

요소 착물형성에 의한 포화지방산 고함유 팜유 및 우지 유래 바이오디젤의 저온유동성 개선효과 연구

이영화*, 신정아, 장 화, 이기택, 김광수, 장영석, 박광근

Improvement of Low Temperature Property of Biodiesel from Palm Oil and Beef Tallow Via Urea Complexation

Yong-Hwa Lee*, Jung-Ah Shin, Zhang Hua, Ki-Teak Lee, Kwang-Soo Kim, Young-Seok Jang and Kwang-Geun Park

Abstract

Biodiesel is non-petroleum based fuel produced from vegetable oils or animal fats through transesterification. The compositions of saturated and unsaturated fatty acids in the feedstocks are important factors for biodiesel quality in terms of low-temperature fluidity and oxidative stability. The goal of this study is to improve the cold flow property of biodiesel from vegetable and animal origin containing highly saturated methyl esters (approx. 50%). In this purpose poly-saturated methyl esters in palm and tallow biodiesel were removed via urea-based fractionation and then the recovered fractions (enriched unsaturated fatty acid methyl esters) were supplemented with cold flow improvers. The highest concentration of unsaturated fatty acid methyl esters (93.8%) was obtained using a urea/fatty acid ratio of 3:1 at the crystallization temperature of 0°C for 17 hours in incubation, with recovery of 71% and the addition of cold flow improver (Flozol® 515, 3,000 ppm) to the enriched poly-unsaturated fatty acid methyl esters reduced the CFPP(cold filter plugging point) of palm biodiesel from 12°C to -42°C. In tallow biodiesel both the enrichment of unsaturated fatty acid methyl esters (93.71%) and the addition of cold flow improver (Infineum R408, 3,000ppm) reduced the CFPP from 10°C to -32°C.

Key words

Biodiesel(바이오디젤), Fatty acid methyl ester(지방산메틸에스테르), Cold filter plugging point(저온필터막힘점), Cold flow improver(유동성 향상제)

(접수일 2012. 10. 7, 수정일 2012. 12. 11, 게재확정일 2012. 12. 11)

* 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 (Bioenergy Crop Research Center, National Institute of Crop Science, RDA, Muan 533-831, Korea)

■ E-mail : yonghwa@korea.kr ■ Tel : (061)450-0125 ■ Fax : (061)453-0085

1. 서론

최근 고유가와 기후협약 대응 등 세계 에너지 수급 환경변화에 따른 석유 대체연료로서 생물자원을 원료로 하는 바이

오연료의 생산과 이용이 급증하고 있다⁽¹⁾. 석유대체연료 중 바이오디젤(biodiesel)은 동·식물성 지방의 주성분인 트리글리세리드(triglyceride)로부터 메탄올과 촉매를 이용한 전이 에스테르화(transesterification)반응을 통해 얻어지는 지방

산메틸에스테르(fatty acid methyl ester)의 혼합물이다⁽²⁾. 바이오디젤은 원유에서 생산한 디젤과 물리적 특성이 유사하면서도 환경오염물질인 방향족 화합물의 배출량이 매우 낮으며, 무엇보다도 재생 가능한 에너지원이라는 장점이 있다⁽³⁾. 그러나, 바이오디젤은 저온유동성이 좋지 않는데 이는 주로 녹는점이 높은 포화지방산 메틸에스테르의 함량에 의해 좌우된다⁽⁴⁾. 특히, 팜유 유래 바이오디젤은 포화지방산 메틸에스테르의 함량이 높아 저온필터막힘점(cold filter plugging point, CFPP)이 매우 높다^(4,5). 또한, 동물성 지방도 포화지방산의 비율이 높기 때문에 바이오디젤로 전환 시 저온필터막힘점이 매우 열악하다⁽⁶⁾.

일반적으로 포화지방산 메틸에스테르 함량이 높은 바이오디젤의 저온유동성을 개선하기 위한 방법은 유동성 향상제를 첨가하는 방법, 포화도를 저감하는 방법, 및 경유, 등유 등을 혼합하는 방법들이 있다⁽⁷⁻⁹⁾. 요소 착물형성(urea complexation) 방법을 이용한 식물성 기름의 지방산 분별에 대한 연구가 보고된 바 있다⁽¹⁰⁾.

