

발전용 바이오중유용 원료물질의 품질특성 연구

장은정^{*,**} · 이미은^{*} · 박조용^{*} · 민경일^{*} · 임의순^{*} · 하종한^{*} · 이봉희^{*,†}

^{*}한국석유관리원 석유기술연구소

^{**}충북대학교 화학공학과

(2015년 2월 6일 접수; 2015년 2월 27일 수정; 2015년 3월 25일 채택)

A Study on the Quality Characteristics of Feedstocks for Power Bio-Fuel Oil

Eun-Jung Jang^{*,**} · Mi-Eun Lee^{*} · Jo-Yong Park^{*} · Kyung-Il Min^{*}
Eui-Soon Yim^{*} · Jong-Han Ha^{*} · Bong-Hee Lee^{*,†}

^{*}Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea

^{**}Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Chungcheongbuk-do, 361-763, Korea

(Received February 6, 2015; Revised February 27, 2015; Accepted March 25, 2015)

요약 : 신재생에너지 공급 의무화제도(Renewable Portfolio Standard(RPS))가 시행됨에 따라, 발전 사업자들은 의무공급량 이행을 위해 발전용 바이오중유를 사용하고 있다. 본 연구에서는 발전용 바이오중유의 원료물질별 물성과 원료 조성에 따른 발전용 바이오중유의 품질특성을 알아보았다. 발전용 바이오중유와 원료유지의 연료특성은 전산가, 동점도, 금속분 등 고시 상 품질기준 항목을 분석하였으며, 적외선 분광광도계와 고성능 액체크로마토그래피를 이용하여 조성분포를 분석하였다. 팜유계열의 저가의 고산가 유지는 유리지방산 함량이 높아 전산가가 높고, 금속분에 의한 회분함량이 높았으며, 바이오디젤 공정부산물물은 점도가 높았다. 동점도, 전산가, 금속분과 같은 발전용 바이오중유의 연료특성은 원료물질의 조성 및 혼합비와 관련이 깊다.

주제어 : 발전용 바이오중유, 중유, 신재생에너지 공급 의무화제도(RFS), 원료물질, 팜유, 동-식물성 유지

Abstract : As it carry out RPS(Renewable Portfolio Standards), power producers are using the power bio-fuel oil to meet their RPS quota. In this study, we test the quality characteristics of raw materials for power bio-fuel oil and the property changes of power bio-fuel oil by the kind of feedstocks. The power bio-fuel oil and feedstocks were analyzed for item of quality standard such as acid number, viscosity and metal contents. And it was analyzed for composition distribution by FT-IT and HPLC. Such as low priced palm oil series has high acid number and

[†]Corresponding author
(E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr)

ash contents due to high free-fatty acid and metal contents. And by-product of biodiesel have a tendency of high viscosity. The fuel properties of power bio-fuel oil, such as viscosity, acid number and metal contents are correlated with the constituent and the mixing ratio of the feedstocks.

Keywords : Power bio-fuel oil, Fuel oil(B-C), Renewable Portfolio Standard(RPS), Feedstock, Palm oil, Animal and vegetable oil

1. 서론

우리나라는 에너지 소비량과 온실가스 배출량이 세계 10위 이내인 반면 에너지의 97%를 해외에 의존하고 있어 정부는 ‘국가에너지 기본계획’ 및 ‘국가 온실가스 감축 목표’ 등 에너지 안보 및 온실가스 저감을 위한 정책에 주력하고 있다. 이러한 국가적 계획 및 목표 달성을 위하여 신재생에너지 공급 의무화제도(Renewable Portfolio Standard(RPS)), 신재생에너지 연료 혼합의무화제도(Renewable Fuel Standard(RFS)), 신재생열원 공급의무화 제도(Renewable Heat Obligation (RHO))와 같은 다양한 신재생에너지 보급활성화 정책을 추진하고 있다.[1-6]

이 중, 신재생에너지 공급 의무화제도(RPS)란 일정규모(500MW) 이상의 발전설비를 보유한 발전사업자에게 총 발전량의 일정량 이상을 신재생에너지로 생산한 전력으로 공급하게 하는 의무화 제도이다. 국내에서 2012년부터 RPS 제도가 시행됨에 따라 발전사가 의무공급량 이행을 위한 다양한 에너지원을 고려하면서 발전부문에서의 바이오연료 보급필요성이 대두되었다. 정부 및 이

해당사자간의 장기간 협의를 통해 ‘발전용 바이오중유 상용화 연구’ 추진단이 구성되었으며 발전용 바이오중유 시범보급사업과 상용화 법령개정(안) 마련을 위한 연구사업이 2년 동안 동시진행 되게 되었다.[7]

2014년 1월부터 『발전용 바이오중유 시범보급사업 추진에 관한 고시(산업부고시 2014-1호)』 및 『석유 및 석유대체연료 사업법』을 근거로 발전용 바이오중유 시범보급사업이 2년간 추진되고 있다. 현재 5개 발전사업자와 15개 생산업자가 산업통상자원부 장관으로부터 지정을 받아 시범보급사업을 수행 중이며, 2개 발전사업자는 바이오중유 100%를, 나머지 발전사업자들은 10 ~ 20%정도 C 중유에 혼합하여 발전용 연료로 사용 중이다.

국내에서 시범보급 되고 있는 발전용 바이오중유란 동·식물성 유지(폐식용유 제외) 원액이나 알코올을 유지와 반응시켜 만든 지방산에스테르, 또는 그 둘을 혼합·제조하여 품질기준에 맞게 생산한 연료를 말한다. Table 1과 같이 발전용 바이오중유는 주로 팜 열매에서 추출된 기름 또는 착유공정 부산물, 동식물성 유지, 바이오디젤 또는

Table 1. Feedstocks of power bio-fuel oil [8]

Palm Oil series	Animal and vegetable oil series	Biodiesel series
Crude Palm Oil (CPO)	Tallow	Biodiesel(BD)
Refined Bleach Deodorized Palm Oil (RBDPO)	Lard	Biodiesel Pitch (BD Pitch)
Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)	Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)	
Refined Bleach Deodorized Stearin (Palm Stearin)		
Palm Acid Oil (PAO)		

공정 부산물 등 다양한 저가의 유지들이 원료로 사용되고 있다.

