

식물성 바이오매스로부터 바이오디젤 생산에 대한 LCA 연구 현황

서봉국* · 송승구¹

한국화학연구원 그린화학연구단, ¹부산대학교 응용화학공학부

State-of-the-art of Life Cycle Assessment for Biodiesel Production from Plant Biomass

Bongkuk Seo* and Seung Koo Song¹

Division of Sustainable Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

¹School of Applied Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract Biodiesel is a type of biofuel obtained from bioresources and able to use in diesel vehicles as an alternative additive to petro diesel. In recent biodiesel research, there are three main issues which include high quality biodiesel, low cost feedstock and a highly efficient biodiesel production process. The sustainable production and use of biodiesel are attracting much attention in the renewable energy field. In this paper, we review some of the literatures related to environmental and economic evaluation for biodiesel production and analysis the issues including life cycle assessment (LCA), global warming potential (GWP), energy consumption, biodiesel production cost, production technologies and feedstock.

Keywords: Biodiesel, Life cycle assessment, Global warming potential, Biomass

서 론

석유나 천연가스와 같은 화석연료가 발견되기 전에는 식물성 바이오매스 (plant biomass)가 주요 에너지원이었다. 19세기 crude oil의 발견은 저렴한 액상연료를 만들어내어 산업화 및 생활수준 향상에 기여하였다. 현재, 석유자원의 감소와 함께 경제성장에 의한 석유수요 증가, 그리고 화석연료에 대한 정치 및 환경측면의 관심 등이 어우러져, 연료 및 화학원료의 지속가능한 (sustainable) 생산을 위한 경제적이고 효율적인 공정 개발이 절실히다. 이러한 측면에서, 최근 식물성 바이오매스는 지속가능한 유기성 탄소원이며, 식물성 바이오매스로부터 생산된 바이오디젤 및 바이오 에탄올과 같은 바이오연료 (biofuel)는 지속가능한 액체연료라고 할 수 있다.

*Corresponding author

Tel: +82-42-860-7247, Fax: +82-42-861-4245
e-mail: bksea@kRICT.re.kr

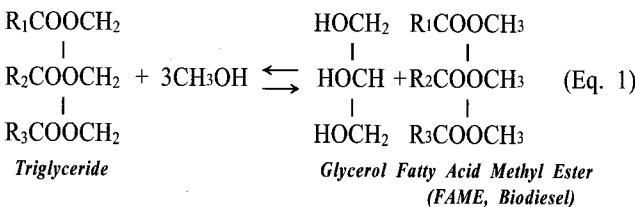
바이오디젤은 부족한 석유를 부분적으로 대체할 수 있기 때문에 지난 10여년간 상당한 관심을 끌어왔다. 팜유, 유채유, 대두유 등 식물성 오일로부터 생산되는 바이오디젤은 무독성, 생분해성, 낮은 황 함유율로 유해물질 배출이 적고, 거의 CO₂-neutral 수송연료이다 [1]. 바이오디젤 생산에 에너지 투입이 필요하지만, 화석연료보다 온실가스 배출이 상당히 적으며, 더 효율적인 방법으로 바이오 연료를 생산할 수 있다면 greenhouse gas neutral 도 가능하다. 이러한 여러 가지 장점 때문에 북미 및 유럽에서는 높은 곡류 가격에도 불구하고 시장 점유율이 증가하고 있다. 2000년 이후 바이오디젤 시장이 10배 이상 성장하였으며, 그 결과 바이오 연료가 2007년 전 세계 수송 연료의 1.7%를 차지하였다 [2]. 또한, 최근의 전 세계적인 친환경 녹색성장 정책과 더불어, 각 국에서는 바이오 연료 도입 목표치를 설정하여 정책적인 지원을 하고 있다. 따라서, 현재의 기술적, 정책적인 측면을 고려하면 바이오디젤을 포함한 바이오 연료의 비중이 25-30%까지 확대될 것으로 전망하고 있다 [3]. 국내에서도 정부의 저탄소 녹색성장 정책에 부응하여 향후 바이

오디젤 보급률을 2012년에 3%, 2020년에는 7%까지 확대하기로 하여, 관련 시장 확대 및 기술개발이 활성화될 것으로 기대된다 [4].

향후, 바이오디젤 관련 기술 개발 방향을 설정하고 제도적 지원을 위해서는 바이오 디젤의 친환경 특성 및 경제성 등에 대한 보다 정량적이고 정성적인 평가가 필요하다. 따라서, 바이오디젤 생산에 대한 환경 및 경제성 평가 (environmental and economic evaluation)를 위한 전과정 평가 (LCA, life cycle assessment) 연구를 통해, 지구 온난화 지수 (GWP, global warming potential), 에너지 소비량, 생산비용, 생산 기술 및 feedstock에 대한 분석 연구가 실시되고 있다. 본 논문에서는 바이오 디젤의 LCA 연구 현황을 정리하고, 최근의 경제성 및 기술적인 관련 이슈들에 대한 분석을 통해 향후 전망을 기술하였다.

바이오디젤 생산 경로

바이오디젤은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 다양한 feedstock과 전환기술 및 공정을 통해서 얻어질 수 있으며, 각각의 합성 경로에 대해 기술개발 연구가 활발하게 이루어지고 있다. Feedstock으로서 팜유 (palm oil), 유채유 (rapeseed/canola oil), 대두유 (soybean oil) 등이 주로 사용되어 왔으나, 최근에 바이오디젤 시장 확대와 더불어 원료가격이 상승함에 따라 feedstock 비용이 바이오디젤 가격의 70-80%를 차지하는 등 원료 수급 문제가 부각되고 있다 [5]. 또한, 식용자원을 연료로 활용하는 것에 대한 윤리적 논란이 일면서, 비식용 작물인 자트로파 (jatropha) 또는 미세조류 (microalgae)로부터 저비용, 고효율로 바이오디젤을 생산하는 기술에 많은 관심을 기울이고 있다 [6,7]. 바이오디젤 생산 공정의 대규모 상용화에 주요 장애가 되고 있는 이러한 고비용의 feedstock 문제를 해결하기 위한 한 가지 방법으로 순수한 oil feedstock을 폐식용유 feedstock으로 대체하는 방안이 적용되고 있다. 폐식용유의 가격은 순수 식물성 오일 가격의 절반 이하로 예상하고 있으며, 더욱이, 폐식용유의 활용은 상당한 양의 폐기물을 줄일 수 있다는 장점이 있는데, 미국에서 생성되는 폐식용유는 연간 최소 20억 파운드에 이를 것으로 예측하고 있다 [8]. 여기에 대해서는 본 논문의 바이오디젤 경제성 부분에서 자세히 논의한다.



Equation 1에 나타낸 것과 같이 바이오디젤 (alkyl ester)은 주로 lipid feedstock의 transesterification에 의해 생성된다.

