

식물성 오일로부터 바이오디젤의 합성과 저온특성

임영관[†] · 김동길 · 임의순

한국석유품질관리원 연구센터
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 2월 3일 채택)

Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil and Their Characteristics in Low Temperature

Young-Kwan Lim[†], DongKil Kim, and Eui Soon Yim

Research Center, Korea Institute of Petroleum Quality, Chung-buk 363-883, Korea
(Received January 20, 2009; accepted February 3, 2009)

동식물의 유지로부터 합성된 바이오디젤은 기존 석유디젤을 대체할 수 있는 친환경적인 연료로 알려져 있다. 하지만 바이오디젤은 석유디젤에 비해 낮은 온도에서 연료특성이 열악한 것으로 알려져 있기 때문에 다양한 원료별 바이오디젤의 저온 특성 분석이 필요하다. 본 연구에서는 12종류의 다양한 식물성오일로부터 트랜스에스테르화를 시킨 결과, 86~96%의 높은 수율로 바이오디젤을 얻을 수 있었다. 이렇게 합성된 바이오디젤을 운점, 유동점, 저온필터막힘점을 측정하여, 올레핀 함량이 높은 들기름으로부터 합성된 바이오디젤의 저온특성이 가장 우수하였다.

Biodiesel come from animal fat and vegetable oil by methanolysis was known for eco-friendly fuel for the alternative petrodiesel. But, various kinds of biodiesel need to analyze the cold characteristic due to poor fuel properties than petrodiesel in a cold condition. In this paper, 12 types of biodiesel were synthesized in 86~96% yields from 12 kinds of vegetable oil by transesterification. These synthesized biodiesels were analyzed in terms of the cold characteristics like cloud point, pour point, and cold filter plugging point (CFPP). The biodiesel comes from perilla oil which has rich olefin showed the excellent fuel characteristics in a low temperature.

Keywords: synthesis of biodiesel, vegetable oil, CFPP, pour point, cloud point

1. 서 론

현재 세계의 주된 에너지원은 석유, 석탄, 천연가스과 같은 화석연료에 의존하고 있으며, 이러한 화석연료의 대량소비로 인하여 지구온난화, 환경오염, 자원고갈이라는 문제점을 야기시키고 있다[1-3]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 많은 연구기관에서는 신에너지원의 개발에 총력을 기울이고 있으며, 특히 자동차의 연료를 대체할 수 있는 다양한 환경친화적인 연료의 개발 및 사용이 적극적으로 추진되고 있다[4-8].

석유대체연료 중 바이오디젤은 식물성기름이나 동물성 지방의 주 성분인 트리글리세라이드(triglyceride)로부터 다양한 촉매와 반응조건에서 알코올(주로 메탄올)과 반응하여 얻어지는 지방산 알킬에스테르(alkyl ester)형태이며, 기존 석유디젤과 물성이 유사하여, 디젤자동차에 직접 또는 일정비율로 혼합하여 사용 가능한 연료이다[9,10]. 바이오디젤은 석유디젤에 비해 독성이 낮고, 생분해성을 가지며, 바이오디젤을 연료로 사용한 자동차의 배출가스 분석을 한 결과, 입자상 물질(PM)이나 독성가스 물질이 현저히 낮은 것으로 보고되어졌다[11,12].

또한 Huo의 연구에 의하면 대두유로부터 생산된 바이오디젤의 사용과 온실가스 배출에 대한 전과정평가(life-cycle assessment)를 통한

바이오디젤의 환경적 이득은 화석에너지의 52% 절약, 석유연료의 88%, 온실가스배출 57%를 감소하는 효과가 있다고 보고하였다[13].

이와 같이 환경적으로 유리한 바이오디젤은 Figure 1과 같은 방법으로 합성이 되며, 보다 생산비를 낮추기 위해 다양한 촉매와 반응조건들이 연구되어지고 있다[14-18].