대표적인 발전용 바이오중유의 원료인 팜유는 팜 나무 열매의 과육 및 종자에서 얻어지는 기름으로 착유 및 정제공정에 따라 다양한 종류의 팜유 및 부산물이 생산된다. 팜 열매를 채취하여 스템으로 살균하고 탈곡과정을 통해 중과피(mesocarp)를 분리한 후 압축기로 눌러 착유한 기름이 팜 원유(CPO)이며, 팜 착유를 위한 스템 살균 공정 및 팜 원유(CPO) 수세공정에서 나온 폐수 저장소(pond)의 상층 기름이 팜 산유(PAO)이다. 팜 착유공정을 통해 생산된 팜 원유(CPO)에는 원료의 부스러기, 검(gum)질, 단백질, 지방산, 색소, 냄새, 수분 등의 불순물이 함유되어 있으므로 정제공정이 필요하다. 팜 정제공정은 크게 물리적 정제와 화학적 정제로 나눌 수 있는데, 동남아시아는 주로 물리적 정제방법에 의해 팜유를 생산하고 있다. 팜 원유(CPO)를 물리적 정제(탈검, 탈색, 탈취) 시키면 정제 팜유(RBDPO)와 팜 부산물(PFAD)이 생산되며, 정제 팜유(RBDPO)의 저온 분리공정을 통해 팜 스테아린(Palm stearin)과 팜 올레인(Palm olein)이 생산된다.[9-18]

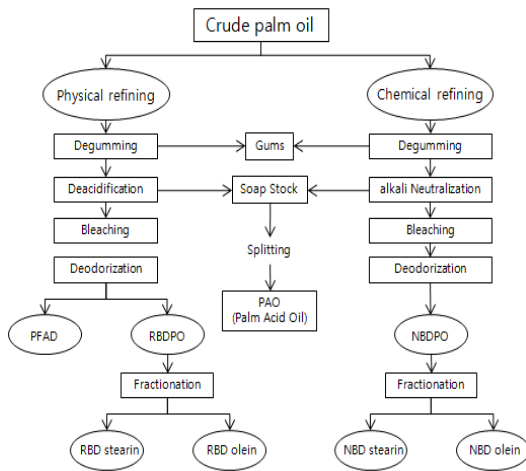


Fig. 1. Scheme of palm oil refinery.

동물성유지는 육상 또는 수산 동물의 지방조직으로부터 채취한 유지를 말하며, 주로 도축장의 폐유지나 가죽제조 부산물 등을 수거하여 가열을 통해 생지방내에 함유된 유지를 용출시킨 후 분리정제 과정을 통해 생산한다.[19-20] 바이오디

젤은 동·식물성 유지를 전처리한 후 촉매 존재 하에 알코올과 반응시킨 후 분리·정제하여 생산되는 에스테르 혼합물이며, 이 과정에서 공정 증류 잔사물인 바이오디젤 피치(pitch)가 생산된다.[19-24]

유지 종류별로 지방산 조성이 다양하며 경제성 확보를 위해 저가의 고산가 유지나 공정 부산물을 원료로 사용하기 때문에 발전용 바이오중유의 품질특성은 원료물질의 종류에 따라 달라진다. 본 연구에서는 국내에서 시범보급 중인 발전용 바이오중유의 원료물질들 중에서 많이 사용되고 있는 팜유 계열 4종, 바이오디젤 계열 3종 및 동물성 유지 1종에 대한 물성특성을 알아보았고 이들을 혼합하여 제조한 발전용 바이오중유의 품질특성에 대해 알아보았다.

2. 실험

2.1. 발전용 바이오중유 및 원료물질

발전용 바이오중유는 동·식물성 유지(폐식용유 제외) 원액이나 지방산에스테르 또는 이들의 혼합물로 고형불순물 및 수분제거, 혼합공정 등을 통해 생산된다.

본 연구에 사용된 발전용 바이오중유와 원료물질인 동·식물성 유지들은 국내 발전용 바이오중유 생산업체로부터 공급받았으며, C중유는 정유사에서 황 함량 0.3 무게% 규격으로 공급받았다. 동·식물성 유지들 중 팜 원유(CPO), 정제 팜유(RBDPO), 팜 부산물(PFAD), 팜 산유(PAO)는 동남아 지역의 수입제품이며, 바이오디젤, 피치, 동물성 유지는 국내 생산 제품이다.

2.2. 발전용 바이오중유 및 원료물질 품질분석 방법

발전용 바이오중유 및 원료물질에 대한 연료적 품질특성은 『발전용 바이오중유 시범보급사업 추진에 관한 고시(산업부고시 2014-1호)』 상의 품질기준 항목에 대해 분석 하였으며, 본 실험에서 적용한 발전용 바이오중유 품질기준과 시험방법은 Table 3에 나타내었다.

연료의 구성 원소(C, H, O) 분석을 위하여 원소분석기(Thermo社의 FLASH2000)를 이용하였으며, 원소분석 조건은 Table 4와 같다.

