

바이오디젤

Biodiesel



강명구 / LG칼텍스정유(주)
Myung Goo Kang / LG-Caltex Oil Corp.



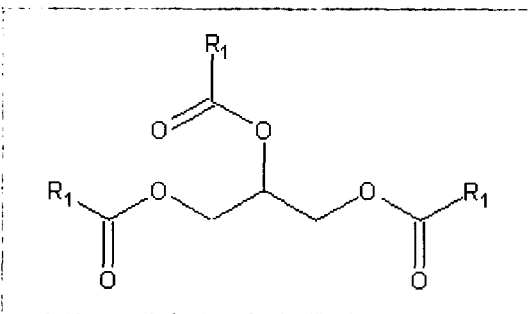
김재현 / LG칼텍스정유(주)
Jae Hyun Kim / LG-Caltex Oil Corp.

1. 서론

디젤 엔진이 처음 등장한 시기에는 씨앗이나 열매로부터 얻어진 기름을 연료로 사용하였으며 화석연료인 경유의 등장으로 더 이상 사용하지 않게 되었다.

더 이상 사용되지 않던 식물성 유지가 바이오 디젤이라는 연료로 새롭게 등장하고 있다. 왜 식물성 유지 자체가 사용되지 못하고 바이오 디젤이라는 연료로 전환되어 사용되는 것일까?

씨앗이나 열매로부터 얻어진 유지는 일반적으로 <그림 1>과 같이 트리글리세리드 (Triglyceride) 형태로 존재한다. 트리글리세리드는 R1의 탄소개수가 16~18 정도인 세계의 Ester Group을 갖고 있으며



(그림 1) Triglyceride

경유에 비해 분자량이 크다.

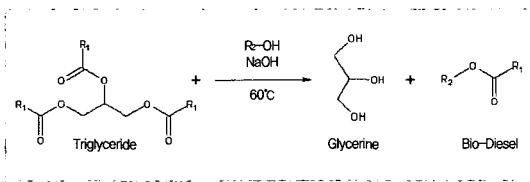
트리글리세리드를 전환과정 없이 연료로 직접 사용하는 경우에는 직접 사용할 수 있다는 편리성과 열량이 높은 재생에너지라는 장점을 갖지만, 점도가 높고 기화가 원활하지 않아 불완전연소가 일어나는 등 내연기관에 많은 문제를 야기시켜 왔다. 위와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 1) 트리글리세리드 형태의 유지를 에탄올 또는 원유로부터 정제된 경유에 희석하여 사용하는 방법, 2) 메탄올 또는 에탄올 등 잘 섞이지 않는 연료들과 에멀전화 시켜서 사용하는 방법, 3) 열분해 과정을 통해서 탄화수소를 얻는 방법 등이 시도되었지만 위와 같은 방법으로 전환된 연료로는 오늘날의 디젤 엔진에 직접 사용하기에는 적합하지 않다.

위의 문제점들을 개선하면서 트리글리세리드 유지를 연료로서 사용할 수 있는 방법은 Trans-esterification 과정을 통해서 바이오 디젤로 전환하는 것이다. Trans-esterification 반응은 널리 알려진 반응 메카니즘이지만 바이오 디젤이 연료로서 상용화될 수 있는 중요한 전환점을 제공하고 있다. 바이오 디젤의 특성, 생산공정, 품질관리의 중요성 등 일반적인 사항들을 간략하게 논해보고자 한다.

2. 바이오 디젤 개요

2.1 바이오 디젤이란?

바이오 디젤이란, 동물성 또는 식물성 지방산이 메탄올과 화학반응에 의해 전환된 경우 대체연료로 정의할 수 있다. Trans-esterification 반응은 <그림 2>와 같이 비교적 단순한 반응 메커니즘을 갖고 있다. 일반적으로 두 상(Two-phase) 반응으로 진행되는데 먼저 메탄올과 촉매를 반응시켜 Methoxide를 만들고 수분 및 이물질이 제거된 동/식물성 유지에 Methoxide를 주입하고 교반하면 쉽게 Trans-esterification 반응이 진행된다. 반응이 끝난 반응물을 정치하면 두 층으로 분리되는데 하층은 부산물인 글리세린이고, 상층이 자동차 연료로 사용되는 바이오 디젤이다.