현재 국내에서 판매되고 있는 경유에는 1.5 부피%의 바이오디젤이 포함되어 있으며, 주로 대두유, 유채유, 팜유를 해외로부터 수입해 바이오디젤을 생산, 사용하고 있다. 세계적으로 자국의 풍부한 농산물을 원료로 바이오디젤을 생산하고 있으며, 미국은 대두유, 유럽은 유채유, 동남아시아는 팜유를 이용한 바이오디젤을 주로 사용하고 있으며, 바이오디젤을 함유한 디젤연료는 기존의 디젤에 함유되어 있는 파라핀성분뿐만 아니라 바이오디젤을 구성하고 있는 포화지방산의 종류에 따라 저온 특성이 다르고[19,20], 바이오디젤을 함유하지 않은 디젤연료보다 저온 유동성 특성이 열악한 문제점이 있다[21]. 이는 바이오디젤의 저온특성이 원료유지의 지방산 조성, 순도, 알코올기의 종류에 따라 결정되지만 녹는점이 높은 포화지방산 메틸에스테르가 결정형태로 석출되기 때문이다[22].

이러한 바이오디젤 및 디젤연료의 저온특성을 알아보는 방법으로는 운점(cloud point), 유동점(pour point), 그리고 저온필터막힘점(CFPP; cold filter plugging point) 등이 있다. 운점은 액체연료가 냉각되면서 왁스나 바이오왁스의 형성으로 균일상(homogeneous phase)에

[†] 교신저자 (e-mail: iklim92001@yahoo.co.kr)

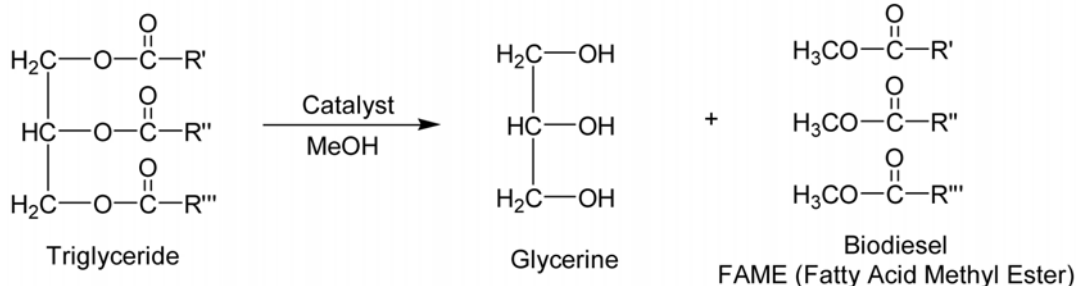


Figure 1. Synthetic method of biodiesel from triglyceride.

서 비균일상(heterogeneous phase)으로 전환되는 온도를 의미하며[23], 저온필터막힘점은 고체상이 결정핵의 성장으로 인해 표준화된 필터를 일정시간안에 통과되지 못하는 최고 온도를 의미한다[24]. 유동점은 고체상이 증가되어 액체연료의 흐름이 이루어질 수 없는 최고 온도이며[25], 이와 같은 저온특성은 자동차의 운행 중 시동겨침현상과 직결될 수 있으므로 디젤연료의 저온특성을 법적으로 규제하고 있다[26].

Cvengroš 그룹에서는 해바라기씨, 유채유, 우지(beef tallow), 돈지(lard)로부터 생산된 바이오디젤들의 저온특성을 연구하였다[27]. 동물성 지방으로부터 생산된 바이오디젤은 올레핀이 낮은 포화지방산 메틸에스테르(palmitic acid methyl ester, oleic acid methyl ester)의 비율이 높아 저온특성이 열악한 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 동물성지방으로부터 만들어진 바이오디젤보다 저온특성이 우수하다고 보고된 식물성오일로부터 바이오디젤의 다양한 확보를 위하여, 실제로 사용되고 있거나 기존 논문들에서 연구되었던 바이오디젤 뿐만 아니라 최초로 시도되어지는 들기름이나 참기름, 고추씨기름으로부터 실험을 통해서 바이오디젤을 합성하였으며, 이들의 운점, 유동점, 저온필터막힘점을 분석함으로 저온특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석

본 실험에 사용된 12종류의 식물성오일은 시중에 유통되고 있는 상품을 구입하였으며, 바이오디젤의 합성에 사용된 KOH와 메탄올은 TCI사의 99.5% 순도의 제품을 이용하였다. 컬럼크로마토그래피에 사용된 충전제는 Merck사의 230~400 mesh 실리카겔 제품을 사용하였으며, 반응종결을 모니터하기 위해 Merck사의 F245 indicator가 포함된 실리카겔 판(TLC)을 이용하였다.

