

우지-해바라기유 오일혼합 바이오디젤의 전환 특성과 동점도 처리에 따른 오일혼합 바이오디젤의 동점도 변화 특성

우덕감
홋카이도 대학교 농학연구소

Conversion Characteristics on Beef-Tallow and Sunflower Oil Blend Biodiesel and its Treatment Method to Reduce Kinematic Viscosity

Duk-Gam Woo
Research Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, Japan

요약 포화지방산 함량이 높은 우지와 불포화지방산 함량이 높은 식물성 유지인 해바라기유를 혼합한 혼합오일의 바이오디젤 전환특성을 규명하고 연료특성을 분석하였다. 다변량분산분석을 이용하여 도출한 기여율로 각 실험변수 (메탄올/유지 몰비, 오일혼합비) 가 바이오디젤 전환에 미치는 영향을 규명하였다. 또한, 바이오디젤의 고점도 문제를 해결하기 위해 가열과 초음파 조사의 방법을 적용하여 동점도 감소효과를 검증하였다. 연료별 온도 도와 동점도간의 상관관계식을 통해 동점도 감소를 위한 연료별 최적 온도를 도출하였다. 그 결과, 바이오디젤 전환율은 오일 혼합비 TASU7, 메탄올/유지 몰비 10에서 가장 우수한 것으로 나타났고 지방산 조성에 따라 연료특성에 차이가 있었다. 또한, 우지, 해바라기유 오일 혼합 바이오디젤의 연료특성 분석 결과 바이오디젤의 품질기준을 만족하는 것으로 나타났다. 바이오디젤의 고점도를 해결하기 위한 동점도 실험 결과 가열 방법의 동점도 감소 효과가 초음파 조사 방법에 비해 우수한 것으로 나타나 간단한 가열장치로 바이오디젤의 고점도를 해결할 수 있음을 확인하였다.

Abstract The conversion characteristics and fuel properties for producing biodiesel (BD) by blending beef-tallow, an animal waste resource with a high-saturated fatty acid content, and sunflower-oil, a vegetable oil with a high-unsaturated fatty acid content, were investigated. For this investigation, the effects of the control factors, such as the oil-blend ratio and methanol-to-oil molar ratio, on the fatty acid methyl ester and BD production yield were also investigated. The kinematic viscosity reduction effects of BD using heating and ultrasonic irradiation were verified, and the optimal temperature of each BD-diesel fuel blend for reducing the kinematic viscosity was derived using the correlation equation. As a result, the optimal conditions for producing blended biodiesel were verified to be TASU7 and a methanol-to-oil molar ratio of 10:1. The analysis results of the fuel properties of TASU7 satisfied the BD quality standard; hence, the viability of BD blended with waste tallow as fuel was verified. The experimental results on the kinematic viscosity reduction showed that heating is more effective in reducing the kinematic viscosity because it took less time than ultrasonic irradiation, and the equipment was cheaper and more straightforward than the ultrasonic irradiation method.

Keywords : Blended Oils, Biodiesel, Conversion Characteristic, Kinematic Viscosity, Sunflower Oil, Beef-Tallow

*Corresponding Author : Duk-Gam Woo(Hokkaido Univ.)

email: dgwoo@bpe.agr.hokudai.ac.jp

Received November 12, 2019

Accepted March 6, 2020

Revised December 26, 2019

Published March 31, 2020

1. 서론

전세계에서 사용되고 있는 1차 에너지원중 약 80%가 화석연료에서 공급되고 있다[1]. 화석연료에 대한 소비가 날로 증가되고 있는 상황에서 한정적 자원인 화석연료를 대체할 수 있는 에너지 자원이 요구되고 있다[2]. 또한, 화석연료 사용 증가로 인한 온실가스, 이상기후 등의 환경문제는 매우 심각한 상황으로 이를 해결하기 위한 지속가능한 친환경에너지가 필요한 실정이다[3].

바이오디젤(BD: Bio-Diesel)은 식물성 유지, 동물성 지방 등 유지계 바이오매스에서 만들어지는 만큼 95% 이상이 28일 이내에 생분해 되는 청정에너지로 CO(Carbon monoxide), HC(Hydrocarbon), PM(Particulate matter) 등의 배기배출물도 경유에 비해 적게 배출된다[4, 5]. 또한, 경유와 유사한 물리적 특성과 performance factor를 가지고 있어 기존 기관의 구조 변경 없이 바로 적용할 수 있어 경유를 대체할 수 있는 에너지로 각광받고 있다[4]. 그러나, 바이오디젤의 주원료로 식물성 오일을 90%이상 사용하고 있어 식량자원 가격 상승, 식량자원 수요와 공급의 불균형 등의 문제가 발생 할 수 있고 식물성 오일의 높은 단가로 인한 바이오디젤의 높은 가격은 상용화에 문제가 된다[6, 7]. Banković-Ilić et al. (2014)에 따르면 우지를 원료로 생산한 바이오디젤의 가격은 US\$ 0.27/L로 기존 식물성 유지 바이오디젤(US\$ 0.5/L)과 경유(US\$ 0.35/L)의 가격에 비해 각각 46, 23% 낮은 것으로 보고하였다[8]. 특히 해바라기유의 원료 가격은 US\$ 0.42/L로 은 바이오디젤 생산가격의 약 84%를 차지한다[9]. 이에 따라 동물성 지방, 폐식용유 등과 같은 폐유지 자원을 활용하는 바이오디젤에 관한 연구들이 이루어지고 있다[7, 10].

