

Response Surface Method를 이용한 폐식용유로부터 바이오디젤 생산의 최적화

이 세 진 · *김 의 용
서울시립대학교 공과대학 화학공학과
(접수 : 2002. 7. 8., 게재승인 : 2002. 8. 22.)

Optimization of Biodiesel Production from Waste Frying Oil using Response Surface Method

Se Jin Lee and Eui Young Kim*
Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743
(Received : 2002. 7. 8., Accepted : 2002. 8. 22.)

Biodiesel has attracted considerable attention during the past decade as a biodegradable, nontoxic, and renewable fuel. Several processes for the production of biodiesel have been developed, among which transesterification under alkali-catalysis gives high level yield of methyl esters in short reaction times. In this research, response surface method was applied to optimize the transesterification reaction under alkali-catalysis. It was found that reaction temperature, reaction time, and agitation rate of reactor had profound effects among the seven variables affecting on biodiesel conversion. The optimal temperature, reaction time, and agitation speed were 67°C, 68 minutes, and 94 rpm, respectively. Under the optimal conditions, the experimental value of biodiesel conversion was 99.7%.

Key Words : Biodiesel, transesterification, response surface method, experimental design

서 론

최근 들어 국제유가의 급등세와 제한적인 화석연료의 고갈로 인하여 에너지절약에 대해 관심과 더불어 환경에 대해 엄격한 규제가 이루어지고 있는 추세이다. 특히 1974년 유류 파동 이후 선진국을 중심으로 경유를 대체할 수 있는 환경 친화적인 바이오디젤에 대해 많은 관심을 가지게 되었다(1).

바이오디젤은 경유에 비하여 독성이 낮으며, 생분해성이 높아 환경친화적 산물이다. 또한 유황 함유량이 적어 산성비의 주요원인인 황산화물의 배출이 없으며, 분진, 미연 탄화수소, 그리고 CO와 CO₂의 발생이 기존 경유보다 훨씬 적다(2,3).

1900년대에 Rudolph Diesel이 내연기관용 연료로 경유 대신 땅콩유를 사용하였지만 경유에 비해 가격이 비싸고, 점성이 너무 높아 장기간 사용시 엔진 마모 등의 문제가 발생하는 문제가 있었다. 한편 Fang(4)은 피마자유, McCutchen(5)은 유채유, Clark등(6)은 채종유와 같은 식물성 기름을 이용하여

메틸 에스테르화반응을 시켰는데, 물리·화학적 성질이 경유와 유사한 바이오디젤을 합성하여 대체연료로서의 가능성을 제시하였다.

바이오디젤 합성은 산 또는 알칼리촉매의 존재 하에서 동·식물성 기름을 알코올과 혼합하여 에스테르화 반응을 시킴으로써 진행된다(Figure 1).

반응 후 상 분리를 통하여 바이오디젤은 쉽게 분리되며 정제과정을 거쳐 고순도의 바이오디젤이 얻어진다. 부산물로 mono-glyceride, di-glyceride, glycerol 등의 유도체가 얻어지는데 이들은 고부가가치의 화학 중간체로 활용될 수 있다.

전 세계적으로 21개국에서 가동되고 있는 상용 규모의 공장은 현재 유럽에 73개소, 미국에 8개소, 그리고 기타 지역에 4개소가 있다. 전 세계 생산량은 1997년 1,286,000톤, 1998년 1,360,000톤인 것으로 보고되었다(7). 유럽연합의 경우 2005년까지 총 연료의 5%, 미국은 소비되는 디젤연료 중 50%까지 바이오디젤로 대체할 계획이며 이를 위해서 세계각면과 같은 정책적 지원을 하고 있다. 그러나 현재 유럽연합 및 미국에서 상용화된 유지 작물로부터 추출한 식물유를 원료로 만들어진 바이오디젤유의 생산 단가는 적용된 기술 및 공정의 규모에 따라 다소 차이는 있지만 약 \$0.54-0.62/L로서 경유의 \$0.2/L에 비해 가격 경쟁에서 떨어진다는 문제점을 가지고 있다(8).

* Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
Tel : +82-2-2210-2530, Fax : +82-2-2216-0570
E-mail : eykim@uos.ac.kr

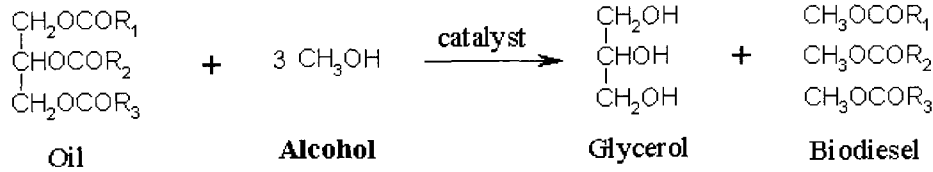


Figure 1. Transesterification of triglycerides with alcohol.

