

중심합성계획모델을 이용한 폐식용유 원료 바이오디젤 제조공정의 최적화

홍세흠* · 이원재 · 이승범†

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 고분자공학과
(2017년 8월 1일 접수, 2017년 8월 9일 심사, 2017년 8월 13일 채택)

Optimization of Waste Cooking Oil-based Biodiesel Production Process Using Central Composite Design Model

Seheum Hong*, Won Jae Lee, and Seung Bum Lee†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea

(Received August 1, 2017; Revised August 9, 2017; Accepted August 13, 2017)

초 록

본 연구에서는 폐식용유를 이용한 바이오디젤 제조공정에 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 이용하여 최적화 과정을 수행하였다. 공정변수로는 폐식용유의 산가, 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비, 촉매량 등을 선택하였고, 반응치로는 FAME 함량(96.5% 이상) 및 동점도(1.9~5.5 cSt)를 설정하였다. 기초실험을 통해 계량인자범위를 반응시간 (45~60 min), 반응온도(50~60 °C), 메탄올/유지 몰비(8~12)로 정하고, 중심합성계획모델을 이용한 최적화 결과 바이오디젤의 제조공정의 최적조건은 반응시간 55.2 min, 반응온도 57.5 °C, 메탄올/유지 몰비 10으로 나타났다. 이 조건에서 바이오디젤의 예측 FAME 함량은 97.5%, 동점도는 2.40 cSt이었으며, 실제 실험을 통해 확인한 결과 FAME 함량 (97.7%), 동점도(2.41 cSt)로 측정되어 오차율은 각각 0.23, 0.29%로 나타났다. 따라서 폐식용유 원료 바이오디젤 제조 공정 최적화 과정에 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 적용할 경우 매우 낮은 오차율을 얻을 수 있었다.

Abstract

In this study, the optimization process was carried out by using the central composite model of the response surface methodology in waste cooking oil based biodiesel production process. The acid value, reaction time, reaction temperature, methanol/oil molar ratio, and catalyst amount were selected process variables. The response was evaluated by measuring the FAME content (more than 96.5%) and kinematic viscosity (1.9~5.5 cSt). Through basic experiments, the range of optimum operation variables for the central composite model, such as reaction time, reaction temperature and methanol/oil molar ratio, were set as between 45 and 60 min, between 50 and 60 °C, and between 8 and 12, respectively. The optimum operation variables, such as biodiesel production reaction time, temperature, and methanol/oil molar ratio deduced from the central composite model were 55.2 min, 57.5 °C, and 10, respectively. With those conditions the results deduced from modeling were as followings: the predicted FAME content of the biodiesel and the kinematic viscosity of 97.5% and 2.40 cSt, respectively. We obtained experimental results with deduced operating variables mentioned above as followings: the FAME content and kinematic viscosity of 97.7% and 2.41 cSt, respectively. Error rates for the FAME content and kinematic viscosity were 0.23 and 0.29%, respectively. Therefore, the low error rate could be obtained when the central composite model among surface reaction methods was applied to the optimized production process of waste cooking oil raw material biodiesel.

Keywords: biodiesel, central composite model, waste cooking oil, FAME content, kinematic viscosity

1. 서 론

석유는 교통, 농업, 공업 분야에서 쓰이는 중요한 에너지원이다[1]. 하지만 석유의 소비가 계속적으로 증가함에 따라 화석연료가 고갈되

어 가격증가 및 환경문제까지 일으키고 있다. 이의 해결책으로 바이오에너지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 바이오에너지 중 바이오디젤은 식물성 오일과 동물성 지방으로부터 제조한 화석연료의 대체연료로써 비독성, 생분해성 연료라는 장점이 있고, 황과 방향족 탄화수소를 포함하지 않아 친환경적이라는 장점을 가지고 있다 [2-3]. 하지만 고가의 정제된 식물성 오일이 바이오디젤 제조의 원료로 사용되어 여전히 바이오디젤의 국제적인 상업화가 어려운 상황이다[4-5]. 이의 해결책으로 폐식용유를 원료로 한 바이오디젤의 제조공정의 최적화가 이루어져야 한다. 이를 위해 반응표면분석법(response

† Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3559 e-mail: leesb@dankook.ac.kr

