

<기술논문>

국내 유통 바이오디젤 및 바이오디젤 혼합연료의 산화열화 연구

민 경 일^{1,2)} · 임 의 순¹⁾ · 나 병 기^{*2)} · 정 총 섭¹⁾

한국석유관리원 석유기술연구소¹⁾ · 충북대학교 화학공학과²⁾

A Study on Evaluation of Oxidation Degradation of Biodiesel and Biodiesel Blended Fuel Distributing in Domestic

Kyong-il Min^{1,2)} · Eui Soon Yim¹⁾ · Byung-Ki Na^{*2)} · Choong-Sub Jung¹⁾

¹⁾Green Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management, 33 Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

²⁾Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received 19 October 2012 / Revised 26 November 2012 / Accepted 4 December 2012)

Abstract : In this study, we suggested effective countermeasure of biodiesel oxidation problems by investigating the oxidation degradation of biodiesels derived from variable resources and the level of oxidation stability of current distributing biodiesel blended fuels (2%) in Korea, and oxidation stability change according to storage time (for 3 month) and biodiesel blending ratio (2, 5, 7, 10%). By the composition analysis results of biodiesel from various resources which are possible to distribute in Korea, the biodiesel from animal fat has poor oxidation stability and cold performance, while the biodiesel from coconut and palm kernel which are considered as future potential raw material showed good oxidation stability and cold performance.

The oxidation stability level of current distributing biodiesel blended fuels in Korea was excellent with showing over 30 hours (average 68 hours) stability, but the oxidation stability of the blended fuel with animal fat biodiesel having poor oxidation property (1.22 hours) was rapidly decreased to below 32 hours by mixing only 2%.

Therefore, we have to pay attention to quality control of oxidation property, because the oxidation stability problem can be caused by increasing biodiesel blending ratio and diversifying raw materials those have worse property.

Key words : Oxidation stability(산화안정성), Biodiesel(바이오디젤), Biodiesel blended fuels(바이오디젤 혼합연료유), Fatty acid methyl ether(지방산메틸에스테르), Quality specification(품질기준)

Subscripts

- BD : biodiesel
- FAME : fatty acid methyl ether
- CFPP : cold flow plugging point

1. 서 론

바이오디젤은 경유와 점도, 밀도 등의 물성이 유

사하고 세탄가가 높아 디젤엔진 및 기존 석유유통 인프라의 변경 없이 사용가능하며, 차량 연소에 의해 생성된 CO₂를 식물의 성장과정에서 광합성에 의해 다시 식물에 흡수되기 때문에 대기 중의 CO₂를 줄일 수 있고, 황 성분이 거의 없고 합산소연료로서 디젤기관에서의 연소성이 좋아 SO_x, CO, HC 및 Soot 등 유해 배출가스 저감효과가 있으며, 생분해성도 높아 환경오염이 적은 이점도 있어 전세계적으로 보급확대 중이다.¹⁻³⁾ 이에 국내 정부에서도 2006년 전국 상용화 보급 이후 바이오디젤 보급 활

*Corresponding author, E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

성화 정책을 활발히 추진하고 있으며, 2012년부터 2~5%로 의무화 보급을 시작하였다.⁴⁾ 또한 현재 검토되고 있는 신재생연료의무혼합제도(RFS)의 도입 시에는 더욱더 활발히 바이오디젤의 보급이 추진되리라 기대된다.^{5,6)} 따라서 바이오디젤의 혼합량 증가와 그에 따른 안정적인 원료수급 문제의 해결을 위해 동물성유지, 폐식용유 및 미세조류 원료 등 바이오디젤의 원료다양화가 이루어지고 있다.⁷⁾ 하지만 바이오디젤 원료다양화 및 혼합량의 증가에 따라 바이오디젤 구성성분의 물리·화학적 고유 특성으로 인한 열악한 품질특성인 저온특성과 산화안정성의 문제유발이 우려된다. 특히 바이오디젤의 산화안정성은 불포화 탄화수소의 증가에 의해 산화안정성이 급격히 저하 되는데 국내 조달 가능 국산 원료로서 각광받고 있는 폐식용유, 동물성유지 및 미세조류 유래 바이오디젤 등이 산화안정성에 열악한 특성이 있다.⁸⁻¹²⁾ 산화안정성 향상을 위한 방법으로 산화안정제를 혼입하는 방법이 있으나, 원료물질에 따라 그 영향이 다양하며, TBHQ가 가장 안정적으로 널리 사용되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾

바이오디젤의 산화는 산소 접촉, 온도, 햇빛 노출, 금속재질 접촉^{16,17)} 등의 저장환경에 따라 산화가 촉진되는데, 산화생성물로는 1차 산화생성물인 과산화물과 2차 산화생성물인 과산화물의 분해로 생성된 알코올, 케톤, 알데히드 및 산화종결반응으로 카르복실산 등 유기산이나 옥시산(Oxy acid), 에스테르, 고분자 중축합물 등이 있다. 이러한 산화생성물은 바이오디젤의 물성변화를 초래하는데, 고분자 중축합물에 의해 동점도 및 밀도가 상승하고, 유기산 등의 산 생성물에 의해 산가 상승 및 과산화물에 의한 세탄가의 상승 등을 초래하게 된다. 이러한 연료를 차량에 사용할 경우 유기산 등에 의한 금속재료의 부식과 고무·수지 등의 열화 및 중축합 고분자 물질이 연료공급 시스템의 축적물로 남아 차량 문제를 유발시킬 수 있다.⁸⁻¹²⁾

이에, 유럽의 경우는 장기 주차차량 등에서 차량 문제가 발생됨에 따라 바이오디젤 혼합 경유(BD7)에 대해 신규 시험항목으로 산화안정도품질기준(20시간 이상)을 도입(DIN EN 590, 2009)하고 있는 실정이다.

하지만, 바이오디젤에 대한 산화연구는 다양한 원료별 바이오디젤에 대해 실험실적으로 수행한 바는 많으나,^{8,21)} 현재 유통되고 있는 바이오디젤 혼합 연료에 대한 산화안정성의 수준 및 혼합량 증가에 따른 품질대책 등에 대해서는 구체적인 검토가 수행되지 않은 상황이다. 따라서 본 연구에서 우선적으로 국내에 보급이 가능한 원료별 바이오디젤의 조성을 정밀분석하여 품질특성에 미치는 영향을 규명하고, 현재 유통중인 정유 4사 바이오디젤 혼합 자동차용 경유(BD 2 부피%) 제품의 산화안정도 품질수준과 다양한 바이오디젤 원료(동물·식물성유지)를 확보하여 혼합량별(2, 5, 7, 10 부피%), 저장기간별(3개월) 산화안정성을 평가하여 국내 바이오디젤 혼합 경유의 산화안정성 품질에 대한 향후 대책방안에 대해 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 시험시료

2.1.1 국내 유통가능 원료별 바이오디젤

원료물질별 바이오디젤의 조성과 품질분석을 위해 우선 국내 유통가능 바이오디젤 원료를 조사하였다. 그 결과 동물성유지는 우(牛)지, 돈(豚)지, 계(鷄)지 및 피혁 부산물 등이 있으며, 식물성유지는 폐식용유, 대두유, 팜유 그리고 향후 도입가능 팜핵유 및 코코넛유 등이었다.^{6,7)} 따라서 이러한 원료물질 및 바이오디젤을 국내 연구소, 바이오디젤 제조사 및 석유관리원 자체적으로 원료 조달과 바이오디젤을 제조하여 평가시료를 확보하였다. Fig. 1은 국내 보급가능 주요 동물성 유지 종류의 파악을 위해 농촌진흥청 통계자료를 참고한 결과인데, 국내

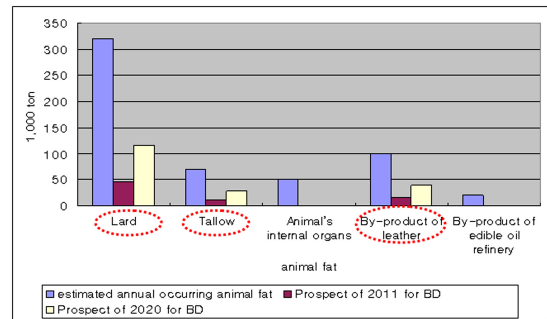


Fig. 1 Estimated amount of annual occurring animal fat

에는 돈지, 우지 및 가죽 부산물의 동물성유지가 많이 배출 되고 있었다.⁷⁾

2.1.2 국내 유통 자동차용경유

국내에 유통되고 있는 바이오디젤 혼합경유(BD2)의 산화안정도 품질수준을 모니터링하기 위하여 국내 정유 4사(SK에너지, GS칼텍스, S-OIL, 현대오일뱅크)의 여름용과 겨울용(8월~11월) 자동차용경유(BD2)를 각 정유사의 공장을 통해 확보하였다.

