

근적외선 분광광도법을 이용한 친환경 바이오디젤유의 물성 측정에 관한 연구

김재권 · 정구춘
건국대학교 화학과

Determination of Physical Performance in Biodiesel Fuel using Near Infrared Spectrophotometry

Jai-Gueon Kim and Koo-Chun Chung

Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Recently, Biodiesel fuel is very interested as alternative energy. This report investigates the analysis method of biodiesel fuel through the simple procedure that the results of physical properties and spectra obtained from NIR (Near Infrared Spectroscopy) for quantitative analysis of ester are converted from PLSR (Partial least squares regression). We drew up the calibration curve using the results of Quality confirmation test by ASTM method. And then, we verified the precision of this analysis method through the review of the property of straight line, the quantitative limit, accuracy, etc. This result shows excellent result that the correlation ratio (R^2) between estimated value and actual value by NIR is above 0.94. As a result, we presented the analysis possibility for acquiring quickly and simultaneously the physical properties of biodiesel fuel by NIR.

Key words: near infrared spectrophotometry(NIR), partial least squares regression(PLSR), Biodiesel

1. 서 론

70년대 두차례의 석유위기와 최근 이라크 사태와 장기적인 에너지 수급 전망을 고려 할 때 석유 대체 에너지 개발의 중요성이 크게 부각되고 있다. 또한 화석 연료 사용에 따른 CO₂ 배출로 인한 지구 온난화¹⁾ 등 대기오염으로 인한 지구 환경 문제가 전 세계적으로 큰 사회적 문제로 대두되어 있는 실정이다. 따라서 줄어드는 화석연료 자원 때문에 청정 에너지이며, 대체에너지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 대체 에너지 중에서 바이오디젤유는 재생가능한 연료로서 식물성 오일과 동물성 지방 등을 이용한 바이오에너지의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다.²⁻¹⁵⁾

바이오디젤이란 식물성 기름, 동물성 지방, 폐식용유 등 재생가능한 자원을 축매(산 또는 염) 존재하에 알코올과 반응시켜 생성하는 에스테르화 오일을 말하며, 생분해성이고, 무독성이며,¹⁶⁾ 배출량이 적다. 또한 에스테르화물이 동·식물성 오일에 대비하여 개선된 점도

및 휘발특성으로 디젤연료로서의 가능성을 보이게 되었고,¹⁷⁾ 현재 화석연료인 자동차용 경유와 연료로서의 물성이 유사하다는 장점이 있다.^{17,18)} 따라서 이러한 바이오디젤유의 품질확인을 위해 물리적 성질을 American Society of Testing Materials(ASTM)에 공인된 표준 시험방법에 따라 측정되어 왔다. 자동차용 경유의 시험 항목으로는 증류성상, 인화점, 황분, 발열량, 비중, 점도, 회분, 유동점, 세탄가, 윤활성¹⁹⁾ 등이며, 그중에서 특히 엔진의 성능에 영향²⁰⁻²²⁾을 줄 수 있는 주요항목을 선택하였다. 그러나 이러한 시험항목을 ASTM 방법으로 품질확인시험을 할 경우에는 시험시간이 오래 걸리고 비용이 많이 들뿐 아니라 상대적으로 많은 양의 시료를 사용해야 하며, 특히 숙련자에 의해 조절된 기기를 요구하고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 근적외선 분광광도계를 이용하여 새로운 분석방법을 개발하고자 하였다. 근적외선 탄화수소의 관능기를 기초로 하는 품질평가에 대한 연구는, 탄화수소의 구성요소와 화학적구조가 연료의 성질에 영향을 주기 때문이다.

화학적 성분과 물리적 특성 사이의 관계는 주성분 분석(Principal component analysis, PCA)방법으로 Michael Sjogren et al.에 의해 연구되었으며,^{25,26)} 이러한 연구가 계속되어짐에 따라 근적외선을 이용하여 물리적성질을 측정하는데 기초가 되었다.

