

## 동물성 유지를 이용한 Biodiesel 생산기술에 관한 연구

†신수범 · 민병욱 · 양승훈 · 박민석 · 김해성\* · 백두현\*\*

†한국신발 ·皮鞋연구소 동두천피혁분소

\* 명지대학교 화학공학과

\*\* 충남대학교 섬유공학과

(2005년 9월 5일 접수 ; 2005년 11월 24일 채택)

## A Study on the Biodiesel Production Technology using Lard Oil

†Soo-Beom Shin · Byung-Wook Min · Seung-Hun Yang ·  
Min-Seok Park · Hae-Sung Kim\* · Doo-Hyeon Paek\*\*

*Korea institute of Footwear & Leather Technology, Dongducheon 483-080, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Myongji University,  
Yongin 449-728, Korea*

*\*\*Department of Textile Engineering, Chungnam National University,  
Daejeon 305-764, Korea*

*(Received September 5, 2005 ; Accepted November 24, 2005)*

**Abstract** : Flesh wasters from tannery create major environmental problems. Despite their considerable fat content, these waster do not find important usage. Their disposal is also troublesome and costly. We have investigated the possible use of this fat as the production of biodiesel(fatty acid methyl esters) by transesterification using with fossil fuels. The fat released the waste by boiling water under the optimal condition (i.e., temperature, 120°C; decompression, 200mbar) and used to dry without refining for the production of fatty acid methyl esters. Under the optimal condition, the experimental value of biodiesel yield was about 96%. The result of the chemical and GC analysis showed fatty acid composition and characteristics of biodiesel. Evaluation of the product indicated that it was suitable for use as a biodiesel fuel. In result of this experiment oil extract from fleshing process can be transformed into an environmentally affination fuel, to provide economical and ecological profits.

*Keywords* : flesh wasters, biodiesel, transesterification, fat.

---

† 주저자 (e-mail : sbsin@kiflt.re.kr)

### 1. 서 론

가죽 원단을 제조하는 원료피(Raw hide)는 30여 단계의 공정을 거친 후 최종 가죽 제품으로 만들어 진다. 원료피가 가죽으로 전환되는 과정에서 원하지 않는 부분(트림잉설, 프레싱설, 웨이빙설) 등은 기계적인 공정에 의해 제거된다. 일반적으로 1톤 무게의 원료피에서 약 200kg의 가죽이 만들어지는 것으로 알려져 있다. 이 양은 원료피 무게의 약 20%이다. 기타 800kg의 고형 폐기물이 원료피에서 가죽으로 제조되는 공정에서 발생하게 된다[1-3]. 2002년 FAO 자료에 의하면 전 세계적으로 약 일천백만톤의 원료피가 가공되고 있는 것으로 보고 되고 있다. 가공되는 원료피로부터 발생하는 고형 폐기물의 양을 계산하면 연간 약 팔백오십만톤 정도가 된다.

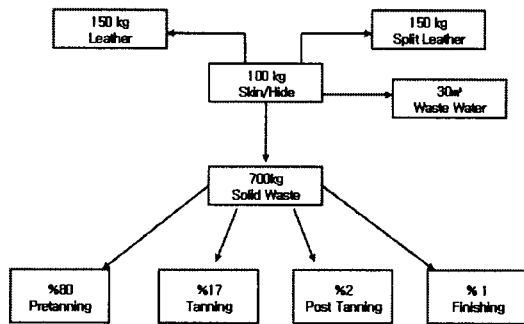


Fig. 1. The effect of leather production process steps on pollution.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 대부분의 고형 폐기물은 전텐닝 공정(pretanning process)에서 발생된다. 전텐닝 공정 중 55%의 고형 폐기물은 제육 공정(fleshing process)에서 발생하고 20%는 트림잉공정, 나머지 25%는 털이나 울(wool) 등을 제거하는 공정에서 발생한다[1]. 전텐닝 공정으로부터 발생하는 고형 폐기물은 천연 유지, 단백질, 피, 물, 염 등으로 구성되어 있다. 이러한 고형 폐기물의 구성 성분들은 재활용하기에 충분한 가능성이 있다. 그러나 자원의 재활용 기술이 개발되지 않은 상태에서 이러한 오염 물질이 해양 투기, 토양 매립 등에 처분함으로써 경제적 비용과 환경적인 문제 등을 야기 시키고 있다. 자연을 보호하고 자원의 손실을 예방한다

는 관점에서 이러한 물질들을 재활용하여 새로운 분야를 찾는다는 것은 매우 중요하다고 본다.