본 연구는 포화지방산 함량이 높은 팜유 및 우지 유래 바이오디젤을 대상으로 요소 착물형성을 통한 녹는점이 높은 포화지방산 메틸에스테르의 함량을 저감시킨 후, 유동성 향상제를 첨가하여 저온필터막힘점 개선효과를 연구하였다(Fig. 1).

2. 재료 및 방법

2.1 실험 유지

팜유는 (주)오투기(Ottogi Co, Ltd.)에서 제조한 팜유를 구입하여 바이오디젤 합성에 이용하였다. 생우지는 무안읍

소재 식육점에서 구입하고 고압멸균기(121°C, 60분)를 이용하여 기름을 추출 하였다.

2.2 전이에스테르화 반응

바이오디젤을 제조하기위해 원료유와 메탄올은 1: 15의 몰비율(팜유 50g: 메탄올 28.95g)을 취하였고, 수산화칼륨(KOH) 5g(팜유의 1%, w/w)을 첨가하고 65°C에서 30분간 반응하였다. 이때 얻은 팜유 및 우지 유래 바이오디젤의 포화지방산 함량은 대략 50% 였다.

2.3 요소(urea)를 이용한 포화지방산 메틸에스테르 분별(fractionation)

포화지방산 메틸에스테르 함량을 저감하기 위해 팜유 유래 바이오디젤 2g에 요소 6g과 메탄올(99%) 10mL을 첨가하여 항온수조 65°C에서 용해시킨 후, 서로 다른 분별조건 하에서 분획하였다(Table 1). 본 연구에 사용된 바이오디젤:요소:메탄올의 비율은 1:3:5이며, 포화도가 높은 바이오디젤을 이용해 다양한 기초실험(1:2:5, 1:2:10, 1:3:15 등)을 통해서 얻어진 최적 혼합비율을 이용하였다. 그리고 처리 1과 2는 25°C에서 각각 2시간, 17시간 동안 분획한 것이고, 처리3과 4는 0°C에서 각각 2시간, 17시간 분획한 것이다. 분획 후, 원심분리를 통해 액상과 고체상(침전물)을 분리하였다. 액상 층의 지방산 메틸에스테르를 추출하기 위해 헥산 10mL과 증류수 15mL을 첨가하여 교반하고, 원심분리 하였다. 분리된 상층(헥산)을 Na₂SO₄(anhydrous sodium sulfate) 컬럼을 이용하여 수분과 불순물을 제거하였다. 다시 하층을 회수하여 헥

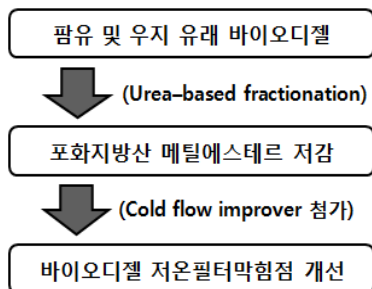


Fig. 1 팜유 및 우지 유래 바이오디젤의 저온유동성 개선 방법 모식도

Table 1. 팜유 바이오디젤의 포화도 저감을 위한 분별조건

구분	처리 1	처리 2	처리 3	처리 4	처리 5	
팜유 BD (g)	2	2	2	2	2	
요소: 메탄올 (g: mL)	6:10	6:10	6:10	6:10	2:10 1:5 1:5	
분별 조건	온도 (°C)	25	25	0	0	25
	시간 (h)	2	17	2	17	각 5분간 3차 연속 원심분리

산 10mL을 첨가한 후 2회 반복 추출하였다. 질소를 이용하여 용매를 완전히 제거한 후, 회수율(wt%)은 분획 후 얻은 바이오디젤 무게(g)/ 분획 전 바이오디젤의 무게(g)로 계산하였다.