Transesterification은 fat 또는 oil (triglyceride로 구성)과 alcohol의 가역 반응으로 fatty acid alkyl esters와 glycerol을 생성한다. 화학양론적으로는 3 : 1의 molar alcohol-to-oil ratio가 필요하지만, 보통은 과량의 alcohol을 사용하여 평형을 생성물쪽으로 진행시킨다.

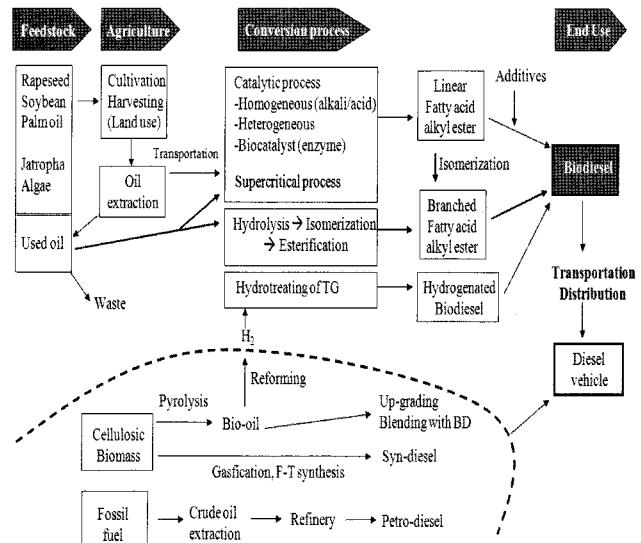


Fig. 1. Pathways for biodiesel production.

Transesterification은 alkali, acid 또는 enzyme 촉매에 의해 진행될 수 있지만, enzyme 촉매는 효율이 낮아 잘 사용되지 않는다 [9]. 이 반응은 alcohol이 초임계 상태에 있는 조건에서 촉매의 사용 없이도 일어날 수 있다 [10]. 또한, 바이오디젤의 저온 물성개선을 위해 이성화 공정이 포함된 초임계 공정 연구도 진행되고 있다. 바이오디젤은 셀룰로오스계 바이오매스의 열분해 및 가스화 과정을 통한 BTL (biomass-to-liquid) 공정에 의해 물성 면에서 2세대, 3세대의 바이오연료로 업그레이드 될 수도 있다 [11].

바이오 연료에 대한 LCA

LCA 개요

최근, 신재생에너지 분야에서 바이오 연료의 지속가능한 생산과 사용에 대한 관심이 높아지면서, 바이오 연료 산업이 성장함에 따라, 환경 및 경제적 상대 가치를 비교하기 위해 바이오 연료 생산에 대한 엄격한 환경 및 경제성 평가가 이루어질 필요가 있다. 이러한 과정을 통해서, 화석연료에 대한 대체 연료로서 바이오연료에 대한 가능성과 잠재성을 파악할 수 있다. 바이오 연료의 환경부하 (environmental impact)는 전과정 분석법 (life cycle analysis methodology)에 의해 평가할 수 있으며, 이러한 결과들은 바이오 연료 및 화석연료의 장, 단점에 대한 정보를 제공한다. 주요 impact

category로는 cumulative energy demand (CED), global warming potential (GWP), acidification potential (AP), eutrophication potential (EP), human toxicity (HT), terrestrial ecotoxicity (TE), aquatic ecotoxicity (AE) land use competition (LU)가 있다. 특히, LCA는 다른 종류의 바이오연료에 대해 원료제배에서부터 전환, 생산공정 그리고 최종적으로 연료의 차량 연소에 이르기까지 full chain을 평가할 수 있다. 예를 들면, LCA는 다양한 바이오연료 생산경로에 대해 다른 net energy 및 green house gas balance를 규명하기 위한 정보를 제공하며, 이로 인해 화석연료와 비교할 수 있게 해 준다.

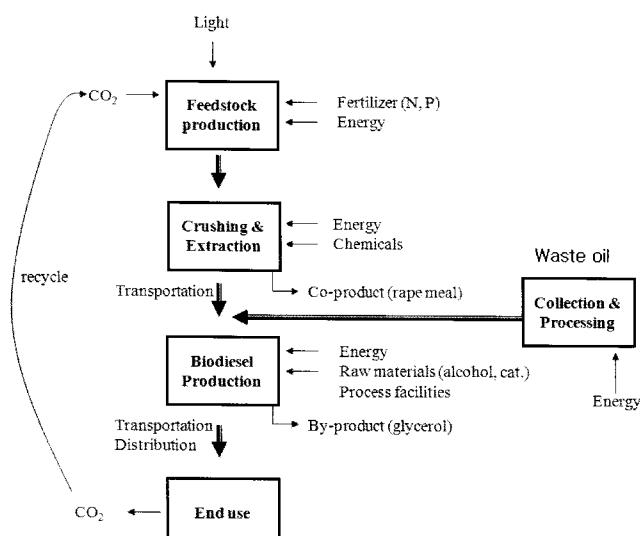


Fig. 2. Flow diagram for biodiesel life cycle.

또한, 이것은 정부가 바이오연료 표준도입 및 가장 효율적인 바이오연료 chain 결정 등 바이오연료의 환경에 대한 정책을 수립하는데도 많은 도움을 준다 [11].

Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 그 system boundary는 경작 재배 (cultivation), 추출 (extraction), 전환공정 (processing) 및 바이오연료의 최종 사용과정을 포함한다. 바이오연료의 환경영향을 평가하는 것은 상당히 복잡한 과정이라고 할 수 있다. 그 과정은 다양한 biofuel chain, 전환기술, 토지사용, 농지 용도변경 및 대체 생산물 관련 이슈에 이르기까지 다양한 factor들을 포함한다. 그것은 바이오연료 생산과정에서 같이 생산되는 글리세롤 같은 화학생산품, 수송용 화석연료, 동물사료, 전기 등을 포함한다. 전 과정 평가 (LCA)를 실시하는데 있어서 온실가스 배출량 등 환경부하, 그리고 물질 및 에너지 흐름은 Sima-pro, Aspen-HYSIS 같은 simulator software를 활용하여 계산한다.

