



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

증류된 팜유 기반 바이오디젤유로부터
불포화 FAMES의 분리

2021년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

권해성


증류된 팜유 기반 바이오디젤유로부터
불포화 FAMES의 분리

지도교수 이윤우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2021년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
권해성

권해성의 공학석사 학위논문을 인준함
2021년 2월

위원장	이종민	 (인)
부위원장	이윤우	 (인)
위원	이원보	

요약

증류된 팜유 기반 바이오디젤로부터 불포화 FAMEs의 분리

서울대학교 대학원
화학생물공학부
권해성

지속가능한 발전을 위해 기존의 화석 연료를 대체하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 연구는 고부가 가치의 화학 제품 개발을 위해 증류 처리를 한 팜유 기반 바이오디젤로부터 포화 Fatty acid methyl esters(FAMEs)와 불포화 FAMEs를 분리하여 불포화 FAMEs의 순도가 90% 이상이고, 메틸올레이트(C18:1) 순도가 80% 이상인 FAMEs를 불포화 수율 90% 이상으로 C18:1 수율은 최대한으로 얻는 것을 목표로 요소부가법과 용매 결정화 실험을 수행하였다. 용매 결정화 실험에서 메탄올, 에탄올, 아세톤 중에 메탄올이 적합한 용매임을 확인하였고 메탄올 결정화 실험을 진행하였다. 메탄올 결정화와 요소부가법의 독립 변수(Independent variables)가 반응 변수(Response variables)에 어떤 영향을 미치는지 확인하였다. 표면 반응 방법론(Response surface method)의 Box-Behnken design을 이용해 독립 변수와 반응 변수의 관계를 모델링하였고, 이 모델의 유효성을 ANOVA(Analysis of variance)를 통해 검증하였다. 두 분리 방법의 모델을 비교해 증류된 팜유 기반 바이오디젤유의 후처리에 더 적합한 방법이 메탄올 결정화임을 확인하였다. 메탄올 결정화의 모델을 통해 최적의 분리 조건을 찾아 원하는 제품의 분리 목표를 이루었고, 모델이 해당 조건에서의 분리를 잘 예측할 수 있음을 확인하였다.

주요어 : 바이오디젤유, 요소부가법, 메탄올 결정화, 표면 반응 방법론,
박스-벤켄법, 최적화

학번 : 2019-28394

목차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	2
2. 1. 바이오디젤유	2
2. 1. 1. 바이오디젤유의 합성	2
2. 1. 2. 바이오디젤유의 분리	9
2. 1. 2. 1. 증류(Distillation)	9
2. 1. 2. 2. 요소부가법(Urea complexation)	9
2. 1. 2. 3. 결정화(Crystallization)	12
2. 2. 반응 표면 방법론(Response surface method)	15
3. 실험	17
3. 1. 재료 및 시약	17
3. 2. 실험 장치	19
3. 2. 1. 증류 실험 장치	19
3. 2. 2. 요소부가법 실험 장치	19
3. 2. 3. 결정화 실험 장치	19
3. 3. 실험 및 분석 방법	21
3. 3. 1. 증류 실험 방법	21
3. 3. 2. 요소부가법 실험 방법	21
3. 3. 3. 결정화 실험 방법	23
3. 3. 4. 분석 방법	25
3. 4. 변수	26
3. 4. 1. 반응 변수(Response variable)	26
3. 4. 2. 독립 변수(Independent variable)	27
3. 4. 2. 1. 요소부가법 독립 변수	27

3. 4. 2. 2. 결정화 독립 변수	31
4. 실험 결과 및 고찰	38
4. 1. 반응 표면 방법론을 통한 모델링	38
4. 1. 1. 요소부가법 모델링	38
4. 1. 2. 메탄올 결정화 모델링	46
4. 2. 분산분석(ANOVA)	54
4. 2. 1. 요소부가법 ANOVA	54
4. 2. 2. 메탄올 결정화 ANOVA	57
4. 3. 메탄올 결정화와 요소부가법 모델 비교	60
4. 4. 메탄올 결정화의 C18:1 순도와 수율	61
4. 4. 1. C18:1 순도와 수율에 대한 모델링	61
4. 4. 2. C18:1 순도와 수율에 대한 ANOVA	69
4. 5. 최적 조건 찾기	72
5. 결론 및 향후 과제	74
참고 문헌	76

표 목차

표 2-1. 여러 가지 유지의 지방산 조성.	3
표 2-2. 팜유 기반 바이오디젤유 주요 성분의 녹는점과 끓는점.	10
표 2-3. 독립 변수가 3개, center points가 5개인 Box-Behnken Design.	16
표 3-1. 팜유 기반 바이오디젤유와 증류 후 Distillate과 Bottoms의 조성.	18
표 3-2. 용매(v)/FAMES(w)가 15, -25°C, 24시간에서 냉각하였을 때, 용 매의 종류에 따른 반응 변수들.	33
표 4-1. 요소부가법의 Y_1 , Y_2 에 대한 Box-Behnken design 데이터.	39
표 4-2. 메탄올 결정화의 Y_1 , Y_2 에 대한 Box-Behnken design 데이터.	47
표 4-3. 요소부가법의 Y_1 에 대한 ANOVA 데이터.	55
표 4-4. 요소부가법의 Y_2 에 대한 ANOVA 데이터.	56
표 4-4. 메탄올 결정화의 Y_1 에 대한 ANOVA 데이터.	58
표 4-5. 메탄올 결정화의 Y_2 에 대한 ANOVA 데이터.	59
표 4-6. 메탄올 결정화의 Y_3 , Y_4 에 대한 Box-Behnken design 데이터. 62	
표 4-7. 메탄올 결정화의 Y_3 에 대한 ANOVA 데이터.	70
표 4-8. 메탄올 결정화의 Y_4 에 대한 ANOVA 데이터.	71
표 4-9. 메탄올 결정화의 최적 조건에서의 이론값, 실험값과 오차율(=1- 실험값/이론값).	73

그림 목차

그림 2-1. TG의 가수분해 반응(위)과 지방산의 에스테르화 반응(아래). 4	4
그림 2-2. 염기 조건 하에서의 전이에스테르화 반응 기작. 6	6
그림 2-3. 산 조건 하에서의 전이에스테르화 반응 기작. 7	7
그림 2-4. 초임계 알코올에서의 전이에스테르화 반응 기작. 8	8
그림 2-5. n-hexadecane-urea complex를 (a) c axis로 본 구조. (b) orthohexagonal a axis로 본 구조. (c) orthohexagonal b axis로 본 구조. 11	11
그림 2-6. 팜유 기반 바이오디젤유의 주용 성분의 분자 구조식. 13	13
그림 2-7. 아세톤에 대한 팜유 기반 바이오디젤유의 주요 성분의 용해도. 14	14
그림 3-1. 진공 증류 장치 모식도. 20	20
그림 3-2. 요소부가법의 실험 공정별 모식도 (a) 가열 (b) 상온에서의 냉각 (c) 저온에서의 냉각 (d) 여과 (e) 용매 제거 (1차 : 메탄올, 2차 : hexane/water) (f) 분액 깔때기를 이용한 요소 제거. 22	22
그림 3-3. 결정화법의 실험 공정별 모식도 (a) 저온에서의 냉각 (b) 여과 (c) 용매 제거. 24	24
그림 3-4. 요소부가법에서 요소(w)/FAMEs(w) = 1, -5°C, 24시간 냉각하였을 때, 메탄올의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMEs 수율과 순도. 28	28
그림 3-5. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMEs(w) = 20, -5°C, 24시간 냉각하였을 때, 요소의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMEs 수율과 순도. 29	29
그림 3-6. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMEs(w) = 20, 요소(w)/FAMEs = 1, 24시간 냉각하였을 때, 냉각 온도에 따라 달라지는 불포화 FAMEs 수율과 순도. 30	30
그림 3-7. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMEs(w) = 20, 요소(w)/FAMEs = 1, -5°C에서 냉각하였을 때, 냉각 시간에 따라 달라지는 불포	

화 FAMES 수율과 순도.	32
그림 3-8. 결정화에서 -25°C 에서 24시간 냉각하였을 때, 메탄올 양에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도.	34
그림 3-9. 결정화에서 -25°C , $\text{MeOH(v)}/\text{FAMES(w)} = 20$ 일 때, 냉각 시간에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율.	35
그림 3-10. 결정화에서 $\text{MeOH(v)}/\text{FAMES(w)} = 20$, 냉각 시간이 24시간 일 때, 냉각 온도에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율.	37
그림 4-1. 요소부가법에서 $X_3 = 1.5$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	40
그림 4-2. 요소부가법에서 $X_2 = -5$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	41
그림 4-3. 요소부가법에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	42
그림 4-4. 요소부가법에서 $X_3 = 1.5$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	43
그림 4-5. 요소부가법에서 $X_2 = -5$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	44
그림 4-6. 요소부가법에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	45
그림 4-7. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2.0$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	48
그림 4-8. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	49
그림 4-9. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.	50
그림 4-10. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2.0$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	51
그림 4-11. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	52

그림 4-12. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.	53
그림 4-13. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.	63
그림 4-14. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.	64
그림 4-15. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 와 X_3 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.	65
그림 4-16. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.	66
그림 4-17. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.	67
그림 4-18. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 와 X_3 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.	68

1. 서론

최근 지구온난화에 의한 이상 기후가 관측 되면서 친환경 에너지와 친환경 자원에 대한 요구가 늘어나고 있다. 바이오디젤은 친환경 에너지이면서 동시에 석유를 대체하는 친환경 자원으로 사용될 수 있는데, 그 양이 석유만큼 많지 않기 때문에 친환경 에너지로서의 경제성보다 친환경 자원으로 활용하여 고부가 가치의 제품을 개발하는 것이 더 경제적일 수 있다.

Methyl oleate(C18:1)은 복분해 반응의 원료로서 전망이 매우 밝다. 원료로 사용되기 위해서는 높은 순도의 Methyl oleate(C18:1)가 필요하고 이 연구에서는 팜유 기반 바이오디젤이 이를 만들기에 적합하다고 판단했다. 분리 공정의 전략은 증류(Distillation)을 통해 Methyl palmitate(C16:0)를 1차적으로 분리하고, 후처리를 통해 잔류 C16:0과 Methyl stearate(C18:0)를 분리해 C18:1과 Methyl linoleate(C18:2)를 남기는 것이다.

이 연구에서는 메탄올을 이용한 결정화(Crystallization)와 요소를 이용한 요소부가법(Urea complexation)을 이용해 증류된 팜유 기반 바이오디젤에서 포화 FAMES와 불포화 FAMES를 분리한다. 이 두 분리 방법을 모델링 하고 두 모델을 비교하여 더 적합한 분리 방법을 찾고, 해당 모델을 통해 불포화 FAMES 순도($\geq 90\%$)와 C18:1 순도($\geq 80\%$)가 높은 제품을 얻을 수 있는 최적 조건을 찾는 것을 목표로 한다.

2. 이론적 배경

2. 1. 바이오디젤유

바이오디젤유는 동·식물성 기름과 메탄올을 반응시켜 만든 지방산 메틸 에스테르로, 석유 자원을 대체할 수 있는 대체 자원으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 바이오디젤유는 바이오에너지로 많이 사용 되고 있지만 석유에 비해 생산량이 작고 가격도 비싸 환경 규제를 따르기 위해 석유와 혼합해서 쓰이고 있다. 현 상황에서 바이오디젤유를 통해 가격 경쟁력을 갖추기 위해서는 에너지적인 측면보다는 석유와는 다른 고부가 가치의 소재를 생산하는 자원으로서의 측면에 주목할 필요가 있다.

식물성 기름에 들어있는 지방산(Fatty acid)의 조성은 표 2-1와 같다. 표 2-1에 나와 있는 기름 중에서 팜유는 저가이고, C18:1의 농도가 높으면서 C18:1과 분리하기 어려운 C18:2와 C18:3의 비율은 적어서 높은 농도의 C18:1을 얻는 이 연구에 알맞은 소재라고 여겨 연구 대상으로 선정하였다.

2. 1. 1. 바이오디젤유의 합성

바이오디젤유는 식물유 속의 트라이글리세라이드가 알코올과 반응하면서 합성된다. 일반적인 조건에서는 트라이글리세라이드는 알코올과 잘 반응하지 않는다. 따라서 가수분해 반응을 통해 트라이글리세라이드를 지방산으로 만든 뒤에, 알코올과 에스테르화 반응을 시키거나, 촉매를 통해 반응의 활성화 에너지를 낮추거나 초임계 알코올을 사용하여 반응시켜야 한다.

가수분해 반응과 에스테르화 반응을 통해 FAMES를 생산하는 공정은 그림 2-1과 같은 두 반응 경로를 거치기 때문에 공정이 복잡해지고, 이에 따라 가격이 비싸져 바이오디젤의 생산에는 많이 이용되지 않는다.

촉매를 사용하는 전이에스테르화 반응은 크게 균일계 촉매, 불균일계

표 2-1. 여러 가지 유지의 지방산 조성. [1]

Sample	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Others
Cottonseed	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Poppyseed	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5	0
Rapeseed	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Safflowerseed	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Sunflowerseed	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Sesameseed	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Linseed	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0
Wheat grain	20.6	1.0	1.1	16.6	56.0	2.9	1.8
Palm	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Corn marrow	11.8	0	2.0	24.8	61.3	0	0.3
Castor	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.6
Tallow	23.3	0.1	19.3	42.4	2.9	0.9	2.9
Soybean	13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3	0
Bay laurel leaf	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6	31.0
Peanut kernel	11.4	0	2.4	48.3	32.0	0.9	4.0
Hazelnut kernel	4.9	0.2	2.6	83.6	8.5	0.2	0
Walnut kernel	7.2	0.2	1.9	18.5	56.0	16.2	0
Almond kernel	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	0	0.9
Olive kernel	5.0	0.3	1.6	74.7	17.6	0	0.8
Coconut	9.7	0.1	3.0	6.9	2.2	0	65.7

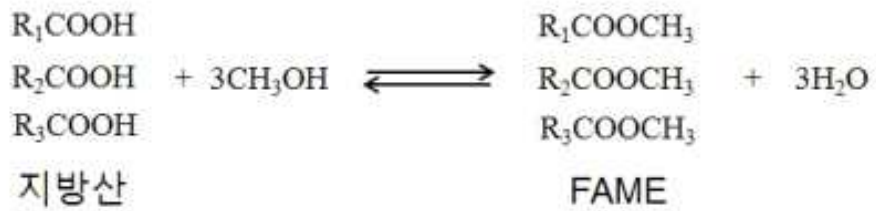
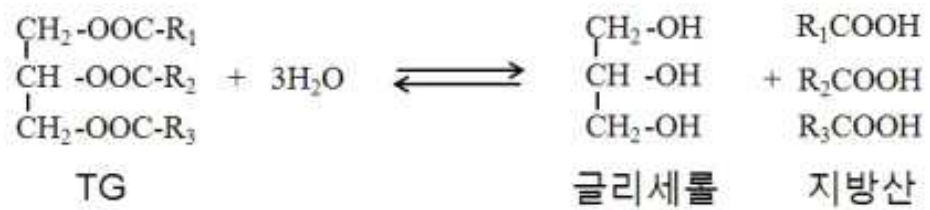


그림 2-1. TG의 가수분해 반응(위)과 지방산의 에스테르화 반응(아래). [1]

촉매, 효소를 이용한 반응으로 나뉜다.

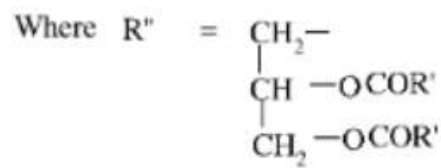
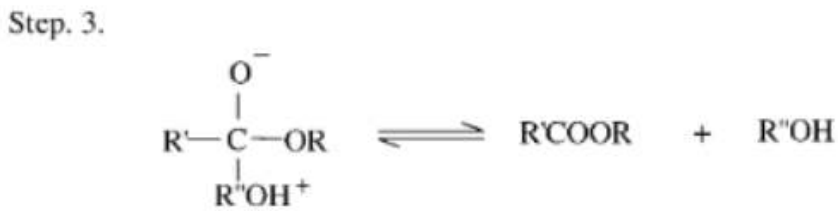
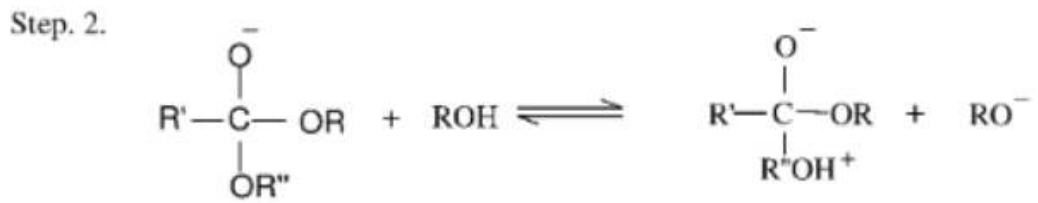
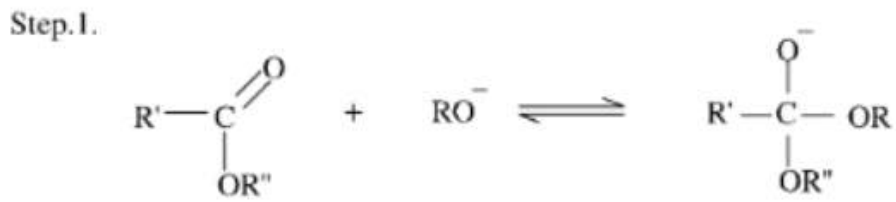
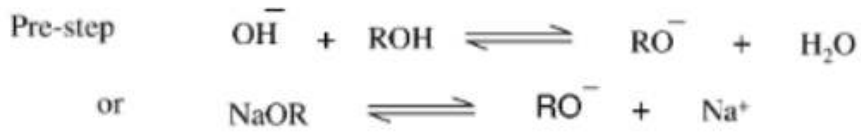
균일계 촉매는 염기 촉매와 산 촉매로 나뉜다[2]. 염기 촉매는 수산화나트륨(NaOH)와 수산화칼륨(KOH)를 많이 사용하는데, 산 촉매 반응에 비해 반응 시간이 빠르기 때문에 현재 상업화가 된 바이오디젤의 대부분은 이 공정을 채택하고 있다. 하지만 염기 촉매를 이용한 공정에서는 물이나 자유지방산이 들어가 있을 경우, 비누화산물(saponification)이 생성되어 반응 수율이 감소하고 촉매의 효율을 떨어지고 점도를 증가시키며 글리세린을 분리하는데 어려움을 준다. 염기 촉매를 사용한 전이에스테르화 반응의 반응 기작은 그림 2-2와 같다. [2]

산 촉매는 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 인산(H₃PO₄) 등을 사용한다. 산 촉매를 이용한 공정은 비누화산물이 생성되지 않지만 반응 속도가 느리고 산의 부식성이 반응기에 영향을 줄 수 있다는 단점이 있다. 산 촉매를 사용한 전이에스테르화 반응의 반응 기작은 그림 2-3과 같다. [2]

분균일계 촉매는 알칼리금속이나 알칼리토금속 계열을 제올라이트 등에 담지시켜서 사용한다. 분균일계 촉매를 이용한 반응은 균일계 촉매에 비해 반응 후 촉매의 분리와 재사용이 용이하다. 하지만 반응 속도가 느리다는 단점이 있다.

효소를 이용한 전이에스테르화 반응은 리파아제를 사용한다. 리파아제를 통해 지방을 분해하여 알코올과 반응시키는데, 다른 방법에 비해 반응 온도도 낮고, 비누화산물도 생성되지 않으며, 반응 공정 또한 간단하지만 화학 촉매에 비해 반응 속도가 매우 느려 상용화되지는 못하고 있다.

초임계 알코올은 액체 상태의 알코올에 비해 비극성인 물질을 잘 녹이는 성질을 가지고 있어서 촉매가 없어도 반응이 진행 된다. 이로 인해 분리 공정이 단순해진다는 큰 장점이 있다. 하지만 고온, 고압이 필요하여 설비 비용이 많이 들고, 필요한 메탄올 양이 많다는 단점이 있다. 초임계 메탄올을 이용한 반응의 반응 기작은 그림 2-4와 같다.