2.1.3 바이오디젤 혼합경유

국내 보급 원료의 약 76%를 차지하는 폐식용유(33%) 및 팜유(43%) 유래 바이오디젤과 ‘10년 12월에 허용된 동물성(돈지)유지 유래 바이오디젤을 바이오디젤 생산사를 통해 확보하고 정유사 연구소를 통해 확보한 바이오디젤이 포함되지 않은 베이스 경유에 2, 5, 7, 10 부피%씩 혼합 제조 하여 평가시료를 확보하였다.

2.2 시험장비 및 절차

2.2.1 바이오디젤 조성분석

확보된 바이오디젤의 구성성분 조성분석은 가스 크로마토그래피를 이용한 바이오디젤 함량 시험방법인 EN14103 시험방법을 참고하여 분석하였다. 이 시험방법은 Methyl nonadecanoate (C19:0 FAME)를 내부표준물질로 이용하며 지방산메틸에스테르(FAME) C6:0부터 C24:1까지 분석이 가능한 시험방법으로서 칼럼은 DB wax(길이 30m, 내경 0.25mm, 필름두께 0.25 μ m)칼럼, 온도조건은 60°C(2min)→10°C/min→200°C→5°C/min→240°C(7min), split ratio는 100mL/min, 유량은 1mL/min으로 하여 분석하였다. 시험장비는 Agilent사의 7890 GC를 사용하였다.

2.2.2 바이오디젤 혼합연료 산화안정성 시험

바이오디젤 혼합연료의 산화안정도 시험은 현재 유럽에서 적용중인 변형된 Rancimat 시험방법(EN 15751)을 적용하였다. Fig. 2에 반응조와 측정셀을 나타내었다.

Table 1에는 현행 바이오디젤(BD100) Rancimat 시험방법과 유럽에서 바이오디젤 혼합경유에 적용중인 변형된 Rancimat 시험방법을 비교하였다. Rancimat 시험방법은 연료를 110°C 가온 상태에서 일정량의

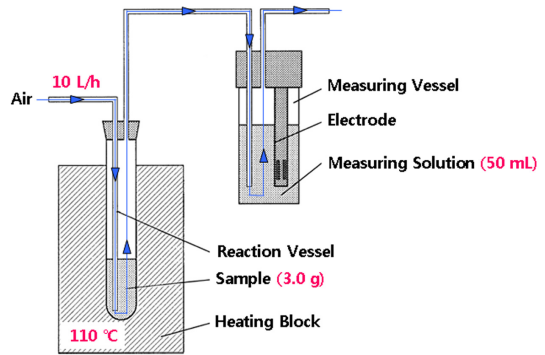


Fig. 2 Reaction vessel and test cell (Rancimat tester)

Table 1 Compare between oxidation stability test method (EN14112) and EN 15751

	Test method	
	EN 14112	EN 15751
Scope	BD100	BD100 and blends
Sample amount	3.0g	7.5g
Sample cell	150×24 mm	250×24 mm
Distilled water amount	50 mL	60 mL
<Test equipment(same)>		
<Sample cell>		

공기 흘리며 산화시켜 산화생성물인 유기산들이 증류수에 녹아 전도도가 급격히 증가하는 시점에서의 시간(유도기간, h)을 측정하는 방법인데, 변형된 Rancimat 시험방법인 EN15751과 EN 14112 시험방법의 차이점은 시험 시료량을 3.0g에서 7.5g으로 증가시킨 것이다. 따라서 시료량의 증가에 따라 측정 셀의 크기 및 증류수량도 증가되었다. 본 연구에서 사용된 장비는 Methrom사의 Rancimat 743을 이용하였다.

2.2.3 바이오디젤(BD100) 및 바이오디젤혼합연료 품질분석

바이오디젤 및 바이오디젤 혼합연료의 품질분석은 지식경제부 고시 제2009-68호의 별표 2. 바이오디젤(BD100) 및 고시 제2011-302호의 별표 3. 자동차용경유의 품질기준 항목 및 규정된 시험방법에

따라 분석하였다.⁴⁾ Table 2와 3에서 현행 바이오디젤 및 자동차용경유의 품질기준 및 분석시험방법을 확인할 수 있다.

2.2.4 장기 저장안정성 평가

장기저장(3개월) 안정성을 평가하기 위하여 Fig. 3과 같이 3L 철재 캔을 밀봉된 상태와 대기에 노출된 상태(송곳으로 3~4개의 구멍을 뚫음)에서 햇빛이 들지 않는 창고에 저장하며 장기 보관 전·후의 산화안정성을 평가 비교하였다. 저장 환경은 여름철 3개월(6~8월)로 하였으며, 외부온도는 평균 23.7~26.1°C 습도는 62~78%이었다.



