

알칼리 촉매와 고정화 효소를 이용한 폐식용유로부터 바이오 디젤 생산 1. 지방산 조성

신 춘 환*

동서대학교 에너지환경공학과
(2010년 8월 10일 접수; 2010년 9월 8일 수정; 2010년 9월 24일 채택)

Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Alkali Catalyst and Immobilized Enzyme 1. Fatty Acid Composition

Choon-Hwan Shin *

Department of Energy & Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 607-716, Korea
(Manuscript received 10 August, 2010; revised 8 September, 2010; accepted 24 September, 2010)

Abstract

Since biodiesel as bioenergy is defined as ester compounds formed by esterification of animal/vegetable oils, in this study three vegetable cooking oils (market, waste and refined waste ones) were esterified by reactions of alkali catalyst and immobilized enzyme. The fatty acid composition of the formed ester compounds was analyzed to investigate the feasibility of biodiesel production.

By lipolysis (i.e., hydrolysis of Triglyceride (TG)), all three vegetable oils used in this study were found to produce Diglyceride (DG), Monoglyceride (MD) and Fatty acid ethylester (FAEE). However, the amount of produced FAEE (which can be used as an energy source) was in the increasing order of market cooking oil, waste one and refined waste one. With NaOH catalyst, FAEE was produced about 24.92, 17.63 and 11.31 % for the respective oils while adding Lipozyme TL produced FAEE about 43.54, 38.16 and 24.47 %, respectively. This indicates that enzyme catalyst is more effective than alkali one for transesterification. In addition, it was found that the composition of fatty acids produced by hydrolysis of TG was unchanged with alkali and immobilized enzyme reactions. Thus it can be expected that stable conditions remain in the course of mixing with gasoline whose composition is similar to that of the fatty acids.

Key Words : Biodiesel, Vegetable cooking oil, Lipolysis, Fatty acid, Transesterification

1. 서 론

바이오디젤 생산의 기원은 1937년 8월 31일 벨기

에 브뤼셀대학의 G. Chavanne의 'Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels'에 관한 특허에서 찾을 수 있다. 이 특허는 식물성유지의 알코올화 반응(alcoholysis)에 대해 다루고 있으며, 단쇄 알코올(short linear alcohols)을 이용하여 식물성유지의 글리세롤을 대체함으로써 지방산을 분리하는 기술에 대해 설명하고 있는 점으로 미루어 바이오디젤의 최초 생산 기술인 것으로 보인다(Elliott,

*Corresponding author : Choon-Hwan Shin, Department of Energy & Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 607-716, Korea
Phone: +82-51-320-1787
E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

2007).

현재에 와서는 에스테르 교환 반응 (transesterification)을 이용한 저이용 지질류의 고부가가치화 연구가 활발히 진행되어(서, 2008; Lee, 2007) 식물성 기름을 이용한 대체 에너지 생산기술, 트랜지지방 문제를 해결할 수 있는 수소첨가 반응 대체 기술, trepeneester와 같은 방향 성분 생산 기술 및 당뇨병 환자들을 위한 MCT (Medium Chain Triglyceride) 생산 기술 등의 다양한 화학공학 분야, 식의약, 화장품 산업에 이르기 까지 응용 범위를 확대하고 있다(김 등 2008).

최근의 두 차례에 걸친 석유파동은 세계의 에너지 문제에 대한 심각성을 일깨워 주었고 대체 에너지 개발을 촉진시키는 계기가 됨에 따라 현재 여러 나라에서 대체 에너지 개발에 주력하고 있으며 우리나라 역시 신·재생 에너지 개발을 위해 신 성장 동력 사업을 추진하고 있다. 특히, 온실 가스 감축 및 기후 변화 대응을 위해 석유 대체 에너지로서 신재생 에너지 관련 연구가 많이 진행되고 있으며 이는 태양열, 태양광발전, 바이오매스, 풍력, 소수력, 지열, 해양에너지, 폐기물 에너지, 연료전지, 석탄액화가스화, 수소에너지 부분으로 나누어진다. 그 중 대체 에너지 개발의 주류를 이루고 있는 바이오 연료와 석탄액화가스화 개발을 위해 주로 사용되는 열분해 방법은 원료 유기물에서 고온고압으로서 가스화 및 연료를 액화 시키는 기술로서 고분자 상태의 원료를 열분해 하는 방법으로 수소화 시키는 공정을 이용하고 있다(김 등, 2007; 김 등, 2008). 그러나 이 공정에서 필요한 수소는 조작이 어렵고 단가가 비싸다는 단점이 있음을 감안 할 때 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 바이오 에너지의 생산을 위해 알칼리 촉매와 고정화 효소를 사용하여 바이오 에너지로서 바이오 디젤의 생산 가능성을 타진하고자 하였다.

