

우지로부터 합성된 바이오 디젤의 포화도 감소를 위한 용매 분별 연구

장 화 · 신정아 · 이기택[†]

충남대학교 식품공학과
(2011년 11월 20일 접수 ; 2011년 12월 9일 채택)

Reduction of Saturated Fatty Acid Methyl Esters of Biodiesel Produced from Beef Tallow by Acetone Fractionation

Hua Zhang · Jung-Ah Shin · Ki-Teak Lee[†]

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea

(Received November 20, 2011 ; Accepted December 9, 2011)

Abstract : It is known that the content of saturated fatty acids methyl ester (SFAME) affect the pour point of biodiesel at low temperature. In this study, biodiesel (BD) was produced from beef tallow (TAL) by alkali catalyst. To reduce the saturation in BD, acetone fractionation was applied. Besides, TAL was also solvent-fractionated to reduce the saturated fatty acid (SFA) content for further producing BD. With acetone, TAL or TAL methyl ester (5:1 v/w) were fractionated at 10, 0, -10, and -15°C, respectively. At -10°C, 17.35% of SFA was observed in fractionated TAL (liquid part, -10TAL) when 5:1 solvent ratio was used for 24 hr. Under the same condition, fractionated BD (liquid part, -10BD) showed SFA (33.14%) with 78wt % yield. Also, fractionation of BD with different concentration of crystallizer 209 (0.1, 0.5, and 1%) along with different time (2, 6, 12, and 24 hr.) was observed. The best condition for reducing the SFA was 0.5% of crystallizer 209 addition for 12 hr of fractionation time at -10°C, in which 30.14% of SFA content was observed in BD (liquid part). Among different crystallizer, ps 66 showed the least content of SFA content (23.28%) in BD after fractionation (-10°C and 24 hr) with 0.5wt% addition.

Keywords : biodiesel, beef tallow, saturated fatty acid, fractionation

1. 서론

바이오 디젤은 현재 주목 받고 있는 재생 가능한 대체 연료이다. 바이오 디젤은 온실가스

배출량과 방향족 고분자 및 미세분진 발생량이 비교적 적고 생분해가 되어 환경오염을 줄일 수 있는 녹색재생에너지로 인식되고 있다[1,2]. 그러나 동, 식물의 유지를 주로 구성하고 있는 triglyceride를 알코올(주로 메탄올)과 염기, 산, 효소 등의 촉매를 사용하여 methyl ester

[†]주저자 (E-mail : ktleee@cnu.ac.kr)

형태로 전환 시킨 바이오 디젤은 석유디젤에 비해 산화안정성이 낮을 뿐만 아니라 저온특성이 우수하지 않기 때문에 낮은 온도에서 적용 시에 문제가 발생 할 수 있다. 따라서 바이오 디젤의 저온특성을 향상시켜서 저온 필터 막힘 현상이 개선되게 하는 연구를 활발히 전개하고 있다[3-5]. 최근 경제성을 고려하여 바이오 디젤의 합성 원료로써 저렴한 동물성 지방에 관심을 보이고 있다[6]. 이들 동물성 지방 중 많이 고려되고 있는 우지(beef tallow)는 약 37-50%의 포화 지방산(myristic acid, C14:0; palmitic acid, C16:0; stearic acid, C18:0)과 약 50-63%의 불포화 지방산(myristoleic acid, C14:1; palmitoleic acid, C16:1; oleic acid, C18:1; linoleic acid, C18:2)으로 구성되어 있는데 약 17-37%의 팔미틱산(C16:0)과 26-50%의 올레익산(C18:1)이 주된 구성 지방산이며, 따라서 응고점이 비교적 높다[7]. 이와 같은 우지로 만들어진 methyl ester, 즉 바이오 디젤은 원료 유지를 구성하는 지방산 조성에 의해 저온특성이 영향을 크게 받게 되는데, 특히 포화 지방산 methyl ester가 저온에서 결정형태로 석출되어 저온특성이 석유디젤에 비하여 떨어진다[8]. 이와 같은 바이오 디젤의 문제점을 해결하기 위한 방법들의 예들로서 ① 저온 유동성 향상제 첨가 ② 바이오 디젤과 석유계경유와 혼합하는 방법 ③ 분별 및 증류 ④ 바이오 디젤의 원료 유종 변경 및 혼합 등이 있다[9-11]. 한편, 포화 지방산 methyl ester를 제거하기 위한 분별방법의 경우 자연분별법(dry fractionation), 계면활성제 분별법과 용매분별법(solvent fractionation)이 알려져 있다. 자연분별법은 건성법이라고도 하며 유지를 완전히 용해시킨 후 천천히 냉각하여 결정부분과 액체부분 분리하는 방법이고, 계면활성제 분별법은 결정화 과정에서 계면활성제를 이용하여 원심분리 등으로 분별하는 방법이다. 한편, 용매분별법은 유지를 유기용매에 용해시켜 낮은 온도에서 용점이 높은 triglyceride류를 석출시키는 방법이다. 용매 분별법을 사용할 경우 이용되는 용매는 주로 acetone 및 hexane 등과 같은 유기 용매가 사용된다. 또한 용점이 높은 triglyceride류의 석출을 보다 용이하게 할 수 있는 결정 촉진제를 첨가 할 수도 있다[12].