그러므로 본 연구에서는 바이오디젤유의 생산 단가를 낮추기 위한 하나의 방법으로 폐식용유를 원료물질로 사용하여 바이오디젤의 생산조건 최적화를 시도하였다.

기존의 전통적인 최적화 기법은 하나의 변수만을 변화시키고 다른 변수들은 고정시키는 것으로, 변수간의 상호작용을 전혀 고려하지 않았기 때문에 결과를 신뢰할 수 한계를 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 요인설계(Factorial design)라는 통계방법을 사용하여 공정에 영향을 주는 인자들을 조사 분석하였으며, 인자들의 최적조건을 찾기 위하여 Response Surface Methodology를 사용하였다. 예를 들면, 10개의 변수를 완전요인설계(Full factorial design)할 경우 1024번의 실험을 해야 하므로 많은 시간이 소요될 뿐 아니라, 비효율적이다. 이에 반해 요인설계(Factorial Design)는 주 효과와 2인자(+1, -1) 교호작용만을 추정하며 실험 횟수를 줄일 수 있는 기법이다.

실험재료 및 방법

실험 재료

본 실험에서 시료로 사용한 공업용 폐식용유는 (주)신한에너지로부터 공급받았으며, 메탄올과 Potassium hydroxides (KOH)는 Samchun Chemical Co.으로부터 구입하였다.

폐식용유의 에스테르화

폐식용유의 메틸 에스테르화 반응을 위하여 고압반응기를 제작하여 사용하였다. 실험은 반응온도, 반응시간, 교반속도, 촉매의 양, 오일/메탄올의 몰비, 메탄올의 수분 함유량, 그리고 촉매의 종류를 변화시켜 폐식용유의 메틸 에스테르화 반응을 실시하였다. 폐식용유에 메탄올과 촉매를 혼합시킨 용액을 첨가하여 수행한 메틸 에스테르화 반응의 절차는 다음과 같다. 반응기에 50 mL의 반응물과 10당량의 메탄올과 반응물의 농도에 근거하여 0.5~2 wt%의 촉매를 혼합한 후 설정된 온도에 도달하면 후에 교반을 시작하였다. 이 시간을 반응이 시작된 시점으로 보았다. 시료는 일정시간 간격으로 sampling valve를 통해 채취하였다. 반응이 끝난 후 교반을 중단하면 상부에 메틸 에스테르화물 생성물층과 하부에 메탄올과 글리세롤층의 두 층으로 상분리가 일어난다. 상층부의 메틸 에스테르화 지방산을 회수하여 중화시킴 후 진공증류 공정을 거쳐 여분의 메탄올을 제거하였다.

실험 설계

실험 설계는 통계학적 방법에 따른 조작 변수들의 영향과 상호작용, 그리고 실험 오차 등을 포함한 데이터를 Plackette-Burman(9)의 방법에 따라 D.o.E Fusion pro(matrix) program을 사용하여 분석하였다. 실험은 반복 없이 2가지의 범위(-1,

+1)내에서 12번 시행하였다. 독립 변수(반응온도, 반응시간, 촉매의 양, 교반속도, 메탄올의 수분 함유량, 오일/메탄올의 몰비, 그리고 촉매의 종류)들을 이용하여 종속변수(전환율)에 대한 회귀 방정식을 얻음으로써 각각의 반응조건들에 대한 상호작용 및 최적의 반응조건을 구하였다.

지방산의 분석 방법

표준 물질들은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)사의 제품 palmitic, oleic, stearic, linoleic, linolenic acid methyl ester이고, 용매는 고순도의 chloroform을 사용하였다. GC (Young-Lin 600D)를 사용하여 분석하였는데, column은 HP-1 (Crosslinked methyl siloxane gum, 30 m×0.25 mm×0.25 μm film thickness), Oven 온도 160℃, Injection 온도 300℃, Detector 온도 300℃, Column 온도 160℃ 1 min → 5℃/min → 300℃ 10 min, 그리고 Carrier gas로는 N₂를, detector는 FID를 사용하였다. 각각의 표준물질들은 농도별로 표준곡선을 작성하였다.

