

바이오디젤 생산 공정의 최적화

이 종 대
한국생산기술연구원

최근에 청정 대체 에너지원으로 각광받는 바이오연료의 하나는 바이오디젤로 환경친화적 특성으로 인해 수송용 연료에 가장 활발하게 적용되고 있다. 바이오디젤은 기존 공급 인프라에 큰 변화를 가하지 않으면서 화석연료를 대체할 수 있고, 환경오염 물질의 배출도 상당량 줄일 수 있다. 더구나 최근의 고유가 지속은 가뜰이나 중동산 석유에 의존에서 벗어나려는 나라들로 하여금 바이오연료 보급 및 지원을 확대하려는 정책을 펴고 있다.

미국은 최근에 2025년까지 중동산 수입 석유량을 현재의 25% 수준으로 줄이겠다는 야심찬 계획을 발표하였다. 이의 핵심은 바이오연료의 보급 확대에, 미국 정부는 연료 생산 보조금, 관련 연구개발 투자 등 정책적 지원을 늘릴 방침이다. 미국은 석유의 60%를 수입에 의존하고 있으며, 이 중 20% 가량이 중동산이다. 현재의 수급 추세대로라면 2025년 75%의 석유를 수입해야 하는 실정이다.

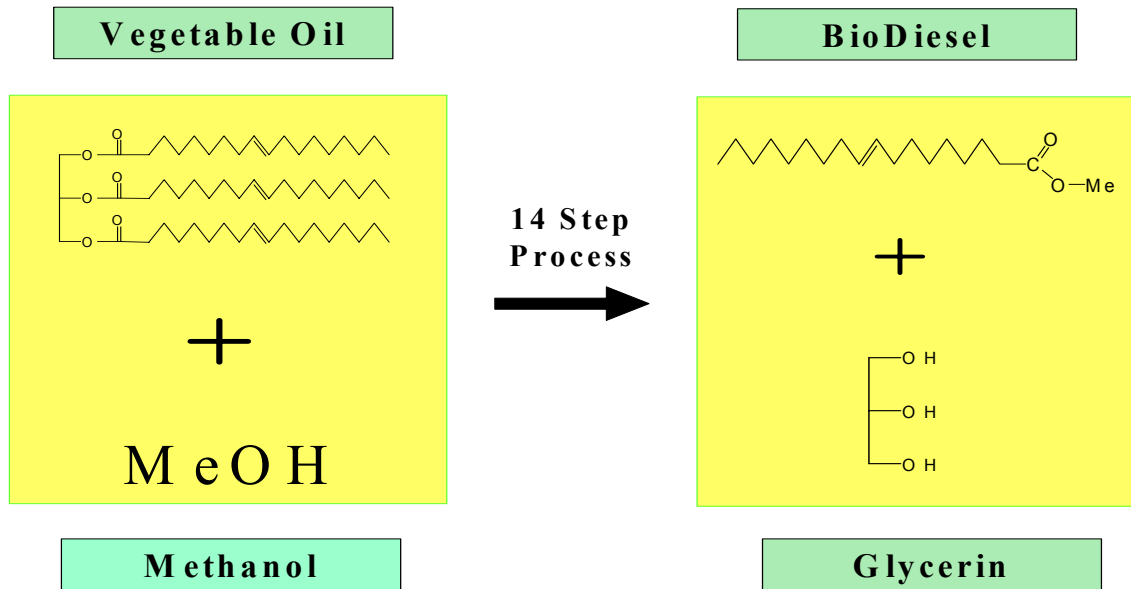
유럽의 경우 EU 차원은 물론, 각국 정부에서 바이오연료가 경제뿐 아니라 환경 문제 해결을 위한 정치 어젠다로 급부상하고 있다. EU는 전체 연료에서 바이오연료가 차지하는 비중을 2005년 현재 2% 수준에서 2010년 5.75%로 높일 계획이다. 영국을 비롯하여 스페인, 프랑스, 독일 등의 각국 정부는 보조금 지급, 기업 육성, 연구개발 지원 등을 통해 바이오디젤과 에탄올의 상업화를 적극 유도하고 있다.