폐유지 자원 중 우지는 잠재력 있는 바이오디젤 원료로 2018년 미국의 경우 바이오디젤 원료로 사용한 우지는 약 22만 ton으로 전년대비 약 1.4배 증가한 것으로 보고되었다[11]. 우지는 포화지방산 함량이 47-63%로 높아 세탄가가 높고 산화안정성이 좋지만 높은 동점도와 높은 CFPP (Cold filter plugging point)로 인해 저온 유동성에 약점이 있다[12]. 식물성 오일의 경우 불포화 지방산 함량이 85-96%[12]로 높아 동점도와 CFPP가 낮다[13]. 특히, 해바라기유는 전 세계 바이오디젤 원료의 약 13%를 차지하여 유채유(84%) 다음으로 많이 사용되는 원료로 포화지방산 함량이 약 9%로 낮다[14]. 이에 본 연구에서는 포화지방산 (SFA: Saturated fatty acid) 과 불포화지방산(UFA: Unsaturated fatty acids)의 조

화로운 구성을 통한 바이오디젤의 연료특성 개선을 위해 우지와 해바라기 오일을 바이오디젤의 원료로 사용하고 자 한다.

바이오디젤의 원료가 되는 유지들의 지방산 조성은 연료특성을 결정하는 주요 요인으로 Doğan et al.(2013)에 따르면 우지의 SFA 함량이 감소하고 UFA 함량이 증가될수록 구름점, 유동점이 증가하여 결정화 온도가 낮아진다고 보고하였다[10]. Taravus et al.(2009)에 따르면 우지와 해바라기유를 혼합한 바이오디젤은 동점도와 CFPP가 감소하는 것으로 나타났다. 우지 20 wt%, 해바라기 오일 80 wt%를 혼합한 바이오디젤의 동점도와 CFPP는 각각 4.2 mm²/s, 약 -7℃로 우지 100 wt% 바이오디젤의 동점도 약 8 mm²/s와 CFPP 7℃에 비해 크게 감소한 것으로 보고하였다[15]. 그러나, 우지 혼합비율이 증가할 경우 SFA 함량 증가에 따라 동점도가 증가되므로 식물성 오일 혼합만으로는 동식물성 혼합 바이오디젤의 동점도를 감소시키는 것에는 한계가 있다[16].

동점도는 연료 미립화와 연료 유동성에 관련된 특성으로 높은 동점도는 엔진퇴적물과 블랙카본을 발생시키고 인젝터 및 펌프에 손상과 기관부식을 발생시킨다[14, 17]. 또한, 높은 동점도는 연료 미립화를 저해하여 출력 감소, 연료소비율 증가 등 엔진성능에 악영향을 준다[18]. 이러한 바이오디젤의 고점도를 해결하기 위해 Im et al.(2008)은 바이오디젤에 초음파를 조사하여 복잡한 링 형태의 탄화수소 화합물이 체인형태의 탄화수소 화합물로 바뀌게 하여 점도를 최대 27%까지 감소시킬 수 있다고 보고하였다[19]. Yoon et al.(2008)은 0℃와 80℃에서의 바이오디젤의 동점도는 각각 39 mm²/s, 2.5 mm²/s로 온도 증가에 따라 동점도가 93.5% 감소한다고 보고하였다[20]. Galle et al.(2013)에 따르면 유채유 바이오디젤을 90℃로 가열하면 바이오디젤의 밀도, 표면장력이 저하되어 경유의 동점도와 비슷한 수준까지 동점도가 감소한다고 보고하였다[21]. 바이오디젤의 동점도 감소 효과는 엔진성능 향상에 효과가 있다. Sivalakshmi et al.(2013)에 따르면 바이오디젤에 디메틸 에테르 첨가를 통해 동점도 감소하면 제동열효율과 연료소비율이 향상된다고 보고하였다[22]. Du et al.(2018)에 따르면 바이오디젤의 동점도가 25.5% 감소하면 분무입자크기가 41% 줄어들어 연소가 20% 증가할 수 있다고 보고하였다[23].

이에 본 연구에서는 우지와 해바라기유를 혼합하여 제조한 바이오디젤의 전환특성과 연료특성을 규명하고 바이오디젤의 고점도 문제 해결을 위해 가열과 초음파 조

사의 방법을 적용하여 각각의 방법에 따른 동점도 감소 효과를 검증하고 비교하여 보다 효과적인 바이오디젤 동점도 감소 방법을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

우지오일은 마이크로웨이브 오븐을 이용하여 조사가 열 추출방법으로 오일을 추출하고 불순물을 거름필터로 제거한 후 사용하였다. 사용된 해바라기유는 시판되고 있는 오일을 사용하였다. Table 1은 실험에 사용한 오일의 혼합비를 나타낸 것으로 우지 오일과 해바라기유의 혼합 비율은 우지오일을 20 wt% 비율로 늘려 각각 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9의 중량비로 혼합하였다[15, 24]. 혼합오일의 총 중량은 50 g이다. 실험에 사용한 알코올은 99.8% 무수메탄올 (Duksan, Korea)을 사용하였고, 촉매는 반응성이 좋고 가격이 저렴하여 알칼리 에스테르 교환 반응에 주로 사용되는 수산화나트륨(93% GR grade, Duksan, Korea)을 사용하였다[25].

