

항산화제가 바이오디젤유의 산화안정성에 미치는 영향

유 경 현*

군산대학교 기계공학부

Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel Fuels

Kyunghyun Ryu*

School of Mechanical Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk 573-701, Korea

(Received 29 March 2007 / Accepted 14 May 2007)

Abstract : Biodiesel fuel that consists of saturated and unsaturated long-chain fatty acid alkyl esters is an alternative diesel fuel produced from vegetable oils or animal fats. However, air causes autoxidation of biodiesel fuel during storage, which can reduce fuel quality by adversely affecting its properties, such as the kinematic viscosity and acid value. One approach for improving the resistance of fatty derivatives to autoxidation is to mix them with antioxidants. This study investigated the effectiveness of five such antioxidants in mixtures with biodiesel fuels produced by three biodiesel manufacturers : tert-butylhydroquinone (TBHQ), butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), propyl gallate (PrG) and α -tocopherol. Oxidation stability was determined using Rancimat equipment. The results show that TBHQ, BHA, and BHT were the most effective and α -tocopherol was the least effective at increasing the oxidation stability of biodiesel. This study recommends that TBHQ and PrG be used for safeguarding biodiesel fuel from the effects of autoxidation during storage.

Key words : Biodiesel fuel(바이오디젤유), Oxidative stability(산화안정성), Antioxidant(항산화제), Oil and Fats(유지), Vegetable oil(식물유), Storage(저장)

1. 서 론

바이오디젤유(BDF)는 압축착화엔진에 사용하기 위해 폐식용유, 유채꽃, 콩, 쌀겨 등과 같은 식물유 및 동물지방 등을 알콜과 반응시켜 고분자 글리세린을 제거하고 제조된 지방산 메틸 에스테르로서, 경유와 물리적 성질이 거의 비슷하여 디젤기관자동차의 연료로서 그 성장 가능성은 무한하다. 특히, BDF는 상대적으로 경유에 비해 높은 비등점을 갖고 있기 때문에 취급하기 쉬울 뿐만 아니라 경유에는 없는 산소를 함유하고 있어 매연이나 미세먼지, 이산화탄소 등 공해물질 배출을 줄여 환경적으로

유익한 연료이다. 더군다나, 경유와 비교하여 연소 효율, 비중, 동점도가 높으며, 착화지연시간을 단축시킬 수 있는 세탄가가 높은 특징을 갖고 있다.

또한 BDF는 저유황유(ULSD)과 혼합하였을 때 내마모성을 향상시킬 수 있다고 보고되고 있으며,¹⁾ 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 그리고 입자상물질(PM)과 같은 배기배출물, 다방향족탄화수소, 이산화황, 매연을 경유의 경우보다 적게 배출하고 있다고 보고되거나 입증되어 왔다.²⁻⁶⁾

그러나 BDF는 상대적으로 좋지 않은 저온유동성과 장기간 저장시의 연료품질을 유지하는 것이 어렵다는 문제가 지적되고 있다. 특히, BDF를 장기간 저장할 경우 공기와 접촉함으로써 연료가 산화되어

*Corresponding author, E-mail: khryu@kunsan.ac.kr

동점도, 산가 및 과산화화 등과 같은 연료성질을 악화시켜 바이오디젤유의 연료품질이 타락하는 문제를 갖고 있다.

현재 국내에서도 바이오디젤유에 대한 품질규격이 마련되어 있지만, 바이오디젤유의 저장안정성에 대한 규제치는 전세계적으로 6개월 정도가 타당하다고 보편적으로 받아들여지고 있다. 이러한 추세를 반영한다면, 국내에서 생산되는 바이오디젤유도 상당한 기간의 저장안정성을 확보해야만 하는 상황에서 바이오디젤유의 저장안정성을 확보하기 위해서는 경유와 혼합하여 사용하거나 항산화제를 바이오디젤유에 첨가하여 사용해야만 하는 실정이다.

유지(油脂)류의 산화안정도 결정은 제품의 유통기한 및 품질관리 조건 등을 위하여 꼭 필요한 중요한 측정항목 중의 하나이다. 일반적으로 유지류의 산화안정도를 유지시키기 위해 천연 산화방지제와 합성 산화방지제가 사용된다. 하지만, 아직까지 국내에서는 바이오디젤에 대한 산화안정도를 개선시키기 위해서 어떤 산화방지제가 적합한지에 대한 산화방지제의 특성과 항산화제가 산화안정성에 미치는 영향에 대한 평가가 없는 실정이고, 전세계적으로도 항산화제가 바이오디젤유에 사용되었을 경우 바이오디젤유의 연소특성에 미치는 영향에 대한 보고가 거의 없는 실정이다.

