

저급 폐유지의 바이오디젤 원료 활용을 위한 중화탈산 및 FAME 전환 가능성 평가

이준표¹⁾ · 이진석²⁾ · 박지연³⁾ · 김민철⁴⁾ · 조재완⁵⁾ · 김덕근^{3)*}

Evaluation of Neutralization and FAME Conversion of Low-grade Waste Oil as Biodiesel Feedstock

Joon-pyo Lee¹⁾ · Jin-suk Lee²⁾ · Ji-yeon Park³⁾ · Min-cheol Kim⁴⁾ · Jae-wan Cho⁵⁾ · Deog-keun Kim^{3)*}

Received 22 November 2023 Revised 1 December 2023 Accepted 3 December 2023 Published online 13 December 2023

ABSTRACT The current mandatory domestic biodiesel blending ratio is 3.5%, which is planned to be gradually increased to achieve carbon neutrality by 2050. The aim of this study was to improve domestic self-sufficiency in biodiesel raw oil by conducting a technical review on the possibility of utilizing waste oils, such as soup oil, chicken oil, and leather oil, as biodiesel feedstocks. These waste oils have an acid value that is too high to be converted directly into biodiesel. Therefore, a pretreatment to reduce the acid value is necessary. The neutralization process was examined as a potential technology for reducing the acid value.

The oil recovery rate of the soup oil after neutralization was significantly low at 37.6 wt%. The oil recovery rates of leather oil and chicken oil were 66.49 wt% and 79.08 wt%, respectively. Based on biodiesel conversion experiment using waste oil with a reduced acid value, the conversions were analyzed as 89 wt%, 91.1 wt%, and 90.5 wt% for soup oil, leather oil, and chicken oil, respectively. Thus, it is technically possible to use soup oil, leather oil, and chicken oil as raw materials for producing biodiesel.

Key words Biodiesel(바이오디젤), Soup oil(탕유), Leather oil(피혁유), Chicken oil(계유), Neutralization(중화탈산)

1. 서론

온난화로 인해 지구의 온도는 산업화 이전인 1850년부터

1900년도에 비해 2011년부터 2020년의 평균기온이 1.9°C 상승 하였으며, 우리나라도 1991년부터 2020년까지의 연 평균기온이 1912년부터 1940년에 비해 1.6°C 상승하였고, 매년 0.2°C 상승하고 있다.^[1] 폭염이나 호우 등 이상기후로 인해 기후위기의 체감도는 날로 증가하고 있고, 이에 대응하기 위해 온실가스 감축의무를 부여한 파리협정이 2015년 체결되었다. 우리나라는 2050년까지 탄소중립을 목표로 하여 탄소중립 사회로 이행하고 환경과 경제의 조화로운 발전을 도모하는 국가 비전을 제시하였다.^[2] 이와 함께 2030년 국가 온실가스 감축목표를 2018년 대비 40%를 감축하는 것으로 목표를 상향하였다. 수송분야는 이산화탄소 배출량을 98백만 톤에서 61백만 톤으로 줄이며, 이를 위해 무공해차 보급과 바이오항공유와 같은 신재생에너지 기반 저

1) Principal Engineer, Gwangju Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

2) Chief Researcher, SugarEn Inc.

3) Principal Researcher, Bioenergy and Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research

4) Engineer, Bioenergy and Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research

5) Ph.D. Candidate, Bioenergy and Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research

*Corresponding author: dkkim@kier.re.kr

Tel: +82-42-860-3552

Fax: +82-42-860-3495

탄소 연료의 보급을 늘린다는 계획을 세우고 있다.^[3]

신재생에너지 기반 저탄소 연료에 해당하는 바이오디젤은 2021년 기준 597,068 TOE가 국내에 보급되었고,^[4] 이는 차량용 경유에 3.5%를 의무적으로 혼합해 공급해야하기 때문이며, 이러한 의무 혼합율은 탄소중립과 관련한 정부정책으로 지속적인 확대가 예상된다. 정부의 2050 탄소중립을 달성하기 위해서 마련된 수송부문 도로, 항공, 해운의 바이오에너지 수요전망 시나리오^[5]를 보게 되면 2030년, 2040년, 2050년 각각 1,798천 TOE, 3,641천 TOE, 6,862천 TOE로 나타나 친환경 바이오연료의 보급 확대는 필연이라 할 수 있을 것이다.

국내에서 사용되는 바이오디젤의 원료는 대두유와 팜유 등 수입 원료가 상당부분을 차지하고 있으며, 국내산 원료로는 폐식용유가 거의 유일한 원료원이다.^[6] 바이오디젤 생산업체에서는 원료의 안정적인 확보를 위하여 해외 플랜테이션과 수입 원료 다변화를 꾀하는 한편 국내산 원료 확보를 위한 다양한 노력을 기울이고 있다. 국내산 원료의 확보는 국가별 온실가스 감축목표를 실현하는데 일조할 수 있으며, 그에 따른 고통증가 등 산업유발효과도 기대할 수 있다.