Table 1. Names of samples used in experiment

Blend oils	Nominal name	Tallow oil contents (%)
Tallow oil: Sunflower oil	TASU 9	90(45g)
	TASU 7	70(35g)
	TASU 5	50(25g)
	TASU 3	30(15g)
	TASU 1	10(5g)

2.2 에스테르 교환 반응

에스테르 교환 반응(TR: Transesterification Reaction)은 반응온도를 메탄올의 끓는점 이하인 60℃로 하고 교반속도 300 rpm, 반응시간 1시간의 조건에서 촉매 NaOH(sodium hydroxide) 1 wt% [26]를 사용하였고 메탄올/혼합유지 물비는 6:1, 8:1, 10:1, 12:1, 14:1로 변화시켜 실험하였다[27]. TR 후 글리세롤 층과 바이오디젤을 분액 깔대기를 이용하여 분리한 후 잔류 수분과 불순물을 제거하기 위해 증류수로 세척하였고 250℃로 60분간 가열하여 남은 불순물을 제거하였다. 바이오디젤 전환 실험은 재료별 각각 5회 반복하였고 그 결과는 평균값으로 나타내었다.

2.3 바이오디젤 특성 분석

제조한 바이오디젤의 지방산 메틸 에스테르(FAME: Fatty Acid Methyl Ester)는 EN 14103법으로 분석하였다. 사용된 장치는 가스크로마토그래피 (GC6850, Agilent, USA)이며 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 바이오디젤 생산수율은 식 (1)로 계산하였다.

$$Biodiesel\ production\ yield(\%) = \frac{M_o}{M} \times 100 \quad (1)$$

M_o : 지방산 메틸 에스테르 중량 (g)

M : 사용한 오일 중량 (g)

오일 혼합비와 메탄올/유지 물비가 FAME 함량과 바이오디젤 생산수율에 미치는 영향을 검증하기 위해 SPSS 20.0 (IBM Corp., USA)을 사용하여 다변량 분산 분석 (MANOVA)을 실시하였고 사후검정은 Tukey HSD를 사용하였다. 각각의 독립요인이 바이오디젤 생산수율과 FAME 함량에 미치는 영향을 규명하기 위해 식 (2), 식 (3)을 이용하여 실험변수별 기여율(PC: Percentage Contribution rate)을 계산하여 실험변수가 결과에 미치는 영향을 분석하였다. 기여율의 적절성은 실험오차의 기여도 비율이 15% 이하가 되어야 각 독립요인의 기여율을 신뢰할 수 있다[28].

$$SS'_i = SS_i - V_e \times df_i \quad (2)$$

SS'_i : 독립요인 i 의 수정된 편차제곱의 합

SS_i : 독립요인 i 편차제곱의 합

V_e : 실험 오차의 분산

df_i : 독립요인 i 의 자유도

$$PC_i(\%) = \frac{ss'_i}{ss_i} \times 100 \quad (3)$$

PC_i : 독립요인 i 의 기여율 (%)

SS_i : 전체 독립요인의 편차제곱의 합

Table 2는 바이오디젤의 연료특성 분석에 대한 각 항목의 품질기준과 분석 방법을 나타낸 것이다. 바이오디젤의 연료 특성 분석은 한국석유관리원에 의뢰하여 분석하였다.

Table 2. Standards for the quality and testing of the biodiesel

Specification	Unit	Quality Standard	Standards of tests
Content of FAME	volume %	≥ 96.5	KS M 2413
Cold filter plugging point	℃	< 0	KS M 2411
Cetane number	-	> 47	ASTM D 6890
Sulfur content	mg/kg	< 10	KS M 2027
Carbon residue	wt%	< 0.1	KS M ISO 10370
Flash point	℃	> 120	KS M 2010
Kinematic viscosity	mm ² /s	1.9-5.0	KS M ISO 3104
Density	kg/m ³	860-900	KS M ISO 12185
Calorific value	MJ/kg		KS M 2057

2.4 동점도 측정

가열과 초음파 조사에 따른 점도 변화를 측정하기 위해 heater(Corning, PC-420D), sonicator (VCX750, Sonics & Materials Inc, USA), 점도계 (LVDV-II +Pro, Brookfield Eng. Laboratory, USA)를 사용하였다. 점도측정 온도 범위는 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃, 120℃, 130℃로 하였다. 초음파 조사와 가열에 따른 연료의 밀도는 연료를 메스실린더에 넣고 온도에 따른 체적과 무게를 측정하여 계산하였다. 동점도는 절대점도를 밀도로 나누어 산출하였고 모든 실험은 5회 반복하였다. 실험에 사용된 경유의 동점도인 2.35 mm²/s이하가 되는 연료별 최적 온도를 예측하기 위한 상관관계식을 도출하였다. 도출된 식 (4)를 이용하여 연료별 최적 온도를 산출하였고 ν는 동점도(mm²/s), T는 온도(℃), a, b, c는 상수를 나타낸다[29]. 동점도 측정에 사용한 바이오디젤은 바이오디젤의 비율을 20 vol.%씩 변화시켜 경유와 혼합한 BD20-BD100을 사용하였다. BD20은 바이오디젤 20%, 경유 80%을 의미한다.

$$V = aT^2 + bT + c \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 혼합오일 바이오디젤의 전환 특성 분석

Table 3은 TASU 바이오디젤의 오일 혼합비, 메탄올/유지 몰비에 따른 FAME 함량과 바이오디젤 생산수율에 대한 결과를 나타낸 것이다. 메탄올 유지/몰비 10, 오일 혼합비 TASU7에서의 바이오디젤 전환 결과가 우수한