식물성오일과 이로부터 합성된 바이오디젤의 구조를 분석하기 위해 사용된 NMR은 Varian사의 400 MHz Varian Inova NMR을 이용하였고, tetramethylsilane (Me₄Si)이 0.5 vol% 함유된 CDCl₃에 녹여 분석하였다. FT-IR 분광기는 JASCO 4100 FT-IR spectrometer를 이용하였다.

운점과 유동점은 ASTM D 2500 방법에 의해 TANAKA사의 MPC-602를 이용하여 측정하였다. 4 mL의 시료를 용기에 채운 뒤, 45 °C로 가온한 후, 분당 1 °C의 속도로 냉각하면서 시료 내의 바이오디젤이 고체상으로 전환되기 시작하는 운점을 측정한 뒤, 온도를 더 낮추어 바이오디젤이 유동하지 않는 유동점을 측정하였다.

저온필터막힘점은 ASTM D 6371 방법에 준하여 ISL사의 FPP 5Gs를 이용하여 측정하였다. 50 mL의 시료를 유리셀에 채운 뒤, 40 °C로 가온한 후, 분당 1 °C의 속도로 냉각시키면서 1.96 kpa 압력을 통해 필터(45 μm sieve)를 통과시켜, 흡입과 자유낙하의 속도가 60초를 넘

는 온도를 CFPP로 판정하였다.

2.2. 바이오디젤의 합성

실온에서 500 mL-용기 바닥 플라스크에 식물성오일 50 g, 메탄올 200 mL, 촉매인 KOH를 2 g 넣은 후, 자석막대와 환류냉각기를 장착한 뒤, 반응혼합물을 혼합시키면서 80 °C에서 환류시켰다. 4 h의 반응과정 후, 반응혼합물을 실온으로 냉각한 뒤, 반응혼합물에 200 mL의 물을 넣고, diethyl ether를 이용해 3번의 추출과정을 수행하였다. 바이오디젤이 포함되어있는 유기용매층을 무수 MgSO₄를 넣어 수분을 제거하고, MgSO₄ 수화물은 필터를 통해 제거하였다. 유기용매를 회전진공증류기(rotary vacuum evaporator)를 통해 농축시킨 뒤, 실리카겔이 충전된 컬럼크로마토그래피(Hexane : EtOAc = 30 : 1)를 이용해 바이오디젤을 정제하여 투명한 액체형태의 바이오디젤을 86~96%의 수율로 얻었다. 정제된 바이오디젤은 ¹H-NMR과 FT-IR을 이용해 구조분석을 하였으며, 다음은 각각의 바이오디젤의 분석결과이다.

콩기름로부터 바이오디젤의 합성

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 5.45-5.26 (m), 3.67 (s), 2.84 (m), 2.31 (t, J = 7.6 Hz), 2.07-2.00 (m), 1.66-1.59 (m), 1.31-1.17 (m), 1.02-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm⁻¹): 3008, 2924, 2854, 1741, 1462, 1436, 1365, 1196, 1170, 1018, 849, 724.

옥수수유로부터 바이오디젤의 합성

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.32-5.22 (m), 3.59 (s), 2.70 (t, J = 2.8 Hz), 2.24-2.19 (m), 2.00-1.95 (m), 1.56-1.53 (m), 1.30-1.14 (m), 0.83-0.79 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm⁻¹): 3008, 2924, 2854, 1741, 1462, 1436, 1365, 1196, 1170, 1018, 849, 724.

