

다양한 식물성유지에서 유래된 바이오디젤의 연료 특성

김재곤^{†,*} · 박조용^{*} · 전철환^{*} · 민경일^{*} · 임의순^{*} · 정충섭^{*} · 이진휘^{**}

^{*}한국석유관리원 석유기술연구소

^{**}서울과학기술대학교 화공생명공학과

(2013년 2월 3일 접수; 2013년 3월 22일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

Fuel Properties of Various Biodiesels Derived Vegetable Oil

Jae-Kon Kim^{†,*} · Jo Yong Park^{*} · Cheol Hwan Jeon^{*} · Kyong-Il Min^{*}
Eui-Soon Yim^{*} · Choong-Sub Jung^{*} · Jin-Hui Lee^{**}

^{†,*}*Petroleum Technology R&D Center, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

^{**}*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul, 139-743, Korea*

(Received February 3, 2013 ; Revised March 22, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

요약 : 바이오디젤은 식물성유지, 동물성유지 그리고 폐식용유를 전이에스테르화 반응을 시켜 만들어진 것으로 경유를 대체할 수 있는 연료이다. 본 연구에서는 다양한 원료의 식물성유지 (대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유, 팜유)로부터 얻어진 바이오디젤의 연료 특성을 알아보았다. 다양한 식물성유지 원료로부터 얻어진 바이오디젤은 지방산메틸에스테르 함량, 동점도, 인화점, 필터막힘점, 글리세린 함량을 분석하였다. 바이오디젤의 품질기준과 시험방법은 한국 표준과 유럽 표준인 EN14214에 따라 시험하였다. 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유 바이오디젤은 불포화지방산이 많이 포함되어 있는 반면에 팜유 바이오디젤은 포화지방산이 많이 함유되어 있다. 저온특성, 동점도, 산화안정도와 같은 바이오디젤의 연료 특성은 지방산메틸에스테르의 구성 성분과 관련이 깊다.

주제어 : 바이오디젤, 바이오연료, 경유 대체연료, 식물성유지.

Abstract : Biodiesel is an alternative diesel fuel which can be obtained from the transesterification of vegetable oils, animal fats and waste cooking oil. The objective of this study is to evaluate the properties of biodiesel obtained from different feedstocks (soybean, waste cooking, rapeseed, cottonseed and palm oils). The biodiesel derived from different feedstocks was analyzed for FAME (fatty acid methyl ester) content, kinematic viscosity, flash point, CFPP (cold filter plugging point) and glycerin content. The quality of biodiesel was tested according to the Korean and European standard (EN14214, requirements and test method for biodiesel fuel). The biodiesels derived from soybean, waste cooking, rapeseed and cottonseed oils contain high amount of unsaturated fatty acid, while palm biodiesel is dominated by saturated fatty acid. The fuel

[†]주저자 (E-mail : jkkim@kpetro.or.kr)

properties of biodiesel, such as low temperature performance, kinematic viscosity and oxidation stability are correlated with the FAME composition components in biodiesel.

Keywords : Biodiesel, Biofuel, Alternative diesel fuel, Vegetable oil.

1. 서론

석유는 개발과 취급이 간편하여 가장 많이 사용되는 에너지원이지만 중국 등 개발도상국의 급속한 경제 성장으로 인한 급격한 소비증가와 원유가격의 상승, 석유자원의 고갈, 지구 온난화의 주범인 온실가스과 대기오염물질인 자동차 배출가스 등의 환경적 문제로 인하여 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 대체연료에 대한 관심이 높아져 가고 있다 [1-3]. 전 세계적으로 수송부문은 현재 화석연료에 의해 96% 이상 의존하여 사용되고 있으며, 세계의 전체 온실가스 중 27%를 화석연료가 차지하고 있는 실정이다 [4]. 최악의 지구 기후변화를 대응하기 위해서는 2050년까지 지구의 온실가스를 2005년 대비 적어도 50%까지 감축해야하는 실정에 있다. 이러한 측면에서 수송부문에서는 바이오연료를 도입하고 있다. 바이오연료는 주로 유럽, 미국, 브라질 등을 중심으로 생산 및 보급이 이루어지고 있으며, 최근에는 상대적으로 보급이 뒤쳐진 아시아 각국들도 자국이 가진 식물 원료를 기반으로 한 바이오연료의 생산 및 보급을 시작하고 있다. 최근까지 바이오연료는 세계 수송용 연료 소비의 대략 1.8%를 차지하고 있으며, 전 세계 바이오연료 생산량 중 에탄올이 대략 80%, 바이오디젤은 20%를 차지하고 있다 [5]. 바이오매스로부터 생산되는 바이오연료는 타 신·재생에너지의 적용이 불가능한 수송부문에서 직접 적용 가능하여 석유 에너지의 직접 대체 효과가 높다는 장점이 있다. 이러한 석유대체 가능한 바이오연료에는 바이오디젤, 바이오에탄올, 바이오가스 등이 현재 전 세계적으로 상용화되어 사용되어지고 있다. 따라서, 국제사회는 온실가스 감축을 위한 수단으로 수송부문에서 규제적 정책인 바이오연료의 혼합의무제도를 도입하여 바이오연료 사용을 확대하고 있는 추세에 있다 [6]. 바이오연료 중 식물성유지, 동물성유지 또는 폐식용유를 원료로 사용하여 기존의 화석연료를 바이오디젤로 대체하고자 하는 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다 [7-10]. 식

물성유지 또는 동물성유지의 발열량은 경유의 약 90 % 정도로 높은 편이지만 비점 및 점성이 높아 내연기관용 연료로서 직접 사용하기에는 곤란한 문제점이 있다. 그러나 식물성유지, 동물성유지 및 폐식용유 등의 재생 가능한 원료를 촉매 존재 하에 알코올과 반응시키면 기존의 경유와 물성이 유사한 에스테르 혼합물인 바이오디젤을 제조할 수 있고 [11, 12], 경유에 적당한 비율로 섞으면 디젤엔진에 직접 사용할 수 있다. 바이오디젤은 자원의 고갈에 문제가 없는 바이오연료로서 자동차 등의 연료로 사용될 경우 연소에 의해 생성된 이산화탄소가 식물의 성장과정에서 광합성 작용에 의해 다시 식물에 흡수되기 때문에 대기 중의 이산화탄소 농도 증가를 억제할 수 있는 순환형 연료라는 점에서 장점이 있다. 바이오디젤은 이러한 대기·환경적인 측면과 더불어 생분해성도 높기 때문에 토양이나 하천에 유출될 경우에도 환경오염이 적다는 장점도 가지고 있다. 이러한 장점으로 인해 우리나라의 경우에는 자동차용 경유에 대한 바이오디젤의 혼합비율을 2007년 이후 매년 0.5 vol.%씩 상향 조정하여 2013년 현재 전국 주유소를 통하여 바이오디젤 2 vol.%가 혼합되어 보급되고 있다. 그러나 바이오디젤은 분자구조의 특성상 산화안정성과 저온에서의 유동 특성 저하 등의 문제점을 수반하고 있기도 하다.