$\text{R}' =$ Carbon chain of fatty acid

$\text{R} =$ Alkyl group of alcohol

그림 2-2. 염기 조건 하에서의 전이에스테르화 반응 기작. [2]

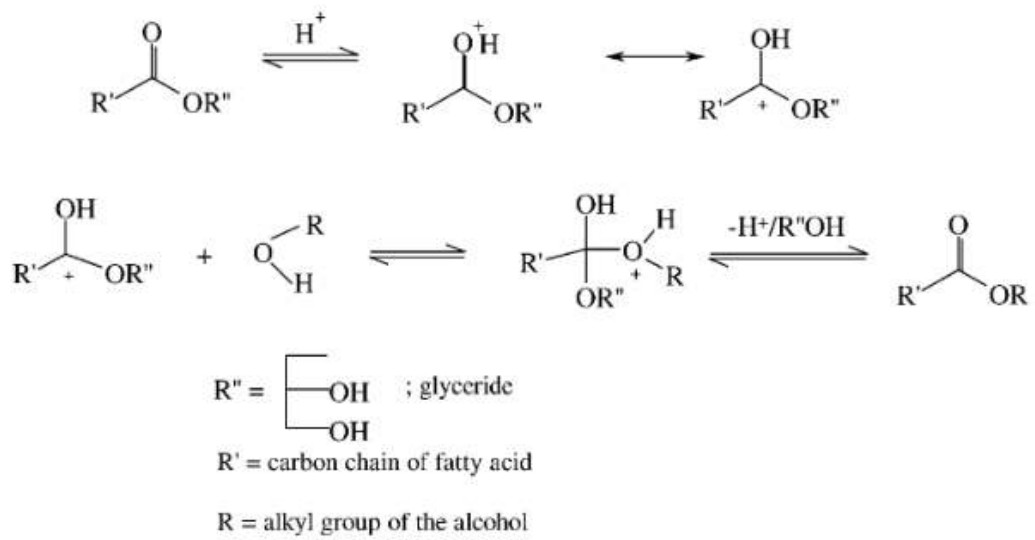
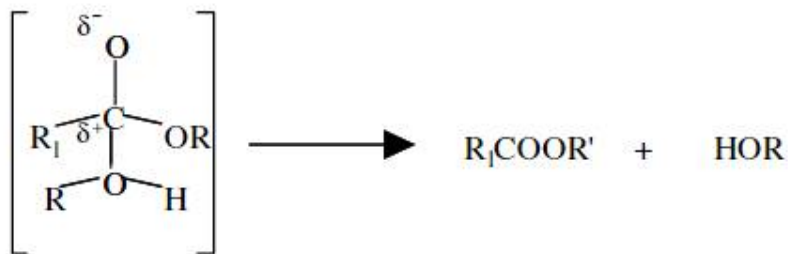
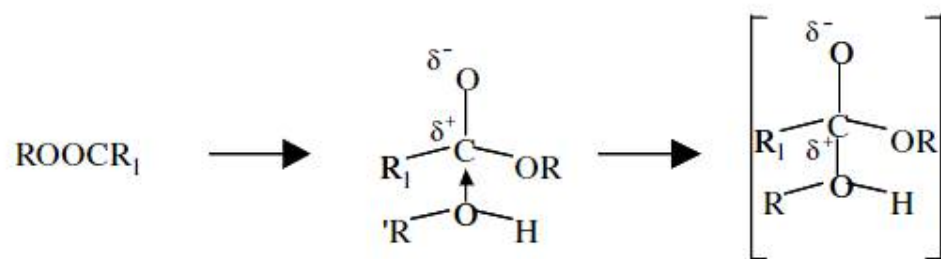


그림 2-3. 산 조건 하에서의 전이에스테르화 반응 기작. [2]



- ROH : diglyceride
 R₁ : long chain hydrocarbon
 R' : alkyl group

그림 2-4. 초임계 알코올에서의 전이에스테르화 반응 기작. [3]

2. 1. 2. 바이오디젤유의 분리

팜유 기반 바이오디젤유에는 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2가 주성분으로 존재한다. 이 연구에서는 증류를 통해 1차적으로 분리하고, 결정화 혹은 요소부가법을 통해 2차적으로 분리하여 C18:1 순도가 높은 FAMES를 얻으려고 한다.

2. 1. 2. 1. 증류(Distillation)

증류는 산업에서도 보편적으로 쓰이는 효율적인 분리 방법으로, 구성 성분들간의 끓는점 차이를 이용하여 분리하는 공정이다. 표 2-2에 나온 바와 같이 C16:0과 다른 구성 성분 간의 끓는점 차이가 있음을 알 수 있다. 분리하려는 성분의 끓는점이 높은 경우에는 진공 증류법(Vacuum distillation)을 사용하여 끓는점을 낮추어 증류한다.

2. 1. 2. 2. 요소부가법(Urea complexation)

요소부가법은 요소가 직선형 구조의 탄화수소와 동시 결정화가 될 때에 기동 형태의 결정을 이루는 것을 이용한 분리 방법이다. 이 기동 형태의 결정은 그림 2-8과 같이 사각형 격자구조의 요소가 직선형의 탄화수소를 중심으로 육각형 격자 구조를 가진다. [9] 이런 구조로 만들어진 요소복합체(Urea complexed product)는 직선형 구조를 가질수록 잘 만들어지기 때문에, 포화 FAMES로부터 잘 만들어진다. 만들어진 요소복합체는 여과를 통해 분리할 수 있다.

요소부가법은 상대적으로 높은 온도에서 결정화가 일어나고, 요소복합체가 상온에서도 안정적이기 때문에 낮은 온도에서 공정이 진행될 필요성이 적다. 하지만 요소를 제거해야하기 때문에 공정이 복잡해지고 상대적으로 긴 냉각 시간이 필요하다는 단점이 있다.

표 2-2. 팜유 기반 바이오디젤유 주요 성분의 녹는점과 끓는점.

Symbol	Name	Melting point (°C)	Boiling point (°C) at 10mmHg
C16:0	Methyl palmitate	28.5	184
C18:0	Methyl stearate	37.7	205
C18:1	Methyl oleate	-20.2	201
C18:2	Methyl linoleate	-43.1	202

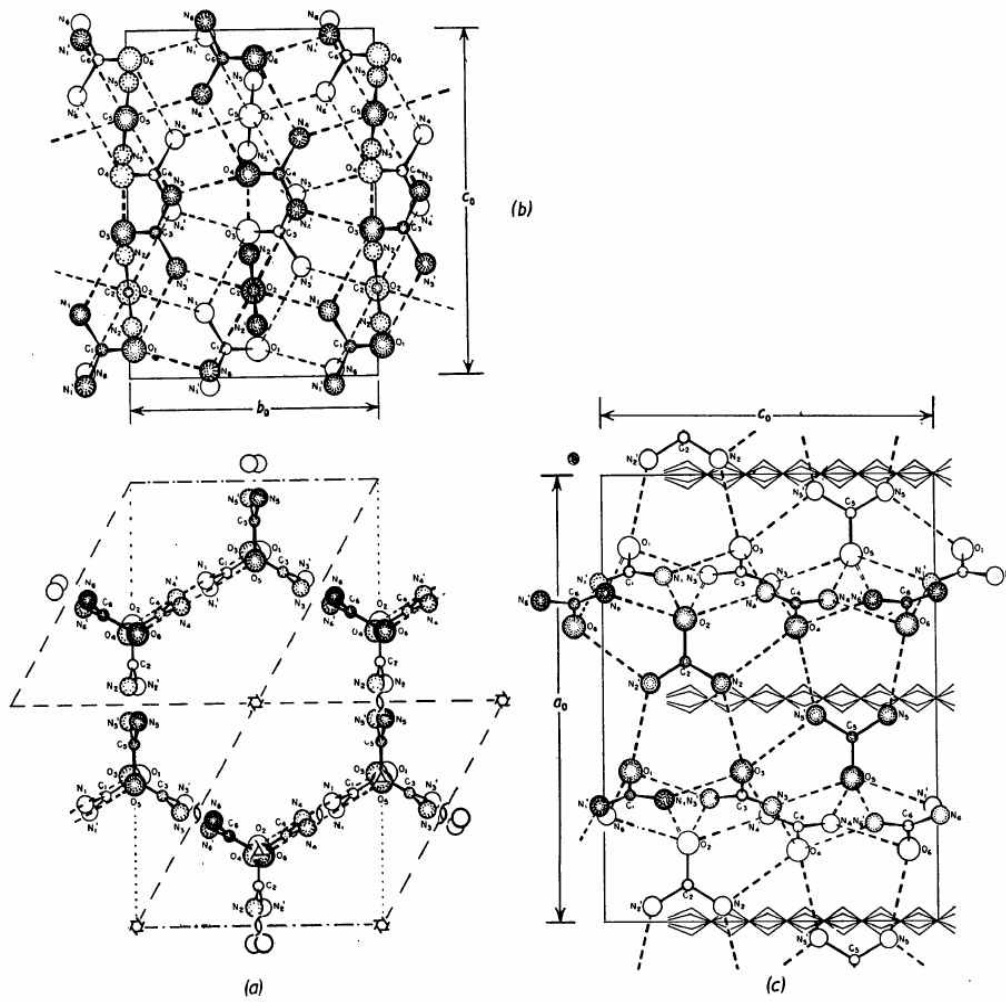


그림 2-5. n-hexadecane-urea complex를 (a) c axis로 본 구조. (b) orthohexagonal a axis로 본 구조. (c) orthohexagonal b axis로 본 구조. [9]

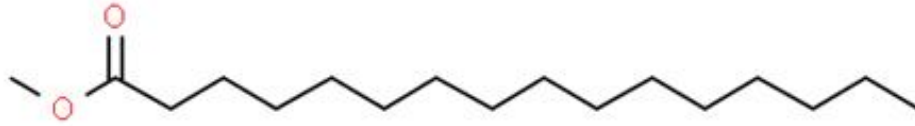
2. 1. 2. 3. 결정화(Crystallization)

C18:0, C18:1, C18:2는 분자 구조의 차이를 보이는데, 그림 2-6에서 볼 수 있는 바와 같이 C18:0은 직선형 구조를 가지고, C18:1과 C18:2는 꺾인 구조를 가지고 있다. 이런 분자 구조에 따라 용해도가 달라진다. 꺾인 구조를 가지고 있는 경우 용매 분자가 용질을 싸기 좋아서 더 용해가 잘 된다. 반면 직선형의 긴 구조를 가질 경우 용질을 싸는 게 어려워서 용해도가 떨어진다.

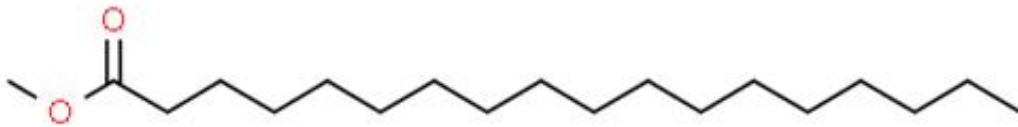
용해도는 온도가 낮아지면 떨어지는데, 용해도가 급격하게 떨어지는 구간이 용질에 따라 다르다. 이러한 현상은 그림 2-7에서 관찰할 수 있다.[4] 용해도 차이가 뚜렷하게 나타나는 온도까지 냉각시키면 포화 FAMES는 고체로 석출되고 이를 여과해주면 불포화 FAMES와 포화 FAMES를 분리할 수 있다.

결정화는 공정이 간단하고 냉각 시간이 비교적 짧다. 하지만 냉각 온도가 낮고 결정이 상온에서 금방 녹기 때문에 여과 할 때에도 낮은 온도에서 해야 한다는 단점이 있다.

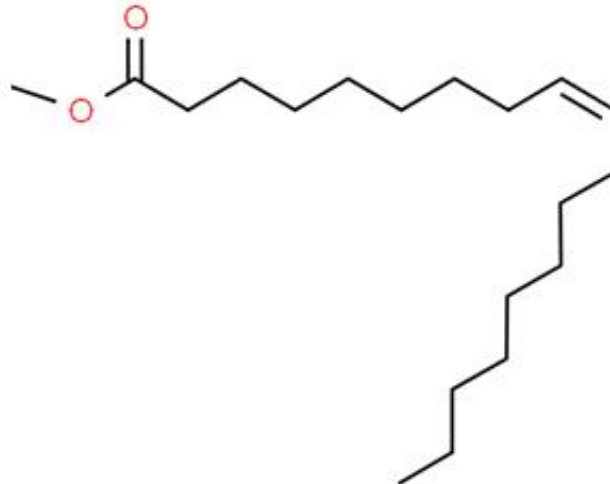
(a) Methyl palmitate (C16:0)



(b) Methyl stearate (C18:0)



(c) Methyl oleate (C18:1)



(d) Methyl linoleate (C18:2)

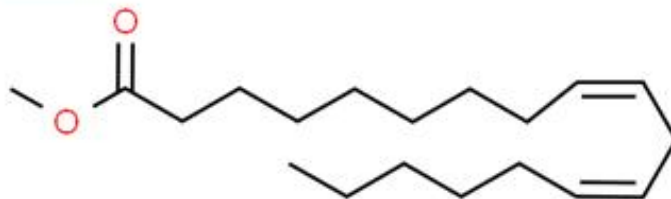


그림 2-6. 팜유 기반 바이오디젤유의 주용 성분의 분자 구조식.

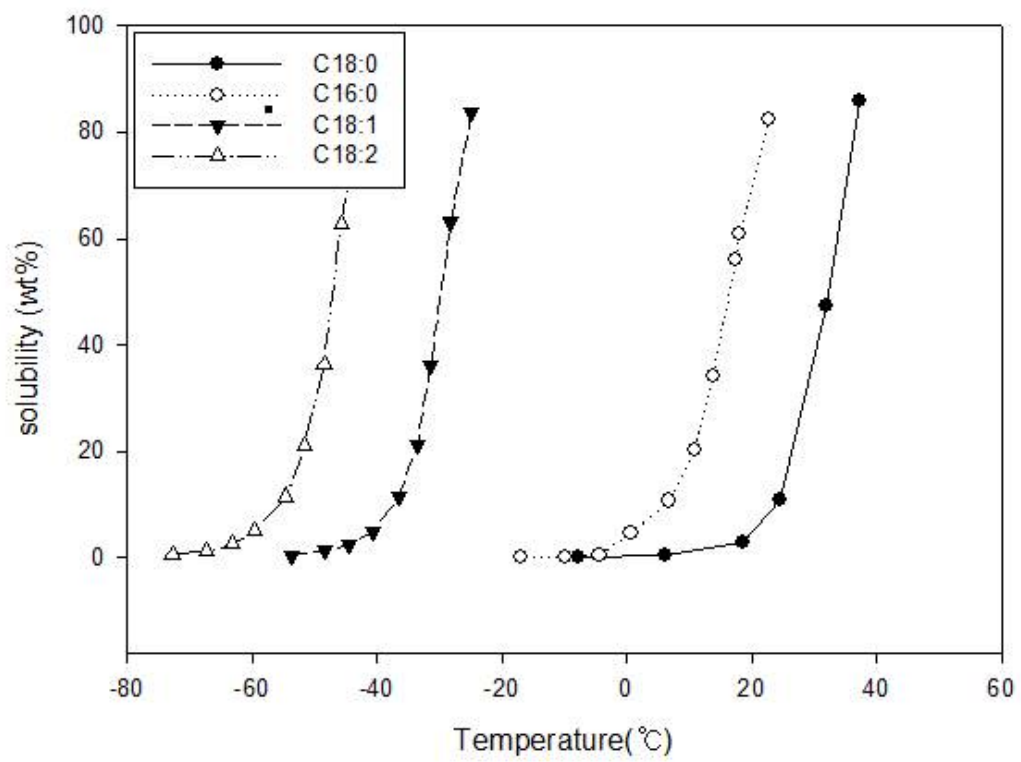


그림 2-7. 아세톤에 대한 팜유 기반 바이오디젤유의 주요 성분의 용해도.
[4]

2. 2. 반응 표면 방법론(Response surface method)

반응 표면 방법론은 실험 데이터를 수집하여 n개의 독립 변수(X_i)와 반응 변수(Y_i) 간의 관계를 다음과 같은 2차 다항식으로 기술하는 모델이다.

$$\beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j$$

여러 독립 변수의 수준을 동시에 조합하여 실험 결과를 예측할 수 있고, 최적화 할 수 있다.[5] 반응 표면 방법론은 필요한 실험 데이터 개수가 적어서 경제적인 장점이 있다.

반응 표면 방법론 중에 대표적인 방법으로 Box-Behnken Design이 있다. 이 방법은 다른 반응 표면 방법론에 비해 특히 더 경제적이고, 각 독립 변수마다 3개의 수준이 설정되며(-1, 0, 1), 이 수준 사이의 간격은 같아야 한다. 독립 변수가 3개이고 center points가 5개인 Box-Behnken Design은 표 2-3과 같다.[6]

반응 표면 방법론을 이용해 최적화를 하는 방법은 3단계로 나뉘어져 있다. 1단계는 반응에 영향을 주는 변수에 대해 알아보고, 2단계는 해당 변수에 대해서 특성을 파악한다. 3단계는 Box-Behnken Design 등의 방법으로 실험을 설계해서 최적 조건을 구한다.

표 2-3. 독립 변수가 3개, center points가 5개인 Box-Behnken Design.

Run	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

3. 실험

3. 1. 재료 및 시약

이 연구에서는 이맥솔루션(EMAX solution)에서 제조한 팜유 기반 바이오디젤유를 1차적으로 증류하여서 사용하였다. 증류 전과 후의 바이오디젤유의 조성은 표 3-1과 같고 bottoms 부분을 사용하여 후처리를 진행하였다.

메탄올 (extra pure grade, 99.5%), 에탄올 (extra pure grade, 99.5%), 아세톤(extra pure grade, 99.5%)와 요소 (extra pure grade, 99.0%)는 모두 삼전화학에서 구입하였다. Washing 공정에 필요한 염산 (extra pure grade, 35.0-37.0%)과 n-hexane (extra pure grade, 95.0%)는 모두 삼전화학에서 구입하였다.

FAMES의 순도와 조성을 분석하기 위한 내부표준시료로 사용한 methyl heptadecanoate(99.0%)는 Sigma-Aldrich Korea, Ltd.에서 구입하였다. 분석 용매인 n-heptane (HPLC grade, 99.0%)는 삼전화학에서 구입하였다.

표 3-1. 팜유 기반 바이오디젤유와 증류 후 Distillate과 Bottoms의 조성.

Sample	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	etc
Feed	1.6%	37.4%	1.4%	7.8%	41.2%	8.7%	1.9%
Distillate	5.3%	74.8%	2.4%	1.9%	11.3%	1.8%	2.5%
Bottoms	0%	16.6%	0.5%	12.4%	58.9%	10.3%	1.3%

3. 2. 실험 장치

3. 2. 1. 증류 실험 장치

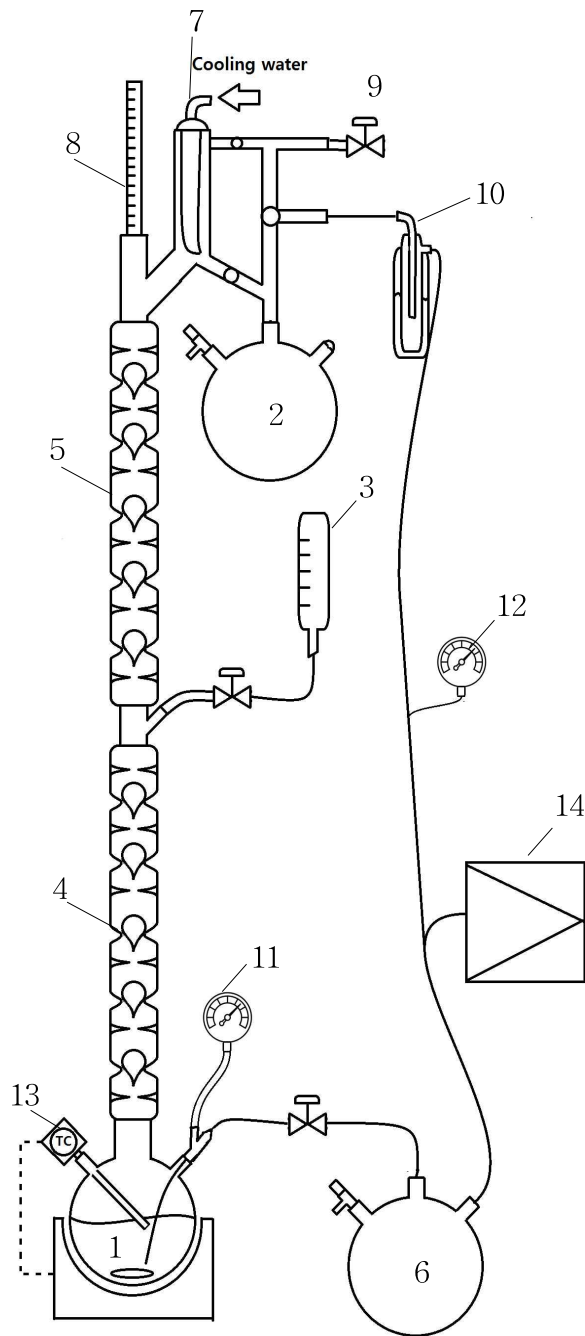
샘플을 만들기 위한 진공 증류 장치는 그림 3-1과 같이 직접 제작하여서 실험을 수행하였다. 이 장치의 제작에 사용된 Column과 플라스크 등의 유리 기구는 대한올포랩에서 구매하였다. Heating mantle은 FID 컨트롤러가 내장되어 있는 미성과학기기의 MS-DMSD635를 사용하였다. 진공 펌프는 ULVAC의 GCD-201X를 사용하였다. Condensor에 들어갈 물은 수조 순환 장치(Water bath circulator)인 Jeio Tech의 RW-1025G를 이용해 공급하였다. 밸브는 유니온테크의 needle valve를 사용하였다.