해바라기유로부터 바이오디젤의 합성

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.37-5.29 (m), 3.64 (s), 2.82-2.75 (m), 2.32-2.26 (m), 2.18-2.00 (m), 1.64 (t, J = 6.8 Hz), 1.34-1.28(m), 0.91-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm⁻¹): 3012, 2937, 2863, 1741, 1468, 1440, 1362, 1218, 1171, 1021, 854, 722.

면실유로부터 바이오디젤의 합성

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.39-5.30 (m), 3.66 (s), 2.77 (t, J = 6.4 Hz), 2.30 (t, J = 7.6 Hz), 2.07-2.00 (m), 1.62 (t, J = 6.4 Hz), 1.31-1.26 (m), 0.91-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm⁻¹): 3662, 3008, 2924, 2853, 1741, 1463, 1436, 1364, 1197, 1170, 1016, 843, 722.

Table 1. Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oils

Vegetable oil	Biodiesel Yield (%)	Vegetable oil	Biodiesel Yield (%)
Soybean	93	Rapeseed	87
Corn	94	Olive	92
Sunflower	90	Jatropha	93
Cotton seed	96	Sesame	86
Palm	92	Perilla	92
Grape seed	88	Pepper seed	90

팜유로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.38-5.30 (m), 3.66 (s), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.06-1.99 (m), 1.62 (t, $J = 6.8$ Hz), 1.31-1.21 (m), 0.90-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3663, 3006, 2923, 2853, 1742, 1463, 1436, 1364, 1197, 1170, 1118, 1016, 843, 722.

포도씨유로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.45-5.26 (m), 3.67 (s), 2.84 (m), 2.31 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.07-2.00 (m), 1.66-1.59 (m), 1.31-1.17 (m), 1.02-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3008, 2924, 2854, 1741, 1462, 1436, 1364, 1197, 1170, 1017, 843, 724.

유채유로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.41-5.30 (m), 3.66 (s), 2.82-2.76 (m), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.10-1.99 (m), 1.62 (t, $J = 7.2$ Hz), 1.30-1.26 (m), 0.89-0.83 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3662, 3007, 2924, 2853, 1741, 1462, 1436, 1364, 1197, 1170, 1017, 843, 724.

올리브유로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.41-5.30 (m), 3.66 (s), 2.81-2.75 (m), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.10-2.00 (m), 1.62 (t, $J = 6.4$ Hz), 1.31-1.16 (m), 0.91-0.84 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3663, 3009, 2923, 2853, 1742, 1462, 1436, 1364, 1196, 1170, 1016, 844, 723.

자트로파유로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 5.47-5.26 (m), 3.57 (s), 2.80-2.74 (m), 2.30 (t, $J = 7.6$), 2.06-1.99 (m), 1.65-1.58 (m), 1.26-1.16 (m), 0.95-0.88 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3791, 3662, 3007, 2924, 2853, 1742, 1462, 1436, 1364, 1197, 1170, 1016, 881, 723, 654.

참기름으로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.39-5.30 (m), 3.66 (s), 2.77 (t, $J = 6.0$ Hz), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.07-2.00 (m), 1.62 (t, $J = 6.4$ Hz), 1.31-1.23 (m), 0.89-0.87 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3007, 2924, 2853, 1741, 1462, 1436, 1365, 1196, 1170, 1018, 852, 723.

들기름으로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.40-5.30 (m), 3.66 (s), 2.82-2.77 (m), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.10-2.00 (m), 1.62 (t, $J = 6.8$ Hz), 1.31-1.26 (m), 0.98 (t, $J = 7.6$ Hz), 0.89-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3662, 3010, 2925, 2854, 1741, 1462, 1436, 1365, 1196, 1170, 1018, 867, 722.