본 연구에서는 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유, 팥유 등과 같은 식물성유지로부터 합성된 다양한 바이오디젤의 구성 성분, 저온특성, 지방산 메틸에스테르 함량, 글리세롤 및 글리세라이드, 동점도 등의 품질특성을 비교하여 경유 대체연료로서의 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 식물성유지의 원료별 바이오디젤 제조

바이오디젤은 식물성유지 또는 동물성유지로부터 제조된다. 식물성유지의 C=O의 탄소와 결합

하고 있는 산소 간의 결합이 끊어지고, 메탄올의 CH₃O- 그룹이 식물성유지의 C=O의 탄소와 결합되어 바이오디젤이 생성되므로 최종적인 바이오디젤의 물성은 사용된 식물성유지의 종류에 영향을 받게 된다. 식물성유지는 화학적으로 지방산과 글리세린의 복합체인 트리글리세라이드가 주 성분이며, 이 외에 유리지방산, 스테아린, 색소 성분 및 지용성비타민 등이 함유되어 있다. 식물성유지를 구성하고 있는 대표적인 화합물을 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 유지의 성분은 아래와 같이 구성되어 있으며, 그 약어는 아래와 같이 쓰이기도 한다.

Table 1의 대표적인 식물성유지 중에서 탄소 18개에 이중결합이 2개 (C_{18:2})가 있는 trilinolein은 리놀레인산의 3분자가 결합된 구조식을 갖고 있으므로 LLL로 약어를 나타내고 있다.

1,2-dilinoeoyl-3-oleoyl-rac-glycerol의 경우에는 약어를 LLO라고 나타내고 리놀레인산, 리놀레인산, 올레인산이 결합된 화학구조식을 갖고 있다. 또한 P는 팜인산, S는 스테어린산, Ln은 리놀레인산을 의미한다.

식물성유지 원료별 바이오디젤의 품질분석에 사용된 바이오디젤은 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유, 팜유로부터 제조되었고 지방산메틸에스테르는 함량 96.5 wt.% 이상으로 국내 품질기준을 만족한 것을 국내 바이오디젤 제조사인 M energy(주)로부터 공급받았다. 일반적으로 지방산 메틸에스테르 (fatty acid methyl ester)로 불리는 바이오디젤은 트리글리세라이드와 알코올의 전이 에스테르화 반응에 의하여 합성된다. 즉, 1분자의 유지는 3분자의 메탄올과 반응하여 3분자의 지방산메틸에스테르와 1분자의 글리세롤을 형성한다

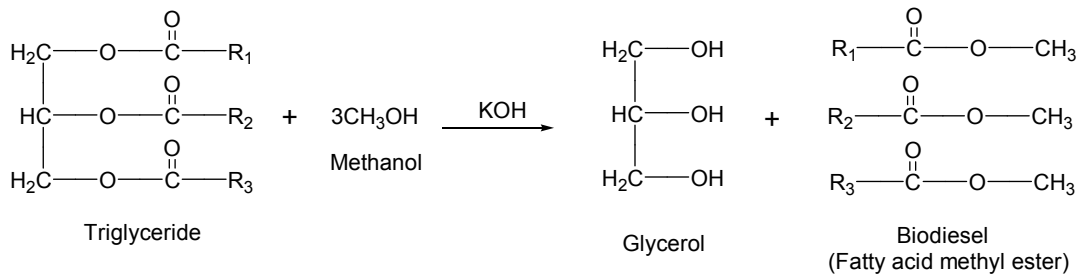


Fig. 1. Biodiesel synthesis from various vegetable oils.

Table 1. Chemical Structure of Vegetable Oils

	Trilinolein	1,2-Dilinoeoyl-3-oleoyl-rac-glycerol	1,2-Dioleoyl-3-linoeoyl-rac-glycerol	Triolein
	LLL	LLO	OOL	OOO
Chemical structure	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:2} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17:1} \end{array} $
	Abbreviation			
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}
	P (Palmitic acid)	S (Stearic acid)	O (Oleic acid)	L (Linoleic acid)
				Ln (Linolenic acid)

(Fig. 1). 실험에 사용된 바이오디젤은 산화방지제와 같은 첨가제가 들어 있지 않은 것을 사용하였다.

2.2. 바이오디젤의 품질분석 방법

바이오디젤의 특성분석은 “석유 및 석유대체연료 사업법” 상의 품질기준과 유럽의 “EN 14214” 품질기준 항목 및 추가적인 필요 항목을 실시하였으며, 본 실험에서 적용한 바이오디젤의 품질기준과 시험방법은 Table 2에 나타내었다. 바이오디젤의 제조 원료에 따른 품질특성은 대체로 동점도, 황분, 밀도, 산화안정도, 인 함량 및 저온 필터막힘점 등이 관련되고 바이오디젤 합성 및 정제 능력과 관계되는 품질특성은 지방산메틸에스테르 함량, 동판부식, 물과 침전물, 전산가, 메탄올 함량, 총 글리세린 (total glycerin), 모노글리세라이드 (monoglyceride), 디글리세라이드 (diglyceride), 트리글리세라이드 (triglyceride) 및 유리글리세린 (free glycerin) 등과 같은 항목이다.

먼저 식물성유지의 구성 성분을 분석하기 위해서 영린기기사의 제품인 고성능 액체 크로마토그래피 (high performance liquid

chromatography, HPLC)를 이용하였다. 식물성유지의 분석조건은 칼럼 alltima HP C18 HL (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm), 검출기 ELSD (evaporation light scattering detector), 튜브온도 100 $^{\circ}$ C, 질소가스 2.0 ℓ /min 조건에서 시료주입량 10 μ l를 이동상 용매 (90% acetone + 10% acetonitrile, 1.5 ml/min)와 함께 흘려주면서 분석하였다.

식물성유지의 원료별 바이오디젤의 구성 성분 및 지방산메틸에스테르를 분석하기 위해서 AGILENT 사의 6890N 가스크로마토그래피 (gas chromatography)를 이용하였고, 검출기는 FID (250 $^{\circ}$ C), 주입구 온도 250 $^{\circ}$ C, 사용된 칼럼은 carbowax (30 m \times 0.32 mm), 이동상 기체는 헬륨 (2.0 ml/min.), 오븐온도는 200 $^{\circ}$ C로 하였다. 분석방법은 KS M 2413 시험방법을 따랐으며 표준물질로 methyl heptadecanoate을 사용하여 분석하였다.

동점도 (kinematic viscosity)는 유체로서의 연료의 흐름 특성을 나타내는 가장 중요한 요소이며, 연료 분사장치 등의 차량성능에 영향을 준다. 동점도는 40 $^{\circ}$ C에서 CANNON 사의 CAV

Table 2. Korean Quality Standard and Standard Test Method of Biodiesel

	Korean limit	Test method
FAME content (wt.%), min.	96.5	KS M 2413/ EN 14103
Kinematic viscosity (40 $^{\circ}$ C, mm ² /s)	1.9 ~ 5.0	KS M 2014
Sulfur content (mg/kg), max.	10	KS M 2027
Flash point ($^{\circ}$ C), min.	120	KS M ISO 2719
Density (15 $^{\circ}$ C, kg/m ³)	860 ~ 900	KS M 2002
Water content (wt.%), max.	0.05	KS M ISO 12937
Oxidation stability (110 $^{\circ}$ C, h), min.	6	EN 14112
Methanol content (wt.%), max.	0.2	EN14110
Total acid number (mg KOH/g), max.	0.50	KS M ISO 6618
Total glycerin (wt.%), max.	0.24	KS M 2412
Monoglyceride (wt.%), max.	0.80	KS M 2412
Diglyceride (wt.%), max.	0.20	KS M 2412
Triglyceride (wt.%), max.	0.20	KS M 2412
Free glycerin (wt.%), max.	0.02	KS M 2412
CFPP ($^{\circ}$ C), max.	0	KS M 2411

