

플레싱 스크랩으로부터 회수된 동물성 유지의 전처리 방법이 유리지방산 제거 및 지방산 조성에 미치는 영향

신수범[†] · 민병욱 · 양승훈 · 박민석 · 김해성* · 백두현**

한국신발 · 피혁연구소 피혁연구센터, *명지대학교 화학공학과, **충남대학교 섬유공학과
(2008년 1월 9일 접수 ; 2008년 3월 11일 채택)

A Study of the Influence of Pretreatment of Animal Fat Recovered from Fleshing Scrap on the Eliminating FFA and Fatty Acid Composition

Soo-Beom Shin[†] · Byung-Wook Min · Seung-Hun Yang
Min-Seok Park · Hae-Sung Kim* · Doo-Hyun Baik**

[†]*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 January 9, 2008 ; Accepted March 11, 2008)

Abstract : Pretreatment of eliminating FFA is needed to make biodiesel from animal fat recovered from leather wastes because its acid value is high. This study was carried out to investigate the influence of 4 different pretreatment methods, which are heterogeneous catalyst method, ion exchange resin method, low pressure · high temperature method, and alkali method on the eliminating FFA and fatty acid composition. The results showed that the rate of eliminating FFA increased in the order of alkali method > catalyst method > low pressure · high temperature method > ion exchange method. In the case of pretreatment of alkali method using NaOH, the rate of eliminating FFA appeared more than 86% regardless of acid value. Therefore, it was considered that alkali method using NaOH was the most effective in the view of economical and productive aspects, taking it into account that the acid value of animal fat recovered from fleshing scrap generated during leather making processes was 7 to 8.

Keyword : flesh Scrap, pretreatment, FFA, biodiesel

[†]주저자 (e-mail : sbsin@kiflt.re.kr)

1. 서 론

피혁 공정 부산물인 플레싱 스크랩에서 회수된 유지는 주성분이 트리글리세라이드뿐만 아니라 바이오디젤의 합성 공정이나 생산물의 품질에 나쁜 영향을 미치는 색소, 인지질, 단백질, 유리지방산, 불검화물, 카보닐 화합물과 같은 상당량의 불순물이 함유되어 있다[1,2]. 따라서 일정한 품질의 원료 유지를 공급하기 위해서는 정제를 위한 전처리 과정이 반드시 필요하다. 이 과정은 바이오디젤의 생산공정 중 전이에스테르 교환반응의 전환수율과 품질에 많은 영향을 미치게 되는 매우 중요한 공정이다[3-8].

전처리 공정의 주된 목적은 회수 유지 중에 함유되어 있는 유리지방산을 제거하는 공정으로 알칼리 정제(alkali-refining), 물리적 정제(physical-refining) 등의 방법이 사용되고 있다. 알칼리 정제는 회수 유지 중에 함유되어 있는 유리지방산을 알칼리(수산화나트륨, 탄산나트륨)로 중화시켜 비누 형태로 제거하는 방법으로서 첨가하는 수산화나트륨의 양은 유지에 함유되어 있는 유리지방산의 함량에 따라 결정된다. 또한 반응 후에 생성되는 비누와 유지는 원심분리기를 이용하여 제거된다. 알칼리 정제의 경우 유리지방산의 함량이 20% 이상이면 에멀전이 형성되어 정제가 어려워진다. 이러한 경우 고온, 고진공하에서 수증기 증류 방법을 이용하여 유리지방산을 제거하게 되는데, 이를 물리적 정제라고 한다[9-11].

최근에는 불균일 고체촉매(이온교환수지 등)를 사용하여 회수유지 중의 유리 지방산을 제거하는 공정들이 많이 연구되고 있다[8-12]. 이 방법은 회수유지 중에 유리지방산이 과다하게 존재할 경우 유리지방산이 염기촉매와 결합하여 지방산 염을 생성하며, 생성된 염에 의해 바이오디젤과 글리세린의 상분리를 어렵게 하여 바이오디젤의 후처리 공정에 문제점을 야기시키는 것을 방지하기 위해 연구되는 방법이다[13]. 참고로 피혁 공정 부산물로부터 발생하는 플레싱 스크랩을 효소를 이용하여 회수된 유지의 경우, 산가는 7~8, 유리지방산의 함량은 3.5~4.5를 나타낸다[14].

