

팜 바이오디젤의 저온유동성

정 병환¹⁾, 이 광석¹⁾, 김 용대¹⁾, 신 채호²⁾

Low Temperature Flow Properties of Palm Biodiesel

Byung Hwan Jeong¹⁾, Kwang Seok Lee¹⁾, Yong Dai Kim¹⁾, Chae-Ho Shin²⁾

Keywords : Biodiesel(바이오디젤), Palm oil(팜오일), Cold filter plugging point(필터막힘점)

Abstract : Soybean and rape seed are common feedstocks for biodiesel production in USA and Europe, respectively. On the other hand, South Eastern countries like Malaysia and Indonesia have surplus palm crops. However due to substantial amount of saturated fats in palm, the palm biodiesel has poor low temperature properties. To improve the low temperature flow properties as biodiesel, the dependence of the cold filter plugging point (CFPP) on the fatty acid compositions was examined. Two different kinds of biodiesels, palm and soybean biodiesels, were blended with the different volume ratios. And the low temperature flow properties of 0.5%, 1%, and 5% biodiesel in diesel blend fuels was tested. The decrease of CFPP was not observed for BD1 with Palm BD. Also, WDI test didn't exceed in the range of 40C by the mixing of Palm BD upto 5% in commercial diesels.

1. 서론

바이오디젤은 식물성유지나 동물성지방을 지방산 메틸에스테르로 전환한 대체연료로서 기존의 디젤엔진 연료인 경유와 성능은 비슷하지만 산소의 함유량이 높고 유황성분과 방향족탄화수소가 없어서 인체에 유해한 배출가스를 저감할 수 있으며, 생태계에 유출되어도 자연 분해될 뿐만 아니라 발화점이 높아서 운송과 저장 시에 보다 더 안전한 환경 친화적인 청정연료라 할 수 있다. 또한, 화석연료와 같이 대기 중에 탄산가스를 배출하여 지구온난화 문제를 심화시키는 것이 아니라 대기 중의 탄산가스가 식물의 탄소 동화작용으로 에너지화 된 재생에너지이므로 “기후 변화협약”의 관점에서 소비 촉진되어야 할 대체 에너지로서, 유럽연합과 미국 등의 선진국에서는 정부주도로 적극적인 바이오디젤의 사용을 장려하고 정부소유차량의 일정량은 바이오디젤을 사용하도록 의무화하기도 하였다¹⁾.

그에 반해 국내에서는 디젤엔진의 주요부품 제조사인 BOSCH사에서 5%이상의 바이오디젤유를 커먼레일 엔진에 적용할 경우 자사의 제품에 대한 안정성을 보장할 수 없다는 제한 조건을 제시

하고 있으며²⁾, 바이오디젤에 관한 정유사의 신뢰 기반이 미흡하여 바이오디젤과 경유의 혼합비율을 높이는데 여러 가지 제약이 뒤따르고 있다.

또한, 현재까지 국내에서 생산되고 있는 바이오디젤의 양이 꾸준히 증가 추세에 있는데도 불구하고 수입에 의존할 수밖에 없는 식물성유지의 원료비가 바이오디젤 생산비용의 대부분을 차지하고 있는 실정이라서 바이오디젤의 주된 원료인 대두유 보다 경제성이 좋은 유지를 고려해야만 한다.

1헥타르 당 약 5000 kg을 생산할 수 있는 팜유는 생산성이 높기 때문에 바이오디젤 생산을 위한 가장 경제적인 원료라고 할 수 있다³⁾.

팜유로 생산된 바이오디젤은 우수한 산화안정성에도 불구하고 저온유동성이 취약한 단점을 가

1) 책임 저자 : 이광석
(주) 에너텍 경기도 평택시 포승읍 만호리 644
E-mail : biokslee@bio-diesel.co.kr
Tel : (031)681-6017 Fax : (031)681-6010
2) 충북대학교 화학공학과
충북 청주시 흥덕구 개신동 12
E-mail : chshin@chungbuk.ac.kr
Tel : (043)261-2376 Fax : (043)269-2370

지고 있다. 원료유에 따른 바이오디젤의 장·단점을 보완하기 위해서 박⁴⁾ 등은 팜유, 대두유, 유채유로부터 생산된 바이오디젤을 여러 가지 비율로 혼합하여 팜 바이오디젤의 저온유동성과 대두 바이오디젤의 산화안정성을 보완할 수 있는 가능성을 확인하면서 바이오디젤의 포화지방산과 불포화지방산의 조성에 따른 저온유동성과 산화안정도의 관계를 연구하였다. Sarin R⁵⁾ 등도 자트로파 바이오디젤의 산화안정성을 보완하기 위해 팜 바이오디젤을 혼합하였다.