처리5는 팜유 유래 바이오디젤 2g에 요소/메탄올 혼합용액(20g/100mL) 10mL을 넣고 상온에서 2,000rpm으로 5분간 원심 분리하여 액상과 고체상(침전물)을 분리하고, 분리한 액상 층에 5mL 요소/메탄올 용액을 넣고 2,000rpm으로 5분간 원심 분리하여 액상층과 고체상을 분리하였고, 다시 분리된 액상층에 5mL 요소/메탄올 용액을 넣어 액상층과 고체상으로 분리함으로써 3차 연속적으로 포화지방산 메틸에스테르 함량을 낮추었다(Table 1).

2.4 지방산 메틸에스테르 분석

바이오디젤의 지방산 메틸에스테르의 조성분석은 기체크로마토그래피(Hewlett-Packard 6890 series, Avondale, PA, USA)를 이용하였다. 분석에 사용된 column은 SPTM-2,560 (100m × 0.25mm × 0.2 μ m, Bellofonte, PA, USA) 이고, 분석을 위한 주입기와 검출기 온도는 각각 250°C와 260°C이었으며, oven 온도는 150°C에서 5분 동안 유지한 후, 4°C/min의 비율로 220°C까지 승온하여 220°C에서 20분 동안 유지하였다. 이때 carrier gas는 helium으로서 0.7mL/min으로 일정하게 흘러주었으며, split ratio는 200:1로 설정하였다. 시료 1 μ l를 기체크로마토그래피에 주입하여 지방산 조성을 분석하였다.

2.5 유동성 향상제 첨가

포화지방산 메틸에스테르의 함량이 저감된 팜유 및 우지 바이오디젤에 유동성 향상제를 3,000ppm 으로 혼합하여 분석하였으며, 유동성 향상제는 Infineum R408(Infineum International Ltd.) 및 Flozol[®] 515(Lubrizol Corporation)를 이용하였다.

2.6 저온필터막힘점(CFPP) 분석

저온필터막힘점 분석은 FPP 5Gs(제조사 PAC) 이용하였다. 저온필터막힘점은 시료 45 mL을 시험관에 취하여 시료

의 온도가 1°C 내려갈 때 마다 1.96 kPa의 감압 하에서 여과기(눈금간격 45 μ m의 철망)를 통과하고, 시료가 여과기를 통과하는 시간이 60초를 넘었을 때 시료가 여과기를 통과하지 않게 되었을 때의 온도를 기록하는 방법으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 팜유 바이오디젤의 포화도 저감

팜유 바이오디젤에 대해 분별조건(시간, 온도, 및 분획 횟수)에 따른 분획물의 회수율, 포화도, 및 불포화도를 조사하였다(Table 2). 포화지방산인 미리스틴산(myristic acid, C14:0), 팔미트산(palmitic acid, C16:0) 및 스테아린산(stearic acid, C18:0)은 분획 온도가 같을 때 분획 시간이 증가함에 따라 분획이 잘 되었고, 분획 온도가 낮아지면 포화도를 크게 낮추었다. 3차 연속 원심분리 조건하에서는 분획시간이 적게 소요되고 포화도를 크게 낮추었으나 불포화지방산 메틸에스테르 회수율이 낮았다. 한편, 요소와 포화지방산 메틸에스테르의 포접화합물 석출 형태를 보면 0°C 분획에서는 결정 석출 시간이 짧고, 석출형태가 부드러운 반면, 25°C 분획에서는 결정 석출 시간이 길고, 석출 형태가 상대적으로 컸다.

분별조건별 얻어진 분획물의 회수율과 불포화도를 보면 처리1에서는 분획물의 회수율이 43% 이고, 그 중 불포화 메틸에스테르의 함량은 80.1% 이었다. 처리2에서는 분획물의 회수율이 41.5% 이며, 불포화 메틸에스테르 함량은 87% 있었다. 처리3에서는 분획물의 회수율이 35.2% 이며, 불포화 메틸에스테르의 함량은 88.3% 있었다. 처리4에서는 분획물의 회수율이 35.7% 이며, 불포화 메틸에스테르의 함량은 93.8% 있었다. 마지막 처리5에서는 분획물의 회수율이 9.5% 이며, 불포화 메틸에스테르의 함량은 93.1% 있었다. 전반적으로 처리1은 불포화도가 가장 낮지만 회수율이 가장 높은 반면, 처리4는 불포화도가 가장 높고 회수율도 비교적 높았다. 처리3과 처리4에서 분획물의 회수율은 비슷하나 불포화도는 처리4에서 높는데 이는 0°C 분획조건에서 분획시간이 길수록 요소와 포화지방산메틸에스테르 간의 착물형성이 많았기 때문으로 추정된다(Table 1, 2).