이미 알려진 바와 같이 화석 연료는 가장 중요한 에너지원이며 화학물질의 원료로 사용되어 왔다. 그러나 오일의 매장량이 점점 감소되고 있기 때문에 새로운 오일의 매장지가 발견되지 않으면 다가오는 세계는 에너지원의 감소로 인하여 어려움에 직면할 것이다. 이러한 관점에서 바이오디젤 연료는 엔진이나 연료 시스템에서는 매우 주목할 만하다.

바이오디젤은 식물성 또는 동물성 오일이나 유지와 같은 새로운 생물학적 물질로부터 연료를 얻는 것으로 최근에 전 세계적으로 주목을 받고 있다. 이 연료는 친환경적인 에너지원으로서 독성이 없고 생분해성이며, 황(Sulfur)성분이 함유되어 있지 않아 공해성이 매우 낮다[5-7].

바이오디젤은 대기 중에 이산화탄소를 배출하지 않기 때문에 온실 효과에 영향을 미치지 않는다. 따라서 바이오디젤은 친환경적이고 인체 건강에 유익하며, 에너지 재활용화의 모델이 될 수 있다. 바이오디젤은 시스템에 새로운 조정이나 변화 없이 기존 화석 연료를 사용하는 대체 에너지로 이용할 수 있다. 또한 화석 연료와의 배합이 용이하기 때문에 단독으로 사용하거나 혼합해서 사용해도 별다른 문제점이 없다[8].

국제 부호에서 B10은 경유에 바이오디젤을 10% 사용한 것이며, B100은 순수하게 바이오디젤만을 연료로 사용한 것을 의미한다. 바이오디젤을 생산하는 방법 다양하지만 그중 가장 널리 사용되고 있는 방법은 transesterification(에스테르반응)이다[6-9].

Transesterification(alcoholysis)는 선형의 지방산 에스테르와 글리세롤 형태로 존재하는 트리글리셀라이드와 알콜 사이의 에스테르 반응이며, 이 반응 mechanism을 Fig. 2에 나타내었다. 이때 사용하는 염기성 촉매는 반응 수율을 높이기 위해서 사용된다. 이 반응은 가역 반응이기 때문에 초과량의 알콜은 생성물에 평형을 이루도록 하기 위하여 사용되며, 적어도 글리셀라이드와 알콜의 양은 3:1의 몰비가 필요하다[7-10]. 그러나 실제로서 최대의 에스테르 수율을 얻기 위해서는 몰비가 더욱 높아야 한다. 알카리 촉매는 sodium, potassium, methoxides, ethoxides, propoxides, butoxides, sodium 또는 potassium hydroxides, potassium alkoxides 등

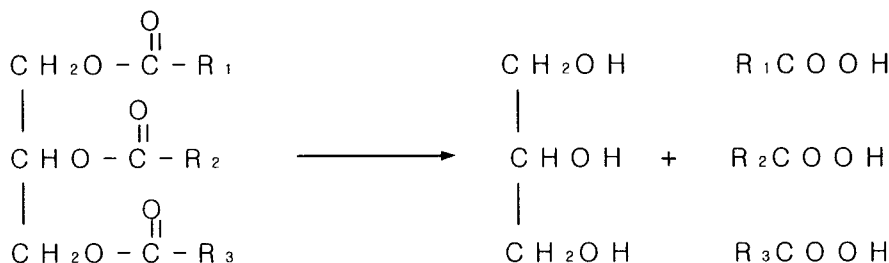


Fig. 2. Transesterification reaction of triglyceride.