Fig. 3 Test method of long term storage stability

3. 연구결과 및 고찰

3.1 바이오디젤(BD100) 및 바이오디젤 혼합연료 품질분석

평가시료 BD100의 품질분석 결과를 Table 2에 나타내었는데 폐식용유 및 팜유 바이오디젤은 모두 현행 품질기준을 만족하는 것을 확인하였으나, 돈(豚)지 바이오디젤은 산화안정도가 1.22시간으로 품질기준인 6시간에 미치지 못하였다. 바이오디젤 혼합경유의 품질분석 결과는 Table 3에 나타내었는데 바이오디젤이 혼합되지 않은 바탕시료의 경우 유효성이 품질기준을 벗어나는 결과를 나타내었으며, 바이오디젤 혼합에 따라 품질기준을 만족하는 것을 확인할 수 있다. 이는 바이오디젤의 유효성 향상 효과에 의한 것이다. 기타 시험항목은 모두 품질기준을 만족하였다.

3.2 국내 유통가능 바이오디젤의 조성 분석

동물성유지인 우(牛)지, 돈(豚)지, 계(鷄)지 및 피

Table 2 Quality test results of biodiesel derived from lard, waste oil, and palm

Properties	Spec.	Biodiesel			Test method
		Lard BD	Waste oil BD	Palm BD	
FAME content (% m/m)	96.5	98.5	99.2	99.7	Pr EN 14103
Flash point (°C)	120 ↑	178	178	178	KS M ISO 2719
Kinematic Viscosity (40°C, mm ² /s)	1.9-5.0	4.502	4.20	4.44	KS M 2014
Carbon residue (% m/m)	0.1 ↓	0.01	0.03	0.03	KS M ISO 10370
Sulfur content (mg/kg)	10 ↓	1.84	1.64	0.15	KS M 2027
Ash content (% m/m)	0.01 ↓	0.001 ↓	0.001 ↓	0.001 ↓	KS M ISO 6245
Copper corrosion (50°C, 3h)	1 ↓	1a	1a	1a	KS M 2018
CFPP (°C)	0 ↓	8.0	0.0	10.0	KS M 2411
Density (15°C, kg/m ³)	860-900	876.4	881.0	874.0	KS M 2002
Water content (% m/m)	0.05 ↓	0.0227	0.0402	0.0130	KS M ISO 12937
Solid impurities (mg/kg)	24 ↓	8.1	6.5	8.8	EN 12662
Total Acid Number (mg KOH/g)	0.50 ↓	0.25	0.08	0.03	KS M ISO 6618
Total glycerin (% m/m)	0.24 ↓	0.033	0.033	0.047	KS M 2412
Mono-glyceride (% m/m)	0.80 ↓	0.006	0.023	0.013	KS M 2412
Di-glyceride (% m/m)	0.20 ↓	0.000	0.000	0.006	KS M 2412
Tri-glyceride (% m/m)	0.20 ↓	0.000	0.000	0.008	KS M 2412
Free glycerin (% m/m)	0.02 ↓	0.027	0.009	0.019	KS M 2412
Oxidation stability (110°C, h)	6 ↑	1.22	1.10	22.50	EN 14112
Methanol (% m/m)	0.2 ↓	0.000	0.000	0.009	EN 14110
Alkali metals (mg/kg)	(Na+K) 5 ↓ (Ca+Mg) 5 ↓	0.1 ↓ 0.1 ↓	0.1 ↓ 0.1 ↓	0.1 ↓ 0.1 ↓	EN 14108, 14109 EN 14538
Phosphorus (mg/kg)	10 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓	EN 14107