본 실험에서는 유지를 이용하여 합성된 바이오 디젤의 저온특성을 향상시키기 위하여 온도

별 아세톤 용매분별에 따른 원료 우지 및 우지로부터 생산된 바이오 디젤의 총 포화 지방산 구성을 비교하여 보았고, 결정 촉진제 첨가가 용매분별에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 원료 우지는 2010년 9월에 지역 시장에서 구입한 소 지방조직을 열수 추출된 것이었다. 추출 분리된 우지는 무수 sodium sulfate로 수분을 제거하였다. 이후 -5°C에 보관하면서 실험에 사용하였다. 이때 추출된 원료 우지의 산가는 0.82이었다. 바이오 디젤 제조 시에 사용된 methanol, acetone, hexane과 diethyl ether는 normal-grade이었으며 그 이외에 기기분석에 사용된 시약은 분석용 특급시약을 사용하였다. 결정촉진제로는 crystallizer 209를 Danisco (Copenhagen, Denmark)에서 공급받았으며, 스테아린산과 글리세릴 복합물(ps 66, ps 68)을 태양화학주식회사(Tokyo, Japan)로부터 공급받아 사용하였다.

2.2. 바이오 디젤의 생산

바이오 디젤을 제조하기 위하여 우지(30 g)을 취하고, 우지 무게의 1.0% KOH(0.3 g)을 methanol에 용해시켜서 우지와 methanol의 1:15 몰 비율(30 g : 16.7 g)로 냉각기가 연결된 round flask에서 반응하였다. 반응시의 온도는 65°C이었고, stirring bar를 회전시키면서 30분간 반응하였다. 반응시간이 길어지면 역반응이 진행되어 methyl ester의 합성수율을 낮추며, 가역반응이기 때문에 알코올과 유지의 몰 비는 1:3보다 높여야 반응이 빨라진다. 반응물을 separate funnel을 이용하여 상, 하층으로 분리하고 하층 액의 glycerol을 제거하였고, 나머지 반응물에 증류수를 가하여 혼합하였다. Separate funnel에 다시 hexane을 가하여 혼합하여 상층부를 추출한 후, 추출된 용액은 sodium sulfate anhydrous column을 이용하여 수분 및 불순물을 제거하였다. Column을 통과한 용액을 감압농축기와 질소를 이용하여 hexane을 제거하였다. 이를 전개용매(petroleum ether : diethyl ether : acetic acid, 90:10:1, v/v/v)를 사용하여 thin-layer chromatograph

plate(4.5 × 10 cm, Merck Darmstadt, Germany)에서 전개하여 생성물이 fatty acid methyl ester(바이오 디젤)임을 확인하였다. 생산 수율(wt%)은 획득된 바이오 디젤의 무게(g)/원료 우지의 무게(g)이었다.

2.3. 용매분별(solvent fractionation)

우지(5 g) 또는 우지로 제조된 바이오 디젤(5 g)을 acetone과 1:5(w/v) 비율로 50 ml의 vial에 넣고 vortex를 하였다. 이후 각각의 vial은 온도(-15, -10, 0, 10°C)가 설정된 냉각기 및 냉동고에서 24 시간 동안 보관하였다. 한편, 결정 촉진제인 crystallizer 209의 0.1wt% 첨가가 용매분별에 미치는 영향을 알아보기 위하여 열수에서 우지(5 g) 또는 우지로 제조된 바이오 디젤(5 g)을 acetone과 1:5(w/v) 비율로 50 ml의 vial에 열수에서 혼합하고 crystallizer 209를 녹여 첨가한 후에 24 시간 동안 -15, -10, 0와 10°C에서 용매분별을 수행하였다. 또한, 사용된 crystallizer 209의 첨가량(0.1, 0.5와 1wt%)에 따른 용매 분별된 바이오디젤의 포화도 변화를 알아보기 위하여 열수에서 우지로 제조된 바이오 디젤(5 g)을 acetone과 1:5(w/v) 비율로 50 ml의 vial에 열수에서 혼합하고 crystallizer 209의 첨가량을 달리하여 첨가한 후에 24 시간 동안 -10°C에서 용매분별을 수행하였다. 이후 crystallizer 209의 첨가(0.5 및 1%)가 용매 분별시간에 따른 바이오 디젤의 포화도 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2, 6, 12, 및 24 시간 동안 -10°C에서 용매분별을 수행하였다. 서로 다른 종류의 결정 촉진제인 crystallizer 209, ps 66와 ps 68(0.5 및 1wt%)의 용매분별에 대한 바이오 디젤의 포화도 감소(총 포화지방산 양)를 비교하기 위하여 열수에서 우지로 제조된 바이오 디젤(5 g)을 acetone과 1:5(w/v) 비율로 50 ml의 vial에 혼합하고 각각의 결정 촉진제를 녹여 첨가한 후에 -10°C에서 24 시간 동안 용매분별을 하였다. 용매분별 이후에 미리 냉각된 깔때기로 신속하게 liquid층과 solid층을 분리하였다. 포화도를 낮춘 분획을 획득하는 것이 본 실험의 목적이므로 분별된 liquid층을 질소와 50 - 60°C의 heating block을 이용하여 acetone을 제거한 후에 수율(wt%)을 알아보았고 냉동고에 보관하면서 분석하였다.