이 사용된다[12]. 원료로 사용하는 오일은 반드시 건조를 시켜 수분을 제거하여야 하고 가능한 유리 지방산의 함량이 낮아야 한다. 높은 유리 지방산은 촉매를 사용함으로써 과도한 비누화 현상을 일으킬 수 있으며, 이러한 비누화는 물로 수세하는 동안 혼합물을 유화 시키고 정제 문제를 일으키며, 반응율을 저하시키는 원인이 될 수 있다[8-9]. Transesterification 공정에 사용되는 알콜은 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있다. 메탄올의 사용은 가격이 싸고, 물리·화학적으로 유리하기 때문에 가장 선호되고 있다. 메탄올은 알콜 중에서 가장 분자량이 적고 가장 극성 용매이며, 오일에 무한정 녹고 NaOH나 KOH에도 매우 쉽게 용해된다[13-15].

본 연구는 제육 공정에서 발생하는 폐기물이 매우 높은 유지 함량을 보유하고 있고, 이를 에너지원인 바이오디젤 원료로 이용 가능성에 대해 실험하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 재료

고속 칼날이 장착된 장치(fleshing M/C)에서 돈피의 지방을 분리한 후 물을 넣어 끓여서 정제된 오일, 메탄올(Junsei, Japan), potassium methoxide(Junsei, Japan)

### 2.2. 프레싱실에서 유지 추출

돈피의 프레싱층을 매우 작게(1kg) 채취 한 뒤 진공 펌프 및 온도계가 장착된 분리형 용기에 돈피의 프레싱층과 물을 넣은(1kg) 후 고속 교반 그라인드를 4시간 동안 회전시켜 주면서 감압 및 가열을 하였다. 혼합물을 분액 깔때기

를 이용하여 물층과 오일층으로 분리 추출하였다.

### 2.3. 바이오디젤 제조(Transesterification)

프레싱실에서 얻어진 지방을 비이커에 넣고 120℃, 2시간 동안 교반하면서 열을 가해 건조시켰다. 건조된 지방(1kg)을 냉각기, 교반기, 온도계가 장착된 3구 반응 플라스크에 넣었다. 거기에 메탄올(137g)과 KOCH<sub>3</sub> 용액(12.5g, 30%-K-methanol)을 첨가하였다. 보통 0.5% 정도의 촉매제로 촉매량을 과하게 사용하는 것은 유지 속에 함유되어 있는 유리 지방산을 중화시켜 주는 역할을 한다[13]. 혼합물은 온도가 70℃에 이를 때까지 교반시킨 후 30분~1시간동안 유지시켜 주었다. 그리고 반응물을 분액 깔때기로 옮겨 완전하게 어두운 색깔의 글리세롤 층이 형성될 때까지 분액깔때기에서 정지시킨 다음 글리세롤 층은 버리고 남은 상층액의 에스테르는 메탄올(35g)을 사용하여 반응시켰다. 촉매(6g)는 미 반응물이나 특별히 남아 있는 지방을 반응시키기 위해서 사용하였으며, 모노 또는 디글리세라이드가 부분적으로 남아 있을 수 있는 반응물에는 극성 글리세롤 잔존물이 함유하고 있기 때문에 바이오디젤 제조에는 불필요한 반응물로 글리세롤을 분리하여 제거하였다. 상층의 에스테르 부분의 물 층이 맑아질 때까지 뜨거운 물로 세척한 후 120℃에서 건조시키고 내산화제, BHT(butylated hydroxytoluene) 0.05%를 넣었다. 순수 에스테르 생성물은 936g이었다.