원료물질별 조성분석을 위하여 적외선 분광광도계(Thermo社의 Nicolet 6700)와 고성능 액체

Table 2. Constituent of test sample

Power bio-fuel oil (A)	Power bio-fuel oil (B)	Power bio-fuel oil (C)	Power bio-fuel oil (D)
Crude palm oil (30~60%)	Refined Bleach Deodorized Palm Oil (80~90%)	Refined Bleach Deodorized Palm Oil (70~80%)	Palm acid oil (10~20%)
Biodiesel pitch (10~30%)	Biodiesel pitch (10~20%)	PFAD (5~10%)	Biodiesel pitch (50~70%)
Animal oil (10~20%)		Palm acid oil (5~10%) Biodiesel pitch (5~10%)	Biodiesel (10~20%)

Table 3. The Quality standard and test method of power bio-fuel oil

Property	Limit	Test method	
Flash point (°C)	min. 70	KS M ISO 2592	
Viscosity (40°C, mm ² /s)	20 ~ 100	KS M ISO 3104	
Carbon residue (wt.%)	max. 10	KS M ISO 10370	
Sulfur (wt.%)	max. 0.1	KS M ISO 8754	
Ash (wt.%)	max. 0.10	KS M ISO 6245	
Copper strip corrosion (50°C, 3h)	max. 1b	KS M ISO 2160	
Pour point (°C)	max. 27.5	KS M 2016	
Density (15°C, kg/m ³)	max. 991	KS M 2002	
Water (wt.%)	max. 0.20	KS M 0010	
Acid number (mg KOH/g)	max. 25	KS M ISO 6618	
Alkali metal (mg/kg)	Na	max. 70	AAS
	Ca	max. 30	AAS
	K	max. 70	AAS
Iodine number (g/100g)	max. 120	EN 14111	
Nitrogen (wt.%)	max. 0.3	KS M 2112	
Vanadium(V) (mg/kg)	max. 50	ICP	
Gross heating value (kcal/kg)	min. 9,000	KS M 2057	
Water and sediment (vol.%)	max. 0.5	KS M ISO 9030	
Si + Al + Fe (mg/kg)	max. 200	ICP	
Phosphorus(P) (mg/kg)	max. 100	ICP	

크로마토그래피(영린기社)를 이용하였다. 동·식물성 유지의 HPLC 분석조건은 칼럼 alltima HP C18 HL(5 μm, 250 mm × 4.6 mm), 검출기 ELSD(evaporation light scattering detector), 튜브

온도 100°C, 질소가스 2.0 L/min 조건에서 시료 주입량 10μl를 이동상 용매(90% acetone + 10% acetonitrile, 0.9 mL/min)와 함께 흘려주면서 분석하였다.[25]

Table 4. Element analyzer conditions

Item	C, H analysis	O analysis
Furnace temp. (°C)	L : 900, R : 680	1060
Oven temp. (°C)	75	65
Carrier flow (mL/min)	140	130
Reference flow (mL/min)	100	100
Detector	TCD	TCD

3. 결과 및 고찰

3.1. 발전용 바이오중유 원료유지의 품질특성

발전용 바이오중유의 주요 원료물질인 팜 원유(CPO), 정제 팜유(RBDPO), 팜 부산물(PFAD), 팜 산유(PAO), 바이오디젤(BD), 바이오디젤 피치(BD pitch), 동물성유지에 대한 품질을 평가하였다. 원료 유지들은 Table 5에서 보는 바와 같이 『발전용 바이오중유 시범보급사업 추진에 관한 고시(산업부고시 2014-1호)』 상의 품질기준에 준하여 품질평가를 하였으며, 원소함량(C, H, O)과 순발열량을 추가로 평가하였다.

인화점은 유지를 가열하여 유증기에 불꽃을 접근시켰을 때 발화하는 최소 온도로서 동식물성 유지 원액은 주요성분인 트리글리세라이드가 글리세롤 1분자와 지방산 3분자가 결합한 고비점 물질이므로, 유지를 알코올과 에스테르화 반응시켜 지방산 메틸에스테르(FAME)로 전환한 바이오디젤 대비 인화점이 높았다. 그 중 유리지방산(FFA, Free Fatty Acid) 등의 불순물 함량이 낮은 정제 팜유(RBDPO)와 동물성유지의 인화점이 높았다.

동점도(viscosity)는 유체의 끈끈한 정도를 나타내는 물리적 특성으로 중력 하에서 유체의 흐름에 대한 저항으로 표현된다. 동점도는 연료의 분무성에 관련된 항목으로 점도가 너무 높으면 분무입자가 커져 불완전연소가 되기 쉽고, 점도가 너무 낮으면 펌프 및 분무노즐이 마모되거나 펌핑 불량의 원인이 된다.[8] 동점도는 탄화수소의 탄소수가 증가할수록, 포화 탄화수소일수록 증가하는데, 원료 유지들 중 팜 부산물(PFAD), 바이오디젤(BD), 바이오디젤 피치(BD pitch)가 발전용 바이오중유의 품질기준(20~100 mm²/s)을 벗어났다. 바이오디젤 피치(BD Pitch)는 바이오디젤 정제과정의 증류 잔사물로 원료물질 및 공정에

따라 성분이 달라지나 주로 탄소수가 많은 고비점 성분이 많으므로 동점도가 가장 높았으며, 팜 부산물(PFAD)은 고산가 물질로 유동점이 시험온도인 40°C 이상이므로 동점도 측정이 불가하였다. 트리글리세라이드 대비 지방산 메틸에스테르(FAME)는 탄소수가 적으므로 바이오디젤(BD)의 동점도가 가장 낮았다.

잔류탄소(carbon residue)는 규정조건에서 시료를 증발, 열분해 시켰을 때 발생하는 코크스상 탄화물의 비율로 많을 경우 노즐이나 연소실 내에 카본이 퇴적되어 열손실이 커진다. 잔류탄소는 중질 유분일수록 그 값이 크므로 고비점 성분이 많은 바이오디젤 피치(BD Pitch)가 가장 높았다.