따라서, 본 연구에서는 근적외선분광광도계를 활용하여 대체에너지 연료로서 최근 연구되고 있는 바이오디젤 연료에 대한 물성 측정방법과 성분분석 방법을 동시에 평가할 수 있는 시험방법을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 기기

표준시료는 정상적인 5개사의 경유와 현재 국내에서 생산되고 있는 현미유, 대두유, 채종유 등의 바이오디젤유를 확보하여 검량선 작성과 이 분석법의 타당성 검증에 사용하였다. 또한 바이오디젤유의 에스테르 함량을 확인하기 위하여 경유와 무게%별로 100여개의 시료를 조제하여 사용하였다.

ASTM방법에 따라 증류성상 시험기, 인화점 시험기, 비중계, 동점도 시험기 및 유동점시험기를 사용하였으며, 근적외선 분광광도계는 NIRSystem사(USA)에서 제작한 NR-6500모델을 사용하여 1100~2500 nm의 파장 범위에서 스펙트럼을 얻었다. 그리고, Fiber optic의 길이는 100 cm, Pathlength는 0.35 cm, 프로그램은 Vision 2.21를 사용하였다.

2.2. 실험방법

각 ASTM 방법에 따라 측정된 100여개의 시료를 분광광도계로 스펙트럼을 확보한 다음, 획득된 스펙트럼을 1차 2차 미분 등을 수행하여 스펙트럼을 전처리한 후, 기존 방법에 의한 실측치를 해당된 스펙트럼에 입력시켜

통계적 방법을 동원하여 파장을 선택하면서 검량식을 작성하는 작업과 평가용 시료의 스펙트럼을 측정하여 검량식에 의해 산출된 NIR 측정치와 실측치를 비교·분석하여 최종적으로 검량식을 확립하고, 검량식을 작성하기 위한 통계적 방법으로는 PLSR(partial least squares regression)을 적용하여 최적의 조건을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ASTM 방법에 의하여 측정된 물리적 성질

표준시료에 대한 ASTM 방법을 적용하여 실험한 데이터범위를 Table 1에 나타내었다.

3.2 근적외선 분광광도계를 이용하여 측정된 물리적 성질

Fig. 1에서 보듯이 1950-2300 nm에서 결합진동수가 나타나고 1600-1950 nm에서 1차 배진동수, 1300-1600 nm에서 2차 배진동수, 1100-1300 nm에서 제3차 배진동수가 나타난다. 이러한 Raw spectrum은 각 관능기가 겹쳐져서 나타나기 때문에 세분화하기 위하여

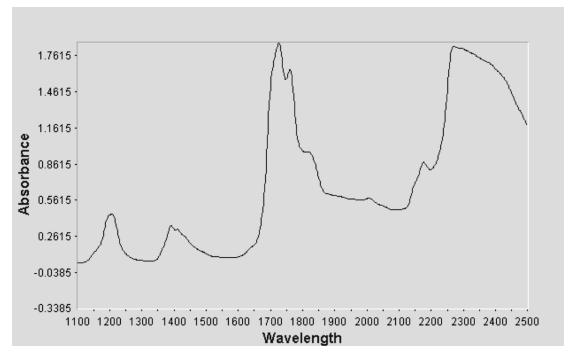


Fig. 1. Typical raw spectrum of biodiesel oil

Table 1. Physical properties measured by the corresponding ASTM methods

Property	Primary method	Range of Data		Fraction of Oil
Distillation (°C)	ASTM D-86	10%	137.0~228.3	Diesel, Biobiesel, and mixing oil (1, 5, 10, 20, 50, 70, 100 vol%)
		50%	180.6~288.1	
		90%	221.7~355.1	
Flash Point(°C)	ASTM D-93	40~175		
Specific Gravity	ASTM D-1298	0.8321~0.8902		
Kinematic Viscosity(cSt)	ASTM D-445	2.12~4.67		
Pour Point (°C)	ASTM D-97	-33.0~-2.0		
Cetane Index	ASTM D-4737	44.64~58.71		

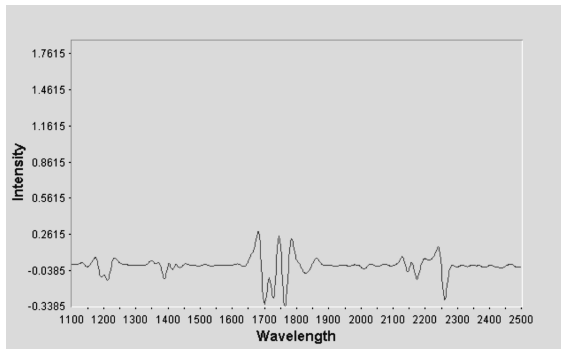


Fig. 2. Typical second derivative spectrum of biodiesel oil

Fig. 2와 같이 2차 미분처리 하였다.

