

총 설

바이오디젤 공정기술과 연료특성

홍연기[†] · 홍원희*

충주대학교 화공생물공학과/친환경 에너지 부품소재센터
380-702 충북 충주시 대학로 72
*한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2007년 8월 24일 접수, 2007년 8월 28일 채택)

Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties

Yeon Ki Hong[†] and Won Hi Hong*

Department of Chemical and Biological Engineering/Research Center for Sustainable Eco-Devices and Materials (RIC-ReSEM),
Chungju National University, 72, Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 24 August 2007; accepted 28 August 2007)

요 약

바이오디젤은 식물유지 및 동물유지와 같은 재생 가능한 자원으로부터 얻어지는 친환경 대체에너지로서 주목받고 있다. 바이오디젤은 식물유지 또는 동물성 지방으로부터 얻어지는 긴사슬 지방산의 모노알킬에스터이다. 본 총설에서는 (1) 바이오디젤을 얻기위한 전이에스테르화 반응에 대한 촉매의 타입, 자유지방산 및 수분, 알콜과 유지의 반응비, 알콜타입, 반응온도 및 시간과 교반강도의 영향, (2) 전이에스테르화 이후의 바이오디젤에 대한 분리공정, 그리고 (3) 대체에너지로서 바이오디젤의 내연기관 적합성을 바이오디젤의 물성에 기초하여 소개한다.

Abstract – Biodiesel is gaining more attractive due to its eco-friendly and the fact that it is prepared from renewable sources. It is monoalkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats via transesterification reaction with alcohol in the presence of catalyst. This paper will review briefly (1) the effect of reaction conditions such as catalyst type, amount of free fatty acid and moisture, molar ratio of alcohol and oil, alcohol type, reaction temperature and time and stirring intensity, (2) downstream process of biodiesel after transesterification reaction, and (3) potentialities of biodiesel as an alternative fuel based on its properties in diesel engines.

Key words: Biodiesel, Transesterification, Vegetable Oil, Cloud Point, Oxidative Stability

1. 서 론

전 세계적으로 소비되는 에너지의 대부분은 석유, 석탄, 천연가스 와 같은 화석연료에 의해 공급되고 있다. 그러나 최근 원유가격의 급등은 물론, 화석연료 연소에 따른 환경오염이 심각하여 이를 대체할 수 있는 청정 대체연료의 확보가 필요하다.

바이오디젤(biodiesel)이란 연소기관으로의 적용을 목적으로 식물 성, 동물성유지와 같은 재생가능한 생물학적 자원으로부터 만들어진 긴사슬 지방산의 모노알킬에스터로서 기존의 디젤을 대체하기 위한 연료유를 말한다. 식물유의 경우 보통 자유지방산(FFA, free fatty acid), 인지질, 스테롤, 물과 기타 불순물을 포함하고 있으며 점도가 높기 때문에 이를 직접적으로는 원료로 사용할 수 없다. 이같은

문제를 극복하기 위해서는 전이에스테르화(transesterification), 열분해, 에멀전화와 같은 화학적 변형을 거쳐야 한다. 이 중에서 전이에스테르화는 식물유로부터 환경적으로 안전한 연료를 생산하는데 있어 필수적인 과정이다[1].

바이오디젤은 생분해성이 있고 독성이 없으며 기존의 화석연료 유래 디젤에 비해 오염물질 배출, 그 중에서도 미세먼지의 배출량이 낮다는 장점을 가진다[2]. 또한 바이오디젤을 비롯한 바이오연료는 온실가스 저감을 위한 중요한 수단이다. 우리나라의 경우 향후 교토의정서 2차 이행 기간 중 배출 감축 의무국에 포함될 확률이 높아 온실 가스 감축 목표치를 달성해야만 하는 상황이다. 그러나 교토의정서에는 바이오 연료 사용에 따른 이산화탄소 배출은 총 배출량에 포함되지 않으며 바이오 디젤 연소시에 발생하는 이산화탄소는 재배하는 원료의 광합성에 의해 흡수되므로 바이오디젤 사용으로 인한 이산화탄소의 감소 효과는 탁월하다고 할 수 있다. 이경

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hongyk@mail.cjnu.ac.kr

우 바이오디젤은 경유에 비해 77~79% 정도의 온실가스 저감효과를 나타낸다고 알려져 있다[3].

전세계적으로 바이오디젤 생산량은 2000년 약 10억 리터에서 2005년 35억 리터로 급증하였고 유럽을 중심으로 활발한 보급이 이루어져 왔다. 우리나라의 경우 2002년부터 바이오디젤 시범사업을 실시해 왔으며 2006년 7월부터 전국적으로 보급을 확대 실시하여 기존경유에 0.5%의 바이오디젤 혼합을 의무화하였다. 정부는 매년 9만 톤씩 바이오디젤 공급을 늘여간다는 목표를 설정해 두고 있다. 2007년 현재 연간 국내 바이오디젤 생산 가능량은 14개 산업자원부 생산자 지정업체에서 연간 30만 톤으로 추산되고 있다.

바이오디젤 확대 보급에 있어 가장 핵심이 되는 문제는 원료 확보와 공정기술이다.

계산근거에 따라 다소의 차이는 있으나 바이오디젤 생산비용에서 원료비가 차지하는 비중은 대략 70%로 알려져 있다. 국내 바이오디젤은 대부분 대두유로부터 생산되는데 에너지 작물에 대한 수요 급증으로 인해 대두유의 국제가격이 2006년 \$500/톤에서 2007년 약 \$800/톤까지 급상승하였다. 대두유외의 다른 유지작물의 경우에도 가격변동이 예상되므로 원료의 가격경쟁력 확보 및 원료의 다변화가 바이오디젤 사업에 있어 중요한 성공요소가 될 것으로 사료된다.

고품질의 바이오디젤 생산 및 바이오디젤 확대보급을 위해서는 원료 못지않게 공정기술이 중요하다. 바이오디젤의 단점으로서 연료의 안정성을 들 수 있으며, 적절히 제조, 관리가 되지 않으면 산가나 수분함량 증가로 인해 품질이 악화된다. 이는 내연기관 계통의 금속부품의 부식 또는 손상을 유발하고 인젝터의 막힘이나 실린더 내의 탄소 퇴적을 증가시킬 수 있다. 또한 저온 유동점이 높은 경우에는 겨울철에 내연기관의 시동에 이상을 일으킬 수 있으며 바

이오디젤 함량을 높이게 되면 연료계통의 재질 열화가 우려된다는 단점이 있다[4]. 현재 주요 자동차 부품사들은 EN14214(유럽 품질 기준, Table 1)와 같은 기준을 만족시키지 않는 바이오디젤에 대한 어떠한 피해에 대해서도 책임을 지지 않을 것임을 밝히고 있다. 결국 바이오디젤의 확대보급을 위해서는 공정기술 개선을 비롯한 바이오디젤의 품질 향상이 필수적이다.