<그림 2> Trans-esterification

2.2 바이오 디젤의 국내외 현황

2.2.1 국내동향

우리나라는 에너지 소비가 많은 산업구조를 갖고 있으면서도 에너지 자립도는 낮다. 최근 원유가격이 폭등하면서 에너지 위기에 대한 관심이 높아지고 있으며 아울러 대체에너지에 대한 관심도 높아지고 있다. 2002년 5월 25일부터 1년 동안의 시범보급사업은 대체에너지라는 개념 보다는 대기환경개선을 위한 목적으로 수도권과 전라북도에 한정되어 시행되었다.

바이오 디젤의 품질 및 사용상 문제점이 해결되지 않았던 1차 시범보급사업 시기에는 동절기 차량의

필터가 막히는 등 여러 문제점 발생하였다. 또한 에너지 공급회사, 자동차 메이커 및 소비자 사이에 바이오 디젤에 대한 공감대가 마련되지 않아 보급사업이 원활하게 진행되지 못하였다. 바이오 디젤의 품질확보 및 대체 에너지의 확보를 위해서 시범보급사업이 1년 연장되었고, 동시에 '바이오 디젤유의 디젤 기관 자동차 연료 적용성능 평가' 사업이 시작되었다. 이 평가사업은 바이오 디젤의 품질확립, 장기 저장 안정성 평가, 자동차에 미치는 영향 평가 등 전반적인 문제점을 확인하고 개선하는 방향으로 진행되고 있다. 평가사업이 종료되는 2006년 하반기에는 품질규격을 비롯하여 바이오 디젤의 전체적인 윤곽이 드러날 것으로 예상된다.

BD5 제품을 공급할 수 있는 기반이 마련되는 경우에는 1조원 규모의 거대 시장이 새롭게 만들어 질 수 있다. 현재 국내 바이오 디젤 생산업체로 4개 회사 정도가 등록되어 있으며, 일부는 준비를 하고 있다. 바이오 디젤이라는 대체에너지가 연료시장의 한 부분을 담당할 수 있을지 많은 관심이 모아지고 있다.

2.2.2 국외현황

바이오 디젤 연료가 가장 잘 보급되는 지역은 유럽이며 2010년까지 총 에너지의 12%를 바이오 에너지로 확보할 계획을 갖고 있으며, 바이오 에너지의 80% 이상을 바이오 디젤로 충당하려는 계획을 갖고 있다. 현재 유럽에서 판매되는 BD5 제품은 경우 규격인 EN 590으로 관리되고 있으며 경유로 판매되고 있다. 또한 바이오 디젤의 보급을 위해서 세계 혜택을 부여하고 있으며 세계 혜택의 이점을 이용하기 위해 에너지 공급회사들도 적극적으로 바이오 디젤을 보급하고 있다.

미국에서도 BD20이 보급되고 있으며, 2004년 세금 감면 법안을 통과시키는 등 바이오 디젤을 보급하기 위해 많은 노력들이 진행되고 있다.

2.3 바이오 디젤의 유용성

2.3.1 이산화탄소를 저감시키는 재생 가능한 연료

우리의 일상 생활과 밀접하게 관련되어 있는 측면에서 바이오 디젤의 장점은 무엇보다 재생 가능한 연료라는 것과 이산화탄소 배출량을 감소시킨다는 것이다. 2005년 2월에 화석연료로부터 배출되는 이산화탄소를 감축할 목적의 교토의정서가 발표되었으며, 앞으로 우리나라 산업에도 큰 영향을 줄 것으로 예상되고 있다. 교토의정서에 대한 뚜렷한 대책이 없는 상황에서는 에너지 소비를 줄이거나 다른 나라로부터 이산화탄소 배출권을 사오거나 아니면 이산화탄소를 배출하지 않는 연료를 사용해야 한다. 많은 연료를 사용할 수 밖에 없는 우리나라 산업구조를 감안한다면 이산화탄소 배출을 감소시키는 바이오 디젤이 좋은 대안이 될 수 있다.