것으로 나타났다. 특히, 메탄올 유지/몰비 10에서의 FAME 함량과 BD 수율의 평균은 각각 96.06%, 79%로 나타났고 오일혼합비 TASU7 에서의 FAME 함량과 BD 수율의 평균은 각각 94.4%, 76%로 가장 높은 전환율로 나타났다. 메탄올/유지 몰비 10을 기점으로 메탄올 12 mol, 14 mol 에서의 FAME 함량, 바이오디젤 생산수율은 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 오일혼합비 TASU9의 경우 모든 실험 범위에서 바이오디젤의 기준(FAME 함량 96.5% 이상)을 만족 하지 못하는 것으로 나타났다. 알칼리촉매를 이용한 TR의 경우 원료 유지내의 유리지방산(FFA: Free fatty acid)함량이 0.5% 이하 일 때 반응이 원활하게 이루어지는데 우지의 경우 FFA가 1.3% 이상 함유되어 있어 TR반응 시 다량의 비누화가 발생하여 FAME 함량과 생산수율이 감소한 것으로 판단된다[30, 31]. 또한, 우지의 고농도 SFA과 높은 FFA함량은 촉매 효과를 감소시켜 반응에 필요한 메탄올 양을 증가시킨다 [32]. 그러나, 적정 메탄올이상 메탄올이 투입되면 용해도가 증가되어 글리세린과 에스터의 분리가 어렵게 되어 전환율이 감소된다[33]. 이상의 결과 우지, 해바라기유 혼합 바이오디젤 제조 시 오일 혼합비율에 따른 적정 메탄올/유지 몰비를 규명하는 것이 바이오디젤 전환에 중요한 요인이라 판단된다.

Table 4, 5는 각각의 실험변수가 FAME함량과 바이오디젤 생산수율에 미치는 영향에 대해 분석한 내용이다. Table 4는 메탄올/유지 몰비와 오일 혼합비에 따른 FAME 함량을 분산분석한 결과로 실험오차의 기여율이 7%로 각 독립요인이 결과에 미치는 영향의 적절성은 신뢰되며 각 분석의 유의확률은 99% 이상으로 나타났다. 분산분석의 결과로 계산된 독립요인별 FAME 함량에 대한 기여율(PC)은 몰비율 50.9%, 오일 혼합비 5.9%, 몰비율과 오일혼합비의 교호작용이 36.2%로 나타나 FAME 함량에 메탄올/유지 몰비가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 5은 메탄올/유지 몰비와 오일 혼합비에 따른 바이오디젤 생산수율을 분산분석한 결과로 실험오차의 기여율이 7%로 나타났다. 바이오디젤 생산수율에 대한 기여율은 몰비율 47.4%, 몰비율과 오일혼합비의 교호작용 41.2%, 오일 혼합비 4.4% 으로 나타났다. 바이오디젤 생산수율에서도 메탄올/유지 몰비가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

Table 3. Effect of oils blend ratio and methanol to oil molar ratio on the FAME content and BD production yield

Methanol to oil molar ratio	Blend ratio	FAME content(%)	BD production yield(%)
14:1	TASU 9	92.1	73.5
	TASU 7	91.1	71.2
	TASU 5	89.7	69.2
	TASU 3	86.1	64.7
	TASU 1	85.3	63.8
12:1	TASU 9	96.4	80.9
	TASU 7	96.2	79.4
	TASU 5	95.7	77.8
	TASU 3	92.2	73.9
	TASU 1	89.3	69.8
10:1	TASU 9	95.5	78.2
	TASU 7	98.5	83.4
	TASU 5	97.3	81.4
	TASU 3	94.8	76.6
	TASU 1	94.2	75.6
8:1	TASU 9	92.8	74.3
	TASU 7	95.7	77.7
	TASU 5	96.2	78.6
	TASU 3	96.4	79.1
	TASU 1	96.6	80.1
6:1	TASU 9	85.2	61.7
	TASU 7	90.6	70.4
	TASU 5	92.4	73.4
	TASU 3	93.2	75.7
	TASU 1	95.8	78.1

이와 같은 결과는 혼합유지 바이오디젤의 오일 혼합비율에 따라 지방산 조성비가 변화되고 FFA함량과 수분함량 등의 변화로 반응에 요구되는 적정 메탄올/유지 몰비의 차이가 발생함에 따른 것으로 우지, 해바라기유 혼합오일을 이용한 바이오디젤 제조 시 적정량의 메탄올을 사용하는 것이 오일혼합 바이오디젤 제조에서 주요하게 고려되어야 요인으로 판단된다.

Table 4. Analysis of variance of the FAME

Factor	SS	df	V	F	SS'	PC(%)	P-value
M(molar ratio)	916.66	4	229.16	281.58	913.4	50.9	< 0.0001
B(blend ratio)	109.61	4	27.4	33.67	106.35	5.9	< 0.0001
M * B	688.35	16	43.02	52.88	651.16	36.2	< 0.0001
Error	81.38	100	0.814		125.09	7	
Total	1796	124			1796	100	

SS: Sum of square deviation, df: Degree of freedom, V: Variance, F: F-ratio, SS': Purified sum of squares deviation, PC (%): the percent contribution

Table 5. Analysis of variance of the BD production yield

Factor	SS	df	V	F	SS'	PC(%)	P-value
M(molar ratio)	1943.43	4	485.86	211.63	1934.24	47.4	< 0.0001
B(blend ratio)	188.83	4	47.21	20.56	179.65	4.4	< 0.0001
M * B	1715.06	16	107.19	46.69	1678.32	41.2	< 0.0001
Error	229.58	100	2.296		284.69	7	
Total	4076.9	124			4076.9	100	

3.2 바이오디젤의 연료 특성

Table 6은 TASU7 바이오디젤, 해바라기유 바이오디젤 (SU BD)[34], 우지 바이오디젤(TA BD)[35]을 구성하고 있는 지방산 메틸 에스터를 나타낸 것으로 TASU7 바이오디젤의 포화지방산 메틸에스터(SFAME: Saturated Fatty Acid Methyl Ester)와 불포화지방산 메틸에스터(UFAME: Unsaturated Fatty Acid Methyl Ester)함량은 각각 41.9%, 56.4%로 나타나 SU 바이오디젤에 비해 UFAME 함량은 감소하였고 SFAME 함량은 증가하였다. 바이오디젤을 구성하는 지방산 메틸 에스터의 조성비는 동점도, 발열량, 세탄가와 같은 바이오디젤의 연료특성에 많은 영향을 미친다[36].