산가(acid value) 측정

산가의 측정은 KS규격에 준하여 다음과 같이 측정하였다 (10). 시료 20 g에 ether과 ethanol의 혼합용액 100 mL 및 페놀프탈레인(지시약)용액을 혼합하여 물중탕에서 시료가 완전히 녹을 때까지 충분히 교반하였다. 여기에 0.1N-KOH/ethanol 용액으로 적정하여 미홍색이 30초 정도 유지되었을 때를 종말점으로 하여 다음 식에 의해 산가를 산출하였다.

$$AV = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

여기서 B는 적정에 사용한 0.1N-KOH/ethanol 용액의 양, f는 0.1 N-KOH/ethanol 용액의 농도 계수, S는 시료의 무게 (g), 5.611은 KOH의 식량(56.11×0.1)이다.

비누화기(saponification value) 측정

KS규격에 준하여 시료 1.5~2 g에 0.5 N-KOH/ethanol 용액 25 mL를 첨가한 후 냉각장치를 설치하여 혼합물을 흔들어 섞으면서 30분간 물 중탕에서 가열 반응시켰다. 가열할 때는 환류되는 에탄올이 공기 냉각기의 상단에 도달되지 않도록 가열 온도를 조절하였다. 반응 후에는 즉시 시료를 냉각시킨 후 페놀프탈레인 용액 1 mL를 가하여 0.5 N-HCl 용액으로 적정하여 미홍색이 약 1분간 나타나지 않게 되었을 때를 종말점으로 하였다. 비누화값은 다음 식에 의해 산출하였다.

$$SV = \frac{(B - C) \times f \times 28.05}{S}$$

Table 1. Physical properties and fatty acid compositions for waste frying oil and biodiesel

| Physical properties | Waste frying oil | Biodiesel |
|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| Iodine number | 139.6 | 108.7 |
| Saponification number | 201.3 | 192.3 |
| Acid values | 0.1 | 0.1 |
| Viscosity, 40 °C(mm ² /s) | 47.5 | 4.7 |
| Density, 15 °C(g/mL) | 0.92 | 0.86 |
| Fatty acid compositions(wt%) | Palmitic (C _{16:0}) | 13.1 |
| | Stearic (C _{18:0}) | 5.6 |
| | Oleic (C _{18:1}) | 28.0 |
| | Linoleic (C _{18:2}) | 45.2 |
| | Linolenic (C _{18:3}) | 8.1 |

¹⁾ : not detected

Table 2. Experimental matrix for factorial design

| Exp. | A | B | C | D | E | F | G | Conversion (%) |
|------|----|----|-----|-----|---|----|------|----------------|
| 1 | 40 | 20 | 2.0 | 150 | 0 | 10 | NaOH | 33.4 |
| 2 | 40 | 70 | 0.5 | 50 | 0 | 20 | NaOH | 28.1 |
| 3 | 40 | 70 | 2.0 | 150 | 0 | 20 | NaOH | 25.6 |
| 4 | 40 | 20 | 0.5 | 50 | 0 | 10 | KOH | 13.5 |
| 5 | 40 | 20 | 0.5 | 150 | 1 | 20 | KOH | 63.2 |
| 6 | 40 | 70 | 2.0 | 50 | 1 | 10 | NaOH | 16.8 |
| 7 | 80 | 20 | 2.0 | 50 | 1 | 10 | NaOH | 22.7 |
| 8 | 80 | 20 | 0.5 | 50 | 1 | 20 | KOH | 28.1 |
| 9 | 80 | 70 | 2.0 | 50 | 1 | 20 | KOH | 79.5 |
| 10 | 80 | 20 | 2.0 | 150 | 0 | 20 | KOH | 42.3 |
| 11 | 80 | 70 | 0.5 | 150 | 1 | 10 | NaOH | 88.3 |
| 12 | 80 | 70 | 0.5 | 150 | 0 | 10 | KOH | 97.6 |

A:reaction temperature(°C), B:reaction time(min), C:catalyst weight(wt%), D:agitation speed(rpm), E:water content of methanol(%), F:molar ratio of oil to methanol, G:catalyst

여기서 B는 바탕 시험에 사용한 0.5 N-HCl의 양(mL), C는 적정에 사용된 0.5 N-HCl의 양(mL), f는 0.5 N-HCl의 농도 계수, S는 시료의 무게(g), 28.05는 KOH의 식량(56.11×0.5)이다.