2100 장비를 KS M 2014 시험방법으로 분석하였다. 황분 (sulfur content) 분석은 MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH 사의 NSX-2100 장비를 이용하여 KS M 2027에 의해 행해졌다. 인화점 (flash point)은 불꽃이나 스파크에 의해 점화되는 온도를 말하며, 바이오디젤의 인화점은 자동차용 경유에 비해 높으며 연료의 이송, 저장 및 운반하는데 있어 안전과 관련된 항목으로 TANAKA 사의 APM-7 장비를 이용하여 KS M ISO 2719 시험방법으로 분석하였다. 밀도 (density)는 단위 부피당 질량을 나타내며, ANTON PAAR 사의 DMA 4500을 이용하여 15 °C에서 측정하였으며, KS M 2002 시험방법을 따랐다.

수분 (water content) 함량에 대한 시험은 HETTICH 사의 ROTANA 460R 장비를 이용하여 KS M ISO 12937에 의해 행해졌다. 산화안정도는 110 °C의 온도에서 공기를 흘려주었을 시에 전기전도도가 갑자기 증가하기 시작할 때의 유도기간의 끝을 측정한다. METROHM 사의 743 RANCIMAT를 이용하였고, 시험방법 EN14112에 의해 진행되었으며, 바이오디젤의 품질기준은 6시간 이상이다. 바이오디젤은 일반적으로 식물성유지와 메탄올을 촉매 존재 하에서 합성하는데 합성 후 잔류하는 메탄올을 EN 14110 시험방법으로 측정하였다. 전산가는 유리 지방산 또는 산성 촉매 분위기 하에서 제조된 바이오디젤에 남아 있을 수 있는 산의 양을 나타내는 척도로서 연료 순환계통의 부식과 밀접한 관계가 있다. 시험방법은 KS M ISO 6618을 따라 실시하였다.

바이오디젤의 저온특성을 나타내는 필터막힘점 (cold filter plugging point, CFPP), 담점 (cloud point, CP)은 연료 라인, 필터, 연료 시동성, 운전 성능, 엔진의 손상 등에 영향을 줄 수 있는 요소이다. 담점은 TANAKA 사의 MPC-602 장비를 이용하여 분석하였고, 연료의 온도가 낮아질 때에 왁스 결정화가 처음 시작되는 온도를 말한다. 필터막힘점은 연료가 겔 (gel) 또는 결정화가 진행되어 필터가 막히기 시작하는 온도를 말하며, ISL 사의 automatic CFPP tester를 이용하여 측정하였다. 담점은 KS M 2016으로 시험하였으며, 필터막힘점은 KS M 2411 시험방법으로 분석하였다. 윤활성 (lubricity)은 유체에 담긴 정지 시험편과 진동하는 시험구와의 접촉에 의하여 생성

되는 마모흔에 의하여 측정되는 유체의 특성으로서 엔진의 수명과 연관이 있으며, HFRR PCS 사의 장비를 이용하여 KS M ISO 12156-1의 시험방법을 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 식물성유지별 원료분석

고성능 액체 크로마토그래피를 이용하여 대표적인 식물성유지의 조성에 대한 정성분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

대두유는 현재 사용되고 있는 식용유 중 가장 많이 소비되고 있으며, 원료인 대두는 외국으로부터 수입에 의존하고 있다. 유지 함량은 16 ~ 25% 정도이며, 부산물로 생기는 대두박은 약 40%의 단백질이 들어 있어 단백질 자원 및 사료 등으로 사용되고 있다. 대두유의 지방산 조성은 Fig. 2 (a)에서 리놀레인산 (linoleic acid, C_{18:2})과 올레인산 (oleic acid, C_{18:1})이 약 80% 정도 들어 있다. 이와 같이 대두유는 리놀레인산의 함량이 많으므로 저장 안정성이 저하되기 쉽다. 유채유는 유채의 품종에 따라 유지 함량이 35 ~ 45%로 압착, 추출 등의 방법으로 채유한다. 폐식용유에 대한 조성 분포는 Fig. 2 (b)와 같이 대두유의 조성 분포와 거의 동일하였고, 리놀레인산과 올레인산이 가장 많이 포함되어 있었다. Fig. 2 (c)에서 유채유는 에루신산 (erucic acid, C_{22:1})이 들어 있어 인체에 유해할 수 있기 때문에 에루신산이 적게 들어 있는 품종으로 개량한 것을 카놀라 (canola)유라 한다. 유채유의 지방산 조성은 올레인산이 45% 정도이며, 리놀레인산이 16% 정도이다. 면실유는 예전부터 식용되었으나 고시폴 (gossypol)이라는 독성 성분이 있기 때문에 정제가 필요하며, 지방산의 조성은 Fig. 2 (d)에서 리놀레인산이 50%, 팜산 (palmitic acid, C_{16:0})이 25%, 올레인산이 18% 정도로 구성되어 있다. 팜유는 산지에 따라 유리지방산의 함량이 차이가 나며, 카로틴 함량이 0.02 ~ 0.2% 정도이기 때문에 진한 오렌지의 붉은색을 나타낸다. 상온에서는 반고형이며 산화안정성이 좋다. Fig. 2 (e)에서 팜유의 지방산 조성은 팜산 45 ~ 50%, 올레인산이 40%, 리놀레인산이 10% 정도이다.