Table 6. Fatty acid methyl esters composition for various biodiesels

Biodiesels	Saturated fatty acid methyl ester (%)			Unsaturated fatty acid methyl ester (%)			
	C14:0	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3
TASU7 BD	1.8	16.8	23.3	1.1	52.2	3.1	-
SU BD	-	4.5	4	-	82	8	0.2
TA BD	2.7	25.3	34.7	2.0	31.7	0.8	-

Table 7은 TASU7 바이오디젤과, SU 바이오디젤 [34, 37, 38, 40], TA 바이오디젤[18, 41, 42-45], 경유 (CD: Conventional Diesel)의 연료특성을 나타낸 것이다. 연료 특성 중 세탄가는 연소지연, 확산연소와 같은 연소품질과 밀접한 관계가 있는 특성으로 세탄가가 높을 경우 연소품질이 향상되며 배출되는 유독가스도 감소된다[40]. TASU7 바이오디젤은 SU 바이오디젤에 비해 palmitic (C16:0), stearic (C18:0) acids와 같은 SFAME의 함량이 높고 UFAME인 linoleic (C18:2), linolenic (C18:3) acids 등이 낮아 세탄가가 증가한 것으로 판단된다[40].

Table 7. Fuel properties of conventional diesel and various biodiesels

Description	TASU7 BD	SU BD	TA BD	CD
Cetane number	56	46.6-51.9	58-59	48
Calorific Value (MJ/Kg)	41.2	38.1-41.3	39.9-41.9	45
Kinematic viscosity at 40 °C (mm ² /s)	4.53	4.16-4.74	4.1-5.35	2.35
CFPP (°C)	-1.5	-6-2	8-10	-33
Density at 15 °C (kg/m ³)	874.1	863	870-877	820
Flash Point (°C)	168	165-177	150-172	60
Carbon residue (m/m)%	0.004	-	0.05	0.12
Sulfur (mg/kg)	1	-	-	11.7

TASU7 바이오디젤의 발열량은 41.2 MJ/kg으로 SU 바이오디젤의 발열량에 비해 증가한 것으로 나타났다. Verduzco et al. 에 따르면 BD의 발열량은 지방산 분자량에 영향을 받아 분자량이 큰 stearic acids (C18:0)와 같은 SFAME의 발열량은 UFAME인 Oleic acid(C18:1), Linoleic acid(C18:2)에 비해 높다고 보고하였다[46]. 이에 따라 TASU7 바이오디젤은 SU 바이오디젤에 비해 분자량이 큰 SFAME가 증가함에 따라 발열량이 증가한 것으로 판단된다. 경유의 발열량에 비해 바이오디젤의 발열량이 낮은 것은 10-12% 정도 바이오디젤에 함유되어 있는 산소함량으로 인한 것으로 판단된다[40].

TASU7 바이오디젤의 잔류탄소분과 황분은 경유에 비해 매우 적어 기관 적용 시 유독가스가 적게 배출될 것으로 판단된다[37, 47].

TASU7 바이오디젤의 CFPP는 -1.5°C로 TA 바이오디젤의 CFPP 8-10°C에 비해 크게 향상된 것으로 나타났고 바이오디젤의 품질기준인 CFPP 0°C 이하를 만족하였다. 그러나, SU 바이오디젤에 비해 CFPP가 높은 것은 우지 함량 증가에 따라 탄소길이가 긴 SFAME 함량이 증가하여 CFPP가 더 높은 것으로 판단된다[39]. Doğan and Temur (2013)에 따르면 바이오디젤의 동점도가 감소하면 결정화 온도가 낮아진다고 보고하였다[10]. 이에 따라 동점도 감소를 통해 연료의 저온 유동특성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

바이오디젤의 높은 동점도는 SFAME 함량과 사슬이 긴 탄소원자에 따른 것으로 TASU7 바이오디젤의 동점도는 바이오디젤의 동점도 품질기준인 1.9-5.0 mm²/s를 만족하였다. 또한, TA 바이오디젤에 비해 낮은 SFAME 함량으로 인해 동점도가 낮게 나타났다 [46]. 그러나, TASU7 바이오디젤의 동점도는 경유의 동점도에 비해 약 1.9배 높아 연소품질을 저하시키고, 카본 퇴적

물, 연료 공급 계통에 문제를 유발시킬 수 있다[14, 17].

TASU7 바이오디젤의 연료특성 분석 결과 바이오디젤 품질 기준을 모두 만족하는 것으로 나타나 우지를 바이오디젤의 원료로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 하지만 우지의 높은 포화지방산 함량의 영향으로 증가된 동점도는 기관성능을 저해할 수 있어 이를 해결하기 위한 방안이 요구된다.

3.3 연료 처리 방법에 따른 동점도 변화

Fig. 1은 TASU7 BD-경유 혼합연료(BD20- BD100)를 가열하였을 때의 동점도 변화를 나타낸 것이다. 그림의 적색점선은 경유의 동점도를 표시한 것으로 바이오디젤-경유 혼합비율별 온도와 동점도의 상관관계식도 그림에 나타내었다.