3. 2. 2. 요소부가법 실험 장치

가열이 필요한 공정에서는 온/오프 컨트롤러가 있는 대한 과학의 MSH-20D 핫플레이트를 사용하였다. 냉각이 필요한 공정에서는 Jeio tech의 RBC-30 수조 순환 장치를 사용하였다. 용매를 증발시키는 공정에는 Büchi의 R-200 회전증발농축기(Rotary evaporator)와 Jeio tech의 OV-11 진공 오븐을 사용하였다. Washing 공정은 분액 깔때기(Separatory funnel)를 사용하여 진행하였다. 여과가 필요한 공정에서는 뷰흐너 깔때기(Buchner funnel)와 ULVAC의 GCD-051X 진공펌프를 사용하였다.

3.2.3. 결정화 실험 장치

냉각이 필요한 공정에서는 Jeio tech의 RBC-30 수조 순환 장치를 사용하였다. 용매를 증발시키는 공정에는 Büchi의 R-200 회전증발농축기를 사용하였다. 여과가 필요한 공정에서는 뷰흐너 깔때기와 ULVAC의 GCD-051X 진공 펌프를 사용하였다.



1. Bottoms
2. Distillate
3. Feed
4. Stripping section
5. Rectifying section
6. Bottoms storage flask
7. Condenser
8. Thermometer
9. Vacuum control valve
10. Cold trap
11. Pressure gauge (in bottoms)
12. Pressure gauge (in distillate)
13. Thermocouple
14. Vacuum pump

그림 3-1. 진공 증류 장치 모식도.

3. 3. 실험 및 분석 방법

3. 3. 1. 증류 실험 방법

진공 증류 장치의 Bottoms 부분에 팜유 기반 바이오디젤유를 800g 넣고, 진공 펌프를 통해 압력을 0.014-0.016MPa의 범위 내로 맞춘다. 후에 끓는 정도에 따라 압력을 조절할 수 있게 진공 조절 밸브(Vacuum control valve)를 약간 열어놓는다. Condensor로 들어가는 냉각수의 온도는 60°C로 맞춰준다. Heating mantle의 온도를 245°C로 맞추어 온도를 올리고 400rpm으로 교반해준다. 이후에 Bottoms이 끓을 때까지 온도를 3분에 1°C 정도씩 올린다. Bottoms 안의 바이오디젤유가 끓기 시작하면 유리솜으로 distillation column을 잘 단열해준다. 약 1시간 정도 계속 끓여 유증기가 Top까지 올라와 Top 부분의 온도계가 180°C 정도가 나오게 하며 증류를 진행한다. 끓는 정도가 너무 심하거나 갑자기 끓는 게 멈췄을 때에는 진공 조절 밸브를 조절해 다시 정상적으로 끓게 하며 Distillate가 300g 나올 때까지 진행한다. 이후에 Feed에 팜유 기반 바이오디젤유를 넣고 밸브를 살짝 열어 column 안으로 1분에 5ml 정도씩 들어가도록 하며 증류를 진행한다. Bottoms 부분과 Bottoms storage tank를 연결하는 밸브를 열어 Bottoms도 동시에 빼낸다. 압력과 온도가 변하지 않았는데 Bottoms가 더 이상 끓지 않는다면 진공 펌프를 켜놓은 채로 Heating mantle을 꺼서 1시간 정도 식힌 뒤에 진공 펌프를 끄고 Bottoms를 꺼내어 증류 처리 된 팜유 기반 바이오디젤유를 얻는다.

3. 3. 2. 요소부가법 실험 방법

요소부가법의 실험 방법에 대한 모식도는 그림 3-2와 같다. 유리제 샘플병에 메탄올을 180ml 넣고 FAMES는 MeOH(v)/FAMES(w)가 10, 15, 20, 25, 30, 40에 맞게 4.5~18g 사이에서 정량해 넣고 요소는 Urea(w)/FAMES(w)가 0.5, 1, 1.5, 2에 맞게 4.5~24g 사이에서 정량해서

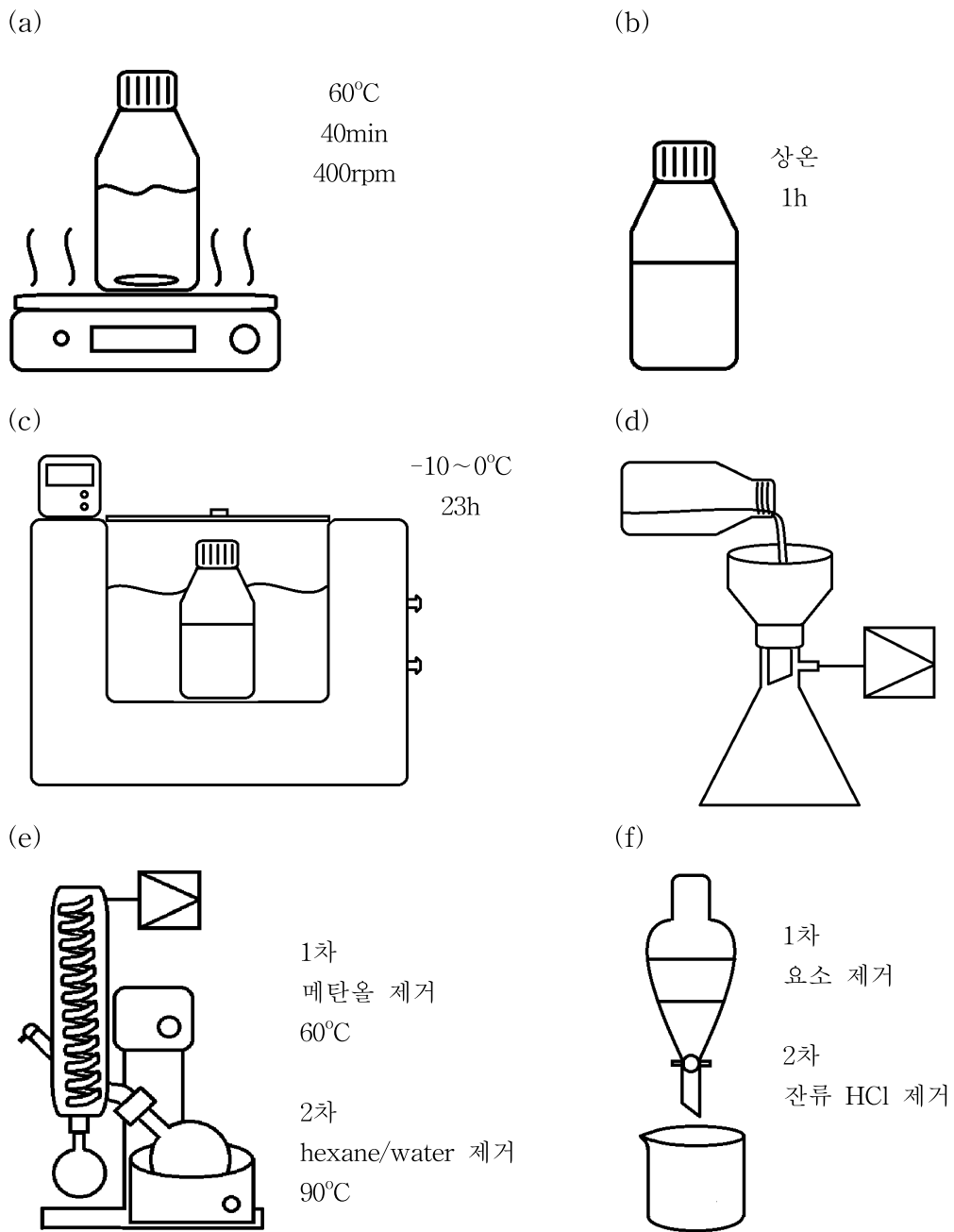


그림 3-2. 요소부가법의 실험 공정별 모식도 (a) 가열 (b) 상온에서의 냉각 (c) 저온에서의 냉각 (d) 여과 (e) 용매 제거 (1차 : 메탄올, 2차 : hexane/water) (f) 분액 깔때기를 이용한 요소 제거.

넣는다. 이 샘플병을 그림 3-2의 (a)에서처럼 60°C에서 40분 동안 400rpm으로 교반해준다. 이후 그림 3-2의 (b)처럼 1시간 동안 상온에 두고, 그림 3-2의 (c)처럼 에탄올과 물을 1 : 1로 넣은 수조 순환장치를 통해 -10, -5, 0, 5°C에서 23시간 더 냉각한다. 냉각이 완료된 샘플을 그림 3-2의 (d)에서처럼 미리 냉동실에서 1시간 이상 냉각시켜둔 뷰흐너 깔때기로 여과해준다. 여과액을 그림 3-2의 (e)의 1차 분리 조건에 맞게 60°C에서 회전증발농축기(Rotary evaporator)로 메탄올을 제거해준다. 이렇게 얻은 고체 물질에 1wt% HCl 수용액과 n-hexane을 2 : 1 비율로 넣고 그림 3-2의 (f)처럼 분액 깔때기를 통해 수용액 상을 제거해 요소를 분리하고 완전한 제거를 위해 이를 한 번 더 반복한다. HCl 수용액을 사용한 것은 요소가 더 잘 녹을 수 있기 때문이고, 잔류 HCl 제거를 위해 증류수를 분액 깔때기에 이미 들어가 있는 용액과 1 : 1의 비율로 넣고 수용액 상을 제거한다. 완전한 제거를 위해 이를 한 번 더 반복한다. 이후 유기 용매 상의 용액을 빼내 그림 3-2의 (e)의 2차 조건에서처럼 90°C에서 회전증발농축기로 n-hexane과 잔류 water를 제거한다.

3. 3. 3. 결정화 실험 방법

결정화 실험 방법에 대한 모식도는 그림 3-3과 같다. 유리제 샘플병에 에탄올, 메탄올, 아세톤과 같은 용매를 180ml 넣고 FAMES는 용매 (v)/FAMES(w)가 10, 12, 15, 20, 25, 30에 맞게 6~18g 사이에서 정량해 넣는다. 이 샘플병을 그림 3-2의 (a)처럼 에탄올과 물을 1 : 1로 넣은 수조 순환장치에서 -25, -20, -15, -10, -5, 0°C 중 하나의 온도에서 0.0883, 0.5, 1, 2, 3, 3.5, 4h 중 하나의 시간 동안 냉각한다. 냉각 시간은 샘플병 내부의 시료가 냉각 온도까지 도달하는 시점부터 측정한다. 냉각이 완료된 샘플을 그림 3-3의 (b)에서처럼 미리 냉동실에서 1시간 이상 냉각시켜둔 뷰흐너 깔때기로 여과해준다. 여과액을 그림 3-3의 (c)의 분리 조건에 맞게 60°C에서 회전증발농축기로 용매를 제거해준다.

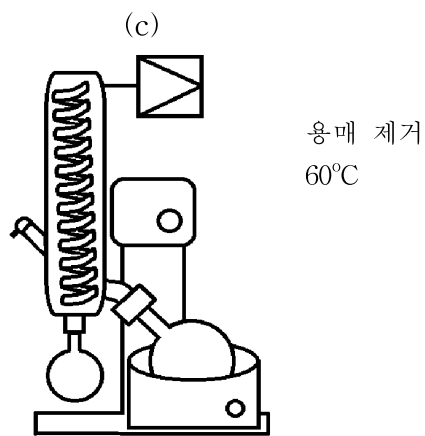
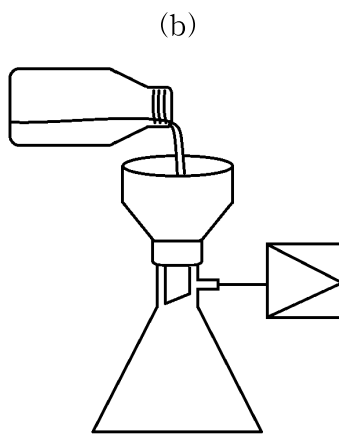
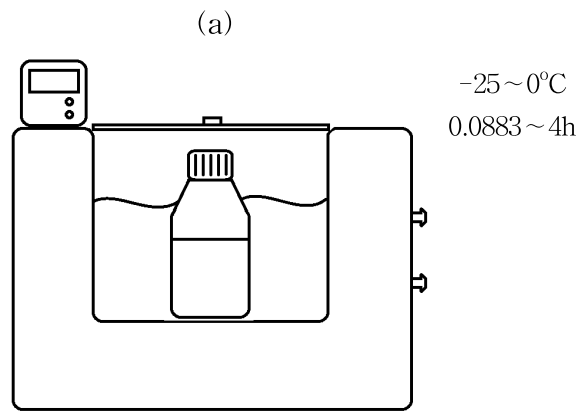


그림 3-3. 결정화법의 실험 공정별 모식도 (a) 저온에서의 냉각 (b) 여과 (c) 용매 제거.

3. 3. 4. 분석 방법

이 연구에서는 기체크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 활용하여 FAMES의 조성과 순도를 구하였다. GC 기기는 Agilent technologies의 6890N을 사용하였고, GC column은 Agilent technologies의 HP-88(길이 100m, 내경 0.25mm, 박막 두께 0.20 μ m)을 사용하였다. 검출기는 FID 검출기를 사용하였다. GC-FID를 운전한 조건은 injector, detector temperature가 250 $^{\circ}$ C, 수송 기체(He)의 flowrate가 2.0ml/min, split ratio는 100:1, split flow는 199ml/min이었다. oven 온도는 185 $^{\circ}$ C였다.

methyl heptadecanoate 100mg을 10ml의 n-heptane에 녹여서 내부표준 시료 용액을 만들어준다. methyl heptadecanoate를 표준시료로 선택한 이유는 탄소 수가 홀수인 지방산이 자연계에서 거의 존재하지 않아 다른 물질과 혼동될 리가 없고, 분석할 주요 성분의 탄소 개수가 16, 18개라서 이들과 피크가 가까운 곳에 나오기 때문이다. FAMES 시료 50mg에 이 내부표준시료 용액을 1ml 넣어주고 GC 기기에 autosampler로 주입하여 분석하였다.

GC 데이터에 나온 각 피크의 넓이는 해당 피크의 농도와 비례한다. 이미 FAMES 조성을 알고 있는 팜유 기반 바이오디젤의 피크를 분석해서 각각의 피크가 어떤 종류의 FAME인지 특정하였다. 표준물질인 methyl heptadecanoate의 농도를 이미 알고 있기 때문에 다른 FAME의 농도를 비례식을 통하여 구할 수 있었다. 해당 비례식을 풀어주면 다음과 같이 FAMES 함량을 계산할 수 있다.

$$AME \text{ 량}(\%) = \frac{\text{전체 피크 넓이} - \text{표준 물질의 피크 넓이}}{\text{표준 물질의 피크 넓이}} \times \frac{\text{표준 용액의 농도}(mg/mL) \times \text{표준 용액의 주입량}(mL)}{\text{시료의 무게}(mg)} \times 100$$

3. 4. 변수

3. 4. 1. 반응 변수(Response variable)

반응 변수는 독립 변수에 의해 결정되어 실험을 통해 모델링하고 최적화하기를 원하는 변수이다. 이 연구에서는 불포화 FAMES에 대한 순도와 수율과 같은 반응 변수 2가지를 이용하여 요소부가법과 결정화법의 모델을 비교하였다. 각각의 반응 변수는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{포화 } AME \text{ 순도}(\%) = \frac{(C18:1 + C18:2) \text{ 질량}}{\text{전체 } FAMES \text{ 질량}}$$

$$\text{불포화 } FAMES \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{분리 후 } sample \text{ 안의 } (C18:1 + C18:2) \text{ 질량}}{\text{처음 } sample \text{ 안의 } (C18:1 + C18:2) \text{ 질량}}$$

두 변수에 대해서 반응 표면 방법론으로 모델링을 진행하여 더 효율적이고 적합한 분리 방법을 정할 것이다. 그리고 더 효율적인 분리 방법에 대해서 C18:1 순도와 수율에 대해서도 추가로 모델링을 진행하였다.

$$C18:1 \text{ 순도}(\%) = \frac{C18:1 \text{ 질량}}{\text{전체 } FAMES \text{ 질량}}$$

$$C18:1 \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{분리 후 } sample \text{ 안의 } C18:1 \text{ 질량}}{\text{처음 } sample \text{ 안의 } C18:1 \text{ 질량}}$$

일반적으로 mass balance에 의해서 순도와 수율은 trade-off 관계를 가진다. 수율이 높아지면 순도는 떨어지는 경향을 가진다. 따라서 순도를 특정 수준 이상으로 유지하면서 수율을 최대한으로 하는 것이 필요하다. 이 연구에서는 불포화 FAMES 순도 90% 이상, C18:1 순도 80% 이상의 수준을 유지하고, 불포화 FAMES 수율 90% 이상의 수준을 유지하고

C18:1 수율이 최대가 되는 조건을 최적 조건으로 설정하였다.

3. 4. 2. 독립 변수(Independent variable)

독립 변수는 연구자가 의도적으로 변화시키는 변수로, 반응 변수에 유의미한 영향을 끼치는 독립 변수를 선정하여 실험을 진행해야한다.

3. 4. 2. 1. 요소부가법 독립 변수

요소부가법의 순도와 수율에 영향을 크게 미치는 변수는 메탄올의 양, 요소의 양, 냉각 시간, 냉각 온도가 있다.[7] 하지만 독립 변수가 4개가 되면 모델링을 하기 어려워지기 때문에 변수 하나를 고정하고 독립 변수 3개를 이용해 최적화하기로 하였다.

실험을 통해 각각의 독립 변수가 요소부가법에서 불포화 FAMES의 수율과 순도에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다.

그림 3-4는 메탄올의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도를 나타낸 그래프이다. 메탄올의 양이 많아짐에 따라 불포화 FAMES 수율은 늘어나고, 불포화 FAMES 순도는 줄어드는 경향성을 가진다. 이는 메탄올이 많아지면 메탄올 내에 녹아있는 요소의 양이 많아지고, 요소와 FAMES간의 충돌이 더 어려워져 결정화가 잘 진행되지 않기 때문이다.

그림 3-5은 요소의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도를 나타낸 그래프이다. 요소의 양이 많아짐에 따라 불포화 FAMES 수율은 줄어들고, 순도는 늘어나는 경향성을 가진다. 이는 요소가 많아지면 요소는 포화 FAMES 뿐만 아니라 일부 불포화 FAMES에도 결합하여 요소 복합체를 만들기 때문이다.

그림 3-6는 냉각 온도에 따른 불포화 FAMES 수율과 순도를 나타낸 그래프이다. 냉각 온도가 내려가면 불포화 FAMES 수율은 줄어들고 순도는 늘어나는 경향성을 가진다. 이는 낮은 온도에서 요소복합체가 더 잘 만들어져 일부 불포화 FAMES까지 요소복합체를 형성하기 때문이다.

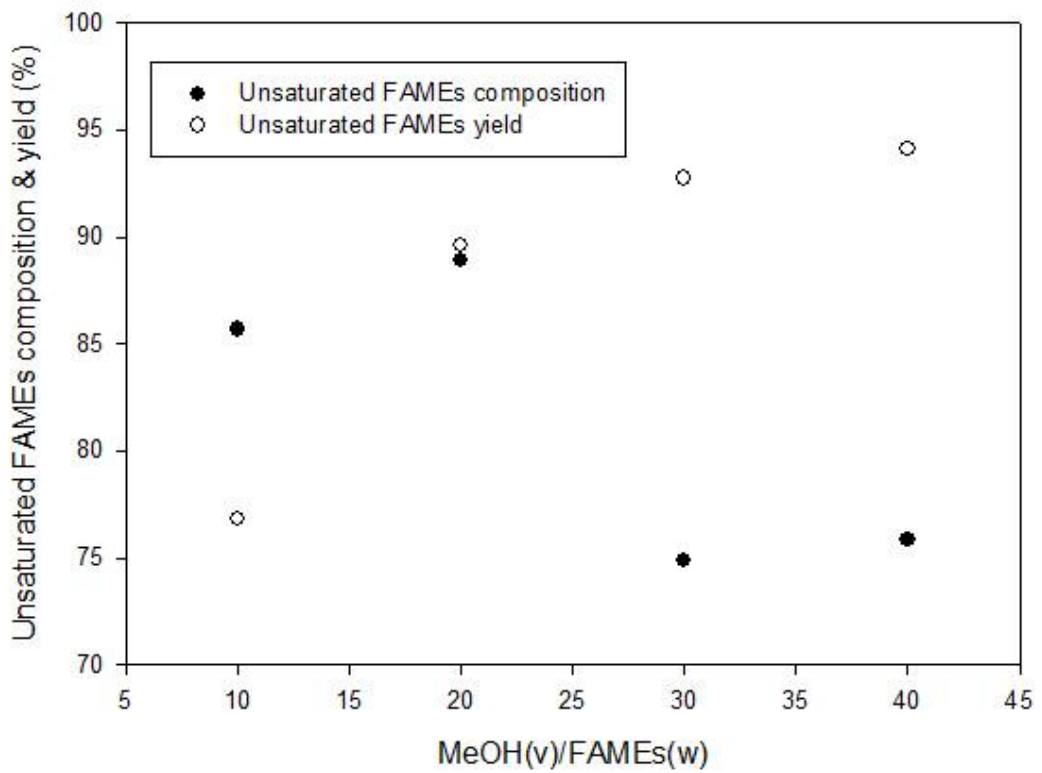


그림 3-4. 요소부가법에서 요소(w)/FAMES(w) = 1, -5°C, 24시간 냉각하였을 때, 메탄올의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도.