회분(ash)은 연료를 연소시켰을 때 남는 재 성분으로 고온 부식을 유발하는데, 주로 연료 중 금속분 성분들이 회분을 생성시킨다. 별도의 금속분 제거 공정 없이 생산되는 저가 유지인 팜(PAO)산유가 발전용 바이오중유의 품질기준(0.10 무게% 이하)을 벗어났다.

유동점(pour point) 시료가 유동하는 최저온도로 오일이 유동하지 않는 응고점보다 2.5°C 높은 온도를 말한다. 연료의 온도가 어느 온도이하로 떨어지면 굳어져 흐르지 않게 되어 저장, 수송, 취급에 지장을 주게 되는데 이 온도를 유동점이라고 한다.[8] 팜 부산물(PFAD)과 팜 산유(PAO)가 발전용 바이오중유의 품질기준(27.5°C 이상)을 벗어났는데, 일반적으로 산성 물질이 많을수록 유동점은 높아진다.

밀도(Density)는 단위부피당 질량으로서 연료성분의 탄화수소 구조 측정 시 활용하며, 불순물 함량이나 연료 분사량과 관련된 항목이다. 밀도는 탄화수소의 탄소수가 증가할수록, 포화 탄화수소일수록 증가하므로, 고비점 성분이 많은 바이오디젤 피치(BD Pitch)가 가장 높고, 상대적으로 탄소수가 적은 바이오디젤이 가장 낮았다.

Table 5. The physicochemical characteristics of material for power bio-fuel oil

Property	Materials of power bio-fuel oil ¹⁾							
	CPO	RBDPO	PFAD	PAO	Biodiesel (BD)	Biodiesel Pitch	Animal fat	
Flash point (°C)	270	318	198	204	184.0	260.0	306	
Viscosity @40°C (mm ² /s)	39.82	41.81	ND ¹⁾	29.70	4.51	120.00	41.06	
Carbon residue (wt.%)	0.06	0.13	0.28	0.98	0.05	1.12	0.27	
Sulfur (wt.%)	0.01	0.01	0.02	0.06	0.02	0.04	0.01	
Ash (wt.%)	0.004	0.015	0.049	0.252	0.016	0.050	0.008	
Copper corrosion (50°C, 3h)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	
Pour point (°C)	22.5	25.0	45.0	37.5	12.5	10.0	27.5	
Density (15°C, kg/m ³)	914.2	900.5	896.2	913.9	874.6	960.0	915.1	
Water (wt.%)	0.01	0.01	0.05	0.54	0.01	0.07	0.03	
Acid number (mg KOH/g)	16.2	0.5	189.4	111.0	1.0	3.0	3.1	
Alkali metal (mg/kg)	Na	<1	<1	4	59	<1	38	5
	Ca	4	<1	<1	<1	<1	3	1
	K	<1	<1	<1	42	<1	383	7
Iodine number (g/100g)	53	54	52	44	51	94	56	
Nitrogen (wt.%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	
Vanadium(V) (mg/kg)	0	0	0	0	0	0	0	
Gross Heating value (kcal/kg)	9,420	9,426	9,357	9,166	9,528	9,255	9,455	
Net Heating value (kcal/kg)	8,679	8,642	8,618	8,373	8,722	8,557	8,693	
Water and sediment (vol.%)	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Si + Al + Fe (mg/kg)	5	6	7	20	6	15	4	
Phosphorus(P) (mg/kg)	6	2	0	5	2	6	46	
Element contents (wt.%)	C	77.01	75.20	75.35	72.27	76.79	77.67	76.55
	H	11.75	11.56	11.72	12.26	11.95	10.99	11.79
	O	11.19	11.56	12.45	14.64	11.25	11.31	11.47

1) ND : not detectable

수분(water content)은 연소성 관련 항목으로 수분이 많으면 열손실이 생기고 연소상태가 불량해지며 휘도가 감소한다. 또한 연료 내 수분은 겨울철 연료라인에 결빙현상을 유발하여 연료흐름을 저해하며 연료탱크 내 응축 시 금속재질의 부식을 유발할 수 있다. 팜 산유(PAO)는 팜 착유공정에서 팜 열매송이(FFB, Fresh Fruit Bunch)의 스틱살균 과정 시 응축수와 함께 나오는 기름성분으로서, 일정량을 모으기 위해 저장소(Pond)에서 오랫동안 정체된 상태로 있기 때문에 산패가 발생하여 지방산이 높고 이물질이 많으며,

수분함량이 높다.

전산가(acid number)란 시료 1g 중에 함유되어 있는 산성 성분을 적정하는데 소요되는 염기의 수량으로 시료 그램 당 수산화칼륨의 mg 단위로 표시되므로 전산가가 크면 산화된 물질이 많다는 것을 의미한다.[8] 팜 부산물(PFAD)과 팜 산유(PAO)가 발전용 바이오중유의 품질기준(25 mg KOH/g 이하)을 크게 벗어났는데, 두 원료는 유리지방산(FFA) 함량이 높으므로 전산가가 높다.

요오드가(Iodine number)란 시료 100g과 반응한 요오드 양(g)으로 연료 내에 존재하는 이중결

합 수를 나타내는 척도이며 연료의 산화와 관련된 항목으로, 바이오디젤 피치(BD Pitch)의 요소비가 가장 높았다.

연료 중의 알칼리금속 및 토금속 성분들은 회분(ash) 등을 생성시켜 연소기관 내에 침전물(deposit)을 형성시키거나 탈질설비 중 선택적 촉매환원장치(SCR, Selective Catalytic Reduction)의 촉매를 피독시키며, 특히 나트륨과 칼륨은 이온화 경향이 큰 금속분으로 연료 내 함량이 높은 경우 연소실 내 부식을 발생시킬 수 있다. 바나듐 및 실리콘, 알루미늄, 철도 연소실 내 부식이나 기기마모를 유발할 수 있으므로 엄격한 관리가 필요하다.[8] 팜 산유(PAO), 바이오디젤 피치(BD Pitch)와 같은 저가의 공정부산물 들은 별도의 금속분 제거 공정 없이 생산되거나 제조 공정 상에서 금속분들이 혼합될 수 있기 때문에 금속분 함량이 높다.