본 연구에서는 피혁 가공 공정 부산물인 플레싱 스크랩으로부터 효소를 이용하여 회수된 유지의 지방산을 제거하기 위한 전처리 방법으로서, 알칼리 처리법, 이온교환수지 이용법, 불균일 고체 촉매법, 물리적 방법 등 4가지를 이

용하여 유리 지방산 제거 및 지방산 조성에 미치는 영향을 알아보려고 하였다[12-15].

2. 실험

2.1. 원료 및 시약

2.1.1. 원료

피혁 공정 부산물인 플레싱 스크랩으로부터 효소를 이용하여 회수된 유지(Lard oil)를 이용하였으며, 사용 유지의 기본적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of Recovered Fat.

Composition	Triglyceride	Free fatty acid	Moisture
Content(%)	96.35	3.5	0.15

2.1.2. 시약

전처리 공정에 사용한 불균일 촉매 중 이온교환수지는 Rohm & Haas사 제품인 음이온성인 IRA900과 양이온성인 200C를 이용하였다. 불균일 고체 촉매로는 시약급인 Ferric sulfate(Junsei Co.)를 이용하였다. NaOH는 시약급(Junsei Co.)을 이용하였다. 실험에 사용한 이온교환수지의 물리, 화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Characteristics of Ion Exchange Resin

Division	Amberlite IRA 900	Amberlite 200C
Ionic forms	Anion	Cation
Bead size	Styrene-divinylbenzene	Styrene-divinylbenzene
Effective size	16-50 mesh	25-45 mesh
Operating pH	0 to 14	0 to 14
Water retention	77°C max. Temperature	135°C max. Temperature
Total capacity	1.0meq/mL	1.7meq/mL

2.2. 실험 방법

불균일계 고체 촉매를 이용한 전처리 방법은

회수된 유지를 65℃에서 교반한 후 불균일 촉매를 유지 대비 약 10~30%, 메탄올을 유지 대비 5%를 투입한 후 1시간 동안 반응 시켰다. 그 후 75℃에서 10분간 감압(압력 :10mmHg)시킨 후 75℃ 물로 30분간 수세를 하였다. 마지막으로 원심 분리기를 이용하여 1시간 회전 시켜 유지로부터 글리세린과 촉매를 분리하였다.

이온교환 수지를 이용한 전처리 방법은 회수된 유지를 65℃에서 교반한 후 음이온 교환수지와 양이온 교환 수지를 이용하여 실험을 실시하였다. 교환 수지를 유지대비 1~7%를 투입하고 메탄올 5%를 투입하여 1시간동안 충분히 반응시켰다. 그 후 75℃에서 10분 동안 감압(압력 :10mmHg)시킨 후 75℃ 물로 30분간 수세를 실시하였다. 마지막으로 원심 분리기를 이용하여 1시간동안 회전 시켜 유지로부터 글리세린 및 이온교환수지를 분리하였다.

감압·고온 시스템에 의한 전처리 방법은 회수 유지를 탈취 실험 기구 내에 투입하고 고온(230~250℃)에서 가열시키고 수증기를 발생시켜 유지 내에 존재하는 유리지방산을 진공(압력:10mmHg)으로 2시간 동안 제거하였다.