지구 온난화 지수와 에너지 소비량

바이오디젤 및 석유디젤에 대한 wells-to-wheel 전 과정 분석은 많은 연구결과들이 보고되었다 [12-21]. 최근, OECD 보고서 [2]는 60여건의 바이오연료 LCA 연구에 대해 분석 하여, 바이오연료 pathway에 따라 기솔린 및 디젤연료에 대한 상대적인 net life cycle GHG emission 개선 정도를 정리비교 하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 바이오연료에 대한 대부분의 환경부하 및 LCA 연구들은 green house gas (GHG) emission 측면에서 석유연료에 비해 20-80%가 향상되었다. 예를 들면, Sheehan 등 [18]은 soybean-derived biodiesel에 대한 LCA 연구를 실시하였는데, 석유디젤에 비

Table 1. LCA studies for biodiesel production

Feedstock	GWP (kg-Co ₂ /t-BD)	Energy (MJ/t-BD)	Scale (t-BD/yr)	LCA tools	Conversion process	Region Nation	Reference
Rapeseed	2,195	20,605	250,000	Gabi 4	Alkali Cat. (NaOH)	U.K.	[20]
	2,415	20,076	1,850				[20]
	1,300	14,173				Germany	[20]
		4,238		Simapro 7		Belgium	[12]
	4,090-4,370		1,000 ^a	Simapro 6	Alkali Cat.		[14]
	3,990-4,050			Aspen Plus	Bio Cat		[14]
Soy-bean	1.445 ^b	17,158				EU	[21]
	3.056			GHGenius	Alkali Cat.	Canada	[25]
	4,100 ^c	33,800 ^c		Ecoinvent	Alkali Cat.	Swiss ^b	[17]
	2,819 ^b	41,000	10,504 ^a	TEAM	Alkali Cat.	U.S.	[21]
Palm oil	1,129 ^b	16,039				Brazil	[21]
	1,934			GHGenius	Alkali Cat.	Canada	[25]
	1,785 ^b	16,412		Simapro 7		Malaysia	[21]
Yellow grease		4,290			Alkali Cat.	Thai	[16]
		13,472 ^e	100,000		Alkali Cat. ^f		[16]
		15,704 ^e		HYSIS	Supercritical		[16]
Yellow grease	965			GHGenius	Alkali Cat.	Canada	[22]

^a. kg-BD/hr; ^b. Energy content, 37.3MJ/kg-BD; ^c. Fuel economy, 0.27 kg/km (28 t truck); ^d. Production in Argentina and consumption in Switzerland; ^e. For conversion process of crude palm oil; ^f. Pretreatment-alkali-catalyzed conversion process; Reference, 3243 kg-CO₂/t, 46,818 MJ/t-ULSD (ultra-low sulphur diesel)

해 B100의 경우 CO₂ emission이 78.54% 감소하였고, B20의 경우 (석유디젤에 biodiesel 20% 혼합) 버스에서 CO₂ emission 15.66% 감소하였다고 보고하였다. 추가적으로, 최근의 LCA 연구내용 및 결과들을 Table 1에 정리하여 나타냈다. 연구에 따라 결과치가 상당히 넓은 범위에서 나타나는데, 이러한 서로 다른 결과들은 주로 지역적 특성, data의 불확실성, LCA inventory 구성에 대한 가정의 차이에 기인한다. Stephenson 등 [20]은 영국에서 rapeseed oil로부터 대규모 (연간 25만톤) 및 소규모 (연간 2천톤) 바이오디젤 생산 플랜트에 대해 총 에너지 사용량과 global warming potential (GWP)을 조사하였다. 그들의 결과에서, 대규모 플랜트로부터 바이오디젤 생산의 경우 에너지 (0.71 MJ per MJ of energy content) 및 GWP (0.022 kg CO₂-equiv./MJ) 면에서 석유디젤생산에 비해 각각 56%, 26%씩 감소하였다. 다양한 결과들의 차이에도 불구하고, 대부분의 연구에서 life cycle 중의 원료 재배단계 (agricultural phase)와 전환공정단계 (Transformation process phase)에 많은 관심이 집중되었다.

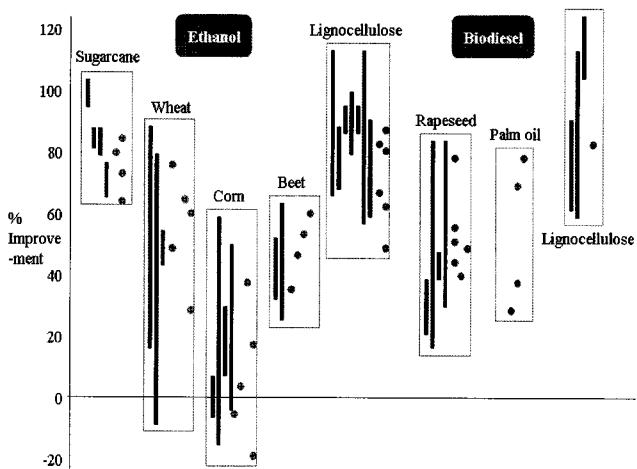


Fig. 3. Net life relative cycle GHG emission improvement of selected biofuel pathways as compared to gasoline and diesel fuels. (OECD, 2008).

Biodiesel-chain 과정에서 원료 재배단계 (agricultural phase)는 모든 impact categories에 크게 영향을 주었다. 그 주요 원인은 화학비료 사용에 의한 nitrous oxide (N₂O) 배출 때문이다. N₂O는 질소비료 생산과 경작지에서 사용에 의해 배출된다. 또한, 화학비료 사용은 ammonia, sulphur oxides, nitrogen oxides 배출 원인이 된다 [2]. Panichelli [17]등의 연구는 energy mix, 수송거리, 경작조건, 토지이용과 같은 지역적인 특성이 LCA를 이용한 biofuel pathway의 환경부하 분석에서 핵심적인 역할을 하는 것으로 나타났다. 원료 재배단계의 CED 및 GWP 값은 feedstock type 및 생산국가에 크게 의존하며, 따라서, 전체적인 LCA 결과는 지역에 따라 크게 변화한다. 그들의 연구에서, 바이오디젤 생산의 impact는 원료 재배단계에 의해 크게 좌우되었고, 특히,

Argentina (AR), Brazil (BR), EU, Switzerland (CH), Malaysia (MY)의 경우가 그러하였다. Feedstock 생산과정은 각각 CED의 61%, 66%, 62%, 57%, 47%에 달했다. GWP의 경우, feedstock 생산과정의 기여도가 더욱 심각하여 각각 80%, 83%, 79%, 83%, 62%에 이르렀다. Argentina, Brazil, Malaysia와 같이 토지용도 변경이 있을 경우, 토지 개발에 의한 impact가 상당한 부분을 차지하였다 [22-23]. 토지용도 변경이 없을 경우, CED는 주로 경작 및 재배과정, 비료생산 및 사용, oilseed 생산에 의해 결정되었으며, US, EU, CH의 경우가 그러하였다. AR의 biodiesel pathway 경우, GWP 및 CED에 대한 가장 큰 impacting factor는 soybean cultivation을 위해 삼림파괴를 통한 토지개발이었다. AR에서는 삼림파괴를 억제하는 것이 soybean으로부터 biodiesel 생산의 환경부하를 개선하기 위한 중요한 요소이다.

토지용도변경에 의한 배출과는 별도로, N₂O emission은 GWP의 또 다른 주요 factor이다. Rapeseed 및 palm oil을 생산하는 EU, CH, MY의 경우, Nitrous oxide emission은 질소계 화학비료 사용에 기인한다. MY, CH, EU, BR, US, AR의 경우, N₂O emission은 각각 원료재배단계 (agricultural phase) GWP의 16%, 53%, 38%, 22%, 75%, 16%에 이른다 [17]. 곡물수율 (crop yield)이 낮을 경우, 비료생산의 impact 및 농기계로부터 emission이 보다 적은 양의 biofuel로 나누어지므로, 원료재배 과정의 impact가 보다 커진다.