2.4. 지방산 조성 분석

지방산조성을 분석하기 위해 우지를 methylation 한 후에 gas chromatograph(GC)로 분석하였다. 시험관에 우지를 25 mg 취한 후 methanol에 녹인 0.5 N NaOH 용액을 1.5 ml 넣고 vortex 한 뒤, 5분 동안 100°C의 끓는 물에서 반응하였다. 이후 찬물에서 냉각시킨 후 BF₃-methanol용액을 1.5 ml를 넣고 vortex 하였고 다시 100°C에서 2분간 반응을 시킨 후에 찬물에서 냉각하였다. Methyl ester를 회수하기 위하여 isooctane 2 ml와 포화 NaCl 용액을 1 ml 넣고 vortex후에 원심분리기(1000 rpm, 5분)를 이용하여 분리된 상층액을 sodium sulfate anhydrous column을 이용하여 수분을 제거한 후 GC를 이용하여 분석하였다. 사용된 기기는 gas chromatograph (Hewlett-Packard 6890 series, Avondale, PA, USA)로써 flame ionization detector를 사용하였고, column은 SPTM-2560 (biscyanopropyl polysiloxane, 100 m × 0.25 mm i.d, 0.2 um film thickness, Supelco, Bellefonte, PA, USA) 이었다. GC의 column oven 온도는 30분간 150°C에서 5분 동안 유지한 후에 4 °C/min씩 도달온도를 220°C 까지 높였다. Injector 온도는 250°C이었고, detector 온도는 260°C이었으며, split ratio는 200:1로써 고순도 He은 0.7 ml/min로 유지하였다.

2.5. 통계 처리

실험별 결과는 2000 Statistical Analysis System S/W Package(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test(DMRT)로 각 포화지방산과 총 포화지방산 유의성을 검증하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오 디젤생산

본 실험에서 1:15 물 비의 우지와 메탄올을 1wt% KOH를 촉매를 사용하여 65°C에서 30분 동안 반응하였을 때 82wt%의 생산 수율을 얻었다(data 미제시). Ma 등은 우지와 에탄올 1:6 물 비로 65°C에서 NaOH 0.54wt% 사용하여

88.1% 생산 수율을 얻었다고 제시하였다[14]. 제조된 물질을 확인하기 위하여 TLC를 사용하였고 oleic methyl ester를 비교물질로 하여 전개한 결과, 대부분이 fatty acid methyl ester임을 확인하였다(Fig. 1). Methyl ester이외에 소량의 부산물들로서 triglyceride, diglyceride, monoglyceride 및 free fatty acid가 존재하였다.

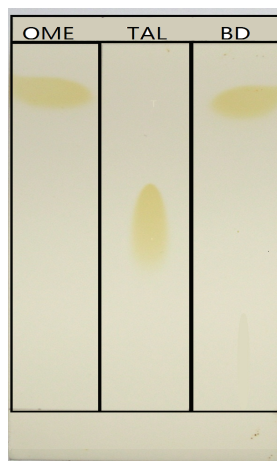


Fig. 1. Thin-layer chromatogram of the tallow fatty acid methyl ester (biodiesel).

OME : oleic methyl ester, TAL : tallow, BD : tallow biodiesel.

3.2. 우지의 용매 분별

5 g의 우지(TAL)와 우지에 0.1wt%의 결정 촉진제인 crystallizer 209(TALC)를 첨가하여 아세톤과 1:5(w/v)의 비율로 4가지 온도(-15, -10, 0, 10°C)에서 24 시간 동안 분별한 후 포화도(포화 지방산의 함량)가 낮아진 liquid층의 지방산 조성 및 수율을 Table 1에 나타내었다. 각 분별 조건에 따른 수율의 차이를 살펴보면 10°C에서의 분별의 경우 TAL로부터의 liquid층은 4.31 g이었고, TALC의 liquid층은 4.29 g으로 서로 유의적 차이를 보이지 않았다($p < 0.05$). 또한 0°C에서 TAL로부터의 liquid층은 2.81 g이었으나, TALC는 2.38 g으로써 약 8.6wt%의 차이를 보였으나 유의적 차이는 없었다($p < 0.05$). 한편, 결정 촉진제의 사용은 분별 시에 결정의 생성과정을 촉진시켜 liquid 및 solid층의 수율에 영향을 미칠 것이라고 생각되었으나 -10°C에서의 liquid층인 -10TAL은 0.3 g이었고,