알카리 처리에 의한 전처리 방법은 산가가 각기 다른 회수 유지(acid value : 1, 3, 5)를 이용하여 유지별로 각각 산가 1인 경우 6.45g, 산가 3인 경우 10.76g, 산가 5인 경우 15.06g씩 20보메도의 수산화나트륨을 투입하고, 30℃에서 1시간 동안 반응 시킨 후 75℃ 물로 30분간 수세를 한 다음 산가를 측정하였다. 산가별 수산화나트륨 사용량을 계산한 계산식을 아래에 나타내었다.

$$B = \frac{\frac{A}{2} + 1}{1.162} \times 5$$

A : 원료 유지의 산가

B : 시료 500g에 대한 20보메도 수산화나트륨 필요량

2.3. 시험 방법

2.3.1. 산가 및 유리지방산 제거율 측정

플래싱 스크램으로부터 회수된 유지 시료 5.0g을 정확하게 달아서 중성용매 100mL를 가하여 완전히 용해시키고 페놀프탈레인 용액 및

방울을 가하여 잘 섞은 후 0.1N KOH-에탄올 용액으로 적정하였다. 지시약의 분홍색이 20~30초간 지속하는 때를 종말점으로 정하여 시료의 산가 및 유리지방산 제거율을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{산가} = (5.6108 * f * v) / S$$

f : 0.1N KOH-에탄올 용액의 역가

v : 분시험에서의 0.1N KOH-에탄올 용액의 적정 소비량(mL)

s : 시료 채취량(g)

유리지방산 제거율(%)=

$$\frac{(\text{초기유지의산가} - \text{반응후유지의산가})}{\text{초기유지의산가}} \times 100$$

2.3.2. 지방산 조성 측정

전처리된 유지의 지방산 구성 성분을 조사하기 위하여 포화 지방산인 라우린산, 아카키드산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테라아르산과 불포화 지방산인 올레산, 리놀산, 리놀렌산을 GC를 이용하여 분석하였다. Agilent H. packard 6890 GC plus instrument를 이용하여 Sigma Chemical Co.(USA)사 제품의 표준물질 미리스틴, 팔미트, 팔미토렌, 스테라아르, 올레, 리놀렌 산으로 준비하였다. 시료 약 200mg를 정확하게 칭량하여 n-헵탄 0.1mL, 2N 메탄올 KOH가 들어 있는 원심분리기용 바이엘 병에 넣었다. 바이엘 병을 닫고 30초 동안 원심분리기로 분리한 후 상층액을 버리고 n-heptane 2mL를 희석하였다. 표준 용액과 시료를 Hewlett Packard 6890Series (GC)에 1μL를 주입 하였다. Supelco 2380의 모세관 컬럼(길이 60m, 필름 두께 0.2μm) 0.25mm ID를 준비하였다. GC는 4℃/min로 100℃~220℃로 진행하였고, 220℃에서 15min동안 유지하였다. 분할식 분사장치는 100:1의 분할 비율로 하였다. 감지기는 불꽃이온검출기(FID)를 사용하였다. Carrier gas는 질소(1mL/min)를 사용하였다. 각각의 표준물질들은 농도별로 표준곡선을 작성하였다. 바이오디젤의 GC 분석은 2.5mL의 n-헵탄에 바이오디젤 0.5cc를 용해시켜 GC에 이 용액을 1μL 주입하였고 조작 조건은 상기와 같이 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불균일계 촉매를 통한 전처리

불균일계 고체 촉매인 황산 제2철(Ferric sulfate)은 유리지방산을 메틸에스테르화 할 수 있다고 알려져 있다. 또한 알콜과 단쇄기 유기산의 에스테르화에도 사용되고, 고체 루이스 산으로서도 좋은 활성을 나타낸다고 보고되고 있다. 또한 황산 제2철은 유지 대해 낮은 용해성을 가지고 있어 반응 후 반응액으로부터 쉽게 분리해 낼 수 있고, 숙성 공정에 의해 재생이 가능하다. 황산 제2철을 이용한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Rate of Eliminating FFA According to the Amount of Heterogeneous Catalyst

Amount(%)	Rate of eliminating FFA(%)
1	61.3
3	74.4
5	75.8
7	77.6
9	77.6
12	77.6

실험 결과 촉매로 이용한 황산 제2철의 첨가량이 증가할수록 유리지방산 제거율도 비례적으로 증대되었다. 하지만 유리지방산 제거율의 상승폭은 3% 이상에서는 크게 증가되지 않았으며, 첨가량이 7%에서 극대점을 나타내었으며, 그때의 유리 지방산 제거율은 77.6%였다.