본 연구에서는 바이오디젤 확대보급에 대응하기 위해 바이오디젤 원료유 국내 자원의 확보 및 다양화 일환으로 탕유, 피혁유, 계유에 대해 기술적 바이오디젤 전환 가능성을 검토하였다. 탕유, 피혁유, 계유는 초기 산가가 높아 전처리 없이 바이오디젤로 전환이 어려운 측면이 있어 아직까지 수집 및 이용이 활발하지 못하다. 본 연구의 결과가 긍정적으로 도출되면 국내 바이오디젤 원료유의 다양화와 확대 보급에 필요한 정책 및 산업 기초자료로 제공이 가능할 것으로 여겨진다.

2. 재료 및 방법

2.1 중화탈산

2.1.1 실험재료

중화탈산 실험에 사용된 재료는 모두 3종류이며, 탕유(Soup oil)는 각종 탕류, 육수를 제조하는 과정에서 발생하는 기름으로 산가(Acid Value)는 62.5 mgKOH/g 이었다.

피혁유(Leather oil)는 동물의 박피 과정에서 발생하는 기름으로 산가는 15.32 mgKOH/g 이었으며, 계유(Chicken oil)는 닭 가공공장에서 발생하는 기름으로 산가는 14.53 mgKOH/g로 피혁유와 비슷하였다. 이들 시료는 필터를 이용하여 고형물이 제거된 상태로 제공받아 실험에 사용하였다.

2.1.2 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1과 같이 100 ml 둥근 플라스크에 시료를 투입하고 Stirring bar를 이용하여 100 rpm으로 혼합하면서 heating mantle을 이용하여 온도조건에 맞추었다. 설정온도에 도달하면 NaOH 용액을 넣고 일정시간동안 반응을 시키고, 반응이 완료되면 약 1.3 ml를 취하여 원심분리(14,000 rpm, 5min, Micro Refrigerated Centrifuge, Smart R17) 후 상등액을 취해 산가를 측정하였다.

산가 계산 및 측정방법은 다음과 같다.

$$\text{Acid Value (mgKOH/g)} = (56.11 \times V \times c) / m$$

V : 사용한 KOH 용액 부피

c : KOH 용액 몰 농도

m : 시료량(g)

- 시료(0.5~1 g)를 50 ml 비이커에 넣는다.
- 페놀프탈레인 용액(1 wt%) 2~3 방울 넣는다.
- 벤젠과 에탄올을 1:1로 혼합한 용액을 약 20 ml 넣어 시료를 용해시킨다.
- 0.1N KOH 용액으로 붉은 색이 될 때까지 적정하고 투입량을 기록한다.

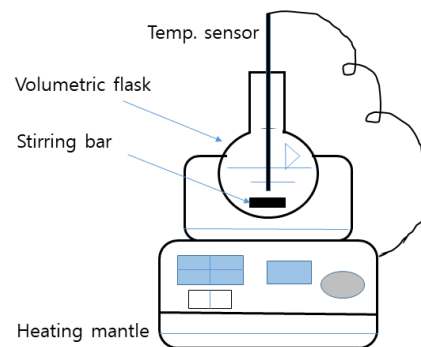


Fig. 1. Neutralization experiment device

중화탈산으로 시료의 산가를 0 mgKOH/g으로 만들기 위한 이론적 NaOH 필요량 산정방법은 다음과 같다.

$$\frac{\{\text{시료량(g)} \times \text{산가(mgKOH/g)} \times 40(\text{NaOH 분자량})\}}{\{1000(\text{계수}) \times 56.11(\text{KOH분자량}) \times \text{NaOH 용액 농도}\}}$$

바이오디젤로 전환하기 위해서는 시료의 산가가 5 mgKOH/g 이하로 낮아야 가능하기 때문에^[7-9] 본 실험에서는 보다 안정적인 바이오디젤 전환을 위하여 산가저감 목표를 3 mgKOH/g으로 설정하여 진행하였다. 또한 중화탈산 실험은 실험결과와 신뢰도를 높이기 위해 2회 실험 후 평균값을 적용하였다.

2.2 바이오디젤 전환

2.2.1 실험재료

바이오디젤 전환에 사용한 시료는 탕유, 피혁유, 계유를 중화탈산 방법으로 산가저감 전처리 반응 완료 후 원심분리(4,000 rpm, 15min)하여 얻은 상등액을 시료를 사용하였다.