본 논문에서는 바이오디젤 원료물질의 준비공정부터 화학적 변환에 있어 핵심적인 전이에스테르화 공정과 후처리 공정 기술을 살펴보고 바이오디젤의 연료적합성을 바이오디젤의 주요 품질기준항목별로 고찰하고자 한다.

2. 바이오디젤 제조공정

보편적인 바이오디젤 제조공정은 유지에 알콜과 촉매를 첨가한 후 진행되는 전이에스테르화 반응공정과 부산물 또는 미량의 불순물을 제거하기 위한 침강, 정제 및 증류단계로 구성된다. 자유지방산의 함량이 높은 경우에는 전이에스테르화 이전에 산촉매를 이용한 에스테르화 공정을 거쳐야 한다(Fig. 1).

2-1. 바이오디젤 원료물질과 원료의 준비공정

바이오디젤 생산에는 대부분의 식물유지와 동물유지를 이용할 수 있지만 대부분의 원료는 유지식물로부터 유래된다. 식물유지는 트리글리세라이드의 혼합물이다. 식물유지의 조성은 유지식물에 따라 달라진다. 종종 지방산 프로파일 또는 지방산 조성이란 말이 사용되는데 이는 지방이나 유지내에서 발생하는 지방산의 특별한 성질을 기술하기 위해 사용된다. Table 2에서는 다양한 식물유지 및 일

Table 1. Quality requirements for biodiesel (BD 100)

Property	Limits		Units
	EN14214 (EU)	Korea recommendation	
Ester content	min 96.5	min 96.5	weight %
Flash point	min 120	min 120	°C
Viscosity	3.5~5.0	1.9~5.0	40 °C, mm ² /s
Carbon residue	max 0.3	max 0.1	weight %
Sulfur content	max 10	max 10	mg/kg
Ash content	max 0.02	max 0.01	weight %
Contamination contents	max 24	included to water content	mg/kg
Cetane number	min 51	min 49	
Oxidation stability	min 6	min 6	110 °C, h
Acid No.	max 0.5	max 0.5	mg KOH/g
Copper corrosion	max 1	max 1	50 °C, 3h
Density	860~900	860~900	15 °C, kg/m ³
Total glycerol	max 0.25	max 0.24	weight %
Methanol content	max 0.20	max 0.20	weight %
Alkali metal(Na+K)	max 5.0	max 5.0	mg/kg
Alkali metal(Ca+Mg)	max 5.0	max 5.0	mg/kg
Phosphorous content	max 10.0	max 10.0	mg/kg
Iodine value	max 120	-	
Monoglycerol content	max 0.8	-	weight %
Diglycerol content	max 0.2	-	weight %
Triglycerol content	max 0.2	-	weight %
Water content	max 500	max 0.05%	mg/kg
CFPP	-15~0	0	°C

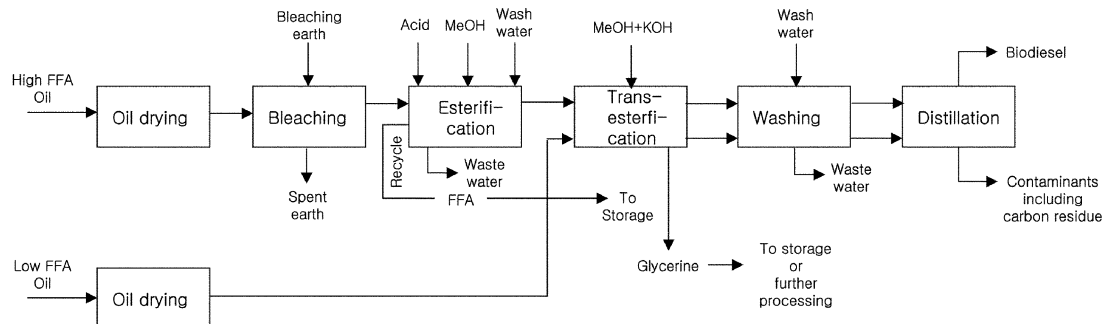


Fig. 1. Biodiesel manufacturing process.

Table 2. Composition of various oils and fats[2, 5]

Oil or fat	Myristic 14:0	Palmitic 16:0	Stearic 18:0	Oleic 18:1	Linoleic 18:2	Linolenic 18:3
Soybean		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11
Corn	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	trace
Peanut		8-9	2-3	50-65	20-30	
Olive		9-10	2-3	73-84	10-12	trace
Cottonseed	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	trace
Palm		35.1	8.2	47.7	7.7	0.3
Jatropha		14.2	6.9	43.1	34.4	
Hi oleic rapeseed		4.3	1.3	59.9	21.1	13.2
Butter	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2.5	0.2-0.5
Lard	1-2	28-30	12-18	40-50	7-13	0-1
Tallow	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	
Yellow grease	2.43	23.24 (16:1=3.79)	12.96	44.32	6.97	0.67

Table 3. Characteristics of common fatty and their methyl esters[5]

Fatty acid Methyl ester	Formular	Molecular weight	Melting point
Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.428	63-64
Methyl palmitate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.457	30.5
Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284.481	70
Methyl stearate	$C_{19}H_{38}O_2$	298.511	39
Oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282.456	16
Methyl oleate	$C_{19}H_{36}O_2$	296.495	-20
Linoleic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	280.450	-5
Methyl linoleate	$C_{19}H_{34}O_2$	294.479	-35
Linolenic acid	$C_{18}H_{30}O_2$	278.434	-11
Methyl linolenate	$C_{19}H_{32}O_2$	292.463	-52/-57

부 동물유지에 대한 지방산 조성을 제시하였고 Table 3에서는 보편적인 지방산과 그에 해당하는 메틸에스터의 물성을 나타내었다. 바이오디젤은 원료내 지방산의 프로파일 및 그로부터 유래되는 에스터의 프로파일에 따라 화학적, 물리적 물성이 달라진다. 예를 들어 팔미틱산이나 스테아릭산과 같은 포화지방산이 많이 포함된 원료물질로부터 얻어진 바이오디젤의 경우 저온유동성이 나빠진다[6]. 반면 리놀레익산 또는 리놀레닉산을 포함한 불포화지방산으로부터 얻어진 바이오디젤은 상대적으로 공기와의 반응에 따른 분해가 쉬워서 산화안정성이 나빠지게 된다. 이는 이들 내에 존재하는 이중결합 때문이다. 하지만 불포화지방산 유래 바이오디젤은 저온유동성이 뛰어나다. 결과적으로 포화지방산과 불포화지방산은 산화안정성과 저온유동성에 있어서 서로 상반된 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 산화안정성과 저온유동성을 개선하는 방법에 대해서는 이후에 논의하기로 하겠다.

화학적 변환을 통해 바이오디젤을 제조하는 이유 중 하나로서 식물 유지 자체가 가지고 있는 불순물의 제거를 들 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 식물유지의 경우 자유지방산(FFA, free fatty acid), 인지질, 스테롤, 물과 기타 불순물을 포함하고 있다. 불순물은 바이오디젤을 제조하기 위한 본 공정에서도 제거될 수 있지만 원료를 준비하는 공정을 통해 미리 제거되어야 하며 이는 일반적인 식용 유지 제조과정과 유사하다. 바이오디젤로 사용하기 위한 원료유는 식품급까지는 아니더라도 일정수준 이상으로 정제된 유지이어야 하며 이는 바이오디젤 생산을 위한 본 공정에 대한 부담을 덜 수 있을 뿐아니라 바이오디젤의 최종적인 물성에도 큰 영향을 미치게 된다.