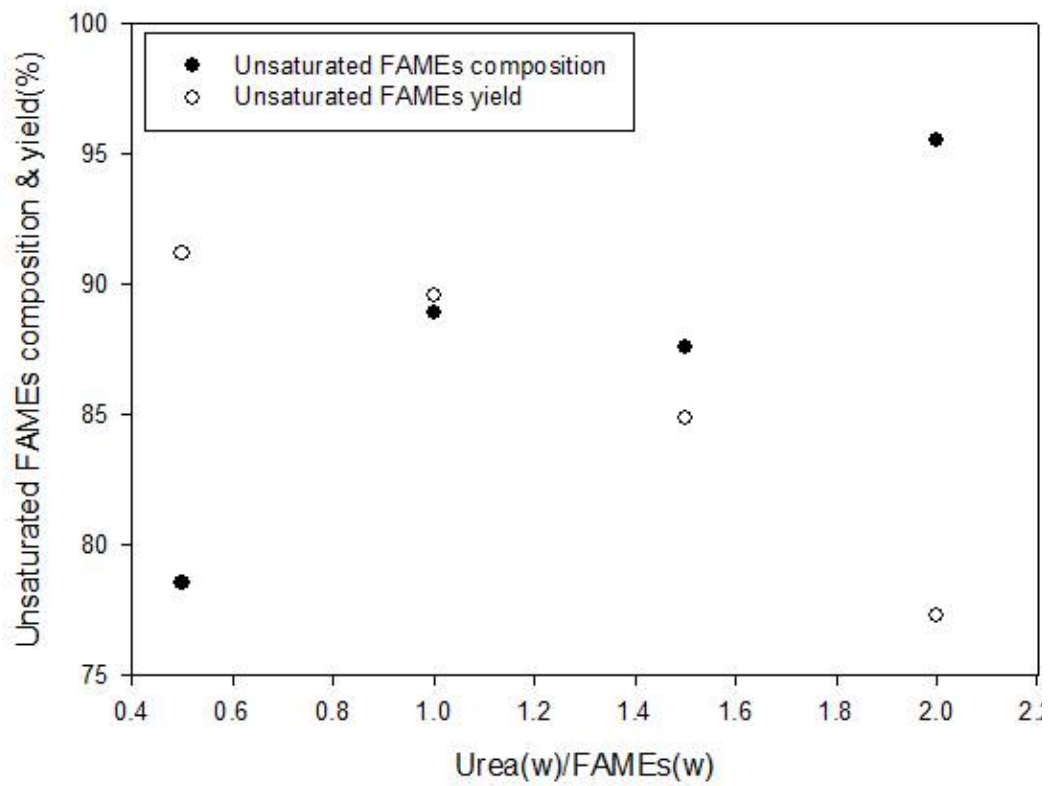


그림 3-5. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMEs(w) = 20, -5°C, 24시간 냉각하였을 때, 요소의 양에 따라 달라지는 불포화 FAMEs 수율과 순도.

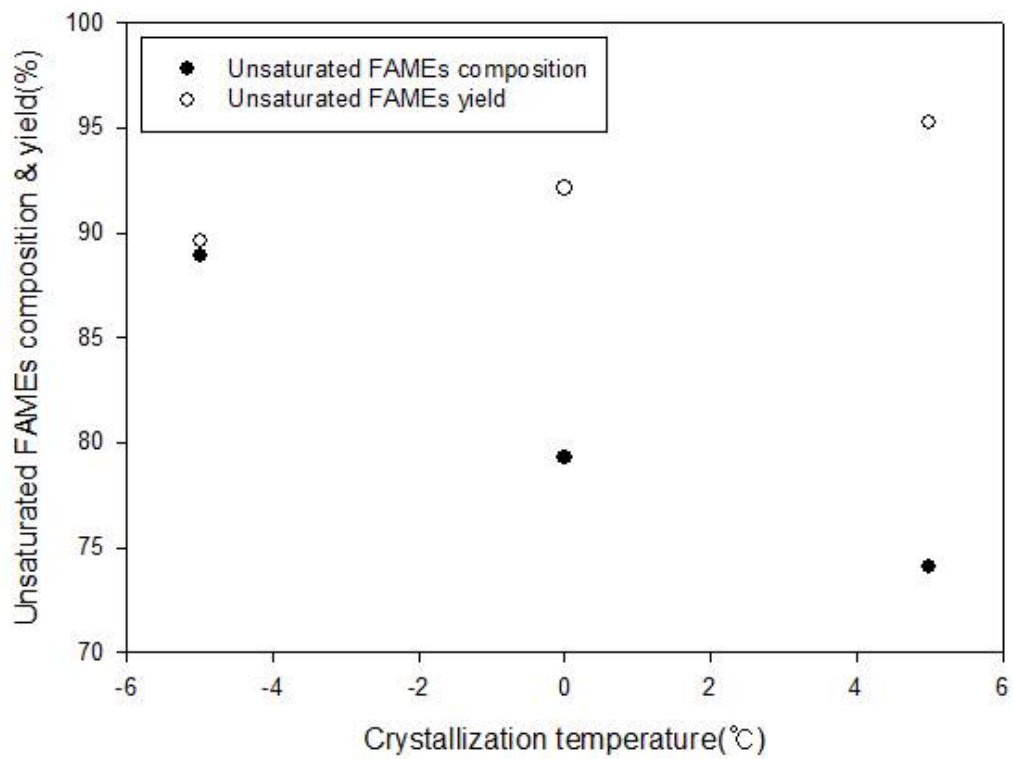


그림 3-6. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMES(w) = 20, 요소(w)/FAMES = 1, 24시간 냉각하였을 때, 냉각 온도에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도.

그림 3-7는 냉각 시간이 달라짐에 따라 불포화 FAMES 수율과 순도를 나타낸 그래프이다. 냉각 시간이 지날수록 순도는 높아지고 수율은 낮아지는 경향을 보이지만 24시간이 넘어가면 이 경향성이 안 보이기 시작한다. 이는 시간이 지남에 따라 요소복합체를 형성하는 FAMES가 늘어나지만 어느 이상이 지나면 요소복합체에서 용매에 녹아있는 요소로 전환되기도 하기 때문이다.

냉각 시간이 이러한 경향성을 가지기 때문에 충분한 시간이 지나면 거의 동일한 조건이 될 것이다. 따라서 독립 변수 중에서 냉각 시간을 24시간으로 고정하여서 최적화를 진행하기로 하였다.

3. 4. 2. 2. 결정화 독립 변수

결정화에 크게 영향을 미치는 독립 변수는 메탄올과 FAMES의 비율, 냉각 시간, 냉각 온도가 있다.[8] 용매의 종류에 따라서도 많은 영향을 받는데, 용매(v)/FAMES(w)가 15이고, -25°C , 24시간 동안 sample을 냉각하였을 때, 표 3-2와 같은 결과를 가진다. 메탄올과 에탄올이 아세톤에 비해 순도와 수율 모두 뛰어남을 볼 수 있었다. 그리고 에탄올의 결과값과 비슷한 값을 메탄올에서는 -15°C 에서 얻을 수 있었다. 이 연구는 메탄올이 결정화에 더 좋은 용매라고 보고 메탄올 결정화를 연구하기로 하였다.

실험을 통해 각각의 독립 변수가 메탄올 결정화에서 불포화 FAMES 순도와 수율에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다.

그림 3-8은 메탄올 양이 달라짐에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율을 나타낸 그래프이다. 메탄올의 양이 많아지면 C18:1 수율은 늘어나지만 농도는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 메탄올 양이 많아지면 C16:0이나 C18:0과 같은 포화 FAMES도 filtrate에 녹을 수 있기 때문이다. 메탄올 비율이 너무 작아지면 결정이 너무 많이 생겨 gel 형태가 되어 filtration의 분리 효율이 떨어져 C18:1 순도와 수율 모두 내려갔다.

그림 3-9은 냉각 시간에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율을

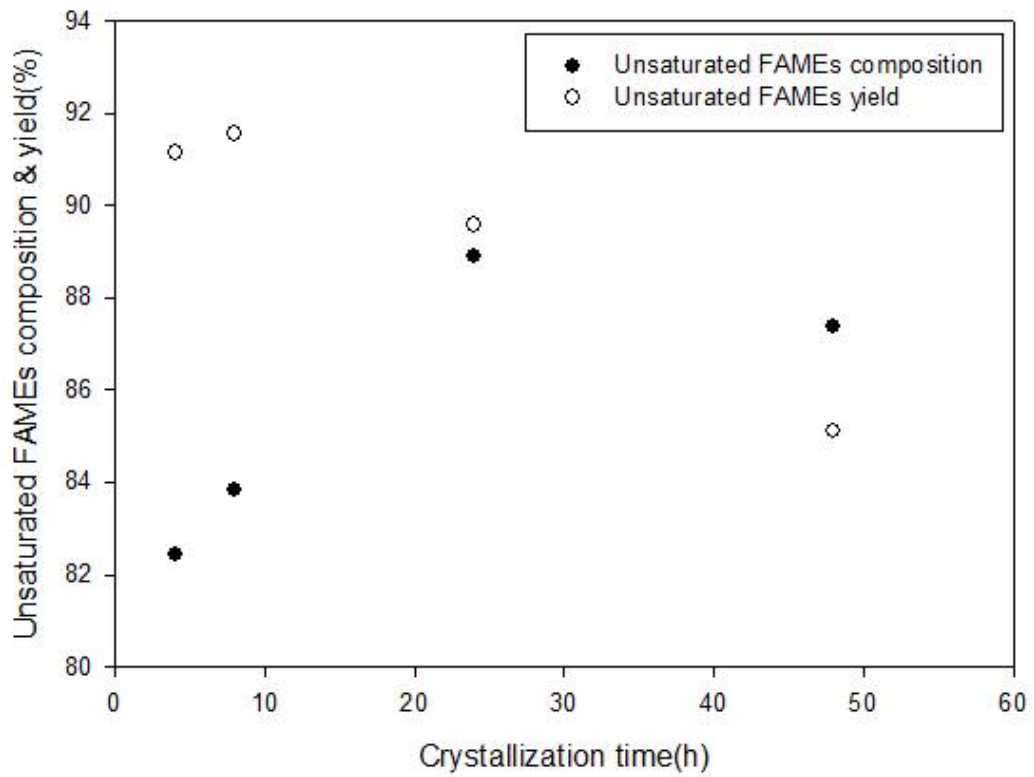


그림 3-7. 요소부가법에서 MeOH(w)/FAMES(w) = 20, 요소(w)/FAMES = 1, -5°C에서 냉각하였을 때, 냉각 시간에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도.

표 3-2. 용매(v)/FAMEs(w)가 15, -25°C, 24시간에서 냉각하였을 때, 용매의 종류에 따른 반응 변수들.

	C18:1 순도	C18:1 수율	불포화 FAMEs 순도	불포화 FAMEs 수율
Acetone	73.82%	86.52%	87.23%	85.85%
Methanol	80.24%	87.30%	94.44%	87.50%
Ethanol	74.69%	96.60%	85.83%	94.47%

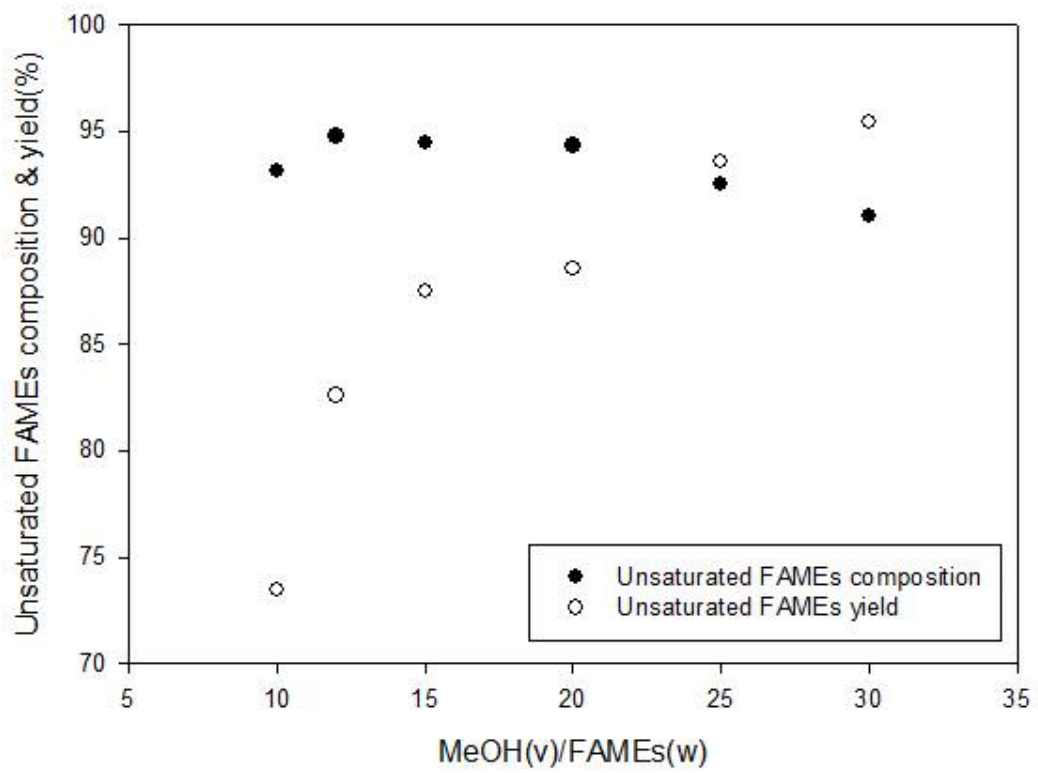


그림 3-8. 결정화에서 -25°C 에서 24시간 냉각하였을 때, 메탄올 양에 따라 달라지는 불포화 FAMES 수율과 순도.

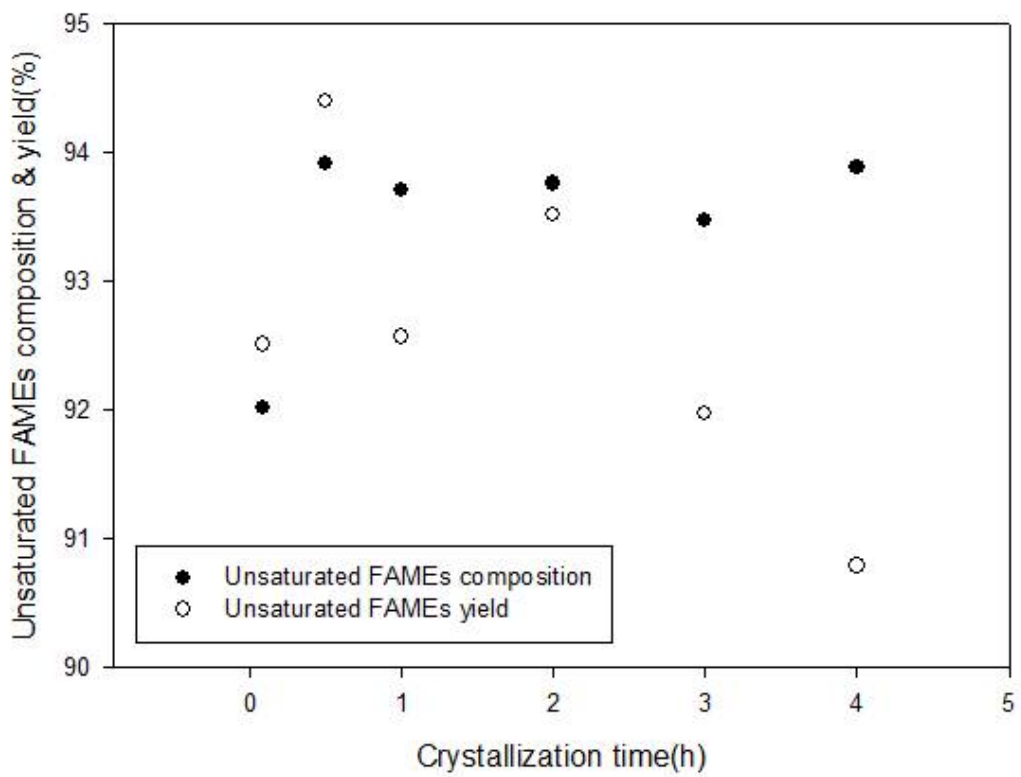


그림 3-9. 결정화에서 -25°C , $\text{MeOH}(\text{v})/\text{FAMEs}(\text{w}) = 20$ 일 때, 냉각 시간에 따라 변하는 불포화 FAMEs 순도와 수율.

나타낸 그래프이다. 냉각 시간은 어느 정도 수준만 넘으면 C18:1 순도에는 큰 영향을 끼치지 않는다. 하지만 C18:1 수율에는 영향을 줘, 너무 많은 시간 냉각하면 수율이 떨어짐을 관찰할 수 있었다. 이는 오랜 시간 냉각 되었을 때에, C18:1과 같은 불포화 FAMES 까지 함께 결정화 되기 때문이다.

그림 3-10은 냉각 온도에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율을 나타낸 그래프이다. 냉각 온도는 낮아질수록 불포화 FAMES 순도가 높아지고, 수율은 낮아진다. 이는 온도가 낮을수록 C16:0이나 C18:0과 같은 포화 FAMES의 용해도가 C18:1과 같은 불포화 FAMES의 용해도보다 빨리 떨어지기 때문이다.

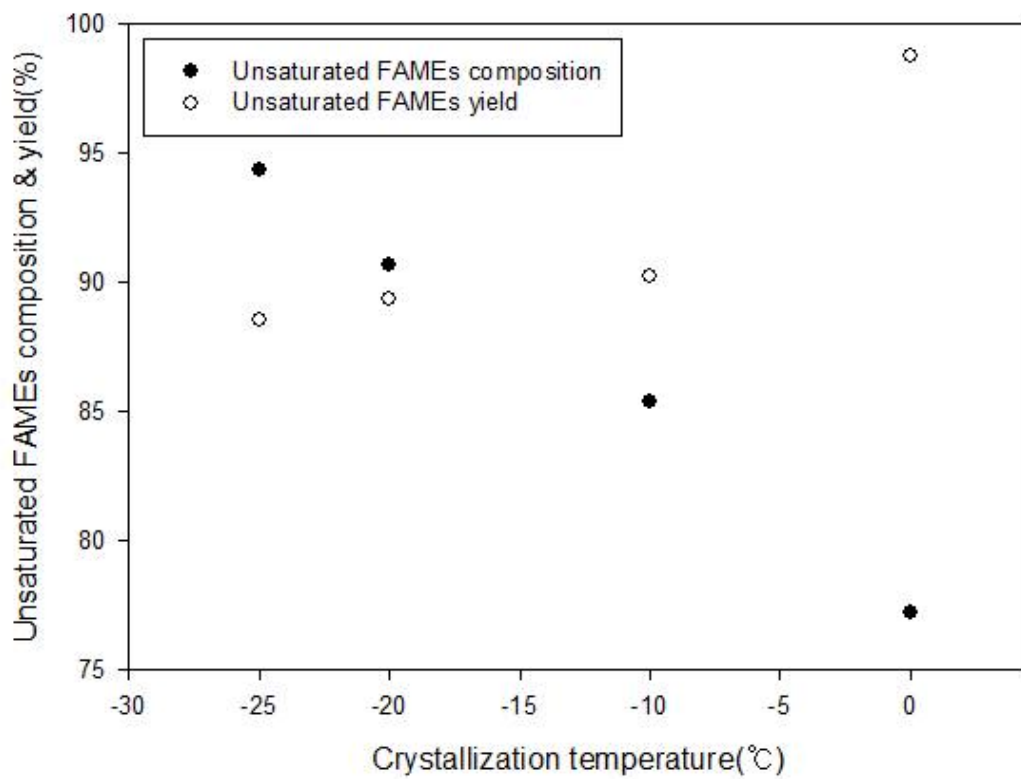


그림 3-10. 결정화에서 MeOH(v)/FAMES(w) = 20, 냉각 시간이 24시간일 때, 냉각 온도에 따라 변하는 불포화 FAMES 순도와 수율.

4. 실험 결과 및 고찰

4. 1. 반응 표면 방법론을 통한 모델링

4. 1. 1. 요소부가법 모델링

MeOH/FAMEs(ml/g)을 X_1 , 냉각 온도($^{\circ}\text{C}$)를 X_2 , 요소(w)/FAMEs(w)을 X_3 라고 하고, filtrate(불포화 FAMEs rich part)에서의 불포화 FAMEs 순도(%)를 Y_1 , 불포화 FAMEs 수율(%)을 Y_2 라고 두었다.

