

# Biodiesel

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯  
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

## Abstract

바이오디젤(biodiesel)은 수많은 식물성유(植物性油, vegetable oil)에서 추출되는 재생가능한 디젤연료(renewable diesel fuel)이다. 이 논문은 바이오디젤(biodiesel)의 일반적인 특징을 간략히 설명하고 이 연료가 배기가스 성분에 미치는 영향 및 일반적인 석유디젤(petrodiesel)을 사용하는 디젤엔진의 재질과 바이오디젤(biodiesel)의 융합성(compatibility)에 대하여 논의하고자 한다.

## 1. Characterization of Biodiesel

콩, 서양유채, 해바라기, 코코넛, 야자수, 그리고 사용한 식용유 등 대부분 지방산(fatty acid) 트리글리세리드(triglyceride; 글리세린의 3개의 水酸基가 지방산과 결합한 에스테르, 譯註)인 많은 식물성유(vegetable oil) 및 동물지방이 디젤의 대체연료로 제안되어 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 식물성유(vegetable oil)은 재생가능한 에너지원이기 때문에 미국과 유럽에서 여러 종류의 법규 및 정부에 보증한 법안제안권에 의해 후원되어 왔다. 이러한 기름은 화학반응을 통하여 메틸에스테르(methyl ester)로 변환된 후 디젤연료로 사용된다. 한편, 미국 ASTM(American Society for Testing of Materials)의 바이오디젤 특별전문위원회(biodiesel task force)에서는 바이오디젤(biodiesel)을 다음과 같이 설명하고 있다.

*"Biodiesel is defined as the mono alkyl esters of long chain fatty acids derived from renewable lipid feedstocks, such as vegetable oils and animal fats, for use in compression ignition (diesel) engines."*

일반적으로 바이오디젤(biodiesel)은, 나트륨(sodium, Na) 또는 수산화칼륨(potassium hydroxide)과 같은 촉매가 있는 상황에서, 메탄올과 같은 짧은 고리의 알코올(alcohol)로 이루어져 있는 식물성유(vegetable oil) 또는 동물지방(animal fat) 등의 자연유 트리글리세리드(natural oil triglyceride)의 에스테르 교환(transesterification; 어떤 알코올의 에스테르와 다른 알코올이 반응하여 제2의 알코올의 에스테르와 최초의 에스테르의 알코올이 생기는 것, 초산메틸과 에틸알코올에서 초산에틸과 메틸알코올이 생기는 경우 따위, 譯註) 반응을 통하여 생성되는데, 이 반응은 다음과 같이 단계적으로 일어난다. 즉, 먼저, 지방산고리(fatty acid chain)가 분리되어 하나의 모노알킬에스테르(monoalkyl ester)와

하나의 디글리세리드(diglyceride)를 생성하고, 다음, 두번째 지방산(fatty acid)이 제거되어 2개의 모노알킬에스테르(monoalkyl ester)와 하나의 모노글리세리드(diglyceride)가 생성되고, 마지막으로, 3번째 지방산(fatty acid)의 반응이 일어난다. 최종적인 생성물은 3개의 모노알킬에스테르(monoalkyl ester)(즉, 바이오디젤)와 하나의 글리세린(glycerin)이다. 다음은 바이오디젤(biodiesel)의 품질을 결정하는 중요한 요소들이다.

- Complete reaction to the monoalkyl esters
- Removal of free glycerin
- Removal of residual catalyst
- Removal of reactant alcohol
- Absence of free fatty acids

1999 년 미국의 ASTM 에 의하여 바이오디젤(biodiesel)의 잠정적인 명세사항인 PS121 이 도입되었다. 이 사양은 기존의 석유디젤(petrodiesel) 표준인 D975 에 근거한 것으로서, 바이오디젤(biodiesel)에 적용할 수 없는 항목은 삭제하고 바이오디젤(biodiesel)에 필요한 구체적인 사항을 새로 첨가하여 구성한 것이다. 한편, 산화안정성(oxidative stability)과 같은 바이오디젤(biodiesel)의 수많은 물성치에 대한 해석적 방법(analytical method)을 도입하여 최종적인 ASTM 바이오디젤 표준(biodiesel standard)에 대한 개발이 현재 진행되고 있다. (Stavinoha, 1999) ASTM PS121 에서 정의된 바와 같은 바이오디젤(biodiesel)의 필요사항을 아래의 Table 1 에 나열하였다. (ASTM, 1999)

Table 1 U.S. Biodiesel Specifications (1999)