Table 3 Property of biodiesel blended fuels

	Lard BD					Waste oil BD					Palm BD				
	0%	2%	5%	7%	10%	0%	2%	5%	7%	10%	0%	2%	5%	7%	10%
Poor point (°C)	-5.0	-4.0	-3.0	-5.0	-4.0	-5.0	-5.0	-4.0	-5.0	-5.0	-5.0	-4.0	-4.0	-4.0	-5.0
Flash point (°C)	52	58	58	58	58	52	58	58	58	58	52	58	58	58	58
Kinematic viscosity (40°C, mm ² /s)	2.60	2.61	2.65	2.68	2.72	2.60	2.61	2.65	2.67	2.71	2.60	2.64	2.68	2.71	2.75
Distillation (T90, °C)	352.0	350.1	348.9	348.1	347.3	352.0	348.2	349.2	348.2	347.4	352.0	349.0	349.1	348.4	346.5
Carbon on 10% residue (% m/m)	0.02	0.03	0.05	0.019	0.038	0.02	0.117	0.079	0.018	0.019	0.02	0.038	0.019	0.135	0.179
Water and sediment (% v/v)	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓
Sulfur content (mg/kg)	4.51	6.80	7.07	6.52	6.74	4.51	6.85	6.93	6.83	6.23	4.51	6.98	7.14	6.77	6.71
Ash content (% m/m)	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓
Cetane number (Cetane index)	55	55	55	55	56	55	54	55	55	55	55	55	55	55	55
Copper corrosion (100°C, 3h)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
CFPP (°C)	1.0	1.0	3.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0
Lubricity@60°C (HFRR wear scar dia, μm)	510	238	234	213	229	510	314	213	267	200	510	350	308	253	282
Density@15°C (kg/m ³)	823.0	824.0	825.6	826.6	828.2	823.0	824.1	825.8	826.5	828.6	823.0	824.0	825.5	826.6	828.1
FAME content (% v/v)	0.00	2.01	4.97	7.02	10.02	0.00	1.97	4.98	6.99	10.12	0.00	2.10	5.01	6.96	9.97
Oxidation stability (hr)	57.06	25.01	16.80	17.21	13.40	57.06	31.01	27.12	25.41	22.04	57.06	45.88	46.47	40.08	42.12

혁 부산물과 식물성유지인 폐식용유, 대두유, 팜유, 팜핵유 및 코코넛유 바이오디젤의 조성을 분석한 결과 4가지로 구분되어졌다. 동물성유지류, 코코넛유와 팜핵유의 라우르산류(C12 FAME가 주성분), 그리고 폐식용유와 대두유가 유사한 구성성분을 나타내었고 마지막으로 팜유로 구분되어졌다. Table 4에 4가지 형태의 바이오디젤의 대표적인 구성성분 조성에 대해 나타내었다.

동물성유지는 식물성유지와는 달리 탄소수 17개의 지방산메틸에스테르가 약 0.5% 혼합되어 있으며, 왁스 형성을 촉진할 수 있는 포화지방산(C16:0 : 23~25%, C18:0 : 11%)이 상당량 포함되어 있어 저온특성(CFPP : 7~8°C)이 열악한 것으로 나타났다. 또한 불포화지방산(C18:1 : 43~44%, C18:2 : 1~14%)도 57~60%로 상당량 포함되어 있어 산화안정성(약 1.6시간)도 좋지 않았다. Hoekman et al.¹⁰⁾의 레포트에 의하면 우지에 대해 16개의 참고 문헌을 인용하여 평균값을 나타내었는데, 국내 바이오디젤과 구성성분 조성이 전반적으로 유사하나, C18:0 FAME가 42.2%로 국내 분석값에 비해 과

량 포함되어 있는 것으로 나타나 있다. 물성값은 저온특성(CFPP)이 평균 13°C로 국내 분석값에 비해 약 3°C 정도 높았다.

라우르산류(C12 FAME가 주성분)인 코코넛유 및 팜핵유 바이오디젤은 기존 식물성유지 바이오디젤과 달리 C14 이하 지방산메틸에스테르 함량이 70% 이상 함유되어 있어 왁스형성이 어려운 저비점 성분에 의해 저온특성이 우수한 결과(-8~-9°C)를 나타내었으며, 불포화탄화수소는 약15%이하로 낮게 함유되어 있어 산화안정도도 우수한 결과(11.6~33.5시간)를 나타내었다. Hoekman et al.¹⁰⁾의 코코넛유 바이오디젤의 구성성분 조성에 대한 14개 문헌값의 평균 결과값에 의하면 국내 분석값과 유사하였으며, 저온품질(CFPP)은 평균 -5°C로 국내 분석값에 비해 약 3~4°C 높았다.