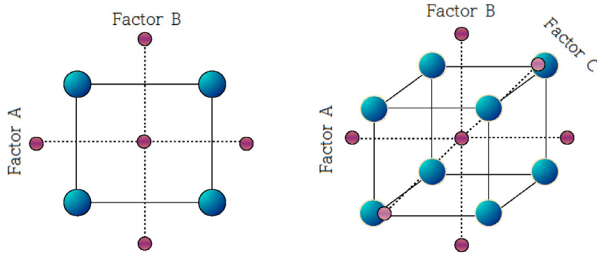


Figure 1. Central composite design (CCD) model of response surface methodology.

surface methodology, RSM)과 같은 최적화 과정이 필요하다. 반응표면분석법이란 실험 계획법(design of experiment)의 종류 중 하나로 실제 공정의 실험을 바탕으로 경향성을 분석해 회귀방정식을 유도하고 목표값에 최적화 시키는 분석방법이다. 이는 상호 작용을 독립 변수의 효과 정의뿐만 아니라 변수 사이의 주효과도를 최적화할 수 있어 현재 코팅, 식품, 촉매 등 다양한 분야에서 적용되고 있다[7-15]. 반응표면분석법에서는 실험목적의 달성에 직결된 품질 특성을 나타내는 반응치(response, y), 인자들이 실험 중에 취하는 값 또는 조절조건인 수준(level), 반응치에 영향을 주리라 기대되는 변수인 계량인자(quantitative factor) 및 계수인자(qualitative factor), 주어진 결과값과 인자변화의 관계를 설명하는 수학적 관계인 모델(model), 그리고 계량인자가 반응치에 미치는 영향을 나타낸 주효과도(main effect) 및 계량인자가 두 개 이상일 때 인자수준의 조합에서 일어나는 효과를 나타낸 교호효과도(interaction effect) 등을 이용하여 최적화 과정을 수행한다. 따라서 본 연구에서는 폐식용유를 이용한 바이오디젤 제조공정을 반응표면분석법 중 중심합성계획모델(central composite design model, CCD model)을 이용하여 최적화 과정을 수행하였다. CCD 모델은 Figure 1에서와 같이 변수범위의 중간값에서부터 멀어질 때 경향성을 분석하여 큰 점으로 구성되어 있는 블록 안의 모든 결과를 직접 실험을 하지 않고 도출할 수 있게 하는 방법이다. 위와 같이 반응표면분석법은 변수에 따른 반응치의 경향성을 분석해야 하는 이유 때문에 CCD 모델에서는 설정한 변수 범위를 초과하여 실험을 진행하게 된다. 블록 밖의 작은 점은 factor를 나타낸다. CCD 모델을 이용하여 반응표면분석법 실험변수를 결정한 후 실험변수에 따라 실험과정을 진행하여 그 결과를 다음과 같은 2차 회귀모형(주효과도 + 주효과도² + 교호효과도)으로 표현할 수 있다[16].

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \epsilon \quad (1)$$

본 연구에서는 반응치, y 를 제조된 바이오디젤의 FAME 함량과 동점도, x_1 , x_2 , x_3 는 각각 계량인자인 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비로 설정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 폐식용유를 이용한 바이오디젤의 제조

폐식용유를 이용한 바이오디젤의 제조공정에 사용된 폐식용유는 대두유 원료 폐식용유를 사용하였으며, 폐식용유의 산가는 2.02와 2.27 mg KOH/g이다. 또한 전이에스테르화 반응물인 메탄올은 순도

99.5%의 1급 시약을 사용하였으며, 염기성 촉매로는 수산화칼륨을 사용하였다. 바이오디젤의 제조변수로는 반응시간(40~70 min), 반응온도(40~70 °C), 메탄올/유지 몰비(6~14), 촉매의 양(0.8~1.4 wt%) 등을 설정하였으며, 제조된 바이오디젤의 성능평가를 위해 fatty acid methyl ester 함량(FAME content)과 동점도(kinematic viscosity)를 측정하였다.

2.2. 바이오디젤의 물성분석

바이오디젤 원료로 사용된 폐유의 산가는 KSM ISO 6618을 이용하여 측정하였다. iso-propyl alcohol과 toluene을 1 : 1의 부피비로 혼합한 용액과 유지 20 g, 1% phenolphthalein 5 mL를 혼합한 후, 0.1 N KOH 용액으로 적정하고 아래 식으로부터 산가를 측정하였다[17].

$$\text{Acid Value} = \frac{5.61 \times V \times F}{S} \quad (2)$$

여기서 V 는 0.1 N KOH 적정량(mL), F 는 농도계수, S 는 유지의 질량이다. 또한 FAME 함량 분석은 기체 크로마토그래피(ACME 6100, HP)를 사용하였으며, 컬럼은 HP-innowax column ($L = 30$ m, $ID = 250$ μm), 표준물질로는 methyl heptadecanoate를 사용하였다. 분석결과를 이용한 FAME 함량은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{FAME Contents} = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} V_{EI}}{m} \times 100 \quad (3)$$