Property	ASTM Method	Value	Unit
Flash Point	D93	100.0 min.	°C
Water & Sediment	D2709	0.050 max.	vol. %
Kinematic viscosity @ 40 °C	D445	1.9 - 6.0	mm <sup>2</sup> /s
Sulfated Ash	D874	0.020 max.	wt. %
Sulfur	D2622	0.05 max.	wt. %
Copper Strip Corrosion	D130	No. 3 max.	
Cetane Number	D613	40 min.	
Cloud Point	D2500	Report to customer	°C
Carbon Residue (on 100% sample)	D4530	0.050 max.	wt. %
Acid Number	D664	0.80 max.	mg KOH/g
Free Glycerin	A	0.020 max.	wt. %
Total Glycerin	A	0.240 max.	wt. %

A - Test method specified in PS121, Annex 1

한편, 석유디젤(petrodiesel)과 비교하였을 때 바이오디젤(biodiesel)의 특징을 다음과 같이 정리할 수 있다.

- No sulfur contents
- No aromatic contents (and no PAHs)
- About 11 % oxygen content (petrodiesel contains no oxygen)
- Higher cetane value
- Lower heating value
- Better lubricity
- Higher viscosity
- Higher freezing temperature
- Higher flashpoint
- No toxicity or low toxicity
- Different corrosive properties

위의 항목중에서 높은 세탄가 또는 양호한 윤활성 등은 바이오디젤(biodiesel)의 명백한 장점이지만, 저발열량(low heating value), 높은 응고점(freezing temperature), 또는 부식성 등은 바이오디젤(biodiesel)의 단점으로 지적되고 있다.

가장 보편적인 바이오디젤(biodiesel)의 연료는, 미국에서는 콩(soybean), 그리고 유럽에서는 서양유채씨(rape seed)이다. 바이오디젤(biodiesel)의 현재의 소매가격은 디젤연료에 비하여 약 2~3 배 정도 비싸지만, 연료의 등급을 향상시키는 재료(fuel grade material)를 생산하는 기술이 발전할수록 그 가격은 점점 내려갈 것이다. 한편, 서로 다른 “원료원(原料原, feedstock source)”에서 에스테르(ester)를 조합하여 사용할 수 있으면 바이오디젤(biodiesel)의 가격을 상당히 낮출 수 있다. 바이오디젤(biodiesel)의 가격을 낮추는 가장 일반적인 방법은 석유디젤(petroleum diesel fuel)과 혼합하는 것이다. 이러한 혼합연료(blend)는 이미 많은 서유럽 국가에서 디젤연료로 상용화되어 있을 뿐만 아니라 미국에서도 시내버스 운행 또는 다용도 차량(utility vehicle)에서 시험을 진행하고 있다.

미국에서 바이오디젤(biodiesel)을 사용한 시험은 대부분 바이오디젤(biodiesel) 20% 와 일반적인 석유디젤(petrodiesel) 80% 를 혼합한 연료에 대한 것이다. 한편, 석유디젤(petrodiesel)용으로 제작된 디젤엔진에 사용되는 합금 및 엘라스토머(elastomer, 탄성중합체, 상온에서 탄성이 현저한 고분자 물질, 천연고무 또는 합성고무 따위, 譯註)와 바이오디젤(biodiesel)의 양립성(compatibility) 문제는 바이오디젤(biodiesel)을 적게 함유하는 혼합유(blend)를 사용함으로써 최소화시킬 수 있다.

## 2. Influence of Biodiesel on Emissions

### 2.1 General Trends

전세계적으로 바이오디젤(biodiesel) 연료를 사용한 엔진의 배출가스에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구의 결과들은 종종 결론을 내리지 못하는 경우가 많으며, 간혹, 서로 모순되는 결과가 도출되기도 한다. 바이오디젤(biodiesel)이 배출가스에 미치는 영향을 석유디젤(petrodiesel)과 비교하여 아래의 Table 2에 정리하였다.