팜 바이오디젤의 저온유동성을 향상시키기 위한 방법으로는 유동성 향상제를 첨가하는 방법, winterization 또는 fractionation으로 C16:0과 같이 melting point가 높은 분자와 낮은 분자를 침전 분리하는 방법, 경유에 혼합되는 Kerosene의 혼합비율을 조절하는 방법, 다른 원료로 만들어진 바이오디젤을 혼합하는 등의 방법들이 있다.

본 논문에서는 다단계 CSTR 방식의 반응기에서 팜유 및 대두유로부터 생산된 바이오디젤을 대상으로 팜 바이오디젤의 저온유동성을 향상시키기 위해 팜 바이오디젤과 시판 경유를 혼합하여 저온유동성을 평가하였고 팜 바이오디젤과 대두 바이오디젤을 여러 가지 비율로 혼합하여 저온유동성의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용한 바이오디젤은 E사에서 제공된 증류과정을 거친 제품인 팜유 및 대두유이다. 팜 바이오디젤과 혼합하기 위한 경유는 2006년 4월에 A사의 직영주유소에서 구입한 경유와 같은 해 1월에 구입한 B사의 흑한기 경유를 사용하였다. 제조된 팜 바이오디젤(Palm Bio-Diesel)은 PBD, 대두 바이오디젤(Soybean Bio-Diesel)은 SBD로 표기하였고, A사의 경유는 DSL-A, B사의 경유는 DSL-B로 표기하였다.

각 정유사의 경유에 대해서 PBD는 0.5, 1, 5%의 부피비로 혼합하였고, PBD와 SBD는 100:0, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 0:100의 비율로 혼합하였다.

2.2 분석방법

CFPP 측정은 AFP-102 (Tanaka, Japan)을 사용하였다. 약 45 ml의 시료를 규정된 조건으로 1°C씩 냉각하고, 2.0 kPa의 진공으로 표준화된 wire mesh filter를 통과하여 pipette 내부로 흡입한다. 시료중의 wax가 결정화되어 일정한 양의 시료가 pipette을 채우지 못하거나 pipette에 채워

진 시료가 test jar 시료 용기 속으로 원위치 되는데 걸리는 시간이 60초를 경과한 온도를 CFPP로 읽는다.

PBD와 경유를 혼합한 BDO.5, BD1, BD5는 CFPP 측정뿐만 아니라 저온저장안정성(WDI)을 검토하였다. WDI는 바이오디젤과 경유를 혼합하여 저온에서 저장 시에 wax 성분의 분포 상태를 간접적으로 측정하는 방법으로 250 ml의 시료를 메스실린더에 담아 인큐베이터에 넣고 1시간동안 -1°C까지 냉각 후 다시 -2°C/min의 속도로 -15°C까지 냉각한 다음 16시간 동안 방치한 후 20%의 하부층을 남기고 80%의 상층을 뽑아낸다. 이렇게 분리한 상등액 80%와 잔량 20%에 대한 각각의 CFPP를 측정하고 그 차이를 ΔCP로 표시하였다.

바이오디젤의 지방산메틸에스테르 함량 및 조성은 가스크로마토그래피 CP-3800(Varian, USA)로 분석하였다. Capillary 칼럼 CPWAX(30m×0.32 mm, DF:0.25μm)을 사용하였고, 오븐의 온도는 210°C, 인젝터와 검출기의 온도는 250°C로 고정하였다. 이때, n-heptane(Duksan Chemical Co. Korea)에 10 mg/ml의 농도로 용해시킨 methyl heptadecanoate (Sigma-Aldrich Inc. USA)를 내부표준물질로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

바이오디젤과 경유의 CFPP 및 바이오디젤의 지방산메틸에스테르 함량과 color scale을 Table 1에 나타내었다. PBD의 CFPP는 +12°C, SBD의 CFPP는 -2°C로 측정되었고 증류과정을 거치기 전 saybolt -6 정도의 color scale이 25와 28로 개선되었다. DSL-A의 CFPP는 -22°C이고 DSL-B의 CFPP는 -28°C로 두 정유사 경유의 CFPP가 6°C의 차이를 보였다.