여기서 바이오 에너지는 크게 바이오 디젤 및 바이오 에탄올과 같은 액체연료와 바이오가스과 같은 기체연료로 구분되며 바이오디젤은 유채유, 해바라기유, 대두유, 야자유, 폐식용유 등 식물성유와 어유 등의 동물성유를 알코올과 반응시켜 생성되는 에스테르 화합물로 정의되기 때문에(임 등, 2009; 지식경제부, 2005; 지식경제부, 2008, 홍과 홍, 2007) 본 연구에 사

용한 세 종류의 식물유의 조성 및 생성된 에스테르 화합물의 지방산 조성을 제시하여 바이오 디젤 생산의 기본 자료로 활용하고자 한다. 특히 폐식용유는 폐기물로서의 처리 보다는 생분해성 재생 비누 제조(신 등, 1996) 및 zeolite 촉매를 이용한 biomethanol 생산 (Koh와 Chung, 2008) 등의 연구에서처럼 폐자원의 자원 순환 체계의 원료 물질로서 활용이 가능성이 확인됨에 따라 본 연구에서는 시판 식용유, 정제된 폐식용유를 비교 대상 물질로 사용하고, 폐식용유를 에너지원으로 사용하여 NaOH를 알칼리 촉매로, lipozyme TL을 고정화 효소로 사용하여 triglyceride (TG)의 분해에 의한 alkylester 생성을 확인함과 동시에 식용유로부터 바이오 에너지 생산 가능성을 제시하고자 하였다. 또한 TG의 분해에 의해 생성된 지방산은 알칼리 반응 및 고정화 효소 반응에 의한 조성 변화에 따라 이와 조성이 비슷한 경유와의 혼합 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 재료

부산시 각 급 학교의 주방으로 부터 2009년 10월 수거된 폐식용유 및 이를 정제한 정제폐유, 그리고 시중에 판매되는 H 사의 시판 식용유의 세 종류의 식물유를 사용하였다.

2.2. 점도 측정

폐식용유 및 정제폐유 그리고 시판 식용유의 점도 측정을 위해 점도계(Model VT-03E, Orion, Japan)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

2.3. 비누화가 측정

시료 1 g을 삼각플라스크에 넣고 0.5 N-KOH-에탄올 용액 25 ml 첨가한 후 환류냉각기를 연결하여 30분 간 물중탕 한 후 냉각시켜 페놀프탈레인용액을 지시약으로 하여 과잉의 KOH를 0.5 N-HCl용액으로 분홍색이 없어지는 점을 종말점으로 하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{비누화가} = 28.05 * (A-B) * F / C \quad (1)$$

여기서 A : 바탕시험의 HCl 소비량(ml)
 F : 0.5 N-HCl의 농도계수
 B : 본 실험의 HCl 소비량(ml)
 C : 시료 채취량(g)

2.4. 요오드가 측정

시료 1 g 씩 삼각플라스크에 분취하여 4염화탄소 10 ml를 가하여 완전용해 시킨 다음 wijs-용액 25 ml를 가하여 암소에서 30분 간 방치한 후에 10% KI용액 20 ml와 증류수 100 ml를 가한다. 0.1 N-Na₂S₂O₃용액으로 시험액이 옅은 황색이 될 때까지 적정하고 가용성 녹말용액을 몇 방울 가하여 푸른색이 없어질 때까지 다시 Na₂S₂O₃로 적정한다. 요오드값은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{요오드가} = (A-B) * F * 1.269 / C \quad (2)$$

여기서 A : 바탕시험의 Na₂S₂O₃용액 소비량(ml)
 B : 본 실험의 Na₂S₂O₃용액 소비량(ml)
 F : 0.1 N-Na₂S₂O₃용액의 농도계수
 C : 시료 채취량(g)

2.5. 산가 측정

시료 각 10 g 씩 삼각플라스크에 분취한 후에 에탄올-에테르혼합 용액(1:2) 100 ml 에 시료를 완전 용해 시킨 후 페놀프탈레인 지시약을 가한 후 0.1 N-KOH-알코올용액으로 적정하여 옅은 분홍색이 30초 가량 지속되는 점을 종말점으로 확인하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{산가} = 56.11 * A * B * F / C \quad (3)$$

여기서 A : KOH의 소비량(ml)
 B : KOH의 노르말 농도
 F : KOH의 농도계수
 C : 시료 채취량(g)

2.6. 과산화물가 측정

시료 각 1 g 씩 삼각플라스크에 분취한 후 아세트산-클로로포름 혼합액 25 ml를 가하여 녹인 다음 포화 요오드화칼륨 용액 1 ml를 가하여 진탕후 암소에 10

분 간 방치한 후에 녹말용액 1 ml을 지시약으로 가하여 0.01 N-Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하여 옅은 팔색이 무색이 될 때를 종말점으로 하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{과산화물가} = (A-B) * F * 10 / C \quad (4)$$

여기서 A : 본 실험의 0.01 N-Na₂S₂O₃소비량(ml)
 B : 바탕시험의 0.01 N-Na₂S₂O₃소비량(ml)
 F : 0.01 N-Na₂S₂O₃용액의 농도계수
 C : 시료 채취량(g)

2.7. 에탄올화 반응

본 실험에서 사용된 3 종류의 시료 5 g를 기질에 대한 3 w%의 무기촉매 NaOH와 고정화 효소인 lipozyme TL I M을 사용하여 shaking incubator상에서 에탄올화 반응하였다. 반응조건은 모두 60 °C, 120 rpm의 조건으로 수행되었고, 반응 시간은 30시간이다. 에탄올의 몰 함량비는 NaOH 처리 시 6배수(1.72g), Lipozyme TL IM처리 시 3배수(0.86g)이며 효소 처리의 경우 에탄올에 의한 효소 불활성화를 막기 위하여 1배수씩 3회에 걸쳐 10시간마다 첨가하였다.