바이오디젤의 동점도는 Ubbelohde 점도계(Cannon 1C F484)를 사용하여 40 °C에서 측정하였다. 이때 전환인자(conversion factor)는 0.32871이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초실험으로부터 반응표면분석의 변수설정

폐식용유를 이용한 바이오디젤의 제조공정에서 제조변수에 따른 영향을 고찰하기 위해 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비, 촉매의 양 등을 변수로 설정하였다. 이들 변수에 따른 제조된 바이오디젤의 FAME 함량과 동점도를 측정함으로써 공정 최적화 방법인 반응표면분석법의 변수범위를 설정하였다. 본 연구에서 반응치로 설정한 바이오디젤의 규격은 국내 BD 100 규격을 이용하였으며, FAME 함량은 96.5% 이상, 동점도는 1.9~5.5 cSt의 범위를 만족시키고자 하였다[17].

Figure 2는 제조변수에 따른 바이오디젤의 FAME 함량을 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 동일 계량인자에서 산가가 낮을수록 높은 FAME 함량을 확인할 수 있었으며, 이는 산가가 높을수록 비중이 커져 반응을 방해했기 때문이라고 사료된다. 또한 계량인자인 반응시간, 반응온도 및 메탄올/유지 몰비가 증가함에 따라 FAME 함량은 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 촉매의 양은 계량인자로 작용할 수 있지만, 1.2 wt% 이상의 조건에서는 FAME 함량의 변화가 크지 않아 본 연구에서는 촉매의 양을 일정하게 유지시켰다.

Figure 3은 제조변수에 따른 바이오디젤의 동점도를 나타낸 그림이다. 동일 계량인자에서 동점도는 FAME 함량의 그래프와는 반대의 경향인 산가가 높을수록 동점도가 높게 나타났다. 이는 전이에스테르화 반응이 적게 일어난 바이오디젤이 동점도가 높다는 것으로 미반응된

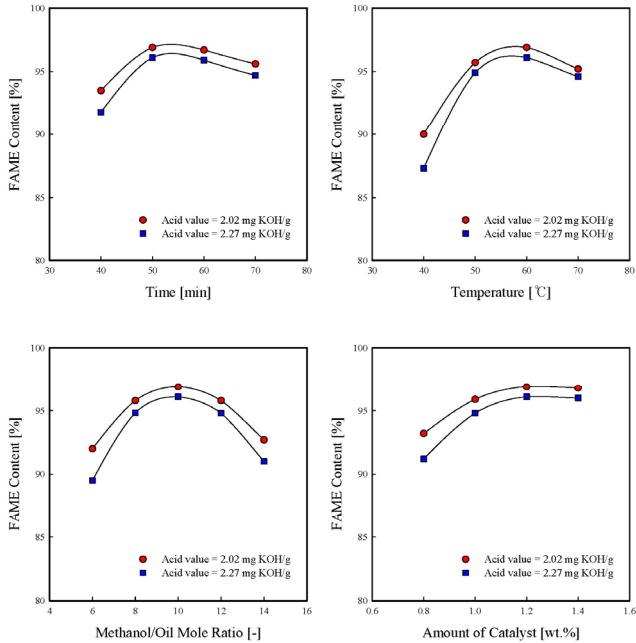


Figure 2. FAME content of waste cooking oil based biodiesel with various variables.

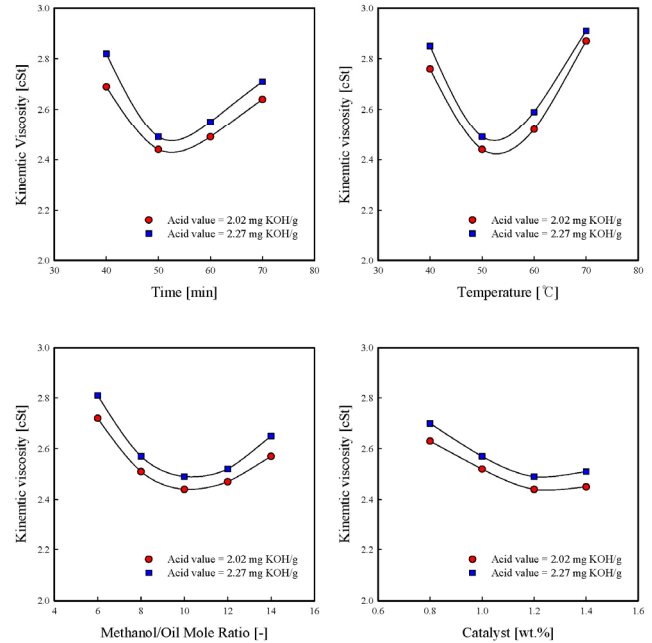


Figure 3. Kinematic viscosity of waste cooking oil based biodiesel with various variables.