그렇다면 바이오 디젤이 어떻게 이산화탄소 감소 효과를 나타내는지, 그리고 얼마만큼의 이산화탄소가 감소하는지 알아보자. 바이오 디젤의 원료가 씨앗이나 열매의 기름이라는 것을 상기하면서 출발해보자. 자동차에서 연소된 바이오 디젤은 이산화탄소로 배출된다. 바이오 디젤은 산소원자를 포함하고 있기 때문에 연소 효율이 높으며 화석연료인 경유에 비해 이산화탄소 배출은 증가하게 된다. 그렇다면, 이산화탄소가 감소한다는 말은 어떻게 생각해야 하는가? 바로, 이산화탄소의 순환이다. 배출된 이산화탄소는 식물이 재배될 때 흡수되며 씨앗이나 열매로 전환되어 목적이인 바이오 디젤로 재순환되는 것이다. 완벽한 재순환 과정이다.

그러나 식물을 재배하고 바이오 디젤을 생산하고 사용자에게까지 배송하는 일련의 과정에 사용되는 에너지는 대부분 화석연료를 사용하게 되므로, 바이오 디젤로의 순환된 양에서 바이오 디젤 생산에 소모된 화석연료만큼을 제외하면, 경유에 비하여 약 79%의 이산화탄소 저감효과를 보여주고 있다. 물론

국내에 시범보급중인 BD20은 약 16%의 이산화탄소 저감효과를 나타내고 있다.

2.3.2 배출가스를 감소시키는 환경 친화적 연료

바이오 디젤은 <그림 2>에서와 같이 산소를 함유하고 있다. 산소원자는 연료가 엔진내부에서 연소할 때 완전연소가 일어나도록 도움을 준다. 따라서 경유에 비해 매연 배출량이 현저하게 감소되고 VOC 및 일산화탄소의 배출량도 줄어든다.

또한 식물성 원료로 만들어진 바이오 디젤은 생분해성이 좋아서 누출로 인한 오염이 발생하여도 쉽게 분해되어 오염에 의한 문제점을 최소화할 수 있는 등 대표적인 환경친화적 연료로 인식되고 있다.

2.3.3 세탄가 및 윤활성을 높여주는 고품질의 연료

세탄가가 높은 연료는 자동차의 초기 시동성 및 운전중의 정숙성을 개선시켜 주는 특성이 있다. 일반적으로 바이오 디젤은 경유에 비해 상대적으로 높은 세탄가를 갖고 있다. 유럽에서 널리 사용되는 Rapeseed 바이오 디젤은 55정도의 세탄가를 가지며, 동남아시아에서 쉽게 생산이 가능한 Palm 바이오 디젤의 세탄가는 62정도로 높은 세탄가를 갖고 있다.

또한 Ester 작용기를 갖고 있는 바이오 디젤은 그 자체로 좋은 윤활 성능을 갖고 있기 때문에 경유에 0.3 v/v% 이상을 혼합하여 사용하면 국내규격을 만족할 만한 수준의 성능을 나타낸다.

2.3.4 저온에서 쉽게 굳는 특성을 갖는 연료

바이오 디젤이 많은 장점을 갖고 있지만 해결되어야 할 과제도 많다. 가장 시급한 것은 바이오 디젤의 품질관리이다. 그 중에서도 동절기에 원활하게 사용하기 위해서는 품질관리가 필수적이다. 바이오 디젤의 물성은 원료에 따라 상이하며, 지역적으로 풍부



Transportation Fuels Technology

한 원료도 다르기 때문에 일정한 품질기준을 모두 만족시키기가 쉽지는 않다. 일 예로 유럽에서는 Rapeseed가, 미국에서는 Soybean이, 아시아에서는 Palm이 쉽게 수급될 수 있는 원료이며, 각각의 원료로부터 만들어진 바이오 디젤은 서로 상이한 특성을 나타낸다. 특히나 Palm은 상대적으로 포화도가 높기 때문에 바이오 디젤 역시 포화도가 높다. 포화도가 높다는 것은 쉽게 굳는다는 것을 의미하며 동절기 사용에 따른 문제점을 야기시킬 수 있다. 포화도가 높은 연료를 사용하기 위해서는 경유에 혼합되는 양을 줄이거나 저온 유동성을 향상시킬 수 있는 첨가제가 필수적으로 필요하다.

국내에서도 대량으로 이용 가능한 원료는 몇 종류로 한정되어 있으며 원료에 따라 물성이 크게 다르므로 바이오 디젤 규격정립에 더 많은 심사숙고 요구된다.