2.2.2 실험장치 및 방법

바이오디젤 전환 실험장치는 Fig. 1과 비슷하며, 플라스크 위에 메탄올의 증발을 막는 환류기가 추가된 형태이다. 250 ml 2구 둥근 플라스크에 시료와 메탄올을 몰비 12:1로 투입하고 온도를 65°C로 설정한다. 몰비는 대두유 평균분자량 872를 기준으로 산정하였다. 혼합속도는 300 rpm으로 했으며, KOH 촉매는 시료 질량의 1%를 넣었다. 총 반응시간은 50분으로 하였으며, 반응 10분마다 약 1 ml의 시료를 취하여 원심분리(14,000 rpm, 5min) 후 FAME 함량을 측정하였다. FAME 함량분석은 GC를 이용하여 EN14214 표준규격의 FAME 함량 분석 표준방법으로 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 중화탈산

일반적으로 중화탈산은 산가가 20 mgKOH/g 내외에서 적정하며, 반응온도는 80°C, 반응시간은 20분, NaOH 용

액 농도는 20%, 이론적 NaOH 용액 투입량은 130%로 조사되어,^[10,11] 이를 참조하여 조건을 설정한 다음 실험을 진행하였다.

3.1.1 탕유

탕유는 상온에서 고체 상태이며, 35°C 이상에서 유동성을 갖는 액상으로 변하는 것을 확인하였다. 탕유 실험시료의 산가가 62.5 mgKOH/g으로 중화탈산 적정 조건보다 많이 높아 1차 중화탈산으로 산가목표치인 3 mgKOH/g 이하 달성이 어려울 것으로 판단되어 1차 실행 후 다시 한 번 더 실행하는 방안으로 실험을 진행하였다.

1차 중화탈산 적정 조건을 얻기 위한 실험변수로 NaOH 투입량, NaOH 용액 농도, 반응시간, 반응온도로 설정하고 순차적으로 실험을 진행하였다. 이론치 대비 NaOH 투입량 변화에 따른 특성은 Table 1에 나타내었다. 실험결과 NaOH 사용량 60%와 70%에서 산가가 낮게 나타났으나, 유분 회수량이 현저히 낮게 나타나 이 조건은 배제하였으며, 50%에 비해 40%가 산가 저감효과가 큰 결과를 보여 NaOH 투입량은 40%를 적정 조건으로 하였다.

NaOH 용액 농도에 대한 실험결과 Table 2와 같이 10% 농도에서 산가 33.8 mgKOH/g으로 가장좋은 결과를 보여 이 조건을 적정 조건으로 선정하였다.

반응시간에 대한 실험결과는 Table 3과 같이 반응시간 6분에서 산가 32.9 mgKOH/g를 나타낸 이후 반응시간 9분

Table 1. Input amount of 20% NaOH solution during first neutralization of soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
60-20-20-40	38.7	38.1
60-20-20-50	44.7	28.5
60-20-20-60	31.7	49.3
60-20-20-70	13.1	79.0

Table 2. Effect of NaOH solution concentration during primary neutralization of soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
60-20-10-40	33.8	51.8
60-20-20-40	38.7	38.1
60-20-30-60	43.9	37.4

Table 3. Effect of reaction time during primary neutralization of soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
60-3-10-40	38.7	44.6
60-6-10-40	32.9	52.9
60-9-10-40	31.2	55.3
60-12-10-40	28.9	58.6
60-15-10-40	27.8	60.2
60-18-10-40	26.8	61.6

에서 산가 저감 폭이 미미하여 반응시간 6분을 적정조건으로 선정하였다.

반응온도에 대한 실험결과는 Table 4와 같이 50°C 반응 온도에서 산가 28.6 mgKOH/g으로 가장 좋은 결과를 보여 이 조건을 적정 조건으로 선정하였다.

1차 중화탈산이 완료된 시료로 2차 중화탈산을 실시하였다. 실험조건은 1차 중화탈산 적정조건인 반응온도 50°C, 반응시간 6분, NaOH 용액 농도 10%를 고정하고, 이론치 대비 NaOH 용액 투입량을 변수로 하여 진행하였다. 실험에 사용된 1차 중화탈산 시료의 초기 산가는 27.8 mgKOH/g이었으며, 실험결과 Table 5에 나타난 바와 같이 이론치 대비 NaOH 용액 투입량 80% 조건에서 산가 2.75 mgKOH/g을 보여 이후 공정인 바이오디젤 전환에서 안정적인 운영이 가능할 것으로 판단되어 이 조건을 적정 조건으로 선정하였다.