또 다른 중요한 impact factor는 transesterification process이다. AR 경우에서, soybean oil의 alkali-catalyzed process는 CED의 24%를 차지하며, 주로 메탄을 사용에 기인한다. Biodiesel 생산을 위해서는 soybean oil 톤당 110.5 kg의 메탄올이 필요하다 [17]. 몇몇 연구들은 conventional catalyst process에 대해 장점을 가지는 새로운 conversion technology를 환경 및 경제적 관점에서 검토하였다. Kiwjaroun 등 [16]은 crude palm oil 및 refined palm oil로부터 biodiesel 생산을 위한 초임계 메탄올 공정 (supercritical methanol process) 및 conventional alkali-catalyzed process에 대해 LCA 연구를 실시하였다. 그들의 연구에서는 초임계 공정이 보다 높은 환경부하를 보였는데, 이것은 초임계 공정이 반응과정에서 많은 양의 메탄올을 필요로 하므로 recycle loop에서 메탄올 순환에 에너지 소비가 크기 때문이다. 일반적으로, 초임계 공정은 보다 간단한 공정으로 높은 수율과 폐기물 생성이 적은 것으로 알려져 있다. 하지만, 그들의 결과는 초임계 공정이 메탄올 회수과정에서 많은 양의 에너지를 소비함으로서 상당히 높은 환경부하를 초래하였다. Harding 등 [14]은 alkali-based 및 biological catalyst를 이용한 바이오디젤 생산에 대한 LCA 연구를 실시하였다. 생물학적 촉매반응에 의한 바이오디젤 합성은 아직 실험실 수준에 머물러 있지만, 기존 무기촉매 반응에 비해 간단한 정제과정 및 이에 따른 낮은 에너지 소비량과 같은 몇 가지 장점이 있다. 전환공정에 대한 LCA 결과, enzymatic production route가 모든 impact category에 대해 향상된 결과를 가져왔다. Global warming potential, acidification, photochemical

oxidation^o] 5% 가량 감소하였다. 이러한 결과는 biological catalysis process에서 가열에 필요한 steam 양이 적기 때문이다. Enzyme catalyzed biodiesel production은 chemical catalyst 및 neutralizing acid의 사용을 피할 수 있으므로 환경부하 측면에서 보다 바람직하다고 할 수 있다. 더욱이, biological catalysis process의 낮은 압력과 온도는 모든 부분의 환경부하를 줄이므로 보다 개선된 LCA 결과를 보여준다. 한편, 바이오 디젤 생산을 위한 transesterification 반응에서 alcohol 사용 또한 LCA 결과에 어느 정도 영향을 미친다. Methanol 생산에 대한 impact가 ethanol보다 크므로, 전환공정에 대한 LCA 결과에 methanol이 주요한 기여 인자가 된다. 전환공정에서 methanol 대신 ethanol을 사용한 LCA 결과는 alkali 및 enzyme catalyzed process 모두 비슷한 개선정도를 나타냈다.

Coproduction credit을 평가하는 방법은 바이오 연료의 LCA에서 매우 중요한 이슈이며, 주의 깊게 접근해야 할 필요가 있다. 바이오 연료의 coproduct를 가장 적절하게 다루는 방법에 대해 많은 연구가 수행되었다. Huo 등 [13]은 몇 가지 coproduct를 갖는 fuel pathway의 LCA에 대해 다섯 가지의 allocation 접근방법을 평가하여 종합적인 해법을 제시하고자 하였다. 그 다섯 가지 allocation 접근방법은, displacement approach, energy value 및 market value에 근거한 allocation approach, displacement 및 allocation method를 결합한 hybrid approach이다. Soybean-based 바이오디젤의 에너지 및 환경부하가 적용된 접근 방법에 따라 변동하였다. Soybean-based 바이오디젤에 대한 다섯 가지 allocation approach 결과는 석유 연료에 비해 fossil energy 사용 (> 52%), petroleum 사용 (> 88%) 및 GHG emission (> 57%)이 상당히 감소하는 것으로 나타났다. 그들의 연구에서, displacement method와 allocation method를 결합한 hybrid approach가 각 coproduct에 대해 가장 적절한 allocation 방법으로 선택되었다.

최근에는, Menichetti와 Otto [24]가 바이오 연료 분야의 LCA 연구에 대해 광범위하게 조사, 평가하였으며, 특히, 다양한 전환기술을 이용하여 곡물 등 몇 가지 바이오매스로부터 바이오 연료를 생산하는데 있어서 에너지소비 및 GHG 배출에 관련되어 있다. 그들의 보고서에서, LCA 연구는 상당히 다양하고 폭넓은 결과를 가지는 특성이 있다. 이것은 제안된 모델의 기술적, 지리적 의존성에 기인한 복합적인 특성을 반영하는 것이다. 대부분의 LCA 연구는 현재의 기술을 기준으로 하는데 반해, 에너지 및 기후변화에 대한 정책은 장기적인 관점의 의사결정이라고 할 수 있다. 따라서, 향후 연구에서는 미래의 기술 개발 및 발전을 도입할 필요가 있다. 이와 동시에, 최소한의 불확실성을 가지고 미래의 발전된 기술을 다루기 위해서는 LCA 모델이 더 개선되고 발전되어야 할 필요가 있다.

LCA 결과는 상당히 변할 수 있는데, 이것은 입력 data의 정확도 차이, 평균 data 값의 사용, LCA inventory를 구축하는데 사용한 가정 때문이다. 향후 LCA 방법론 연구에서는

다른 환경부하에 추가해서, 토지이용에 대한 양적인 impact를 평가하는 tool 개발을 고려해야 할 것이다. 전반적인 LCA 결과에 영향을 주는 또 다른 주요 factor는 energy mix, 토지이용, 경작 특성과 같은 지역적 특수성으로 각 나라에 따라 크게 변한다. 또한, 새로운 transesterification 기술 개발, 첨가제 선택, 바이오디젤 생산의 공정 최적화 등도 시스템의 환경부하에 영향을 미칠 수 있다.

Fig. 4에는 GHGenius (NRC, Canada) [25]를 이용하여 각종 feedstock으로부터 바이오디젤 생산에 대한 LCA를 실시한 결과를 나타낸다. 다른 연구결과와 유사하게, feedstock 경작, 재배 부분에서의 GHG 배출이 가장 많았으며, waste cooking oil을 사용했을 경우에는 기존 석유계 디젤유의 1/3 수준까지 온실가스 배출 부하가 감소하였다.