2.4.2 낮은 산화안정성 및 Seal 재료와의 부적합성
 바이오 디젤의 원료는 씨앗 또는 열매로부터 얻어진 유지이므로 쉽게 산화되고 부패될 수 있다. 마찬가지로 바이오 디젤 역시 쉽게 산화될 수 있으며 생분해능이 높아서 장기간 보관하기 위해서는 각별한 주의가 요구된다. 연료가 산화되면 검 및 부유물질과 같은 이물질이 만들어지고 이것들은 연료계통의 필터를 막는 문제점을 야기시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 저장탱크 상부에 공기층이 만들어지지 않도록 연료로 가득 채워 보관하거나, 산화방지제 등을 미량 주입하면 산화로 인한 문제점을 예방할 수 있다.

바이오 디젤은 원유로부터 얻어진 경유의 성상과 달라서 연료계통의 Seal 및 고무제품을 경화시키는 문제점이 보고되고 있지만 적절한 재질을 사용하는 경우에는 쉽게 해결될 수 있다.

3. 바이오 디젤의 품질관리 및 특성

3.1 제품 규격

바이오 디젤 규격은 크게 유럽에서 사용되는 EN 14214 및 미국에서 사용되는 ASTM D6751로 나누어 볼 수 있으며 각 나라마다 조금씩은 다르다. ASTM에 비해 EN 규격이 보다 엄격하며, 우리나라에서는 유럽규격인 EN 14214를 기초로 바이오 디젤의 규격을 정립하려는 노력이 진행되고 있다.

〈표 1〉은 바이오 디젤 및 국내의 초저유황경유 제품의 규격이며, 품질관리 측면에서 왜 중요한지를 살펴보고자 한다. 바이오 디젤의 품질은 원료 및 정제과정에 따라 상이하므로 초기부터 잘 관리하는 것이 무엇보다 중요하다.

Ester Contents : 총 에스테르 함량은 원료가 에스테르로 전환된 반응 정도를 알려주는 지표로 이용할 수 있다. 에스테르로의 전환율이 낮으면 반응되지 않은 물질들이 많음을 의미하며, 이러한 물질들은 엔진 내부에 퇴적물을 형성하고 연료 분사에도 악영향을 준다.

Density : 밀도가 높다는 것은 에너지 밀도가 높다는 것을 의미하며, 일반적으로 연비가 좋다는 것으로 표현된다. 그러나 바이오 디젤의 밀도가 경유보다 높지만 실제 연비는 경유의 90% 수준이다. 디젤연료 분사 시스템에서는 연료의 밀도가 중요한 설계변수이므로 경유와 혼합하여 사용하는 경우에 주의가 요구된다.

Viscosity : 자동차 연료 분사펌프의 압력저하에 따른 Injector Leakage를 방지하고, 원활한 분사 및 기화를 위해서 점도의 상/하한 값을 규격화 해 놓고 있다. 일반적으로 바이오 디젤의 점도가 경유보다 높은 특성을 보이고 있으므로 경유에 혼합하여 사용하는 경우 점도 상승에 유의해야 한다. 높은 점도는 연료 계통에서 막힘 현상을 일으키고 연료 분

〈표 1〉 BD100의 EN 14214, ASTM, 국내제안규격(KS) 및 초저유황경유 제품규격

Properties	Unit	EN 14214	ASTM D6751	KS (제안규격)	초저유황경유
Ester Content	%(m/m)	≥ 96,5	-	≥ 96,5	-
Density at 15°C	kg/m ³	860~900	-	860~900	815~855
Viscosity at 40°C	mm ² /s	3,50~5,00	1,9 ~6,0	1,50~5,50	1,9 ~5,5
Flash Point	°C	≥ 120	≥ 130	≥ 120	≥ 40
Sulfur Content	mg/kg	≤ 10,0	≤ 15,0	≤ 10,0	≤ 30
Carbon Residue (on 10% Distillation Residue)	%(m/m)	≤ 0,30	-	≤ 0,50	≤ 0,15
Cetane Number		≥ 51,0	≥ 47	협의중	≥ 45
Sulfur ash Content	%(m/m)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	-
Water Content	mg/kg	≤ 500	-	≤ 500	-
Total Contamination	mg/kg	≤ 24	-	≤ 24	-
Copper Strip Corrosion (3h at 50°C)	rating	Class1	-	≤ 1	-
Oxidation Stability, at 110°C	hours	≥ 6,0	-	≤ 6,0	-
Acid Value	Mg KOH/g	≤ 0,50	≤ 0,80	협의중	≤ 0,40
Iodine Value	g I/100g	≤ 120	-	Report	-
Linolenic Acid Methyl Ester	%(m/m)	≤ 12,0	-	≤ 12,0	-
Polyunsaturated(=4double Bonds) Methyl Ester	%(m/m)	≤ 1	-	≤ 1	-
Methanol Content	%(m/m)	≤ 0,20	-	≤ 0,20	-
Monoglyceride Content	%(m/m)	≤ 0,80	-	협의중	-
Diglyceride Content	%(m/m)	≤ 0,20	-	협의중	-
Triglyceride Content	%(m/m)	≤ 0,20	-	협의중	-
Free Glycerol	%(m/m)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	-
Total Glycerol	%(m/m)	≤ 0,25	≤ 0,24	≤ 0,25	-
Group I Metals(Na+K)	mg/kg	≤ 5,0	-	≤ 5,0	-
Group II Metals(Ca+Mg)	mg/kg	≤ 5,0	-	≤ 5,0	-
Phosphorus Content	mg/kg	≤ 10,0	≤ 10,0	≤ 10,0	-