결과 및 고찰

바이오디젤의 특성 분석

폐식용유와 에스테르화 반응을 통해 얻은 바이오디젤의 요오드가, 비누화가, 산가, 점도와 밀도를 측정하였으며, 이들을 구성하고 있는 지방산의 조성을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 요오드가는 원료 물질의 불포화 지방산 함유량이 높을수록 큰 값을 갖는다. 분석결과 불포화 지방산 함유량이 높은 폐식용유(139.6)를 원료로 제조한 바이오디젤의 요오드가는 108.7로 낮았다. 요오드가가 높으면 엔진 내 탄소의 축적 문제가 발생할 수 있어 유럽에서는 바이오디젤의 요오드 가를 115이하로 규제하고 있다. 본 실험에서 제조한 바이오디젤의 요오드가는 유럽에서의 규제기준값 내에 있었다. 바이오디젤의 비누화 가는 폐식용유의 값보다 다소 작았다. 이는 지방산의 조성을 분석한 데이터를 통하여 알 수 있는데 불포화지방산 중 oleic acid와 linoleic acid의 조성은 반응전과 후에 비슷하였지만 3가 불포화 지방산인 linolenic acid의 값은 검출이 되지 않았다. 반면 산가의 경우 변화는 없으므로 바이오

디젤은 산화에 안정하다는 것을 알 수 있었다. 점도는 유럽에서 기준(11)으로 정한 범위(3.5~5.0)에 만족하는 4.74 mm²/s의 값을 가졌다.

바이오디젤의 지방산 조성은 linoleic acid가 전체 성분의 53.8%로 가장 높았으며, oleic acid 29.5%, palmitic acid 11.8%, 그리고 stearic acid는 3.7%였다. 바이오디젤의 총 지방산 메틸 에스테르 함유량은 98.2%로 유럽등 여러 나라에서 기준으로 정한 에스테르 총 함유량 96%이상에 부합하는 수치이다.

통계학적 요인 설계에 의한 주요 변수의 추정

바이오디젤 생산공정에 영향을 줄 수 있는 변수들은 다양하다. 본 연구에서는 문헌에 보고되어 있는 변수인 반응온도, 반응시간, 교반속도, 메탄올/오일의 비, 메탄올의 수분 함유량, 사용된 촉매의 양, 촉매의 종류로 된 7개의 변수 중 바이오디젤 생산공정에 가장 큰 영향을 주는 변수를 선별한 후 이들 변수를 중심으로 바이오디젤 생산공정을 최적화하였다. 이를 위해 요인 설계법(factorial design)에 따라(12) 일차적으로 7개 공정변수의 상하한 값을 임의로 설정하여 이들을 서로 조합하여 최소한의 실험 횟수인 총 12회에 맞추어 실험을 통해 바이오디젤로의 전환율을 조사하였는데 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이때 변수의 조합방식에 따라 전환율이 최저 13.5%와 최고 97.6%의 범위내에 값을 가졌다. 이상

Table 3. Analysis of variance for factorial design factor

| Factor | Sum of square | Mean square | F value | P value |
|-----------------|---------------|-------------|---------|-----------------------|
| A | 2948.5 | 2948.5 | 155.2 | 6.40×10^{-3} |
| B | 1849.0 | 1849.0 | 97.3 | 1.01×10^{-2} |
| C | 386.1 | 386.1 | 20.3 | 4.59×10^{-2} |
| D | 1062.8 | 1062.8 | 55.9 | 1.74×10^{-2} |
| E | 38.5 | 38.5 | 2.3 | 2.91×10^{-1} |
| F | 264.9 | 264.9 | 13.9 | 6.48×10^{-2} |
| G | 191.8 | 191.8 | 10.1 | 8.64×10^{-2} |
| AB | 1246.1 | 1246.1 | 65.6 | 1.49×10^{-2} |
| CF | 38.1 | 38.1 | 2.6 | 2.51×10^{-1} |
| Factorial model | | | | 1.78×10^{-2} |
| R-Squared | | 0.99 | | |
| C. V | | 9.7 | | |