### 2.4. 유지와 바이오디젤 분석

유지 및 제조된 바이오 디젤의 구성 성분을 조사하기 위하여 GC를 사용하였다. Sigma

Chemical Co.(USA)사 제품의 표준물질 Myristic, Palmitic, Palmitoleic, Stearic, Oleic, Linoleic acid와 Fatty acid methyl ester는 AOCS 방법(AOCS, 1997)으로 준비하였다. 시료 약 200mg를 정확하게 칭량하여 n-heptane 0.1 ml, 2N methanolic KOH가 들어 있는 원심분리기용 바이엘병에 넣었다. 바이엘 병을 닫고 30 초 동안 원심분리기로 분리한 후 상층액을 버리고 n-heptane 2ml를 희석하였다. 표준 용액과 시료를 Hewlett Packard 6890Series (GC)에 1  $\mu$ l를 주입 하였다. Supelco 2380의 모세관 컬럼 (길이 60m, 필름 두께 0.2 $\mu$ m) 0.25mm ID를 준비하였다. GC는 4 $^{\circ}$ C/min로 100 $^{\circ}$ C~220 $^{\circ}$ C로 진행하였고, 220 $^{\circ}$ C에서 15min동안 유지하였다. Split mode injector는 100:1의 Split ratio로 하였다. 감지기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다. Carrier gas는 질소(1ml/min)를 사용하였다. 각각의 표준물질들은 농도별로 표준곡선을 작성하였다. 바이오디젤의 GC 분석은 2.5ml의 n-heptane에 바이오디젤 0.5cc를 용해시켜 GC에 이 용액을 1 $\mu$ l 주입하였고 조작 조건은 상기와 같이 동일하게 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 프레싱실에서 유지 추출

프레싱실은 상온(20 $^{\circ}$ C)에서 점도가 있는 돈피 상태로 온도가 내려 갈수록 응고가 되는 특성을 지니고 있다. 프레싱실에서 유지를 추출하기 위해 반응기의 온도를 80~120 $^{\circ}$ C로 변화시켜 실시한 결과 Fig. 3에서와 같이 반응 4시간, 반응 온도 100 $^{\circ}$ C 이하에서 기름과 수분의 분리 또는 가수분해가 원활히 일어나지 않아 오일의 정제가 불가능 하였으며, 120 $^{\circ}$ C에서 정제는 가능하나, 오일 회수가 힘들고, 정제 함량이 낮으며, 수분 제거가 원활하지 않은 문제점이 있다.

프레싱실에서 수분을 분리하기 위해 온도 80~150 $^{\circ}$ C, 4시간동안 반응시키면서 압력 100~600mbar로 변화시켜 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 유지추출 실험에서 최적의 수율 조건은 120 $^{\circ}$ C, 200mbar임을 알 수 있다.

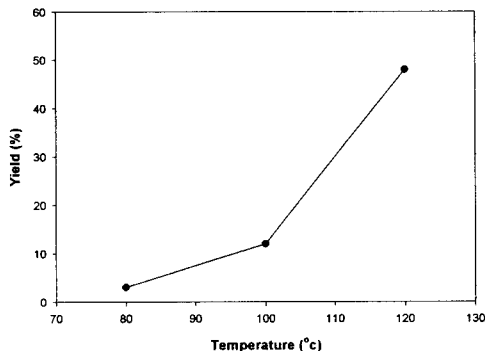


Fig. 3. Extraction yield of fatty oil according to change of reaction temperature

Table 1. Extraction Yield according to change Temperature and of Pressure of Fatty Oil

Temperature (°C)	Vacuum (mbar)	Yield(%)
80	100	20.2
	200	22.7
	400	22.7
100	100	34.0
	200	41.7
	400	40.3
120	100	72.2
	200	80.5
	400	75.0
150	100	57.9
	200	64.5
	400	56.5

프레싱실에서 얻어진 유지의 규격인 요드가, 검화가, 산가를 측정된 결과 Table 2와 같은 결과를 얻었다.