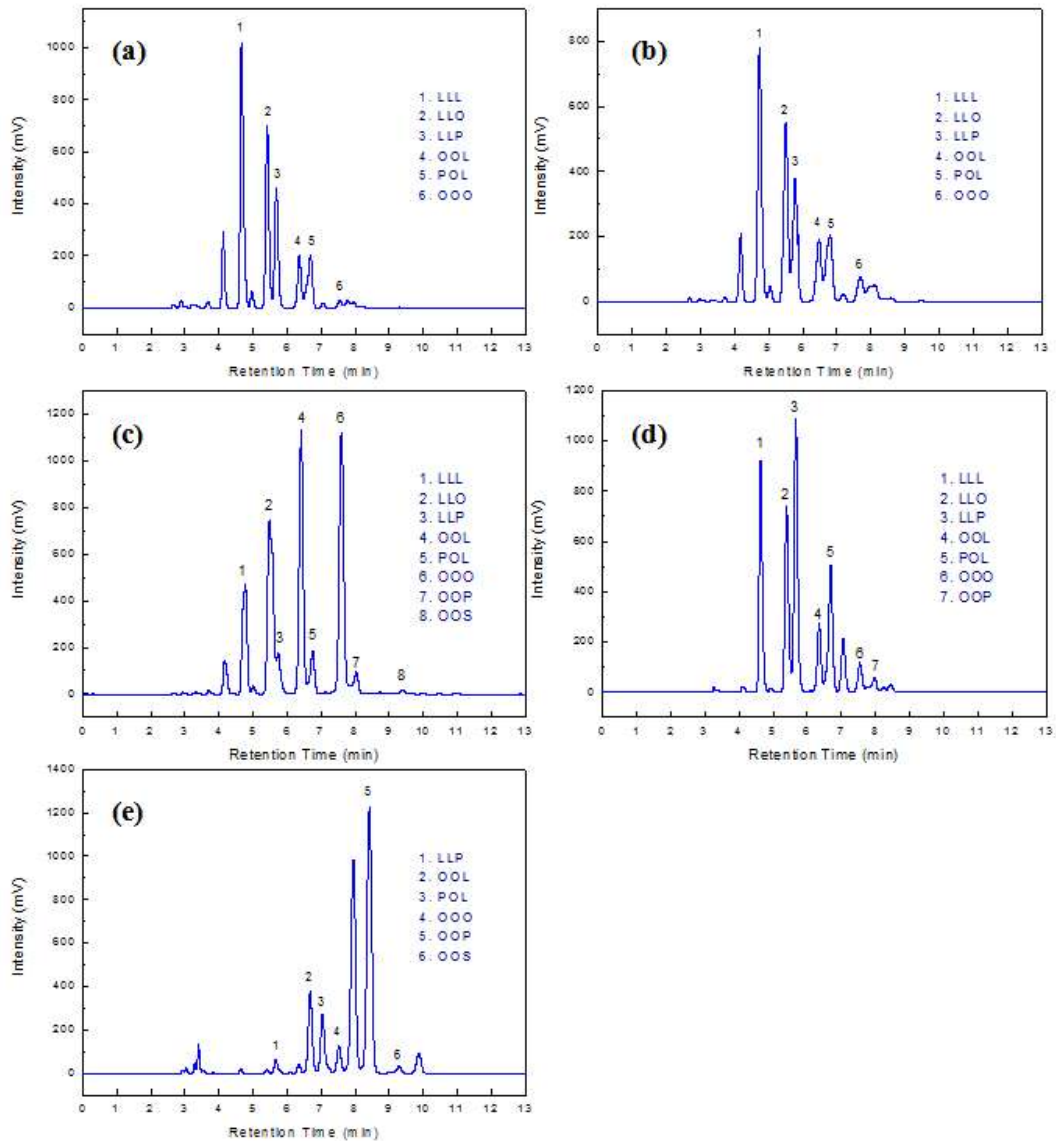


Fig. 2. HPLC chromatograms of different feedstocks: (a) soybean, (b) waste cooking, (c) rapeseed, (d) cottonseed, and (e) palm oils.

3.2. 다양한 식물성유지에서 유래된 바이오디젤의 조성분포

바이오디젤의 품질특성은 바이오디젤을 구성하고 있는 탄소수 및 이중결합에 따른 지방산메틸 에스테르 함량, 즉 바이오디젤 제조 원료 및 바이오디젤 생산 시 정제 능력에 의존한다고 할 수

있다. 바이오디젤 제조 원료에 따른 품질특성을 알아보기 위하여 GC를 이용하여 바이오디젤의 탄소수 및 이중결합에 따른 지방산메틸 에스테르 조성 분포를 분석하여 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3의 GC 상에서 머무름 시간 7분에서 나타나는 피크는 표준물질로 사용된 methyl

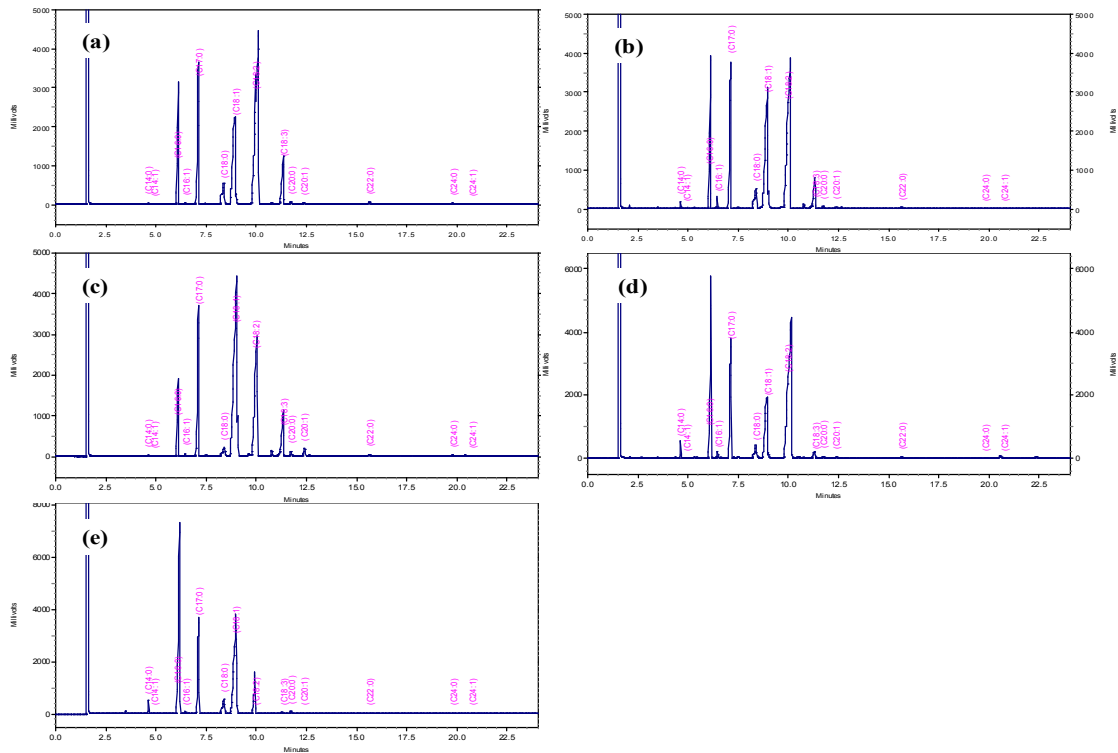


Fig. 3. Gas chromatograms of biodiesel produced from (a) soybean, (b) waste cooking, (c) rapeseed, (d) cottonseed, and (e) palm.

heptadecanoate (C_{17:0})의 피크로서 지방산메틸에스테르를 정량하는데 사용되었다. Fig. 4에서 바이오디젤을 구성하고 있는 지방산메틸에스테르의 분포는 대두유 바이오디젤과 폐식용유 바이오디젤의 경우 리놀레인산의 함량이 가장 많이 분포되어 있고, 유채유 바이오디젤은 올레인산의 함량이 가장 많았다. 그리고 면실유 바이오디젤은 리놀레인산 및 팜인산 함량이 많고 팜유 바이오디젤은 팜인산의 함량이 가장 많이 함유되어 있다. 바이오디젤의 구성 성분은 식물성유지 원료의 구성 성분 결과 (Fig. 2)와 유사한 특성을 보였다.