정제(refining) 공정에서는 인지질과 자유지방산이 제거된다. 공정의 첫 번째 단계는 탈검(degum)이며 여기에서는 크루드 콩기름을 물과 혼합하여 고온에서 기계적인 교반을 통해 인지질과 검이 수화되게 한다. 그 후 정치, 여과, 원심분리과정을 통해 이를 제거한다. 이때 수화되지 않는 성분들을 제거하기 위해서는 구연산이나 질산을 첨가하여 수화시켜야 한다[7]. 두 번째는 중화공정 또는 탈산공정이다. 중화에서는 크루드 유지내에 들어있는 잔류 자유지방산을 제거하기 위함이다. 알칼리 용액으로는 보통 NaOH를 사용하는데 NaOH는 자유지방산과 반응하여 비누를 형성하게 된다. 형성된 비누는 유지에 녹지 않으므로 수세수를 이용한 수세과정을 통해 쉽게 분리할 수 있다. 세 번째 공정은 유지내 색성분을 제거하는 과정을 통해 잔여 비누성분이나 금속성분, 황성분을 제거하는 공정이다. 보통은 표백용 백토가 사용된다. 식품용의 경우에는 이후에 탈취를 하는 경우도 있다. 바이오디젤을 생산하기 위한 식물유지의 품질은 일반적으로 탈검유 이상은 되어야 한다.

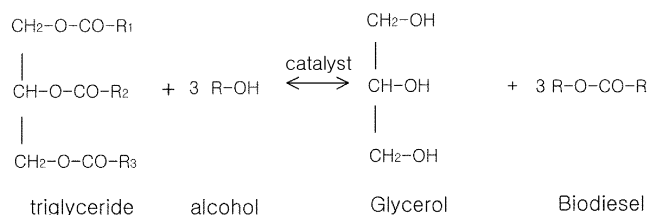


Fig. 2. Transesterification to form alkyl ester.

2-2. 전이에스테르화 반응공정

전이에스테르화 또는 알콜첨가분해(alcoholysis)는 지방이나 유지를 알콜과 반응시켜 에스터와 글리세롤을 형성하는 반응을 말한다. 가수분해(hydrolysis)에서 물 대신 알콜이 반응물로 사용되었다고 생각하면 쉽게 이해될 것이다. 만일 메탄올이 사용될 경우에는 이를 메탄올첨가분해(methanolysis)라 한다. 이 반응은 트리글리세라이드의 높은 점도를 낮추는데 유용한 반응이며 반응식은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 보듯이 트리글리세라이드는 전이에스테르화를 통해 지방산 알킬 에스터와 글리세롤로 바뀌며 이때, 글리세롤은 반응기 아래로 가라앉는다. 반응과정에서 디글리세라이드(diglyceride)와 모노글리세라이드(monoglyceride)가 중간체로 생성되며 일부는 반응이 종료됨에도 불구하고 그대로 남아있는 경우가 있다. 이들 중간체 및 잔존 트리글리세라이드는 연료필터의 막힘현상과 같은 내연기관의 부조화현상을 유발시킬 수 있으므로 기준치 이하로 관리되어야 한다. 전이에스테르화는 가역반응이며 알콜을 과량으로 사용하게 되면 반응 평형을 에스터 형성쪽으로 이동시킬 수 있다. 과량의 알콜이 존재함으로써 정반응은 유사(pseudo) 1차 반응이 되며 역반응은 2차 반응이 된다. 전이에스테르화 반응은 알칼리 촉매를 사용할 경우 더 빠르게 진행되며 반응 메커니즘[8, 9]은 다음과 같다(Fig. 3).

전이에스테르화는 사용되는 반응 조건에 따른 다양한 인자에 의해 영향을 받을 수 있다. 우선 촉매에 의한 영향을 살펴보기로 하자.

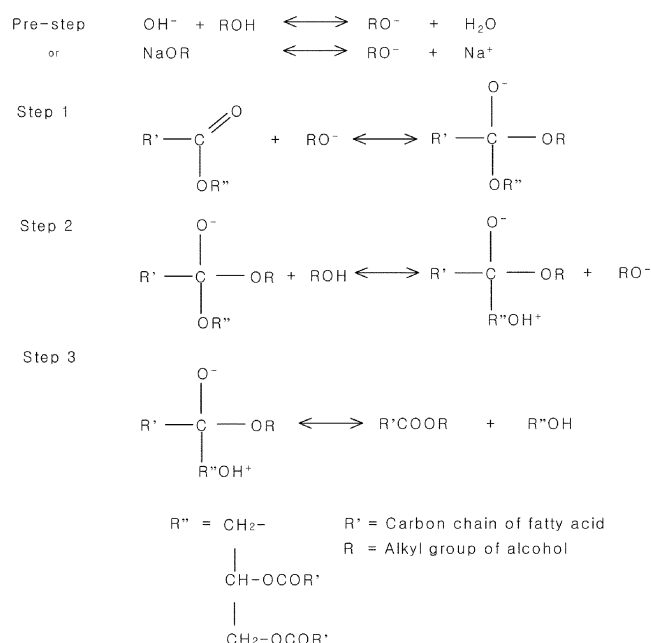


Fig. 3. Mechanism of base-catalyzed transesterification.

2-2-1. 촉매 타입

트리글리세라이드의 전이에스테르화에 사용되는 촉매는 알칼리, 산, 효소 또는 비균일 촉매로 분류할 수 있다. 현재 상용 공정에서는 NaOH, NaOMe, KOH, KOMe와 같은 알칼리 촉매가 주로 사용되고 있다. 그러나 알칼리 촉매를 사용하기 위해서는 원료유내 포함된 자유지방산과 수분 함량이 낮아야 한다. 1% 이상의 자유지방산을 포함하는 우지와 같은 동물유지의 경우 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 이전에 자유지방산을 제거하거나 자유지방산을 에스터로 전환하는 전처리 공정이 필요하다. 그렇지 않을 경우 염기 촉매는 자유지방산과 반응하여 비누를 형성하게 되는데 비누화 반응 자체는 매우 빨라서 전이에스테르화가 일어나기 전에 완료된다. 알칼리 촉매에 의한 메탄올첨가반응에서 NaOH 또는 KOH의 농도는 원료 유지에 대해 0.2~2%(w/w)이다. 그러나 최근에는 메탄올에 25% 용액 형태로 존재하는 NaOMe를 사용하기도 하는데 이는 NaOH에 비해 촉매능이 더 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. NaOH는 반응기에 투입하기 전 메탄올과 혼합을 거치게 되는데 이때 약간의 수분이 발생할 수 있고 이는 전이에스테르화반응에 영향을 줄 수 있다. 그러나 NaOMe는 수분에 의한 영향이 없기 때문에 NaOH에 비해 효과적일 수 있다. 가격적인 측면에서는 NaOH가 NaOMe보다는 싸다는 장점이 있다[10].

