

1C5) 바이오디젤유의 대체연료로의 사용가능성 기초 평가(2) - 대전시 하천변 유채의 바이오디젤 활용특성 연구

The Basic Discussion on the Possibility of using Biodiesel Fuel as Alternative Fuel(2)

김선태 · 이규성 · 서지미¹⁾

대전대학교 환경공학과, ¹⁾한국에너지기술연구원

1. 서 론

최근 들어 원유가격의 상승과 화석연료의 고갈로 인하여 에너지 절약에 대한 관심과 더불어 기후변화 협약과 같은 환경에 대한 엄격한 규제가 이루어지고 있는 실정이다. 이에 바이오디젤은 동·식물성 유지와 같은 생물학적인 원료로부터 생산되어 독성이 낮고 생분해성이 높으며, 디젤엔진에서 연소시킨 경우에 매연의 배출량, SOx와 CO₂ 저감에 효과적인 환경친화적 대체연료로서 평가받고 있다. 식물성 유지의 에스테르화반응을 통하여 바이오디젤로 생산하기 위해서는 유지의 특성, 즉 높은 점도, 산도, 유리지방산 농도, 지방산 종류와 조성 등의 특성 파악과 이에 따른 문제점들을 해결하여야 한다. 또한, 바이오디젤 생산에서 원료확보 및 높은 생산단가는 가장 큰 문제점으로 지적받고 있는 실정이나, 유채는 식물유 함유율이 상대적으로 높아 원료비 절감을 가져와 바이오디젤의 경제성을 높이는 적절한 작물로 평가받고 있다. 이에 본 연구에서는 대전의 하천변에서 재배한 유채유의 화학적 특성, 즉, 산도(Acid value), 비누화가(Saponification number), 요오드가(Iodine number)를 파악하였으며, 유채유의 지방산(Fatty acid) 종류와 조성을 파악하여 식용유 및 바이오디젤로의 활용특성에 대하여 평가하였다.

Table 1. Operating conditions of GC system for analysis of fatty acid methyl esters

| Items | Operating conditions |
|-------------------------|--|
| Model | Fison 8340 |
| Column | HP-Innowax capillary (30m×0.25mm×0.25 μ m, cross-linked polyethylene glycol) |
| Detector | FID(Flame Ionization Detector) |
| Oven temp. | 140 $^{\circ}$ C(2min) to 260 $^{\circ}$ C(10min) at 4 $^{\circ}$ C/min |
| Injector/Detector temp. | 240 $^{\circ}$ C/280 $^{\circ}$ C |
| Carrier gas | Nitrogen, 0.5ml/min (split ratio=50:1) |

2. 연구 방법

시험에 사용된 유채유는 2004년에 대전시 하천변에 파종하여 수확한 유채를 압착착유방식으로 착유하여 사용하였으며, 유지의 화학적 특성에 대한 산가, 비누화가, 요오드가의 측정은 KS규격에 준하여 다음과 같이 실시하였다. 산가 측정은 sample 20g을 ether-ethanol 혼액 100ml에 용해한 후, 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.1N 알콜성 수산화칼륨용액으로 적정하였으며, 비누화가의 측정은 sample 적정량(1.5-2g)을 0.5N 수산화칼륨-에탄올 용액 25ml에 용해한 후, 환류냉각장치에서 30분동안 가열하여 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.5N 염산용액으로 적정하였다. 요오드가 측정의 경우는 sample 적정량(0.1-1.0g)을 사염화탄소 10ml에 용해하고 Wijs액 25ml을 가한 후, 암소에 30-60분 방치하고 KI용액(10%) 20ml와 증류수 100ml 가하여 0.1N 티오황산나트륨으로 적정하였다.

유지의 지방산 분석은 sample 0.5g에 반응시약(methanol : heptane : benzene : 2,2-dimethoxypropane : sulfuric acid) 2ml을 주입하여 dry oven(80 $^{\circ}$ C)에서 20분간 반응하여 상층액을 분취하여 표 1과 같은 분석조건에서 GC(Fison 8340)로 분석하였다(Rafael and Mancha's method). 표준물질들은 Sigma

Chemical Co. 사의 제품 palmitic, stearic, arachidic, oleic, linoleic, linolenic, eicosenoic, erucic acid methyl ester이고, 용매는 n-hexane을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