표 4-1의 데이터를 통해 Y_1 과 Y_2 를 다음과 같은 형식의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\beta + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j$$

Stat-Ease Inc. 의 소프트웨어 Design Expert를 이용하여 위와 같은 형태의 식을 찾았다. 이 때, Y_1 과 Y_2 는 아래와 같은 식을 가진다.

$$83.05 + 1.17X_1 + 2.48X_2 - 7.99X_3 - 0.0401X_1^2 + 0.120X_2^2 + 7.31X_3^2 \\ - 0.0616X_1X_2 - 0.246X_1X_3 - 0.175X_2X_3$$

$$Y_2 = 123.56 - 1.80X_1 + 0.796X_2 - 9.63X_3 + 0.0109X_1^2 - 0.157X_2^2 - 10.47X_3^2 \\ - 0.0831X_1X_2 + 0.955X_1X_3 - 0.127X_2X_3$$

위 식의 그래프 개형을 보기 위해 3차원 그래프를 그렸다. 그림 4-1에서 4-6까지는 X_i 값 하나를 중앙값으로 고정하고, Y_1 과 Y_2 에 대한 나머지 독립 변수 X_i 의 3차원 그래프를 나타낸 것이다.

표 4-1. 요소부가법의 Y₁, Y₂에 대한 Box-Behnken design 데이터.

Run.	X ₁ MeOH/ FAMEs (ml/g)	X ₂ 냉각 온도 (°C)	X ₃ 요소/FA MEs	Y ₁ 불포화 FAMEs 순도	Y ₂ 불포화 FAMEs 수율
1	25	0	1.5	81.66%	84.05%
2	15	0	1.5	90.92%	88.57%
3	25	-10	1.5	87.43%	76.18%
4	20	-5	1.5	85.07%	84.68%
5	15	-5	2	95.90%	64.65%
6	20	0	1	87.22%	88.61%
7	20	-5	1.5	85.21%	84.98%
8	20	0	2	92.14%	64.41%
9	20	-10	2	94.59%	66.84%
10	20	-5	1.5	85.51%	84.86%
11	15	-5	1	80.66%	88.47%
12	15	-10	1.5	90.53%	72.39%
13	20	-10	1	87.91%	89.78%
14	25	-5	1	78.24%	93.78%
15	20	-5	1.5	85.90%	82.09%
16	20	-5	1.5	86.45%	83.14%
17	25	-5	2	91.01%	79.52%

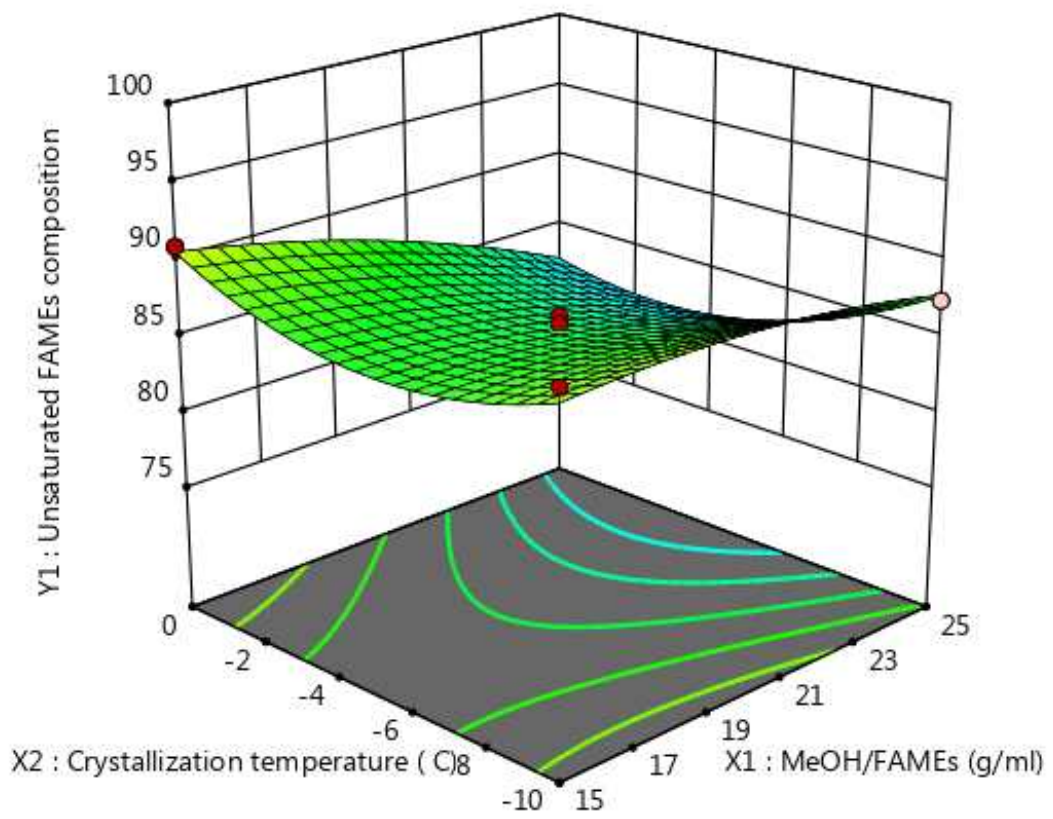


그림 4-1. 요소부가법에서 $X_3 = 1.5$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

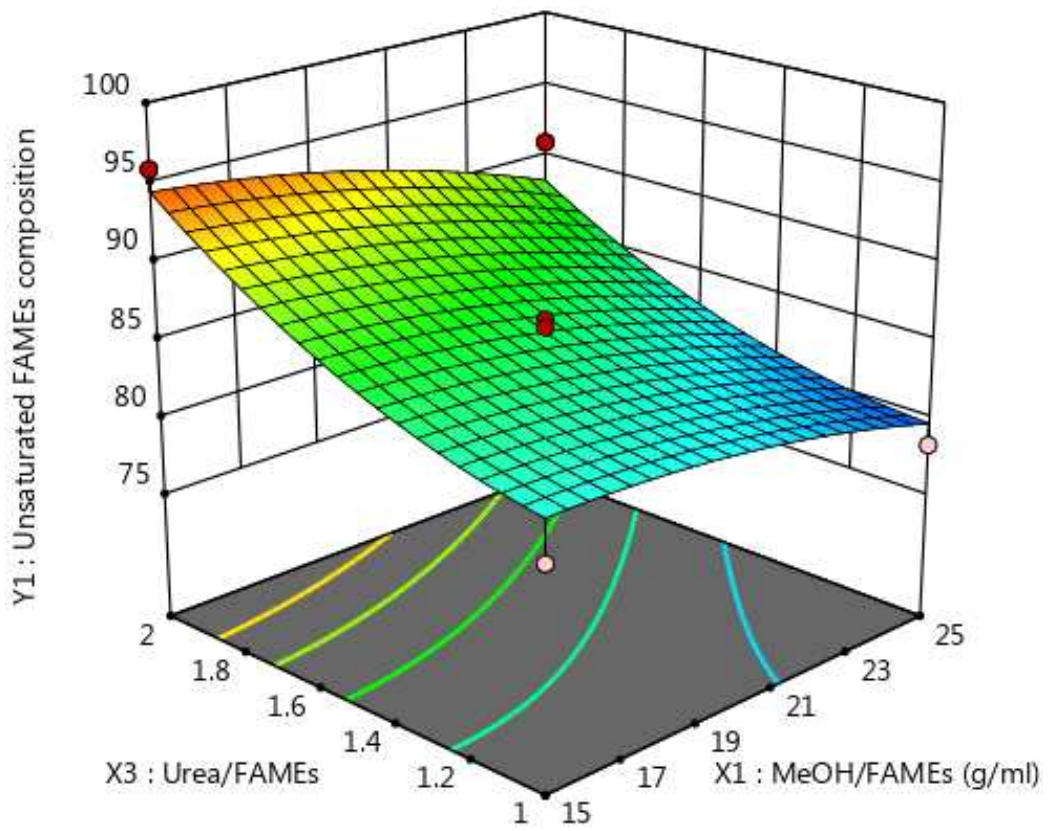


그림 4-2. 요소부가법에서 $X_2 = -5$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

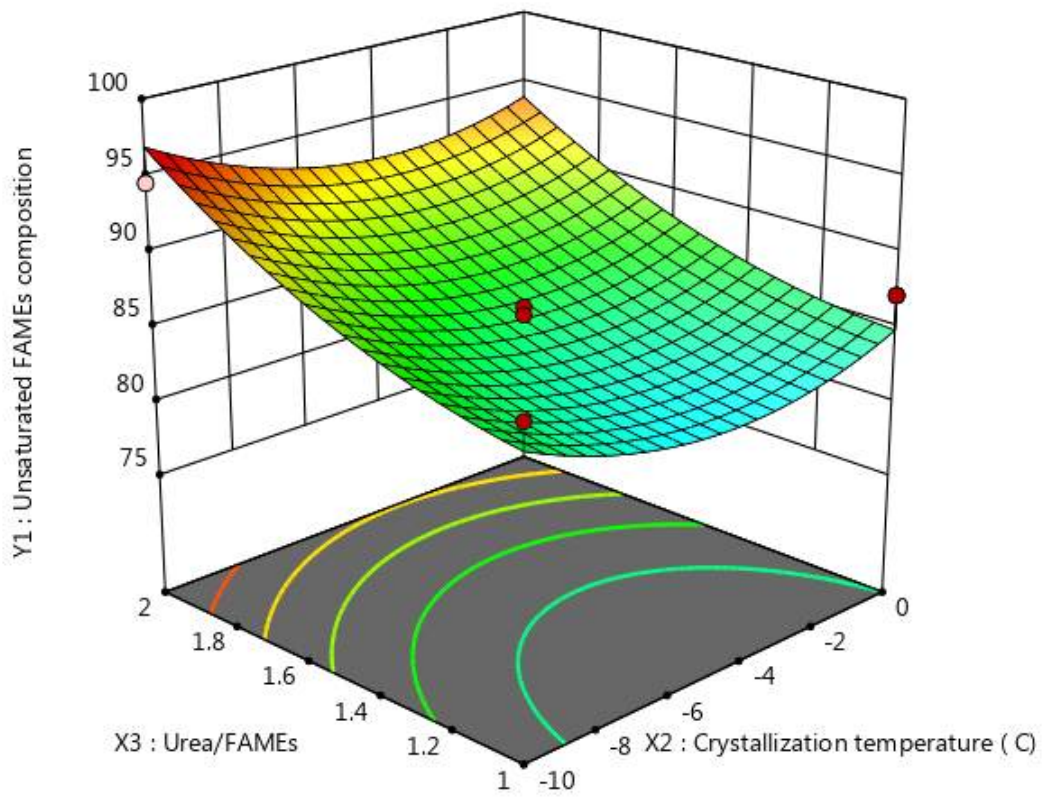


그림 4-3. 요소부가법에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

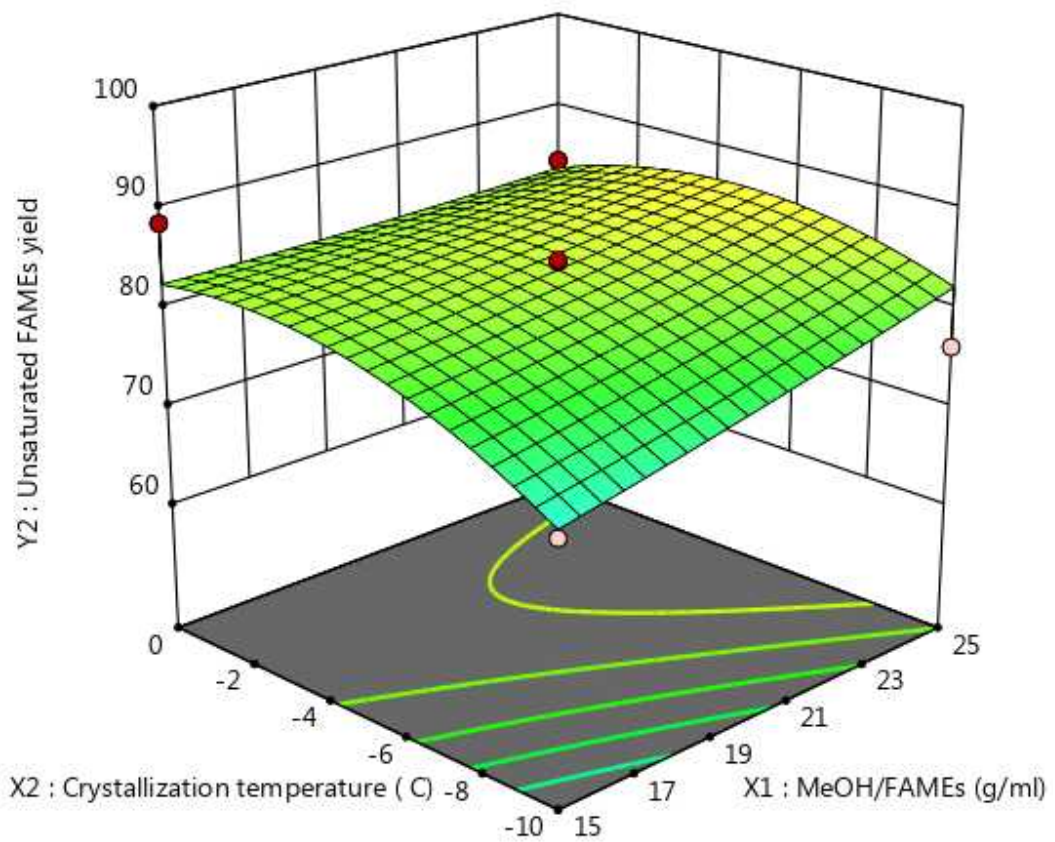


그림 4-4. 요소부가법에서 $X_3 = 1.5$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프

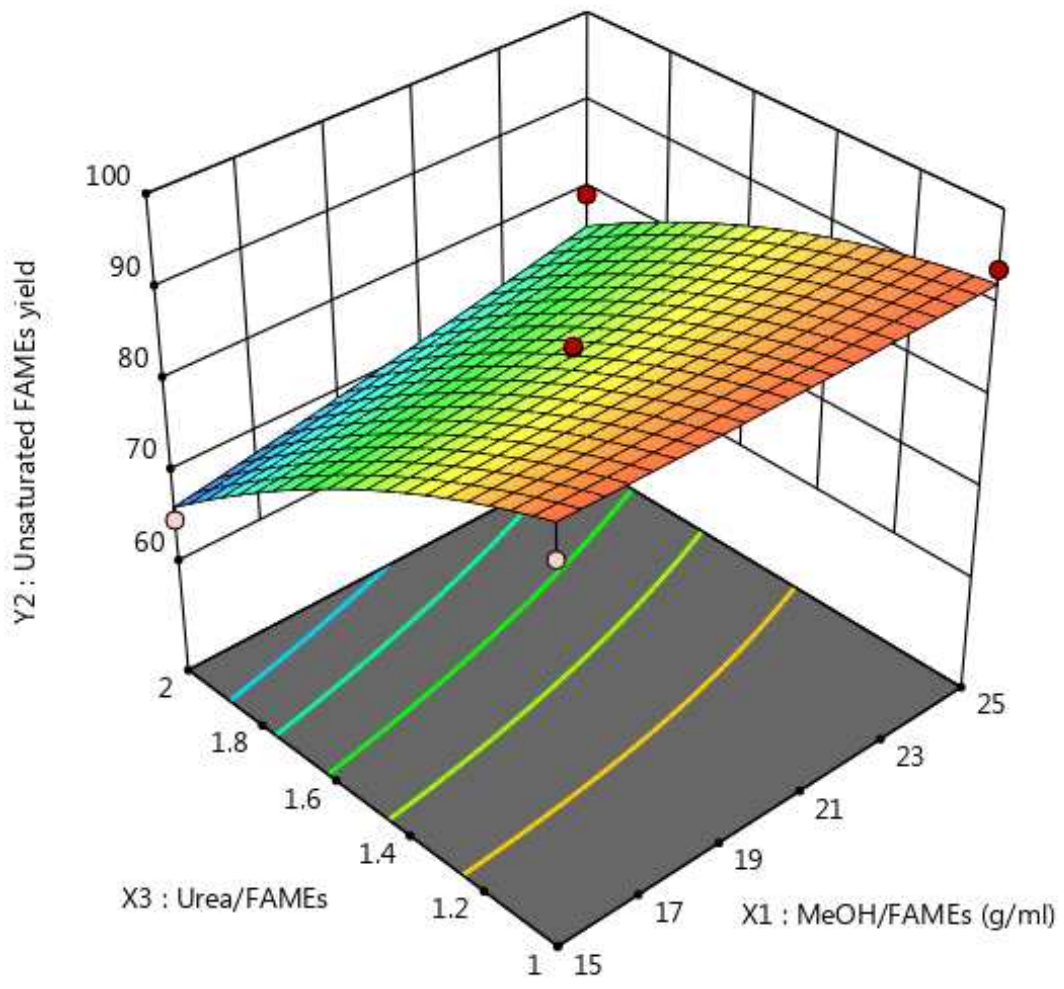


그림 4-5. 요소부가법에서 $X_2 = -5$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프

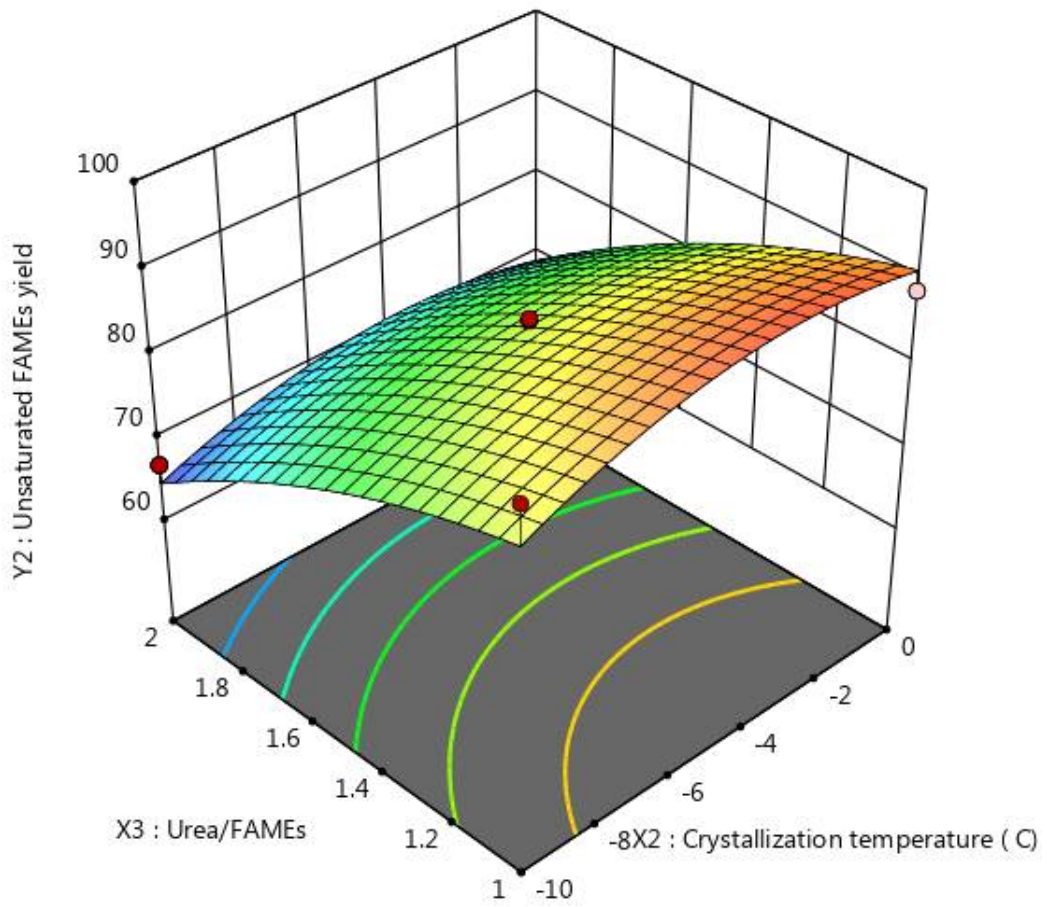


그림 4-6. 요소부가법에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.

4. 1. 2. 메탄올 결정화 모델링

MeOH/FAMEs(ml/g)을 X_1 , 냉각 온도($^{\circ}\text{C}$)를 X_2 , 냉각 시간(h)을 X_3 라고 하고, filtrate(불포화 FAMEs rich part)에서의 불포화 FAMEs 순도(%)를 Y_1 , 불포화 FAMEs 수율(%)을 Y_2 라고 두었다.

표 4-2의 데이터를 통해 Y_1 과 Y_2 를 앞서 요소부가법에서처럼 Stat-Ease Inc. 의 소프트웨어 Design Expert를 이용하여 모델링을 하였다. 이 때, Y_1 과 Y_2 는 아래와 같은 식을 가진다.

$$73.14 - 0.138X_1 - 1.25X_2 - 0.230X_3 + 0.000454X_1^2 - 0.0137X_2^2 + 0.0288X_3^2 \\ - 0.000692X_1X_2 - 0.0586X_1X_3 - 0.0414X_2X_3$$

$$Y_2 = 68.09 + 2.57X_1 + 0.325X_2 + 1.65X_3 - 0.0522X_1^2 - 0.00158X_2^2 - 0.145X_3^2 \\ - 0.00561X_1X_2 - 0.00347X_1X_3 + 0.0368X_2X_3$$

위 식의 그래프 개형을 보기 위해 3차원 그래프를 그렸다. 그림 4-7에서 4-12까지는 X_i 값 하나를 중앙값으로 고정하고, Y_1 과 Y_2 에 대한 나머지 독립 변수 X_i 의 3차원 그래프를 나타낸 것이다.