Table 2. 팜유 바이오디젤의 분별조건별 분획물의 회수율, 포화도, 불포화도, 및 지방산 조성

구분	팜유 바이오디젤						
	무처리	처리 1	처리 2	처리 3	처리 4	처리 5	
지방산 조성	C12:0	0.4	0.6	0.5	0.6	0.2	0.6
	C14:0	1.2	1.7	1.4	1.2	0.4	1.3
	C16:0	43	17	11	9.5	5.9	5
	C16:1	0.4	0.5	0.7	0.5	0.3	0.6
	C18:0	5	0.6	0.1	0.5	0.2	0
	C18:1	38.1	58.9	63.5	64.1	63.6	67.3
	C18:2	10.9	19.7	21.8	23.2	29	24.4
	C20:0	0.4	0	0	0	0	0
	C18:3	0.3	0.5	0.5	0	0.2	0.3
	C20:1	0.3	0.6	0.6	0.5	0.2	0.5
포화도(%)	50.1	19.9	13	11.7	6.7	6.9	
불포화도(%)	49.9	80.1	87	88.3	93.8	93.1	
분획물의 회수율(%)	-	43	41.5	35.2	35.7	9.5	

3.2 팜유 바이오디젤의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가 후 CFPP 분석

일반적으로 팜유 유래 바이오디젤은 포화도가 50%이고, CFPP는 12°C이다. 여기에 유동성 향상제(Flozol® 515, 3,000ppm)를 첨가하여도 CFPP는 9°C로 저온유동성 개선효과는 거의 없다(Table 3). 하지만 포화도가 저감된 팜유 바이오디젤(처리1 및 4의 분획물) 대해 CFPP를 분석한 결과, 그 값은 각각 -2°C 및 -7°C로 나타났으며, 포화지방산 메틸에스테르가 저감(포화도 저감)될수록 CFPP가 현저히 개선되었다(Table 3). 더욱이, 포화지방산 메틸에스테르가 저감된 바이오디젤에 유동성 향상제(Flozol® 515, 3,000ppm)를 첨가하면 CFPP가 각각 -9°C 및 -42°C까지 떨어져 CFPP 개선효과가 한층 더 증가됨을 알 수 있었다(Table 3).

Table 3. 팜유 바이오디젤의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가 후 CFPP 분석

팜유 BD의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가	CFPP(°C)
팜유 BD (포화도 50%)	12
팜유 BD (포화도 19.9%)	-2
팜유 BD (포화도 6.7%)	-7
팜유 BD (포화도 50%) + Flozol® 515 (3,000ppm)	9
팜유 BD (포화도 19.9%) + Flozol® 515 (3,000ppm)	-9
팜유 BD (포화도 6.7%) + Flozol® 515 (3,000ppm)	-42

3.3 우지 바이오디젤의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가 후 CFPP 분석

우지 바이오디젤에 대해 포화도 저감 후 CFPP 분석과 유동성 향상제 첨가 후 CFPP를 조사하기 위해서 팜유 바이오디젤의 포화도 저감 조건(처리4)을 이용하여 포화도 6.29%의 우지 바이오디젤을 얻었다(Table 4). Table 5는 포화도가 6.29%로 저감된 우지 바이오디젤에 대해 유동성 향상제를 첨가(Infineum R408, 3,000ppm)하고 CFPP를 분석한 결과이다. 포화도 저감 전, 우지 바이오디젤의 포화도는 50.16%이고, CFPP는 10°C로 매우 높다. 여기에 유동성 향상제를 첨가(Infineum R408, 3,000ppm) 해도 CFPP는 9°C로 CFPP 개선효과는 거의 없다. 하지만 우지 바이오디젤의 포화도를 50.16%에서 6.29%로 저감할 경우 CFPP가 10°C에서 -26°C로 개선되었으며, 포화도 저감과 유동성 향상제 첨가(Infineum R408, 3,000ppm)를 병행하면 CFPP가 -32°C까지 떨어져 저온유동성 개선효과가 극대화되었다.