무의 문제점을 야기시켜 엔진 수명에 악영향을 줄 수 있다.

Flash Point : 인화점은 제품의 취급 및 저장에 따른 안전과 밀접히 관련되어 있는 중요한 항목이다. EN 14214 및 ASTM D6751에 규정된 바이오 디젤 규격은 초저유황경유에 비해서 높게 규격화 되어 있다. 메탄올 함량이 높은 경우 인화점이 낮아지게 되므로 메탄올 제거에 주의가 요구된다.

Sulfur : 황 성분이 엔진의 마모나 침적물에 미치는 영향은 조건에 따라 달라진다. 그러나 현재 수도권에 보급되는 초저유황경유에 혼합되어 사용된다면 30ppm 이하이거나 황 성분이 없는 제품이어야 한다.

Carbon Residue : 탄소 잔류물은 연료유의 탄소 잔류물 생성 경향에 대한 정보를 준다. 탄소 잔류물 값은 연소과정에서 엔진 내부에 쌓이는 잔류물과 직접적으로 관련되지는 않지만 일반적인 추정은 가능하게 해 준다. 잔류 탄소물은 연료 분사기 Tip이나 다른 부품에 퇴적되어 마모를 증가시키고, 엔진 수명 및 연비에 악영향을 준다.

Cetane Number : 세탄넘버는 연료의 점화 품질과(Ignition Quality) 관련되어 있으며, 궁극적으로 배출가스 및 정숙성에 영향을 미친다. 일반적으로 CN는 Cetane Index (CI)로부터 유추할 수 있으나, 바이오 디젤의 경우에는 증류 온도 분포가 일정한 값을 갖기 때문에 CI를 이용할 수는 없으며 시험 값인 CN를 이용해야 한다. CN가 높은 제품은 저온, 저압에서 쉽게 연소되어 엔진의 녹킹현상을 낮추는 반면에, CN가 낮은 제품은 녹킹현상이 증가해서 엔진 부품을 손상시킬 수 있다.

Sulfur Ash : 일반적으로 회분을 만드는 물질은 1) 마모를 일으키는 고체, 2) 제품에 녹아있는 형태의 Metallic Soap, 3) 제거되지 않은 촉매 등 세가지 형태로 존재할 수 있다. 고체물질 또는 제거되지

못한 촉매는 Injector, Fuel Pump, Piston 및 Ring 등에 마모를 일으키며, Metallic Soap은 필터를 막거나 엔진내부에 침적물로 쌓이게 되므로 잘 관리해야 한다.

Copper Strip Corrosion : 제품 중에 Acid나 황 성분을 갖는 물질들은 연료 시스템에 있는 구리 재질의 부품에 부식과 관련한 문제를 야기시킬 수 있다.

Total Contaminations : 오염 물질들은 에스테르화 과정에서 생성되며, 제거되지 않은 촉매 및 비누화가 되지 않는 물질들이다. 이러한 물질들은 엔진 내부에 퇴적물로 쌓이고, 저온 유동성에 악영향을 준다.

Water Contents : 제품에 함유된 용해수는 바이오 디젤을 지방산으로 분해시킬 수 있으며, 유리된 지방산은 필터를 막는 문제를 일으킬 수 있다. 용해된 수분이 물방울로 분리될 경우 엔진을 정지시키고 부식을 일으킬 수 있다.