Table 1 Analysis data of the samples

	PBD	SBD	DSL-A	DSL-B
CFPP	+12°C	-2°C	-22°C	-28°C
Ester content	99.3%	99.4%	-	-
Saybolt color	28	25	-	-

Fig 1은 DSL-A와 DSL-B에 PBD를 0.5, 1, 5 vol%로 혼합한 후 CFPP를 측정한 결과이다. DSL-A에 비해 Kerosene 함유량이 좀 더 높을 것으로 예상되는 DSL-B의 경우, BDO.5에서는 Base 경유와 동일한 CFPP를 보였고 BD1에서 1°C 상승

하는 결과를 보였다. 반면에 DSL-A와 PBD를 혼합한 경우에는 BD0.5와 BD1에서 CFPP가 동일하게 2°C 상승하는 결과를 보였다. 그리고 BD5의 경우, CFPP가 DSL-A는 5°C, DSL-B는 4°C 상승하였다. 이로부터 바이오디젤과 혼합하는 경유에 따라 BD0.5와 BD1의 CFPP가 달라지기는 하지만 저온유동성이 취약한 PBD도 0.5%와 1%의 혼합비율에서는 경유의 저온유동성을 크게 악화시키지 않는 것을 확인할 수 있었다.

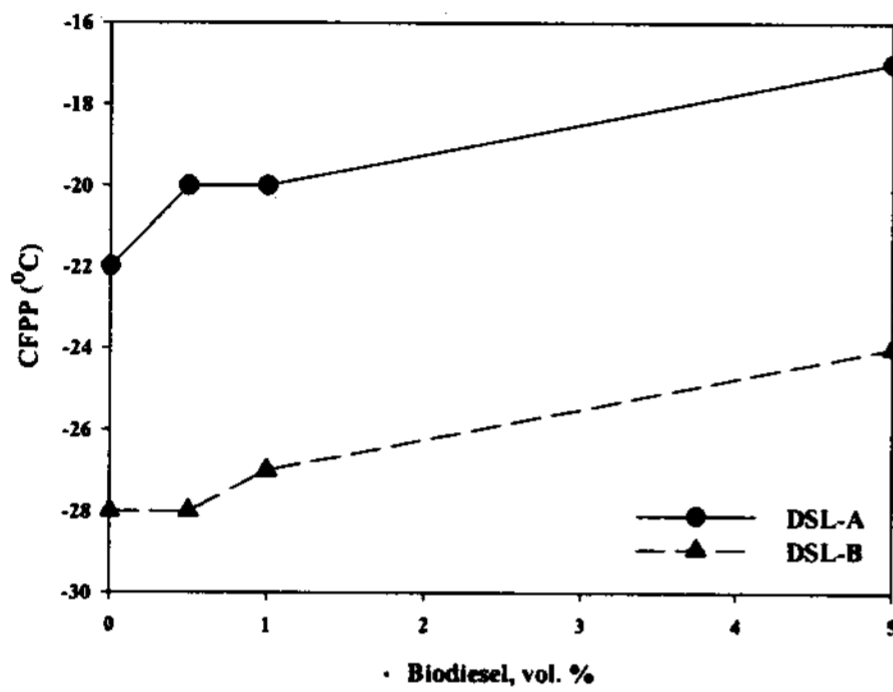


Fig. 1 CFPP according to palm biodiesel blending ratio

Fig. 2는 Fig. 1 실험 시와 동일하게 PBD와 경유를 혼합한 시료를 -15°C에서 16시간동안 방치 후 하부에 침전한 wax층과 상부 층, 각각의 CFPP를 측정하여 그 차이를 나타낸 것이다. CFPP가 -22°C인 DSL-A와 Palm BD를 혼합했을 때 PBD의