유지의 동점도가 크기 때문에 사료된다. 또한 이와 같은 이유로 계량인자인 반응시간, 반응온도 및 메탄올/유지 몰비가 증가함에 따라 동점도는 감소하다 증가하는 경향을 나타내었다. 촉매의 양은 FAME 함량과 마찬가지로 계량인자로 작용할 수 있지만, 1.2 wt% 이상의 조건에서 동점도의 변화가 크지 않았다. 바이오디젤은 국제규격인 1.9~5.5 cSt의 범위를 만족하면서 최소값을 가질수록 좋은 연료로 사료된다. 따라서 두 가지 반응치인 FAME 함량 및 동점도를 모두 고려하여 반응표면분석법의 계량인자를 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비로 설정하였으며, 각각의 변수범위는 반응시간 45~60 min, 반응온도 50~60 °C 메탄올/유지 몰비 8~12로 설정하였다. 이때 촉매양은 비누화 반응을 고려하여 1.2 wt%로 고정하였으며, 폐식용유는 산가 2.02 mg KOH/g인 기름을 선택하였다.

3.2. 반응표면분석법을 이용한 회귀방정식의 결정

Table 1은 반응표면분석법 중 중심합성계획모형에 의해 설정된 계량인자를 나타낸 표이다. 기초실험으로부터 계량인자의 범위는 반응시간 45~60 min, 반응온도 50~60 °C 메탄올/유지 몰비 8~12로 설정하였으며, 반응치를 분석하기 위해서는 점유형(point type) 분석을 수행하였다. 점유형 분석에서는 높은 반응치를 갖는 점유형을 1, 낮은 반응치를 갖는 것을 -1, 중간값은 0으로 표현한다. 이 반응치를 바탕으로 점유형이 0인 변수는 반응시간 52.5 min, 반응온도 55 °C, 메탄올/유지 몰비 10으로 경향성의 정확도를 확인하기 위해 총 6번 반복실험을 진행한다. 또한 점유형 1의 변수는 중간값에서 모두 분산되어 있으며, 반응치에 높은 영향을 끼치는 지점이다. 점유형이 -1인 변수는 낮은 반응치를 갖는 지점으로 3변수 중 2변수가 중간값을 갖고, 1변수만 반응치가 낮은 지점으로 한 변수의 경향성을 분석하기 위한 지점이다. 본 연구에서는 점유형이 0인 중간값(반응시간 52.5 min, 반응온도 55 °C, 메탄올/유지 몰비 10)에서의 결과 평균 FAME 함량은 97.1%, 동점도는 2.42 cSt이고 오차범위는 ± 1%로 나타났다. 이는 중

심합성 계획법을 사용하기 적합한 실험이라고 판단된다. 또한 점유형 -1인 변수에서는 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비 모두 중간값에서 벗어나 증가하거나 감소할수록 FAME 함량이 감소하고, 동점도가 커지는 경향을 보였다. 이는 반응시간이나 반응온도가 증가하면 반응물인 알코올의 증발을 가속화하여 바이오디젤로의 전환을 방해하기 때문에 사료된다. 또한 메탄올/유지 몰비가 중간값 이상으로 높아지면 FAME 함량이 감소하고 동점도가 증가하였다. 이는 반응물의 전체부피가 증가하여 충분한 열 공급을 받지 못하기 때문에 사료된다[18].