고추씨기름으로부터 바이오디젤의 합성

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.40-5.30 (m), 3.66(s), 2.77 (t, $J = 6.4$ Hz), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz), 2.07-2.02 (m), 1.62 (t, $J = 7.2$ Hz), 1.31-1.26 (m), 0.91-0.86 (m). FT-IR (thin film on NaCl, cm^{-1}): 3662, 3008, 2924, 2854, 1741, 1462, 1436, 1365, 1196, 1170, 1018, 843, 723.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오디젤의 합성

국내에서는 대두유, 유채유, 팜유로부터 생산된 바이오디젤이 판매되고 있으며, 다양한 바이오디젤을 구하기 힘들기 때문에, 12종류의 식물성오일로부터 염기촉매하에서 트랜스에스테르화를 통해 다양한 바이오디젤을 합성하였다. 반응시간은 4 h으로 고정하였으며, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 합성된 바이오디젤을 정제하였다. Table 1에는 식물성오일로부터 바이오디젤을 합성한 후, 정제과정을 거쳐 계산된 수율을 나타내었다.

식물성오일 내의 트리글리세라이드는 분자를 구성하고 있는 알킬체인의 길이나 올레핀 함유여부에 따라 다양한 트리글리세라이드로 구성되어있으며, 식물성오일의 주성분은 트리글리세라이드의 혼합물 형태이다. 이로부터 합성된 바이오디젤 역시 단일 메틸에스테르가 아니며, Table 1에 표기된 수율은 식물성오일로부터 생성된 메틸에스테르 혼합물에 대한 수율이며, 86~96%의 높은 수율로 바이오디젤을 얻었다.

Figure 2는 참기름과 이로부터 합성된 바이오디젤의 NMR분석 스펙트럼을 나타낸다. 참기름의 트리글리세라이드에서 글리세린 스켈레톤 내의 메타인(methine, CH)과 메틸렌(methylene, CH_2) 수소가 없어지고, 3.5 ppm의 메톡시 그룹이 분석됨으로 완전한 트랜스에스테르화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 운점, 유동점, 저온필터막힘점 측정

보통 경우에 일정비율로 혼합하여 사용하고 있는 바이오디젤은 운점, 유동점, 저온필터막힘점이 높아 동절기에 일정비율로 사용할 때, 그 원료의 선택이 중요한 것으로 알려져 있다. Tables 2와 3은 12종류의 식물성오일로부터 합성된 바이오디젤의 운점과 유동점을 분석한 결과이다.

바이오디젤을 저온으로 냉각시킬 때, 바이오디젤의 고체상이 형성(운점)되다가, 고체상의 비율이 높아질수록 시료가 유동하지 않기 때문에 운점보다 유동점이 더 낮은 온도에서 측정됨을 볼 수 있었다. 들기름(perilla)으로부터 합성된 바이오디젤은 운점이 -13 °C, 유동점이 -15 °C로 가장 우수하였으며, 팜유로부터 합성된 바이오디젤은 13 °C의 운점, 12 °C의 유동점이 분석됨으로 열악한 저온특성을 보였다. 이는 들기름의 성분중에 불포화탄화수소인 리놀레닉산(linolenic acid)이