유지 중의 인(P) 성분은 인지질에서 유래되는데, 연료 중 인 성분은 탈질설비의 촉매를 피독시키거나 검질을 형성하여 연료분사노즐을 막히게 하는 원인이 될 수 있다.[8] 동물성유지의 인 함량이 가장 높으며, 발전용 바이오중유로 사용하기 위해서는 탈 검(gum)공정 등을 통해 품질기준 이하로 인 성분을 제거해야 한다.

3.2. 발전용 바이오중유의 품질특성

발전용 바이오중유는 경제성을 확보하면서 고시 상 품질기준을 만족해야 하므로 대체로 고품질 정제유지와 저급유지를 2 ~ 4종 혼합하여 제조한다. 본 연구에서는 원료 유지에 따른 발전용 바이오중유의 품질특성을 평가하기 위하여 앞서 연구한 7종의 원료 유지들을 혼합하여 품질기준에 적합하도록 제조한 발전용 바이오중유의 품질특성을 평가하였다. 발전용 바이오중유 역시 Table 6에서 보는 바와 같이 『발전용 바이오중유 시범보급사업 추진에 관한 고시(산업부고시 2014-1호)』 상의 품질기준에 준하여 품질평가를 하였으며, 원소함량(C, H, O)과 순발열량을 추가로 평가하였다.

인화점은 정제 팜유(RBDPO)와 동물성유지를 원료로 하고 그 함량이 높을수록 발전용 바이오중유(A, B)의 인화점도 높았으며, 바이오디젤(BD)과 고산가유지(PAO, PFAD) 함량이 높을수록 인화점이 낮았다. 인화점은 원료 유지의 종류와 관계없이 특별한 추가공정 없이도 고시 상 품질기준을 만족하였다.

동점도는 바이오디젤 피치(BD pitch)가 혼합되거나 그 함량이 높은 발전용 바이오중유(A)의 동점도가 높았으며, 바이오디젤 함량이 높은 발전용 바이오중유(D)의 동점도가 낮았다. 유흥유의 경우 점도지수를 높여 온도에 따른 점도 변화를 줄여주기 위한 점도지수 향상제(viscosity index improver) 등을 첨가하기도 하나 경제성 등을 고려할 때 발전용 바이오중유는 동점도가 품질기준보다 낮으면서 원료가격이 높은 바이오디젤의 함량을 조절하는 것이 적합하다.

유동점은 바이오디젤 피치(BD pitch)가 함유된 발전용 바이오중유(A, D)의 유동점이 대체로 낮은 편이었다. 바이오디젤 피치(BD Pitch)는 바이오디젤 정제공정의 증류 잔사물로 원료물질 및 공정에 따라 성분이 달라지는데, 반응 부산물인 메탄올, 글리세린, 모노-, 디-, 트리글리세라이드 등 그 성분이 다양하다. 유동점은 연료 중에 탄소수가 높은 n-파라핀 성분들이 많을수록 그 온도가 높으며, 유동점강하제(Pour point depressants)를 첨가하여 그 온도를 낮출 수 있다. 유동점 강하제는 왁스결정을 보다 얇고 작게 만들어 인접한 왁스결정과 붙어서 엉기려는 경향을 감소시키고 더욱 작고 조밀하게 함으로써 유동점을 낮춰주는 첨가제이다. 첨가제는 미량 투여 하나 고가이며 동일 유종이라도 연료조성에 따라 적합한 첨가제 제품이 달라지므로 경제성 등을 고려할 때 발전용 바이오중유는 유동점이 높은 원료물질의 함량을 조절하는 것이 적합하다.

밀도는 팜 원유(CPO), 바이오디젤 피치(BD pitch), 동물성유지로 구성된 발전용 바이오중유(A)의 밀도가 가장 높았으며, 밀도가 낮은 바이오디젤이 혼합된 발전용 바이오중유의 밀도가 가장 낮았다. 밀도는 원료 유지의 종류와 관계없이 특별한 추가공정 없이도 고시 상 품질기준을 만족하였다.

발전용 바이오중유의 수분은 생산공정에서 침전, 원심분리, 진공탈수 등의 수분제거설비를 통해 제거되므로, 원료에 관계없이 고시 상 품질기준을 만족하였다.

전산가는 고산가 유지(PFAD, PAO)를 사용한 발전용 바이오중유(C, D)가 높았다. 고산가 유지들은 원액자체를 발전용 바이오중유 원료로 사용하면 높은 산가로 인해 혼합량에 제한을 받기 때문에 중화(neutralization) 및 산 분리(acid splitting) 등의 추가 공정을 통해 산 성분들을 제거하여 고시 상 품질기준을 만족시킨다.