2.8. 에탄올화 반응의 분석 방법

에탄올화 반응에 따른 시료의 구조 분석을 위하여 HPLC(Waters 600E, USA)를 사용하였으며 column은 C18(4.6×150 mm)를 사용하였다. 검출기는 UV Detector(Waters 484, USA)를 사용하였으며 분석과장은 205 nm로 수행하였다. Methanol(용매A)과 2-propanol : hexane(5:4(v/v))(용매B)을 이동상으로 사용했으며 유속은 1 ml/min 이었다. 시료 주입 후 15분 동안 용매A와 B를 100:0 에서 50:50 부피비로 변화시켰고 15분에서 25분 까지 50:50 부피비로 유지하였다가 25분부터 30분까지 용매 A와 B를 100대 0으로 변화 시켰다(백 등 2009). 사용한 GC(Shimadzu, GC-2010, Japan)의 Column은 HP-INNOWax(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm)이며, 검출기는 FID를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초 물성

Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 점도는 사용 빈

Table 1. Properties of sample

Properties	Sample	Waste cooking oil	Refined waste cooking oil	Fresh cooking oil
Viscosity(CPS)		110	85	97
Acid Value(-)		4.43	1.65	0.3
SoapValue(-)		223.00	252.45	278.2
Iodine value(-)		23.77	25.38	27.09
Peroxide Value(-)		5.08	1.51	0.25

도에 따라 상승하고 비누화 값은 감소하고 있어 탄소 원으로 구성된 유류는 사용에 따라 저급 지방산의 비율이 상승하고 있음을 알 수 있다. 또한 산패에 의한 유리지방산의 비율을 확인 할 수 있는 산값에서 볼 수 있는 바와 같이 사용 빈도가 증가 하면 산패 정도가 커지고 있음을 알 수 있다. 그리고 과산화물 값은 유지의 변질 정도를 나타내며 고리화된 과산화물이나 그 중합체 혹은 과산화수소의 함유를 확인 할 수 있다. 이는 사용빈도가 높은 식용유 일수록 FTIR spectrum 의 $3,500\text{ Cm}^{-1}$ 에서 hydroxyl 기가 강하게 나타나 ester group 의 열에 의한 가수 분해 현상을 확인 할 수 있다는 결과와 $1,715\text{ Cm}^{-1}$ 에서 유리지방산의 흡수대에 해당하는 peak가 나타난다는 이전의 연구 결과와도 일치하고 있다(신 등, 1996). 또한 요오드값으로 부터는 이중결합 등 불포화기의 유무를 확인 할 수 있다. Table 1의 요오드값은 사용 빈도에 따라 감소하고 있어 사용빈도가 작을수록 이중결합의 peak가 UV spectrum 에 나타는 결과와도 일치하고 있다(신 등, 1996). 따라서 식용유 구조중의 일부는 가수분해 되어 유리 지방산으로 전환되고 있다는 결과로 판단이 가능하기 때문에(서, 2008; 최 등, 2008; Designer, 2008) 이러한 식용유의 기초 물성은 알칼리 촉매 및 고정화 효소를 이용한 에스테르화 반응의 경향을 확인할 수 있는 기초 자료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

3.2. HPLC에 의한 구조분석

3.2.1. 원 시료의 HPLC 분석

실리카겔 칼럼을 이용한 Mono-Di-and Triglyceride Mix의 HPLC분석의 monoolein 2.7 min, diolein 9.7 min, triolein 19.9 min의 retention time(RT)의 결과를 이용하여(백 등, 2009) 10분 이전의 RT 값을 가지는 피크는 소량의 MG, DG, ester 등으로 확인되며 분석 결과 각각의 RT 값은 MG 2-3분, ester는 4-4.5분, DG

6-11분, TG 16-26분으로 설정하였다. 그리고 각각의 조성을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