바이오디젤의 지방산메틸에스테르의 성분 분포는 저온특성 및 산화특성 등과 같은 품질에 영향을 미친다. 일반적으로 이중결합이 많은 지방산메틸에스테르로 구성된 바이오디젤은 저온에서의 필터막힘점과 같은 저온특성이 뛰어난 반면 산화안정성이 떨어진다. 반대로 포화된 지방산메틸에스테르 함량이 많은 바이오디젤은 산화안정성이

우수한 반면 저온특성이 열악한 특성을 나타낸다 [13-16]. Table 3에서 식물성유지 원료별 바이오디젤의 지방산메틸에스테르를 구성하고 있는 성분 중에 포화지방산 (saturated fatty acid)과 불포화지방산의 함량에 따라 나타내었다. 바이오디젤의 불포화지방산은 유채유 > 대두유 > 폐식용유 > 면실유 > 팜유로부터 유래한 바이오디젤의 순서로 많이 함유하고 있었으며, 팜유 바이오디젤의 경우에는 포화지방산과 불포화지방산의 비율이 1 : 1로 거의 비슷하였다. 이로부터 유채유, 대두유, 폐식용유, 면실유 유래 바이오디젤의 저온특성은 팜유 유래 바이오디젤보다 좋은 반면, 산화안정도는 조금 나빠지는 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 따라서, 팜유 유래 바이오디젤의 경우에는 다른 바이오디젤에 비해 저온특성은 좋지 않지만 산화안정도는 다소 개선될 수 있는 특성을 지닌다.

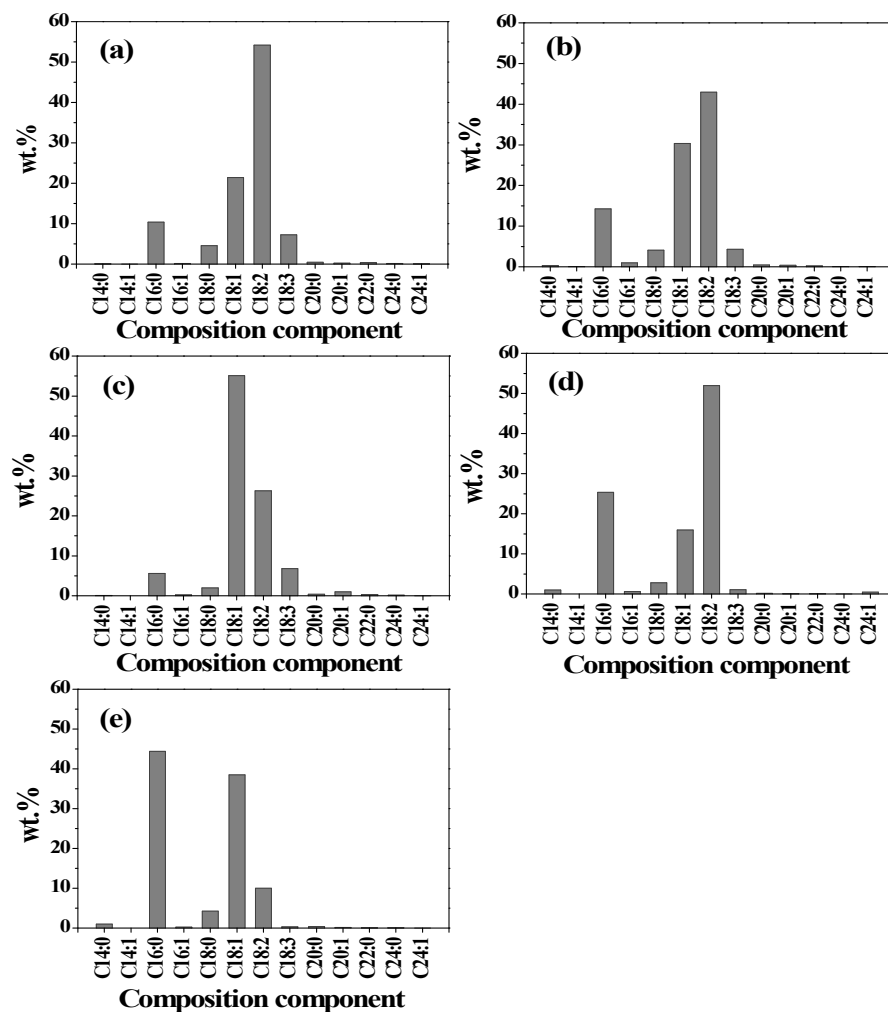


Fig. 4. Compositional profiles of biodiesel from (a) soybean, (b) waste cooking, (c) rapeseed, (d) cottonseed, and (e) palm.

Table 3. Saturated and Unsaturated Fatty Acid Profiles of Different Biodiesel Feedstocks

Fatty acid (wt.%)	Soybean	Waste cooking	Rapeseed	Cottonseed	Palm
Saturated fatty acid	15.92	19.36	8.71	29.38	50.24
Unsaturated fatty acid	83.23	79.02	89.39	70.03	49.16
Not identified	0.85	1.62	1.9	0.59	0.60

3.3. 다양한 식물성유지 유래 바이오디젤의 품질특성

경유 대체 원료로서의 바이오디젤의 품질 특성을 분석하기 위해서 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유, 팜유로부터 제조된 지방산메틸에스테르를 함량 96.5 wt.% 이상인 것으로 바이오디젤 제조 사로부터 공급받았다. 5가지 식물성유지의 원료별 바이오디젤은 “석유 및 석유대체연료 사업법” 상 한국의 품질기준과 유럽의 “EN 14214” 상의 바이오디젤 품질기준에 대해 Table 4에 명시하였고, 각각의 품질기준 항목에 대한 원료별 바이오디젤의 시험 결과를 Table 4에 나타내었다.

5가지 식물성유지 원료 물질에 대한 바이오디젤의 산화안정도는 석유 및 석유대체연료 사업법 상의 품질기준에서 벗어났고 면실유와 팜유 유래 바이오디젤에 대해서는 필터막힘점이 기준에서 벗어나는 것으로 나타났다. 그 외의 품질기준에서

는 모두 만족하였다. 5가지의 바이오디젤을 유럽 표준인 EN 14214의 품질기준을 적용하면 전반적으로 산화안정도를 제외한 모든 품질기준을 만족하였다. 그러나 대두유에 대해서는 요오드가의 품질기준이 벗어났고 면실유는 유리글리세린의 품질기준이 벗어났다. 모든 바이오디젤의 산화안정도에 대한 품질기준이 벗어난 이유는 산화방지제를 첨가하지 않은 바이오디젤을 공급받아 시험했기 때문이다.

Fig. 5에서 5종의 식물성유지 원료로부터 제조된 바이오디젤의 지방산메틸에스테르 함량은 모두 97 wt.% 이상으로 한국의 품질기준 (96.5 wt.% 이상)을 만족하였다. 면실유 바이오디젤이 98.56 wt.%로 가장 높은 지방산메틸에스테르 함량을 나타냈으며, 유채유 바이오디젤이 가장 낮은 97.35 wt.%로 나타났다.