Table 6. The physicochemical characteristics of power bio-fuel oil

Property	Fuel oil	Power bio-fuel oil				
	(B-C)	A	B	C	D	
Flash point (°C)	164	252	318	242	182	
Viscosity @40°C (mm ² /s)	147.20	81.31	41.07	41.04	21.43	
Carbon residue (wt.%)	5.43	0.86	0.21	0.42	0.11	
Sulfur (wt.%)	0.218	0.006	0.005	0.006	0.005	
Ash (wt.%)	0.007	0.003	0.005	0.011	0.039	
Copper corrosion (50°C, 3h)	1a	1a	1a	1a	1a	
Pour point (°C)	25.0	7.5	25.0	20.0	12.5	
Density (15°C, kg/m ³)	932.7	947.7	916.7	917.2	908.9	
Water (wt.%)	0.188	0.190	0.036	0.117	0.162	
Acid number (mg KOH/g)	1.0	1.4	0.4	20.6	22.7	
Alkali metal (mg/kg)	Na	9	15	0	25	27
	Ca	8	1	1	2	12
	K	11	2	≤0.1	≤0.1	8
Iodine number (g/100g)	38	99	30	55	63	
Nitrogen (wt.%)	0.12	0.05	0.00	0.01	0.01	
Vanadium(V) (mg/kg)	3	0	0	0	0	
Gross Heating value (kcal/kg)	10,630	9,291	9,388	9,398	9,467	
Net Heating value (kcal/kg)	9,963	8,654	8,713	8,717	8,802	
Water and sediment (vol.%)	0.035	0.010	≤0.01	0.100	0.085	
Si + Al + Fe (mg/kg)	30	3	3	25	83	
Phosphorus(P) (mg/kg)	20	10	9	10	6	
Element contents (wt.%)	C	85.85	78.04	77.31	76.66	77.31
	H	12.46	11.78	12.51	12.60	12.30
	O	0.84	10.21	10.15	10.36	9.76

요오드가는 바이오디젤 피치(BD pitch)를 사용한 발전용 바이오중유(A, D)의 요오드가가 높았다. 요오드가는 연료 내에 이중결합이 많을수록 높아지므로 이중결합을 제거하기 위해서는 수첨반응(hydrogenation) 등을 통해 이중결합을 제거할 수 있으나 경제성 등을 고려할 때 발전용 바이오중유 생산 시 요오드가가 높은 원료물질이 함량을 조절하는 것이 적합하다.

금속분은 저급유지인(PFAD, PAO)를 사용한 발전용 바이오중유(C, D)의 금속분함량이 높았으며, 팜 산유(PAO)를 사용한 발전용 바이오중유(D)는 Si+Al+Fe 함량도 높았다. 저가의 유지들은

원액 자체가 금속분 함량이 높기 때문에 산 수세(acid cleaning) 등의 추가 공정을 통해 금속 성분들을 제거하여 고시 상 품질기준을 만족시킨다.

인 함량은 동물성유지가 함유된 바이오중유일수록 높아지지만, 고시 상 품질기준 및 발전사 구매규격을 맞추기 위해 탈검 과정을 거치므로 10 ppm 이하로 관리되고 있다.

3.3. 발전용 바이오중유 및 원료유지의 조성분포

발전용 바이오중유 원료유지 종류에 따른 FT-IR 분광결과를 Fig. 2에 나타내었다. 동·식물성유지의 주성분인 트리글리세라이드는 주로

Palmitic acid(C_{16:0}), Stearic Acid(C_{18:0}), Oleic Acid(C_{18:1}), Linoleic Acid(C_{18:2}) 등과 같이 탄소 수 16개에서 18개의 지방산 3분자와 글리세롤이 결합되어 있다. 트리글리세라이드와 지방산에스테르 모두 에스테르(ester) 결합을 가지고 있기 때문에 모든 원료유지가 1750~1730 cm⁻¹ 영역에서 에스테르(-COOR)에 의한 C=O 피크가 나타났다. 유리지방산 함량이 높은 팜 부산물(PFAD)과 팜 산유(PAO)는 1725~1700 cm⁻¹ 영역에서 카르복시산(-COOH)에 의한 C=O가 피크가 에스테르 피크보다 더 높게 나타났으며, 피크 강도는 전산가에 비례하였다.

고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용한 원료유지의 조성분포 분석결과를 Fig 3에 나타내었다. 팜유 계열 원료물질(a, b)과 동물성유지(e)는 용출시간 3분 이후에서 트리글리세라이드에 결합되어 있는 지방산 조성에 따라 각각의 성분별로 피크가 나타났으며, 피크별 강도만 다를 뿐 유사한 패턴을 나타내었다. 바이오디젤(c)과 바이오디젤 피치(d)는 용출시간 3분 이내에서 피크가 나타났으며, 각각의 성분별로 분리되지 않았다. 고산가 저가유지인 팜 부산물(PFAD)과 팜 산유(PAO)는 본 연구에서 사용한 용매에 용해되지 않아 측정불가였다.

HPLC를 이용한 발전용 바이오중유 조성분포 분석결과 바이오디젤 계열 원료물질 혼합은 식별이 가능하였으나 동·식물성 유지 원액의 종류별 혼합여부 식별은 불가능하였다(Fig.4).

4. 결론

본 연구에서는 신재생에너지 공급 의무화제도(RFS)와 관련하여 의무공급량 이행방안으로 시범보급 중인 발전용 바이오중유의 원료물질인 동·식물성 유지의 종류에 따른 물성특성을 평가하였다. 발전용 바이오중유의 원료물질 중 팜 원유(CPO), 정제팜유(RBDPO) 및 동물성 유지는 고시 상 품질기준을 모두 만족하였으나, 팜 부산물(PFAD), 팜 산유(PAO), 바이오디젤(BD) 및 바이오디젤 피치(BD pitch)는 항목에 따라 품질기준을 벗어났다. 저가의 고산가 유지인 팜 부산물(PFAD)과 팜 산유(PAO)는 유리지방산(FFA) 함량이 높아 전산가가 높고, 유동점은 낮으며, 금속분에 의한 회분함량이 높았다. 바이오디젤은 동·식물성 유지의 주성분인 트리글리세라이드 한 분자를 촉매 존재 하에서 알코올과 에스테르화 반응 시켜 생산된 세 분자의 지방산메틸에스테르가 주요 성분