Table 4. Effect of reaction temperature during primary neutralization of soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
40-6-10-40	40.3	41.3
50-6-10-40	28.6	58.4
60-6-10-40	32.9	52.9

Table 5. Input amount of NaOH solution during second neutralization of soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
50-6-10-70	4.61	83.4
50-6-10-80	2.75	90.1
50-6-10-100	0.99	96.4

Table 6. Input amount of NaOH solution during neutralization of mixed soup oil

Temp.-Time-NaOH sol. con. (%)—Input of NaOH (%)	Acid value (mgKOH/g)	Acid value reduction rate (%)
50-6-10-80	4.98	86.2
50-6-10-90	2.61	92.8
50-6-10-100	1.36	96.2

공정 단순화를 위해 탕유 원시료 50%와 탕유 2차 중화탈산 시료 50%를 혼합하여 중화탈산 실험을 실시하였다. 실험조건은 반응온도 50°C, 반응시간 6분, NaOH 용액 농도 10%로 고정하고 이론치 대비 NaOH 투입량을 변화하면서 산가 변화를 관찰하였다. 실험 결과 Table 6과 같이 이론치 대비 NaOH 투입량 90% 조건에서 산가 2.61 mgKOH/g을 나타내어 중화탈산 완료 시료를 원시료와 혼합하면 한번의 중화탈산으로 산가저감이 기술적으로 가능한 결과를 보였다.

한편 탕유의 중화탈산 후 회수된 유분 수율에 대한 실험 결과 1차 중화탈산의 경우 57.65%를 보였으며, 1차 중화탈산 시료로 2차 중화탈산에서는 65.26%를 보여 1차 및 2차 중화탈산 합산 시 탕유의 전체 유분 회수율은 37.62%를 보였다. 탕유 원시료와 탕유 2차 중화탈산 완료 시료를 1:1로 혼합한 시료의 중화탈산 시 유분 회수율은 22.75%로 중화탈산을 1차 및 2차로 나누어 시행한 경우보다 낮은 결과를 보였다.

Park *et al.* (2010)^[12] 등은 초기 산가가 109.8 mgKOH/g인 Dark oil로부터 바이오디젤 생산이 가능하다고 하였다. 탕유의 산가가 이보다 낮기 때문에 바이오디젤 원료유로 활용이 가능하다고 여겨지며, 이를 위해 전처리 방법 개선, 유분 회수율 증대방안 등의 추가적인 연구가 필요해 보인다.

3.1.2 피혁유

피혁유는 상온에서 유동성이 있는 것으로 확인되었으며, 중화탈산 실험변수는 앞선 실험의 탕유와 같이 이론치 대비 NaOH 투입량, NaOH 용액 농도, 반응시간, 반응온도로 설정하여 순차적으로 실험을 진행하였다.

NaOH 투입량 실험은 온도조건을 60°C, 반응시간 20분, NaOH 용액 농도 20%로 고정하고, 이론치 대비 NaOH 투입량을 110%에서 140%까지 변화하여 실험을 실시하였다.

실험결과를 Fig. 2와 같이 110%와 120% 조건에서는 산가 저감 목표치에 미달하였으며, 130% 조건에서 산가 2.73 mgKOH/g으로 산가저감 목표치를 충족하였다. 130% 조건에서 산가 저감율은 82.2%를 보였으며, 이 때 유분회수율은 70.4%를 보였다.

NaOH 용액 농도 변화 실험은 온도조건을 60°C, 반응시간 20분, 이론치 대비 NaOH 투입량을 130%로 고정하고 NaOH 용액 농도를 10%, 20%, 30%로 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과를 Fig. 3과 같이 10% 조건에서 산가가 가장 낮은 결과를 얻었으며, 이 때 산가는 2.38 mgKOH/g, 산가 저감율은 84.5%, 유분회수율은 66.3%를 보였다.

반응온도의 영향에 대한 실험은 반응시간 20분, NaOH 용액 농도 10%, 이론치 대비 NaOH 투입량을 130%로 고정하고 반응온도를 40°C, 50°C, 60°C로 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과를 Fig. 4와 같이 모든 온도 조건에서 산가저감 목표치를 만족하였으나, 50°C에서 가장 낮은 산가 1.76 mgKOH/g를 보여 적정 조건으로 선정하였다. 이 때 산가 저감율은 88.5%를 보였으며, 유분회수율은 64.9%를 보였다.

반응시간의 영향에 대한 실험은 반응온도를 50°C, NaOH 용액 농도 10%, 이론치 대비 NaOH 투입량을 130%로 고정하고 반응시간을 2분에서 20분까지 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과를 Fig. 5와 같이 반응시간 6분에서 가장 낮은 산가 1.61 mgKOH/g를 보여 적정 조건으로 선정하였으며, 산가 저감율은 89.5%를 보였다.

피혁유의 중화탈산 적정조건으로 확인된 반응온도 50°C, 반응시간 6분, NaOH 용액 농도 10%, 그리고 이론치 대비 NaOH 용액 130% 조건에서 유분회수율 측정을 위한 실험을 실시하여 산가 1.86 mgKOH/g, 유분 회수율 66.5%의 결과를 얻었다.