바이오연료 시장은 과거 인터넷 산업의 성장과 비교될 정도로 그 가능성을 높게 평가받고 있다. 먼저 석탄, 석유 등 화석연료에 대한 과도한 의존이 지속적인 문제로 제기될 전망이다. 또한 기존 연료와 손쉽게 병용할 수 있는 재생 에너지는 자원의 고갈 없이 보존되어 질 수 있는 에너지 자원을 말한다. 예를 들어 태양광, 태양열 에너지와 풍력, 조력, 바이오매스, 수소 에너지 등이 있다. 이 중 바이오매스는 사용 시 이산화탄소를 방출하는 유일한 재생 에너지 자원이다. 하지만, 사용 중 방출된 이산화탄소는 바이오매스가 광합성을 통하여 이를 소모함으로써 상쇄되어진다. 따라서 바이오매스는 재생 가능하며 이산화탄소의 순 발생량이 전혀 없는 청정 에너지원으로서의 사용 가능성으로 인하여 최근에 들어와 큰 주목을 받고 있다.

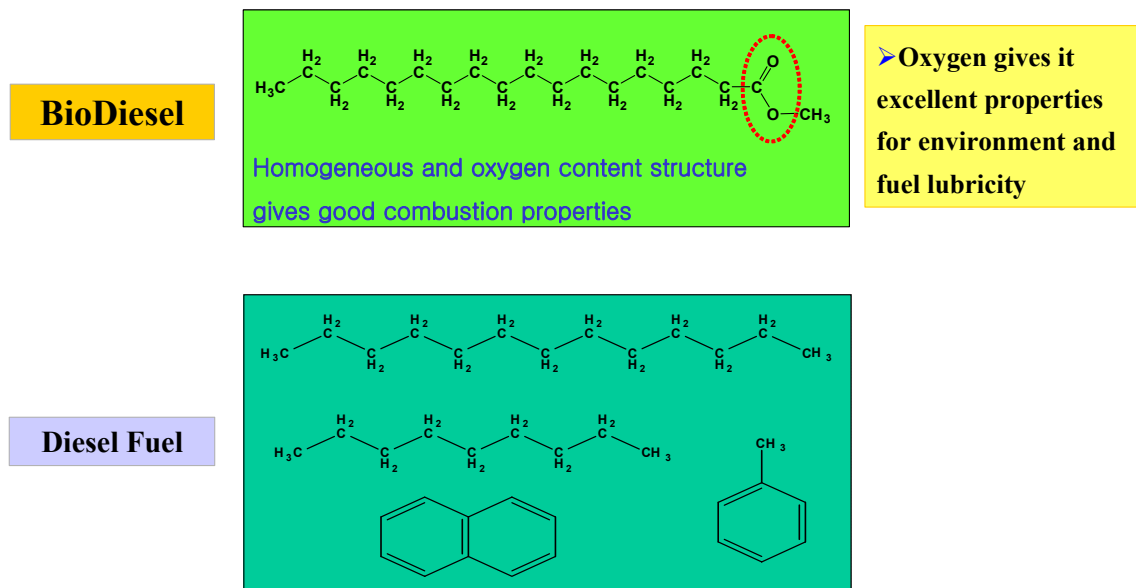
그 중에서도 최근에 가장 각광을 받고 있는 바이오에너지로는 바이오디젤이 있다. 바이오디젤은 식물성, 동물성 유지와 같은 재생 가능한 생체 자원으로부터 만들어진다. 바이오디젤은 그 자체만으로도 디젤유를 대체하여 기존 경유용 승용, 승합차에 별도의 엔진 개조 없이 사용될 수 있는 대체 연료이다. 현재 우리나라에서는 경유에 바이오디젤을 20% 혼합한 B20을 시판 중에 있다. 바이오디젤은 디젤유에 상응하는 점도, 끓는점 그리고 높은 세탄가를 가지고 있어 사용하기 쉽고, 생분해도가 높으며, 독성이 없고, 본질적으로 황과 방향족을 포함하지 않아 청정연료로서 그 수요가 크게 증대될 것으로 예측하고 있다. 바이오디젤은 청정대체연료로 이용되고 있으며 최근에는 환경 친화적 제품의 합성 중간체로써 섬유, 세제, 화장품 산업의 계면활성제, 세척용제, 저공해 농약의 용제 등으로 이용범위가 확대되고 있다.

바이오디젤이란?

바이오디젤은 염기 또는 산 촉매 상에서 메탄올과 트리글리세라이드의 전이에스테르화 반응에 의해 생성되어지며, 반응식은 아래와 같다.