Figure 4는 중심합성계획모형에 의해 설정된 변수에 따른 제조된 바이오디젤의 FAME 함량을 3차원 그래프와 등고선도로 나타낸 그림이다. 등고선도는 3차원 그래프에서 볼 수 없는 영역을 더욱 입체감 있게 분석할 수 있다. 이러한 3차원 그림을 이용하여 관측에 대한 변수의 주효과도, 교호효과도, 적합성 결여 등을 종합하여 회귀방정식을 유도할 수 있다. 각 변수에 따른 제조된 바이오디젤의 FAME 함량은 기초실험 결과와 마찬가지로 반응시간 및 반응온도와 메탄올/유지 몰비가 증가함에 따라 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 회귀방정식을 유도할 수 있는 주효과도인 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 몰비가 반응치에 영향을 끼치는 정도를 수치화하면 반응시간 : 반응온도 : 메탄올/유지 몰비 = 1 : 2.21 : 3.65의 비율로 나타난다. 이는 반응시간이 10 min 증가하면 FAME 함량은 17.05%가 증가하고, 반응온도가 5 °C 증가하면 18.86% 증가하며, 메탄올/유지 몰비가 1 증가하면 FAME 함량은 6.23% 증가한다는 것을 의미한다. 또한 교호효과도에서도 반응시간 × 반응온도 : 반응시간 × 메탄올/유지 몰비 : 반응온도 × 메탄올/유지 몰비 = 1 : 7.46 : -7.46의 비율로 나타났다. 이를 통해 FAME 함량에 미치는 주효과도와 교호효과도를 같이 고려하면 FAME 함량에는 메탄올/유지 몰비가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 주효과도 및 교호효과도의 합당성을 분석하기 위해 반응표면분석 기초실험의 분석에 대한 합당성을 나타내주는 적합성

Table 1. Basic Experiment Setup of Response Surface Methodology

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	Std. No.	Run No.	Point type	Block	Time (min)	Temp (°C)	MeOH/oil mole ratio (-)
1	19	1	0	1	52.50	55.00	10.00
2	2	2	1	1	60.00	50.00	8.00
3	8	3	1	1	60.00	60.00	12.00
4	12	4	-1	1	52.50	63.41	10.00
5	15	5	0	1	52.50	55.00	10.00
6	11	6	-1	1	52.50	46.59	10.00
7	3	7	1	1	45.00	60.00	8.00
8	6	8	1	1	60.00	50.00	12.00
9	13	9	-1	1	52.50	55.00	6.64
10	1	10	1	1	45.00	50.00	8.00
11	16	11	0	1	52.50	55.00	10.00
12	5	12	1	1	45.00	50.00	12.00
13	9	13	-1	1	39.89	55.00	10.00
14	4	14	1	1	60.00	60.00	8.00
15	7	15	1	1	45.00	60.00	12.00
16	20	16	0	1	52.50	55.00	10.00
17	10	17	-1	1	65.11	55.00	10.00
18	14	18	-1	1	52.50	55.00	13.36
19	17	19	0	1	52.50	55.00	10.00
20	18	20	0	1	52.50	55.00	10.00

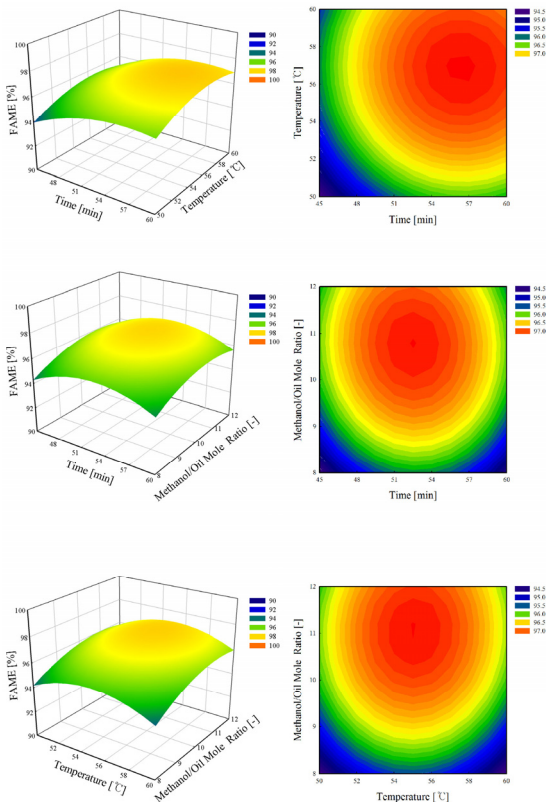


Figure 4. 3D surface & contour graph of FAME content according to various variables.