국내에서는 바이오디젤유를 2002년도부터 시범 보급되어 판매되고 있다. 국내에서 생산되는 에너지자원이 거의 없는 시점에서 재생 대체에너지의 보급 활성화는 매우 중요한 의미를 갖는다. 하지만, 바이오디젤유의 저장에 대한 문제점은 많이 지적하면서도 아직까지 국내에서 생산되는 바이오디젤유에 맞는 항산화제의 특성 및 적용에 관한 연구가 보고되지 않는 것은 매우 안타까운 실정이다. 바이오디젤유의 시장을 활성화하고 사용에 대한 안정성을 확보하기 위해서는 바이오디젤유에 대한 품질 안정성을 빨리 확보하는 것이 매우 바람직하다. 더군다나 바이오디젤유의 산화특성은 시료의 특성 및 성상에 따라 많은 영향을 받기 때문에 바이오디젤유가 생산되는 지역의 바이오디젤유 특성에 맞는 항산화제를 개발하고 적용해야 할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 바이오디젤유에 항산화

제를 사용할 경우 바이오디젤유의 산화안정성에 미치는 영향을 파악하여 국내의 BDF에 대한 산업시장을 더욱 활성화시키고 친환경적 재생에너지의 연구 및 개발에 앞장서고자 한다.

2. 실험 연료 및 방법

2.1 실험 연료

일반적으로 바이오디젤유를 생산하는 방식은 크게 연속식 공정(continuous type)과 회분식 공정(batch type) 생산방식으로 나눌 수 있다. 연속식 공정은 2개의 직렬식 튜브반응기를 구성하고 글리세린을 회수할 수 있도록 각 반응기 후단에 침강조를 두어 바이오디젤유를 연속적으로 생산하는 방식이고, 회분식 공정은 식물성 원유에 메탄올과 촉매를 동시에 첨가하여 반응한 후 글리세린 분리 공정을 거쳐 알코올을 제거하고 바이오디젤유를 생산하는 방식이다. 국내에서는 2가지 방식이 모두 적용되어 바이오디젤유가 생산되고 있다.

본 연구에서는 국내에서 생산된 4종의 바이오디젤유를 이용하여 산화안정성을 평가하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 바이오디젤유를 나타낸 것이다. SDOB(B사)는 대두유를 원재료로 사용하여 회분식 공정을 통해 증류하여 생산된 것이며, SDXB(B사)는 대두유를 원재료로 사용하여 회분식 공정을 통해 증류하지 않고 생산한 것이다. 또한, SOXC(G사)는 대두유를 원재료로 사용하여 연속 공정 생산방식을 적용해 증류시키지 않고 생산한 것이며, UDOB(E사)는 폐식용유를 원재료로 사용하여 회분식 공정을 통해 증류시켜 생산한 제품이다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 4종의 바이오디젤유의 산화안정도는 국내 규격의 6시간에 모두 미치지 못하고 있음을 알 수 있어 국내 규격을 만족시키기 위해서는 항산화제의 첨가가 필수적인 상황임을 알 수 있다.

항산화제가 바이오디젤유의 산화안정성에 미치는 영향을 파악하기 위해 본 연구에서는 5종의 항산화제를 사용하였다. 본 연구에 사용된 항산화제는 tert-butylhydroquinone(TBHQ), butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), propyl gallate(PrG), 그리고, 천연 항산화제인 α -Tocopherol

Table 1 Properties of biodiesel fuel

시험 항목	관련 시험 규격	품질기준	시험 결과			
			SDOB	SDXB	SDXC	UDOB
지방산메틸에스테르 함량(wt.%)	KS M 2413-2004(GC)	96.5이상	98.6	96.9	98.5	98.8
인화점(PM, °C)	KS M 2010-2004	120이상	182	182	178	180
동점도(40°C, mm ² /s)	KS M 2014-2004	1.9이상 ~5.0이하	4.164	4.17	4.2	4.155
잔류탄소분(wt.%)	KS M 2017-2001	0.1이하	0.01미만	0.01	0.1미만	0.01
황분(mg/kg)	KS M 2027-2002	10이하	1미만	0.00	1미만	1
회분(무게%)	KS M ISO 6245-2003	0.01이하	0.001	0.00	0.01미만	0.001미만
동관부식(50°C, 3 h)	KS M 2018-2002	1이하	1	1	1	1
밀도(15°C, kg/m ³)	KS M ISO 12185-2003	860이상 ~900이하	886	885	885	883.6
물과 침전물(vol.%)	KS M 2115-1996	0.05이하	0.01이하	0.01이하	0.01미만	0.005미만
전산가(mg KOH/g)	KS M ISO 6618-2003	0.50이하	0.31	0.39	0.27	0.4
총 글리세린(wt.%)	KS M 2412-2004	0.24이하	0.01미만	0.212	0.03	0.025
산화안정도(110°C, h)	EN 14112	6이상	1.36	3.4	3.66	2.46
메탄올(wt.%)	EN 14110	0.2이하	-	0	-	0.00
알칼리금속(mg/kg)	(Na + K) EN 14108,14109(AAS)	5이하	1미만	0.2	1미만	0.1미만
	(Ca + Mg) Pr EN 14538	5이하	1미만	0	1미만	0.5
인(mg/kg)	EN 14107	10이하	1미만	0	1미만	0.1
유동점(°C)	KS M 2016-2005	-	-1.0	-2.0	-1.0	0
필터막힘점(°C)	KS M 2411-2001	-	-3.0	-2.0	-2.0	-1.0
총발열량(MJ/kg)	ASTM D240	-	40.566	40.395	40.307	40.001

을 사용하였다.