또한 아래의 그림에서 알 수 있듯이 바이오디젤은 기존의 디젤과 달리 산소원자를 가지고 있기 때문에 환경에 미치는 영향이 상대적으로 적다. 반응 시 내재하는 산소가 연소 시 완전연소를 가능하게 한다.



바이오디젤 원료로는 폐식용유, 폐오일 등을 수거하여 생산하기도 하고 식물성유인 유채유, 대두유, 코코넛유, 야자수유, 해바라기유, 쌀겨유, 팜유 등을 사용하기도 한다. 바이오디젤의 생산에 사용되는 식물성유는 불포화 지방산의 함량에 따라 바이오디젤의 물성이 많이 달라지게 된다. 독일에서 주로 사용되는 유채유는 비교적 점도가 낮은 편이어서 생산된 바이오디젤의 물성이 비교적 낮은 온도에서도 좋은 온도 물성을 보인다. 그러나 대두유를 사용하여 바이오디젤을 생산할 경우 좀더 높은 불포화 지방산에 의해 낮은 온도에서의 물성이 나빠지게 된다. 특히 고도의 불포화지방산을 포함하는 팜유를 이용할 경우 낮은 온도에서 결정을 산출하므로 특별한 에이전트의 사용을 필요로 한다. 국내에서 생산되는 바이오디젤은 다음의 표와 같이 18개 이상의 물성에서 기준치 이상의 품질을 확보해야만 판매가 허용된다.

Item	Condition & unit	standard	
		BD 100	BD 20
Ester content	%mass	95.0	-
Density@	15℃, kg/m ³	-	0.815~0.855
Flash point	℃	≥ 100	≥ 40
Kinematic viscosity	40℃, mm ² /s	1.9~6.0	1.9~5.5
Pour point	℃	-	≤0.0
Distillation	90%,℃	≤ 360	≤ 360
Carbone content residue,10%	%mass	-	≤ 0.15
Carbone content residue,100%	%mass	≤ 0.5	-
Sulfated ash	%mass	≤ 0.02	≤ 0.043
Ash	%mass	≤ 0.01	≤ 0.02
Cetane No.	Cetane Index	-	≥ 45
Copper corrosion	100℃, 3h	≤1	≤1
water and Sediment	%vol	≤0.05	-
Free glycerol	%mass	≤0.02	≤-16
Total glycerol	%mass	≤0.240	-
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	ppm	≤5	-
K ⁺	ppm	≤5	-

국내 바이오디젤 연구 개발 및 상업화 동향

그 동안 국내에서 진행된 연구과제들로는 2000년에 지원된 21세기 프론티어사업(10년)으로 “폐식용유의 바이오디젤의 전환기술”, 차세대 핵심 환경기술 개발사업으로 시작된 “폐식용유와 식물성오일의 혼합하여 이를 바이오디젤로 전환시키는 연구” 등이 있다. 또한 경유 사용에 의한 환경 오염문제를 해결하기 위하여, 2000년부터 과학기술부 21세기 프론티어사업의 핵심과제로 동식물성 폐 유지를 원료로 화학 또는 생물 촉매를 이용하여 환경친화적 연료인 바이오디젤유를 제조하는 기술에 대한 연구를 수행하였으며 3리터 용량의 바이오디젤 생산용 반응기 파일로트 시스템을 개발하였다. 한국에너지기술연구원에서는 “바이오디젤 생산을 위한 연속식 관형 반응기에서의 전이에 스테르화 반응특성연구”를 수행하였다. 2003년에는 “바이오디젤 생산을 위한 반응기 최적화 및 공정기술”이라는 특허가 등록되었다. 최근에는 “초임계에 의한 바이오디젤 생산기술개발” 연구도 수행되고 있다. 초임계기술에 의한 에너지 변환은 현재 기초적인 연구 개발단계에 있는데 초임계 공정의 설치비는 높지만 무촉매 공정으로 환경 친화성이 높아 차세대 공정으로 활발한 연구가 진행 중이다. 한편 일부의 바이오디젤 생산 상용화공정은 화학촉매사용으로 인한 폐촉매 발생에 의한 환경오염 등의 문제가 대두되고 있는데, 이에 대한 대책이 또한 요구되고 있다.