Table 2 Influence of Biodiesel Fuel on Emissions

Emission	Influence of Biodiesel
Total particulate matter (TPM)	Inconclusive
Organic particulates (SOF)	Increase
Sulfate particulates	Decrease
Carbon particulates	Decrease
Visible smoke	Decrease
Nitrogen oxides	Increase
Hydrocarbons	Decrease
Carbon monoxide	Decrease
PAH	Decrease
Aldehydes	Inconclusive

"increase" - biodiesel increases emissions relative to petrodiesel  
 "decrease" - biodiesel decreases emissions relative to petrodiesel

바이오디젤(biodiesel)은 입자상물질의 탄소입자(carbon particulate)의 배출은 감소시키지만 SOF는 증가시킨다. 결과적으로, 눈에 보이는 매연(visible smoke)와 불투명도(opacity)를 감소시킨다. 바이오디젤(biodiesel)이 TPM에 미치는 영향은 특정 엔진에서 나오는 디젤 입자상물질의 구성에 의존하기 때문에, 서로 다른 시험의 경우 TPM 배출이 증가하기도 하고 또는 감소하기도 한다. 만일 TPM 배출이 증가한다면, 이는 SOF의 증가에 기인한 것으로서, 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst, DOC)를 이용하여 저감시킬 수 있다. 한편, 바이오디젤(biodiesel)에는 유황(sulfur)이 거의 함유되어 있지 않기 때문에, 황산염(sulfate)의 배출은 극히 작다. PAH의 배출 또한 석유디젤(petrodiesel)을 사용한 경우보다 훨씬 작은 것으로 알려지고 있다. (Sharp, 1998)

한편, 바이오디젤(biodiesel)의 사용으로 인하여 NO<sub>x</sub> 배출은 약 10% 이상 증가하는데, (Sharp, 1998) 이러한 현상은 바이오디젤(biodiesel)의 산소함유량이 높기 때문이다.

알데히드(aldehyde)의 배출은 엔진의 종류 및 테스트 사이클에 따라 달라지는데, 석유디젤(petrodiesel)과 비교하였을 때 증가(Sharp, 1998) 또는 감소(Schroeder, 1999)한 결과 모두 발표되었다.

한편, 최근 RME (rapeseed oil methylester)를 사용한 시험 결과 극초미세입자(極超微細粒子, nanoparticle)의 수량이 증가한다는 흥미로운 결과가 발표되었다. (Schroeder, 1999) 이 결과는 상대적으로 높은 SOF의 배출에 기인한 것으로서, SOF 배출의 증가는 탄화수소 응축물(hydrocarbon condensate)의 결정핵생성(結晶核生成, nucleation)을 촉진시키고 결국 극초미세입자(nanoparticle)의 생

성을 유발하기 때문에 사료된다.

### 2.2 Example Studies

한편, Volvo THD 103KF 버스엔진을 이용하여 0.05% 이하의 저유황 디젤연료(low sulfur petrodiesel)와 RME(rapeseed oil methyl ester) 연료를 사용하였을 때의 배출가스를 비교한 시험이 수행되었다. (Hansen, 1997) 시험에 사용된 Volvo 엔진은 정격출력 170 kW@2,000 rpm Euro II, 6 실린더, DI, TCI 엔진이다. 데이터 측정은 여러 가지의 정상상태 모드(steady state mode)에서 이루어졌다. 아래의 Table 3에 두가지 연료를 사용한 경우의 규제대상 배출물질의 배출량이 나와 있다. 이 데이터는 R-49 13 모드의 결과와 비슷하도록 가중치(weighting factor)를 선택하여 5개의 시험모드에서 나온 값을 가중평균(weighted average)하여 구한 것이다.

Table 3 Regulated Emissions with RME Fuel and Petroleum Diesel, g/kWh

Emission	RME Biodiesel	Petroleum Diesel
NO <sub>x</sub>	6.81	5.54
HC	0.32	0.55
CO	0.69	0.79
TPM	0.27	0.24
Fuel consumption	262	229

RME 연료를 사용한 결과를 살펴보면, NO<sub>x</sub>와 TPM은 증가하고 CO와 HC는 감소하고 있음을 알 수 있다. 여기에서 TPM이 증가한 것은 SOF의 배출이 증가하였기 때문이다. 따라서, RME 연료의 경우 TPM은 주로 SOF로 구성되어 있다고 유추할 수 있다. 또한, 불투명도(opacity)를 측정된 결과, RME 연료의 경우 석유디젤(diesel fuel)보다 약 50% 정도 낮은 값이 측정되었는데, 이는 바이오디젤(biodiesel)의 경우 고체탄소입자(carbonaceous particulate)의 배출이 낮음을 입증하는 것이다. 한편, 다른 비규제 배출물(non-regulated emission)의 측정결과를 살펴보면, PAH의 경우 RME에서의 배출수준이 디젤연료(diesel fuel)보다 약 10배 정도 적은 양이 배출되었고, 벤젠-톨루엔-크실렌(benzene-toluene-xylene)의 배출은 두 연료에서 서로 비슷한 양이 배출되었고, 알데히드(aldehyde)의 경우 RME 연료를 사용한 경우가 더 높게 배출되었다. 포름알데히드(formaldehyde)와 아세트알데히드(acetaldehyde)의 농도는 50% 엔진부하와 중간영역의 엔진회전수에서 측정되었는데, 바이오디젤(biodiesel)을 사용한 경우가 석유디젤(petrodiesel)을 사용한 경우보다 약 2배 정도 높은 수준이 배출되었다.