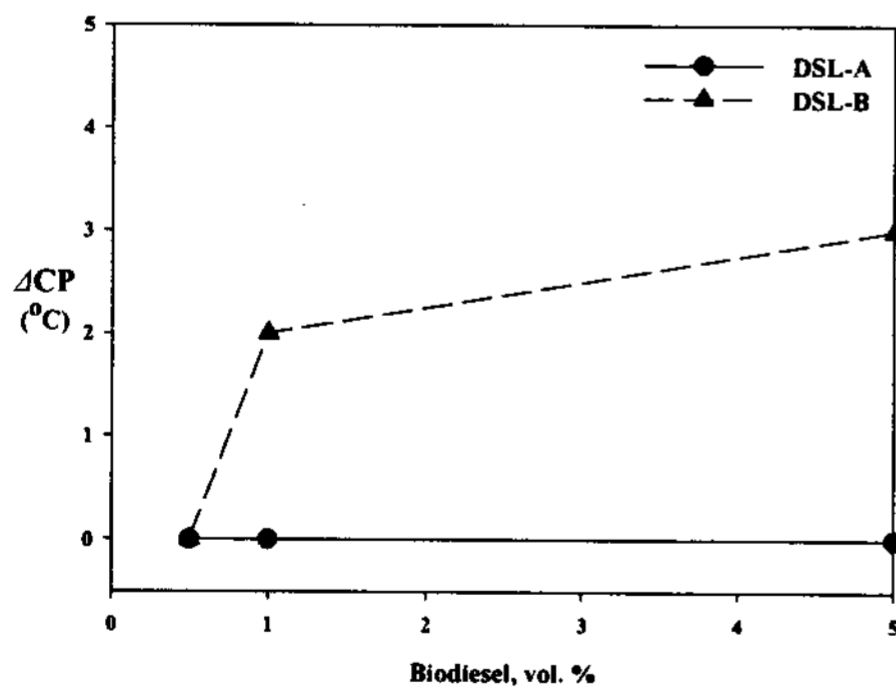


Fig. 2 ΔCP according to palm biodiesel blending ratio

혼합비율과 상관없이 상, 하 층 모두 동일한 CFPP를 보였다.

DSL-B의 경우, BD0.5에서는 ΔCP가 0°C지만 BD1에서는 2°C, BD5에서는 3°C로 측정되어 저장안정성(WDI)에는 약간의 차이가 있음을 확인할

수 있었다. 즉, PBD를 저온유동성이 뛰어난 경유와 혼합 할수록 PBD와 경유의 혼합비율에 따른 저온유동성이 그렇지 않은 경유보다 개선되지만 저장안정성 면에서는 PBD의 혼합비율이 증가 할수록 ΔCP가 증가하는 경향을 보여도 BD5까지는 정유사 관리 범위 이내임을 확인하였다.

다른 원료로부터 생산되는 바이오디젤 보다 포화지방산을 많이 함유하고 있는 PBD의 저온유동성을 개선하기 위해 winterization 또는 fractionation으로 C16:0과 같이 melting point가 높은 분자와 낮은 분자를 침전 분리하거나 저온에서 결정을 생성하는 물질을 저온 filtering하는 방법도 고려해 볼 수 있다.

Table 2 Fatty acid methyl esters compositions of the blended biodiesels

Fatty acid methyl esters	Blending ratio of Palm BD : Soybean BD (vol%)					
	100:0	50:50	40:60	30:70	20:80	0:100
Myristic acid (C14:0)	1.23	0.67	0.56	0.45	0.33	0.08
Palmitic acid (C16:0)	41.74	27.57	24.66	21.99	18.94	11.72
Stearic acid (C18:0)	3.83	4.11	4.17	4.21	4.26	4.57
Oleic acid (C18:1)	42.12	31.88	29.89	27.76	25.60	22.09
Linoleic acid (C18:2)	10.34	31.40	35.60	39.76	44.26	53.29
Linolenic acid (C18:3)	0.30	3.91	4.64	5.35	6.11	7.58
Arachidic acid (C20:0)	0.26	0.25	0.25	0.25	0.24	0.31
Gadoleic acid (C20:1)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.18
Behenic acid (C22:0)	0.03	0.08	0.09	0.10	0.11	0.18
Saturated fatty acid	47.10	32.68	29.73	26.99	23.88	16.86
Unsaturated fatty acid	52.90	67.32	70.27	73.01	76.12	83.17
CFPP (°C)	+12	+7	+5	+4	+2	-2

또 다른 방법으로는 Fig. 1과 Fig. 2의 결과로부터 알 수 있듯이 저온안정성(WDI)이 유지되는 범위 내에서 Kerosene을 첨가하는 방법 있을 것이고, 왁스 결정 간에 정전기적인 척력을 작용하게 해서 왁스 결정의 물리적 결합을 방지하는 유

동성 향상제를 첨가하는 방법이 있다.

그 밖에 저온유동성과 산화안정도 측면에서 장·단점이 서로 다른 바이오디젤을 혼합하는 방법이 있다. 본 연구에서는 Palm BD와 Soybean BD는 100:0, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 0:100의 비율로 혼합하고 지방산메틸에스테르 분포와 CFPP의 변화를 분석하여 저온유동성 개선 가능성을 확인하였다. Palm BD와 Soybean BD의 지방산 메틸에스테르분포 및 CFPP 결과는 Table 2에 나타내었다.

Fig. 3은 Palm BD와 Soybean BD의 혼합비율에 따른 CFPP 결과를 도시한 것이다. PBD 대한 SBD의 혼합비율이 증가할수록 불포화지방산 메틸에스테르 함량도 증가하였으며, 저온유동성도 비례적으로 개선되는 결과를 확인할 수 있었다.