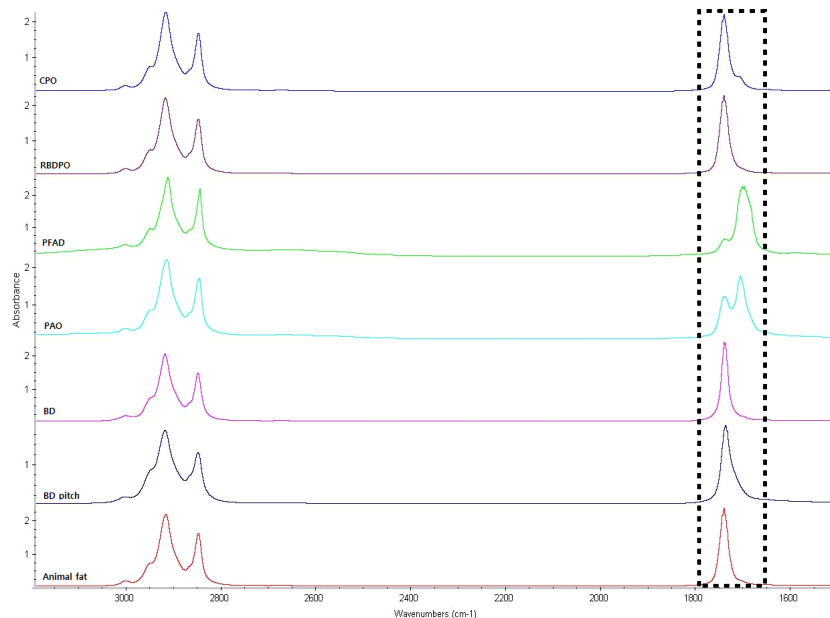


Fig. 2. The IR Spectrum of materials for power bio-fuel oil.

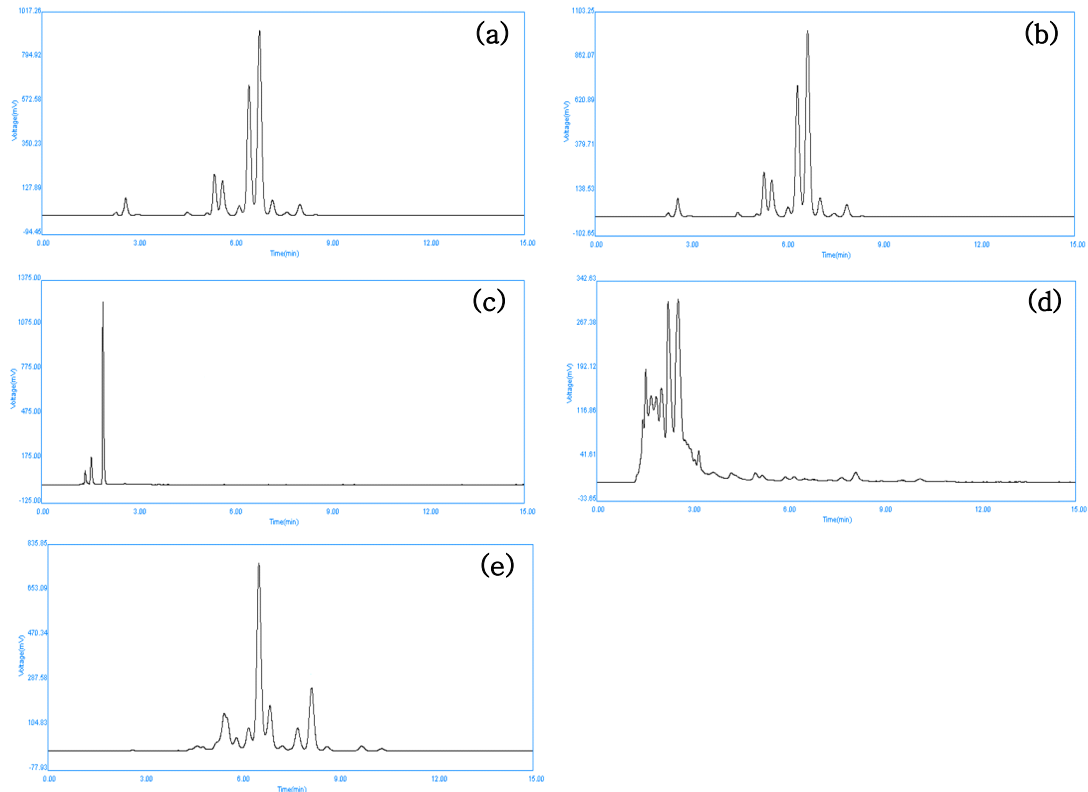


Fig. 3. HPLC chromatograms of different feedstocks ; (a) CPO, (b) RBDPO, (c) BD, (d) BD pitch, (e) animal fat

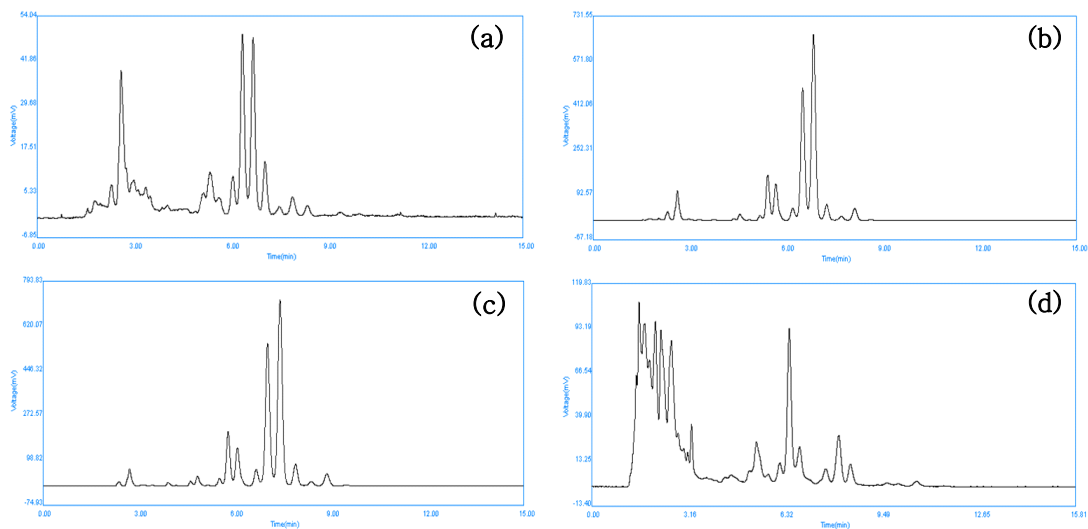


Fig. 4. HPLC chromatograms of different power bio-fuel oil ; (a) power bio-fuel oil(A), (b) power bio-fuel oil(B), (c) power bio-fuel oil(C), (d) power bio-fuel oil(D)