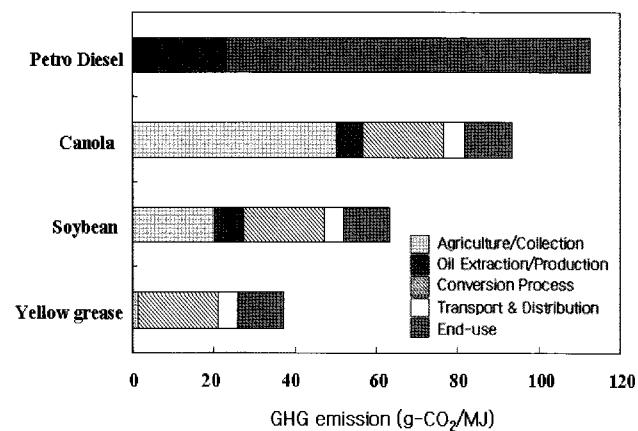


Fig. 4. Green house gas (GHG) emissions for life cycle of biodiesel and petro diesel.

바이오디젤의 경제성

바이오 연료 생산 비용은 oilseed 곡물 재배 과정과 지역적 기후조건 등과 결합하여 복합적인 경제 시스템에 의존한다. 바이오 디젤 생산 비용은 주로 feedstock 가격, 투자비용, 부산물 credit 등 세 가지로 구성된다. 바이오디젤 feedstock (soybean oil, methanol, catalyst)은 바이오디젤 생산비용 중에 가장 큰 항목으로 바이오디젤 가격의 70% 이상을 차지한다. 글리세롤 가격이 높은 경우, 바이오디젤 생산 비용은 feedstock 비용에 근접한다. 바이오디젤 생산 증가는 글리세롤 가격 급락을 초래할 것이다.

Hass 등 [5]은 중형 규모의 바이오디젤 생산시설에 대한 투자 및 운전비용을 예측하기 위한 모델을 개발하였다. 그들의 모델은 soybean oil feedstock 가격이 US\$ 0.52/kg 일 때, 바이오디젤 생산 비용을 US\$ 0.53/l로 추정하였다. Oil feedstock 가격이 바이오디젤 생산 비용에 대한 가장 큰 기여 인자였다. Feedstock 비용은 총 추정 생산비용의 88%에 해당했다. 그들의 비용 분석에서 생산비용과 feedstock 비용은 서로 선형관계를 보여, oil 가격 US\$ 0.022/kg 변화에 대해 생산비용은 US\$ 0.020/l 변화하였다. 바이오디젤

제조 시 같이 생성되는 부산물인 글리세롤을 회수하여 글리세롤 시장 (80% w/w aqueous solution)에 공급할 경우, 바이오디젤 생산 비용은 6% 가량 감소한다. 바이오디젤 생산 비용은 글리세롤 시장가격 변동과 역-선형으로 움직이는 데, 글리세롤 가격 US\$ 0.022/kg 하락에 바이오디젤 가격 US\$ 0.0022/l 상승한다. Bender [26]는 몇 가지 feedstock과 운전규모에 대한 연구를 포함하여 12개의 경제성 연구에 대해 review 했다. 그는 생산 비용이 soybean-based biodiesel US\$ 0.30/l에서 rapeseed-based biodiesel US\$ 0.69/l의 범위에 있다고 보고하였다. Vegetable oil 및 waste grease로부터 바이오디젤 생산 비용은 각각 US\$ 0.54 ± 0.62/l 및 US\$ 0.34 ± 0.42/l 범위에 있는 것으로 예측하였다. 그는 바이오디젤에 대한 보다 정확한 경제성 평가를 위해서는 보다 많은 연구와 기술적 진보가 필요하다고 결론지었다. Feedstock 비용은 바이오디젤 경제성 평가에 가장 큰 영향을 미치는 변수이며, 투자비용, 공정비용 및 글리세롤 credit과 같은 factor도 바이오디젤 생산비용에 영향을 줄 수 있다.

폐식용유로부터 얻어지는 yellow grease 또는 동물성 지방등과 같은 몇 가지 폐유들이 저비용이라는 이점 때문에 바이오디젤의 feedstock으로 활용될 수 있다. 경제성 관점에서 폐식용유와 같은 폐유가 관심을 끌고 있으며, 바이오디젤 원료로서 많은 연구가 이루어지고 있다 [27-32]. 폐유로부터 생산한 바이오디젤을 이용한 엔진 테스트 결과는 약간의 power output 감소에도 불구하고 수송연료로서 충분한 성능을 보여주었다 [33-35]. 그들은 폐식용유로부터 생산한 바이오디젤은 겨울에도 디젤 대체연료로 사용할 수 있다고 보고하였다. 하지만, refined vegetable oil과 비교해서, waste oil 및 animal fat은 자유지방산 (FFA, free fatty acid) 함량 면에서 품질이 낮은 feedstock이다. 예를 들면, 식당 폐식용에서 얻어지는 yellow grease는 FFA level이 15 wt %에 이르며, 그 가격은 \$ 0.09/l b에서 \$ 0.20/l b 범위이다 [36]. 또 다른 저비용의 폐유로는 생활 및 산업 하수처리 시설로부터 얻어지는 brown grease가 있는데, 이것은 FFA level이 15 wt.%이며, 가격이 \$ 0.01-0.07/l b로 yellow grease보다 싸다. Yellow grease 처리 공정은 높은 FFA 함유량 때문에 vegetable oils 보다 처리비용이 높다. 폐유의 낮은 가격 때문에 바이오디젤 생산 비용을 줄이기 위해 폐유 활용이 검토되어 왔다. 폐유의 생산량을 고려해 보면, 폐유로부터 생산할 수 있는 바이오디젤량은 미국의 연간 디젤연료 소비량의 2-3%에 지나지 않는다. 하지만, 폐기물로 처리되어야 할 trap grease를 바이오디젤로 전환하는 것은 가치 없는 폐기물을 활용하는 효과적인 방안이 될 수 있다. 폐유가 디젤연료 수요의 몇 % 밖에 공급하지 못함에도 불구하고, 그것은 화석연료에 대한 의존성을 줄이고 환경문제를 해결하는데 기여할 수 있을 것이다.

Zhang 등 [37]은 폐식용유로부터 acid-catalyzed esterification 및 transesterification을 이용한 바이오디젤 생산에 대한 경제성 평가 및 sensitivity analysis를 실시하였다. 그들은 virgin canola oil 및 폐식용유를 이용한 산 및 염기 촉매 연속공

정에 대해 경제성을 비교하였다. 최종 결과에 대한 각각 factor의 영향을 평가하기 위해 sensitivity analysis를 활용하였으며, plant capacity, raw material cost 및 최종 biodiesel 가격이 주요 factor라고 결론지었다. ATR (After-tax rate of return)에 근거해서, Zhang 등 [37]은 virgin canola feedstock에 대해 alkali treatment가 가장 좋았고, acid-catalyzed process는 느린 반응과정이지만, 폐식용유에 대해 가장 좋았다. 폐식용유의 alkali transesterification process는 경제성이 좋지 못했는데, 그것은 FFA 함유량을 줄이기 위해 esterification 전처리 과정이 필요했기 때문이다. Hass 등 [5]은 바이오디젤 생산비용을 추정하기 위해 ASPEN PLUS에서 process modelling을 실시하였다. 두 연구 모두 정제된 글리세롤이 최종 경제성에 중요한 역할을 하였다. Hass 등 [5]은 바이오디젤 생산비용에 대한 crude glycerin (80 wt. %)의 영향이 선형적으로 변하는 것을 보여주었다. 하지만, Zhang 등 [37]은 두 가지 순도 (85, 95 wt.%)의 글리세롤 가격의 연간 변화가 바이오디젤의 손익분기점 (break-even price) 가격에 미치는 영향은 작다고 하였다.