TALC의 liquid층(-10TALC)은 0.57 g를 보이며 서로 유의적 차이를 나타내지 않았다($p < 0.05$). -15°C에서의 분별 시에는 TAL과 TALC의 liquid층은 0.59-0.63 g이었고, 이때의 liquid층의 수율은 -10°C에서의 분별 후 수율과 유의적 차이를 나타내지 않았다($p < 0.05$). Duncan test를 이용하여 분별 전 우지와 분별 후 liquid층의 포화지방산인 C14:0, C16:0, C18:0와 총 포화지방산(Σ SFA)의 함량변화를 제시하였다(Table 1). 총 포화지방산(Σ SFA) 함량의 경우, 분별 후 모든 liquid 층은 분별 전 우지의 Σ SFA(36.91%)와 유의적 차이를 나타내면서 17.35-34.82%의 범위를 나타내었다. 특히, 0과 10°C보다는 -10과 -15°C에서 용매 분별하였을 경우에 얻어지는 liquid층에서 더욱 낮은 Σ SFA(17.35-22.78%)를 보였다. 각 포화지방산들의 경우, C16:0은 10°C에서 분별하였을 경우만 제외하고 그보다 낮은 0, -10, -15°C에서 분별하였을 경우, 모든 liquid 층에서 분별 전 우지의 C16:0함량(25.13%)과 유의적 차이($p < 0.05$)를 나타내면서 10-22.21%의 범위를 나타냈다. C18:0의 경우, 모든 분별조건에서 liquid층의 함량이 분별 전 우지의 C18:0 함량(8.29%)보다 유의적으로 낮았다($p < 0.05$). 그러나 결정 촉진제인 crystallizer 209의 0.1%의 첨가는 -15°C에서의 분별 시에 유의적 차이를 보이면서 낮은 Σ SFA를 보였으나, -10°C에서의 분별 시에는 오히려 결정 촉진제를 첨가하지 않았을 때 Σ SFA가 낮았다. 따라서 본 실험 조건에서 0.1%의 crystallizer 209의 첨가가 분별된 liquid층의 Σ SFA를 항상 낮추는 경향은 보이지 않았다.

3.3. 바이오 디젤의 용매 분별

우지를 사용하여 제조한 바이오 디젤(BD) 5 g과 0.1wt%의 crystallizer 209(BDC)를 첨가하여 아세톤과 1:5(w/v)의 비율로 다양한 온도 범위(-15, -10, 0, 10°C)에서 24 시간 동안 분별한 후 포화도(포화 지방산의 함량)가 낮아진 liquid층의 지방산 조성 및 수율을 Table 2에 나타내었다. 각 분별 조건에 따른 수율의 차이를 살펴보면, 10°C에서의 분별의 경우 BD의 liquid층(10BD)과 10BDC층 모두 4.78 g이었다. 0°C에서도 0BDC와 결정 촉진제 첨가하지 않은 BD의 liquid층(0BD)의 수율이 서로 유의적 차이를 보이지 않았다($p < 0.05$). 한편, -10°C에서의 BD

Table 1. The Content of Total Saturated Fatty Acid (Σ SFA, area%) and Yield (g) of the Liquid Parts Obtained after Acetone Fractionation of Tallow (triglyceride) and Tallow Added 0.1% Crystallizer 209

Fatty acid	14:0	14:1	16:0	16:1	18:0	18:1	18:1n7	18:2	Σ SFA ¹⁾	Yield (g) ²⁾
Tallow	3.49 ^{bc}	1.33	25.13 ^a	7.09	8.29 ^a	47.69	5.83	1.13	36.91 ^a	
10TAL ³⁾	3.44±0.01 ^{bc}	1.38±0	24.03±0.2 ^a	7.49±0.07	7.35±0.14 ^b	48.99±0.14	6.04±0.13	1.27±0.13	34.82±0.07 ^b	4.31±0.02 ^a
10TALC ⁴⁾	3.4±0.01 ^{bc}	1.38±0.01	23.88±0.06 ^a	7.43±0.01	7.47±0.02 ^b	48.97±0.02	6.19±0.06	1.28±0.14	34.75±0.09 ^b	4.29±0.01 ^a
0TAL	3.27±0 ^c	1.49±0	22.15±0.09 ^b	7.96±0.01	6.02±0.09 ^c	51.28±0.12	6.38±0.09	1.45±0.03	31.44±0.18 ^c	2.81±0.08 ^b
0TALC	3.27±0.02 ^c	1.49±0.02	22.21±0.16 ^b	7.93±0.09	6.1±0.15 ^c	51.22±0.02	6.33±0.19	1.46±0.02	31.57±0.33 ^c	2.38±0.62 ^b
-10TAL	3.88±0.11 ^a	2.34±0.03	10±0.5 ^e	11.54±0.14	3.47±0.2 ^f	58.01±0.12	8.62±0.28	2.14±0.02	17.35±0.59 ^f	0.3±0.11 ^c
-10TALC	3.49±0.04 ^{bc}	1.97±0.03	13.91±0.43 ^c	10.1±0.14	4.88±0.14 ^d	55.89±0.17	7.87±0.16	1.89±0.03	22.27±0.54 ^d	0.57±0.23 ^c
-15TAL	3.54±0.17 ^{bc}	2.05±0.18	14.67±0.38 ^c	10.27±0.54	4.57±0.22 ^d	55.19±0.27	7.81±0.09	1.9±0.05	22.78±0.42 ^d	0.63±0.06 ^c
-15TALC	3.65±0.22 ^{ab}	2.13±0.18	11.95±1.96 ^d	10.81±0.76	4.11±0.61 ^e	56.88±0.98	8.44±0.31	2.03±0.12	19.72±2.35 ^e	0.59±0.29 ^c