탄화수소 및 산소로 구성된 바이오디젤의 근적외스펙트럼은 유기분자에 의한 빛의 흡수결과로서 모든 흡수띠는 중적외선($4000-600\text{ cm}^{-1}$)에서 발생한 배음(overtone)이나 그 배음의 결합(combination)으로 나타난다. Fig. 1의 측정된 바이오디젤의 근적외선을 분석하여 보면 1340-1450 nm와 2120-2460 nm 영역은 결합(combination)에 의한 흡수피크이고, 1620-1765 nm 영역은 1차 배음(overtone), 1080-1210 nm 영역은 2차 배음(overtone)에 의한 흡수 피크임을 알 수 있다.

본 연구에서는 부분 최소 제곱법(Partial Least Squares, PLS)을 사용하여 물성에 대한 상관성 및 검량

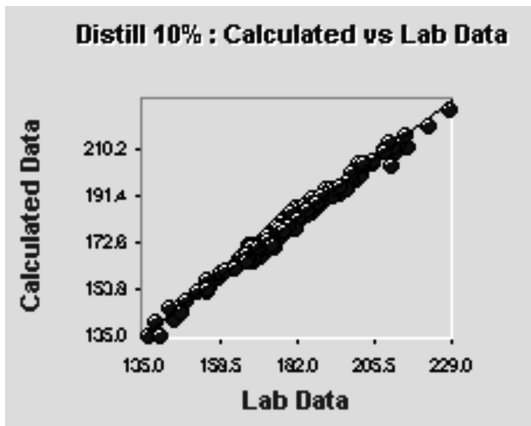


Fig. 3. 10% Distillation temperature calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

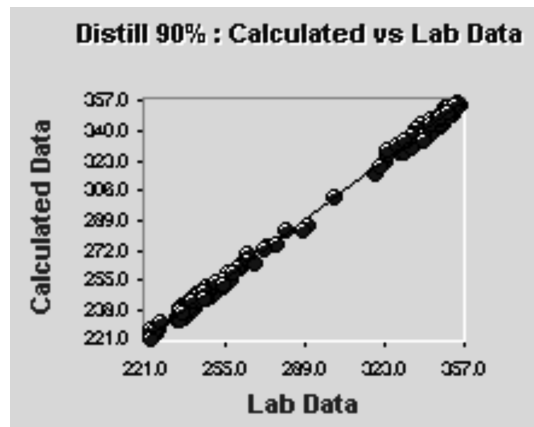


Fig. 5. 90% Distillation temperature calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

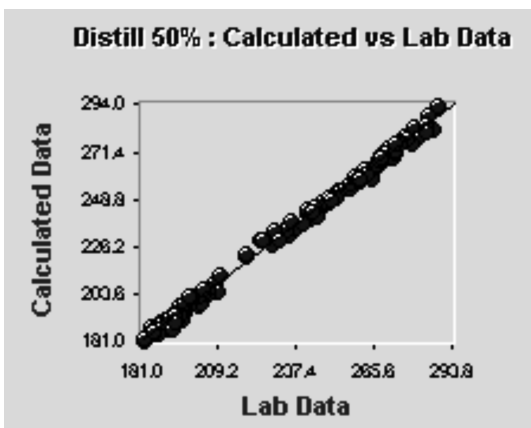


Fig. 4. 50% Distillation temperature calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