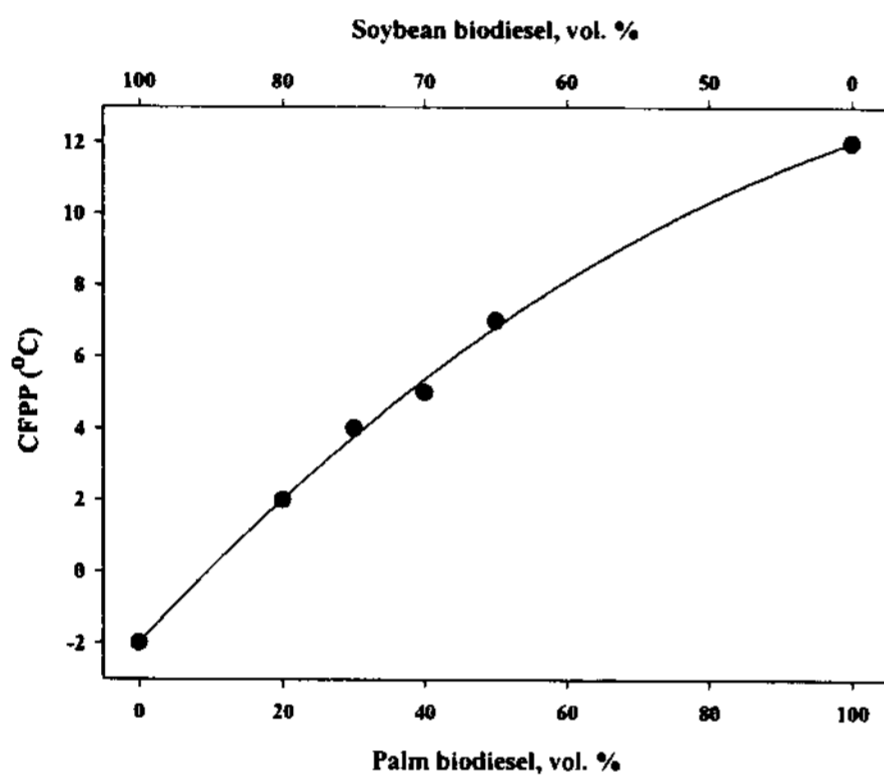


Fig. 3 CFPP of palm biodiesel blended with soybean biodiesel

Knothe⁶⁾의 연구에서 포화지방산은 불포화지방산 보다 녹는점이 높기 때문에 불포화지방산 메틸에스테르의 함량이 높을수록 저온유동성이 향상된다고 보고하였다. 박⁴⁾ 등도 PBD, SBD, Rapeseed BD들을 혼합하여 불포화지방산 메틸에스테르 함량과 CFPP와의 관계를 설명하였다. 본 연구에서 분석한 PBD와 SBD의 포화지방산은 각각 47.10와 16.86%, 불포화지방산은 52.90와 83.17%의 분포를 나타냈으며, 선행 연구자들의 연구결과와 유사한 결과를 보였다.

4. 결론

이상의 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. BD100의 경우 저온유동성이 낮은 PBD도 0.5%와 1%를 경유에 혼합하는 BD0.5와 BD1에서는 경유의 CFPP를 악화시키지 않는다.
2. DSL-A와 DSL-B에 PBD를 5%까지 혼합해도 WDI test에서 ΔCP 가 4°C 범위를 벗어나지 않았다.
3. PBD와 SBD를 혼합하여 포화지방산과 불포화지방산의 비율을 변화시킨 결과, 저온유동성 개선 가능성을 확인할 수 있었다.

References

- [1] Hae-Sung Kim, 2003. "Enzyme-catalyzed Transesterification of Soybean Oil into Biodiesel", *Journal of Korean Oil Chemists' Soc.*, 20., 3., 2003. 251-258
- [2] 최승훈, 오영택, 2006. "커먼레일 분사방식 디젤기관에서 바이오디젤유의 혼합율에 따른 성능 및 배기배출물 특징 연구", *한국동력기계공학회지*, 10., 2., 5-10
- [3] Sulaiman Al-Zuhair, Fan Wei Ling and Lim Song Jun, 2007. "Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase", *Process Biochemistry*, doi:10.1016/j.procbio.2007.03.002
- [4] Ji-Yeon Park, Deog-Keun Kim, Joon-Pyo Lee, Soon-Chul Park, Young-Joo Kim and Jin-Suk Lee, 2007. "Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties", *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2007.02.017
- [5] Rakesh Sarin, Meeta Sharma, S. Sinharay and R.K. Malhotra, 2007. "Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia", *Fuel*, 86., 10-11., 1365-1371
- [6] Sanjib Kumar Karmee and Anju Chadha, 2005. "Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*", *Bioresource Technology*, 96., 13., 1425-1429