표 4-2. 메탄올 결정화의 Y_1 , Y_2 에 대한 Box-Behnken design 데이터.

Run.	X_1 MeOH/ FAMEs (ml/g)	X_2 냉각 온도 (°C)	X_3 냉각 시간 (h)	Y_1 불포화 FAMEs 순도	Y_2 불포화 FAMEs 수율
1	10	-15	3.5	89.65%	86.41%
2	20	-15	2	85.23%	95.35%
3	20	-15	2	85.53%	94.33%
4	20	-5	0.5	77.28%	99.31%
5	20	-25	0.5	93.92%	94.40%
6	30	-15	3.5	83.14%	99.86%
7	20	-5	3.5	74.20%	98.90%
8	20	-15	2	85.22%	93.60%
9	10	-15	0.5	87.28%	82.11%
10	20	-15	2	86.98%	100.67%
11	10	-5	2	77.01%	90.99%
12	30	-15	0.5	84.29%	95.76%
13	30	-25	2	92.45%	92.54%
14	20	-15	2	86.94%	98.98%
15	20	-25	3.5	93.32%	91.78%
16	30	-5	2	72.56%	98.77%
17	10	-25	2	96.62%	82.51%

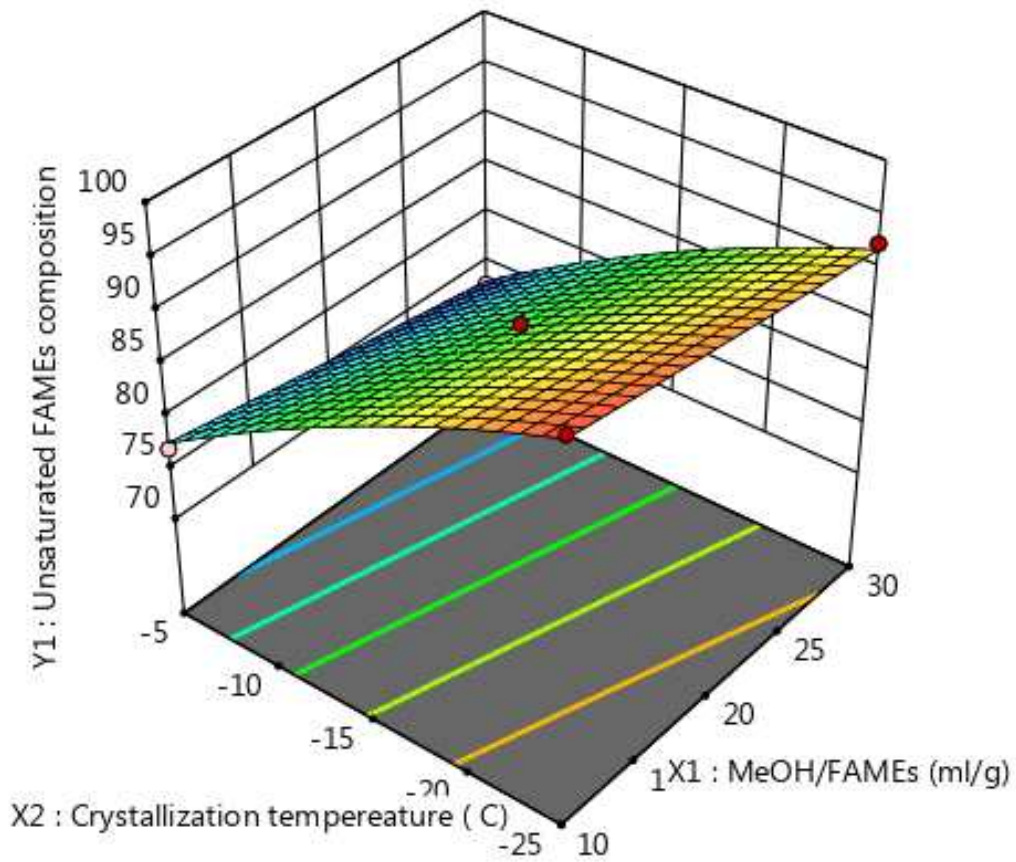


그림 4-7. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2.0$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

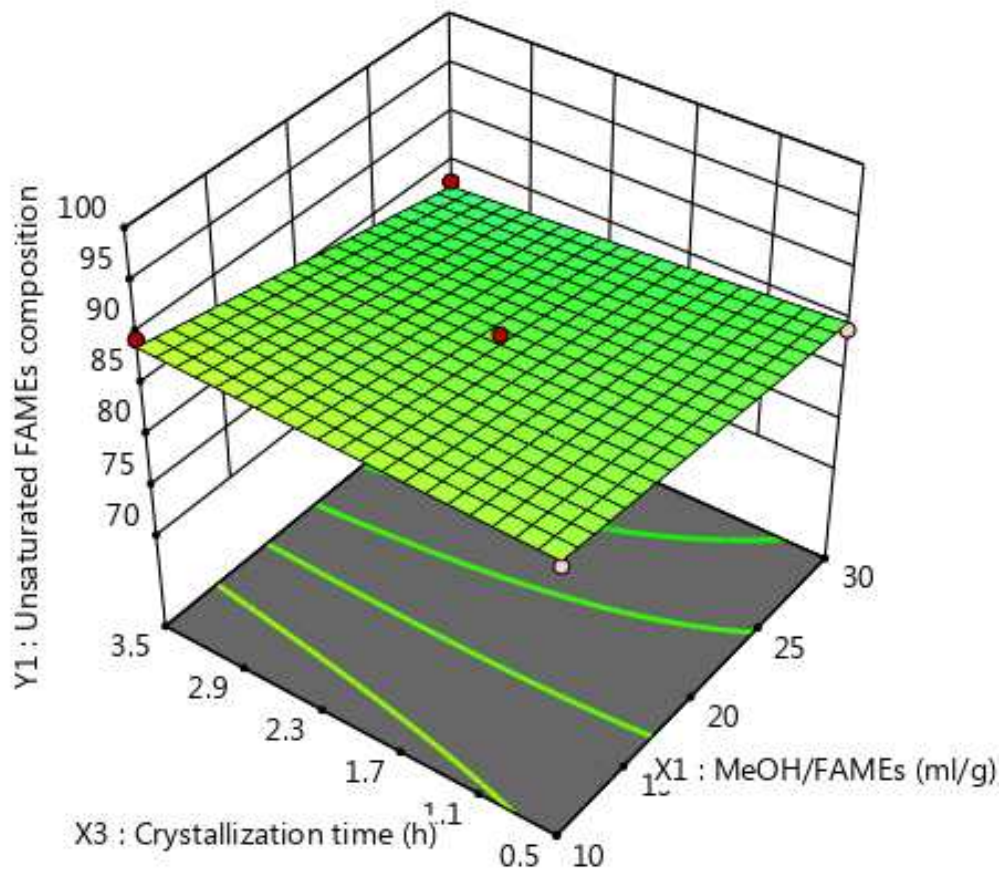


그림 4-8. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

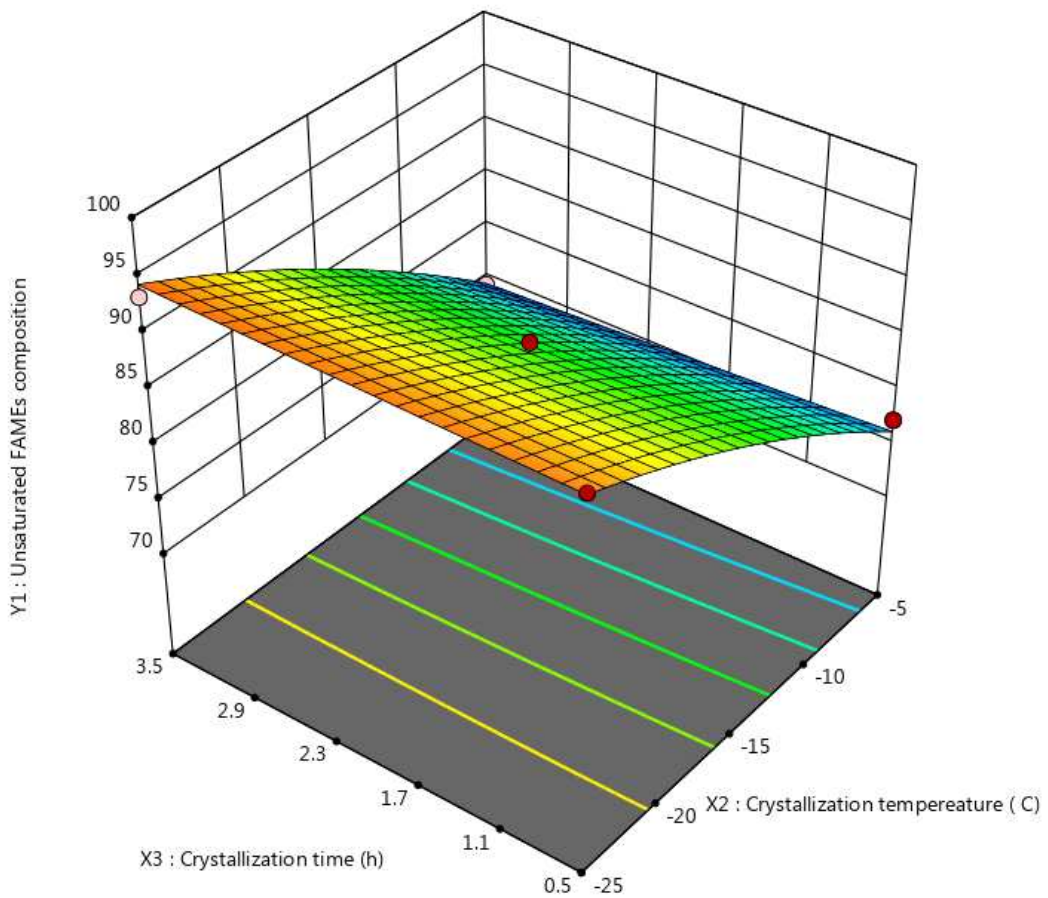


그림 4-9. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_1 에 대한 3차원 그래프.

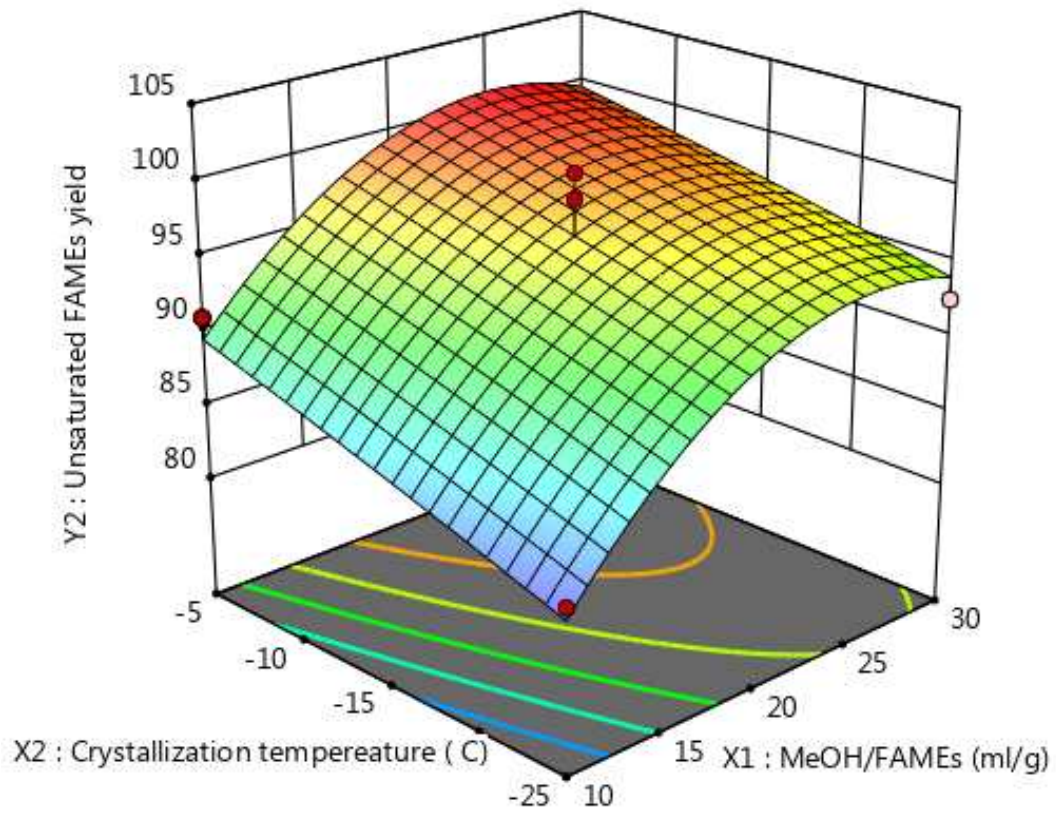


그림 4-10. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2.0$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.

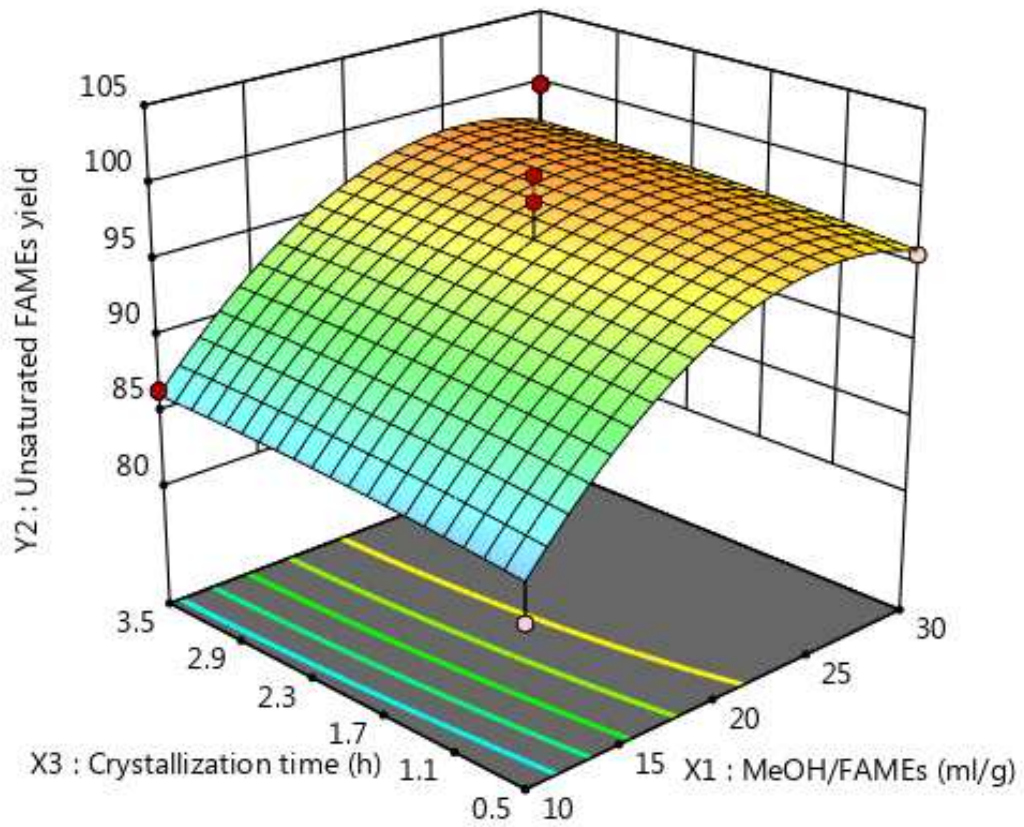


그림 4-11. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.

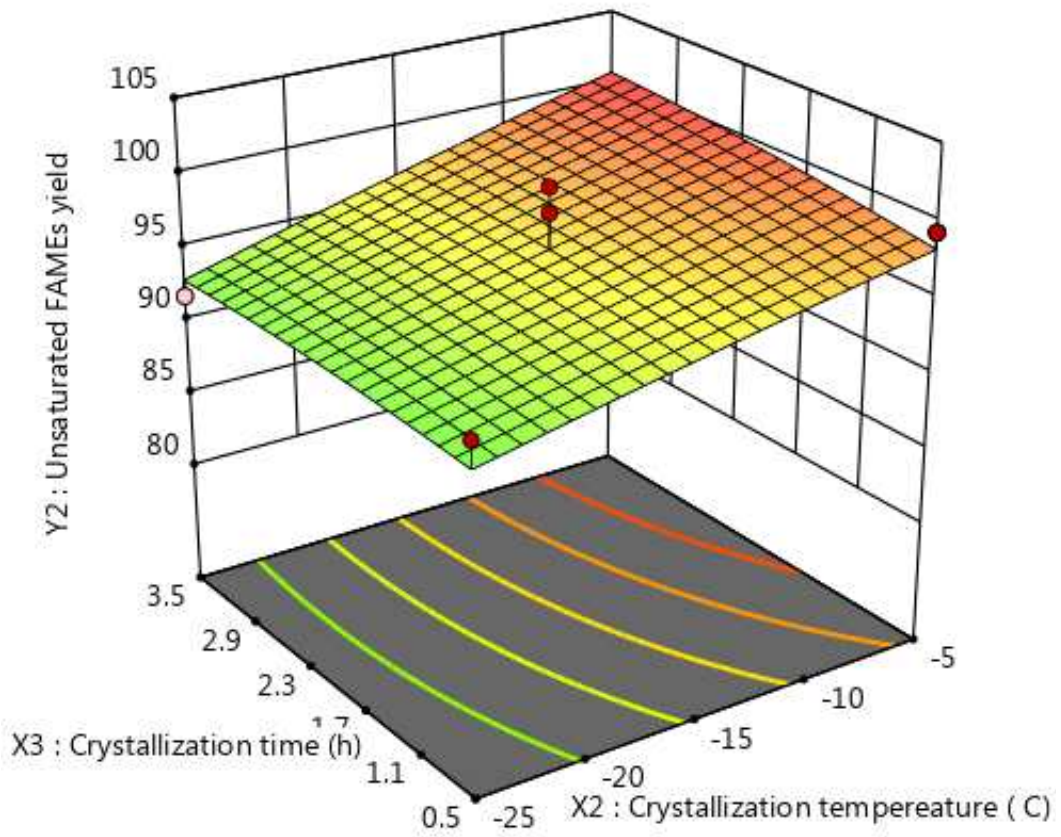


그림 4-12. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 과 X_3 의 Y_2 에 대한 3차원 그래프.

4. 2. 분산분석(ANOVA)

앞서 표면 반응 방법론을 통해 구한 근사 반응 함수에 대한 정확성과 예측성을 평가하는 과정을 분산분석이라고 한다. 이 연구에서는 Stat-Ease Inc. 의 소프트웨어 Design Expert를 이용하여 분산분석을 진행하였다.

4. 2. 1. 요소부가법 ANOVA

요소부가법의 ANOVA는 표 4-3과 표 4-4에 나타나있다. F-value는 모델의 중요도를 나타내는데, 불포화 FAMES 순도, Y_1 에 대한 ANOVA의 모델은 F-value가 6.48이고 Y_2 에 대한 모델은 5.34이다. 이는 Y_1 과 Y_2 에 대한 모델 모두 적절히 중요도가 있음을 의미한다. 다시 말해, 노이즈에 의해 이런 값이 나올 확률은 Y_1 의 경우는 1.11%이고, Y_2 는 1.9% 라는 것이다.

lack of fit F-value는 Y_1 과 Y_2 가 각각 39.86, 32.76이다. 이는 lack of fit 값의 중요도가 높아 무시하지 못 함을 의미한다. model fitting 측면에서 이런 경향은 바람직하지 않다. lack of fit 값이 노이즈 때문에 나올 확률은 0.19%, 0.28%이다.

Y_1 과 Y_2 에 대한 R^2 은 각각 0.89와 0.87이다. 이는 Y_1 에 대해서는 89%의 결과를 이 모델을 통해 설명할 수 있다는 뜻이고, Y_2 에 대해서는 87%의 결과를 이 모델로 설명할 수 있다는 뜻이다. Adjusted R^2 은 근사화가 잘 되었는지를 나타내는 지표로 1에 가까울수록 근사화가 잘 되었음을 의미한다. 이 값은 Y_1 의 경우 0.75이고, Y_2 의 경우 0.71이다.

Y_1 과 Y_2 에 대한 Adequate precision value는 signal-to-noise 비율을 의미한다. 이 값은 4 이상인 경우가 바람직한데, Y_1 의 경우 9.57이고, Y_2 의 경우 7.42로 둘 모두 적정값이라고 할 수 있다.