BD와 경유의 혼합비율별 상관관계식을 이용하여 경유의 동점도인 2.35 mm²/s이하가 되는 연료별 최적 가열 온도를 산출하였다. BD100은 110°C, BD80은 97°C에서 각각 2.82 mm²/s, 2.76 mm²/s가 최저 동점도로 나타나 경유의 동점도 이하로 감소되지 않는 것으로 나타났다. BD60, BD40, BD20은 각각 90°C, 71.5°C, 57.5°C일 때 동점도가 2.35 mm²/s이하로 감소되었다. BD의 혼합비율이 높을수록 동점도가 높게 나타났고 BD 비율이 높을수록 동점도 감소폭도 큰 것으로 나타났다. 온도에 따른 BD의 동점도 변화는 지방산 구성에 많은 영향을 받는다. Yuan et al.(2009)에 따르면 동점도가 가장 높은 지방산인 stearic acids를 98.9 °C로 가열하면 동점도가 5.61 mm²/s에서 2 mm²/s로 감소하여 동점도 감소폭이 가장 크다고 보고하였다[48]. 또한, 동점도가 5.7 mm²/s인 Soybean메틸에스터와 7.1 mm²/s인 yellow grease 메틸에스터를 100°C로 가열했을 때의 동점도는 각각 1.38 mm²/s, 1.51 mm²/s로 감소하여 본 연구의 결과와 유사한 경향으로 나타났다[49].

Fig. 2는 초음파 조사 시 TASU7 BD-경유 혼합 연료의 동점도 변화를 나타낸 것으로 그림의 식은 초음파 조사에 따른 연료의 온도와 동점도의 상관관계식을 나타낸 것이다. 상관관계식을 이용해 경유의 동점도 이하가 되는 온도를 산출한 결과 BD100은 116°C에서 3.38 mm²/s, BD80은 123°C일 때 2.84 mm²/s, BD60은 112°C일 때 2.69 mm²/s로 경유의 동점도인 2.35 mm²/s이하로 감소되지 않는 것으로 나타났다. BD40, BD20은 각각 82°C, 72°C일 때 동점도가 2.35 mm²/s이하로 나타났다. Manh et al.(2012)에 따르면 초음파 조사를 통해 바이오디젤의 온도가 10-60°C로 변화할 때 tung-oil 바이오

디젤의 동점도는 13.44 mm²/s에서 7.21 mm²/s로 약 46% 감소하였고 오일혼합 바이오디젤의 동점도는 7.59 mm²/s에서 4.51 mm²/s로 약 41% 감소하는 것으로 나타나 초음파 조사를 통한 동점도 감소 효과가 본 연구와 유사한 것으로 나타났다[50].

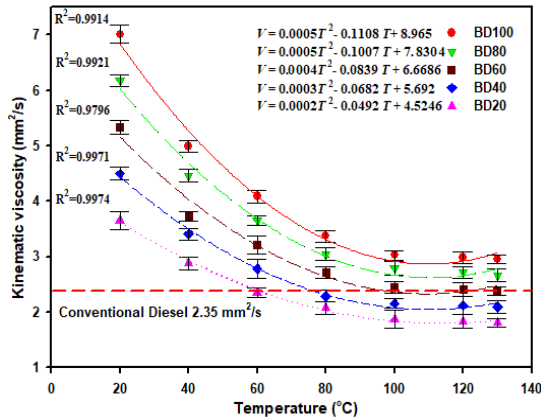


Fig. 1. Kinematic viscosity changes of heated TASU7 BD-diesel fuel blends.

TASU7 바이오디젤과 경유 혼합연료의 동점도 변화 실험 결과 가열의 방법, 초음파 조사의 방법 모두 동점도 감소에 효과가 있었다. 특히, 가열 방법은 초음파 조사 방법에 비해 짧은 시간에 동점도 감소가 이루어졌고 동점도 감소 효과도 더욱 우수한 것으로 나타났다. 가열장치는 초음파 조사 장치에 비해 가격이 저렴하고 간단하여 더욱 효율적인 동점도 감소 방법이라 판단된다.

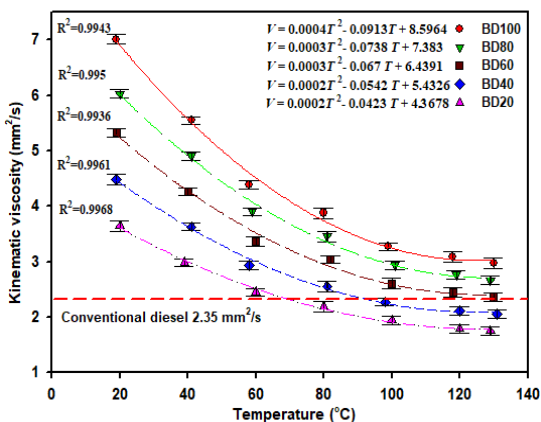


Fig. 2. Kinematic viscosity changes of ultrasonically irradiated TASU7 BD-diesel fuel blends.

현재 상용 바이오디젤 비율인 BD20을 기관에 사용할 경우 간단한 가열장치로 약 57°C로 가열하여 공급하면 동점도 감소의 영향으로 연소품질 향상과 높은 동점도로 인해 발생하는 연료공급계통의 문제를 해결 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

우지, 해바라기유 혼합 바이오디젤의 전환 특성을 규명한 결과 TASU7, 메탄올/유지 몰비 10에서 가장 우수한 전환율을 보였다. 분산분석을 이용해 실험변수의 기여율을 도출한 결과 메탄올/유지 몰비가 바이오디젤 전환율에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났고 연료특성 분석 결과 TASU7 바이오디젤은 바이오디젤의 품질 기준을 만족하는 것으로 나타나 연료로서의 품질을 확인하였다.