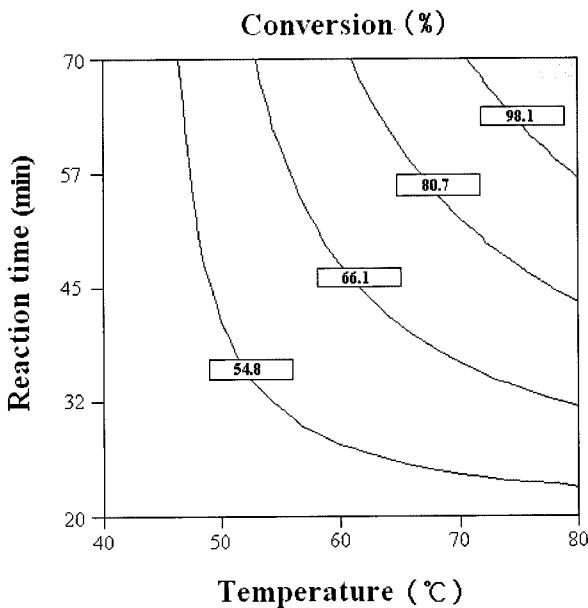


Figure 2. The effect of reaction temperature and time on conversion. (Reaction conditions : catalyst weight KOH 1wt%, agitation speed 150rpm, water content of methanol 0.25%, molar ratio of oil 1 to methanol 17)

의 결과를 변수간의 선형화된 조합으로 설정된 Factorial model에 적용시켜 통계처리를 하였는데 그 결과 나타난 분산 분석표(Analysis of variance, ANOVA)와 각 변수들의 통계값을 Table 3에 나타내었다.

바이오디젤의 전환율에 영향을 주는 7개의 변수 중에서 유의확률(Probability value, P value)값이 가지는 의미는 일반적으로 0.05보다 작으면 처리간 효과 차이가 “통계적으로 유의하다(significant)”라고 하며, 이 값이 0.01보다 작으면 “통계적으로 매우 유의하다(highly significant)”라고 말한다. 여기서 유의하다란 용어는 가정한 모형이 데이터 해석에 의미가 있다는 뜻이다. Table 3의 분산분석표를 살펴보면 모델식은 P-value가 1.78×10^{-2} 으로 통계적으로 유의한 범위에 있음을 알 수 있으며, 변수 변화량(CV)의 값은 9.7이므로 실험의 정확성과 신뢰도가 높으며, R^2 는 0.99로 전환율의 실제 값과 요인 모델이 예상한 값이 거의 일치한다는 것을 보여준다.

신뢰구간이 98%(P-value < 0.02)이상 되는 공정변수로는

Table 4. Viscosity data of waste frying oil with temperature

| Temperature(°C) | Viscosity(mm ² /s) |
|-----------------|-------------------------------|
| 10°C | 87.4 |
| 20°C | 58.4 |
| 30°C | 48.6 |
| 40°C | 42.7 |
| 50°C | 38.1 |
| 60°C | 35.5 |
| 70°C | 31.7 |

반응온도의 P-value가 6.40×10^{-3} 으로 가장 작은 값을 가지며, 다음으로 반응시간, 반응온도와 반응시간의 교호작용(interaction effect), 교반속도의 순으로 나타났다.

이상의 결과를 활용하여 반응온도와 반응시간이 바이오디젤 전환율에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 2에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라서 전환율이 증가하는 일반적인 현상이 예측되었다. 반응온도가 높아지면 Arrhenius 식에 의해 반응속도를 증가되어 결과적으로 전환율이 커지지만, 한편으로는 반응온도가 높아지면 반응물인 폐식용유의 점도를 감소시켜 상(phase)간의 물질전달을 용이하게 하여 반응전환율을 높이게 된다. 온도증가에 따라 폐식용유의 점도가 급격히 떨어짐을 Table 4를 통해 볼 수 있다. Freedman 등(12)도 반응온도의 증가가 메틸 에스테르화 반응의 속도를 향상시켜 결과적으로 반응시간을 단축시킬 수 있다고 보고하였다. 하지만 고온에서 공정을 조업하게 되면 에너지 소모가 많으므로 적정 온도를 설정하여야 한다. 또한 반응온도는 분산분석표에서 보는 바와 같이 반응시간과 교호작용을 하여 이들이 바이오디젤의 전환율에 중요한 영향을 미친다. 이로부터 높은 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 뿐만 아니라 반응시간도 중요하다는 것을 알 수 있다. 또한, 바이오디젤 생산에서 교반속도 역시 중요한 공정 변수이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 150 rpm의 교반속도로 반응온도 70°C 이상, 60분 이상 반응시킬 경우 95% 가까운 전환율을 기대할 수 있다.