전이에스테르화 반응은 산촉매에 의해서도 수행될 수 있다. 산촉매는 높은 반응 수율을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 반응시간이 오래 걸린다는 단점을 가지고 있다. 산촉매는 자유지방산이 함량이 높은 원료유지에 대한 전처리 목적으로 사용될 수 있으며 전이에스테르화에는 거의 사용되지 않지만 유기 공용매(cosolvent)를 사용한 산촉매 공정의 경우 상업화된 사례(BIOX 공정, 캐나다)도 있다[11-13].

상용 알칼리 촉매를 포함한 균일상 촉매는 높은 반응 전환율에도 불구하고 반응 후 염기를 제거해야 한다는 문제, 부식성, 그리고 에멀전 형성에 따른 공정상의 어려움을 갖고 있으며 이를 극복하기 위해 불균일상 촉매에 대한 연구가 수행되어 왔다. 일반적으로 불균일 촉매에 의한 전이에스테르화 반응의 속도는 균일촉매에 비해 느린 것으로 알려져 있으며 그 이유는 불균일상 촉매의 존재로 인해 반응 혼합물이 유지-메탄올-촉매로 구성되는 삼상계가 형성됨에 따른 확산저항이 반응을 저해하기 때문이다[14]. 그럼에도 불구하고 앞서 말한 균일상 촉매공정이 갖는 문제점을 해결하기 위해 불균일상 촉매를 이용한 전이에스테르화 공정에 대한 연구가 계속되어 왔다. 이 중에서 효소를 이용한 전이에스테르화 연구가 대표적이다.

효소공정은 일반 화학촉매에 의한 공정에 비해 비교적 온화한 조건하에서 높은 선택도를 가진다는 장점을 가지고 있으며 대표적인 효소로는 라이페이즈를 들 수 있다. 낮은 수분을 함유한 환경에서 라이페이즈를 사용하게 되면 에스테르화 및 전이에스테르화가 수행될 수 있다[15-17]. 라이페이즈는 일반 화학촉매에 비해 다소 비싸다는 단점을 가지고 있지만 이는 효소 재순환에 의해 극복될 수 있으며 재순환 방법으로는 고정 지지체상의 효소고정화에 의한 연속공정을 들 수 있다[18]. 효소공정에 있어서도 화학촉매공정과 마찬가지로 유지와의 난용성이 문제가 되며 이는 알콜을 여러 단계로 나누어 주입함으로써 극복할 수 있다는 연구도 보고되어 있다[19-21]. 그러나, 효소공정이 바이오디젤 생산을 위한 전이에스테르화공정에 상업적으로 적용되기 위해서는 높은 전환율에 이르기 위한 긴 반응시간에 따른 한계를 극복해야 한다.

불균일상 촉매 연구에 대한 또 다른 사례는 알칼이 또는 알칼이 토금속 산화물, 담지 알칼이 금속 이온, 염기성 제올라이트 등을 들 수 있다[22]. 알칼이 토금속 산화물은 바이오디젤 생산을 위한 전이 에스테르화공정에 사용될 수 있는 높은 잠재성을 갖고 있다. 주석, 마그네슘, 그리고 아연과 같은 고형 금속산화물의 경우가 대표적인데 실제로는 균일상 촉매반응과 동일한 반응 메커니즘을 갖고 있어서 금속 비누 또는 금속 글리세레이트로 종결된다. 그러나 최근 아연과 알루미늄의 혼합 산화물로 구성된 촉매의 경우 이 같은 문제를 해결함과 동시에 촉매 손실 없이 전이에스테르화를 수행한 사례가 보고되었다. 과량의 알콜을 투입한 상태에서 일반적인 균일상 반응에 비해 높은 온도와 압력에서 반응이 수행되지만 과량의 알콜은 기화하여 제거됨과 동시에 반응기에 다시 재순환된다. 이 반응은 두 개의 고정층 반응기에서 수행되며 균일상 촉매 사용에 따른 불순물이 발생하지 않으므로 반응 이후의 분리공정을 획기적으로 단순할 수 있게 되었다. 이 공정은 프랑스 Axens 사에 의해 상용화 되고 있다[23]. 이 외에도 Li-CaO 촉매[24], 기존의 금속화합물에 이온성 액체를 도입한 촉매[25], 설탕촉매[26]를 전이에스테르화에 적용한 사례 등이 보고되고 있다.

최근에는 촉매를 사용하지 않는 초임계공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 반응물인 메탄올을 초임계 상태로 만들면 메탄올의 용해도 파라미터(solubility parameter)가 유지의 용해도 파라미터와 근접하게 됨으로써 비교적 짧은 시간에 촉매를 사용하지 않고 바이오디젤을 생산할 수 있게 된다. 고온, 고압 사용에 따른 설비투자비가 많이 든다는 단점이 있지만 반응이후의 분리정제단계를 대폭 단축시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 아울러 초임계공정은 반응물중의 수분과 자유지방산의 영향을 적게 받는 것으로 알려져 있다[27, 28].

2-2-2. 자유지방산과 수분의 영향

자유지방산과 수분의 함량은 전이에스테르화 반응에 있어 중요한 인자이다. 상용 염기촉매에 의한 반응을 수행할 경우 원료 유지내 자유지방산의 양은 3% 이하로 유지되어야 한다. 유지의 산가(acidity)가 높을수록 반응 전환율은 낮아진다. 유지의 산가가 높을 경우 NaOH의 과량투입을 통해 높은 산가를 상쇄할 수 있으나 이 때 형성된 비누는 점도를 향상시키고 젤을 형성하여 글리세린의 분리 뿐 아니라 반응 자체의 진행을 방해하게 된다. 따라서 높은 산가를 극복하기 위해서는 산촉매에 의한 전처리를 통해 자유지방산을 메틸에스터로 전환시킨 후 염기 촉매에 의한 전이에스테르화를 시키는 2단계 반응을 수행하면 된다. 최근에는 균일상 산촉매 외에도 이온교환수지를 비롯한 불균일상 촉매가 자유지방산 제거를 위한 전처리에 이용된 사례가 보고되었다[29]. 원료 유지상의 수분 역시 비누화를 유발하여 촉매의 활성을 떨어뜨릴 수 있다.

2-2-3. 반응비 및 알콜의 종류

원료유지와 알콜간의 전이에스테르화를 위한 이론적인 비율은 1몰의 트리글리세라이드에 대해 3몰의 알콜이다. 그 결과 3몰의 지방산 알킬 에스터와 1몰의 글리세린이 형성된다. 그러나 전이에스테르화는 가역반응이며 과량의 알콜이 투입될 경우 정방향 즉, 에스터가 형성되는 방향으로의 반응 구동력을 상승시키게 된다. 원료유지의 특성 및 알콜의 종류에 따라 반응비가 달라질 수 있으나 일반적으로 상업적인 조업에서 원료유지와 알콜의 몰비는 1:6 이다. 만일 원료 유지에 대한 알콜의 몰비가 너무 클 경우 글리세린의 정

제에 나쁜 영향을 미치게 되는데 이는 알콜에 대한 글리세린의 용해도 증가에 따른 것이다. 반응용액 중의 글리세린은 반응을 다시 역방향으로 돌려세우게 되어 궁극적으로는 알킬 에스터의 수율 저하를 유발한다[10].