한편, Table 3에서 팜유 바이오디젤의 포화도가 6.7%인 경우 CFPP는 -7°C로 나타났으나, Table 4에서 우지 바이오디젤의 포화도가 6.29%인 경우 CFPP는 -26°C로 큰 차이가 나타났다. 포화도는 유사하나 CFPP값이 차이가 큰 이유는 녹는점이 높은 C16:0의 함량이 각각 5.9%와 3.82%로 차이가 있기 때문으로 추정된다.

이상에서 보는바와 같이 포화지방산 메틸에스테르가 저감을 통해 팜유 바이오디젤(포화도 6.7%)과 우지 바이오디젤(포화도 6.29%)의 저온유동성을 크게 개선할 수 있었으며, 여기에 유동성 향상제를 첨가하여 얻은 CFPP 결과 값들은

Table 4. 우지 바이오디젤의 포화도 저감 후 분획물의 지방산 조성, 포화도, 및 불포화도

구분	우지 바이오디젤		
	포화도 저감 전	포화도 저감 후	
지방산 조성	C14:0	4.49	2.16
	C14:1	1.37	4.58
	C16:0	29.39	3.82
	C16:1	5.23	13.95
	C18:0	16.28	0.31
	C18:1	41.44	70.57
	C18:2	1.8	4.61
포화도(%)	50.16	6.29	
불포화도(%)	48.84	93.71	

Table 5. 우지 바이오디젤의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가 후 CFPP 분석

우지 BD의 포화도 저감 및 유동성 향상제 첨가	CFPP(°C)
우지 BD (포화도 50%)	10
우지 BD (포화도 6%)	-26
우지 BD (포화도 50%) + Infineum R408 (3,000ppm)	9
우지 BD (포화도 6%) + Infineum R408 (3,000ppm)	-32

타 연구자들의 연구결과와 비교해 월등히 개선되었다.

Jeong⁽⁵⁾ 등은 팜유 바이오디젤에 대두유 바이오디젤을 50:50 비율로 혼합하여 팜유 바이오디젤의 포화도를 변화시킨 결과, CFPP를 5°C 개선되는 결과를 보고하였다. Hong⁽¹¹⁾은 팜 바이오디젤에 중합체(Polymer)인 LMA2SMA6MA2를 5,000ppm 첨가하여 첨가 전 대비 4°C 강하 효과를 보고한 바 있다.

4. 결론

본 연구는 포화지방산 함량이 높은 팜유 및 우지 바이오디젤의 저온유동성을 개선하기 위해 요소와 메탄올을 이용하여 포화지방산 메틸에스테르를 착물 형태로 침전·분리하여 제거하였다. 착물형성에 의한 포화도 저감에 미치는 주요 요인으로는 바이오디젤:요소:메탄올의 비율(1:3:5)이 중요하고, 결정온도(crystallization temp.)는 25°C 보다는 0°C가 유리하며, 처리시간(incubation time)은 2시간 보다는 17시간에서 유리하였다.

포화지방산 메틸에스테르 함량이 저감된 바이오디젤에 이차적으로 유동성 향상제를 첨가한 결과 포화도가 저감된 팜유 바이오디젤(포화도 6.7%)에 Flozol[®] 515(3,000ppm)를 첨가할 경우 CFPP를 12°C에서 -42°C로 낮추었고, 포화도 6.29%인 우지 바이오디젤에 Infineum R408(3,000ppm)을 첨가할 경우 CFPP를 10°C에서 -32°C로 낮추었다.

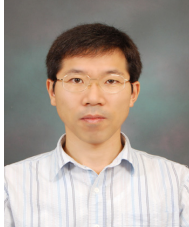
후 기

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ007675) 지원에 의해 수행된 결과입니다.