Peterson(13) 등의 보고에 의하면 반응초기에는 반응물과 메탄올이 잘 섞이지 않아 2상계를 형성하지만 교반속도를 증가시키면 반응물들이 균일화되면서 단일상 계를 형성하여 높은 전환율을 기대할 수 있다. 따라서 본 반응에서 교반속도는 매우 중요한 변수이다. 일반적으로 촉매로는 산 촉매나

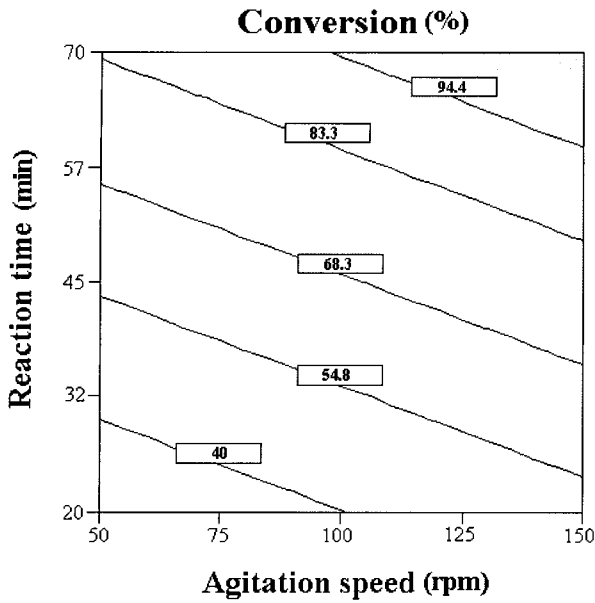


Figure 3. The effect of agitation speed and reaction time on conversion. (Reaction conditions : temperature 75°C, catalyst weight KOH 1 wt%, water content of methanol 0.25%, molar ratio of oil 1 to methanol 17)

알카리 촉매를 사용할 수 있는데, 산 촉매는 반응시간이 너무 길고 부식성 때문에 알카리 촉매를 많이 사용한다. KOH 촉매를 0.5% 사용하였을 때(Table 2의 Exp.12) 97.6%의 높은 전환율을 얻었는데, 이는 0.5~1% 범위의 촉매 농도가 식물성 기름을 94%이상 에스테르화 시킨다는 문헌상의 보고와도 일치하는 결과이다(14). 즉, 일정농도 범위내에서 촉매를 사용하는 경우는 다른 변수에 비해 촉매의 사용량은 중요하지 않은데, 이는 알코올 양이 과잉인 정반응 조건의 경우 촉매는 단지 개시제로서의 역할만을 하므로 촉매의 농도는 전환율에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다. 한편 바이오디젤의 회수시에 잔존하는 촉매를 제거해야 하므로 촉매의 과잉사용은 생산 원가를 증가시키는 문제점을 가지고 있다(15).

바이오디젤 생산공정의 최적화

폐식용유를 이용한 바이오디젤 생산 공정을 최적화하기 위해 Box and Wilson(16)이 개발한 Response Surface Methodology를 사용하였다. Response Surface Methodology에서 사용되는 실험 계획법의 종류는 랜덤 설계법(random design), 다원배치 설계법(full factorial design), 중심합성 설계법(central composite design), Box-Benken 설계법, D-optimal 설계법 등 다양하지만, 균일 난수 발생기(uniform random integer generator)를 사용하여 무작위로 점을 추출하는 랜덤 설계법과 각각의 설계변수를 주어진 수준으로 나누어 이루어진 모든 격자점을 선택하는 다원배치 설계법은 점들의 수가 너무 많고 시간이 너무 많이 소요되므로, 2차 이상의 근사 반응함수를 만들기 위해 효율적이고 많이 사용되는 방법인 중심합성 설계법을 실행하였다.

앞에서 구한 바이오디젤 생산시 3가지 주요 변수인 반응 온도, 반응시간, 교반 속도에 대해 중심합성 계획법을 이용하여 최적화하였는데, 이를 위해 나머지 변수들의 값은 Table 2에서 전환율이 가장 높은 Exp. 12의 조건(촉매의 량 0.5wt%, 메탄올의 수분 함유량 0%, 메탄올/오일의 비 10, KOH)으로 고정하였다. 최소 실험 횟수는 변수의 행렬 2³개, 중심축 1개, 그리고 중심점 6개를 합하여 총 15번을 실험하였는데 이를 Table 5에 나타내었다. 반응온도는 32-88 °C, 교반속도는 30-170 rpm, 반응시간은 10-80분까지 다양한 조건하에서 실험한 결과 바이오디젤로의 전환율은 42.7~97.4% 범위의 값을 얻었다. 이상의 실험에 의해 얻어진 바이오디젤의 전환율 자료는 중심합성 설계법에 따라 선택된 이차 함수의 형태로 표현되었는데, 각 항에 대한 2차 다항식의 계수는 D.o.E Fusion pro(S-matrix Corp.)를 사용하여 다중 회귀분석 하였다. 그 결과 중심합성 계획법에 의해 계산된 최종 모델식은 다음과 같이 표현되었다.