바이오디젤 생산에 있어 가장 보편적으로 사용되는 1차 알콜은 메탄올이다. 1차 알콜에 있어 중요한 물성은 바로 수분 함량이다. 전술한 바와 같이 수분은 전이에스테르화 반응을 저해하고 결과적으로는 낮은 반응 수율과 최종 바이오디젤에서 비누 및 자유지방산, 미반응 트리글리세라이드의 함량을 높이게 된다. 메탄올이 가지는 독성에도 불구하고 메탄올이 사용되는 이유는 에탄올에 비해 메탄올의 가격이 싸다는 점과 공비점을 형성하지 않기 때문에 회수가 쉽다는 것이다. 또한 에탄올을 전이에스테르화에 사용할 경우 메탄올을 사용하는 경우와는 달리 안정한 에멀전을 형성하여 공정상의 문제를 유발할 수 있다. 메탄올이 반응물로 사용될 때에도 에멀전이 형성되나 이들 에멀전은 빠르고 쉽게 부서져서 메틸에스터와 글리세린의 상분리를 쉽게 한다. 그러나 에탄올에 의한 에멀전은 안정하여 에스터의 분리정제를 어렵게 한다. 이와는 별도로 에멀전 형성은 염기촉매에 의한 전이에스테르화 과정에서 발생하는 반응 중간체인 모노글리세라이드와 디글리세라이드에 의해 유발되기도 하므로 가능한 완전하게 전이에스테르화를 수행해야 함을 알 수 있다.

2-2-4. 반응온도, 반응시간 및 교반강도

전이에스테르화에 따른 반응온도는 원료유지의 종류와 상관없이 20~70 °C의 범위를 가지며 실제 조업온도는 메탄올의 끓는점 근처인 60~70 °C이다. 반응온도를 증가시킬 수록 반응속도는 증가하게 되지만 평형전환율의 큰 변화는 관찰되지는 않는다. 에스테르화 반응에 대해서도 동일한 결과가 보고된 바가 있으며 이는 전이에스테르화, 에스테르화 반응 모두 반응에 수반되는 반응열이 작기 때문에 평형상수가 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 해석할 수 있다[30].

전환율은 시간에 따라 증가하게 된다. Freedman 등[31]은 면실유, 해바라기유 등을 포함한 다양한 식물유지에 대해 일반적인 전이에스테르화 반응조건에서 반응시간에 따른 전환율을 조사하였다. 대두유과 해바라기유의 경우에는 1분만에 거의 80%의 전환율에 이르는 것을 알 수 있었고 1시간 후에는 모든 유지에 대해서 93~98%의 전환율을 얻었다고 보고하였다. 동물유지에 대해서도 반응초기에는 유지와 메탄올의 혼합 및 분산에 따라 낮은 반응속도를 보이지만 그 시간은 1분 이내이며 15분경에 최대에 도달하게 된다. 일반적으로는 40 °C에서 약 2~4시간, 60 °C에서 1~2 시간정도를 반응시간으로 정한다.

교반강도 역시 전이에스테르화 반응에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 전이에스테르화 반응에서는 반응물이 이상(two phase) 액체 시스템을 형성하게 된다. 따라서 반응은 확산제한이며 두 상간의 확산이 느리게 되면 반응속도도 떨어지게 된다. 반응중 형성된 메틸 에스터는 반응물에 대한 용매로 작용하게되어 반응물 전체를 단일한 상으로 만들게 된다. 교반에 따른 영향은 반응초기에 중요하며 일단 단일상이 형성되면 그 영향은 중요하지 않다. 대두유의 경우 메탄올과의 반응비를 1:7.5로 하여 60 °C, 1% NaOMe 촉매하에서 600 rpm으로 조업할 경우 30분만에 90%의 전환율을 얻은 것으로 보고되었다[32]. 교반에 따른 에너지 소비를 최소화하기 위해 반응물에 유기공용매(organic cosolvent)를 도입하여 단일상에서의 반응

을 유도하거나[11-13] 마이크로파를 이용하는 경우[33]도 있다. 유기용매로써는 THF(tetrahydrofuran), MTBE, n-hexane 등이 사용될 수 있다.

2-3. 반응공정 이후의 하부공정

전이에스테르화 반응공정 이후의 과정은 크게 메틸에스터와 글리세린의 분리, 메틸에스터 정제를 위한 수세(washing), 건조(drying) 및 고순도 바이오디젤 정제용 감압증류공정으로 구성되어 있으며 미반응 메탄올 회수과정과 최종제품화를 위한 각종 첨가제의 첨가 과정이 포함된다.

메틸에스터와 글리세린의 분리는 대부분의 바이오디젤 생산 공정 상에서 제품정제를 위한 첫 단계이며 경사분리기 또는 원심분리기에 의해 수행된다.

수세과정에서는 반응 중 형성된 비누성분 뿐 아니라 각종 염을 제거하며 가급적 메탄올은 수세이전에 완전히 분리되어야 한다. 수세과정에 유입되는 흐름에 메탄올이 존재할 경우 폐수의 질이 심각히 나빠질 수 있다. 폐수문제를 해결하기 위해 최근에는 마그네슘 실리케이트 계의 고상흡착제를 이용한 흡착공정이 사용되기도 하며 국내 업체 일부에서 적용된 사례가 보고되었다. 고상흡착의 경우 Table 4에서 보듯이 전이에스테르화 반응 중간체인 모노글리세라이드와 디글리세라이드를 선택적으로 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다[34]. 고상흡착공정에서도 유입흐름에 메탄올이 함유되어 있을 경우에 메탄올과 다른 제거 대상 불순물과의 경쟁흡착으로 인해 제거효율 저하가 발생될 수 있으므로 사전에 메탄올이 충분히 제거되어야 한다.

건조과정은 수세과정을 통과한 제품상에 포함된 수분을 제거하기 위함이며 감압조건하에서 조업된다. 충분한 감압 없이 높은 온도로 조업될 경우 제품이 변색되는데 이는 다중불포화 메틸에스터(polyunsaturated methyl ester)가 중합되었음을 의미한다.

공정에 따라서는 건조과정 이후에 감압증류를 적용할 수 있다. 감압증류를 실시하게 되면 Table 5에서 보듯이 미반응 유지성분, 금속염, 그리고 그 밖의 잔류탄소분을 비롯한 중질 오염물 등이 분리될 뿐 아니라 최종제품의 색도가 좋아지고 황성분 및 모노글리세라이드, 디글리세라이드를 포함한 총 글리세린 함량을 줄일 수 있다[35]. 그러나 감압증류 공정은 약 3~5%의 바이오디젤이 탭저로 떨어지는데 따른 생산 수율 저하와 바이오디젤의 산화 안정성이 낮아지는 문제를 갖고 있을 뿐 아니라 공정비용 상승의 요인이 될 수 있다. 따라서 적절한 온도와 감압조건의 수립이 중요하다.