국내에서 바이오디젤을 생산하는 업체는 가야에너지(구 새한에너지), (주)BDK(구 신양현미유), 우리정유, 에코에너지, B&D 등이 있는데 현재 가야에너지 만이 바이오디젤을 년 100,000톤 규모로 생산하여 판매하고 있으며 나머지 업체들의 생산량은 미미한 수준이다. 현재 국내에는 가야에너지 등에서 생산된 바이오디젤은 지정주유소에서 일반경유차량을 대상으로 시범 보급이 끝나고 본격적인 사업시행을 목전에 두고 있다. 카프코씨앤아이는 군산시와 바이오디젤 관련 투자 협약을 맺었으며 이번 협약은 카프코씨앤아이가 군산시 관내에 있는 군장국가산업단지내 바이오디젤 생산공장을 만드는 것을 골자로 하고 있다. 현재 상용화에 가장 성공한 가야에너지는 국내 및 국제 특허를 가지고 있으며 유럽의 생산공정과 특이하게 두개의 반응공정대신 하나의 촉매 반응공정으로 바이오디젤을 생산하고 있다. 또한 최근에는 두웰테크놀로지에서는 특허를 가지고 있는 고효율 환형 반응기를 이용하여 사업을 추진하고 있다. 이 기술은 다공성 입자 분배기를 통하여 유리 지방산이 함유된 폐유 또는 트리글리세리드가 함유된 유지에 촉매와 메탄올을 고르게 분산시키고, 상기 반응물들을 반응기 내부에서 서로 균일하게 분산시켜 신속하게 반응이 일어나도록 최소한 하나 이상의 이중 주파수 초음파 발생 장치가 설치된 고효율 환형(loop type) 반응기를 통하여 짧은 시간 내에 반응을 완료시키고, 반응이 완료된 물질은 고성능 분리/추출 시스템을 통하여 고순도로 연속적으로 분리하는 특징을 가지고 있다.

바이오디젤 생산 공정의 최적화

일반적으로 바이오디젤을 생산하기위한 주요 공정으로는 촉매 준비공정, 전처리공정, 반응공정, 메탄올 회수공정, 분리공정, 글리세린 정제공정, 후처리공정 등이 있으며, 유틸리티, 저장 시설 등도 필요하게 된다. 이 중에서 바이오디젤 생산 공정의 최적화 대상은 전처리공정, 반응공정, 후처리공정 등이다.

공정에 투입되는 식물유는 종류, 생산지역 및 생산년도 등에 따라 Acid value, Triglyceride and fatty acids profile, Free fatty acids, Iodine index, Peroxide index, DOBI, Refraction

index, Color index (Lovibond Cell), Density, Viscosity (centipoises), Melting Heat mean, Heat capacity 등의 물성이 모두 다르므로 전처리 공정이 반드시 필요하게 된다. 반응공정에 투입되기 전에 산도, 색 등을 한꺼번에 원하는 물성에 도달하게 하는 다변수 최적화 기술이 필요하게 되며, 이 전처리 공정에서는 포함된 수분 및 이물질 등도 제거하게 된다. 메탄올대신 바이오에탄올을 사용하게 될 경우 특히 수분이 반응에 미치는 영향이 크므로 무수 바이오에탄올을 제조하기 위해 노력해야한다.

식물성오일을 이용한 바이오디젤 생산 방법에는 세 가지가 있는데 염기촉매를 이용한 에스테르 교환반응을 이용한 반응, 직접 산 촉매를 이용한 에스테르반응을 이용한 방법, 지방산으로 전환 후 바이오디젤을 생산하는 방법 등이다. 반응기 종류로는 배치, 연속식이 있으며 연속식 반응기를 상업화에 성공한 나라는 현재 독일, 프랑스, 그리고 한국이 유일하다. 일반 촉매 반응기, 환상반응기, 관상반응기 등이 개발되어 상업화되고 있다. 식물유의 산도, 점도, 및 불포화지방산 함유량에 따른 공정의 최적화 및 통합화도 앞으로 연구 수행을 통해 개발해 나가야 한다.