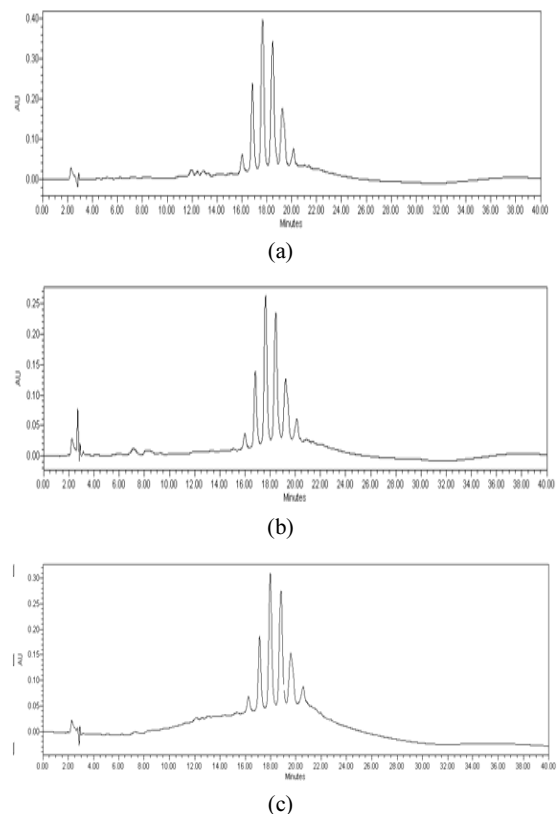


Fig. 1. HPLC chromatography of raw samples(a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 반응 전의 a, b, c 시료 모두에서 TG의 함량이 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있으며 DG와 MG는 상대적으로 낮은 피크를 보이고 있으며 FAEE는 전혀 보이지 않고 있음을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 알칼리 촉매에 의한 에탄올화 반응

Fig. 2에는 NaOH를 알칼리 촉매로 사용하여 처리된 시료들의 HPLC 피크를 나타내었다.

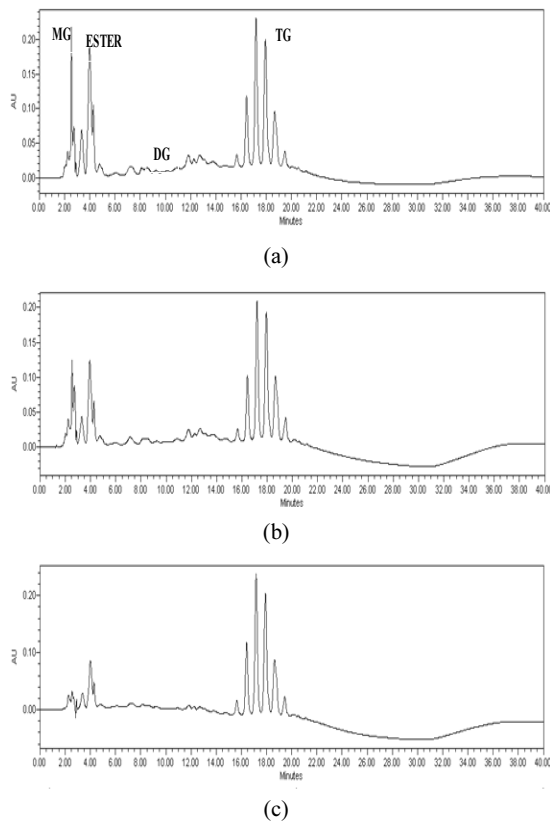


Fig. 2. HPLC chromatography of NaOH treated samples. (6M ethanol, 60°C, 120rpm, 30h, a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 TG의 분해에 의해 DG, MG, ethylester의 생성을 확인 할 수 있었으며 각각의 결과는 전체 w%로 환산하여 분석하였다(백 등, 2009). 여기서 보면 시판 식용유의 경우 TG는 93.83%에서 49.2%로 감소한 반면, DG는 4.3%에서 12.98%, MG는 1.87%에서 12.85%, FAEE는 0%에서 24.92%로 각각 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 TG는 글리세롤 한 분자에 각각 2와 1개의 지방산이 결합되어 있는 형태인 DG와 MG로 분해되고 시판 식용유에는 존재하지 않았던 FAEE가 24.92%만큼 생성하고 있

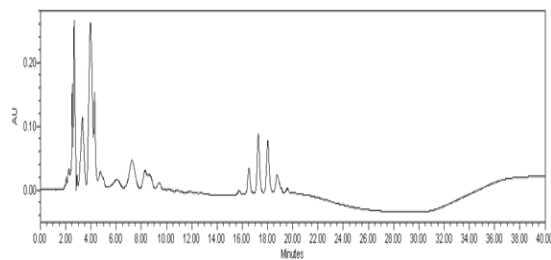
음이 확인되었다. 또한 폐식용유는 TG가 89.66%에서 57.0%, DG가 4.36%에서 12.33%, MG가 5.98%에서 13.04%, FAEE가 0%에서 17.63%로 확인되었으며 정제 폐식용유의 경우에는 TG가 93.75%에서 68.35%, DG가 3.41%에서 26.31%, MG가 2.84%에서 5.34%, FAEE가 0%에서 11.31%로 확인되었다. 이러한 결과로부터 정제 폐식용유는 정제과정을 통해 시판식용유와 비슷한 농도의 TG로 정제됨을 확인할 수 있었으나 에너지원으로 사용할 수 있는 FAEE는 오히려 폐식용유 보다 현저히 낮다는 사실을 확인할 수 있었다. 이는 폐식용유의 정제를 위해 가열과정을 거쳤기 때문에 폐식용유 자체 보다는 더 많은 열 이력을 가지고 있어 table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 폐식용유 보다는 오히려 점도가 낮은 현상을 보이는 결과로부터 TG가 FAEE로 전환하는 비율이 낮은 것으로 판단되며 Table 1의 결과처럼 열 이력을 가지지 않은 시판 식용유는 산패 및 열에 의한 분해반응이 일어나지 않아 TG의 FAEE로의 전환이 용이한 것으로 확인되었다.