Table 5. Biodiesel quality before and after distillation[35]

	Before distillation	After distillation
Free glycerin, weight %	0.007	0.008
Total glycerin, weight %	0.186	0.02
Sulfur, ppm	6 ppm	1 ppm
Acid number, mgKOH/g	0.75	0.50
Phosphorus, ppm	< 5	< 5

3. 바이오디젤의 내연기관 적합성

전세계적으로 바이오디젤 사용량은 증가하고 있으며 국내 정유사들도 정부와 바이오디젤 업체와의 협약에 따라 2006년 7월 1일부터 주유소에서 판매되는 경유에 바이오디젤 0.5%를 섞어 판매하고 있으며 매년 확대보급이 이루어질 예정이다. 바이오디젤 확대보급의 선결조건은 여러 가지가 있을 수 있지만 가장 중요한 것은 바이오디젤의 품질이며 이는 바이오디젤의 내연기관 적합성과 밀접한 관련을 맺고 있다. 국외의 일부 자동차 제조회사는 바이오디젤 사용에 적합한 내연기관을 개발하거나 기 사용중인 내연기관에 바이오디젤 사용을 보장하는 경우도 있다. 바이오디젤은 여러 환경적인 장점에도 불구하고 향후 혼합비율을 높이기 위해서는 연료 안정성에 개선을 위한 많은 노력들이 필요하며 최근 이에 대한 여러 사례들이 보고되고 있다. 본 절에서는 바이오디젤의 품질규격에 따른 주요 물성들을 중심으로 한 내연기관 적합성을 서술하고 이를 향상시키기 위한 연구사례를 소개한다.

3-1. 저온필터막힘점(cold filter plugging point, CFPP)과 점성

바이오디젤 사용과 관련하여 가장 중요한 문제점 중의 하나는 저온유동성이 좋지 않다는 것이며 이는 상대적으로 높은 구름점(cloud point, CP)과 유동점(pour point, PP)을 의미한다. CP는 액상 지방성분이 결정(wax crystal) 형성으로 인해 구름이 형성되는 것과 같이 탁해지는 온도를 말한다. 결정은 빠르게 성장하여 연료라인과 필터를 막게 되고 이는 내연기관의 운전에 심각한 문제를 유발하게 된다. 온도를 더 낮추게 되면 더욱더 많은 고형물질이 형성되는데 유동점은 연료가 흐를 수 있는 최저 온도를 의미한다. 포화지방성분은 불포화지방성분에 비해 상당히 높은 녹는점을 갖고 있기 때문에 포화지방성분이 불포화지방성분에 비해 더 높은 온도에서 결정화가 이루어진다. 따라서 상당량의 포화지방성분을 가진 지방이나 유지로부터 얻어지는 바이오디젤 연료는 높은 CP와 PP를 갖게 된다. 우리나라와 같이 겨울철이 존재하는 지역에서는 저온유동성이 심각한

Table 4. Variation of parameters after magnesuim silicate (Magnesol) adsorbent treatment for rapeseed methyl ester[34]

Parameter	Specification	Unwashed, Untreated	1.5% Magnesol treated	Washed and dried
ASTM 6751				
Free glycerin, %	max 0.020	0.134	0.005	0.000
Total glycerin, %	max 0.240	0.297	0.162	0.162
Carbon residue, %	max 0.050	0.02	< 0.010	< 0.010
Sulfated Ash, mass%	max 0.020	0.033	0.000	0.002
EN 14214				
Oxidation stability at 110 °C, 1 h	6.0 min	0.61	2.25	0.49
Metal (Na + K), mg/kg	max 5.0	161.0	4.0	3.0
Metal (Mg + Ca), mg/kg	max 5.0	6.0	0.0	5.0
Soap, mg/kg	None	1593	12	30

문제가 될 수 있다. 이같은 바이오디젤의 저온유동성을 개선하기 위해서는 방한처리(winterization), 첨가제 개발, 분지 사슬 에스터 개발과 에스터 사슬의 벌크 치환과 같은 기술이 연구되었다.

식물유지 유래 바이오디젤에 대한 방한처리는 포화지방성분에 비해 불포화지방성분의 녹는점이 더 낮다는 점에 기초하고 있다[36, 37]. 저온유동성을 악화시키는 대표적인 포화지방성분은 메틸 팔미테이트(methyl palmitate)와 메틸스테아레이트(methyl stearate)가 있으며 팜유 유래 바이오디젤에 특히 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다[38]. 이 방법은 바이오디젤을 냉각하는 동안 형성된 고형물을 여과함으로써 불포화지방성분의 함량을 높일 수 있게 되면 결과적으로 CP와 PP를 낮출 수 있다. 그러나 세탄가(cetane number, CN) 관점에서 봤을 때는 포화지방성분의 세탄가가 높기 때문에 방한처리를 거친 바이오디젤의 경우 세탄가가 낮아지게 된다. 따라서 저온유동성 개선제 또는 핵산과 이소프로판올과 같은 용제를 사용한 상태에서 방한처리를 실시하면 원료의 손실을 줄일 수 있게 된다.

저온유동성 개선을 위한 첨가제로는 기존 디젤유 또는 윤활제에 적용되는 첨가제나 바이오디젤용으로 개발된 첨가제를 들 수 있다. 대표적인 첨가제가 WAFI(wax anti-flow improver)나 EVA(ethylene vinyl acetate copolymer)를 포함한 고분자 첨가제인 PPD(pour point depressant)이며 바이오디젤 전용으로 개발된 것으로는 Wintron XC30 등을 들 수 있다.

바이오디젤을 구성하는 메틸에스터를 분지된 사슬의 에스터로 만들어서 저온유동성을 낮출 수 있다. 즉, 메틸에스터가 아닌 이소프로필, 이소부틸에스터를 사용하는 것이다. 분지된 에스터를 사용하게 되면 분자내인력이 약해지면서 결정화 온도가 떨어지게 된다. 대두유로부터 비롯된 이소프로필에스터에 대해서 DSC를 이용하여 결정화시작온도(crystallization onset temperature, T_{CO}) 하락을 측정하면 약 7~11 °C 그리고 2-부틸에스터에 대해서는 12~14 °C를 보였다[39]. 이 방법의 단점은 기존의 메틸에스터에 비해 가격 경쟁력이 뒤지며 세탄가 역시 감소한다는 것이다.