Lee *et al.* (2013)^[13] 등은 산가 9 mgKOH/g인 어유를 대상으로 Sulfuric acid를 사용한 에스테르화 반응으로 산가를 2 mgKOH/g로 감소시켜 78%의 산가 저감율을 보였으나, 본 실험에서는 피혁유의 산가저감율이 88%를 보여 중화탈산이 더 유리할 수 있으나 Soapstock이라는 부산물이 발생한다는 점을 고려하면 경제성 등에 대한 상세한 분석이 더 필요해 보인다.

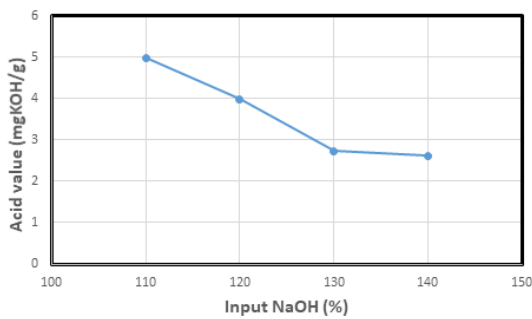


Fig. 2. Input amount of NaOH solution during neutralization of leather oil

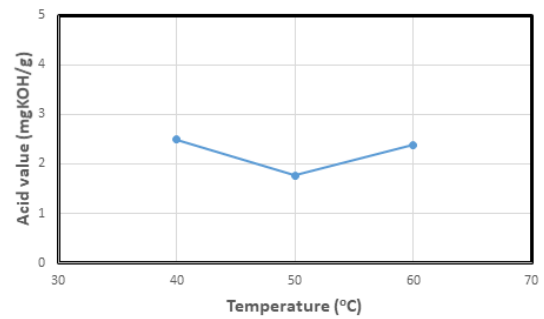


Fig. 4. Effect of reaction temperature during primary neutralization of leather oil

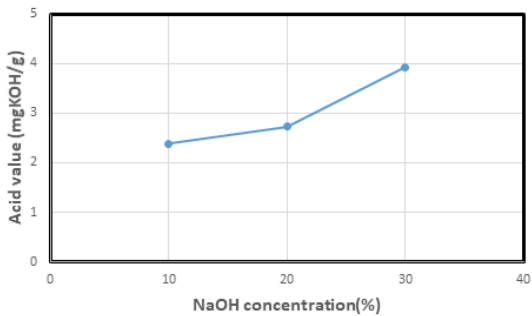


Fig. 3. Effect of NaOH solution concentration during primary neutralization of Leather oil

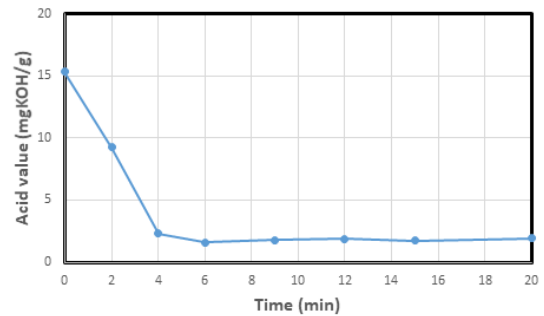


Fig. 5. Effect of reaction time during primary neutralization of leather oil

3.1.3 계유

계유는 피혁유와 마찬가지로 상온에서 유동성이 있는 것으로 확인되었으며, 중화탈산 실험변수는 앞선 실험의 탕유, 피혁유와 같이 이론치 대비 NaOH 투입량, NaOH 용액 농도, 반응시간, 반응온도로 설정하여 순차적으로 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 계유의 초기 산가는 14.53 mgKOH/g으로 Abraham *et al.* (2014)^[14]가 분석한 12.9~18.2 mgKOH/g의 범위에 포함되는 것으로 나타났다. 그러나 Lee and Lee(2009)^[15] 등은 계유의 산가가 4.5 mgKOH/g으로 전처리 없이 바로 바이오디젤로 전환 가능한 수준으로 보고하기도 하였다.

NaOH 투입량 실험은 온도조건을 60°C, 반응시간 20분, NaOH 용액 농도 20%로 고정하고, 이론치 대비 NaOH 투입량을 100%에서 140%까지 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과는 Fig. 6과 같이 100% 조건에서는 산가저감 목표치에 미달하였으나, 110% 조건에서는 산가 2.40 mgKOH/g으로 산가저감 목표치를 충족하였다. 이 때 산가 저감율은 83.5%를 보였으며, 유분회수율은 82.8%를 보였다. 120% 조건 이상에서는 110% 조건보다 우수한 결과를 보였으나 효율성 측면을 고려하여 110% 조건이 적정 조건으로 선정하였다. 계유의 초기 산가가 14.53 mgKOH/g로 피혁유 산가 15.32 mgKOH/g와 비슷하였으나, NaOH 투입량은 계유가 20% 가량 낮은 결과를 보였다.