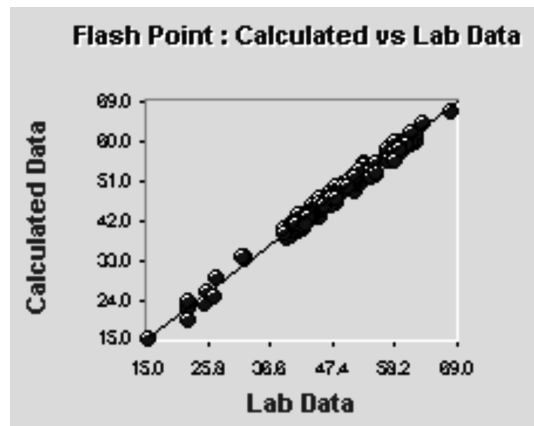


Fig. 6. Flash Point calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

식을 작성하였고, 미지 시료에 대한 오차범위를 구하게 되었다. 표준시료의 ASTM방법의 실제 시험값과 근적외선 Spectra를 가지고 계산한 값을 Fig. 3~Fig. 10과 Table 2에 나타내었다. 10%유출온도에 대한 상관성은 0.946이고, 검량식에 대한 오차범위는 $\pm 1.64^{\circ}\text{C}$, 미지시료에 대한 오차범위는 $\pm 2.22^{\circ}\text{C}$ 로 나와 좋은 결과를 보여 주었고, 50%유출온도에 대한 상관성은 0.985 검량식에 대한 오차범위는 $\pm 1.53^{\circ}\text{C}$, 미지시료에 대한 오차범위는 $\pm 2.53^{\circ}\text{C}$ 로 나왔다. 90%유출온도에 대한 상관성은 0.983 검량식에 대한 오차범위는 $\pm 1.02^{\circ}\text{C}$, 미지시료에 대한 오차범위는 $\pm 3.12^{\circ}\text{C}$ 로 나왔다. 인화점에 대한 상관성은 0.977 검량식에 대한 오차범위는 $\pm 1.70^{\circ}\text{C}$, 미지시료에 대한 오차범위는 $\pm 1.63^{\circ}\text{C}$ 로 나

왔다. 비중에 대한 상관성은 0.999 검량식에 대한 오차범위는 ± 0.0002 , 미지시료에 대한 오차범위는 ± 0.0003 로 나왔다. 동점도에 대한 상관성은 0.999 검량식에 대한 오차범위는 $\pm 0.007\text{cSt}$, 미지시료에 대한 오차범위는 $\pm 0.008\text{cSt}$ 로 나왔다. 세탄지수에 대한 상관성은 0.970 검량식에 대한 오차범위는 ± 0.46 , 미지시료에 대한 오차범위는 ± 0.78 로 나왔다. 마지막으로 x 바이오텔유의 에스테르 함량에 대한 상관성은 0.999이고, 검량식에 대한 오차범위는 ± 0.098 , 미지시료에 대한 오차범위는 ± 0.12 의 결과를 얻었다.

3.3 정밀도

본 연구에서 얻은 검량선을 이용하여 Standard

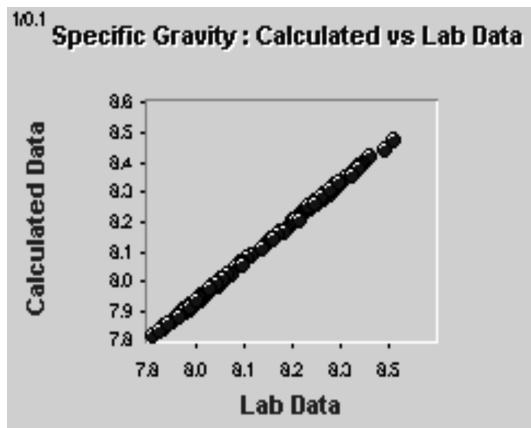


Fig. 7. Specific Gravity calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