점성역시 CP와 더불어 디젤엔진에 대한 바이오디젤의 연료 적합성과 밀접한 관계가 있다. 보통의 식물유지나 동물유지는 점성이 커서 직접 디젤엔진으로 적용하는데에 문제가 따른다[40]. 점성이 클수록 노즐 분사시에 큰 액적이나 넓은 분무폭을 만들게 되어 질소산화물을 발생시킬 뿐 아니라 노즐막힘을 유발할 수 있다. 전이에스테르화 반응은 이들 유지성분들의 점도를 낮추어주는 역할을 하며 바이오디젤의 점도는 일반 경유와 거의 같아진다. Fig. 4에서는 실제 차량에 탑재된 커먼레일 엔진에서 국내에서 생산하고 있는 바

이오디젤과 경유의 혼합비에 따른 분사특성을 가시화한 모습을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 일반경유와 바이오디젤간의 분사특성에는 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다.

3-2. 산화안정성(oxidative stability)

산화안정성 역시 바이오디젤 품질 향상을 위해 많은 연구가 이루어졌던 주제이다[41-43]. 산화안정성은 바이오디젤의 보관상의 문제이며 여기에는 바이오디젤 성분상의 특성 뿐 아니라 공기, 열, 빛, 잔존금속성분 등이 영향을 미친다. 바이오디젤이 산화되면 불용성 검질(gum)과 기타 침전물들이 발생하여 연료의 점도가 높아지고 이들이 내연기관 및 내연기관 내 연료분사 장치에 문제를 발생시키게 된다. 국내에서 보급되고 있는 대부분의 바이오디젤이 대두유로부터 제조되며 대두유는 저온유동성은 좋으나 산화안정성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 특히 바이오디젤 최종정제과정에서 증류공정을 사용하는 경우에는 증류과정에서 산화안정도가 떨어지므로 이에 대한 개선이 필요하다.

바이오디젤의 산화는 바이오디젤 내에 포함된 메틸에스터 중에서 이중결합이 있는 메틸에스터 즉, 불포화메틸에스터 때문이다. 불포화메틸에스터의 산화는 이중결합의 수와 위치에 따라 달라진다. 긴 사슬 지방산메틸에스터의 경우 이중결합이 2개 이상인 에스터가 이중결합이 1개인 에스터에 비해 산화에 대한 반응성이 약 2배가 되는 것으로 알려져 있으며 원료의 정제정도에 따른 산화안정도는 크루드 대두유 >> 탈검대두유 >> 정제대두유의 순서이다[2].

산화를 억제하기 위한 효과적인 방법은 항산화제를 투입하는 것이다. 바이오디젤용 항산화제는 이미 식품산업에서도 사용되던 것들이며 대표적인 예가 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytoluene), PG(propyl gallate), TBHQ(tert-butylhydroquinone)가 있다. BHT의 경우 가격이 저렴하다는 장점이 있으며 TBHQ가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 이들 항산화제는 산화억제외에도 질소산화물을 감소시키는 작용을 하는 것으로 보고된 바가 있다[42]. 또한 바이오디젤 내에 미량으로 존재하는 금속의 촉매작용에 의해 산화가 발생할 경우에는 킬레이팅제를 투입하여 산화안정성을 확보할 수 있다. 대표적인 킬레이팅제로는 구연산을 들 수 있다.

3-3. 세탄가(cetane number)

세탄가는 연소의 질을 나타내는 척도이다. 개념적으로는 가솔린에 사용되는 옥탄가와 동일하다. 일반적으로 높은 옥탄가를 가진 성분은 낮은 세탄가를 가진다. 디젤연료의 세탄가는 연소지연시간(ignition delay time, ID)과 관련이 있다. ID가 짧을수록 세탄가는 높아진다. 현재 국내 바이오디젤 품질기준에 따르면 세탄가는 49 이상이며 바이오디젤용 식물유지 및 동물유지는 지방성분으로 구성되어 있으므로 높은 세탄가를 갖게 된다. 메틸에스터성분의 세탄가는 불포화도와 사슬길이에 비례하게 된다. 앞서 언급했던 저온 유동성 개선을 위해 사용된 분지형태의 메틸에스터의 경우에도 사슬길이가 길기 때문에 높은 세탄가를 갖게 된다. 이 같은 메틸에스터의 높은 세탄가는 왜 바이오디젤이 디젤대체 연료로서 적합한지를 보여주는 근거이기도 하다. 최근에 개발된 바이오세탄가 향상제의 경우 세탄가를 60~90으로 향상시킨 결과를 보고하기도 하였으며 세탄가 향상에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다[43].

세탄가는 연소의 질 뿐 아니라 질소산화물 배출과도 관련이 있다. 질소산화물 배출량은 불포화도가 증가할수록 그리고 사슬길이가 짧아

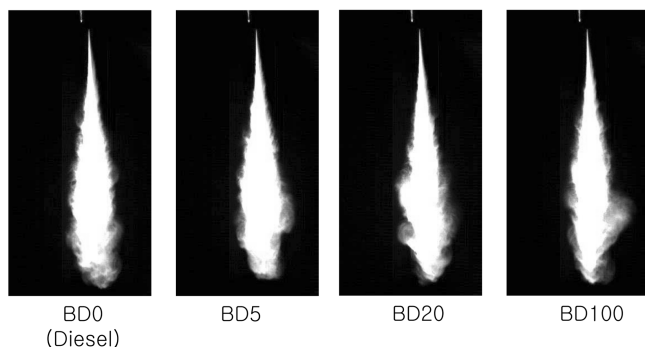


Fig. 4. Spray characteristics of biodiesel in common rail diesel engine (Injection pressure=1,000 bar, Ambient pressure 10 bar).

질수록 증가하게 되며 이는 이들 성분의 세탄값과 연결될 수 있다. 예전에 사용되던 디젤엔진의 경우 낮은 분사압력을 가지기 때문에 세탄가와 밀접한 관련이 있었고 세탄가가 증가해야만 짧은 연소지연시간을 가지므로 질소산화물의 배출이 줄어들게 된다. 그러나 최근의 분사속도가 조절되고 분사압력이 고압인 커먼레일방식 엔진은 세탄가에 민감하지 않은 것으로 알려져 있다.

4. 결 론

바이오디젤은 기존의 디젤을 대체할 수 있는 친환경 대체에너지로서 주목받고 있다. 현재까지는 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화를 통해 식물 유지를 바이오디젤로 전환시킬 수 있었으며 적절한 후처리 및 첨가제의 투입을 통해 품질기준을 충족할 수 있다. 자유지방산이 다량 함유된 동물 유지나 폐유지자원 활용공정과 분리공정단계를 단축하고 공정의 친환경성을 높이기 위해서 불균일촉매공정과 초임계공정은 아직 연구단계임에도 불구하고 좋은 대안이 될 수 있을 것이다. 국내의 경우 바이오디젤 원료의 대부분을 대두유에 의존하고 있어 향후 바이오디젤 원료의 다변화 및 국제 에너지 작물 가격 상승에 대비하기 위해서는 다양한 유지작물에 대한 연구가 필요하다. 아울러 바이오디젤의 확대 보급을 위해서는 바이오디젤의 산화안정성, 저온유동성을 비롯한 내연기관 적용과 관련된 물성 향상을 위한 각종 첨가제 개발 및 공정 개발이 이루어져야 할 것이다.