Table 2. Characteristics of crude fat

Standard	Method	Results
Appearance	-	Pale yellow cream at 20°C
Acid value	KS M ISO 6618-2003	2.8
Iodine number	Wijs Method	65
Saponification number	KS M ISO 6293-2003	192
Refractive index 30°C	KS C 2101-2002	1.4580

**3.2 동물성 유지의 에스테르화 반응**

프레싱실에서 얻어진 유지를 이용하여 에스테르 반응한 결과 옅은 노란색 색상을 띄고 있으나, 냄새는 약하게 나타났으며 바이오 디젤로 사용하는데 적합하였다. 반응온도 60°C 에서 생산 수율은 약 96 %이며 반응온도에 따른 수율의 변화는 Fig. 4와 같다.

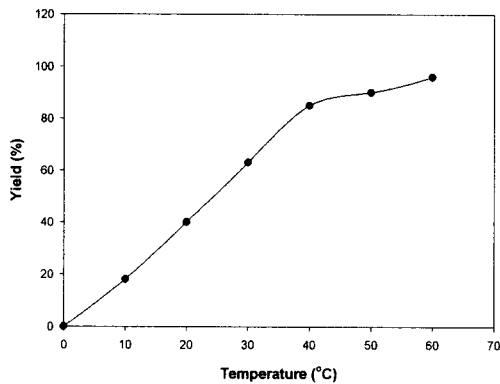


Fig. 4. Extraction yield of biodiesel according to change reaction temperature.

**3.3 동물성 유지를 이용한 바이오디젤의 특성**

Table 3은 프레싱실로부터 얻어진 유지를 분리한 바이오디젤의 특성을 나타내었다. 바이오디젤의 규격인 요드가, 검화가, 산가, 성장, 점도 등의 평가 항목을 기준으로 그 결과치를 국내 규격에 비교하였을 때 바이오디젤로 사용하는데 적합한 결과를 얻을 수 있었다.

**3.4 유지와 바이오디젤의 GC분석**

동물성 유지와 바이오디젤의 GC chromatogram을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었고 이들을 구성하고 있는 지방산의 조성을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 유지 보다 바이오디젤이 불포화 지방산의 함량이 크게 나타났고 동물성 유지의 메틸에스테르화 반응 후 포화 지방산이 결정화되어 분리가 됨을 알 수 있었고 요오드가도 동물성유지보다 높게 나타났다. 바이오디젤의 지방산 조성은 Oleic acid가 전체 성분의 34%로 가장 높았으며, Linoleic acid 27.0%, Palmitic acid 22.0%였다. 총 지방산 메틸 에스테르 함유량은 95%이다. 이 결과는

Table 3. Properties of biodiesel from fleshing fat extract

Fatty acid	Method	Results	KSM limits	Units
Appearance	-	Clear pale yellow	-	-
Density	KS M 2002-2001	876.6	860~900	kg/m <sup>3</sup>
Acid value	KS M ISO 6618-2003	0.1	0.8 max.	mg KOH/g
Iodine value	Wijs Method	69	-	-
Copper strip corrosion	KS M 2018-2002	1	No. 3 max.	(100°C, 3h)
Sulfur	KS M ISO 8754-2003	0.02	0.05 max.	% mass
Saponification number	KS M ISO 6293-2003	188	-	-
Volatile substance	KS M 2525-1990	3	-	%
Refractive index	KS C 2101-2002	1.447	-	40°C,
Viscosity	KS M 2014-2004	4,706	1.9-5.0	mm <sup>2</sup> /sec
Flash point(closed cup)	KS M 2010-2004	172	120 min	Degrees C
Distillation	ASTM D 2887	363	360 max.	Degrees C

Fangrui Ma-Milford A. Hanna[6-7] 등에 의해 수행된 유지에 대한 연구 결과와 동일함을 알 수 있다.

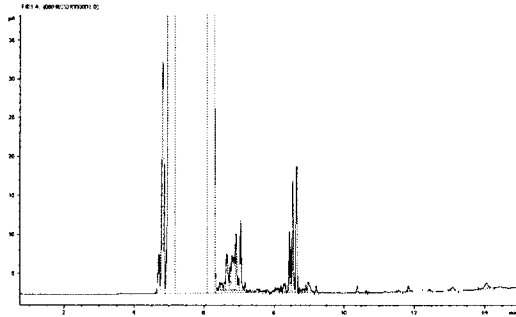


Fig. 5. GC chromatogram of crude fat.