결여(lack of conformity)의 정확도, 즉 오차율에 대한 확률의 척도를 나타내는 유의확률(*P*-value)을 분석해야 한다. 일반적으로 유의확률이 유의수준(significance level)보다 크게 나타나면 수리통계학적으로 실제로 예측값과 실제 실험값을 비교하여 오차율을 분석한다. 제조된 바이오디젤의 FAME 함량의 경우 유의확률이 1.68보다 낮은 0.00을 나타내어 충분히 경향성이 나타났으며, 오차가 적은 실험이라고 판단할 수 있다. 이를 바탕으로 제조된 바이오디젤의 FAME 함량을 각 변수들을 이용하여 회귀방정식으로 나타내면 식 (4)와 같다.

$$FAME = -89.5 + 1.705x_1 + 3.771x_2 + 6.23x_3 - 0.01461x_1^2 - 0.03286x_2^2 - 0.3115x_3^2 - 0.00067x_1x_2 - 0.005x_1x_3 + 0.005x_2x_3 \quad (4)$$

Figure 5는 중심합성계획모델에 의해 설정된 변수에 따른 제조된 바이오디젤의 동점도 3차원 그래프와 등고선도로 나타낸 그림이다. 이러한 3차원 그림을 이용하여 FAME 함량과 마찬가지로 관측에 대한 변수의 주효과도, 교호효과도, 적합성 결여 등을 종합하여 회귀방정식을 유도할 수 있다. 각 변수에 따른 제조된 바이오디젤의 동점도는 기초실험 결과와 마찬가지로 반응시간 및 반응온도와 메탄올/유지 물비가 증가함에 따라 감소하다 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 동점도의 3차원 그림은 FAME 함량보다 동점도의 변화가 크게 일어나지 않아 상대적으로 그래프의 움직임이 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. FAME 함량 분석방법과 마찬가지로 회귀방정식을 유도할 수 있는 주효과도인 반응시간, 반응온도, 메탄올/유지 물비가 반응치에 영향을 끼치는 정도를 수치화 시켜보면, 반응시간 : 반응온도 : 메탄올/유지 물비 = 1 : 2.27 : 3.57의 비율로 나타난다. 이는 반응시간이 10

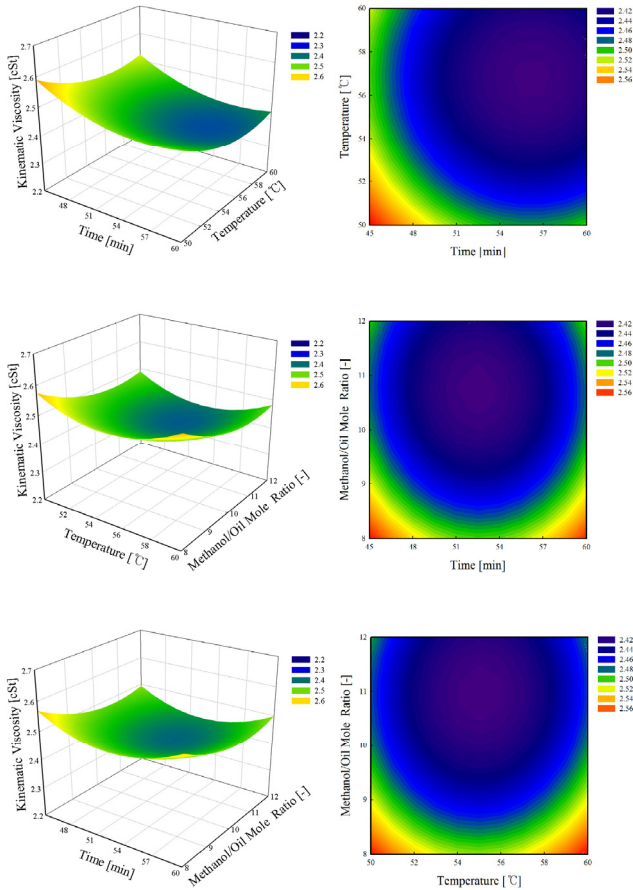


Figure 5. 3D surface & contour graph of kinematic viscosity according to various variables.

min 증가하면 동점도는 0.941 cSt가 감소하고, 반응온도가 5 °C 증가하면 1.069 cSt가 감소하며, 메탄올/유지 물비가 1 증가하면 동점도는 0.336 cSt가 감소한다는 것을 의미한다. 또한 교호효과도에서도 반응시간 × 반응온도 : 반응시간 × 메탄올/유지 물비 : 반응온도 × 메탄올/유지 물비 = 0 : 1.0 : 1.5의 비율로 나타났다. 이는 반응시간에 따른 반응치의 변화가 그렇게 크게 작용하지 않음을 나타냈고, 주효과도와 교호효과도를 같이 고려했을 때, FAME 함량에 비해 동점도는 반응온도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 동점도 분석방법도 FAME 함량 분석 방법과 마찬가지로 주효과도 및 교호효과도의 합당성을 분석하기 위해 반응표면분석 기초실험의 분석에 대한 합당성을 나타내주는 적합성 결여의 유의확률을 분석해야 한다. 일반적으로 유의확률이 유의수준보다 크게 나타나면 수리통계학적으로 실제 실험값을 채택할 타당한 근거를 나타내기 때문에 제조된 바이오디젤의 동점도의 경우 유의확률이 1.68보다 낮은 0.001을 나타내어 충분히 경향성이 나타났다으며, 오차가 적은 실험이라고 판단할 수 있다. 이를 바탕으로 제조된 바이오디젤의 동점도를 각 변수들을 이용하여 회귀방정식으로 나타내면 식 (5)와 같다.