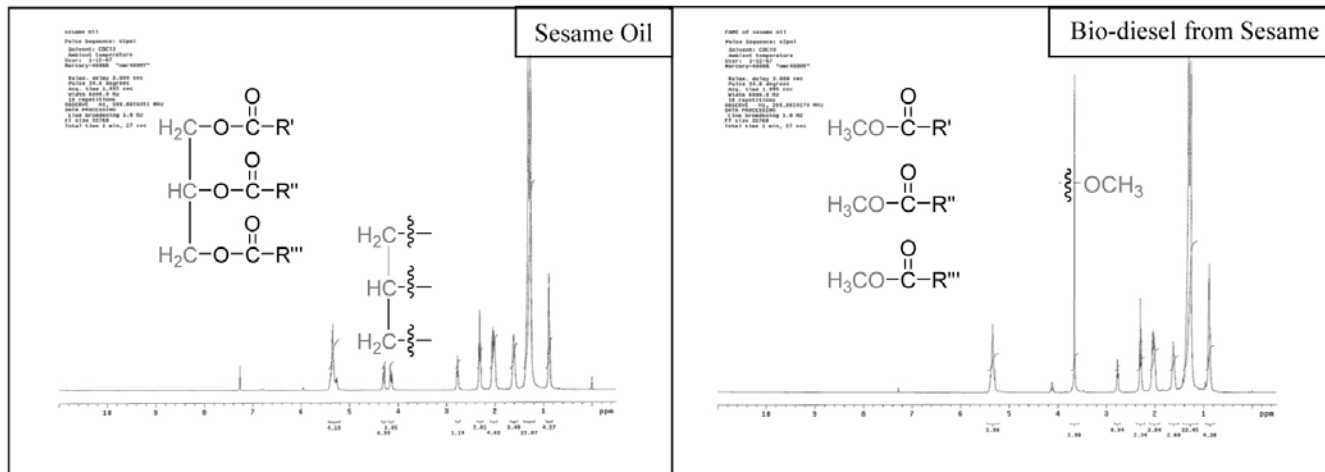


Figure 2. Analysis of vegetable oil and FAME using ¹H-NMR.

Table 2. Determination of Cloud Point for Synthesized Biodiesel

Biodiesel	Cloud point (°C)	Biodiesel	Cloud point (°C)
Soybean	-3	Rapeseed	-8
Corn	-10	Olive	-2
Sunflower	-1	Jatropha	-3
Cotton seed	1	Sesame	-4
Palm	13	Perilla	-13
Grape seed	-7	Pepper seed	-3

Table 3. Determination of Pour Point for Synthesized Biodiesel

Biodiesel	Pour point (°C)	Biodiesel	Cloud point (°C)
Soybean	-4	Rapeseed	-13
Corn	-12	Olive	-3
Sunflower	-9	Jatropha	-5
Cotton seed	0	Sesame	-4
Palm	12	Perilla	-15
Grape seed	-8	Pepper seed	-3

Table 4. Determination of CFPP for Synthesized Biodiesel

Biodiesel	CFPP (°C)	Biodiesel	CFPP (°C)
Soybean	-3	Rapeseed	-9
Corn	-12	Olive	-3
Sunflower	-2	Jatropha	-3
Cotton seed	1	Sesame	-4
Palm	13	Perilla	-13
Grape seed	-6	Pepper seed	-2

주성분이며, 리놀레익산(linoleic acid)와 올레익산(oleic acid)의 함량이 높기 때문이며[28], 반면에 팜유는 포화탄화수소인 팔미트산(palmitic acid)의 함량이 높기 때문이다.

Table 4는 바이오디젤의 저온필터막힘점을 나타내었다. 자동차의

연료가 엔진연소실에 도달하기 전에 연료 내의 이물질 등을 제거할 목적으로 연료필터를 지나게 된다. 만약 연료의 저온필터막힘점이 높으면, 정상적인 연료공급이 힘들어지게 된다.

모든 바이오디젤의 저온필터막힘점은 유동점보다 같거나 높게 측

정되었으며, 저온필터막힘점 역시 들기름과 옥수수유로부터 합성된 바이오디젤이 -13 °C, -12 °C로 우수하였으며, 팜유와 면실유의 바이오디젤은 13 °C, 1 °C로 열악하게 나타났다. 이는 앞서 운전과 유동점의 분석결과와 같이 바이오디젤을 구성하고 있는 포화지방산 메틸에스테르의 함량에 의해 좌우된 것으로 판단된다.

4. 결 론

화석연료 고갈에 따른 새로운 에너지원 개발은 국가 에너지안보 차원에서 매우 중요한 과제이며, 바이오디젤은 기존 석유디젤을 대체할 수 있는 환경친화적이며, 재생가능한 연료로 평가되어지고 있다.