Oxidation Stability : 연료의 산화안정성을 측정하는 지표이며, 용해되어 있는 산소나 활성 산소가 많은 경우 제품의 산화안정성을 저하시킨다. 연료가 산화되면 검과 같은 이물질이 만들어지며 이러한 이물질들은 연료 계통을 막을 수 있다.

Acid Number : 산가는 Free Fatty Acid 및 공정에서 제거되지 않은 산의 농도를 알려준다. 높은 산가는 연료 시스템에 침적물을 증가시키고 부식을 유발시킬 수 있다.

Iodine Number : 바이오 디젤의 불포화도를 나타내는 지표로 이용된다. 포화도가 높은 제품은 세탄가를 향상시켜 엔진 작동성을 개선시킬 수 있으며, 반면에 불포화도가 높은 제품은 낮은 온도에서 점도를 상승시켜 저온운전성 및 연료계통에 문제를 야기시킬 수 있다.

Linolenic Acid Methyl Ester & Polyunsaturated (≥4 Double Bonds) Methyl Esters : 해바

P u r e B i o D i e s e l

라기유, 대두유, 목화씨유, 옥수수유 등에 리놀레닉 지방산이 다량 함유되어 있다. 리놀레닉 산은 불포도화가 높아 용해점 및 세탄가가 낮은 특성이 있다. 다량의 리놀릭산 메틸에스테르는 쉽게 중합반응이 진행되어 검을 만들며, 또한 크랭크케이스 내부로 들어가서 윤활유를 묽게 만드는 등 많은 문제를 야기시킬 수 있다.

Methanol Contents : 바이오 디젤의 인화점에 영향을 주며, 엔진의 알루미늄 및 아연 재질에 부식을 일으킬 수 있다. 또한 메탄올이 많으면 연소특성이 저하된다.

Free Glycerin : 글리세린이 많으면 Injector Deposits을 증가시키고 연료 시스템을 막는 문제점을 야기시킨다. 글리세린은 저장탱크나 연료 시스템의 하단에 축적되며, 물이나 반응되지 않은 모노글리세리드 같은 물질들과 응집되어 더 큰 문제를 야기시킬 수 있으므로 주의가 필요하다.

Total Glycerin : 총 글리세린은 반응이 되지 않은 유지 및 부분적으로 반응된 유지를 포함한다. 높은 농도의 총 글리세린은 Injector Deposits 및 동절기 특성을 저하시킬 수 있으므로 관리가 중요하다.

Metals : 에스테르화 공정에 사용된 금속 촉매들이 제거되지 않을 경우 제품 중에 금속성분이 증가하게 되며 연소과정에서 Ash 발생량을 증가시킬 수 있다.

Phosphorus Contents : 인 성분은 배기가스 저감 시스템에 사용되는 촉매의 독으로 작용하게 되므로 낮은 농도로 관리되어야 한다. 촉매 전환 장치는 경유차량에서 아주 보편적으로 사용되므로 인 함량 규제는 더욱 더 중요해지고 있다.

Reduced Pressure Distillation : 경유의 증류온도는 150~370℃ 사이의 넓은 분포곡선을 갖는데 비해 바이오 디젤은 330~360℃ 사이의 좁은 분포곡선을 갖는다. 일반적으로 바이오 디젤을 구성하는 탄화수소의 탄소 개수는 16~18개 정도이기 때문에

유사한 증류온도를 갖는다. 300℃ 이상의 온도에서 바이오 디젤을 증류하는 경우, 제품의 낮은 안정성 때문에 Cracking 현상이 일어나는 경우가 있다. 따라서 감압증류를 통해서 증류온도를 측정해야 정확한 증류온도를 구할 수 있다. 비점이 높은 물질들은 엔진 내부에 퇴적물로 쌓이는 경향이 있으며, 동절기에 저온 유동성 감소 등의 문제점을 야기시킬 수 있다.

Cloud Point : 운점은 연료 중의 왁스가 석출되는 온도이며, 바이오 디젤은 동절기에 쉽게 굳는 특성이 있으므로 사용 시 특별한 주의가 필요하다.