Table 4. Physicochemical Characteristics of Biodiesel Produced from Different Feedstocks

Specification of quality	Korean Limit	EN 14214 Limit	Soybean	Waste cooking	Rapeseed	Cottonseed	Palm
FAME content (wt.%), min.	96.5	96.5	98.20	97.59	97.35	98.56	97.68
Kinematic viscosity (40 °C, mm ² /s)	1.9 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0	4.03	4.16	4.43	4.04	4.53
Sulfur content (mg/kg), max.	10	10	0.7	1.5	2.0	1.1	1.1
Flash point (°C), min.	120	120	177	177	183	173	171
Density (15 °C, kg/m ³)	860 ~ 900	860 ~ 900	886	884	885	882	876
Water content (mg/kg), max.	500	500	133	105	183	80	272
Oxidation stability (110 °C, h), min.	6	6	3.16	1.24	3.05	1.03	4.48
Methanol content (wt.%), max.	0.2	0.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total acid number (mg KOH/g), max	0.50	0.50	0.24	0.32	0.36	0.15	0.30
Iodine number (g I/100 g), max.	-	120	133	113	108	105	50
Total glycerin (wt.%), max.	0.24	0.24	0.133	0.126	0.112	0.099	0.148
Monoglyceride (wt.%), max.	0.80	0.8	0.449	0.400	0.099	0.239	0.453
Diglyceride (wt.%), max.	0.20	0.2	0.000	0.000	0.013	0.051	0.183
Triglyceride (wt.%), max.	0.20	0.2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035
Free glycerin (wt.%), max.	0.02	0.02	0.017	0.022	0.000	0.029	0.000
CFPP (°C)	0	-	-3.0	-2.0	-11.0	7.0	>10.0
Cloud point (°C)	-	-	0.0	3.0	-3.0	9.0	16.0
Lubricity (HFRR, μ m)	-	-	122	211	148	90	178

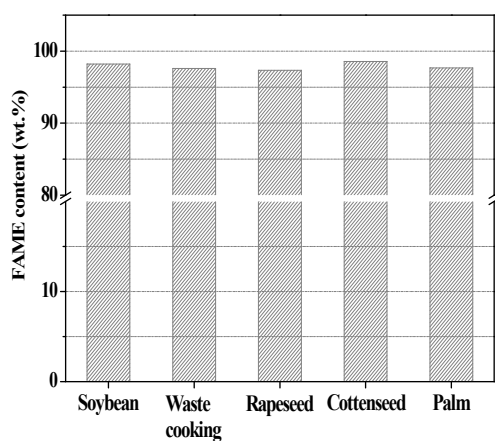


Fig. 5. FAME contents comparison of biodiesel produced from various vegetable feedstocks.

동점도는 액체의 흐름성에 대한 저항 값을 측정하는 것으로 높은 동점도는 연료의 분사 특성에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 즉, 큰 액적을 형성하거나 증류유출 온도가 높아지거나 연료 분사 가능 노즐의 각도 범위를 좁힐 수 있고, 이러한 특성에 의해 불완전 연소가 일어나고, 높은 배출 가스를 발생시키게 된다. 바이오디젤의 동점도는 일반 화석 연료에 비해 10 ~ 15배 정도 높은 것으로 알려져 있다 [17]. 이는 일반 경유에 비해 높은 분자량을 갖고, 있으며 화학적으로 큰 분자 구조를 갖기 때문이다. 이러한 특성의 바이오디젤은 낮은 온도에서 점도가 증가하여 굳어지게 되고, 연료의 흐름이 저하된다. 일반적인 바이오디젤의 동점도는 일반 경유에 비해 높은 값을 나타내고, 특히 식물성유지에 대한 바이오디젤에서 높은 값을 나타낸다. 하지만 5종의 원료별 바이오디젤의 시험결과는 한국의 품질기준 1.9 ~ 5.0 mm²/s와 유럽 품질기준 3.5 ~ 5.0 mm²/s를 만족하고 있다. 미국의 품질기준인 ASTM D6751에서도 1.9 ~ 6.0 mm²/s로서 본 연구 결과는 품질기준을 만족하였다. 따라서, 바이오디젤의 동점도는 지방산의 종류에 의존하며, 탄소수가 많고 불포화 이중결합수가 적을수록 증가함을 알 수 있다.

바이오디젤의 황분 함량은 수송용 연료에 비해 매우 낮기 때문에 친환경 연료라 할 수 있다 [1]. 미국의 ASTM D6751에서는 바이오디젤의 품질기준을 15 ppm이하로 규정하고 있으며 한국 및

유럽에서는 10 ppm이하로 규정하고 있다. 5개의 식물성유지의 원료별 바이오디젤에 포함된 황분 분석결과는 2.0 ppm 이하로 매우 낮은 수준이었다. 일반적인 바이오디젤의 인화점은 150 °C 이상으로 일반 경유에 비해 55 ~ 66 °C 정도 높다 [18]. 인화점은 연료의 정제 과정에서 얼마나 메탄올을 제거했는지에 따라 특성이 달라진다. 만약 바이오디젤에 메탄올이 존재한다면 인화점을 감소시키는 원인이 된다. 본 연구에 사용된 바이오디젤은 인화점이 높은 것으로 보아 메탄올 함량이 적고, 정제가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 바이오디젤의 밀도는 일반 경유에 비해 높은 값을 나타내고 불포화지방산의 함량과 관계가 있다. 팜유 바이오디젤에 비해 상대적으로 높은 밀도 값을 나타내는 유채유, 대두유 바이오디젤의 경우에 불포화지방산이 많이 포함되어 있음을 Table 3에서 확인할 수 있었다. 또한, 탄소수와도 관련이 있지만 여기에서는 명확하게 나타나지는 않고 있다.

수분 함량 분석에서 물은 용해되어 있는 물과 분산되어 있는 물의 형태로 형성되어 있다. 일반적으로 바이오디젤은 물에 용해되지 못하지만 만약 일반 경유에 50 ppm의 물이 용해되어 있다면 바이오디젤에는 1500 ppm의 물이 용해되어 있는 것으로 알려져 있다 [1, 18]. 바이오디젤에 포함된 수분 함량은 팜유 유래 바이오디젤에서 가장 많이 포함되어 있고, 면실유가 가장 낮은 80 mg/kg을 포함하는 것으로 측정되었고, 모두 품질기준을 만족하는 것으로 나타났다. 수분은 두 가지의 문제점을 야기하는데 부식을 일으켜 녹을 만들고, 유기물의 성장에 의해 저장탱크 등의 상층부에 연료와 물의 계면을 형성하여 필터를 막거나 황을 황산으로 변화시켜 금속 저장탱크를 부식시키는 문제를 일으키므로 자동차용 경유로 사용할 경우에는 필히 고려되어야 할 사항이다.

산화안정도는 연료의 산화되는 정도를 나타내는 것으로 바이오디젤에 불포화지방산이 존재하면 산소와 반응하여 산화될 수 있다. 여기에 사용된 바이오디젤은 산화안정제가 들어가지 않은 것으로 5종의 바이오디젤 모두에서 한국과 유럽의 품질기준을 만족하지 못하고 있다. Park [19]등의 연구에서는 두 종류의 지방산인 리놀레인산과 리놀레닌산의 함량에 따라 산화안정도에 영향을 준다고 보고하였다. 바이오디젤에 포함된 리놀레인산과 리놀레닌산의 함량이 상대적으로 적은 팜유 바이오디젤의 경우에서 산화안정도가

높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 다른 바이오디젤에 비해 불포화지방산의 함량이 낮아 산화안정도가 높은 결과를 나타낸 Table 3과도 잘 일치한다. 바이오디젤의 산화안정도를 높이기 위한 방법으로 tocopherol, carotenoid 등과 같은 산화방지제를 사용하고 있다 [20, 21].