팜유는 알려진 바와 같이 C16:0 FAME의 함량이 약48%로 과량 함유되어 있어 필터막힘점(CFPP) 저온특성이 약 10°C로 가장 열악한 특성을 나타내었으나 산화에 치명적인 영향을 미칠 수 있는 이중, 삼중 불포화지방산이 다소 적어 산화안정성이 우수하

Table 4 Biodiesel composition according to raw materials

Components	Animal fat BD		Vegetable oil BD				
	Lard	Tallow	Coconut	Palm Kernel	Soybean	Waste oil	Palm
FAME C8:0	-	-	6	3	-	-	-
FAME C10:0	-	-	5	4	-	-	-
FAME C12:0	-	-	44	52	-	-	-
FAME C14:0	2	3	17	16	-	-	1
FAME C14:1	-	1	-	-	-	-	-
FAME C16:0	23	25	9	7	10	16	48
FAME C16:1	3	4	-	-	-	1	-
FAME C17:0	0.5	0.5	-	-	-	-	-
FAME C18:0	11	11	3	1	5	4	5
FAME C18:1	44	43	7	11	22	33	37
FAME C18:2	11	8	2	2	51	37	9
FAME C18:3	1	1	1	1	7	5	1
FAME C20:1	1	-	-	-	-	-	-
Others	2	2	3	1	3	3	0
Total (% m/m)	98.5	98.0	96.7	97.6	97.5	98.5	99.2
Unsaturated ME content (% m/m)	60	57	10	14	80	76	46
CFPP (°C)	8.0	7.0	-8.0	-9.0	-5.0	0.0	10.0
Oxidation stability (h)	1.6	1.6	33.5	11.6	2.2	1.1	10.5

였다.^{11,12)} Hoekman et al.¹⁰⁾의 27개 문헌의 평균 분석값에서도 유사한 구성성분 조성과 물성값(CFPP : 평균 9°C)을 나타내었다. 기타 대두유 및 폐식용유 바이오디젤은 산화에 열악한 불포화지방산이 과량 함유되어 있어서 산화 안정성이 열악하였으며, 저온특성은 코코넛유 및 팜핵유 바이오디젤을 제외하고는 타 연료에 비해 우수하였다. 이는 저온특성이 열악한 포화 탄화수소에 비해 불포화탄화수소가 과량 함유 되어있기 때문인 것으로 판단된다. Hoekman et al.¹⁰⁾의 대두유 바이오디젤에 대한 39개 문헌의 평균 분석값에서도 유사한 구성성분 조성과 물성값을 나타내었다.

3.3 실제 유통 경유의 산화안정도 품질수준

국내 정유사에서 생산된 8월 ~ 11월 유통 자동차용 경유(BD2)를 확보하여 산화안정도를 평가한 결과를 Table 5에 나타내었는데 정유사별, 계절별로는 특별한 경향성이 나타나지 않았으며, 유통기간이 최소 34시간에서 최대 100시간 이상, 평균값은 약 68시간이었으며, 모든 결과값이 30시간 이상으로 유럽의 품질기준인 20시간을 충분히 상회하는 결과를 나타내었다.

Table 5 Test results of oxidation stability of the diesel (BD 2%) distributed in Korea

Refineries in Korea	A	B		C	D			
		1	2		1	2		
Oxidation stability(h)	Summer	Aug.	34	52	-	100 ↑	83	89
		Sep.	42	64	65	63	100 ↑	59
	Winter	Oct.	82	42	-	-	100 ↑	-
		Nov.	-	95	-	100 ↑	86	-
	Mean	53	63	65	88	92	74	
	Min.	34	42	65	63	83.34	59	
Max.	82	95	65	100 ↑	100 ↑	89		

3.4 BD 혼합량 및 저장기간별 산화안정성

Table 6과 Fig. 4에 바이오디젤의 혼합량, 저장조건 및 저장기간에 따른 산화안정도 품질변화를 평가한 결과를 나타내었다. 바이오디젤 혼합량에 따른 산화안정도 품질분석 결과 산화안정도가 열악한 돈지 및 폐식용유 유래 바이오디젤의 경우 2%의 미량 혼합에도 급격히 산화안정도가 저하 되다가 5% 이상으로 혼합량이 증가될 경우에는 완만한 선형의 형태로 낮아졌다. 「석유 및 석유대체연료사업법」 바이오디젤(BD100)의 산화안정도 품질기준을 만족하지 못하는 돈지 바이오디젤을 5%이상 혼합할

Table 6 Test results of oxidation stability on the long term storage condition

Samples		Lard BD		Waste oil BD		Palm BD	
		3month		3month		3month	
		Initial	A* B*	Initial	A B	Initial	A B
Oxidation stability (h)	BD100 Diesel without BD	1		14		23	
	BD2	25	29 23	31	30 29	46	46 51
	BD5	17	16 18	27	29 25	46	43 45
	BD7	17	14 16	25	25 24	40	42 42
	BD10	13	13 14	22	24 24	42	42 42

*A : Open, B : Close

경우에는 유럽 규격(EN590) 20시간 이하 수준으로 낮아지기도 하였다. 하지만 BD100 품질기준을 만족하는 폐식용유와 팜유는 모두 20시간 이상을 유지하였다. 또한 3개월 간 철재캔의 밀봉 및 대기노출의 저장 전·후 시험 오차범위 내로 큰 차이를 나타내지 않았다.