3.2.3. 고정화 효소에 의한 에탄올화 반응

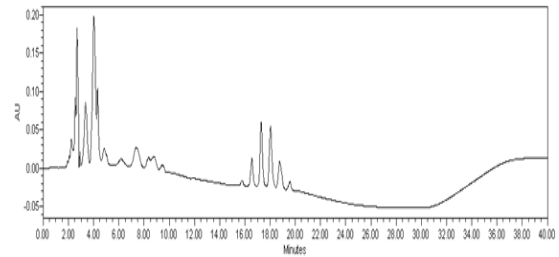
Fig. 3에는 lipozyme TL을 효소 촉매로 사용하여 처리된 시료들의 HPLC 피크를 나타내었다. 여기서 보면 시판식용유는 TG가 22.04%, DG가 14.85%, MG가 19.56%, FAEE가 43.54%로 계산되었으며 폐식용유는 각각 26.71%, 16.25%, 18.88%, 38.16%로, 정제 폐식용유는 45.51%, 11.68%, 18.34%, 24.47%로 확인되었다.

이 결과 역시 시판식용유에서 가장 높은 FAEE의 전환을 확인할 수 있어 알칼리 촉매의 경우와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 알칼리 촉매반응과의 생성된 FAEE의 비교에서는 시판식용유는 24.92%와 43.54%, 폐식용유는 17.63%와 38.16%, 폐정제식용유는 11.1%와 24.47%로 나타나 모든 시료에서 lipozyme TL을 고정화 효소로 사용했을 경우가 월등히 높은 FAEE를 생성시킨다는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 폐식용유 중의 유리지방산은 염기촉매와 중화 반응하여 염을 생성시킬 뿐 아니라 촉매 소요량을 증가시키며 생성된 염은 바이오디젤과 글리세롤의 분리를 어렵게 하여 바이오디젤 생산 수율을 감소시킨다는 결

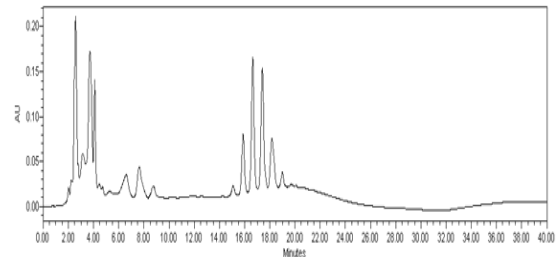
과(Lee, 2007; 김 등, 2007; 김 등 ; 2007)와 효소 반응에 의해 높은 수율의 FAEE를 얻을 수 있다는 결과(백 등, 2009; Herod 등, 2007; Koh와 Chung, 2008)와 동일하다. 따라서 에스테르 교환반응에서 알칼리 촉매의 단점인 많은 에너지소모, 불포화 지방산에 의한 2중 결합 혹은 3중 결합을 가지는 중합체의 생성을 해소 하기 위해서는 효소 반응에 의한 에스테르 전환이 효율적임을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. HPLC chromatography of Lipozyme TL treated samples(3M ethanol, 60 °C, 120rpm, 30h, a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).

Table 2. Composition(%) of raw samples by HPLC analysis(a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil)

(a)			
Sample	Fresh cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Triglycerides	93.83	49.24	22.04
Diglycerides	4.3	12.98	14.85
Monoglycerides	1.87	12.85	19.56
Fatty acid ethyl esters	0	24.92	43.54

(b)			
Sample	Waste cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Triglycerides	89.66	57.0	26.71
Diglycerides	4.36	12.33	16.25
Monoglycerides	5.98	13.04	18.88
Fatty acid ethyl esters	0	17.63	38.16

(c)			
Sample	Refined waste cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Triglycerides	93.75	68.35	45.51
Diglycerides	3.41	26.31	11.68
Monoglycerides	2.84	5.34	18.34
Fatty acid ethyl esters	0	11.31	24.47