대전시의 유채로부터 착유한 유지의 산가, 요오드가, 비누화가를 측정하였으며, 이들을 구성하고 있는 지방산의 조성을 측정하여 표 2에 나타냈으며, 그림 1에는 지방산 조성 분석에 대한 크로마토그램을 나타낸 것이다. 산가측정 결과는 0.9로 나타났으며, 산가로부터 산출한 유리지방산(free fatty acid)의 함량은 0.4%로 나타났다. 이는 유리지방산의 함량이 0.5% 이상인 경우, 염기촉매를 비활성화 시키고 다량의 염(soap)을 형성하여 바이오디젤 수율과 성능을 저하시키는 것으로 알려져 있어, 에스테르화반응에 있어 촉매의 종류와 전처리 여부를 판단할 수 있는 결과로 판단된다. 요오드가는 유지의 건조성을 나타내며, 불포화 지방산 함유량이 높을 수록 큰 값으로 나타나는 것으로 요오드가가 높으면 엔진내 탄소의 축적 문제가 발생하여 유럽의 경우 바이오디젤의 요오드가가(115 이하)를 규제하는 것으로 알려져 있다. 대전시 유채유의 요오도가는 107로 나타나 반건성유에 해당하는 것으로 나타났다. 대전시 유채유의 비누화가 측정결과는 179로 나타났으며, 이는 유지를 구성하고 있는 지방산의 분자량에 반비례하는 것으로 지방산 조성을 분석한 데이터를 통하여 알 수 있듯이 erucic acid의 높은 성분율로 인한 결과라 평가하였다.

Table 2. Physical properties and fatty acid compositions for rapeseed oil of Daejeon

| Physical properties | | rapeseed oil of Daejeon | |
|------------------------------|-------------|-------------------------|------|
| Acid values | | 0.9 | |
| Iodine number | | 107 | |
| Saponification number | | 179 | |
| Fatty acid compositions(wt%) | Saturated | Palmitic(C16:0) | 2.3 |
| | | Stearic(C18:0) | 1.1 |
| | | Arachidic(C20:0) | 7.2 |
| | | Oleic(C18:1) | 14.8 |
| | | Linoleic(C18:2) | 12.5 |
| | Unsaturated | Linolenic(C18:3) | 9.2 |
| | | Eicosenoic(C20:1) | 0.7 |
| | | Erucic(C22:1) | 45.1 |
| | | Others | 7.1 |

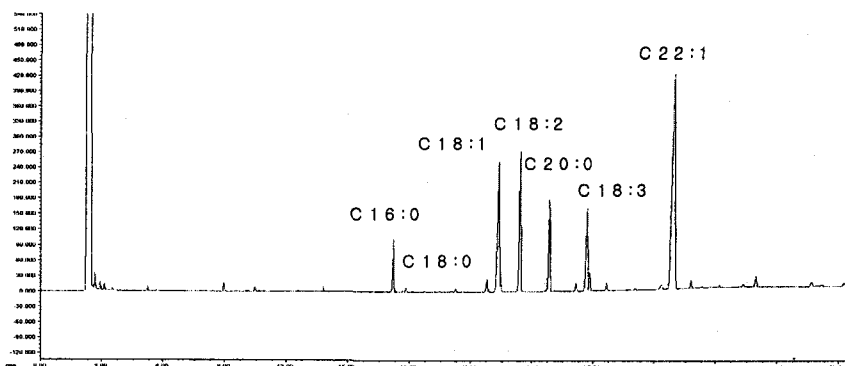


Fig. 1. The chromatogram of fatty acid methyl esters for rapeseed oil of Daejeon

대전시 유채유의 지방산 조성은 불포화지방산이 전체 성분의 약 80%이상을 차지하는 것으로 나타났

으며, 특히 erucic acid 는 45.1%로 가장 높았으며, oleic acid(14.8%), Linoleic acid(12.5%), Linolenic acid(9.2%), Arachidic acid(7.2%), palmitic acid(2.3%), stearic acid(1.1%), 그리고 Eicosenoic acid(0.7%) 순으로 나타났다. 이러한 결과는 여러 문헌에서 보고 된 유채의 high-erucic acid 품종의 지방산 조성 과 일치하는 것으로 나타났으나, erucic acid는 심근에 지방축적 및 심장괴사의 가능성과 장기와 근육의 지방침착을 일으키는 것으로 알려져 있어 식용유로서 사용한 후 폐식용유를 회수하여 바이오디젤을 생산 하는 자원순환형 시스템을 구축하기 위해서는 low-erucic acid 품종을 파종해야 할 것으로 판단된다.