NaOH 용액 농도 변화 실험은 온도조건을 60°C, 반응시간 20분, 이론치 대비 NaOH 투입량을 110%로 고정하고, NaOH 용액 농도를 10%, 20%, 30%로 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과는 Fig. 7과 같이 10% 조건에서 산가가 가장 낮은 결과를 얻었으나, 반응 후 원심분리 시 유분과

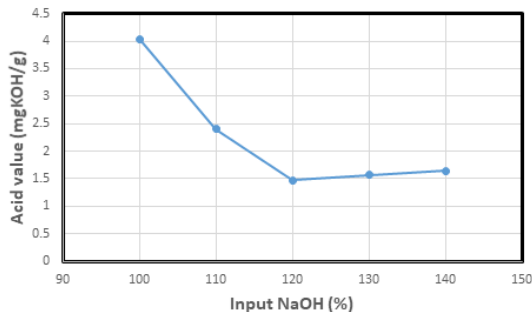


Fig. 6. Input amount of NaOH solution during neutralization of chicken oil

Soapstock의 분리가 원활하게 이루어지지 않았다. 20% 조건에서는 산가는 2.40 mgKOH/g, 산가 저감율은 83.5%, 유분회수율은 82.8%를 보여 20% 조건을 적정조건으로 선정하였다.

반응온도의 영향에 대한 실험은 반응시간 20분, NaOH 용액 농도 20%, 이론치 대비 NaOH 투입량을 110%로 고정하고, 반응온도를 40°C, 50°C, 60°C로 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과는 Fig. 8과 같이 모든 온도 조건에서 산가저감 목표치를 만족하였으나, 50°C에서 가장 낮은 산가 2.23 mgKOH/g를 보여 적정 조건으로 선정하였다. 이 때 산가 저감율은 84.7%를 보였으며, 유분회수율은 77.9%를 보였다.

반응시간의 영향에 대한 실험은 반응온도를 50°C, NaOH 용액 농도 20%, 이론치 대비 NaOH 투입량을 110%로 고정하고, 반응시간을 2분에서 20분까지 변화하여 실험을 실시하였다. 실험결과는 Fig. 9와 같이 반응시간 9분에서 산가 2.85 mgKOH/g를 보여 산가저감 목표치를 만족하는 결과가 나타나 적정 조건으로 선정하였으며, 산가 저감율은 80.4%를 보였다.

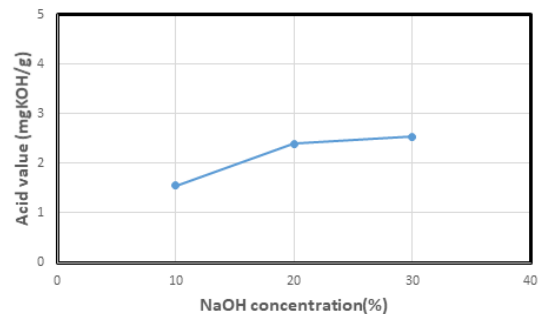


Fig. 7. Effect of NaOH solution concentration during primary neutralization of chicken oil

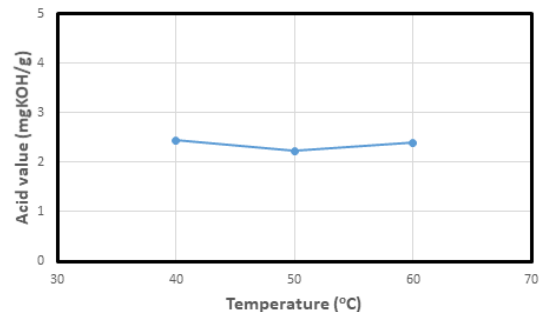


Fig. 8. Effect of reaction temperature during primary neutralization of chicken oil

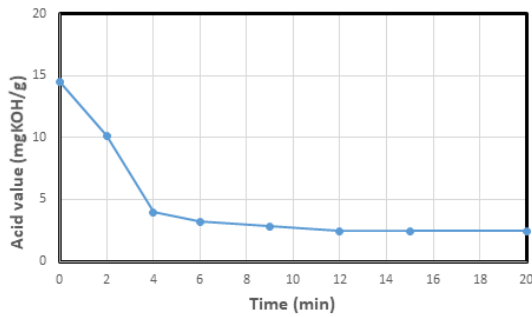


Fig. 9. Effect of reaction time during primary neutralization of chicken oil

계유의 중화탈산 적정조건은 반응온도 50°C, 반응시간 9분, NaOH 용액 농도 20%, 이론치 대비 NaOH 투입량을 110%로 나타나 이 조건으로 유분 회수율 실험을 실시한 결과 79.08%으로 앞선 실험의 피혁유보다 조금 높은 결과를 얻었다.