3.2. 이온교환 수지를 이용한 전처리

이온 교환 수지는 수산기(OH⁻), 바이카보네이트기(HCO³⁻) 또는 카보네이트기(CO₃²⁻)를 포함하는 염기성 이온교환수지이거나 또는 수소(H⁺), 칼륨(K⁺), 칼슘(Ca²⁺), 마그네슘(Mg²⁺), 망간(Mn²⁺), 또는 아연(Zn²⁺) 이온을 포함하는 산성 이온교환수지인 것이 사용된다. 본 연구에서는 기공 크기가 50nm 이상의 매크로포러스한 성질을 지닌 이온교환수지를 이용하였는데 그 이유는 기공이 커야 이온교환수지 내에서 반응물의 확산이 유리하기 때문이다. 반응 메카니즘

은 기공 내에 존재하는 높은 농도의 산 기능기 및 염기 기능기와 OH⁻, H⁺ 등 여러 가지 카운터 이온이 반응을 촉진하는 역할을 한다. 이온교환수지의 종류 및 함량별로 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다.

실험 결과 이온교환수지 중 음이온 교환 수지에 비해 양이온 교환 수지를 이용하는 경우에 유리지방산의 제거율이 높음을 알 수 있었다. 함량별 실험에서는 양이온 교환 수지를 이용한 경우, 사용 수지량이 증가할수록 유리지방산 제거율이 증대하는 경향을 나타내었으며, 7%에서 극대점을 나타내었다. 그때의 유리지방산 제거율은 37%였다. 반면, 음이온 교환 수지의 경우 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 일반적으로 온도가 높을수록, 첨가한 촉매량이 증가할수록, 반응시간이 길수록 유지내의 유리지방산의 제거율이 우수한 것으로 알려져 있다.

Table 4. Acid Value and Rate of Eliminating FFA According to the Amount of Ion Exchange Resin

Type and amount(%)	Rate of eliminating FFA(%)	
Anion exchange resin (IRA 900)	1	25.4
	3	26.0
	5	26.0
	7	26.0
	9	26.0
	12	26.0
Cation exchange resin (200C)	1	30.6
	3	33.7
	5	35.9
	7	37.0
	9	37.0
	12	37.0

3.3. 감압 · 고온에 의한 전처리

물리적인 방법에 의한 유리 지방산 제거율에 대한 실험으로써 감압 · 고온 시스템으로 전처리하는 실험을 실시하였다. 산가 7의 유지를 동일하게 이용하였으며, 감압 조건도 10mmHg로 동일하게 설정하였다. 반응온도별 실험 결과를

Table 5에 나타내었다.

Table 5의 결과에서 알 수 있듯이 탈산된 시료내의 잔류하는 유리지방산은 감압·고온 시스템으로 전처리 전에 비해 50% 이상 제거됨을 확인하였다. 반응 온도별 변환 실험에서는 온도가 증대될수록 유리지방산의 제거율이 일정부분 증가되었지만, 250℃가 가장 최적임을 확인하였다. 그때의 유리지방산 제거율은 68.6%였다.

Table 5. Rate of Eliminating FFA by Low Pressure · high Temperature Method

RX. temp.	Acid value		Rate of eliminating FFA(%)
	Before treatment	After treatment	
230℃	7.0	3.5	50.0
240℃	7.0	2.8	60.0
250℃	7.0	2.2	68.6
260℃	7.0	2.3	67.2

3.4. 알카리 처리에 의한 전처리

알카리 처리에 의한 전처리를 통해 유리 지방산 제거율을 실험하였다. 사용량은 KSM 2731 규정에 따라 사용하였으며, 사용 유지는 산가별로 다양하게 이용하였다. 실험 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Rate of Eliminating FFA by Alkali Method

	Acid value		Rate of eliminating FFA(%)
	Before treatment	After treatment	
1		0.14	86.0
3		0.15	95.0
5		0.15	97.0
7		0.15	97.8
9		0.17	98.1