가열과 초음파 조사의 방법으로 BD-경유 혼합연료의 온도 변화에 따른 동점도 감소 실험을 수행하여 BD-경유 혼합연료의 BD혼합비율별 최적 온도 예측식을 도출하였다. 처리 방법에 따른 동점도 감소 실험 결과, 가열의 방법이 초음파 조사 방법에 비해 동점도 감소에 효과적인 방법임을 확인하였다. 우지, 해바라기유 오일혼합 바이오디젤을 연료로 사용 시 간단한 연료 가열시스템 설치만으로 바이오디젤의 고점도 문제를 해결할 수 있음을 확인하였다.

References

- [1] P. S. Nigam, A. Singh, "Production of liquid biofuels from renewable resources", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.37, pp.52-68, Feb. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2010.01.003>
- [2] L. C. Meher, D. Vidyasagar, S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.10, No.3, pp.248-268, June. 2006. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- [3] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, No.2, pp.578-597, Feb. 2010. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- [4] S. M. Mudge, G. Pereira, "Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results", *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol.5, pp.353-355, Oct.

1999.
DOI:[https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(99\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(99)00075-4)
- [5] G. Guan, N. Sakurai, K. Kusakabe, "Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents", *Chemical Engineering Journal*, Vol.146, No.2, pp.302-306, Feb. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.009>
- [6] M. M. Gui, K. T. Lee, S. Bhatia, "Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock", *Energy*, Vol.33, No.11, pp.1646-1653, Nov. 2008
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>
- [7] D. Y. C. Leung, Y. Guo, "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, Vol.87, No.10, pp.883-890, Oct. 2006.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003>
- [8] I. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljkovic, Y. T. Hung, "Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 32, pp. 238-254, Apr. 2014.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>
- [9] J. F. S. J. Alonso, J. A. L. Sastre, C. Romero-Ávila, E.L. Romero-Ávila, C. I. Iglesias, "Using mixtures of diesel and sunflower oil as fuel for heating purposes in Castilla y León", *Energy*, Vol. 30, No. 5, pp. 573-582, Apr. 2005.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.05.021>
- [10] T. Doğan, H. Temur, "Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity", *Fuel*, Vol. 108, pp.793-796, June. 2013.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.028>
- [11] U.S. Energy Information Administration (EIA). 2019. Inputs to biodiesel production [Internet]. Available From: <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/> (accessed Aug. 1, 2019)
- [12] M. Canakci, J.V. Gerpan, "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids", *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, Vol.44, No.6, pp.1429-1436. 2001.
- [13] R.O. Dunn, H.L. Ngo, M.J. Haas, "Branched-chain fatty acid methyl esters as cold flow improvers for biodiesel", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.92, No.6, pp.853-869, June. 2015.
DOI:<https://doi.org/10.1007/s11746-015-2643-2>
- [14] J.F. Sierra-Cantor, C.A. Guerrero-Fajardo, "Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.72, pp.774-790, May. 2017.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077>
- [15] S. Taravus, H. Temur, A. Yartasi, "Alkali-catalyzed biodiesel production from mixtures of sunflower oil and beef tallow", *Energy and Fuels*, Vol.23, No.8, pp. 4112-4115, July. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef900211n>
- [16] F. Yaşar, S. Altun, H. Adin, "Fuel properties of biodiesels produced from blends of canola oil and animal tallow", *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, Vol.27, No.1, pp.199-208, Sep. 2010.
- [17] M. M. K. Bhuiya, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, A. K. Azad et al., "Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel-Part2: Properties, performance and emission characteristics", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.55, pp.1129-1146, Mar. 2016.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.086>
- [18] C. Öner, S. Altun, "Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine", *Applied Energy*, Vol.86, No.10, pp.2114-2120, Oct. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.01.005>
- [19] S. Y. Im, Y. S. Song, J. I. Ryu, "Experimental study of the physical and chemical characteristics of biodiesel blended fuel using ultrasonic energy irradiation", *International Journal of Automotive Technology*, Vol.9, No.3, pp.249-256, June. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1007/s12239-008-0031-8>
- [20] S. H. Yoon, S. H. Park, C. S. Lee, "Experimental investigation on the fuel properties of biodiesel and its blends at various temperatures", *Energy Fuels*, Vol.22, No.1, pp.652-656, Nov. 2007.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef7002156>
- [21] J. Galle, S. Defruyt, C. V. Maele, R. P. Rodríguez, Q. Denon et al., "Experimental investigation concerning the influence of fuel type and properties on the injection and atomization of liquid biofuels in an optical combustion chamber", *Biomass and Bioenergy*, Vol.57, pp.215-228, Oct. 2013.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.004>
- [22] S. Sivalakshmi, T. Balusamy, "Effect of biodiesel and its blends with diethyl ether on the combustion, performance and emissions from a diesel engine", *Fuel*, Vol.106, pp.106-110, Apr. 2013.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.033>
- [23] E. Du, L. Cai, K. Huang, H. Tang, X. Xu, R. Tao, "Reducing viscosity to promote biodiesel for energy security and improve combustion efficiency", *Fuel*, Vol.211, pp.194-196, Jan. 2018.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.055>
- [24] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, "Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality", *Energy and Fuels*, Vol.22, No.6, pp.3889-3893, Oct. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef8005383>
- [25] M.G. Varanda, G. Pinto, F. Martins, "Life cycle analysis of biodiesel production", *Fuel Processing Technology*, Vol.92, No.5, pp.1087-1094, May. 2011.

- DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.003>
- [26] B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol.61, No.10, pp.1638-1643, Oct. 1984.
DOI:<https://doi.org/10.1007/BF02541649>
- [27] E. T. Akhiehiero, K. M. Oghenejoboh, P. O. Umukoro, "Effects of process variables on transesterification reaction of jatropha curcas seed oil for the production of biodiesel", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Vol.3, No.6, pp.388-393, June. 2013.
- [28] X. Wu, D. Y. C. Leung, "Optimization of biodiesel production from Camelina oil using orthogonal experiment", *Applied Energy*, Vol.88, No.11, pp.3615-3624, Nov. 2011.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.041>
- [29] E. Alptekin, M. Canakci, "Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends", *Renewable Energy*, Vol.33, No.12, pp.2623-2630, Dec. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>
- [30] M. S. A. Moraes, L. C. Krause, M. E. Cunha, C. S. Faccini, E. W. Menezes et al., "Tallow biodiesel: Properties evaluation and consumption tests in a diesel engine", *Energy Fuels*, Vol.22, No.3, pp.1949-1954, Mar. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef7006535>
- [31] F. Ma, M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, Vol.70, No.1, pp.1-15, Oct. 1999.
DOI:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- [32] P. R. Muniyappa, S. C. Brammer, H. Nouredini, "Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product", *Bioresource Technology*, Vol.56, No.1, pp.19-24, Apr. 1996.
DOI:[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00178-6](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00178-6)
- [33] J. Ding, B. He, J. Li, "Biodiesel production from acidified oils via supercritical methanol", *Energies*, Vol.4, No.12, pp.2212-2223, Dec. 2011.
DOI:<https://doi.org/10.3390/en4122212>
- [34] B.R. Moser, "Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel", *Energy and Fuels*, Vol. 22, No.6, pp.4301-4306, Oct. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef800588x>
- [35] M. E. D. Cunha, L. C. Krause, M. S. A. Moraes, C. S. Faccini, R. A. Jacques et al., "Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale", *Fuel Processing Technology*, Vol.90, No.4, pp.570-575, Apr. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.001>
- [36] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, M. Natarajan, "Review of biodiesel composition, properties and specifications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.16, No.1, pp.143-169, Jan. 2012.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
- [37] K. Varatharajana, M. Cheralathan, "Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.16, No.6, pp.3702-3710, Aug. 2012.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.056>
- [38] A. Demirbas, "Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels", *Fuel*, Vol.87, pp.1743-1748, July. 2008.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007>
- [39] M.J. Ramos, C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez et al., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, Vol.100, No.1, pp.261-268, Jan. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.039>
- [40] E.G. Giakoumis, C.K. Sarakatsanis, "Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition", *Fuel*, Vol. 222, pp.574-585, June. 2018.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.187>
- [41] A. Dermibas, "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.31, No.5-6, pp.466-487, Sep. 2005.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2005.09.001>
- [42] V. T. Wyatt, M. A. Hess, R. O. Dunn, T. A. Foglia, M. J. Haas et al., "Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.82, No. 8, pp.585-591, Aug. 2005.
DOI:<https://doi.org/10.1007/s11746-005-1113-2>
- [43] T. M. Mata, N. Cardoso, M. Ornelas, S. Neves, N. S. Caetano, "Sustainable production of biodiesel from tallow, lard and poultry fat and its quality evaluation", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 19, pp.13-18, 2010.
- [44] T. M. Mata, N. Cardoso, M. Ornelas, S. Neves, N. S. Caetano, "Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard, and chicken fat", *Energy and Fuels*, Vol.25, No.10, pp.4756-4762, Sep. 2011.
DOI:<https://doi.org/10.1021/ef2010207>
- [45] A. B. Fadhil, "Biodiesel production from beef tallow using alkali-catalyzed transesterification", *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 38, No.1, pp.41-47, Jan. 2013.
DOI:<https://doi.org/10.1007/s13369-012-0418-8>
- [46] L. E. R. Verduzco, J. E. R. Rodríguez, A. R. J. Jacob, "Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition", *Fuel*, Vol. 91, No.1, pp.102-111, Jan. 2012.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>
- [47] D. Y. C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, Vol.87, No.4,

pp.1083-1095, Apr. 2010.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>

- [48] M. Gülüm, A. Bilgin, "Two-term power models for estimating kinematic viscosities of different biodiesel-diesel fuel blends", *Fuel Processing Technology*, Vol.149, pp.121-130, Aug. 2016.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.013>
- [49] W. Yuan, A. C. Hansen, Q. Zhang, "Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels", *Fuel*, Vol.88, No.6, pp.1120-1128, June. 2009.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.011>
- [50] D. V. Manh, Y. H. Chen, C. C. Chang, C. Y. Chang, C. V. Minh et al., "Parameter evaluation of biodiesel production from unblended and blended Tung oils via ultrasound-assisted process", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.43, No.3, pp.368-373, May. 2012.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.12.008>

우 덕 감(Duk-Gam Woo)

[정회원]



- 2005년 2월 : 경북대학교 생물산업기계공학과 졸업 (공학사)
- 2008년 2월 : 경북대학교 대학원 생물산업기계공학과 졸업 (공학석사)
- 2017년 8월 : 경북대학교 대학원 생물산업기계공학과 졸업 (공학박사)

• 2019년 4월 ~ 현재 : 호카이도대학 농학연구소
Post-doctoral researcher

<관심분야>

바이오에너지, 바이오디젤, 바이오차