3.2 바이오디젤 전환

탕유의 바이오디젤 전환 실험에 사용된 시료는 1차 및 2차 중화탈산이 완료된 시료이며, 바이오디젤 합성을 위한 전이에스테르화 실험결과는 Fig. 10에 나타내었다. FAME 함량은 반응시간 10분에서 1.89%로 매우 낮으나 이후 급격히 상승하여 20분과 30분에 95.6%를 나타내었으며, 40분 이후부터는 감소하는 결과를 보여 20분에서 30분까지가 적정 반응시간으로 여겨졌다. 층분리 및 수세는 반응시간 50분을 완료한 시료로 수행한 결과이며, 이 때 FAME 함량의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

피혁유 및 계유의 중화탈산 후 바이오디젤 합성을 위한 전이에스테르화 실험결과는 Fig. 11에 나타내었다. 계유

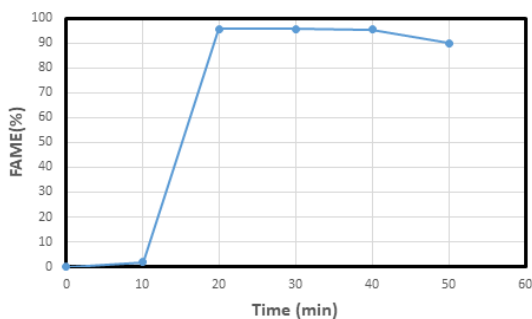


Fig. 10. Biodiesel experiment result of soup oil

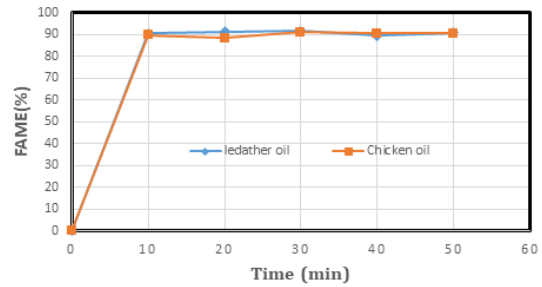


Fig. 11. Biodiesel experiment result of leather oil & chicken oil

와 피혁유는 매우 유사한 결과를 보였으며, FAME 함량은 반응시간 10분만에 90% 정도를 나타냈으며, FAME 함량 최고치는 피혁유가 반응시간 30분에서 91.6%, 계유도 반응시간 30분에 91.1%를 보였다. 반응시간 50분에서 층분리와 수세를 거친 다음의 FAME 함량은 피혁유와 계유가 각각 91.1%, 90.5%로 층분리와 수세를 하기 전과 비교해 별다른 차이를 보이지 않았다. 피혁유와 계유의 전이에스테르화 반응시간은 모두 30분 이내가 적정한 것으로 나타났다.

바이오디젤의 품질기준^[16]에서 FAME의 함량은 96% 이상으로 되어 있으며, 본 실험에 사용된 원료인 탕유, 피혁유 및 계유의 경우 이 기준치를 만족하지 못하였다. Kwack and Kim(2017)^[17] 및 Lee and Lee(2010)^[18] 등은 폐계유를 이용한 바이오디젤 전환 실험에서 FAME 함량을 각각 97.2%, 97.8%로 보고한 바 있어, KOH 촉매량 조절^[19] 등 공정 최적화 및 정제 등 후속 공정을 거칠 경우 기술적인 측면에서 충분히 수송용 연료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

바이오디젤의 확대 보급 및 국산 원료의 다양화를 위해 수행한 탕유, 피혁유, 계유의 기술적 바이오디젤 전환 가능성 검토를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탕유는 초기 산가가 매우 높아 1차 중화탈산 처리로는 바이오디젤을 생성하기 위한 산가 조건 5 mgKOH/g 이하 달성이 어렵다. 따라서 2차 중화탈산 혹은 중화탈산 완료 시료를 반송하여 원료와 혼합하는 등의 산가