Fractionation temperatures were 10°C, 0°C, -10°C, and -15°C; Solvent ratio used was 1:5 (wt/vol)

¹⁾ Σ SFA : the sum of saturated fatty acid

²⁾Yield : obtained weight yield (g) from 5 g of beef tallow after fractionation

³⁾10TAL : the liquid part obtained after fractionation at 10°C for 24 hr with tallow

⁴⁾10TALC : the liquid part obtained after fractionation at 10°C for 24 hr with tallow added 0.1% (w/w) of crystallizer 209

^{a-f}Values followed different letter in the same column are significant different (p<0.05)

Table 2. The Content of Total Saturated Fatty Acid (Σ SFA, area%) and Yield (g) of the Liquid Parts Obtained after Acetone Fractionation of Tallow Fatty acid Methyl Ester (biodiesel) and Tallow Biodiesel Added 0.1% Crystallizer 209

Fatty acid	14:0	14:1	16:0	16:1	18:0	18:1	18:1n7	18:2	Σ SFA ¹⁾	Yield (g) ²⁾
10BD ³⁾	3.52±0 ^{dc}	1.29±0.02	25.03±0 ^a	7.03±0	8.65±0 ^a	47.04±0.01	6.14±0	1.3±0	37.21±0 ^a	4.78±0 ^a
10BDC ⁴⁾	3.52±0.07 ^{dc}	1.28±0.02	25.03±0.13 ^a	7.03±0.04	8.66±0.03 ^a	47.14±0.02	6.03±0.26	1.3±0.01	37.21±0.17 ^a	4.78±0.01 ^a
0BD	3.51±0.01 ^{dc}	1.27±0	24.98±0 ^a	7.03±0	8.67±0 ^a	47.1±0.01	6.13±0	1.31±0	37.16±0 ^a	4.77±0 ^a
0BDC	3.54±0.01 ^{dc}	1.28±0	25.01±0 ^a	7.04±0.01	8.65±0.01 ^a	47.1±0.06	6.08±0.08	1.31±0	37.2±0.01 ^a	4.72±0.01 ^a
-10BD	3.7±0 ^{ab}	1.34±0.02	22.41±0.09 ^{bc}	7.49±0.02	7.03±0.17 ^{bc}	50.1±0.15	6.53±0.1	1.4±0	33.14±0.26 ^{bc}	3.9±0.08 ^{bc}
-10BDC	3.61±0.1 ^{bc}	1.32±0.05	23.74±1.7 ^{ab}	7.27±0.29	7.76±1.1 ^{ab}	48.65±2.01	6.31±0.3	1.35±0.05	35.1±2.7 ^{ab}	3.99±0.38 ^b
-15BD	3.75±0.07 ^a	1.38±0.03	21.8±1.14 ^c	7.59±0.18	6.59±0.55 ^c	50.9±1.25	6.58±0.12	1.41±0.03	32.14±1.62 ^c	3.45±0.23 ^d
-15BDC	3.71±0.02 ^{ab}	1.36±0.01	22.64±0.22 ^{bc}	7.48±0.06	7±0.13 ^{bc}	50.04±0.4	6.5±0.02	1.27±0.16	33.35±0.33 ^{bc}	3.55±0.13 ^{cd}

Fractionation temperatures were 10°C, 0°C, -10°C, -15°C; Solvent ratio used were 1:5(wt/vol)

¹⁾ Σ SFA : the sum of saturated fatty acid

²⁾Yield : obtained weight yield (g) from 5 g of beef tallow biodiesel after fractionation

³⁾10BD : the liquid part obtained after acetone fractionation at 10°C for 24 hr with tallow biodiesel

⁴⁾10BDC : the liquid part obtained after acetone fractionation at 10°C for 24 hr with tallow biodiesel added 0.1% (w/w) of crystallizer 209