감 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신센터사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: A Review," *Bioresource Technol.*, **70**(1), 1-15(1999).
2. Bajpai, D. and Tyagi, V. K., "Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits," *J. Oleo. Sci.*, **55**(10), 487-502(2006).
3. EAI and U. S. Department of Energy, "Fuel and Energy Source Codes and Emission Coefficients," (2002).
4. Carraretto, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato and Tonon, S., "Biodiesel as Alternative Fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations," *Energy*, **29**(12-15), 2195-2211(2004).
5. Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D. and Knothe, G., "Biodiesel Production Technology," NREL July(2004).
6. Kinney, A. J. and Clemente, T. E., "Modifying Soybean Oil for Enhanced Performance in Biodiesel Blends," *Fuel Process. Technol.*, **86**(10), 1137-1147(2005).
7. Erickson, D. R., Pryde, E. H., Brekke, O. L., Mounts, T. L. and Falb, R. A., "Handbook of Soy Oil Processing and Utilization," American Soybean Association, MO and American Oil Chemists Society, IL(1980).
8. Eckey, E. W., "Esterification and Interesterification," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**(11), 575-579(1956).
9. Sridharan, R. and Mathai, I. M., "Transesterification Reactions," *J. Scient. Ind. Res.*, **33**(4), 178-187(1974).

10. Meher, L. C., Sagar, D. V. and Naik, S. N., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-A Review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **10**(3), 248-268(2006).
11. Zhou, W., Konar, S. K. and Boocock, D. G. B., "Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**(4), 367-371(2003).
12. Boocock, D. G. B., "Single-Phase Process for Production of Fatty Acid Methyl Esters from Mixtures of Triglycerides and Fatty Acids," Canadian Patent No. 2,381,394(2001).
13. Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Lee, C. and Buligan, S., "Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**(9), 1167-1172(1998).
14. Gryglewicz, S., "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts," *Bioresource Technol.*, **70**(3), 249-253(1999).
15. Salis, A., Pinna, M., Monduzzi, M. and Solinas, V., "Biodiesel Production from Triolein and Short Chain Alcohols through Biocatalysis," *J. Biotechnol.*, **119**(3), 291-299(2005).
16. Wang, L., Du, W., Liu, D., Li, L. and Dai, N., "Lipase-Catalyzed Biodiesel Production from Soybean Oil Deodorizer Distillate with Absorbent Present in *tert*-Butanol System," *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **43**(1-4), 29-32(2006).
17. Li, L., Du, W., Liu, D., Wang, L. and Li, Z., "Lipase-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oils for Biodiesel Production with a Novel Organic Solvent as the Reaction Medium," *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **43**(1-4), 58-62(2006).
18. Salis, A., Sanjust, E., Solinas, V. and Monduzzi, M., "Characterisation of Accurel MP1004 Polypropylene Powder and Its Use as a Support for Lipase Immobilisation," *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **24-25**, 75-82(2003).
19. Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. and Tominaga, Y., "Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**(7), 789-793(1999).
20. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. and Tominaga, Y., "Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**(4), 355-360(2000).
21. Soumanou, M. M. and Bornscheuer, U. T., "Improvement in Lipase-Catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil," *Enzyme Microb. Technol.*, **33**(1), 97-103(2003).
22. Ono, Y. and Baba T., "Selective Reactions over Solid Base Catalysts," *Catalysis Today*, **38**(3), 321-337(1997).
23. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. and Chodorge, J. A., "New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants," *Catalysis Today*, **106**(1-4), 190-192(2005).
24. Warkins, R. S., Lee, A. F. and Wilson, K., "Li-CaO Catalysed Tri-glycedride Transesterification for Biodiesel Applications," *Green Chem.*, **6**(7), 335-340(2004).
25. Abreu, F. R., Alves, M. B., Macedo, C. C. S., Zara, L. F. and Suarez, P. A. Z., "New Multi-Phase Catalytic Systems Based on Tin Compounds Active for Vegetable Oil Transesterification Reaction," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **227**(1-2), 263-267(2005).
26. Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K. and Hara, M., "Biodiesel Made with Sugar Catalyst,"

- Nature*, **438**(7065), 178(2005).
27. Madras, G., Kolluru, C. and Kumar, R., "Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids," *Fuel*, **83**(14-15), 2029-2033(2004).
 28. Lee, Y.-W., Song, E.-S. and Kim, H., "Synthesis of Biodiesel Using Supercritical Fluid," *Clean Tech.*, **11**(4), 171-179(2005).
 29. Hong, Y. K., Huh, Y. S., Hong, W. H. and Oh, S. W., "Pretreatment of Vegetable Oil Using Ion-exchange Resin and Biodiesel Production," *Clean Tech.*, **13**(2), 104-108(2007).
 30. Bozec-Winkler, E. and Gmehling, J., "Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol Catalyzed by Amberlyst 15," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(20), 6648-6654(2006).
 31. Freedman, B., Pryde, E. H. and Mounts, T. L., "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(10), 1638-1643(1984).
 32. Alcantara, R., Amores, J., Canaira, L., Fidalgo, E., Franco, M. J. and Navarro, A., "Catalytic Production of Biodiesel from Soybean Oil Using Frying Oil and Tallow," *Biomass Bioener.*, **18**(6), 515-527(2000).
 33. Hernando, J., Leton, P., Matia, M. P., Novella, J. L. and Alvarez-Builla, J., "Biodiesel and FAME Synthesis Assisted by Microwaves: Homogeneous Batch and Flow Processes," *Fuel*, **86**(10-11), 1641-1644(2007).
 34. "Purification of Biodiesel with Magnesium Silicate Adsorbent Treatment," www.dallasgrp.com.
 35. "Biodiesel Process Selection: Rendered Products vs. Soybean Oil," www.rendermagazine.com, February(2007).
 36. Dunn, R. O., Shockley, M. W. and Bagby, M. O., "Improving the Low-temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-derived Methyl Esters," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**(12), 1719-1728(1996).
 37. Lee, I., Johnson, L. A. and Hammnond, E. G., "Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**(5), 631-636(1996).
 38. May, C. Y., Liang, Y. C., Foon, C. S., Ngan, M. A., Hook, C. C. and Basiron, Y., "Key Fuel Properties of Palm Oil Alkyl Esters," *Fuel*, **84**(12-13), 1717-1720(2005).
 39. Lee, I., Johnson, L. A. and Hammond, E. G., "Use of Branched-chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**(10), 1155-1160(1995).
 40. Knothe, G. and Steidley, K. R., "Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of Compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuel Components," *Fuel*, **84**(9), 1059-1065(2005).
 41. Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L. D., Tagliabue, S. and Toso, G., "Biodiesel Stability under Commercial Storage Conditions over One Year," *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **105**(12), 735-741(2003).
 42. Hess, M. A., Haas, M. J., Foglia, T. A. and Marmer, W. N., "Effect of Antioxidant Addition on NOx Emissions from Biodiesel," *Energy Fuels*, **19**(4), 1749-1754(2005).
 43. Dunn, R. O., "Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate(Biodiesel)," *Fuel Process. Technol.*, **86**(10), 1071-1085(2005).