한편, SME(soy methyl ester) 연료를 사용한 또다른 시험이 이루어졌다. (McDonald, 1995) 시험에 사용된 엔진은 Caterpillar 3304 PCNA 7 l, 4 실린더의 IDI 디젤엔진이다. 시험은 2개의 과도 사이클(transient cycle), 즉, 엔진 정격토크(rated torque)의 50%와 90%가 각각의 최대토크(maximum torque)인 “경량차량(light-duty)” 및 “중량차량(heavy-duty)” 테스트 사이클에서 수행되었다. 시험대상 연료는 시판되고 있는 저유황(low sulfur) D2 석유디젤연료(petroleum diesel fuel)와 순도 99% 이상

의 SME (soy methyl ester) 연료이다. 아래의 Table 4에 이 2가지 연료의 물성치가 나와 있다.

Table 4 Properties of Soy Methyl Ester Fuel

Property	Soy Methyl Esters	Diesel Fuel D2
Cetane number (D287)	54.7	43.2
Lower heating value, MJ/kg	37.0	42.7
C : H : O molar ratio	19:34:2	16:30:0
Kinematic viscosity @ 40° C, cSt	3.0	2.4
Sulfur, wt. %	0.00	0.01
Oxygen, wt. %	11.0	0
Aromatics, wt. %	0	39
Cloud point (D2500), °C	-2	-19
Flashpoint (D93), °C	160	38

D2 석유디젤(petrodiesel)과 SME 바이오디젤(biodiesel) 연료를 사용한 경우의 입자상물질의 배출결과가 아래의 Figure 1에 도시되어 있다. 이 그래프는 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)의 사용여부에 따른 경량차량(light-duty) 및 중량차량(heavy-duty) 테스트 사이클에서의 배출결과를 서로 비교하고 있다. SME 연료의 경우, 디젤 입자상물질의 고체탄소성분(carbonaceous fraction)인 TPM의 NVOL (nonvolatile) 성분의 배출을 50% 이상 감소시키고 있다. 또한, SME 연료의 경우, 근사적으로 SOF에 해당하는 TPM의 VORG (volatile organic)의 배출이 증가하고 있지만, NVOL의 감소량이 훨씬 크기 때문에 전체적인 TPM의 배출은 감소함을 알 수 있다. 한편, 경량차량 사이클(light-duty cycle)에서 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)는 D2 석유디젤(petrodiesel) 및 SME 바이오디젤(biodiesel) 연료 모두에 있어서 VORG의 저감에 효과적임을 알 수 있다. 한편, 중량차량 사이클(heavy-duty cycle)은 배기가스의 온도가 높기 때문에 D2 석유디젤(petrodiesel)을 사용한 경우 디젤산화촉매(DOC)에 의한 황산염 입자상물질(sulfate particulate)이 생성되어 결국 TPM의 배출이 증가하는 결과가 초래되고 있다. 하지만 SME 바이오디젤(biodiesel) 연료는 유황(sulfur)을 함유하고 있지 않기 때문에 높은 배기가스 온도에서도 촉매는 TPM의 배출을 효과적으로 저감시키고 있음을 알 수 있다.