^{a-d}Values followed different letter in the same column are significant different (p<0.05)

liquid층(-10BD)은 3.9 g이었고, -10BDC는 3.99 g로써 서로 유의적 차이를 나타내지 않았고, -15°C에서의 분별 시에 -15BD와 -15BDC는 각각 3.45 와 3.55 g을 나타내면서 유의적 차이를 보이지 않았다. 따라서 BD를 아세톤으로 분별 하였을 경우에 온도가 낮을수록 높은 solid층 수율을 보였다. 같은 분별조건에서는 BD가 TAL 보다 더 높은 liquid층 수율을 나타내었다 (Table 1, Table 2). Duncan test를 이용하여 분별 전 우지 바이오디젤과 분별 후 liquid층의 포화지방산인 C14:0, C16:0, C18:0 및 총 포화 지방산(Σ SFA)의 함량변화를 살펴보았다(Table 2). 총 포화지방산(Σ SFA) 함량의 경우, 분별 후 10BD, 10BDC, 0BD, 0BDC 와 -10BDC의 liquid층에서는 분별 전 우지의 Σ SFA(36.91%) 과 유의적 차이를 나타내지 않았으나, -10BD, -15BD와 -15BDC의 liquid층에서는 32.14-33.35%를 나타내며 유의적 차이를 보였다 ($p < 0.05$). 각 포화 지방산들의 경우, C14:0과 C16:0은 -10과 -15°C에서만 BD와 BDC의 liquid 층(-10BD, -10BDC, -15BD, -15BDC)이

분별 전 BD의 함량과 유의적 차이를 보이면서 낮은 함량을 보였다($p < 0.05$). C18:0의 경우, -10BD, -15BD, -15BDC에서 6.59-7.76%의 함량을 보이면서 분별 전 BD의 C18:0함량(8.29%) 보다 유의적으로 낮았다($p < 0.05$). 한편, -10과 -15°C에서 BD와 BDC를 분별하였을 때 획득된 liquid층의 수율은 -10°C에서 높았고, 총 포화지방산(Σ SFA)은 두 온도에서 서로 유의적 차이가 없었기 때문에 이후 분별실험의 온도를 -10°C로 고정하였다.

3.4. 결정촉진제를 첨가한 바이오 디젤의 용매 분별

결정촉진제인 crystallizer 209의 첨가량을 달리하였을 때에 우지로부터 제조된 바이오 디젤의 용매 분별 후 liquid층의 포화도 변화를 알아보기 위하여 0.1(0.1BDC), 0.5(0.5BDC)와 1wt% crystallizer 209(1BDC)를 바이오 디젤에 첨가하고, 24 시간 동안 -10°C에서 분별하였다 (Fig. 2). 총 포화지방산(Σ SFA, area%)의 함량은 0.1BDC의 경우에는 35.1%이었고, 0.5BDC

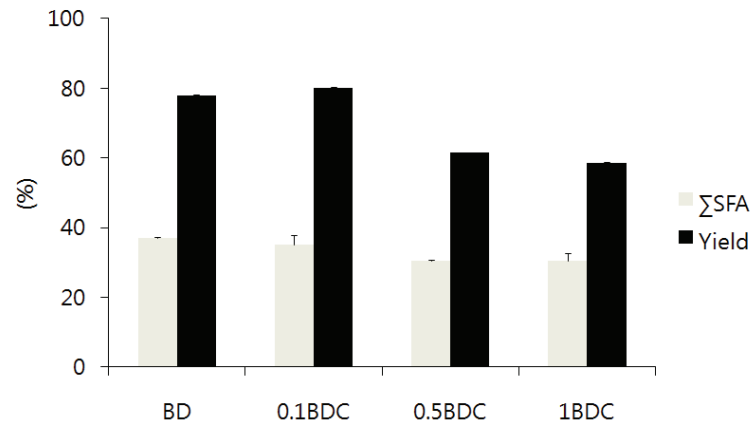


Fig. 2. The content of total saturated fatty acid (Σ SFA, area%) and yield (wt%) of the liquid parts obtained after acetone fractionation of tallow biodiesel with different crystallizer 209 concentrations (0.1, 0.5 and 1, wt%).

0.1BDC: the liquid part obtained after acetone fractionation at -10°C for 24 hr with tallow biodiesel added 0.1wt% of crystallizer 209, 0.5BDC: the liquid part obtained after acetone fractionation at -10°C for 24 hr with tallow biodiesel added 0.5wt% of crystallizer 209, 1BDC: the liquid part obtained after acetone fractionation at -10°C for 24 hr with tallow biodiesel added 1wt% of crystallizer 209.