References

- [1] Lee, Y. H., Kim, K. S., Jang, Y. S., Cho, H. J., Nam, S. S. and Suh, S. J., 2010, "Breeding of F1 hybrid Rapeseed and the Cultivation for Biodiesel Production in Korea", Korean J. Intl. Agri, Vol. 22, No. 4, pp. 341–345, 2010.
- [2] Ma, F. and Hanna, M. A. 1999, "Biodiesel production: a review", Bioresource Technology, Vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [3] Bajpai, D. and Tyagi, V.K., 2006, "Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits", J. of Oleo Science, Vol. 55, No. 10, pp. 487–502, 2006.
- [4] Lim, Y. K., Kim, D. K. and Yim, E. S., 2009, "Synthesis of Biodiesel from Vegetable oil and Their Characteristics in Low Temperature", J. of Chem. Eng., Vol. 20, No. 2, pp. 208–212, 2009.
- [5] Jeong, B. H., Lee, K. S., Kim, Y. D., Shin and C. H., 2007, "Low Temperature Flow Properties of Palm Biodiesel", J. of Annual Fall Meeting of The Korean Society for New & Renewable Energy, pp. 602–605, 2007.
- [6] Lim, Y. K., Lee, C. H., Jung, C. S. and Yim, E. S., 2010, "Study of Fuel Properties for Biodiesel Derived from Duck's Oil", J. of Chem. Eng, Vol. 21, No. 6, pp. 653–658, 2010.
- [7] Echim, C., Maes, J. and Greyt, W.D., 2012, "Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks", Fuel, Vol. 93, pp. 642–648, 2012.
- [8] Chen, B., Sun, Y., Fang, J., Wang J. and Wu J., 2010, "Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel", J. of ScienceDirect, Vol. 34, pp. 1309–1313, 2010.
- [9] Angel, P., Abraham, C., Carmen M. F., Maria, J. R. and Lourdes, R. 2010, "Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties", J. of Bioresource Technology, Vol. 101, pp. 7375–7381, 2010.
- [10] Hayes, D. G., Bengtsson, Y. C., Alstine, J. M. and Setterwall, F. 1998, "Urea Complexation for the Rapid, Ecologically Responsible Fractionation of Fatty Acids from Seed Oil", JAOCS, Vol. 75. No. 10, pp. 1403–1409, 1998.
- [11] Hong, J.S., 2011, "Development of Cold Flow Improvers for Biodiesel", Department of Chemical Engineering Graduate School, Kyungpook National University Daegu, Korea, 2010.

이 영화



1995년 영남대학교 농학과(학사)
2001년 영남대학교 농학과(석사)
2005년 워싱턴주립대학교 생명과학과(박사)

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : yonghwa@korea.kr)

신 정 아



2000년 충남대학교 농화학과(학사)
2004년 충남대학교 식품공학과(석사)
2008년 충남대학교 식품공학과(박사)

현재 충남대학교 농업과학연구소 전임연구원
(E-mail : jashin@cnu.ac.kr)

장 화



2000년 중국 연변대학농학원 동물과학과(학사)
2009년 중국 연변대학농학원 동물과학과(석사)

현재 충남대학교 식품공학과 박사과정 재학중
(E-mail : zhanghua0103@cnu.ac.kr)

이 기 택



1992년 경북대학교 식품공학/경영학(학사)
1994년 The University of Georgia, Department of Food Science and Technology(석사)
1997년 The University of Georgia, Department of Food Science and Technology(박사)

현재 충남대학교 식품공학과 정교수
(E-mail : ktleec@cnu.ac.kr)

김 광 수



1990년 전남대학교 생물학과(학사)
1995년 전남대학교 생물학과(석사)
1999년 전남대학교 생물학과(박사)

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구사
(E-mail : ajuga@korea.kr)

장 영 석



1981년 전남대학교 농학과(학사)
1983년 전남대학교 농학과(석사)
1996년 전남대학교 농학과(박사)

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 농업연구관
(E-mail : j570510@korea.kr)

박 광 근



1982년 강원대학교 농학과(학사)
1985년 강원대학교 농학과(석사)
1995년 강원대학교 농학과(박사)

현재 농촌진흥청 국립식량과학원 바이오에너지작물센터 소장
(E-mail : parkkg@korea.kr)