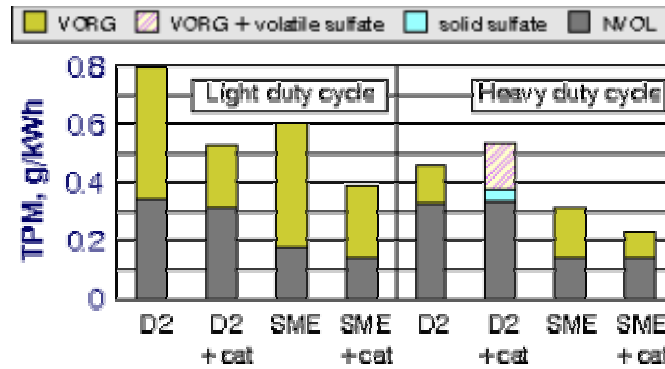


Figure 1 DPM Emission with Soy Methyl Ester Fuel

### 3. Compatibility with Petroleum Diesel Engines

연료시스템에서 연료의 조성이 변할 때마다 엔진재질과의 융합성(material compatibility)은 큰 관심사항이다. 연료시스템의 설계자는 이용가능한 이전의 시험결과 데이터에 근거하여 재질을 선정한다. 하지만 연료조성의 변화 및 대체연료(alternative fuel)의 도입은 종종 연료시스템의 실링, 가스켓, O-링, 그리고 금속성분들의 예기치 못한 문제를 일으킨다. 이의 한 예로서, 새로운 연료의 사용 이전에 융합성(compatibility) 분석을 하지 않고 연료의 조성을 변경한 경우, 즉, 저유황(low sulfur) 디젤 연료의 여러 성분 중에서 방향족성분(aromatics) 한가지만을 감소시킨 연료를 대상으로 캘리포니아에서 수행된 엔진시험을 예로 들 수 있다. 이 경우, 비록 방향족성분(aromatics) 하나라는 “작은(minor)” 변화이지만 O-링의 수축으로 인한 펌프 및 다른 연료시스템 요소들에서의 누출(leakage) 등 많은 문제가 발생하였다. (Cusano, 1994)

한편, 바이오디젤(biodiesel) 및 이의 혼합물(blend)과 엘라스토머(elastomer; 천연고무 또는 합성고무 등, 譯註) 및 금속과의 재료융합성(material compatibility)에 대한 실험적 연구가 수행되었다. (Bessee, 1997) 엘라스토머(elastomer) 견본(sample)을 51.7 °C의 바이오디젤 혼합물(biodiesel blend)에 694 시간 동안 저장한 후 이 재료의 인장강도, 신장(elongation), 경도(hardness), 그리고 팽창(swell)를 측정하였다. 나이트릴 고무(nytryle rubber), 나일론(nylon) 6/6, 그리고 고밀도 폴리프로필렌(high density polypropylene)의 물성치는 바이오디젤(biodiesel) 및 혼합물(blend)의 영향을 받지만, 테플론(Teflon, 열에 강한 합성수지, 상표명, 譯註), Viton 401-C, 그리고 Viton GFLT는 바이오디젤(biodiesel)에 대한 저항성이 강한 것으로 밝혀졌다.

이 연구에서 평가된 금속은 구리, 강철, 황동(brass), 알루미늄, 그리고 청동(bronze)으로서, 이 금속의 견본(sample)을 51.6 °C의 바이오디젤(biodiesel) 속에 6개월 동안 저장시킨 후, 이들을 평가하고 연료의 TAN (total acid number)를 분석하였다. 구리를 함유한 금속의 경우 바이오디젤(biodiesel) 및 이의 혼합물(blend)에 노출되었을 때 부식의 정도가 심각하였을 뿐만 아니라 고온에 저장되면 많은 양의 고무질(gum)이 생성되었다. 한편, 강철과 알루미늄 견본(sample)의 경우는 고무질(gum)이 형성되지는 않았지만, 예외적으로, 연료시스템의 여러 부분을 부식시킬 수 있는 높은

TAN (total acid number)이 측정되었다.

## 참 고 문 헌

1. ASTM, 1999, "Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels," American Society for Testing and Materials, PS121-99.
2. Bese, G. B., and Fay, J. P., 1997, "Compatibility of Elastomers and Metals in Biodiesel Fuel Blends," SAE 971690.
3. Cusano, C. M., et al., 1994, "Changes in Elastomer Swell with Diesel Fuel Composition," SAE 942017.
4. Hansen, K. F., and Jensen, M. G., 1997, "Chemical and Biological Characteristics of Exhaust Emissions from a DI Diesel Engine Fueled With Rapeseed Oil Methyl Ester (RME)," SAE 971689.
5. Howell, S., 1997, "U.S. Biodiesel Standards - An Update of Current Activities," SAE 971687.
6. McDonald, J., et al., 1995, "Emission Characteristic of Soy Methyl Ester Fuels in an IDI Compression Ignition Engine," SAE 950400.
7. Schroeder, O., Krahl, J., Munack, A., and Buenger, J., 1999, "Environmental and Health Effects Caused by the Use of Biodiesel," SAE 1999-01-3561.
8. Sharp, C., 1988, "Summary of Results from NBB/US EPA Tier I Health and Environmental Testing for Biodiesel," Canadian Mining Diesel Conference (CANMET), Toronto, Ontario, October 1998.
9. Stavinoha, L. L., and Howell, S., 1999, "Potential Analytical Methods for Oxidative Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends," SAE 1999-01-3520.