에서는 30.48%이었으며, 1BDC에서는 30.44%이었다. 분별 후에 획득된 liquid층의 수율을 보면 각각 79.8, 61.4과 58.6wt%이었다(Fig. 2). 따라서 0.1wt% crystallizer 209 첨가보다는 0.5 및 1wt%의 첨가할 경우, 용매 분별 후 liquid층의 Σ SFA 함량이 약 13% 감소하였으나, 0.5wt%와 1wt% 첨가 시에는 Σ SFA의 함량변화에는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 이후의 실험은 0.5(0.5BDC)와 1wt%의 crystallizer 209 첨가(1BDC)시에 용매 분별 시간에 따른 Σ SFA의 변화를 살펴보기 위하여 crystallizer 209 각각 0.5와 1wt%를 우지로부터 제조된 바이오디젤에 첨가한 후 2, 6, 12 및 24 시간 동안 -10°C 에서 분별하여 비교하였다(Fig. 3). 0.5BDC의 경우 용매 분별 후 Σ SFA 함량은 2시간에서 39.93%이었고, 12 시간에서 30.14%로 감소하였다. 또한, 1BDC의 경우 Σ SFA 함량은 2시간에서 36.99%이었으나 12 시간에서는 32.1%로 감소하였다. 한편, 2, 6, 12 시간에서의 liquid층의 수율을 보면 BD는 각각 93.4, 93.8와

58wt%이었고 0.5BDC는 93.8, 93.2와 65.4wt%이었으며 1BDC는 93, 92.8와 68.2wt%이었다. Crystallizer 209이외에 유지결정조정제로 사용하고 있는 친유성 유화제 ps 66와 ps 68을 각각 0.5와 1wt%씩 BD에 첨가하여 24 시간 동안 -10°C 에서 용매 분별한 후에 획득된 liquid층의 수율과 Σ SFA 함량을 Fig. 4에 나타내었다. 0.5BDC와 1BDC의 경우 Σ SFA 함량은 34.38-35.76%이었는데, 0.5wt%의 ps 66(0.5BD66)과 1wt% (1BD66)의 첨가 시에는 23.28-25.09%의 범위를 보였고, 0.5 및 1wt%의 ps 68(0.5BD68, 1BD68)를 첨가하여 용매 분별한 후에 획득된 liquid층의 Σ SFA 함량은 23.28-25.09%의 범위를 보였다. 따라서 crystallizer 209보다는 ps 66 및 ps 68의 사용이 용매 분별 후 총포화도를 낮추는데 보다 효과적이었으며, 특히 0.5BD66의 경우가 가장 낮은 Σ SFA 함량을 보였다. 한편, 0.5BDC, 1BDC, 0.5BD66, 1BD66, 0.5BD68, 1BD68 수율은 각각 66.6, 74.8, 55, 60.6, 58.6, 및 57.6wt%를 나타내었다(Fig. 4).

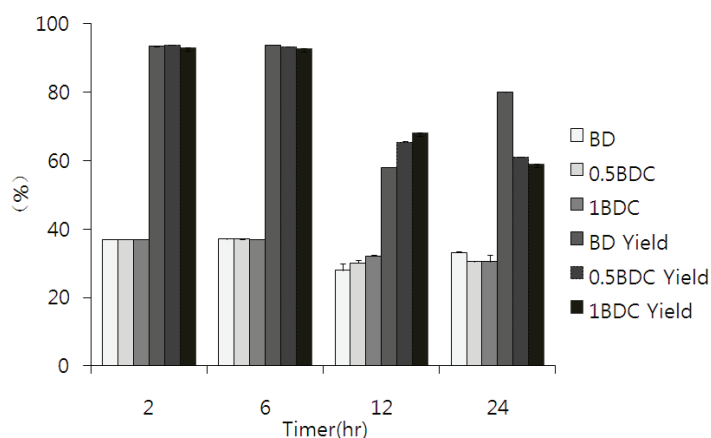


Fig. 3. The content of total saturated fatty acid (Σ SFA, area%) and yield (wt%) of the liquid parts obtained after acetone fractionation of tallow biodiesel (BD), tallow biodiesel with 0.5% crystallizer 209 (0.5BDC) and tallow biodiesel with 1% crystallizer 209 (1BDC) at different times (2, 6, 12 and 24 hr). Acetone fractionation was carried out at -10°C for 24 hr.

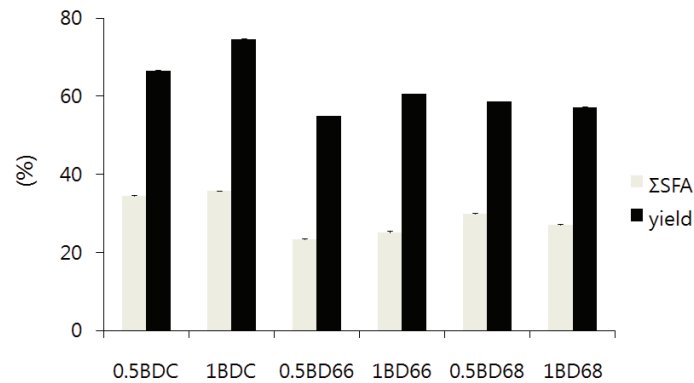


Fig. 4. The content of total saturated fatty acid (Σ SFA, area%) and yield (wt%) of the liquid parts obtained after acetone fractionation of tallow biodiesel (BD), tallow biodiesel with 0.5% and 1% crystallizer at different crystallizer (crystallizer 209, ps 66, ps 68). Acetone fractionation was carried out at -10°C for 24 hr.