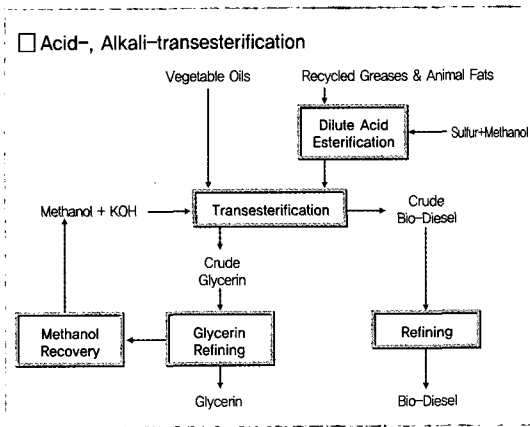
4. 바이오 디젤 생산 공정

바이오 디젤을 생산하는 공정은 크게 촉매를 사용하는 공정과 촉매를 사용하지 않는 공정으로 나누어 볼 수 있다. 촉매를 사용하는 공정의 장점은 상온 및 대기압과 유사한 조건에서 제품을 생산할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이와는 달리 촉매를 사용하지 않는 공정은 생산 및 제품의 정제공정이 비교적 단순하며, 일반적으로 초임계 조건을 이용하고 있다. 초임계 조건은 촉매를 사용하는 공정에 비해 메탄올 사용량이 많으며, 고온 고압의 조건이 필요하지만 제품의 정제과정이 필요 없는 큰 장점이 있다.

현재 보급된 상업적인 생산공정은 대다수가 촉매를 사용하는 공정이며, 초임계 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

4.1 산/알칼리 촉매를 이용한 생산공정

가장 일반적인 촉매는 산 또는 알칼리 촉매이다. <그림 3>은 알칼리 촉매를 이용한 생산공정의 개략도이다. 깨끗한 원료를 사용하는 경우에는 알칼리 촉매 및 메탄올을 이용하여 곧바로 Trans-esterification 반응을 진행시켜 바이오 디젤을 생산할 수 있다. 생산된 제품을 일정시간 정치하면 상층



(그림 3) 산/알칼리 촉매를 이용하는 생산공정

의 바이오 디젤과 하층의 글리세린으로 나뉘어지게 된다. 촉매를 이용하여 생산된 바이오 디젤은 반드시 정제공정이 필요하다. 정제과정에서는 물을 이용하여 여러번의 Washing 과정이 필요하다. 정제과정의 Washing 과정에서 다량의 폐수가 발생하게 되어 폐수 처리비용이 증가하게 되는데, 폐수 발생량을 줄일 수 있도록 개선이 요구되고 있다.

폐식용유와 같은 원료를 사용하는 경우에는 추가적으로 원료의 전처리 과정이 필요하다. 폐식용유 속에는 음식 찌꺼기, 물, 산화에 의한 Free Fatty Acid 등이 다량 함유되어 있다. 이러한 물질들은 Trans-esterification 반응에 따른 부산물을 만들

게 되므로 반드시 제거되어야 한다. 또한 폐유 수거처에 따라 좋지 않은 냄새가 나는 경우도 있는데 반드시 냄새의 원인도 제거해야 한다.

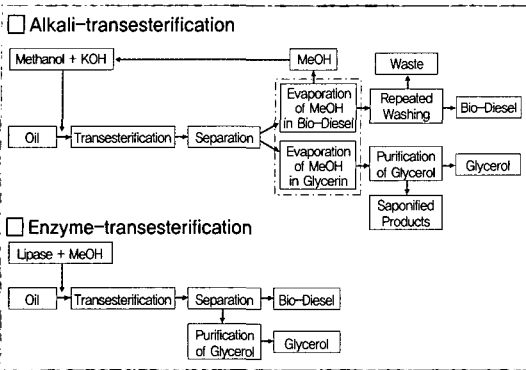
공정에 가장 큰 영향을 주면서 제거하기 어려운 물질은 Free Fatty Acid이다. Free Fatty Acid는 가열하여 제거하는 Steam Stripping, 가성소다로 비누화 반응을 통해 제거하는 Caustic Stripping, 용매를 이용하여 Fatty Acid만을 추출해내는 Solvent Extraction, Glyceride 형태로 다시 환원시키는 Glycerolysis, 산 촉매를 이용하여 Ester로 전환시키는 Acid Esterification 등 여러 방법을 이용하여 제거할 수 있으며 Free Fatty Acid의 함량에 따라 어떤 방법이 가장 좋은 지를 결정해야 한다. FFA 함량이 많은 경우에는 <그림 3>과 같이 산을 이용한 Acid Esterification으로 전처리 하는 것이 가장 일반적이다.