3.3. GC-FID 에 의한 지방산 조성 분석

Fig. 4에 GC로 분석한 원 시료들의 피크를 나타내었고 Fig. 5에 알칼리촉매 반응에 의한 피크를, 그리고 Fig. 6에 고정화 효소 반응에 의한 피크를 각각 나타내었으며 Table 3에는 지방산 조성의 분석결과를 나타내었다. 여기서 보면 본 실험에 사용한 세 가지 시료 모두에서 linoleic acid, oleic acid, palmitic acid가 가장 많았으며 정제 폐식용유는 myristic acid와 palmitoleic acid는 존재하지 않았다. 또한 가장 불포화도가 높은 linoleic acid와 linolenic acid는 시판 식용유와 비교하여 폐식용유는 감소하고 있어 Table 1의 기초 물성에서 알 수 있는 바와 같이 산화작용에 의해 2중 결합 혹은 3중 결합이 형성된 결과로 해석이 가능하다. 여기서 가장 많은 조성을 나타내고 있는 불포화 지방산인 linoleic acid의 알칼리 촉매 반응에 의한 조성 변화와 효소 반응에 의한 조성 변화를 비교해 보면 시판식용유의 경우 초기 조성 51.88%에서 알칼리 촉매 반응 결과 55.74%, 효소반응 결과 55.88%를 나타내고, 폐식용유는 초기 조성 46.66%에서 각각 47.1%, 46.42%, 정제 폐식용유는 초기 조성 56.05%에서 각각 52.67%, 52.41%를 나타내고 있으며 다른 지방산의 경우도 조성 변화는 거의 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 HPLC 구조 분석 결과와는 달리 알칼리 촉매 반응 및 효소 반응에 의한 조성의 변화는 없는 것으로 판단이 가능하였으며 에너지원으로 사용 가능한 FAEE는 TG의 전이 에스테르화 반응에 의해 생성 되지만 일단 생성된 FAEE의 조성은 반응에 의해서는 변하지 않는 안정한 상태로 존재한다는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 식물성 유지로부터 생성된 지방산 에스테르는 biodiesel로 사용할 경우 석유 정제에 의해 생산된 경유와 혼합하여 사용한다고 해도 그 조성이 변하지 않을 것으로 판단이 가능하며 생산 과정에서 배출하는 대기오염 배출량이 매우 적으며 사용 시 매연이나 미세먼지, 이산화탄소 등 공해물질 배출을 줄일 수 있다는 장점이 있기 때문에 본 실험의 결과를 이용한 연속적인 실험에서 BD5, BD20와 같이 나타내는 경유와의 혼합 비율에 따른 연소 효율 등을 제시 할 수 있는 추가 연구가 진행되고 있다.

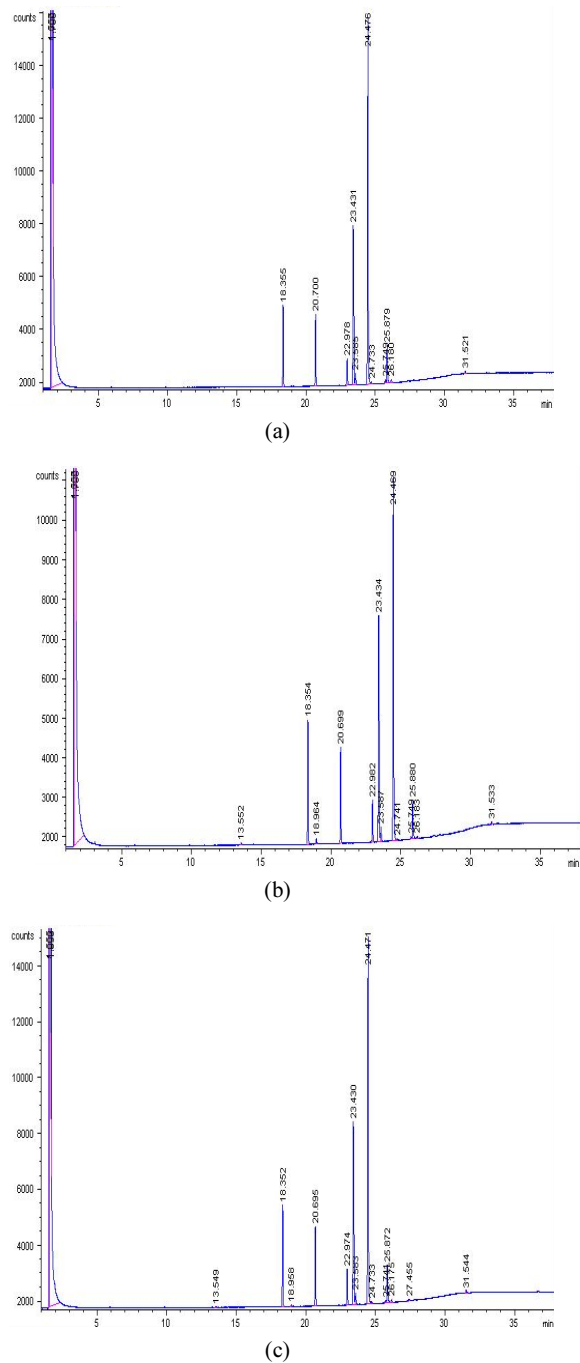
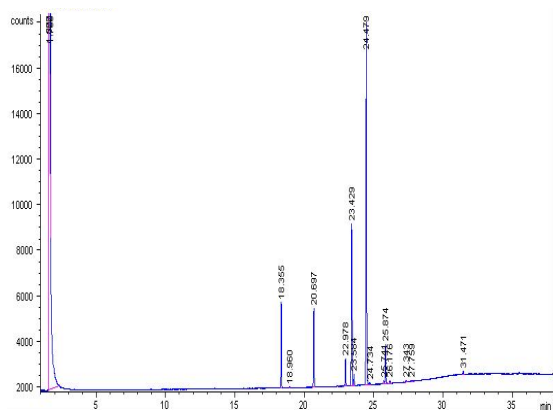
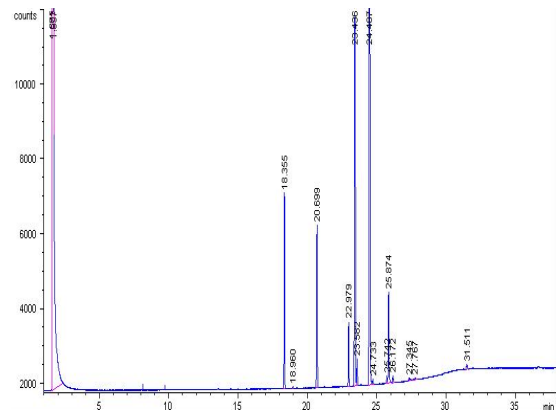