실험 결과 알카리인 NaOH를 산가별로 처리한 전처리 실험에서는 산가에 관계없이 대부분 86% 이상의 높은 유리 지방산 제거율을 나타내었다. 이러한 알카리 처리를 위한 전처리 방

법은 높은 유리 지방산 제거율, 우수한 경제성 등으로 매우 유리한 방법이라 판단되지만 과량 사용시 비누화 현상이 발생할 수 있기 때문에 매우 유의하여 이용하여야 할 것으로 사료되었다.

3.5. 전처리된 유지의 특성

다양한 전처리 방법을 통해 최적 지방산 제거율을 나타내는 처방으로 얻어진 유지의 특성을 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Characteristics of Fat According to Pretreatment Method

Division	Specific gravity	Saponification	Acid value	Moisture (%)
Catalyst	0.89	197	1.6	1.14
Ion exchange	0.90	198	4.4	0.67
low pressure-high temperature	0.87	196	2.2	0.01
Alkali	0.86	191	0.15	1.40

다양한 전처리 방법으로 얻어진 유지의 물성 실험 결과, 산가에는 알카리 처리법이 0.15로 가장 효율적이었으며, 다음으로 불균일 촉매법, 고온·감압법, 이온교환 수지법 순이었다. 비중이나 검화가 등에서는 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 수분 함유량에서는 물리적인 전처리 방법인 고온·감압법이 가장 효율적임을 알 수 있었다.

3.6. 지방산 조성

다양한 전처리 실험을 통해 얻어진 최적 유지의 지방산 조성을 Table 8에 나타내었으며, Fig. 1에 GC chromatogram을 나타내었다. 유리 지방산의 조성 측면에서는 알카리로 전처리된 유지가 불포화 지방산의 함량이 증가됨으로써 바이오디젤 원료로 이용하기에 가장 유리할 것으로 판단되었다. 결론적으로 피혁 공정중 발생하는 부산물로부터 회수된 유지의 산가가 7~8인 점을 감안하면 경제적인 면에서나, 생산적인 측면에서 알카리에 의한 전처리 방법이 가장 효율적일 것으로 판단되었다.

Table 8. Rate of Eliminating FFA and Fatty Acid Composition According to Pretreatment Method

Division	Composition	Catalyst	Ion exchange resin	Low pressure high temperature	Alkali	
Rate of eliminating FFA(%)	-	77.6	37.0	68.6	97.8	
Fatty acid	Before treatment	C16:0	21.78			
		C16:1	3.66			
		C18:0	7.93			
		C18:1	46.60			
		C18:2	10.28			
		C18:3	0.64			
		C20:0	0.67			
	After treatment	C16:0	22.17	22.78	22.32	21.99
		C16:1	3.43	3.45	3.43	3.43
		C18:0	9.39	9.57	8.20	8.99
		C18:1	49.80	48.97	47.21	49.52
		C18:2	12.57	12.71	12.32	13.39
		C18:3	0.76	0.78	0.71	0.86
		C20:0	0.88	0.86	0.83	0.92