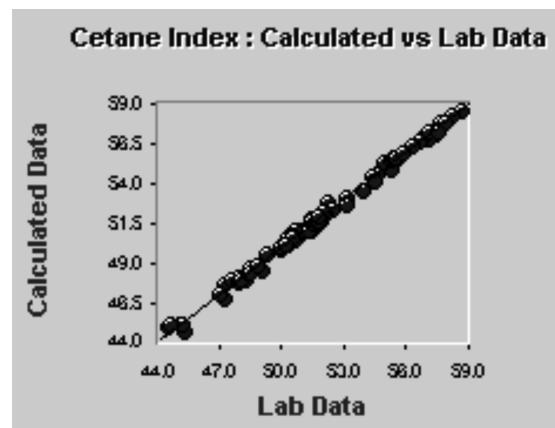


Fig. 9. Cetane Index calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

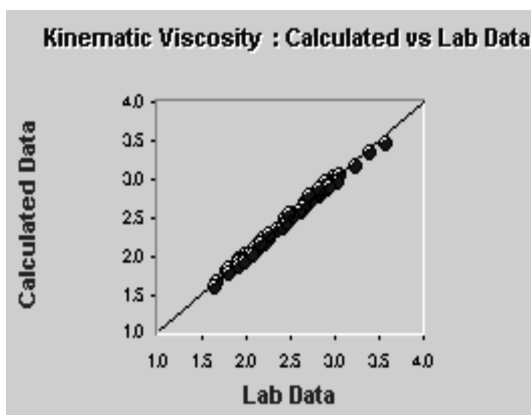


Fig. 8. Kinematic Viscosity calculated by the calibration model equation vs. the experimental values measured by the corresponding ASTM method

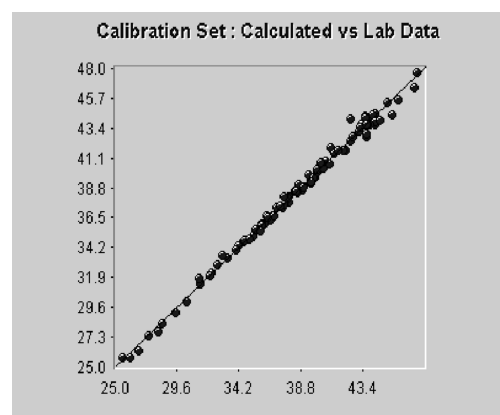


Fig. 10. Biodiesel(vol%) calculated by calibration model equation vs, by experimental values measured with FT-IR

Table 2. PLSR Analysis Results

Property	Wavelength (nm)	R ²	SEC	SEP	Treatment
Distill	10%	1300~2250	0.946	1.64	2.22
	50%	1100~2230	0.985	1.53	2.53
	90%	1270~1490 1630~2230	0.983	1.02	3.12
Flash Point	1630~2230	0.977	0.70	1.63	2nd Derivative
Kinematic Viscosity	1100~2230	0.999	0.007	0.008	
Specific Gravity	1100~2230	0.999	0.0002	0.0003	
Cetane Index	1100~2230	0.970	0.46	0.78	
Biodiesel Ester	1796~1862 2078~2200	0.999	0.098	0.120	

주) R² (Correlation Coefficient) : 상관계수
 SEC (Standard Error of Calibration) : 검량표준편차
 SEP (Standard Error of Prediction) : 검증표준편차(실행오차)

Table 3. Comparison of the Standard Errors of Prediction(SEP) with the precision of ASTM methods

Physical Property	ASTM Method		SEP	
	Repeatability	Reproducibility		
Distillation(°C)	1.5~3.0	2.5~7.0	10%	2.22
			50%	2.53
			90%	3.12
Flash Point (°C)	PM	2.0~5.5	3.5~8.5	1.63
Specific Gravity		0.0006	0.0015	0.0003
Kinematic Viscosity(cSt)		0.0011~0.0024	0.0095~0.0206	0.008
Cetane Index		×	×	0.78

Error Prediction값을 ASTM방법의 반복성, 재현성과 비교해 보면 Table 3과 같다. 첫 번째로, 증류성상을 종합해 보면 10%, 50% 유출온도는 ASTM 방법의 반복, 재현성 안에 들어오는 아주 좋은 결과를 보여 주었지만, 90% 유출 온도는 반복성 범위내에는 들지 못하지만, 재현성 범위에는 들어오는 결과로 나타났다. 인화점, 비중은 반복, 재현성 안에 들어오는 좋은 결과로 나타났고, 동점도는 반복성은 벗어나나, 재현성 범위에 들어오는 결과를 나타내었다. 세탄지수는 증류성상과 비중항목에서 반복성 재현성을 규정하고 있어서 따로 명시하지는 않았으며, 바이오디젤의 에스테르 함량에 대한 반복, 재현성 값이 양호한 결과를 나타내었다.