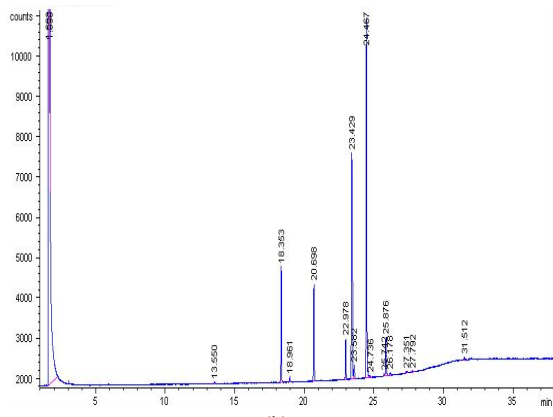
Fig. 4. GC chromatography of raw samples(a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).



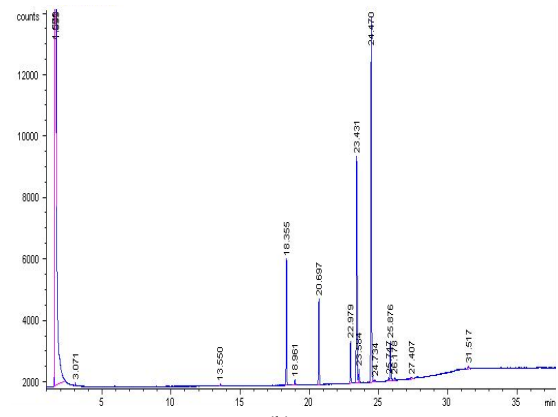
(a)



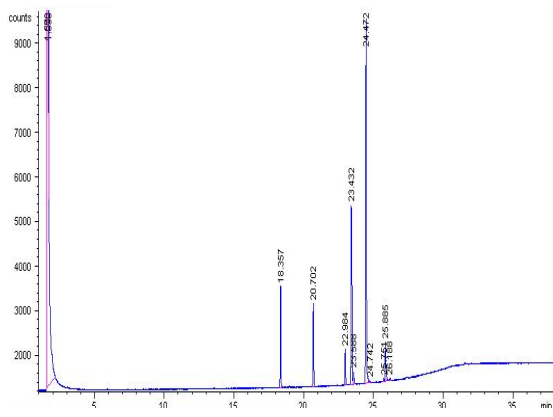
(a)



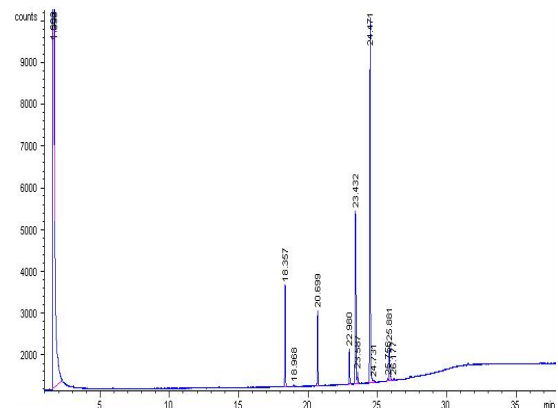
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 5. GC chromatography of NaOH treated samples(6M ethanol, 60 °C, 120rpm, 30h, a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).

Fig. 6. GC chromatography of Lipozyme treated samples (6M ethanol, 60 °C, 120rpm, 30h, a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil).

Table 3. Result of fatty acid composition(%) by GC-FID analysis(a: fresh cooking oil, b: waste cooking oil, c: refined waste cooking oil)

(a)			
Sample Composition	Fresh cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Myristic acid	0.15	0.00	0.00
Palmitic acid	12.77	11.23	11.20
Palmitoleic acid	0.17	0.11	0.11
Stearic acid	4.89	3.98	3.91
Oleic acid	24.57	23.22	23.06
Linoleic acid	51.88	55.74	55.88
Linolenic acid	5.57	5.73	5.85

(b)			
Sample Composition	Waste cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Myristic acid	0.25	0.24	0.23
Palmitic acid	14.06	13.53	14.30
Palmitoleic acid	0.64	0.62	0.69
Stearic acid	5.07	5.08	5.11
Oleic acid	28.23	28.23	28.08
Linoleic acid	46.66	47.11	46.42
Linolenic acid	5.09	5.19	5.16

(c)			
Sample Composition	Refined waste cooking oil	NaOH treated	Lipozyme treated
Myristic acid	0.00	0.00	0.00
Palmitic acid	11.24	12.46	12.65
Palmitoleic acid	0.00	0.00	0.19
Stearic acid	3.88	4.89	4.74
Oleic acid	23.04	24.44	24.44
Linoleic acid	56.05	52.67	52.41
Linolenic acid	5.79	5.54	5.57

