. 각각의 독립변수는 design된 내용과 같은 반응온도, 촉매량, 반응시간, 그리고 메탄올 량을 설정하여 반응을 수행하였다, 반응은 마그네틱 바로 일정속도로 교반하면서 수행하였다. 반응이 끝난 후 일정량의 시료를 취하여 유리 지방산 함량을 측정하였다.

3) 반응표면분석법에 의한 전처리 최적조건의 결정

측정한 제거율을 종속변수로 설정한 후, 각 독립 변수간의 관계를 Design-Expert software에 의한 다중회기분석 및 분산분석을 실시한 후, 유의성이 인정되는 변수만을 채택하여 각 종속변수에 해당하는 model 식을 설정하고, 이를 RSM에 의하여 동고분석과 3차원 분석을 실시하여 최적조건을 설정하였다.

4) 유리 지방산의 함량 분석

시료내의 유리지방산의 함량은 AOCS Cd 3a-63에 준하여 측정하였다.

결과 및 고찰

바이오디젤의 생산기술은 알칼리촉매에 의한 전이에스테르화 반응, 미반응 메탄올

의 재순환, 글리세린의 분리와 지방산 메틸 에스테르의 정제 공정으로 이루어지는 다 단계 공정기술로써, 바이오디젤의 단위 생산비와 연료의 특성 및 점화 특성에 미치는 영향이 종합적으로 검토 되어 분석 되어야 하며, 전이 에스테르화 반응이 결정적인 영향을 미친다. 특히, 바이오디젤은 원료유지 중의 수분이나 유리 지방산의 함유량의 원료유지의 전이에스테르화반응을 저해하게 된다. 이에 본 연구에서는 원료유지 중의 유리지방산을 고체촉매를 사용하여 제거하고자 하였다.

가. Experimental design에 의한 유리지방산의 제거

Design-Expert software 내의 program 중의 하나인 Central Composite Design(CCD)을 이용하여 5 level-4 factor 로 design하여 전처리 반응을 수행하고, 제거율을 종속변수로 하여 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. Run 6 Temp 60°C, Catalyst 16.25%, Time 46.25분, MeOH 5%, Run 7 Temp 50°C, Catalyst 12.5%, Time 32.5분, MeOH 20%, Run 15 Temp 50°C, Catalyst 12.5%, Time 32.5분, MeOH 10%, Run 23 Temp 50°C, Catalyst 12.5%, Time 60분, MeOH 10%, Run 24 Temp 60°C, Catalyst 16.25%, Time 46.25분, MeOH 15%, Run 25 Temp 50°C, Catalyst 20%, Time 32.5분, MeOH 10%, Run 28 Temp 60°C, Catalyst 8.75%, Time 46.25분, MeOH 15%), 그리고 Run 30 Temp 70°C, Catalyst 12.5%, Time 32.5분, MeOH 10%에서 유리지방산 제거율이 95.8%로 최대를 보였다. 또한, Run 20 Temp 50°C, Catalyst 12.5%, Time 5분, MeOH 1%에서 59.0%의 가장 낮은 유리 지방산 제거율을 나타내었다. 일반적으로 온도가 높을수록, 첨가한 촉매량이 증가할수록, 반응시간이 길수록, 유채원유 내의 유리지방산의 제거물이 우수함을 알 수 있었다.

나. 유리지방산 제거 조건의 최적화

고체촉매에 의한 유채원유 내의 유리지방산의 제거율을 증가시키기 위해 반응조건 중 반응온도, 촉매량, 반응시간, 그리고 메탄올 량을 독립변수로 설정하고, 유리 지방산의 제거율을 종속변수로 설정하여 다중 회기분석을 수행한 결과를 근거로 95% 유의수준에서 유성임을 임의 독립변수 중 상수 A항인 반응온도, B항인 촉매량, C항인 반응시간, D항인 메탄올 양, 교호작용을 나타내지 않는 interaction terms 인 AB, AC, AD, BC, BD, CD, 그리고 ABC, 또한 동일한 독립변수간의 교호작용을 나타내지 않는 quadratic terms 중 A^2 , B^2 , C^2 , D^2 항을 채택하여 다음과 같은 model 식을 얻었다.