$$\text{Conversion} = 90.79 + 13.54 A + 4.56 D + 5.94 B - 7.54 A^2 - 6.04 D^2 - 2.66 B^2 - 0.39 AD - 4.56 AB - 0.33 BD$$

여기서, A= 반응 온도, D= 교반 속도, B= 반응 시간을 의미하며, AD, AB, BD는 이들 변수간의 교호작용을 의미한다.

Table 5. Experimental matrix for the central composite design

| Exp. | Temperature (°C) | Agitation speed (rpm) | Reaction time (min) | Conversion (%) |
|------|------------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1 | 40 | 150 | 70 | 73.6 |
| 2 | 60 | 100 | 80 | 96.4 |
| 3 | 60 | 170 | 45 | 87.7 |
| 4 | 60 | 30 | 45 | 74.8 |
| 5 | 80 | 50 | 70 | 83.1 |
| 6 | 40 | 50 | 20 | 42.7 |
| 7 | 80 | 150 | 20 | 88.7 |
| 8 | 60 | 100 | 10 | 79.6 |
| 9 | 32 | 100 | 45 | 59.1 |
| 10 | 60 | 100 | 45 | 89.3 |
| 11 | 60 | 100 | 45 | 89.1 |
| 12 | 60 | 100 | 45 | 88.5 |
| 13 | 60 | 100 | 45 | 90.8 |
| 14 | 60 | 100 | 45 | 91.2 |
| 15 | 88 | 100 | 45 | 97.4 |

Table 6. Analysis of variance for response surface quadratic model

| Source | Sum of squares | Mean square | F value | P value |
|-----------|----------------|-------------|---------|-----------------------|
| Model | 2953.3 | 328.1 | 21.99 | 1.17×10^{-3} |
| Residual | 74.6 | 14.9 | | |
| Cor total | 3027.9 | | | |
| R-Squared | 0.98 | C. V | 4.7 | |

Table 7. Comparisons between predicted conversions by the model equation and experimentally obtained conversions

| Number | Temperature (°C) | Agitation speed (rpm) | Reaction time (min) | Conversion (%) | |
|--------|------------------|-----------------------|---------------------|----------------|------------|
| | | | | Prediction | Experiment |
| 1 | 63.2 | 74.5 | 34.4 | 83.4 | 86.9 |
| 2 | 78.3 | 79.9 | 44.6 | 90.1 | 91.3 |
| 3 | 77.5 | 149.3 | 56.6 | 98.3 | 97.2 |
| 4 | 66.6 | 93.6 | 68.2 | 100 | 99.7 |
| 5 | 70.6 | 79.4 | 58.6 | 94.2 | 96.2 |
| 6 | 54.7 | 66.8 | 66.6 | 87.4 | 88.2 |

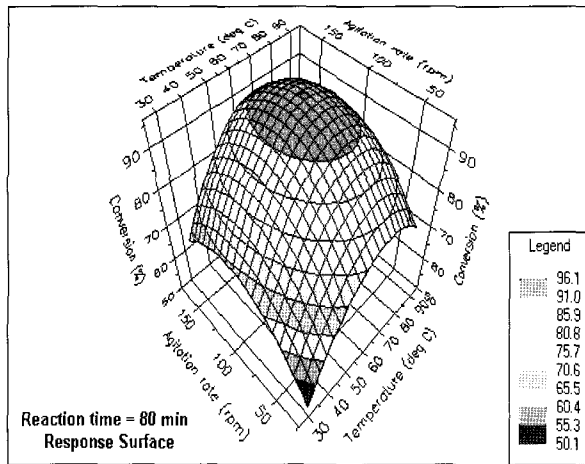


Figure 4. 3-dimensional response surface diagram for the conversion with reaction temperature and agitation speed