$$KV = 12.82 - 0.0941x_1 - 0.2137x_2 - 0.3364x_3 + 0.000836x_1^2 + 0.001882x_2^2 + 0.01706x_3^2 + 0.000167x_1x_3 - 0.00025x_2x_3 \quad (5)$$

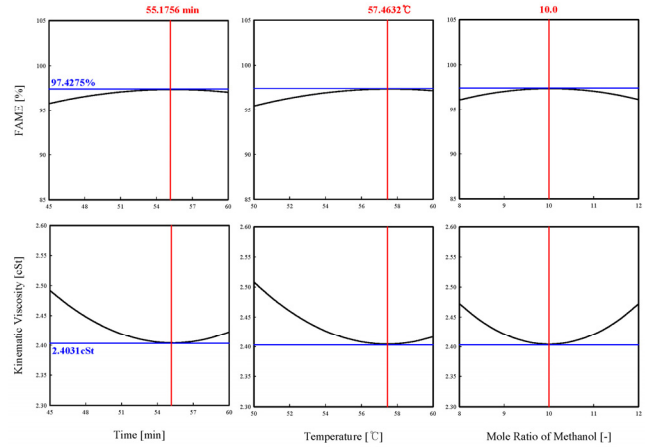


Figure 6. Multiple optimization graph of FAME content and kinematic viscosity.

3.3. 중심합성계획모델을 이용한 최적화 결정

중심합성계획모델에 의한 최적조건을 얻으려면 반응 최적화 도구, 즉 두 개의 회귀방정식을 연립하여 목표값에 도달하게 해야 한다. 이는 변수의 범위의 중간값을 대입한 후 두 회귀방정식을 연립해서 얻은 후 시행오차법(trial and error method)을 이용하여 목표값에 수렴하게 만들어주는 도구이며 이를 이용하여 더 정확한 계산을 수행한다. 따라서 본 연구에서는 목표값으로 FAME 함량의 경우 100%, 동점도는 국제규격의 최소값인 1.9 cSt으로 설정하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 반응시간은 55.2 min, 반응온도 57.5 °C, 메탄올/유지 물비 10 일 때 반응치인 FAME 함량은 97.4%, 동점도는 2.4 cSt으로 예측되며, 종합 만족도는 1.000으로 대략적 100%의 정확도를 가지고 있다. 또한 이 조건에서 실제 실험을 통해 확인한 결과 FAME 함량(97.7%), 동점도(2.41 cSt)로 측정되어 오차율은 각각 0.23%, 0.29%로 나타났다. 이는 두 개의 반응치를 같이 분석하는 다중분석 반응표면 분석임에도 불구하고 정확도가 충분히 합당했으며, 이는 반응표면분석법에 대한 바이오디젤 분야의 적용도 충분히 합당하다고 판단할 수 있는 결과를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 이용하여 바이오디젤 제조 공정의 최적화 과정을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폐식용유 원료 바이오디젤 제조공정의 계량인자를 결정하기 위한 기초실험 결과 폐식용유의 산가가 높을수록 FAME 함량은 감소하고 동점도는 증가하였으며, 반응온도, 반응시간, 메탄올/유지 물비는 증가할수록 FAME 함량은 증가하다 감소하고 동점도는 이와 반대의 경향을 나타내었다. 이를 통해 중심합성계획모델의 계량인자를 반응시간(45~60 min), 반응온도(50~60 °C), 메탄올/유지 물비(8~12)로 설정하였다.