표 4-3. 요소부가법의 Y₁에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	322.44	9	35.83	6.48	0.0111	significant
X ₁	48.36	1	48.36	8.74	0.0212	
X ₂	9.06	1	9.06	1.64	0.2414	
X ₃	196.21	1	196.21	35.47	0.0006	
X ₁ X ₂	9.47	1	9.47	1.71	0.2321	
X ₁ X ₃	1.51	1	1.51	0.2736	0.6171	
X ₂ X ₃	0.77	1	0.77	0.1392	0.7201	
X ₁ ²	4.23	1	4.23	0.7651	0.4107	
X ₂ ²	38.11	1	38.11	6.89	0.0342	
X ₃ ²	14.08	1	14.08	2.54	0.1547	
Residual	38.73	7	5.53			
Lack of Fit	37.47	3	12.49	39.86	0.0019	significant
Pure Error	1.25	4	0.3134			
Cor Total	361.17	16				
Std. Dev.	2.35	Mean	87.43	Adeq Precision	9.57	
R ²	0.89	adjusted R ²	0.75			

표 4-4. 요소부가법의 Y_2 에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1146.26	9	127.36	5.34	0.019	significant
X ₁	47.22	1	47.22	1.98	0.2022	
X ₂	52.28	1	52.28	2.19	0.1822	
X ₃	907.8	1	907.8	38.08	0.0005	
X ₁ X ₂	17.28	1	17.28	0.7249	0.4227	
X ₁ X ₃	22.81	1	22.81	0.9568	0.3606	
X ₂ X ₃	0.4044	1	0.4044	0.017	0.9	
X ₁ ²	0.314	1	0.314	0.0132	0.9118	
X ₂ ²	64.76	1	64.76	2.72	0.1433	
X ₃ ²	28.85	1	28.85	1.21	0.3077	
Residual	166.88	7	23.84			
Lack of Fit	160.36	3	53.45	32.76	0.0028	significant
Pure Error	6.53	4	1.63			
Cor Total	1313.14	16				
Std. Dev.	4.88	Mean	81.00	Adeq Precision	7.42	
R ²	0.87	adjusted R ²	0.71			

4. 2. 2. 메탄올 결정화 ANOVA

메탄올 결정화의 ANOVA는 표 4-5와 표 4-6에 나타나있다. F-value는 모델의 중요도를 나타내는데, 불포화 FAMES 순도, Y_1 에 대한 ANOVA의 모델은 F-value가 72.98이고 Y_2 에 대한 모델은 5.48이다. 이는 Y_1 에 대한 ANOVA의 모델의 중요도가 아주 높고, Y_2 에 대한 모델 또한 비교적 높음을 의미한다. 다시 말해, 노이즈에 의해 이런 값이 나올 확률은 Y_1 의 경우는 0.01%이고, Y_2 는 1.77% 라는 것이다.

lack of fit F-value는 Y_1 과 Y_2 가 각각 1.99, 0.984이다. 이는 pure error와 비교하여 lack of fit이 중요하지 않음을 의미한다. 하지만 노이즈 때문에 이런 lack of fit F value가 나타났을 확률이 각각 25.83%, 48.44%가 된다.

Y_1 과 Y_2 에 대한 R^2 은 각각 0.99와 0.88이다. 이는 Y_1 에 대해서는 99%의 결과를 이 모델을 통해 설명할 수 있다는 뜻이고, Y_2 에 대해서는 88%의 결과를 이 모델로 설명할 수 있다는 뜻이다. Adjusted R^2 은 근사화가 잘 되었는지를 나타내는 지표로 1에 가까울수록 근사화가 잘 되었음을 의미한다. 이 값은 Y_1 의 경우 0.98이고, Y_2 의 경우 0.71이다.

Y_1 과 Y_2 에 대한 Adequate precision value는 signal-to-noise 비율을 의미한다. 이 값은 4 이상인 경우가 바람직한데, Y_1 의 경우 28.25이고, Y_2 의 경우 8.06로 둘 모두 적정값이라고 할 수 있다.

표 4-4. 메탄올 결정화의 Y_1 에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	762.33	9	84.7	72.98	< 0.0001	significant
X ₁	41.07	1	41.07	35.38	0.0006	
X ₂	707.99	1	707.99	609.98	< 0.0001	
X ₃	0.7622	1	0.7622	0.6567	0.4444	
X ₁ X ₂	0.0192	1	0.0192	0.0165	0.9014	
X ₁ X ₃	3.09	1	3.09	2.66	0.1469	
X ₂ X ₃	1.54	1	1.54	1.33	0.2873	
X ₁ ²	0.0087	1	0.0087	0.0075	0.9336	
X ₂ ²	7.86	1	7.86	6.77	0.0353	
X ₃ ²	0.0176	1	0.0176	0.0152	0.9053	
Residual	8.12	7	1.16			
Lack of Fit	4.86	3	1.62	1.99	0.2583	not significant
Pure Error	3.26	4	0.8158			
Cor Total	770.45	16				
Std. Dev.	1.08	Mean	85.39	Adeq Precision	28.25	
R ²	0.99	adjusted R ²	0.98			

표 4-5. 메탄올 결정화의 Y_2 에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	464.83	9	51.65	5.48	0.0177	significant
X ₁	252.17	1	252.17	26.78	0.0013	
X ₂	89.31	1	89.31	9.48	0.0178	
X ₃	3.6	1	3.6	0.382	0.5561	
X ₁ X ₂	1.26	1	1.26	0.1339	0.7252	
X ₁ X ₃	0.0108	1	0.0108	0.0011	0.9739	
X ₂ X ₃	1.22	1	1.22	0.1295	0.7296	
X ₁ ²	114.82	1	114.82	12.19	0.0101	
X ₂ ²	0.1046	1	0.1046	0.0111	0.919	
X ₃ ²	0.4483	1	0.4483	0.0476	0.8335	
Residual	65.91	7	9.42			
Lack of Fit	27.99	3	9.33	0.9843	0.4844	not significant
Pure Error	37.92	4	9.48			
Cor Total	530.74	16				
Std. Dev.	3.07	Mean	93.90	Adeq Precision	8.06	
R ²	0.88	adjusted R ²	0.72			

4. 3. 메탄올 결정화와 요소부가법 모델 비교

메탄올 결정화와 요소부가법의 불포화 FAMES의 수율과 순도에 대한 모델을 비교해 보았을 때, 메탄올 결정화가 요소부가법에 비해 더 높은 순도의 불포화 FAMES(>90%)를 높은 수율로 얻을 수 있었다. 모델을 통해 계산한 90%의 순도의 불포화 FAMES를 얻었을 때, 메탄올 결정화는 96%의 수율을 반응 조건 [MeOH/FAMES(ml/g) : 24.69, 냉각 온도(°C) : -20.99, 냉각 시간 : 2.42]에서 얻었고, 요소부가법은 84%의 수율을 반응 조건 [MeOH/FAMES(ml/g) : 15, 냉각 온도(°C) : 0, Urea(g)/FAMES(g) : 1.44]에서 얻었다.

뿐만 아니라 두 모델의 ANOVA를 분석해 보았을 때, 메탄올 결정화의 모델이 요소부가법에 비해 더 fitting이 잘 되었다. 따라서 최적 조건을 찾기 위한 예측 또한 메탄올 결정화에서 더 정확할 것이다.

비록 메탄올 결정화의 실험 조건이 -25°C까지 내려가지만 공정이 요소부가법에 비해 간단하고, 냉각 시간이 짧고, 불포화 FAMES 수율도 높게 나온다. 따라서 이 연구에서는 팜유 기반 FAMES의 증류 후 처리에 한해서는 메탄올 결정화가 요소부가법보다 선호되는 공정이라고 판단했다.

4. 4.. 메탄올 결정화의 C18:1 순도와 수율

4. 4. 1. C18:1 순도와 수율에 대한 모델링

불포화 FAMES의 수율과 순도를 통해 메탄올 결정화와 요소부가법을 비교하여 더 선호되는 공정을 선택하였다. 그리고 메탄올 결정화를 사용하여 원하는 순도의 제품을 만들기 위해 추가적인 반응 변수를 추가하였다. 이 연구에서는 불포화 FAMES 순도 90% 이상, C18:1 순도 80% 이상인 제품을 목표로 하였기에, Filtrate(C18:1 rich part)에서의 C18:1 순도(%)를 Y_3 , C18:1 수율(%)을 Y_4 라고 두며 반응 변수로 추가하였다.

표 4-3의 데이터를 통해 Y_3 와 Y_4 를 Stat-Ease Inc. 의 소프트웨어 Design Expert를 이용하여 모델링을 하였다. 이 때, Y_3 와 Y_4 는 아래와 같은 식을 가진다.

$$64.77 - 0.213X_1 - 0.991X_2 + 0.258X_3 + 0.00235X_1^2 - 0.0121X_2^2 + 0.00271X_3^2 - 0.00210X_1X_2 - 0.0383X_1X_3 + 0.0383X_2X_3$$

$$Y_4 = 67.19 + 2.61X_1 + 0.304X_2 + 1.45X_3 - 0.0545X_1^2 - 0.00555X_2^2 - 0.163X_3^2 - 0.0119X_1X_2 + 0.00170X_1X_3 + 0.0422X_2X_3$$

위 식의 그래프 개형을 보기 위해 3차원 그래프를 그렸다. 그림 4-13에서 4-18까지는 X_i 값 하나를 중앙값으로 고정하고, Y_3 와 Y_4 에 대한 나머지 독립 변수 X_i 의 3차원 그래프를 나타낸 것이다.

표 4-6. 메탄올 결정화의 Y₃, Y₄에 대한 Box-Behnken design 데이터.

Run.	X ₁ MeOH/ FAMEs (ml/g)	X ₂ 냉각 온도 (°C)	X ₃ 냉각 시간 (h)	Y ₃ C18:1 순도	Y ₄ C18:1 수율
1	10	-15	3.5	77.53%	84.92%
2	20	-15	2	72.71%	95.27%
3	20	-15	2	73.62%	95.10%
4	20	-5	0.5	66.97%	97.78%
5	20	-25	0.5	80.31%	94.54%
6	30	-15	3.5	72.41%	98.82%
7	20	-5	3.5	64.40%	97.53%
8	20	-15	2	73.33%	94.33%
9	10	-15	0.5	75.02%	82.26%
10	20	-15	2	75.39%	99.15%
11	10	-5	2	67.30%	90.35%
12	30	-15	0.5	72.53%	96.05%
13	30	-25	2	79.44%	92.69%
14	20	-15	2	75.60%	97.79%
15	20	-25	3.5	80.04%	91.76%
16	30	-5	2	63.64%	98.44%
17	10	-25	2	82.25%	79.81%

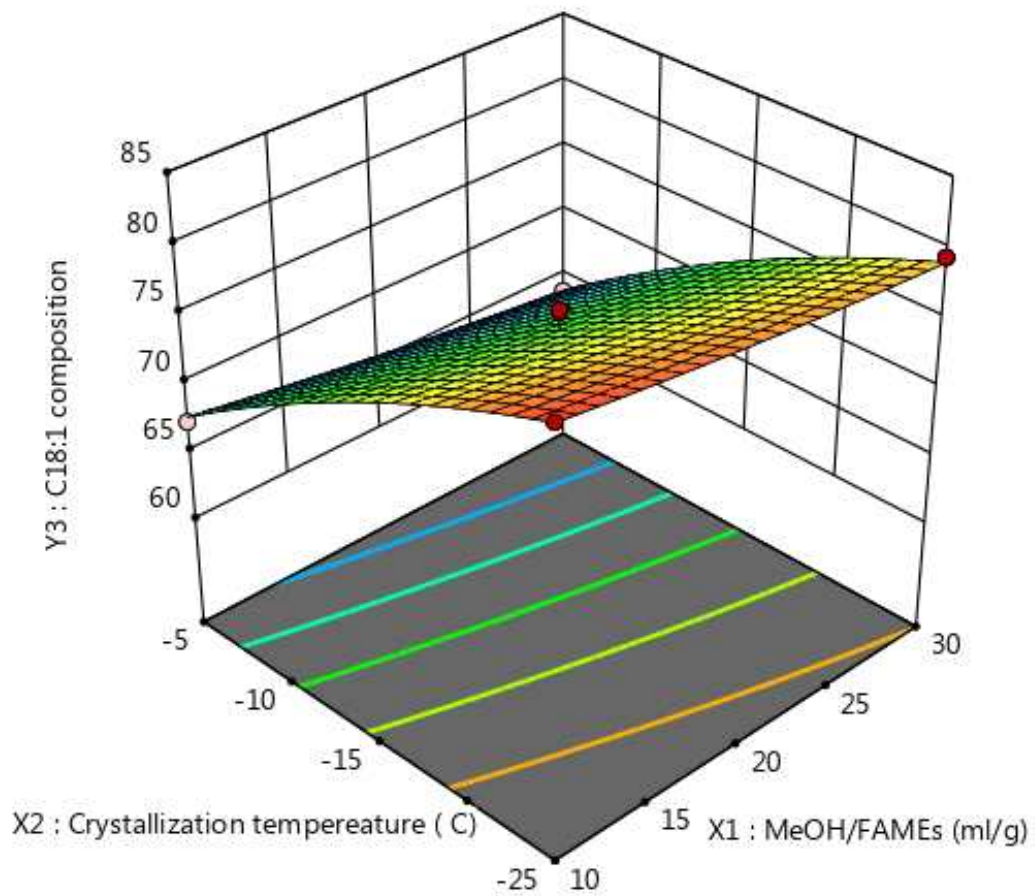


그림 4-13. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.

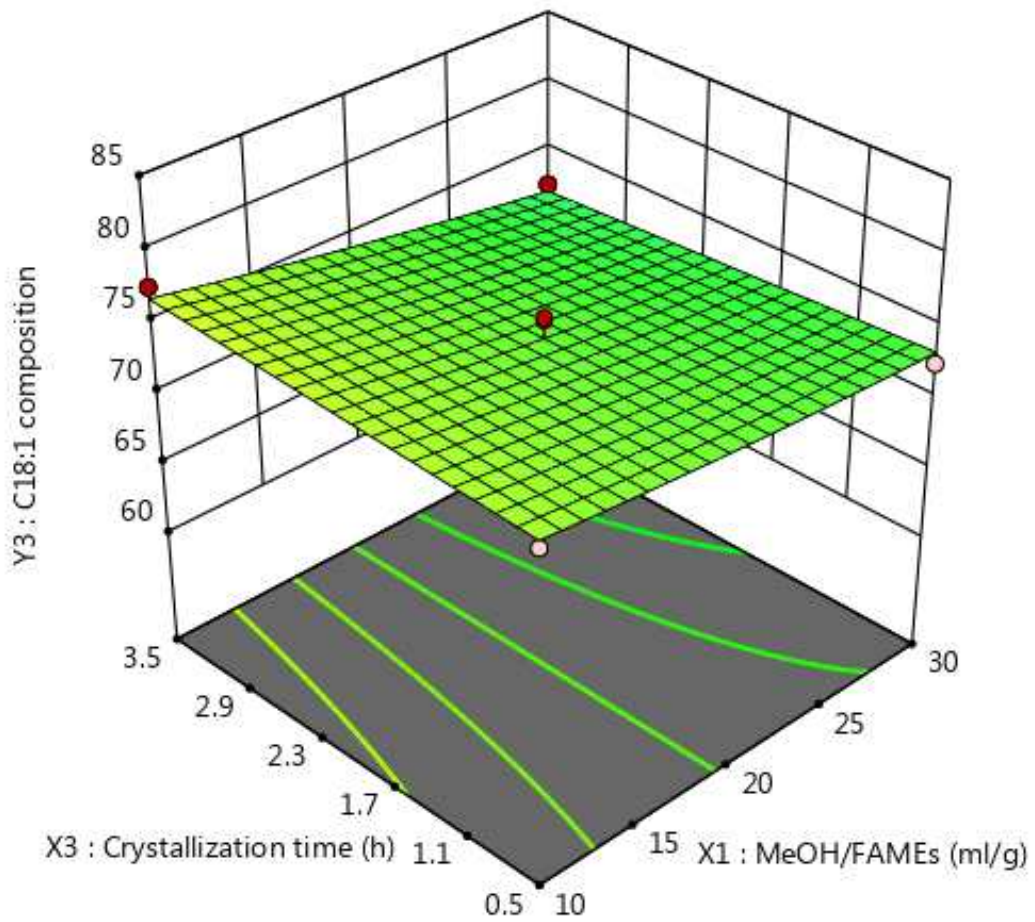


그림 4-14. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.

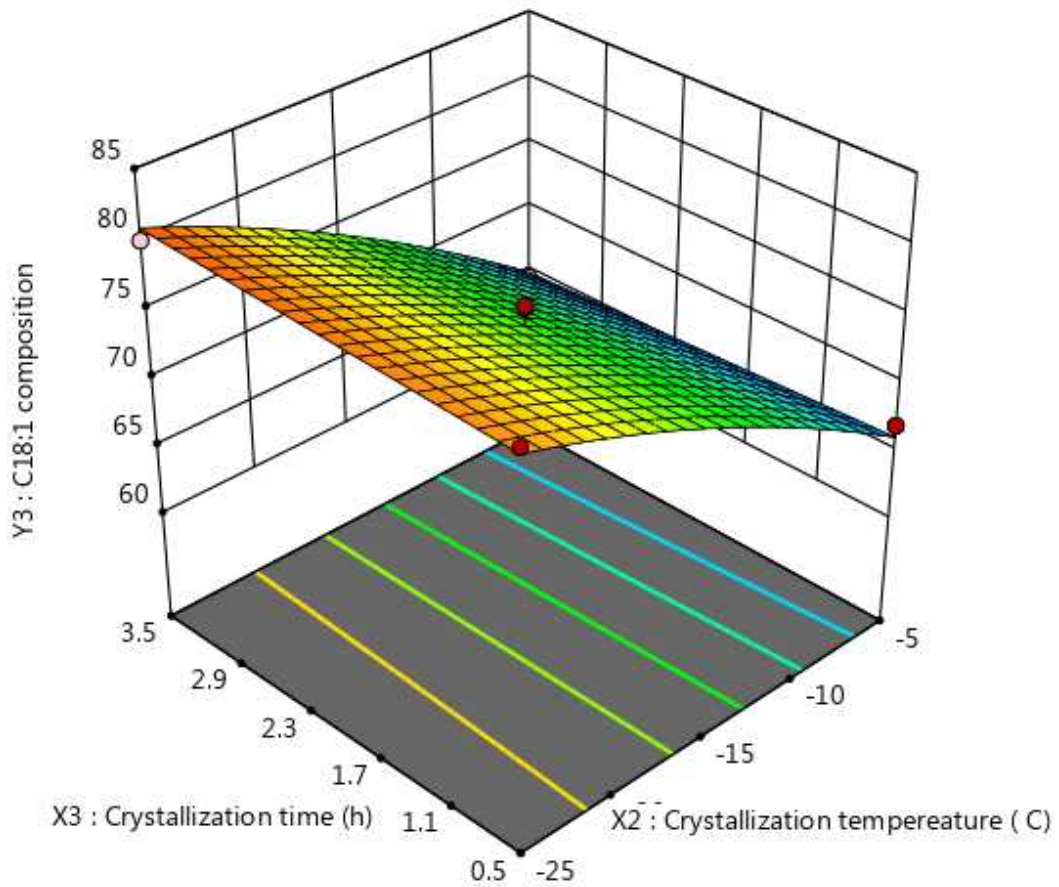


그림 4-15. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 와 X_3 의 Y_3 에 대한 3차원 그래프.

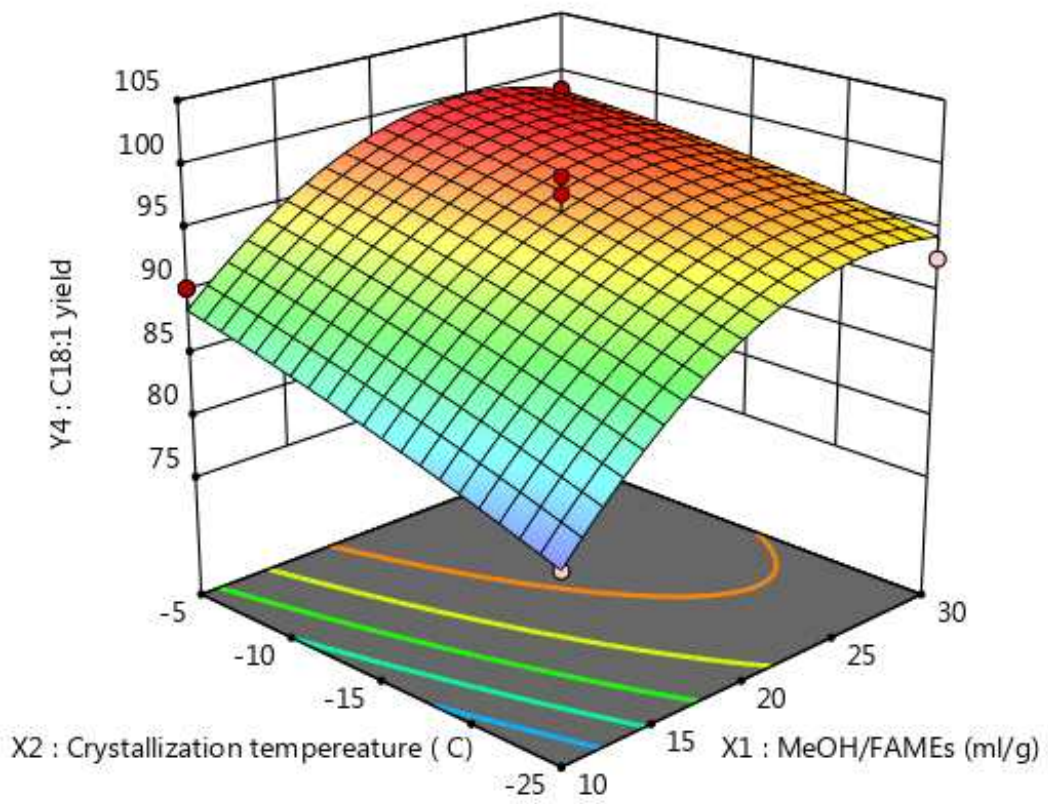


그림 4-16. 메탄올 결정화에서 $X_3 = 2$ 일 때, X_1 과 X_2 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.