바이오디젤에 함유된 메탄올은 일반적으로 촉매 존재 하에서 식물성유지와 메탄올을 합성할 때에 세척되지 않고 잔류하는 것이다. 메탄올이 일정량 이상 잔류하게 되면 바이오디젤의 인화점을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 수송 및 저장 시 문제점을 야기할 수 있고, 연료분사 시스템의 알루미늄과 아연 재질에 대한 부식성을 야기할 수 있으며, 5 wt.% 이상의 메탄올이 함유될 경우 윤활성 및 세탄가를 저하시킨다. 5종의 바이오디젤은 제조한 후 증류공정을 통했으므로 메탄올은 잔류하지 않고, 한국과 유럽의 품질기준을 모두 만족하고 있다. 전산가는 유리 지방산 또는 산성 촉매분위기 하에서 제조된 바이오디젤에 남아 있을 수 있는 산의 양을 나타내는 척도로서 연료 순환계통의 부식과 밀접한 관계가 있다. 5종의 바이오디젤 모두 한국과 유럽의 품질기준을 만족하고 있다.

요오드가 측정은 바이오디젤에 포함된 이중결합과 반응한 요오드 (I_2) 양을 측정하여 알 수 있고, 불포화지방산이 많이 포함된 대두유 바이오디젤에서만 유럽의 품질기준에 벗어나는 결과를 보였다. 이중결합이 많이 포함된 대두유, 면실유, 유채유 바이오디젤에서 높은 값을 나타냈지만 포화지방산이 많이 포함된 팜유 바이오디젤에서는 낮은 값을 나타냈다. 유채유 바이오디젤보다 상대적으로 이중결합이 많은 대두유 바이오디젤의 요오드가는 133 g I/100 g이고, 포화 지방산메틸에스테르를 많이 함유하고 있는 팜유는 50 g I/100 g으로 분석되었다. 폐식용유는 한 번 이상 사용된 대두유 등과 같은 오일이기 때문에 열에 의해 이중결합이 산화되어 단일결합으로 바뀌어 대두유 바이오디젤보다 요오드가는 낮아진 것으로 판단된다. 따라서 바이오디젤은 지방산메틸에스테르 내의 이중결합 화합물이 많을수록 요오드가가 높아지며 산화안정도와는 반비례함을 알 수 있다.

바이오디젤 합성 및 정제 능력과 관계되는 품질특성 중 가장 문제가 많이 발생할 수 있는 항목이 총 글리세린 함량, 즉 유리글리세린, 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드 항목이며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 한국의 품

질기준에는 총 글리세린 함량 (max. 0.24 wt.%), 유리글리세린 (max. 0.02 wt.%), 모노글리세라이드 (max. 0.80 wt.%), 디글리세라이드 (max. 0.20 wt.%) 및 트리글리세라이드 (max. 0.20 wt.%) 항목에 대하여 기준을 정해놓고 있다. 식물성유지 원료별 5종의 바이오디젤 중 면실유 바이오디젤 (0.03 wt.%)만 유리글리세린 함량이 EN 14214 품질기준을 약간 초과하였지만 나머지 바이오디젤은 한국과 유럽의 품질기준을 만족하였다. 총 글리세린은 유리글리세린, 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 총 합으로 계산되며 각각의 반응 과정은 다음과 같다.

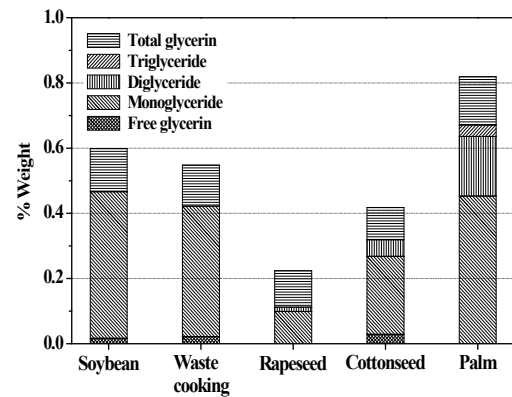
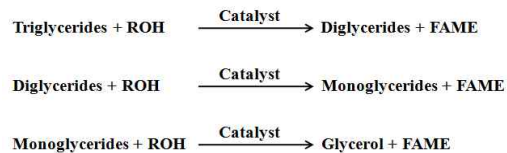


Fig. 6. Glycerin and glyceride profiles of different biodiesel feedstocks.



식물성유지가 지방산메틸에스테르로 완전히 전환되지 않으면 반응물에 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드가 남아있게 된다. 총 글리세린의 유럽 품질기준 (EN 14214)에는 0.24 wt.%로 규정되어 있으며, 이러한 성분이 연료에 남게 되면 노즐, 피스톤, 밸브에 탄소 침적을 형성할 수 있다. 바이오디젤 내의 유리글리세린 함량은 생산과정과 관계가 있으며, 얼마나 세척을 통한 분리를 잘 했는지에 달려있다. 유리글리세린은 바이오디젤에 용해되지 않으며, 대부

본 분리과정을 통해 쉽게 제거된다. 하지만 적은 양의 유리글리세린은 바이오디젤에 남아있을 수 있고, 만약 많은 양의 유리글리세린이 남아 있게 되면 분사노즐에 침적이 되거나 연료 분사에 영향을 줄 수 있다 [22-23].

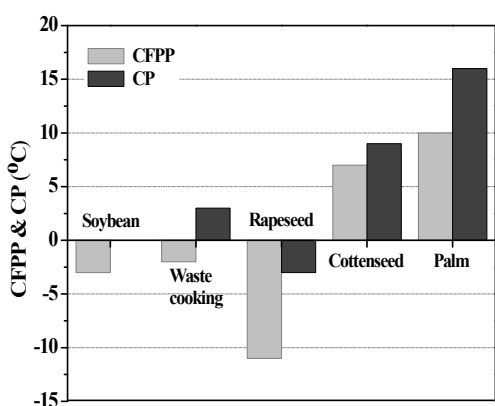


Fig. 7. CFPP and CP of biodiesel produced from different feedstocks.

식물성유지 원료별 바이오디젤의 필터막힘점과 담점에 대한 저온연료특성을 Fig. 7에 나타내었다. 유채유 바이오디젤은 필터막힘점이 -11°C 로 가장 우수한 저온특성을 나타내었으며, 담점도 -3.0°C 로 가장 낮았다. 팜유 바이오디젤의 필터막힘점은 10°C 이상이고 담점은 16°C 로 가장 높아서 저온특성이 떨어지는 반면 산화안정성 면에서는 가장 우수한 것으로 나타났다. 포화지방산이 많이 함유된 팜유 바이오디젤의 경우에는 저온특성이 낮은 반면에 대두유, 유채유와 같은 불포화지방산이 많이 함유된 바이오디젤의 경우에는 저온특성이 우수하였다. 팜유 바이오디젤과 같은 저온특성을 완화하는 방법으로 면실유 바이오디젤과 같은 저온특성이 우수한 바이오디젤과 혼합하여 사용하는 방법도 보고되고 있다 [13-16, 24]. 자동차용 경유의 품질기준을 적용하게 되면 필터막힘점이 -16°C 로 모든 바이오디젤이 기준에서 벗어나기 때문에 수송용 연료로 사용하기 위해서는 저온특성에 대한 연구가 선행되어야 한다 [25].