이므로 유지 원액 기반인 발전용 바이오중유 품질기준 대비 점도가 낮았다. 반면, 바이오디젤 피치(BD pitch)는 바이오디젤 생산공정의 증류 잔사물로 고비점 성분들이 많으므로 품질기준 대비 점도가 높았다. 발전용 바이오중유는 이러한 원료물질의 종류 및 함량에 따라 물성이 변하므로 경제성 등을 고려하여 원료의 혼합비를 조절하거나 탈산, 탈금속 등의 추가공정을 통해 품질기준에 적합하게 생산되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국중부발전, 한국서부발전, 한국남부발전, 한국동서발전, 한국지역난방공사, 한국석유관리원으로 구성된 「발전용 바이오중유 상용화 연구 추진단」의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. 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).
2. C. Felix, M. Emily, M. Jan and E. Ottmar. Climate policies for road transport revised(I) : evaluation of the current frame work, *Energy policy*, 39, 2396(2011).
3. R. E. H. Sims, W. Mabee, K. N. Saddler and M. Raylor, An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresour. Technol.*, 101, 1570 (2010).
4. S. K. Hoekman, Biofuels in the US.-challenge and opportunities, *Renewable Energy*, 34, 14 (2010).
5. S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout and A. K Dalai, Production of first and second generation biofuels : A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 578 (2010).
6. J. K. Kim, E. S. Yim, C. H. Jeon, C. S. Jung and B. G. Han, Int. J. Automotives, Technology, 13, 293 (2011).
7. J. H. Ha, "Demonstration project of bio-fuel oil in power plant - Current Status and problem", *KPetro Manage.*, 112, 80-83(2014).
8. Eun-Jung Jang, Jo-Yong Park, Kyung-il Min, Eui-Soon Yim, Jong-Han Ha, Bong-Hee Lee, A study on the quality characteristic of power bio-fuel oil for alternative fuel oil. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 31 : 562-571 (2014).
9. Ishani Mukherjee, Benjamin K. Sovavool, Palm oil-based biofuels and sustainability in southeast Asia : A review of Indonesia, Malaysia, and Thailand, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37: 1-12 (2014).
10. Sheil d, Casson A, Meijaard E, Noordwijk Mv, Gaskell J, Sunderland-Groves J, et al. The impacts and opportunities of oil palm in Southoeast Asia: What do we know and what do we need to know? In: CIFOR, editor. Bogor; (2009).
11. Lim S, Teong LK. Recent trends, opportunities and challenges of viodiesel in Malaysia. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14: 938-954 (2010).
12. Yusoff s, Hansen SB. Feasibility of performing a life cycle assessment on crude palm oil production in Malaysia. *Int J Life Cycle Assess.* 12 : 50-58 (2007).
13. Wicke B, Sikkema R, Dornburg V, Faaij A. Exploring land use changes and the role of palm oil production in Indonesia and Malaysia. *Land Use Policy* : 28 (2011).
14. Souza SPD, Pacca S, Avila MTdm Borges JLB. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. *Renew energy.* 35 : 2552-2561 (2010).
15. Obidzinsk K, Andriani R, Komarudin H, Andrianto A. Environmental and social impacts of oil palm plantations and their implications for biofuel production in Indonesia. *Ecol Sco* : 17 (2012).
16. Tan KT, Lee KT, Mohamed AR, Bhatia s. Palm oil : addressing issues and towards sustainable development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 : 420-427 (2009).

17. Weng CK. Soils management of sustainable oil palm cultivation. In : MPOB, editor. *Advances in Oil Palm Research*. Kuala Lumpur : Malaysia Palm Oil Board ; 371-410 (2000).
18. Ma AN. Treatment of palm oil effluent. In : Singh G, Lim KH, Leng T, David LK, editors. *OilPalm and the Environment : A Malaysian Perspective*. Kuala Lumpur : Malaysia Oil Palm Growers Council ; (1999).
19. Ivana B. Bankovic-Ilic, Ivan J. Stojkovicm Olivera S. Stamenkovic, Vlada B. Veljkovic, Yung-Tse Hung. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 : 238-254 (2014).
20. Ertan Alptekin, Mustafa Canakci, Huseyin Sanli. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant, *Waste Management.* 34 : 2146-2154 (2014).
21. Mekhilef S, Siga s, Saidur R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 : 1937-1949 (2011).
22. Jae-Kon Kim, Jo-Yong Park, Fuel properties of various biodiesel derived vegetable oil. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 30: 45-48 (2013).
23. S.Kent, Amber Broch, Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16: 143-169 (2011).
24. M. Oguma, N. Chollacoop, EAS-ERIA, Biodiesel fuel trade handbook 2010, 27-62(2010).
25. Jae-Kon Kim, Jo Yong Park, Cheol Hwan Jeon, Kyung-Il Min, Eui-Soon Yim, choong-sub Jung, Jin-Hui Lee. Fuel properties of Various Biodiesels Derived Vegetable Oil. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 30 : 35-48 (2013).