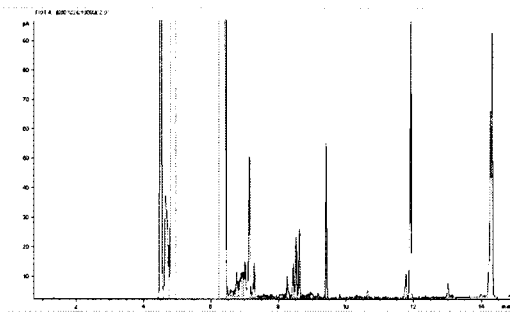


Fig. 6. GC chromatogram of biodiesel.

#### 4. 결론

피혁 제조 공정 중 프레싱 공정에서 폐기물로 발생하는 지방을 재활용하여 다음과 같은 바이오디젤을 생산하였다.

1. 프레싱설의 유지추출에서 최적의 수율은 온도 120℃, 압력 200mbar임을 알 수 있다.
2. 프레싱설에서 얻어진 유지를 에스테르 반응 결과 수율이 약 96%인 바이오디젤을 얻었다.
3. 동물성 유지를 이용하여 얻어진 바이오디젤은 국내규격과 비교하여 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다.
4. 바이오디젤의 총 지방산 메틸 에스테르 함유량은 95%로 여러 나라에서 기준으로 정한 에스테르 총 함유량 96%에 근접한 수치를 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. M. M. Taylor, "Processing of Leather Waste", *JALCA* 93(3), 6182 (1998).
2. K. Kolomaznik and S. Sukop, M. Mladek, "Products of Enzymatic Decomposition of Chrome Tanned Leather Waste", *JSLTC* 83(4), 187-195 (1999).

Table 4. Fatty acid composition of crude fat and biodiesel

Fatty acid	Chemical structure	Crude fat(wt%)	Biodiesel (wt%)
Myristic(C14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	2.2	1.5
Palmitic(C16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	25.0	22.0
Palmitoleic(C16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	4.5	4.8
Stearic(C18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	5.9	5.7
Oleic(C18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	32.4	34.0
Linoleic(C18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	25.4	27.0
Others		4.3	5.0

3. L. Veeger, "Ecological Procedure to Solve the Tannery Waste Problems", *JALCA* **88**(9), 326-329 (1993).
4. B. K. Barnwal and M. P. Sharma, "Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oil in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9**(4), 363-378 (2005).
5. T. Krawczyk, "Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain", *INFORM* **7**, 801-829 (1996).
6. F. Ma and M. A. Hana, "Biodiesel Production", *Biosource Technology*, **70**, 1-15, (1999).
7. F. Ma and L. D. Clements, "The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow", *Biosource Technology*, **69**, 289-293 (1999).
8. R. Alcanatara and J. Amores, "Catalytic Production of Biodiesel from Soy-Bean Oil", *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515-527 (2000).
9. D. Zheng and M. A. Hana, "Preparation and Properties of Methyl Esters of Beef Tallow", Journal Series Number 11010 of the University of Nebraska Agricultural Research (2002).
10. AOCS Official Methods Ce 2-66. "Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids" (1997).
11. M. S. Graboski and R. L. McCormic, "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines", *Prog. Energy Combust. sci.*, **24**, 125-164 (1998).
12. C. Peterson and D. L. Auld, "Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines", *AM. Oil, Chem, Soc.*, **60**, 1579-1587 (1983).
13. E. H. Pryde, "Transesterification Kinetics of Soybean Oil", *AM. Oil, Chem, Soc.*, **63**, 1375-1380 (1986).
14. S. Gryglewicz, "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparing Using Heterogeneous Catalyst", *Biores. Technol.*, **70**, 249-253 (1999).
15. K. B. Wilson, "On the Experimental Attainment of Optimum Conditions", *J. R. Statist. Soc., Ser B*, **13**, 1-45 (1951).