4. 결론

국내에 유통되고 있는 바이오디젤의 구성성분에 따른 품질특성 및 바이오디젤 혼합연료의 산화안정성을 평가한 결과, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 국내 유통 및 유통 가능 바이오디젤은 동물성유지인 우(牛)지, 돈(豚)지, 계(鷄)지 및 피혁 부산물과 식물성유지인 폐식용유, 대두유, 팜유, 팜핵유 및 코코넛유 등이 있으며, 조성에 따라 4가지 형태의 구분되어질 수 있다.
 - ① C17 FAME를 함유하고 있으며, 산화안정성과 저온특성이 모두 열악한 동물성유지
 - ② C12 FAME로 대부분 구성되며, 산화안정성과 저온특성이 모두 우수한 코코넛유와 팜핵유
 - ③ 불포화지방산이 과량 포함되어 산화안정성이 열악한 폐식용유와 대두유
 - ④ C16 포화 FAME가 과량 포함되어 있어 저온특성이 열악하지만, 불포화지방산의 함량이 적어 산화안정성이 우수한 팜유

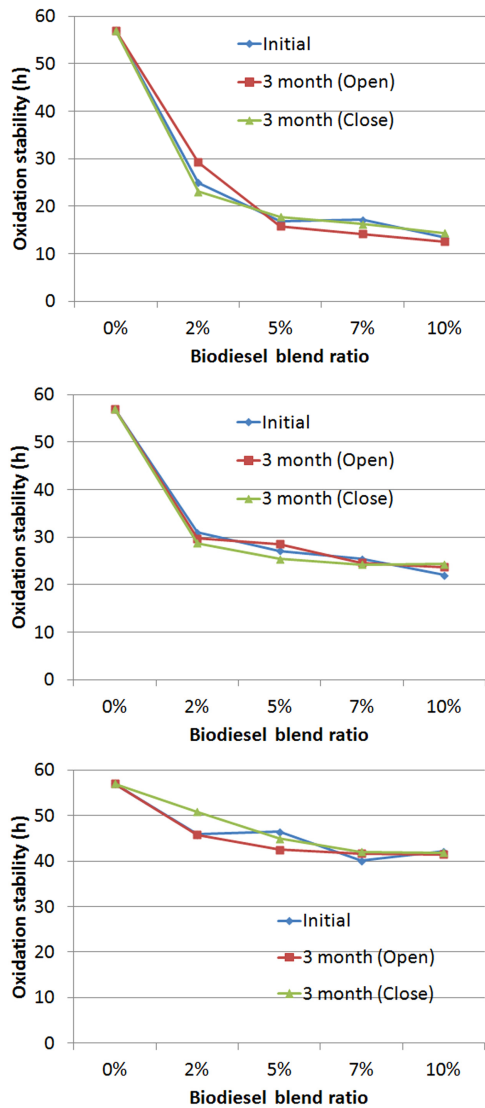


Fig. 4 Test results of oxidation stability according to the blending ratio of bio-diesel from Lard, waste oil, and palm

- 2) 국내 유통 자동차경유(BD2)의 산화안정도 품질 수준은 최소 30 시간, 평균 약 68시간을 나타내어 유럽의 EN 590의 산화안정성 품질규격인 20시간 이상을 월등히 상회하는 품질을 나타내었다.
- 3) 바이오디젤 혼합량에 따른 산화안정도 평가 결과 바이오디젤 원료 물질의 산화안정도에 의존하며 혼합량에 따라 선형적인 저하를 나타내었다. 결론적으로 현재 국내에 유통되고 있는 경유

(BD2)의 산화안정도 품질수준은 우수하나, 혼합하는 바이오디젤의 품질에 따라 경유의 산화안정도에 미치는 영향이 크다. 또한 바이오디젤의 산화안정성은 불포화지방산 함량에 의존하며, 국내 조달이 가능한 동물성유지 및 폐식용유 유래 바이오디젤의 경우 불포화지방산이 과량 함유되어 있어 산화안정도 품질이 열악한 상황이다. 따라서 향후 바이오디젤 원료 다양화 및 혼합량 증가에 따른 바이오디젤 혼합경유의 산화안정성 문제가 충분히 발생될 소지가 있으므로 품질관리에 주의를 기울여야 할 것이다.