Kasteren 및 Nisworo [38]는 폐식용유로부터 메탄올 초임계 공정을 이용하여 바이오디젤을 생산하는 공정에 대해 연구하였다. 초임계 transesterification은 전처리 과정 없이 폐오일을 활용할 수 있기 때문에, 전처리에 대한 투자 및 운전비용을 줄일 수 있는 장점이 있다. 바이오디젤 플랜트의 경제성 평가에서 바이오디젤 가격이 플랜트 규모 (125,000-8000 ton/year)에 따라 US\$ 0.17-0.52/l 범위 있는 것으로 나타났다. 플랜트의 경제성 평가에서 주요 sensitivity factor는 raw material price, plant capacity, glycerol price, capital cost 등이었다. 그들은 또한 초임계 공정이 폐식용유의 바이오디젤 전환에 대해 경제적으로 기술적으로 가능성이 있으며, 기존의 alkali 및 acid catalyzed processes에 비해 충분히 경쟁력을 가질 수 있다고 주장하였다.

한편, West 등 [39]은 폐식용유로부터 바이오 디젤을 생산할 경우, 기존 촉매 공정보다 초임계 공정이 경제적이라고 보고하였다. 각 공정에 대한 생산 비용을 Table 2에 나타냈다. 각 공정에서 직접 제조비용은 전체 제조비용의 71%-77% 범위였다. 직접 제조비용에서 가장 큰 비중을 차지하는 것은 oil feedstock이며, 대략 40% 내외였다. Heterogeneous 촉매공정이 가장 낮은 제조비용을 나타내었는데, 이것은 저가의 waste vegetable oil을 사용하고, 또한, 공정에서 다루는 material streams가 작아 공정의 utility costs가 낮기 때문이다. 초임계 공정의 전체 제조비용이 heterogeneous 촉매공정 보다 약간 많은데, 이것은 product stream으로부터 methanol 분리회수에 많은 에너지가 필요하기 때문이다. 전처리 알칼리 촉매 공정에서 효율적인 reaction scheme을 사용했음에도 불구하고, 제조비용이 산촉매 공정 보다 많은 것은 전처리 공정 때문이다. 즉, FFA의 전환에 소모되는 catalyst 및 methanol의 추가, 그리고 처음 liquid washing column에서 세정제로 glycerol 사용에 따른 많은 비용이 공정에 대해 상당한 비용을 증가시킨다. 이와 같이, 세척을

위한 glycerol 사용은 다른 공정들이 가질 수 있는 glycerol production credits를 상쇄시켜 버린다. 더욱이, Saka group [10]은 수분과 FFA를 다양 함유한 폐오일의 초임계 전환 기술이 virgin rapeseed oil과 유사하게 완전한 반응 전환율을 달성할 수 있음을 보여주었다. 이것은 crude vegetable oil 뿐만 아니라 폐오일도 초임계 메탄을 공정에 의한 바이오디젤 생산에 사용될 수 있음을 보여주는 것이다.

Table 2. Manufacturing cost for each process

	Pre-treated Alkali cat.	Acid Cat.	Heterogeneous Acid Cat.	Supercritical Process
Direct manufacturing cost				
Oil feedstock	1.66	1.63	1.66	1.66
Methanol	0.18	0.30	0.16	0.17
atalyst	0.70	0.10	0.05	0
Steam	0.39	0.61	0.33	0.72
Waste disposal	0.23	0.15	0.07	0.02
Total production cost	3.16	2.79	2.27	2.57

Costs are reported as \$millions.
Biodiesel 8000 ton/year.

바이오 연료의 지속 가능성

바이오디젤을 포함한 바이오 연료에 대한 최근의 이슈는 비식량계 feedstock, 효율적인 전환기술, 보다 체계적인 환경부하 평가 등이다. 바이오디젤은 화석연료에 비해 환경부하의 개선을 기대할 수 있지만, 공정상의 에너지 소모가 아직 상당하므로 이를 줄일 수 있는 방안이 모색되어야 한다. LCA 연구 결과들로부터 볼 때, 바이오디젤 생산에 대한 향후 연구는 적은 에너지 투입으로 보다 수율이 높은 곡물 개발과 전환공정 효율개선에 집중되어야 할 것으로 보인다. Panichelli 등 [17]은 가장 최적화된 시스템은 높은 생산성을 가지는 작물을 개량하고, 삼림 파괴, 살충제 사용을 줄이면서, oil의 transesterification 과정에서 메탄을 사용을 피하는 것이라고 하였다. 또한, 새로운 transesterification 기술개발과 공정 최적화는 시스템의 환경부하를 감소시킬 수 있다. Stephenson 등 [20]은 에너지 소비와 온난화 지수를 줄이는 관점에서 공정의 변화를 검토하였다. 그들의 보고에서, rape meal과 glycerol이 열병합 발전소에서 연소되고, 질소계 비료사용을 50% 줄일 수 있다면, 바이오디젤 사용에 의한 에너지 소비 및 온난화 지수를 디젤연료 (ultra low sulphur diesel)에 비해 각각 170%, 120%까지 줄일 수 있다고 주장하였다. 메탄을 사용에 의한 CED를 줄일 수 있는 대체 방안은 바이오에탄올의 사용이다. Transesterification 반응에서 alcohol로서 ethanol을 사용하는 것은, 그것이 기술적 가능성이 증명된다면, energy balance 측면에서 상당한 개선을 기대할 수 있다.

폐식용유는 바이오디젤 생산을 위한 가장 경제적인 선택이라고 할 수 있다. Feedstock 가격이나 비식량계 feedstock

과 같은 바이오디젤 관련 최근 이슈를 고려할 때, 폐식용유의 활용은 바이오디젤 생산의 경제성 개선에 기여할 수 있다. Virgin oil feedstock 가격은 바이오디젤 생산비용의 주요 비용 요인으로, 총 비용의 70% 이상을 차지한다. 따라서, 폐오일이 바이오디젤의 feedstock으로 사용된다면 바이오디젤의 경제성이 크게 개선될 수 있다. 또한, 폐식용유의 활용은 폐기물 처리비용을 줄일 수 있다 [40]. 현재로서는, 폐식용유로부터 초임계 공정을 이용한 바이오디젤 생산이 가장 경제적이라고 할 수 있다. 초임계 메탄을 공정의 환경부하를 개선하기 위해서는, 메탄을 화수과정에서의 중류 탑이 저에너지 소비형의 발전된 분리공정으로 대체되어야 한다. 또한, 실제 상용 규모로 진행하기 위해서는, 운전 압력 및 온도, 그리고 오일에 대한 메탄을 비를 줄일 수 있는 2단 초임계 공정 (two-stage supercritical process)이 개발되어야 한다 [10,16].