- 저감 과정을 거칠 경우 바이오디젤 생산이 가능한 것으로 판단되나, 중화탈산 전처리 원료유를 반송하여 탕유와 혼합한 다음 중화탈산 시 유분회수율이 22.75%로 매우 낮아 회수율 증대를 위한 추가 연구가 필요하다.
- 2) 산가 15.32 mgKOH/g인 피혁유의 중화탈산 실험결과 유분회수율이 66.49%를 나타내었으며, 산가는 1.86 mgKOH/g으로 우수한 산가 저감 결과를 보였고, 이의 전이에스테르화 반응결과 FAME 함량이 91.1%를 보여 바이오디젤 원료로 사용이 가능한 것으로 판단된다.
- 3) 산가 14.53 mgKOH/g인 피혁유의 중화탈산 실험결과 유분회수율이 79.08%를 나타내었으며, 산가는 2.60 mgKOH/g 수준으로 저감 되었으며, 이의 전이에스테르화 반응결과 FAME 함량이 90.5%를 보여 바이오디젤 원료로 사용이 가능한 것으로 판단된다.
- 4) 중화탈산에 의해 염기축매 전이에스테르화 반응을 통한 바이오디젤 생산 원료로 활용 가능한 수준으로 산가 저감이 가능하였으나, 바이오디젤 생산 수율을 높이기 위해서는 중화탈산 부산물인 Soapstock에서 유분 회수 및 바이오디젤 전환이 필요하며 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(2021010000001B)에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] Korea Meteorological Administration, 2023, “Meteorological year book (2022)”, https://www.kma.go.kr/download_01/yearbook_2022.pdf.
- [2] Joint Ministries, 2021, “2050 Carbon neutral scenario”, https://tips.energy.or.kr/uplolad/carbon/%EC%B2%A8%EB%B6%801_2050%20%ED%83%84%EC%86%8C%EC%A4%91%EB%A6%BD%20%EC%8B%9C%EB%82%98%EB%A6%AC%EC%98%A4%EC%95%88-%EC%B5%9C%EC%A2%85.pdf.
- [3] Joint Ministries, 2023, “Summery of the national strategy for carbon neutrality and green growth and the 1’st national basic plan”, chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/<https://www.ctis.re.kr/ko/downloadBbsFile.do?atchmnlNo=9512>.
- [4] Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea Energy Agency, 2022, “New & renewable energy supply statistics 2021(2022 Edition)”, <https://www.knrec.or.kr/biz/pds/statistic/view.do?no=170>.
- [5] Korea Biofuels Forum, 2021, “Research on the using bioenergy for 2050 carbon neutrality”, Accessed 8 August 2023, www.k-biofuels.or.kr/front/kor/notice/notice.
- [6] Korea Biodiesel Association, 2013, “Biodiesel statistics”, Accessed 13 July 2023, http://www.kbea.or.kr/site/data/data?bo_id=databrd&ar_id=1&sc_field=&sc_keyword=&sc_category=&page=1&request_url=../../site/data/data.
- [7] Sim, Y.J., and Kim, E.Y., 2010, “Production of biodiesel from high acid value oils using amberlyst-15”, *KSBB Journal*, **25**(5), 483-489.
- [8] Lim, Y.K., Shin, S.C., Yim, E.S., and Song, H.O., 2008, “The effective production method of biodiesel”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 137-144.
- [9] Choi, M.S., Lee, W.S., and Lee, J.D., 2012, “Coverion characteristics of waste oil based biodiesel with acid value”, *JOURNAL OF KSWM*, **29**(1), 1-5.
- [10] Kim, S.H., Shin, J.Y., Kim, H.J., Kim, J.H., and Yang, J.Y., 2016, “Purification and characterization of fish oil obtained from hydrolysates of mackerel (*Scomber japonicus*) by-products”, *J. Life Sci.*, **26**(9), 1049-1055.
- [11] Park, J., Kwak, W.J., Shin, K.B., Kim, P.H., and Jang, M.S., 2020, “Characterization and refining of *Berryteuthis magister viscera* oil”, *Korean J. Food Preserv.*, **27**(7), 906-914.
- [12] Park, J.Y., Kim, D.K., Na, J.B., Woo, S.S., and Lee, J.S., 2010, “Esterification for biodiesel production from dark oil”, *Pro. Korean Renewable Energy Society Fall Conference*, **105**.
- [13] Lee, Y.J., Kim, D.K., Lee, J.S., Park, S.C., and Lee, J.W., 2013, “Esterification and trans-esterification reaction

- of fish oil for bio-diesel production”, *Clean Technol.*, **19**(3), 313-319.
- [14] Abraham, J., Ramesh Saravanakumar, V., Kulkarani, V.V., Sivakumar, K., Singh, A.P., and Visha, P., 2014, “Yield and quality characteristics of rendered chicken oil for biodiesel production”, *JAOCS*, **91**(1), 133-141.
- [15] Lee, S.B., and Lee, J.D., 2009, “Development of purification method for recycle of waste chicken oil”, *JOURNAL OF KSWM*, **26**(8), 689-693.
- [16] Ministry of Interior and Safety Public data portal, 2023, “Biodiesel quality criteria & description”, Accessed 8 August 2023, <http://www.data.go.kr/data/15048499/file> Data.do.
- [17] Kwack, J.W., and Kim, T.H., 2017, “The effect of soybean oil and waste chicken oil mixing ratio on biodiesel characteristics”, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **18**(2), 261-267.
- [18] Lee, S.B., and Lee, J.D., 2010, “Optimization of biodiesel synthetic process using waste chicken oil”, *JOURNAL OF KSWM*, **27**(5), 444-449.
- [19] Kim, D.K., Choi, J.D., Park, J.Y., Lee, J.S., Park, S.B., and Park, S.C., 2009, “Optimization of pre-treatment of tropical crop oil by sulfuric acid and bio-diesel production”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 762-767.