0.5BDC: tallow biodiesel added 0.5% crystallizer 209.

1BDC: tallow biodiesel added 1% crystallizer 209.

0.5BD66: tallow biodiesel added 0.5% ps 66.

1BD66: tallow biodiesel added 1% ps 66.

0.5BD68: tallow biodiesel added 0.5% ps 68.

1BD68: tallow biodiesel added 1% ps 68.

4. 결론

우지로부터 합성된 바이오 디젤의 저온유동성을 향상시키기 위하여 아세톤을 이용한 용매 분별법으로 원료 우지 또는 합성된 바이오 디젤의 총포화도를 감소시키려 하였다. 용매로 사용된 아세톤과 우지 또는 합성된 바이오 디젤은 (5:1, v/w) 비로 혼합하였고, 사용량을 달리한 결정 촉진제의 포화도 저감 효과도 알아보았다.

1. 우지 분별에서 0.1% 결정 촉진제(crystallizer 209) 사용 시에 -10°C 에서의 liquid층 수율은 11.4wt%로 나타났다. 그러나 0.1%의 crystallizer 209의 첨가가 분별된 liquid층의 Σ SFA를 항상 낮추는 경향은 보이지 않았다. 한편, 우지 바이오 디젤 분별 시 -10°C 와 -15°C 에서 BD와 BDC를 분별하였을 때 총 포화지방산(Σ SFA)은 두 온도에서 서로 유의적 차이가 없었다.
2. Crystallizer 209 첨가량 달리하였을 때에는

0.5BDC에서 Σ SFA 30.48%, 수율 61.4wt%로 최적조건을 나타내었다.

3. 0.5와 1wt% crystallizer 209 첨가 후 용매 분별시간에 따른 liquid층의 Σ SFA 함량 변화와 수율을 살펴본 결과에서는 결정촉진제 0.5wt% 첨가하고 12시간 분별하였을 때 Σ SFA는 30.14%, liquid층 수율은 65.4wt%를 나타내었다.
4. 결정촉진제 첨가 시 crystallizer 209보다는 ps 66 및 ps 68의 사용이 용매 분별 후 총포화도(Σ SFA)를 낮추는데 보다 효과적이었으며, 특히 0.5BD66의 경우가 포화도 23.28%로 가장 낮은 Σ SFA 함량을 보였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ0076752011)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. T. Lee, T. A. Foglia, and K-S Chang, Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. *J Am Oil Chem Soc*, **79**, 191(2002).
2. F. Manuel, and P. Jorg, Biodiesel: A new Oildorado? *Energy Policy* **35**, 1675(2007).
3. J. Y. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim, and J. S. Lee, Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Biores. Technol.*, **99**, 1196(2008) .
4. Y. K. Lim, S. C. Shin, E. S. Yim, and H. O. Song, The effective product method of biodiesel. *J Korean Ind Eng Chem*, **19**, 137(2008).
5. A. B. R. Moreira, V. H. Perez, G. M. Zanin, and H. F. de Castro, Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica - PVA composite. *Energy Fuel*, **21**, 3689(2007).
6. F. Ma, L. D. Clements, and M. A. Hanna, The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Biores Technol*, **69**, 289(1999).
7. K. T. Lee, T. A. Foglia, and M. J. Oh, Medium-long-medium and medium-long-long chain acyl glycerols from beef tallow and caprylic acid. *J food SCI*, **67**, 1016(2002).
8. A. Bouaid, M. Martinez, and J. Aracil, Production of biodiesel from bioethanol and brassica carinata oil: Oxidation stability study. *Biores Technol*, **100**, 2234(2009).
9. C. W. Chiu, L. G. Schimacher, and G. J. Suppes, Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass Bioenergy*, **27**, 485(2004).
10. R. O. Dunn, M. W. Shockley, and M. O. Bagby, Improving the low temperature flow properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *J Am Oil Chem Soc*, **73**, 1719(1996).
11. J. S. Hong, Y. W. Kim, K. W. Chung, and S. H. Jeong, Synthesis of poly(alkyl methacrylate)s containing various side chains for pour point depressants. *Appl Chem Eng*, **21**, 542(2010).
12. D. M. Bussy, T. C. Ryan, J. I. Gray, and M. E. Zabik, Fractionation and characterization of edible tallow. *J Food Sci*, **46**, 526(1981).
13. SAS, Inc. 2000. *SAS Users Guide*. Statistical Analysis systems Institute, Cary, NC, USA
14. F. Ma, L. D. Clements, and M. A. Hanna, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on transesterification Beef Tallow. *Ind. Eng. Chem. Res*, **37**, 3768 (1998).