바이오디젤 자체가 뛰어난 운환성을 나타내기 때문에 한국이나 유럽의 품질기준에는 운환성 시험항목이 없다. 운환성은 자동차의 엔진 부품의 마모 정도를 가늠하는 정도를 HFRR (high

frequency reciprocating test rig)인 마모흔으로 규정하고 있다. 일반적으로 연료 중 황 함량이 감소하면 연료의 운환성이 떨어지며, 현재 자동차용 경유는 유해 배출가스를 감소시키려는 목적으로 황 함량을 10 mg/kg 이하로 규정하고 있으나, 국내는 자동차용 경유에 2 vol.%의 바이오디젤이 혼합되어 있기 때문에 운환성 향상제의 역할을 하기도 한다.

이상에서 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유, 팜유 등과 같은 식물성유지로부터 합성된 다양한 바이오디젤의 연료적 특성을 고찰하였다. 바이오디젤의 연료 특성은 식물성유지 원료에 따라 지방산의 구성분자가 달라짐에 따라 바이오디젤의 품질이 달라지는 것을 확인하였다. 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유 유래 바이오디젤은 불포화지방산이 많이 포함되어 있는 반면에 팜유 바이오디젤은 포화지방산이 많이 함유되어 있다. 또한 저온특성, 동점도, 산화안정도와 같은 바이오디젤의 연료 특성은 지방산메틸에스테르의 구성 성분과 관련이 깊은 것으로 파악되었다.

4. 결론

우리나라는 자동차용 경유에 대해 바이오디젤의 혼합비율은 2007년 이후 매년 0.5 vol.%씩 상향 조정하여 2013년 현재 전국 주유소를 통하여 바이오디젤 2 vol.%가 혼합되어 보급되고 있다. 우리나라는 대부분 폐식용유와 팜유 기반의 원료를 사용하여 바이오디젤을 생산하고 있지만, 대두유, 유채유, 면실유에 대해서도 필터막힘점을 제외하면 “석유 및 석유대체연료 사업법” 상의 품질기준 및 “EN 14214” 수준의 품질을 만족하는 바이오디젤을 생산할 수 있는 것으로 분석되었다. 바이오디젤의 연료 특성은 식물성유지 원료에 따라 지방산의 구성분자가 달라짐에 따라 바이오디젤의 품질이 달라지는 것을 확인하였다. 대두유, 폐식용유, 유채유, 면실유 유래 바이오디젤은 불포화지방산이 많이 포함되어 있는 반면에 팜유 바이오디젤은 포화지방산이 많이 함유되어 있다. 식물성유지 유래 바이오디젤은 팜인산과 같은 포화지방산을 많이 함유할수록 저온특성 (필터막힘점, 유동점)이 떨어지는 반면 산화안정도는 증가하는 것으로 나타났다. 산화안정도는 TBHQ (t-butyl hydro quinone) 등과 같은 첨가제를 첨가하여 산화에 대한 저항성을 늘릴 수 있지만,

저온 유동성을 향상하기 위한 첨가제는 아직까지 그 효과가 미미한 실정이며, 바이오디젤의 원료 다양화 및 보급 확대에 있어서 저온특성을 해결하는 것이 중요한 과제로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2012년 지식경제부 에너지정보화 및 정책지원사업의 재원으로 한국에너지기술평가 연구원의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다 ('신재생연료 혼합의무제도(RFS) 상세 운영방안 수립연구', No. 2012T100100022).

참고문헌

1. S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros and M. Natarajan, Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 143 (2012).
2. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim, C. S. Jung, S. B. Lee, Y. J. Lee and M. J. Kang, A Study on Fuel Quality Characteristics of F-T Diesel for Production of BTL Diesel, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29**, 450 (2012).
3. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim and C. S. Jung, A Study on the Fuel Characteristics of Hydrotreated Biodiesel (HBD) for Alternative Diesel Fuel, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28**, 508 (2011).
4. IEA. 2009, "World Energy Outlook", International Energy Agency. OECD/Paris.
5. Hart's Global Biofuel Center, 2010, "Global Biofuels Outlook 2010-2020", Houston, USA.
6. J. -K. Kim, E. S. Yim and C. S. Jung, Study on Comparison of Global Biofuels Mandates Policy in Transport Sector, *New & Renewable Energy*, **7**, 18 (2011).
7. Y. J. Hyun, Conversion of Mixed Fat into Biodiesel in Plug Flow Reactor Using Alkali and Mixed Catalysts, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27**, 123 (2010).
8. Y. J. Hyun and H. S. Kim, Conversion of Rapeseed Oil Containing Palmitic Acid into Biodiesel by Acid/Alkali Catalysts, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, 300 (2006).
9. Y. J. Hyun and H. S. Kim, Conversion of Vegetable Oil into Biodiesel Fuel by Continuous Process, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 327 (2002).
10. Y. M. Kang and H. S. Kim, Emulsified Transesterification of Soybean Oil into Biodiesel, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **18**, 298 (2001).
11. S. P. Singh and D. Singh, Biodiesel Production through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and their Esters as the Substitute of Diesel: a Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14**, 200 (2010).
12. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato and S. Tonon, Biodiesel as Alternative Fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations, *Energy Convers. Manage.*, **29**, 2195 (2004).
13. P. V. Bhale, N. V. Deshpande and S. B. Thombre, Improving the Low Temperature Properties of Biodiesel Fuel, *Renew. Energy*, **34**, 794 (2009).
14. M. Canakci, K. G. Sanli and K. R. Steidley, Kinematic Viscosity of Biodiesel Components (Fatty Acid Alkyl Esters) and Related Compounds at Low Temperatures, *Fuel*, **86**, 2560 (2007).
15. H. Imahara, E. Minami and S. Saka, Thermodynamic Study on Cloud Point of Biodiesel with its Fatty Acid Composition, *Fuel*, **85**, 1666 (2006).
16. C. R. Krishna, K. Thomassen, C. Brown, T. A. Butcher, M. Anjom and D. Mahajan, Cold Flow Behavior of Biodiesels Derived from Biomass Sources, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8846 (2007).
17. M. Satyanarayana and C. Muraleedharan, A Comparative Study of Vegetable Oil Methyl Esters (Biodiesels), *Energy*, **36**, 2129 (2010).
18. A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H.

- Masjuki and S. Mekhilef, A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and its Characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 2070 (2012).
19. J. P. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim and J. S. Lee, Blending Effects of Biodiesels on Oxidation Stability and Low Temperature Flow Properties, *Bioresource Technology*, **99**, 1196 (2008).
20. R. O. Dunn, Antioxidants for Improving Storage Stability of Biodiesel, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, **2**, 304 (2008).
21. C. Y. Lin and C. C. Chiu, Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel, *Energy Fuels*, **23**, 3285 (2009).
22. M. Canakci and H. Sanli, Biodiesel Production from Various Feedstocks and their Effects on the Fuel Properties, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 431 (2010).
23. J. Rodrigues, F. Cardoso, E. Lachter, L. Estevao, E. Lima and R. Nascimento, Correlating Chemical Structure and Physical Properties of Vegetable Oil Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83**, 353 (2006).
24. I. M. Atadashi, M. K. Aroua and A. A. Abdul, High Quality Biodiesel and its Diesel Engine Application: a Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14**, 1999 (2010).
25. J. -K. Kim, E. S. Yim, C. H. Jeon, C. S. Jung and B. H. Han, Cold Performance of Various Biodiesel Fuel Blends at Low Temperature, *Int. J. Automotive Technology*, **13**, 293 (2012).