현재 독일에서 바이오디젤을 제조하기 위해 사용되는 식물유인 유채유는 비교적 점도가 낮고, 불포화지방산도 비교적 적게 포함하고 있어, 온도가 낮은 겨울철에도 비교적 안전하게 사용될 수 있으나, 보다 점성이 높고 불포화지방산을 많이 포함하고 있는 대두유를 원료로 사용할 경우 많은 문제가 생길 수 있다. 그중의 가장 어려운 문제는 겨울철에 낮은 온도에서 결정이 생겨 디젤엔진의 노즐을 막을 경우 엔진이 멈출 수 있다는 것이다. 현재 대두유를 사용하여 바이오디젤 공장을 운영하고 있는 회사는 한국의 가야에너지가 유일하다. 현재 말레이시아, 콜롬비아 등에서는 팜유를 원료로 한 바이오디젤 공장을 세우려고 국가적 차원에서 노력하고 있다. 그러나 팜유는 대두유보다도 점도와 불포화지방산 함유량이 훨씬 높아 많은 문제를 야기하고 있다. 따라서 대두유나 팜유의 경우 후처리 공정이 매우 중요하게 된다. 여러 가지 처리 방법이 있을 수 있으나 결정 생성을 방지하기 위한 특별한 화학약품을 첨가하는 방법이 많이 사용되고 있다.

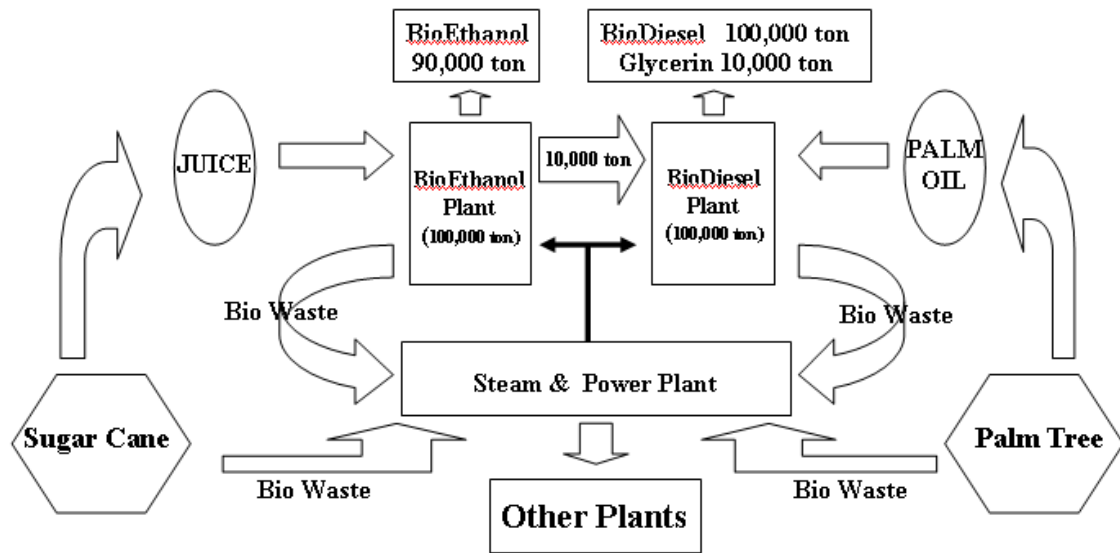
서로 다른 원료로부터 제조된 바이오디젤의 산화안정성 등도 후처리 공정에서 다루어야 할 중요한 이슈이다. 산화방지제를 첨가하여 산화 안정성을 향상시키게 된다. 산화방지제 효과는 바이오디젤의 종류에 따라 변한다. 산화 첨가제로 사용할 경우, Baynox는 유채유 메틸 에스테르(rapeseed oil methyl ester ; RME) 안정성에, DBHQ는 재활용 식용유 메틸 에스테르(recycled cooking oil methyl ester ; RCOME) 안정성에, Vulkanox BKF는 증류된 유채유 메틸 에스테르(distilled RCOME ; DRCOME) 안정성에, IONOX 220은 동물성 유지 메틸 에스테르(tallow methyl ester ; TME) 안정성에 좋은 효과를 나타내었다. 중요한 바이오디젤 연료 품질 주요 평가 항목에 대한 산화방지제 효과 평가 결과 다른 종류의 바이오디젤 시료의 점도, 밀도, 잔류탄소분, CFPP, 황산화분 함량에 대해 역 효과를 나타내지 않았다. 그러나 많은 수준의 산화방지제 농도 수준에서 눈에 띄게 산가가 증가할 수 있다.