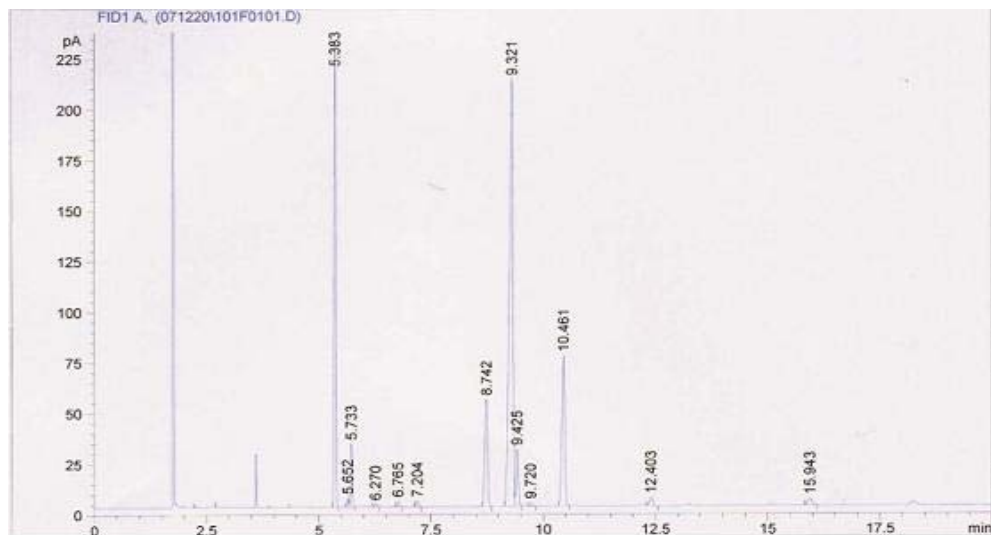


Fig 1. GC chromatogram of fat after pretreatment of alkali method.

4. 결 론

다양한 전처리 방법, 즉, 불균일 촉매법, 이온 교환 수지법, 고온·감압법, 알카리 처리법을 통해 유리지방산 제거와 지방산에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전처리 방법에 따른 실험에서 유리 지방산 제거율은 알카리 처리법 > 불균일 촉매법 > 고온·감압법 > 이온 교환 수지법 순이었다.
2. 알카리인 NaOH를 산가별로 처리한 전처리 실험에서는 산가에 관계없이 대부분 86% 이상의 높은 유리 지방산 제거율을 나타내었다.
3. 수분 함유량에서는 물리적인 전처리 방법인 고온·감압법이 가장 효율적임을 알 수 있었다. 비중이나 검화가 등에서는 큰 차이점을 발견할 수 없었다.
4. 유리 지방산의 조성 측면에서는 알카리로 전처리된 유지가 불포화 지방산의 함량이 증가됨으로써 바이오디젤 원료로 이용하기에 가장 유리할 것으로 판단되었다.
5. 결론적으로 피혁 공정중 발생하는 부산물로부터 회수된 유지의 산가가 7~8인 점을 감안하면 경제적인 면에서나, 생산적인 측면에서 알카리에 의한 전처리 방법이 가장 효율적일 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. C. Peterson and D. L. Auld, Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines, *Am. Oil, Chem, Soc.*, **60**, 1579 (1983).
2. K. Kolomaznik, S. Sukop, and M. Mladek, Products of Enzymatic Decomposition of Chrome Tanned Leather Waste, *JSLTC*, **83(4)**, 187 (1999).
3. F. Ma and M. Hana, Biodiesel Production, *Biosource Technology*, **70**, 1 (1999).
4. K. B. Wilson, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *J. R. Statist. Soc., Ser B*, **13**, 1 (1951).
5. B. K. Barnwal and M. P. Sharma, Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oil in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9(4)**, 363 (2005).
6. T. Krawczyk, Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain, *INFORM* **7**, 801 (1996).
7. M. M. Taylor, Processing of Leather Waste, *JALCA* **93(3)**, 6182 (1998).
8. AOCS Official Methods Ce 2-66, Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids, (1997).
9. R. Alcanatara and J. Amores, Catalytic Production of Biodiesel from Soy Bean Oil, *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515 (2000).
10. 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).
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 (1998).
12. C. Peterson and D. L. Auld, Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines, *Am. Oil, Chem, Soc.*, **60**, 1579 (1983).
13. E. H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *Am. Oil, Chem, Soc.*, **63**, 1375 (1986).
14. S. Gryglewic, Rapeseed Oil Methyl Esters Preparing Using Heterogeneous Catalyst, *Biores. Technol.*, **70**, 249 (1999).
15. L. Veeger, Ecological Procedure to Solve the Tannery Waste Problems, *JALCA* **88(9)**, 326 (1993).
16. F. Ma and L. D. Clements, The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Biosource Technology*, **69**, 289 (1999).