References

- 1) Biodiesel Handling and Use Guide, 4th Edn., NREL Report, NREL/TP-540-43672, 2009.
- 2) Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APEC Region, APEC Report, EWG 02/2007A, 2009.
- 3) A. Monyem and J. H. V. Gerpen, "The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions," *Biomass. Bioenerg.* Vol.20, pp.317-325, 2001.
- 4) Petroleum and Petroleum Alternative Fuels Law, MKE Law, Korea, 2012.
- 5) K. J. Boo and J. H. Bae, A Study on Establishment of the 3rd Basic Plan for New and Renewable Energy Technology Development, Application, and Deployment, MKE Report, Korea, 2008.
- 6) E. S. Yim and J. G. Kim, Study for Introducing Renewable Fuel Standard (RFS), MKE Report, Korea, 2010.
- 7) H. S. Gwon and S. M. Jo, Establishment Plan of Biodiesel Resources Supply and Demand System, MKE Report, Korea, 2011.
- 8) G. Y. Jeong and L. H. Kim, Test of Biodiesel Oxidation Property, K-PETRO Report, Korea, 2007.
- 9) E. S. Yim and C. H. Jeon, Property and Performance Test of Biodiesel Fuels, MKE Report, Korea, 2007.
- 10) S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros and M. Natarajan, "Review of Biodiesel Compositions, Properties, and Specifications," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, RSER-1549, 2009.
- 11) Y. Abe, M. Toba, T. Mochizuki and Y. Yoshimura, "Influence of Degree of Unsaturation of Fatty Acid Methyl Ether on Oxidative Deterioration Behavior of Model Biodiesel Mixed Diesel Fuel," *J. Jpn. Petrol. Inst.*, Vol.52, No.6, pp.359-360, 2009.
- 12) J. A. Waynick, Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, NREL Report, CRC Project No.AVFL-2b, 2005.
- 13) T. T. Kivevele, M. M. Mbarawa, Á. Bereczky and M. Zöldy, "Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Moringa Oleifera Oil," *Energ. Fuel*, Vol.25, pp.5416-5421, 2011.
- 14) A. Obadiab, R. Kannan, A. Ramasubbu and K. S. Vasanth, "Studies on the Effect of Antioxidants on the Long-term Storage Stability and Oxidation Stability of Jatropha Biodiesel," *Int. J. Res. Chem. Environ*, Vol.2, Issue 1, pp.130-139, 2012.
- 15) G. Karavalakis and S. Stournas, "Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends," *Energy & Fuels*, Vol.24, Issue 6, pp.3682-3686, 2010.
- 16) S. Jain and M. P. Sharma, "Correlation Development for the Effect of Metal Contaminants on the Thermal Stability of Jatropha Curcas Biodiesel," *Energ. Fuel*, Vol.25, pp.1276-1283, 2011.
- 17) N. A. Santos, S. S. Damasceno, P. H. M. de Araújo, V. C. Marques, R. Rosehaim, V. J. Fernandes, N. Queiroz, I. M. G. Santos, A. S. Maia and A. G. Souza, "Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals," *Energ. Fuel*, Vol.25, pp.4190-4194, 2011.
- 18) M. M. Conceição, V. J. Fernandes, A. S. Araujo, M. F. Farias, I. M. G. Santos and A. G. Souza, "Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel," *Energ. Fuel*, Vol.21, pp.1522-1527, 2007.
- 19) Y. Abe, M. Toba, T. Mochizuki and Y. Yoshimura, "Oxidative Degradation Behavior of

- Fatty Acid Methyl Ester in Fish Oil Biodiesel and Improvement of Oxidation Stability by Partial Hydrogenation,” J. Jpn. Petrol. Inst., Vol.52, No.6, pp.307-315, 2009.
- 20) C. S. Jung, Y. J. Lee and J. I. Dong, “Life Time Estimation of Biodiesel and Biodiesel Blend Fuel from the Oxidation Stability Analysis,” Journal of The Korean Society for New and Renewable Energy, Vol.3. No.22, pp.17-23, 2007.
- 21) C. Y. Lin and C. C. Chiu, “Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel,” Energ. Fuel, Vol.23, pp.3285-3289, 2009.