응에 의해 생성된 에스테르화물이며, 자동차 경유와 물성이 매우 유사하여 최근에 대체에너지 연료로 많은 연구가 진행중에 있다. 따라서 본 연구에서는 근적외선 분광광도법을 이용하여 바이오디젤유의 물리적 성상에 대하여 신속하게 정량할 수 있었으며, 실제 시험값과 근적외선 Spectra에 의해 얻어진 결과를 종합하여 볼 때, 전 항목에서 0.94이상의 양호한 상관계수를 나타내었다. 이로서 근적외선 분광광도법을 이용한 바이오디젤유 물성을 신속하고 여러 항목을 동시에 분석할 수 있는 가능성을 제시하였다.

참고문헌

4. 결 론

바이오디젤유는 식물성 오일을 트랜스에스테르화 반

1. Shay, E. G., Diesel Fuel from vegetable oils : Status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, **1993**, 4, 227-242.

2. Graille, J., Lozano, P., Pioch, D., and Guido, A. *Oleagineux*, **1982**, 37, 421-424.
3. Mittelbach, M., Wogetter, M., Pernkopp, J., and Junek, H. *Energy in Agriculture*, **1984**, 2, 369-384.
4. Mittelbach, M., Tritthart, P., and Junek, H. *Energy in Agriculture*, **1983**, 4, 20-215.
5. Schmit, A. *Proceedings of the International Conference, Alternative Energy Sources Today and for 21. Century*, Brioni Islands, Yugoslavia, **1988**.
6. Collina, A. and Rocchietta, C. Diesel Bi, *The Fuel That Does Not Consume The World*, Report, Novamont, Italy. **1991**.
7. Vegetable Oil Fuel Tested in 30 Taxis, INFORM, **1992**, 3, 584.
8. European Firms Increasing Biodiesel Capacity, INFORM, **1992**, 3, 1302-1303,
9. Gavett, E. E. and Dyne, D. L., ASAE Paper No. 926027, **1992**.
10. K. W. Scholl, S. C. Sorenson, "Combustion of Soybean Oil Methyl Ester in a Direct Injection Diesel Engine," SAE 930934, **1993**.
11. L. G. Schumacher, S. C. Borgelt, W. G. Hires, "Soydiesel/Biodiesel Blend Reserach," ASAE 93-6523, **1993**.
12. D. L. Reece, C. L. Peterson, "A Report on the Idaho on-road Vehcle Test with RME and Neat Rapeseed Oil as an Alternative to Diesel Fuel," ASAE 93-5018, **1993**.
13. Y. T.oh, "Vegetable Oils for Diesel Fuel Substitutes," Journal of KSAE, Vol.18, No.2., pp.72-92, **1996**.
14. M. Ziejewski, H. Goettler, G. L. Pratt, "Comparative Analysis of the Long-Term Performance of a Dese Engine on Vegetable Oil Based Altenate Fuels," SAE 860301, **1986**.
15. X. Montagne, "Introduction of Rapeseed Methyl Ester in Diesel Fuel-The French National Program," SAE 962065, **1996**.
16. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1986**, 63, 1375.
17. Mittelbach, M. & Tritthart, P., "Diesel fuels derived from vegetable oils, III. Emission test using methyl esters of used frying oils." *JAOCS*, 1988, 65 (7), 1185-1187.
18. Clark, S. J., Wagner. L., Schrock, M. D., & Pinnar, P. G., "Methyl and ethyl esters as reneable fuels for diesel engines." *JAOCS*, **1984**, 61(10), 1632-1638.
19. ASTM D 975 Standard Specification for Diesel Fuel Oils
20. Susan J. Foulk and Bruce E. Desimas. *Process control and quality*, **1992**, 2, 69.
21. Z.Sikora, W. Salacki. *Petroleum and Coal.*, 1996, 38, 1.
22. Michael J. Lysaght, Jeffrey J. Kelly and James B. Callis, *Fuel*, **1993**, 72, 5.
23. Weyer, L.G. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **1985**, 19, 1.
24. Michael Sjogren, Hang Li, Ulf Rannug, and Roger Westerholm, *Fuel*, **1995**, 74, 7,
25. Mitsubishi Sekiyu Gijutsu Shiryo Kato. H "Application of NIRs for petroleum product quality control," **1997**, 85, 73.