$$\begin{aligned}
 \text{Removal yield} = & -175.918 + 3.350429*(\text{Temp.}) + 15.79369*(\text{Catalyst}) + 5.894323*(\text{Time}) \\
 & + 0.413397*(\text{Methanol}) - 0.00208*(\text{Temp.})^2 - 0.14578*(\text{Catalyst})^2 \\
 & - 0.02128*(\text{Time})^2 + 0.012717*(\text{Methanol})^2 - 0.16982*(\text{Temp.})*(\text{Catalyst}) \\
 & - 0.06362*(\text{Temp.})*(\text{Time}) - 0.00132*(\text{Temp.})*(\text{Methanol}) \\
 & - 0.23727*(\text{Catalyst})*(\text{Time}) - 0.03157*(\text{Catalyst})*(\text{Methanol}) \\
 & - 0.00287*(\text{Time})*(\text{Methanol}) + 0.003444*(\text{Temp.})*(\text{Catalyst})*(\text{Time})
 \end{aligned}$$

다중회기분석 전체에 대한 분산분석을 수행한 결과, 유의수준을 검정하는 F-value도 99.99% 수준에서 유의성을 나타내어 다중회기분석에 의하여 선정된 각 변수에 의해 설정된 model 식이 99.99% 수준에서 유의성이 있음을 알 수 있었다. 위어서 얻은 model 식에 대한 반응표면분석법을 수행한 결과, 독립변수 메탄올이 전체 model에 미치는 영향은 미미하였다. 각각의 독립변수의 범위와 response로써 제거율의 최고점으로 최적화점을 설정하여 계산한 결과 얻어진 자료 중 가장 Desirability가 높은 반응조건 (반응온도 64.99%, 촉매량 13.01%, 반응시간 36.20분, 그리고 메탄올 15%)에서 99.8%의 제거율이 예상되었다. 또한 이 조건하에서 response surface를 도시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 일정시간과 메탄올 량 하에서 반응온도가 낮고 촉매량이 적을수록 제거율이 낮아짐을 예상할 수 있었다.

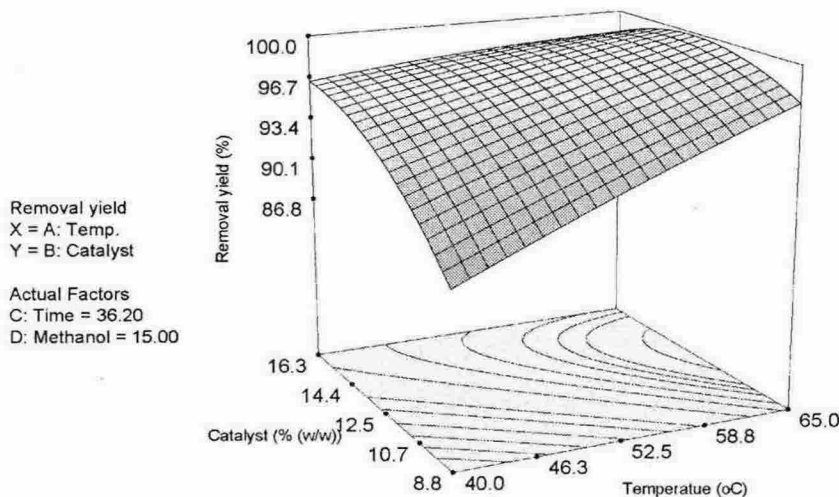


Fig. 1. Contour plot and response surface of the removal yield of free fatty acid in crude rapeseed oil.

결론

본 연구에서는 식물유지의 전이에스테르화에 의한 바이오디젤의 생산기술개발을 위하여 반응에 저해가 되는 원료유지 중의 유리지방산 함량을 산가 측정을 통해 조사하고, 고체 촉매를 이용하여 유리지방산을 제거하고자 하였다. 유리 지방산의 전이에스테르화 반응에 영향을 주는 반응온도, 반응시간, 촉매량, 메탄올의 몰 비와 같은 반응조건을 각각 다르게 실험해서 통계적인 방법으로 분석해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. Desirability가 높은 반응조건 (반응온도 64.99℃, 촉매량 13.01%, 반응시간 36.20분, 그리고 메탄올 15%)에서 99.8%의 유리 지방산 제거율이 예상되었다. 비슷한 촉매량과 반응시간에도 불구하고 반응온도가 증가하면 유리지방산의 제거율도 증가함을 예상할 수 있었다. 반응시간 32분에서는 반응온도 60℃, 촉매량 15% 정도에서 최고 제거율을 나타내었다. 독립변수 메탄올이 전체 model에 미치는 영향은 미미하였다.

사사

이 연구는 에너지관리공단(신재생에너지기술개발사업)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사의 뜻을 표합니다.

References

1. Ma, F. and M. A. Hanna, Biodiesel production: a review (1999), *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
2. Lee, S. J. and E. Y. Kim, Optimization of biodiesel production from waste frying oil using response surface method (2002), *korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 17, 396-402.