4. 결론

시판 식용유와 폐식용유 및 정제 폐식용유를 biodiesel 생산을 위해 알칼리 촉매 반응 및 효소 반응을 실시하여 HPLC와 GC-FID 분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에 사용한 식용유들은 사용빈도를 나타내는 열 이력이 클수록 산패가 진행되어 폐식용유 및 정제 폐식용유에서 산도 및 과산화 값의 상승을 확인할 수가 있어 가능하면 열 이력이 작은 식용유를 biodiesel 생산의 출발 물질로 사용해야 할 필요가 있음을 확인하였다.
2. HPLC 분석결과 시판식용유는 TG의 분해과정

을 통해 알칼리 촉매 반응에서 24.92%, 효소 반응에서 43.54%의 FAEE를 생산하고 있으며, 폐식용유는 각각 17.63%, 38.16%, 폐 정제 식용유는 각각 11.31%, 24.47% 를 생산하고 있어 2중 결합 및 3중 결합이 형성되지 않은 식용유가 많은 FAEE를 생산하고 있음을 알 수 있었으며 효소 반응에 의한 FAEE 생성이 알칼리 촉매 반응 보다 효율적인 것을 확인하였다.

3. GC-FID에 의한 지방산 분석 결과로부터 불포화 지방산인 Linoleic acid의 알칼리 촉매 반응에 의한 조성 변화와 효소 반응에 의한 조성 변화를 비교해 보면 시판식용유의 경우 초기 조성 51.88%에서 알칼리 촉

매 반응 결과 55.74%, 효소반응 결과 55.88%를 나타내고, 폐식용유는 초기 조성 46.66%에서 각각 47.1%, 46.42%, 정제 폐식용유는 초기 조성 56.05%에서 각각 52.67%, 52.41%를 나타내고 있어 알칼리 촉매 반응 및 효소 반응에 의해서는 그다지 조성이 변하지 않음을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 에너지원으로 사용 가능한 FAEE는 TG의 전이 에스테르화 반응에 의해 생성 되지만 일단 생성된 FAEE의 조성은 반응에 의해서는 변하지 않는 안정 상태로 존재한다는 결론으로 유추가 가능하기 때문에 생성된 지방산 에스테르를 biodiesel로 사용할 경우 석유 정제에 의해 생산된 경유와 혼합하여 사용한다고 해도 그 조성이 변하지 않을 것으로 판단이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 2009년 예비 기술 창업자 지원 사업 및 동서대학교 2009년 학술연구 지원 사업에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김덕근, 최종두, 박지연, 2009, 황산을 이용한 열대작물 오일의 전처리 반응 최적화 및 바이오디젤 생산, KChE, 47 (6), 762-767.
 김승수, 김기호, 신성철, 임의순, 2007, 바이오디젤 보급을 위한 정책 및 시장현황, 공업화학과학 전망, 11 (3), 401-411.
 김승수, 김영식, 김진수, 2008, 국내 신재생에너지로서의 바이오디젤 동향, 공업화학과학 전망 11(3), 1-10.
 김영주, 이진석, 김덕근, 2007, 강산성 이온성 액체에 의한 유리지방산의 에스테르화 연구, KChE, 45(3), 286-290.

백성신, 권경태, 정고운, 안향민, 심정은, 강희문, 전병수, 2009, 초임계 이산화탄소에서 밀배아유의 효소적 에탄올화 반응 특성, KChE, 47(5), 546-552.
 서영웅, 2008, 수첨 바이오디젤(HBD) 생산기술의 최근 동향 및 전망, 공업화학과학 전망, 11(3), 35-45.
 신춘환, 김희숙, 허근태, 1996, 폐식용유로 제조된 재생 비누의 생분해 속도, 한국 환경과학회지, 5(1), 83-91.
 임영관, 전철환, 김신, 2009, 다양한 식물성오일로부터 생산된 바이오디젤의 혼합에 따른 연료특성 분석, KChE, 47 (2), 237-242.
 지식경제부 고시 제 005-55호, 2005, 바이오디젤 시범 보급사업 추진에 관한 고시.
 지식경제부 고시 제 007-83호, 2007, 바이오디젤 이용 및 보급 확대 연료의 인정에 관한 고시.
 최종두, 김덕근, 박지연, 2008, Amberlyst-15를 이용한 자트로파 오일의 에스테르화 반응 최적화 및 바이오디젤 생산, KChE, 46(1), 194-199.
 홍연기, 홍원희, 2007, 바이오디젤 공정기술과 연료특성, KChE, 45(5), 424-432.
 Designer, G. K., 2008, Biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties, Energy Fuels, 22(2), 1358-1364.
 Elliott, D. C., 2007, Historical developments in hydro-processing bio-oils, Energy Fuels, 21(3), 1792-1815.
 Herod, A. A., Bartle, K. D., Kandiyoti, R., 2007, Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods, energy Fuels, 21(4), 2176-2203.
 Koh, T. S., Chung, K. H., 2008, Production of biodiesel from waste frying oil by transesterification on zeolite catalysts with different acidity, J. Korean Ind. Eng. Chem., 19(2), 214-221.
 Lee, K. W., 2007, A kinetic study on the transesterification of glycerol monooleat and used soybean oil to biodiesel, J. Ind. Eng. Chem., 13(5), 799-807.