본 모델식의 특성을 Table 6의 분산분석표를 통해 살펴보면 P-value는 1.17×10^{-3} 으로 데이터의 신뢰구간이 99.8% 이내에 있음을 알 수 있다. 또한 변수 변화량(CV)의 값이 4.7로 실험의 정확성과 신뢰도가 높으며, R^2 는 98%로 이의 전환율의 실험값과 모델식이 예측한 값이 거의 일치한다는 것을 의미하는 좋은 결과를 얻었다. 따라서 본 모델식을 통해 바이오디젤 생산의 최적조건을 찾기 위해 컴퓨터 모사를 한 결과 반응시간이 80분으로 고정되었을 때 반응온도와 교반속도의 변화에 따른 전환율의 변화는 Figure 4와 같이 나타났다. 이때 바이오디젤의 최적 생산조건은 반응온도 66.6°C, 교반속도 93.6 rpm인 것으로 조사되었다. 모델의 타당성을 확인하기 위해 예측된 결과와 실험한 결과의 값을 비교하여 Table 7에 나타내었다. 그 결과 예측된 값과 실험값간의 오차범위는 대략 3% 범위 이내로 모델식이 매우 정확함을 확인하였으며, 최적의 조건하에서 99.7%의 매우 높은 전환율을 얻을 수 있었다. Freedman 등(15)도 반응온도 60°C 이상, 반응시간 601시간일 경우 98%의 높은 메틸 에스테르 전환율을 보였다.

요 약

바이오디젤(지방산 메틸 에스테르)은 생분해성, 무독성, 그리고 재생연료로서 지난 10여년간 많은 관심을 끌고 있다. 바이오디젤을 생산하기 위해 다양한 방법들이 개발되었는데, 그 중 알칼리 촉매를 이용한 에스테르화 반응이 짧은 시간 동안 높은 수율을 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 알칼리 촉매하에 에스테르화 반응의 최적조건을 찾기 위하여 response surface method를 사용하였다. 결과적으로 바이오디젤 생산 공정에 영향을 주는 7개의 변수 중 반응온도, 반응 시간, 그리고 교반속도가 중요했는데 이들의 최적 값은 각각 67°C, 68분, 94 rpm이었다. 이와같은 최적의 조건하에서 실험한 결과 바이오디젤로의 전환율은 99.7%이었다.

REFERENCES

- Krawczyk, T. (1996), Biodiesel-Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM.*, 7, 801-808.
- Korbitz, W. (1998), From the field to the fast lane-Bodiesel. *Renewable Energy World.*, 1 (3), 32-37.
- Scharmer, K. (1993), Umweltaspekte bei Herstellung und Verwendung von RME, In RME Hearing. Ministry for Agriculture, Vienna, Austria.
- Fang, K. S. (1949), Vegetable oil as diesel fuel for China, Department of Agri. Engineering, University of Nerbraska, Lincoln, M. S. Thesis.
- McCutchen, R. (1981), Beyond the Energy Crisis., *R. A. Fazzolare and C. B. Smith*, 3, 1679-1686.
- Clark, S. J., L. Wagner, M. D. Schrock, and P. G. Pinnar (1984), Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 61(10), 1632-1638.
- Korbitz, W. (1999), Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospects, *Renewable Energy*, 16, 1078-1083.
- Bender, M. (1999), Economic feasibility review for community scale farmer cooperatives for biodiesel, *Biores. Technol.* 70, 81-87.

9. Plackett, R. L. and J. P. Burman (1946), The design of optimum multifactorial experiments, *Biometrika*, **33**, 305-325.
10. Korean, S. A. (1997), Test methods for acid value, saponification value, ester value, iodine value, hydroxyl value and unsaponifiable matter of chemical products, KS M0065.
11. Hui, Y. H. (1996), Industrial and Consumer Non Edible Products From Oils and Fats, 5th ed. Wiley-Interscience New York.
12. Aracil, J. (1997), Use of Factorial Design of Experiments in the determination of Adsorption Equilibrium constants: Methyl Iodide on charcoals. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **38**, 143-151.
13. Freedman, B., E. H. Pryde, and Mounts, T. L. (1984), Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils, *Am. Oil. Chem. Soc.* **61**, 1638-1643.
14. Peterson, C. L., D. L. Auld, and Korus, R. A. (1983), Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. *Am. Oil. Chem. Soc.* **60**, 1579-1587.
15. Freedman, B., R. O. Butterfield, and Pryde, E. H. (1986), Transesterification kinetics of soybean oil. *Am. Oil. Chem. Soc.* **63**, 1375-1380.
16. Gryglewicz, S. (1999), Rapeseed oil methyl esters preparing using heterogeneous catalysts, *Biores. Technol.*, **70**, 249-253.
17. Box, G. E. P and Wilson, K. B. (1951), On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *J. R. Statist. Soc. Ser B*, **13**, 1-45.