LCA tool을 발전시키고 완성하기 위하여 바이오디젤 생산의 지속가능성에 대한 연구도 실시되었다. 지속가능한 바이오디젤 생산 공정을 규명하기 위해, Narayanan 등 [41]은 engineering sustainable development (ESD) approach라는 방법을 도입하였으며, Niederl 과 Narodoslasky [42]는 sustainable process index (SPI)를 이용하여 각각 가장 지속 가능한 공정을 분석 제시하고자 하였다.

바이오연료의 장점은 에너지 작물재배의 경우에 한해서 강조되어야만 한다. 최근 곡류 가격 상승은 상대적으로 적은 양의 바이오연료 생산을 위해 많은 부분의 경작지가 사용되었기 때문이라는 주장이 제기되어 왔다. 최근 연구들은 작물 경작에 의해 배출되는 N_2O (강력한 온실효과 가스)가 CO_2 -neutral로서의 이점을 거의 상쇄시키는 것으로 나타나고 있다. 하지만, 폐식용유의 활용은 이러한 계획된 에너지 작물재배의 영향을 줄일 수 있다. 바이오 연료는 석유에 대한 에너지 의존도를 줄이고, 환경친화적이고 지속 가능한 재생 에너지 자원 개발을 위해, 지난 10여 년간 많은 관심을 가지고 기술개발에 투자해 왔으며, 현재 세계 30여개 국가에서 바이오디젤 및 바이오에탄올 형태로 상업 생산하여 수송연료의 일부로 사용되고 있다. 하지만, 바이오 연료 시장을 보다 확장하고 보다 광범위하게 사용하기 위해서는 바이오디젤의 져온물성 (cloud point) 등을 개선해야 할 여지가 있다. 또한, 수요 증대에 따라 원료에 대한 석량과의 논쟁을 피하기 위한 지속가능한 원료확보 관련 연구도 수행되어야만 한다.

향후 전망

U.S. Department of Agriculture (USDA) 및 Oak Ridge National Laboratory는 미국이 식량수요를 충족하면서도 연간 1.3×10^9 metric tons 의 바이오매스 (dry base)를 농업 (72%) 및 삼림 (28%) 자원으로부터 생산할 수 있을 것으로 예상하고 있다 [43]. 이 바이오매스 양은 3.8×10^9 boe

(barrels of oil energy equivalent)에 해당한다. European Biomass Industry Association (EUBIA)에 의하면, 유럽, 이프리카, 라틴아메리카에서 연간 각각 8.9, 21.4, 19.0 EJ의 바이오매스를 생산할 수 있으며, 이것은 각각 1.4×10^9 , 3.5×10^9 , 3.2×10^9 boe에 해당한다고 한다 [43]. 세계적으로 바이오매스자원의 에너지 potential은 2050년에 연간 150-450EJ 또는 25×10^9 에서 76×10^9 boe에 이를 것으로 예상하고 있다. 바이오 연료는 또한 농업에 대해 긍정적인 효과가 있을 수 있고, 미국에 있는 순수한 농가 소득이 30억 달러에서 60억달러까지 매년 증가할 수 있을 것으로 USDA는 예측했다.

1800년대 중반에, 바이오매스는 미국 에너지 연료 수요의 90% 이상을 공급했다. 1800년대 후반부터 1900년대에 초반에, 화석 연료가 선호하는 에너지 자원이 되었지만, 많은 개발도상국에서 바이오매스는 지금도 중요한 에너지원이다. 그들의 에너지 수요의 상당 부분을 충당하기 위하여 바이오매스를 이용하는 국가는 스웨덴 17.5%, 핀란드 20.4% 그리고 브라질 23.4% 등이다. 세계의 주요한 학계, 산업체, 정부관련 전문가가 저작한 *The Roadmap for Biomass Technologies*는 carbohydrate-based 경제로 점차 복귀할 것이며, 그리하여 2030년까지 국내 수송 연료의 20% 및 화학제품의 25%가 바이오매스로부터 생산될 것으로 예상했다 [44].

수많은 연구에서 논의된 대로, 탄수화물 경제로 전환은 많은 회사에서 이미 진행 중이며, 심지어 Shell, UOP, Petrobras, Conoco 필립스, 듀퐁, Dow, BP와 같은 전통적인 석유 및 화학제품 회사들도 biofuels와 biochemicals 생산을 위한 기술개발 및 기반구축을 실시하고 있다. 각국 정부는 또한 감세 및 기술개발 자금 제공 등을 통해서 이 신생 산업의 중요성을 인식하고 있다. 유럽 공동체 위원회는 2010년까지, EU 수송 연료의 biofuels 비중을 5.75%로 목표를 설정했다. 이 목표치는 EU에 있는 경작지 4-13%가 biofuel 생산을 위해 이용될 것으로 추정되었다. 오스트리아를 포함하여, 이탈리아, 폴란드, 스페인, 독일 및 스웨덴 및 프랑스 등 다수 유럽 연합 국가는, bio-transportation 연료를 위해 전면적인 세금 공제를 해주고, UK는 부분적인 세금 공제를 준다. 미국 정부는 또한 biofuels를 지원하고 에탄올 생산을 위한 장려금을 준다. 지속적인 탄수화물 경제로 전환을 위해, 보다 값싼 바이오매스를 연료와 화학제품으로 전환하기 위한 경제적인 가공 및 전환기술이 개발될 것이다. 연구자들의 기술개발과 정부의 정책적 지원, 사회적 공감대 등이 효과를 발휘하면, 제한된 석유자원의 가격 상승에 대해 biofuels는 결국 가격 경쟁력을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

요 약

기존 화석연료를 대체할 수 있는 수송연료로서 바이오

디젤은 유해물질 배출을 줄일 수 있어 친환경 에너지로 기대를 모으고 있다. 바이오디젤 관련 기술 개발 방향을 설정하고 제도적 지원을 위해서는 바이오 디젤의 친환경 특성 및 경제성 등에 대한 보다 정량적이고 정성적인 평가가 필요하며, 바이오디젤 생산과정에서 지구 온난화 지수, 에너지 소비, 생산비용, 생산기술 및 feedstock에 대한 LCA 분석 연구를 통해 보다 체계적인 환경 및 경제성 평가가 가능하였다. Feedstock에서부터 연료사용에 이르기까지의 바이오 디젤 LCA 평가와 관련한 많은 연구에서 feedstock 생산과정의 온실가스 배출량과 에너지 소비가 전체 환경 및 경제성 평가 수치의 50-80% 범위를 차지하여, 가장 큰 주요 기여 인자가 되었다. 경제성 측면에서는 초임계 메탄을 공정을 이용하여 폐식용유로부터 바이오디젤을 생산하는 과정이 현실적으로, 기술적으로 가장 유리하였다. 향후, 바이오 연료 시장을 보다 확장하고 보다 광범위하게 사용하기 위해서는 바이오디젤의 물성개선을 비롯하여 원료에 대한 식량과의 논쟁을 피하기 위한 지속가능한 원료확보 관련 연구도 수행되어야만 할 것이다.