바이오디젤의 다양성을 위하여 12종류의 식물성오일을 염기성촉매 하에서 트랜스에스테르화를 통해 바이오디젤을 합성하였으며, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제한 결과, 86~96%의 효과적인 수율을 보였다. 이렇게 합성된 원료별 바이오디젤을 운전, 유동점 그리고 저온필터막힘점을 측정하여 저온특성을 조사한 결과, 본 연구에서 처음으로 소개된 올레핀함량이 높은 들기름으로부터 합성된 바이오디젤의 저온특성이 가장 우수하였으며, 팜유와 면실유로부터 합성된 바이오디젤의 저온특성은 열악함을 볼 수 있었다. 본 연구에서는 원료별 바이오디젤의 합성을 통해 바이오디젤의 다양성을 보였으며, 운전, 유동점, 저온필터막힘점을 분석함으로써 다양한 바이오디젤의 저온특성의 정보를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- G. O. Garcia, E. Croiset, P. Douglas, A. Elkamel, and M. Gupta, *Energy & Fuel*, **21**, 2098 (2007).
- C. J. Campbell and J. H. Laherrere, *Sci. Am.*, **278**, 77 (1998).
- <http://www.geni.org/globalenergy/policy/renewableenergy/index.shtml>
- E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin Jr, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353 (2005)
- S. S. Kim, K. H. Kim, S. C. Shin, and E. S. Yim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 401 (2007).
- Y. K. Lim, S. C. Shin, J. R. Kim, E. S. Yim, H. O. Song, and D. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 617 (2008).
- M. Balat, H. Balat, and C. Oz, *Prog. Energy and Combust. Sci.*, **34**, 551 (2008).
- M. Cohron, H. Zhao, H. Liu, and W. Pan, *Energy & Fuels*, **22**, 1720 (2008).

- Y. K. Hong and W. H. Hong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 424 (2007).
- N. U. Soriano Jr, R. Venditti, and D. S. Argyropoulos, *Fuel*, **88**, 560 (2009).
- D. Bajpai and V. K. Tyagi, *J. Oleo. Sci.*, **55**, 487 (2006).
- R. L. Muncrief, C. W. Roofs, M. Cruz, and M. P. Harold, *Energy & Fuels*, **22**, 1285 (2008).
- H. Huo, M. Wang, C. Bloyd, and V. Putsche, *Environ. Sci. Technol.*, ASAP (2009).
- H. S. Lee, J. J. Choi, Y. H. Shin, Y. Lim, C. Han, H. Kim, and Y. W. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 747 (2008).
- A. Salis, M. Pinna, M. Monduzzi, and V. Solinas, *J. Biotechnol.*, **119**, 291 (2005).
- J. D. Choi, D. K. Kim, J. Y. Park, Y. W. Rhee, and J. S. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 194 (2008).
- Y. K. Lim, S. C. Shin, E. S. Yim, and H. O. Song, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 137 (2008).
- T. S. Koh and K. H. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 214 (2008).
- B. R. Moser, *Energy & Fuels*, **22**, 4301 (2008).
- M. J. Ramos, C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, and Á. Pérez, *Bioresource Technol.*, **100**, 261 (2009).
- C. R. Krishna, K. Thomassen, C. Brown, T. A. Butcher, M. Anjom, and D. Mahajan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8846 (2007).
- A. Bouaid, M. Martinez, and J. Aracil, *Bioresource Technol.*, **1001**, 2234 (2009).
- R. O. Dunn and M. O. Bagby, *JAOCs*, **72**, 895 (1995).
- H. Tang, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng, *Fuel*, **87**, 3006 (2008).
- R. F. Alex, B. J. Fuhr, and L. L. Klein, *Energy & Fuels*, **5**, 866 (1999).
- K. S. Pederson and H. P. Rnnigsen, *Energy & Fuels*, **17**, 321 (2003).
- W. V. Cropper and G. L. Hammond, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 37 (1965).
- Business act for quality standard inspection method and inspection fee for petroleum product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2006-42.
- A. Kleinová, J. Paligová, M. Vrbová, J. Mikulec, and J. Cvengroš, *Trans IChemE, Part B. Process Safety and Environmental Protection*, **85**, 390 (2007).
- I. H. Ro and M. A. Lim, *Yakhak Hoeji*, **27**, 169 (1983).