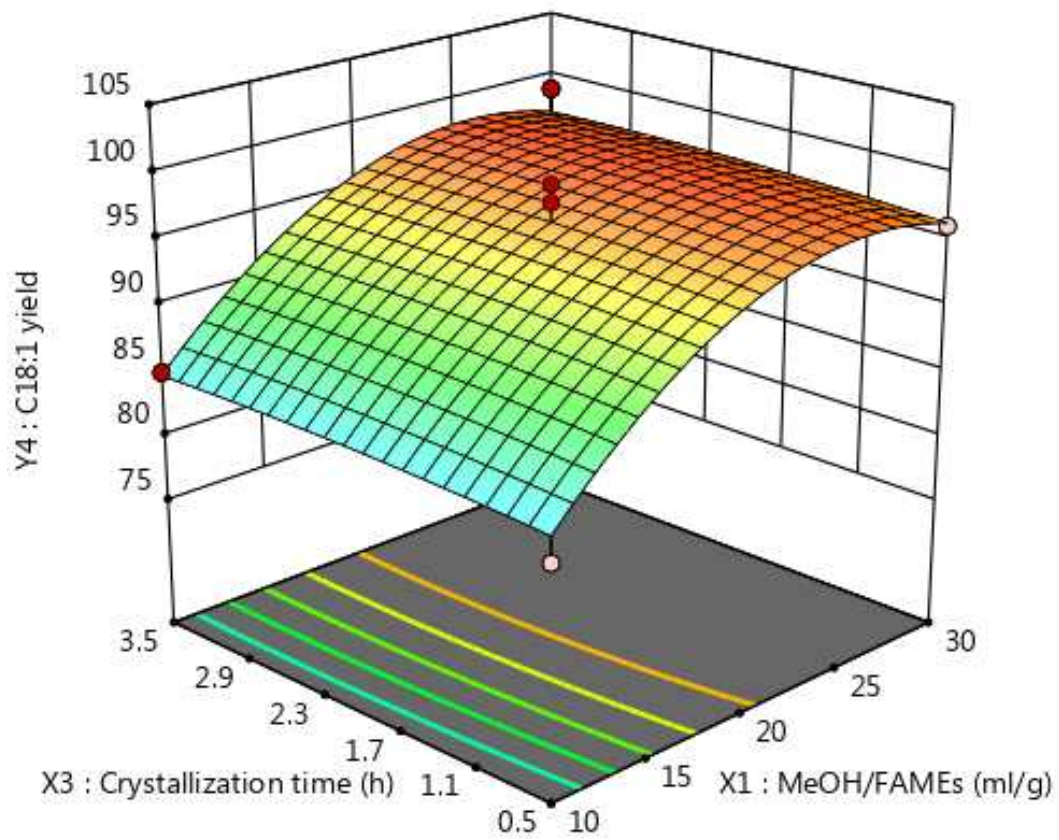


그림 4-17. 메탄올 결정화에서 $X_2 = -15$ 일 때, X_1 과 X_3 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.

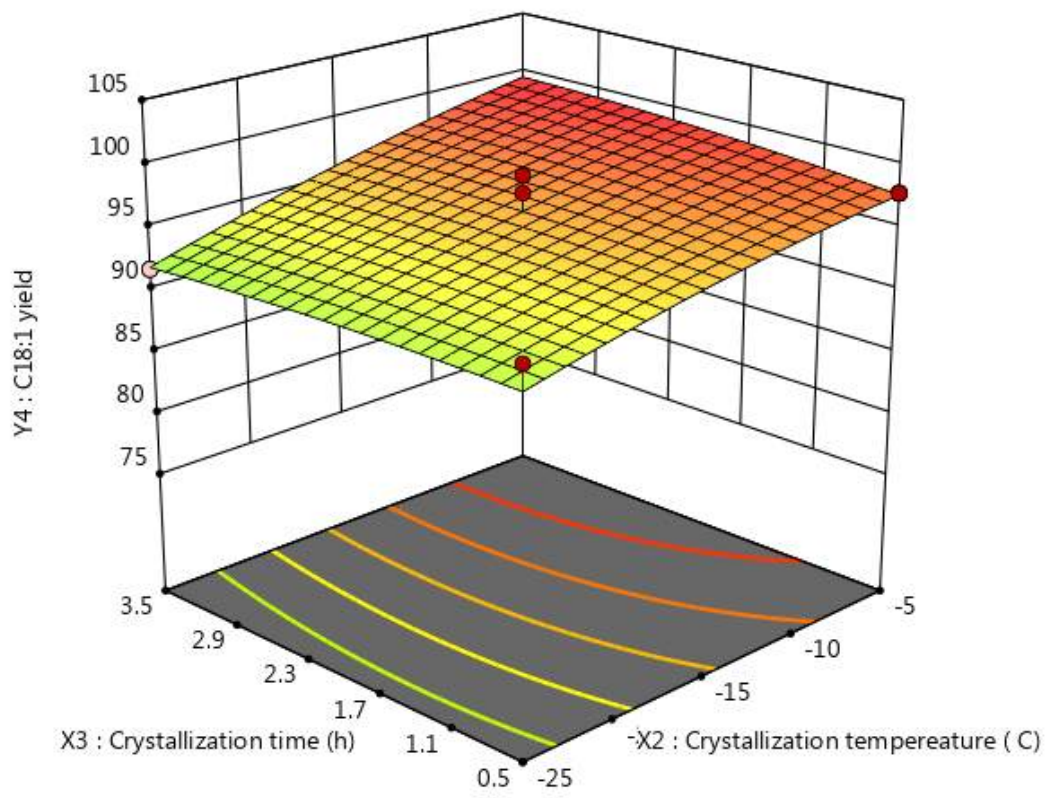


그림 4-18. 메탄올 결정화에서 $X_1 = 20$ 일 때, X_2 와 X_3 의 Y_4 에 대한 3차원 그래프.

4. 4. 2. C18:1 순도와 수율에 대한 ANOVA

메탄올 결정화의 C18:1 순도와 수율에 대한 ANOVA는 표 4-5와 표 4-6에 나타나있다. F-value는 모델의 중요도를 나타내는데, C18:1 순도, Y₃에 대한 ANOVA의 모델은 F-value가 35.16이고 Y₄에 대한 모델은 10.54이다. 이는 Y₃에 대한 ANOVA의 모델의 중요도가 아주 높고, Y₄에 대한 모델 또한 비교적 높음을 의미한다. 다시 말해, 노이즈에 의해 이런 값이 나올 확률은 Y₃의 경우는 0.01%이고, Y₄는 0.26% 라는 것이다.

lack of fit F-value는 Y₃와 Y₄가 각각 0.794, 1.69이다. 이는 pure error 와 비교하여 lack of fit이 중요하지 않음을 의미한다. 하지만 노이즈 때문에 이런 lack of fit F value가 나타났을 확률이 각각 55.75%, 30.54%가 된다.

Y₃와 Y₄에 대한 R²은 각각 0.98과 0.93이다. 이는 Y₃에 대해서는 98%의 결과를 이 모델을 통해 설명할 수 있다는 뜻이고, Y₄에 대해서는 93%의 결과를 이 모델로 설명할 수 있다는 뜻이다. Adjusted R²은 근사화가 잘 되었는지를 나타내는 지표로 1에 가까울수록 근사화가 잘 되었음을 의미한다. 이 값은 Y₃의 경우 0.95이고, Y₄의 경우 0.84이다.

Y₃와 Y₄에 대한 Adequate precision value는 signal-to-noise 비율을 의미한다. 이 값은 4 이상인 경우가 바람직한데, Y₃의 경우 19.53이고, Y₄의 경우 10.99로 둘 모두 적정값이라고 할 수 있다.

표 4-7. 메탄올 결정화의 Y_3 에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	480.45	9	53.38	35.16	< 0.0001	significant
X ₁	24.78	1	24.78	16.32	0.0049	
X ₂	446.11	1	446.11	293.86	< 0.0001	
X ₃	0.0248	1	0.0248	0.0163	0.9019	
X ₁ X ₂	0.1755	1	0.1755	0.1156	0.7438	
X ₁ X ₃	1.75	1	1.75	1.15	0.3191	
X ₂ X ₃	1.32	1	1.32	0.8707	0.3818	
X ₁ ²	0.2332	1	0.2332	0.1536	0.7068	
X ₂ ²	6.15	1	6.15	4.05	0.084	
X ₃ ²	0.0002	1	0.0002	0.0001	0.9922	
Residual	10.63	7	1.52			
Lack of Fit	3.97	3	1.32	0.7942	0.5575	not significant
Pure Error	6.66	4	1.66			
Cor Total	491.08	16				
Std. Dev.	1.23	Mean	73.68	Adeq Precision	19.53	
R ²	0.98	adjusted R ²	0.95			

표 4-8. 메탄올 결정화의 Y_4 에 대한 ANOVA 데이터.

Source	Sum of Squares	degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	514.12	9	57.12	10.54	0.0026	significant
X ₁	295.98	1	295.98	54.62	0.0002	
X ₂	80	1	80	14.76	0.0064	
X ₃	0.7188	1	0.7188	0.1326	0.7265	
X ₁ X ₂	5.71	1	5.71	1.05	0.3389	
X ₁ X ₃	0.0026	1	0.0026	0.0005	0.9831	
X ₂ X ₃	1.61	1	1.61	0.2963	0.6031	
X ₁ ²	125.04	1	125.04	23.07	0.002	
X ₂ ²	1.3	1	1.3	0.239	0.6398	
X ₃ ²	0.5655	1	0.5655	0.1043	0.7561	
Residual	37.93	7	5.42			
Lack of Fit	21.21	3	7.07	1.69	0.3054	not significant
Pure Error	16.72	4	4.18			
Cor Total	552.06	16				
Std. Dev.	2.33	Mean	93.33	Adeq Precision	10.99	
R ²	0.93	adjusted R ²	0.84			

4. 5. 최적 조건 찾기

이 연구에서 원하는 스펙인 [불포화 FAMEs 순도(Y_1) \geq 90%, C18:1 순도(Y_3) \geq 80%]을 만족하며, 불포화 FAMEs 수율(Y_2)이 90% 이상인 제품 중에 실제로 고부가가치제품을 만들 C18:1의 수율(Y_4)가 최대인 반응 조건을 찾았다. 메탄올 결정화에서 다음과 같은 조건을 가질 때가 최적의 분리 조건이라고 할 수 있다.

MeOH/FAMEs(ml/g) : 26

냉각 온도($^{\circ}$ C) : -26

냉각 시간(h) : 1.5

위의 최적 반응 조건에서 모델링을 통해 예측한 이론값과 실제 실험을 통한 실험값은 표 4-7과 같았다. 이론값과 실험값의 오차율은 모두 1% 이내였고 이는 이 연구에서 알아낸 메탄올 결정화 모델이 실제 상황에서도 유의미하게 사용될 수 있음을 얘기한다.

표 4-9. 메탄올 결정화의 최적 조건에서의 이론값, 실험값과 오차율(=1-실험값/이론값).

	이론값	실험값	오차율
불포화 FAMES 순도(Y ₁)	93.45%	93.22%	0.25%
불포화 FAMES 수율(Y ₂)	94.51%	94.84%	-0.35%
C18:1 순도(Y ₃)	80.00%	79.58%	0.53%
C18:1 수율(Y ₄)	94.73%	94.85%	-0.13%

5. 결론 및 향후 과제

팜유 기반 바이오디젤유의 증류된 Bottoms 유분을 후처리를 통해 포화 FAMEs와 불포화 FAMEs를 분리하여 C18:1 농도가 높은 제품을 생산하는 방법에 대하여 고찰해보았다. 요소부가법, 용매(메탄올, 에탄올, 아세톤) 결정화법 중 메탄올을 용매로 쓰는 결정화 분리가 유리함을 알 수 있었다.

요소부가법과 메탄올 결정화를 각각 Box-Behnken design을 통한 Response surface method로 모델링하여 두 모델을 비교해보았다. 모델링에 사용된 반응 변수는 불포화 FAMEs 순도(Y_1), 불포화 FAMEs 수율(Y_2)였다.

요소부가법에서는 독립 변수로 메탄올/FAMEs(ml/g)를 X_1 , 냉각 온도($^{\circ}\text{C}$)를 X_2 , 요소(g)/FAMEs(g)을 X_3 라고 하였을 때, 독립변수에 대한 반응 변수의 모델은 다음과 같이 나왔다.

$$83.05 + 1.17X_1 + 2.48X_2 - 7.99X_3 - 0.0401X_1^2 + 0.120X_2^2 + 7.31X_3^2 \\ - 0.0616X_1X_2 - 0.246X_1X_3 - 0.175X_2X_3$$

$$Y_2 = 123.56 - 1.80X_1 + 0.796X_2 - 9.63X_3 + 0.0109X_1^2 - 0.157X_2^2 - 10.47X_3^2 \\ - 0.0831X_1X_2 + 0.955X_1X_3 - 0.127X_2X_3$$

메탄올 결정화에서는 독립 변수로 메탄올/FAMEs(ml/g)를 X_1 , 냉각 온도($^{\circ}\text{C}$)를 X_2 , 냉각 시간(h)을 X_3 라고 하였을 때, 독립변수에 대한 반응 변수의 모델은 다음과 같이 나왔다.

$$73.14 - 0.138X_1 - 1.25X_2 - 0.230X_3 + 0.000454X_1^2 - 0.0137X_2^2 + 0.0288X_3^2 \\ - 0.000692X_1X_2 - 0.0586X_1X_3 - 0.0414X_2X_3$$

$$Y_2 = 68.09 + 2.57X_1 + 0.325X_2 + 1.65X_3 - 0.0522X_1^2 - 0.00158X_2^2 - 0.145X_3^2 \\ - 0.00561X_1X_2 - 0.00347X_1X_3 + 0.0368X_2X_3$$

두 모델을 비교하였을 때, 메탄올 결정화가 우리가 원하는 제품 규격 [불포화 FAMEs 순도 $\geq 90\%$, C18:1 순도 $\geq 80\%$, 불포화 FAMEs 수율 $\geq 90\%$]의 생산에 더 잘 맞는 분리 방법임을 알 수 있었다.

메탄올 결정화에서 C18:1 순도(Y_3)와 C18:1 수율(Y_4)와 같은 반응 변수들을 추가적으로 모델링하여 최적 조건을 구하였다. 이 반응 변수에 대한 모델은 다음과 같다.

$$64.77 - 0.213X_1 - 0.991X_2 + 0.258X_3 + 0.00235X_1^2 - 0.0121X_2^2 + 0.00271X_3^2 - 0.00210X_1X_2 - 0.0383X_1X_3 + 0.0383X_2X_3$$

$$Y_4 = 67.19 + 2.61X_1 + 0.304X_2 + 1.45X_3 - 0.0545X_1^2 - 0.00555X_2^2 - 0.163X_3^2 - 0.0119X_1X_2 + 0.00170X_1X_3 + 0.0422X_2X_3$$

위 모델을 통해 얻은 최적 조건은 [MeOH/FAMEs(ml/g) : 26, 냉각 온도($^{\circ}\text{C}$) : -26, 냉각 시간(h) : 1.5]이고, 이 조건에서 실험한 실험값은 모델을 통해 예측한 이론값과 1% 이내의 오차율을 보였다.

기존의 불포화 FAMEs와 포화 FAMEs의 분리에 대한 연구들은 대부분 요소부가법과 용매를 통한 결정화 방법 중 한 가지 방법으로만 진행하였고, 다른 논문과는 서로 쓰는 sample이 달랐기에 어떤 분리 방법이 더 유리한 방법인지 비교하는 연구가 미흡하였으나 이 연구를 통하여 두 가지 분리 방법에 대한 평가를 할 수 있었다.

하지만 이 연구 또한 증류 후의 팜유 기반 바이오디젤유에만 한정된 연구였기에, 그 적용 범위가 넓지 않다. 다른 sample을 통해 분리를 진행한다면 다른 반응 조건이 최적 조건이 될 것이고, 요소부가법이 더 유리한 분리 방법이 될 수 있다. 향후 추가적인 연구를 통해 서로 다른 sample의 불포화도를 하나의 독립 변수로 두어 모델링을 할 수 있다면, 그 모델은 다양한 조성의 FAMEs의 분리를 예측하는데 사용될 수 있을 것이고, 이는 바이오디젤 분리 공정을 크게 개선시킬 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1] 이홍식, “초임계유체를 이용한 바이오디젤유의 합성 및 회수”, 박사 학위논문, 서울대학교, 서울, (2012)
- [2] L. C. Meher, D. V. Sagar and S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review", *Renewable and Sustainable Energy Review*, New Delhi, 10, 248-268, (2006)
- [3] D. Kusdiana and S. Saka, "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment", *Bioresource Technology*, Kyoto, 91, 289-295, (2004)
- [4] A. V. Bailey, J. A. Harris and E. L. Skau, "Solubilities of some normal saturated and unsaturated long-chain fatty acid methyl esters in acetone, n-hexane, toluene, and 1,2-dichloroethane", *Journal of Chemical & Engineering Data*, New Orleans, 15, 583-585, 1970
- [5] 홍경진, 전광기, 조영석, 최동훈, 이세정 “최적설계를 위한 반응표면의 생성에 관한 연구(A Study on the Construction of Response Surfaces for Design Optimization). 대한기계학회 논문집 A권, 24(6), 1408-1418, (2000)
- [6] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Wiley, Hoboken, 489-517, (2017)
- [7] Y. Bi, D. Ding and D. Wang, "Low-melting-point biodiesel derived from corn oil via urea complexation", *Bioresource Technology*, 101, 1220-1226, (2010)

- [8] A. A. W. Japir, J. Salimon, D. Derawi, B. H. Yahaya, M. S. M. Jamil and M. R. Yusop, "Optimization of methanol crystallization for highly efficient separation of palmitic acid from palm fatty acid mixture using response surface methodology", *Grasas y Aceites*, Selangor, 68, 224, (2018)
- [9] A. E. Smith, "The crystal structure of the urea-hydrocarbon complexes, *Acta Cryst, California*", 5, 224, (1952)
- [10] D. Swern and W. E. Parker, "Application of urea complexes in the purification of fatty acids, esters, and alcohols. II. Oleic acid and methyl oleate from olive oil", *Journal of the American Oil Chemists Society*, Philadelphia, 29, 614-615, (1952)
- [11] N. A. Idris, S. K. Loh and Y. M. Choo, "Urea fractionation of used palm oil methyl esters", *Journal of Oil Palm Research*, Selangor, 26(3), 226-231, (2014)
- [12] M. Wu, H. Ding, S. Wang and S. Xu, "Optimizing conditions for the purification of linoleic acid from sunflower oil by urea complex fractionation", *Journal of the American Oil Chemists Society*, Tianjin, 85, 677-684, (2008)
- [13] B. M. Abdullah and J. Salimon, "Optimization of process variables using D-optimal design for separating linoleic acid in jatropha curcas seed oil by urea complex fractionation", *Biotechnology*, Selangor, 9(3), 362-367, (2010)

[14] A. Mendes, T. L. D. Silva and A. Reis, "DHA concentration and purification from the marine heterotrophic microalga *Cryptocodinium cohnii* CCMP 316 by winterization and urea complexation", *Food Technology and Biotechnology*, 45(1), 38-44, (2007)

[15] C. Y. Fei, J. Salimon and M. Said, "Optimisation of urea complexation by box-behnken design", *Sains Malaysiana*, Selangor, 39(5), 795-803, (2010)

Abstract

Separation of unsaturated FAMEs from distilled palm oil based biodiesel

Haesung Kwon

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Research is actively underway to replace existing fossil fuels for sustainable development. This study separates saturated fatty acid methyl esters (FAMEs) and unsaturated FAMEs from palm oil-based biodiesel that have been distilled for the development of high value-added chemical products, so that the purity of unsaturated FAMEs is more than 90%, and the purity of methylolates (C18:1) is more than 80%, and the unsaturated FAMEs yield is more than 90%, and the C18:1 yield is as much as possible. Methanol was found to be a suitable solvent among methanol, ethanol, and acetone for solvent crystallization and methanol crystallization experiment was further conducted. Experiments about methanol crystallization and urea complexation confirmed how the independent variables of each method affect the response variables. The relationship between the independent variable and the response variable was modelled through the response surface method and Box-Behnken design. Validity of this model was verified by ANOVA (Analysis of variance). The models of the two separation methods were compared, and methanol crystallization was confirmed to be more suitable method for post

treatment of distilled palm oil-based biodiesel. Through the model of methanol crystallization method obtained, optimal separation condition for the desired product were found, and the separation goal of the desired product was achieved, and it was confirmed that the model can predict the separation well under that condition.

Keywords : biodiesel fuel, urea complexation, methanol crystallization, response surface method, box-behnken design, optimization

Student Number : 2019-28394