일반적으로 바이오디젤의 자연적인 안정성은 원래의 산화방지제의 서로 다른 함량뿐만 아니라 서로 다른 원료물질의 지방산 조성에 따른다. 특히 산화분해(oxidative degradation)에 매우 민감한 불포화 지방산이 함량이 높은 경우, 매우 낮은 유도기간 값을 나타내므로, 연료 저장상태에서조차 직접적으로 제품의 질에 영향을 미칠 수 있다. 몇몇 연구에서 장기 저장 시 바이오디젤의 품질이 공기나 빛의 접촉뿐만 아니라 저장탱크의 재질에도 상당한 영향을 받는다고 밝혀졌다. 점도와 산가가 증가하면 유도기간이 감소한다는 것도 밝혀졌다. 바이오디젤을 경유와 혼합 했을 때 저장기간 동안 폴리머와 같은 분해 생성물이 형성되는

문제점들이 발생할 수 있다는 것도 고려되어야 한다. 규격화된 안정성을 보장하고 산화분해를 늦추기 위하여, 바이오디젤에 적당한 첨가제를 찾는 것이 필수적일 것이다.

사탕수수 및 팜유를 이용한 바이오에너지 생산 공장의 성력화

바이오디젤공장, 바이오알콜 생산 공장, 그리고 팜나무와 사탕수수의 부산물을 이용한 에너지 생산 공장의 결합은 하나의 이상적인 성력화된 에너지 생산 시스템을 이루게 된다.



바이오디젤을 생산하기 위해서는 식물유에 에탄올이나 메탄올이 필요하게 된다. 또한 사탕수수와 팜나무로부터 생산되는 바이오부산물의 처리도 중요하게 된다. 따라서 바이오디젤 공장, 바이오알콜 공장, 그리고 파워플랜트를 동시에 건설하게 되면 성력화된 공장들을 건설할 수 있게 된다. 바이오알콜 공장, 바이오디젤 공장을 운전하고 남는 에너지는 다른 공장들에 판매할 수 있게 된다.

바이오디젤 사업의 활성화 방안

정유업계가 최근 식물성 기름을 원료로 해서 만든 무공해 연료인 대체 에너지 바이오디젤의 보급 확대를 위해 정부와 '자발적 협약'을 체결했다. 2006년7월1일부터 경유에 바이오디젤을 혼합해 제조한 경유(BD5 : 바이오디젤 5%함유)를 소비자에게 공급하기로 했다. 바이오디젤 생산 업종이 중소기업 업종으로 고시하게 되면 연간 100만톤 정도 까지는 중소기업에서만 생산 판매가 가능할 것으로 보인다. 이번 협약 체결은 무엇보다 정부가 에너지

원 다양화, 환경친화적 에너지 구조로의 전환 등을 목적으로 신재생에너지 보급 활성화 정책을 추진하는 과정에서 정유업계의 선도적 역할이 중요하다는 인식을 같이 한 결과라 할 수 있다. 이 같은 정부 및 정유업계의 노력은 에너지 자원을 둘러싸고 급변하고 있는 국제환경의 변화에 대응하기 위한 전략의 일환이라고 할 수 있다.

에너지 소비국들은 석유 확보 경쟁과 자원패권주의를 강화하고 있다. 이러한 변화는 2004년부터 지속되고 있는 고유가 고착의 원인이 되고 있으며 때문에 새로운 대안 모색을 위한 탈석유 노력도 활발해지고 있다. 더욱이 지난해 2월에 발효된 기후변화협약 등으로 인해 이 같은 현상은 더욱 가속화할 전망이다. 이 같은 상황 속에서 자원 빈국인 한국에서는 미래 생존을 위해 더욱 체계적이고 종합적인 에너지 관련 대응책이 필요할 수밖에 없으며 바이오디젤과 관련한 자발적 협약 체결도 이의 일환이라고 할 수 있다.

최근 가야에너지 등이 해외에 바이오디젤 공장을 수출하기 위해 노력하고 있다. 네덜란드의 New Age Fuel사에 한국의 바이오디젤 플랜트를 수출하기 위해 협의 중에 있고, 아프리카, 남미 등에도 바이오디젤 공장을 수출하기 위해 노력하고 있다. 국가차원에서 바이오디젤 공장의 수출이 순조롭게 진행되도록 제도적으로 뒷받침을 해 주는 것이 필요한 시점이다. 또한 세계적으로 바이오자원을 확보하기 위한 경쟁이 치열하게 진행되고 있는 상황에서 국가적 차원에서 바이오자원이 풍부한 나라들과의 국제협력을 통해 바이오자원 확보를 위한 정책을 적극적으로 추진해야 한다.