4.2 Enzyme 촉매를 이용한 생산공정

산/알칼리 촉매를 이용하는 생산공정에 비하여 Enzyme 촉매를 이용하는 생산공정은 많은 장점을 갖고 있다. <표 2>에서 알 수 있듯이 반응온도가 비교적 낮으며 원료에 함유되어 있는 수분이나 Free Fatty Acid에 상관없이 Methyl Ester를 높은 수율로 생산할 수 있다. 단 흠이 있다면 상대적으로 촉매

<표 2> 알칼리 촉매 및 Enzyme 촉매의 생산공정 비교

	Alkali-catalysis Process	Lipase-catalysis Process
Reaction Temperature	60-70°C	30-40°C
Free Fatty Acids in Feed	Saponified Products	Methyl Esters
Water in Raw Materials	Interference	No Influence
Yield of Methyl Esters	Normal	Higher
Recovery of Glycerol	Difficult	Easy
Purification of Esters	Repeated Washing	None
Cost of Catalyst	Cheap	Relatively Expensive



〈그림 4〉 산/알칼리 촉매 및 Enzyme 촉매의 공정개략도

비용이 너무 높다는 것이다.

〈그림 4〉는 알칼리 및 Enzyme 촉매를 이용한 두 공정의 개략도이다. 산/알칼리 촉매의 생산공정과 비교하여 볼 때 Enzyme 촉매를 사용하는 경우에 정제과정이 단순하다는 것을 쉽게 알 수 있다.

4.3 바이오 디젤 가격에 영향을 미치는 요소들

바이오 디젤의 원료는 씨앗이나 열매인 농작물이기 때문에 농작물의 작황, 무역조건, 지정학적 조건 등이 원료가격에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 깨끗한 원료를 사용하는 경우에 원료가격이 생산단가의 80%를 차지하며, 저급의 폐식용유를 이용하는

경우에도 약 50% 이상을 차지하기 때문에 값싼 원료를 어떻게 대량으로 확보할 수 있는가에 따라 바이오 디젤의 경쟁력이 좌우된다고 보아도 과언이 아닐 것이다.

5. 결론 및 향후 전망

현재 국내에서 진행되고 있는 ‘바이오 디젤유의 디젤기관 자동차 연료 적용 성능 평가’ 사업이 완료되는 2006년 하반기에는 BD100 및 BD5 제품의 규격이 제정될 가능성이 있으며, 제품규격의 제정을 바이오 디젤 시장이 본격적으로 열리는 신호탄으로 볼 수 있다.

바이오 디젤의 생산가격은 앞에서 언급하였듯이 원료의 가격에 따라 큰 차이를 보이므로 지역적으로 수급이 용이하고 저렴한 원료 확보가 무엇보다 중요하다. 국내의 바이오 디젤 시장은 유럽이나 미국에 비하면 초기단계로 미흡한 상황이다.

우리나라의 에너지 독립성을 확립하고 자연환경을 보전하며, 곧 우리 앞에 닥칠 교토의정서를 대비하기 위해서는 바이오 매스로부터 만들어지는 재생 연료유의 보급이 절실한 상황이며 바이오디젤이 한 축을 감당할 수 있기를 기대해 본다.

(강명구 정유제품연구팀 : kmg4618@gcaltex.co.kr)

참고문헌



1. Anjana Srivastava, Ram Prasad. Triglycerides-based Diesel Fuels. Renewable & Sustainable Energy Reviews 4(2000) 111-133
2. Hedeki Fukuda, Akihiko Kondo, Hideo Noda. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. Journal of Bioscience and Bioengineering
3. Fangrui Ma, Milford A. Hanna. Biodiesel Production: a Review. Bioresource Technology 70 (1999) 1-15
4. A.V. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic. Methanolysis of Used Frying Oil. Fuel Processing Technology 81 (2003) 1-6
5. Ana V. Lara Piazrro, Enoch Y. Park. Lipase-catalyzed Production of Biodiesel of Biodiesel Fuel from Vegetable Oils Contained in Waste Activated Bleaching Earth. Process Biochemistry 38 (2003) 1077-1082
6. Ayhan Demirbas. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: a Survey. Energy Conversion and Management 44 (2003) 2093-2109
7. NREL/SR-580-24089 (National Renewable Energy Laboratory)