2. 중심합성계획법을 이용하여 계량인자 범위 내 실험을 진행하였으며, 결과값을 통해 주효과도 및 교호효과도를 분석해 FAME 함량은 메탄올/유지 물비가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알았고, 동점도는 반응온도가 가장 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 두 가지 반응치를 모두 만족하는 최적화 과정을 수행한 결과 폐식용유 원

료 바이오디젤 제조공정의 최적조건은 반응시간(55.2 min), 반응온도 (57.5 °C), 메탄올/유지 몰비(10)로 계산되었으며, 이 조건에서 제조된 바이오디젤의 FAME 함량은 97.4%, 동점도는 2.4 cSt으로 예측되었다. 실제 실험을 통해 확인한 결과 FAME 함량(97.7%), 동점도(2.41 cSt)로 측정되어 오차율은 각각 0.23, 0.29%로 나타났다.

이상의 결론으로부터 폐식용유 원료 바이오디젤 제조공정 최적화 과정에 반응표면분석법 중 중심합성계획모델을 적용할 경우 매우 낮은 오차율을 얻을 수 있었다.

References

1. H. Jalilannosrati, N. A. S. Amin, A. Talebian-Kiakalaieh, and I. Noshadi, Microwave assisted biodiesel production from *Jatropha curcas* L. seed by two-step in situ process: Optimization using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, **136**, 565-573 (2013).
2. A. P. S. Dias, J. Puna, J. Gomes, M. J. N. Correia, and J. Bordado, Biodiesel production over lime. Catalytic contributions of bulk phases and surface Ca species formed during reaction, *Renew. Energy*, **99**, 622-630 (2016).
3. M. M. Hasan and M. M. Rahman, Performance and emission characteristics of biodiesel-diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **74**, 938-948 (2017).
4. M. Farooq, A. Ramli, and A. Naeem, Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones, *Renew. Energy*, **76**, 362-368 (2015).
5. M. Farooq, A. Ramli, and D. Subbarao, Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts, *J. Clean. Prod.*, **59**, 131-140 (2013).
6. O. Unal, Optimization of shot peening parameters by response surface methodology, *Surf. Coat. Technol.*, **305**, 99-109 (2016).
7. S. Yavari, A. Malakahmad, N. B. Sapari, and S. Yavari, Sorption properties optimization of agricultural wastes-derived biochars using response surface methodology, *Process Saf. Environ. Prot.*, **109**, 509-519 (2017).
8. M. S. Nobandegani, M. R. S. Birjandi, T. Darbandi, M. M. Khalilipour, and D. Mohebbi-Kalhari, An industrial Steam Methane Reformer optimization using response surface methodology, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **36**, 540-549 (2016).
9. A. Tgarguifa, S. Abderafi, and T. Bounahmidi, Energetic optimization of Moroccan distillery using simulation and response surface methodology, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **75**, 415-425 (2017).
10. T. Belwal, P. Dhyani, I. D. Bhatt, R. S. Rawal, and V. Pande, Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in *Berberis asiatica* fruits using response surface methodology (RSM), *Food Chem.*, **207**, 115-124 (2016).
11. A. Alberti, A. A. F. Zelinski, D. M. Zardo, I. M. Demiate, A. Nogueira, and L. I. Mafra, Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology, *Food Chem.*, **149**, 151-158 (2014).
12. N. Ilaiyaraja, K. R. Likhith, G. R. Sharath Babu, and F. Khanum, Optimisation of extraction of bioactive compounds from *Feronia limonia* (wood apple) fruit using response surface methodology (RSM), *Food Chem.*, **173**, 348-354 (2015).
13. A. A. D'Archivio and M. A. Maggi, Investigation by response surface methodology of the combined effect of pH and composition of water-methanol mixtures on the stability of curcuminoids, *Food Chem.*, **219**, 414-418 (2017).
14. M. Rahmani, E. Ghasemi, and M. Sasani, Application of response surface methodology for air assisted-dispersive liquid-liquid micro-extraction of deoxynivalenol in rice samples prior to HPLC-DAD analysis and comparison with solid phase extraction cleanup, *Talanta*, **165**, 27-32 (2017).
15. G. I. Danmaliki, T. A. Saleh, and A. A. Shamsuddeen, Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **313**, 993-1003 (2017).
16. J. Cao, Y. Wu, Y. Jin, P. Yilihan, and W. Huang, Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium (VI) by NH₂-MCM-41, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 860-868 (2014).
17. L. Wang, X. Dong, H. Jiang, G. Li, and M. Zhang, Preparation of a novel carbon-based solid acid from cassava stillage residue and its use for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil, *Bioresour. Technol.*, **158**, 392-395 (2014).
18. I. K. Hong, H. Jeon, H. Kim, and S. B. Lee, Preparation of waste cooking oil based biodiesel using microwave irradiation energy, *J. Ind. Eng. Chem.*, **42**, 107-112 (2016).