접수 : 2009년 10월 23일, 게재승인 : 2009년 11월 16일

REFERENCES

1. Drapcho, C. M., N. P. Nhuan, and T. H. Walker (2008) *Biofuels Engineering Process Technology*. p. 199. McGraw Hill, New York.
2. OECD (2008) *Biofuel Support Policies: An Economic Assessment*. p. 19. OECD publishing, Paris.
3. Sheehan, J. (2009) Sustainability issues in biofuels production. In Proc. 6th The World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing 2009. July 19-22. Montreal, Canada.
4. Ministry of Knowledge Economy. <http://www.mke.go.kr/news/bodo/bodoList.jsp>.(2008).
5. Hass, M. J., A. J. McAlloon, W. C. Yee, and T. A. Foglia (2006) A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Tech.* 97: 671-678.
6. Patila, P. D. and S. Deng (2009) Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel* 88: 1302-1306.
7. Mataa, T. M., A. A. Martinsa, and N. S. Caetano (2009) Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 14: 217-232.
8. Canakci, M. and J. Van Gerpen (2003) A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Transactions of the ASAE* 46: 945-954.
9. Ma, F. R. and M. A. Hanna (1999) Biodiesel production: a review. *Bioresource Tech.* 70: 1-5.

10. Kusdiana, D. and S. Saka (2004) Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Tech.* 91: 289-295.
11. Sims, R., M. Taylor, J. Saddler, and W. Mabee (2008) *From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies*. p. 33. International Energy Agency (IEA), Paris, France.
12. Halleux, H., S. Lassaux, R. Renzoni, and A. Germain (2008) Comparative life cycle assessment of two biofuels: Ethanol from sugar beet and rapeseed methyl ester. *Int. J. Life Cycle Assess.* 13: 184-190.
13. Huo, H., M. Wang, C. Bloyd, and V. Putsche (2009) Life-cycle assessment of energy use and greenhouse gas emissions of soybean-derived biodiesel and renewable fuels. *Environ. Sci. Technol.* 43: 750-756.
14. Harding, K. G., J. S. Dennis, H. von Blottnitz, and S. T. L. Harrison (2007) A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel. *J. Cleaner Production* 16: 1368-1378.
15. Kaltschmitt, M., G. A. Reinhardt, and T. Stelzer (1997) Life cycle analysis of biofuels under different environmental aspects. *Biomass & Bioenergy* 12: 121-134.
16. Kiwjaroun, C., C. Tubtimdee, and P. Piumsomboon (2009) LCA Studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *J. Cleaner Production* 17: 143-153.
17. Panichelli, L., A. Dauriat, and E. Gnansounou (2009) Life cycle assessment of soybean-based biodiesel in argentina for export. *Int. J. Life Cycle Assess.* 14: 144-159.
18. Sheehan, J., V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, and H. Shapouri (1998) *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
19. Spirinckx, C. and D. Ceuterick (1996) Biodiesel and fossil diesel fuel: Comparative life cycle assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* 1: 127-132.
20. Stephenson, A. L., J. S. Dennis, and S. A. Scott (2008) Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the uk. *process safety & environm. protection* 86: 427-440.
21. Toyota Motor Corp. (2008) *Well-to-wheel Analysis of Transportation Fuel*. Mizuho Information & Research Institute Inc., Tokyo, Japan.
22. Searchinger, T., R. Heimlich, A. Houghton, F. Dong, A. Ellobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, and T.-H. Yu (2008) Use of U.S. Croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science* 319: 1238-1240.
23. Righelato, S. (2007) Carbon mitigation by biofuels or by saving and restoring forests?. *Science* 317: 902.
24. Menichetti, E., M. Otto, and R. W. Howarth (2009) *Biofuels: Environmental consequences and interactions with changing land use, Chapter 5. Energy Balance & Greenhouse Gas Emissions of Biofuels from a Life Cycle Perspective*. Cornell University, Ithaca, New York.
25. Rollefson, J., G. Fu, and A. Chan (2004) *Assessment of the Environmental Performance and Sustainability of Biodiesel*. NRC-CNRC, Canada.
26. Bender, M. (1999) Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Bioresource Tech.* 70: 81-87.
27. Al-Widyne, M. I. and A. O. Al-Shyoukh (2002) Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Tech.* 85: 253-256.
28. Canakci, M. (2007) The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Tech.* 98, 183-190.
29. Felizardo, P., M. J. N. Correiaa, I. Raposob, J. F. Mendesc, R. Berkemeierd, and J. M. Bordado (2006) Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage.* 26: 487-494.
30. Wang, Y., S. Oua, P. Liua, F. Xuea, and S. Tang (2006) Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J. Molecular Cat. A: Chemical* 252: 107-112.
31. Watanabe, Y., Y. Shimada, A. Sugihara, and Y. Tominaga (2001) Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 703-707.
32. Zheng, S., M. Katesb, M. A. Dubea, and D. D. McLean (2006) Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass & Bioenergy* 30: 267-272.
33. Al-Widyne, M. I., G. Tashtoush, and M. Abu-Qudais (2002) Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. *Fuel Process. Tech.* 76: 91-103.
34. Cetinkaya, M., Y. Ulusoyb, Y. Tekinb, and F. Karaosmanoglu (2005) Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conv. Manage.* 46: 1279-1291.
35. Lapuerta, M., J. Rodríguez-Fernandez, and J. R. Agudelo (2008) Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Tech.* 99: 731-740.
36. Lotero, E., Y. J. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin (2005) Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. & Eng. Chem. Research* 44: 5353-5363.
37. Zhang, Y., M. A. Dube, D. D. McLean, and M. Kates (2003) Biodiesel production from waste cooking

- oil: 2. economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Tech.* 90: 229-240.
38. van Kasteren, J. M. N. and A. P. Nisworo (2007) A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources Conservation & Recycling* 50: 442-458.
39. West, A. H., D. Posarac, and N. Ellis (2008) Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. *Bioresource Tech.* 99: 6587-6601.
40. Arjun, B., K. Chhetri, W. W. Chris, and M. Rafiqul Islam (2008) Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies* 1: 3-18.
41. Narayanan, D., Y. Zhang, and M. S. Mannan (2007) Engineering for sustainable development (ESD) in biodiesel production. *Process Safety & Environm. Protection* 85: 349-359.
42. Niederl, A. and M. Narodoslasky (2006) Ecological evaluation of process based on by-products or waste from agriculture: Life cycle assessment of biodiesel from tallow and used vegetable oil. *ACS Symposium Series* 921: 239-252.
43. Huber, G. W., S. Iborra, and A. Corma (2006) Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts and engineering. *Chem. Rev.* 106: 4044-4098.
44. [\(2008\).](http://www1.eere.energy.gov/biomass/publications)