항산화제의 첨가함량은 4종의 바이오디젤유에 각각 0, 100, 300, 500, 1000, 2000ppm을 중량단위로 첨가하였으며, 바이오디젤유에 용해가 잘 되는 것을 확인한 후 샘플을 채취하여 측정하였다.

2.2 시험 방법

현재까지 석유연료를 기본으로 한 합성윤활유 등에 관한 산화성 분석은 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA), 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC), 그리고 가압 시차주사열량계(pressurized - differential scanning calorimetry, P-DSC)와 같은 열 분석기술들을 이용하여 왔다.⁷⁻¹²⁾ DSC는 물질 및 기준물질의 온도를 조절된 프로그램에 따라 변화시키면서 측정 물질의 기준물질에 대한 에너지 입력차(ΔH)를 온도의 함수로 측정하는 방법으로, 시료에 대한 열적 흐름(heat flux)을 측정한다.

지방산메틸에스테르, 즉 바이오디젤에 관한 산화성을 조사한 연구들은 DSC법을 이용한 Raemy 등¹³⁾의 연구를 비롯한 몇 가지 연구들이 수행되어 바이

오디젤유의 산화성에 대하여 보고하였으나, 대부분 바이오디젤유에 대한 산화안정도 특성 평가를 위한 측정 및 시험방법에 대한 연구수준에 불과하였다. 최근에는 유럽을 중심으로 저장수명시험법(accelerated shelf life test)의 하나인 AOM(active oxygen method) 시험법을 이용한 기기(Rancimat)를 개발하여 간편하게 측정하는 방법이 제시되고 있다.¹⁴⁾ 이 바이오디젤유의 시험방법은 유지의 산패정도를 용이하게 단시간에 판단하는 방법으로 바이오디젤유의 표준규격 시험법으로도 유럽에서는 추천되고 있는 실정이며, 상당히 정확하고 빠른 시험법으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 국제적으로 통용되고 있는 Rancimat 기기를 이용한 AOM시험법을 이용하여 국내에서 생산되는 바이오디젤유의 산화안정성을 평가하고자 하였다.

Rancimat 기기를 이용한 AOM시험법은 국제적으로 권고되고 있는 산화안정성 규제치(110°C에서 6 이상)를 결정하는 방법인 prEN14112 시험 방법을 적용한 것이다. Photo. 1은 본 실험에 사용한 743 Rancimat을 나타낸 것이다. 바이오디젤유의 산화안

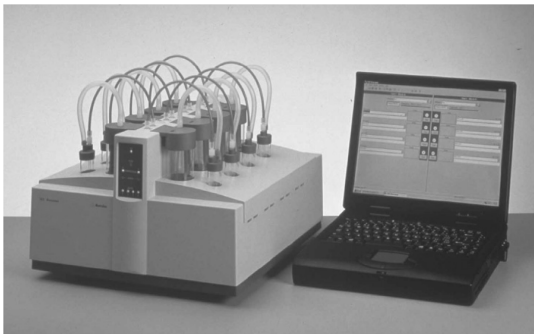


Photo. 1 743 Rancimat

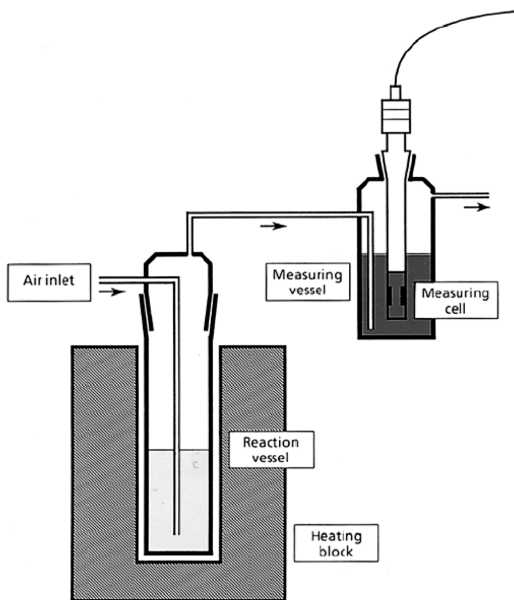


Fig. 1 Principle of oil aging in the Rancimat

정도는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 Rancimat 기기의 시험 튜브에 담긴 10g의 샘플에 10 liter/h의 공기를 통과시키면서 110°C로 가열하면 산화가 일어나게 되는데, 이때 Carboxylic acid가 발생되며 이를 측정 셀의 증류수에 포집하여 전도도를 측정하는 방식으로 결정된다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 대두유를 원료로 사용하고 회분식 공정을 통해 증류과정을 거쳐 생산된 바이오디젤유(SDOB)에 항산화제를 첨가하였을 경우 산화안정성을 나타낸 것이다. 천연항산화제인 α -Tocopherol을

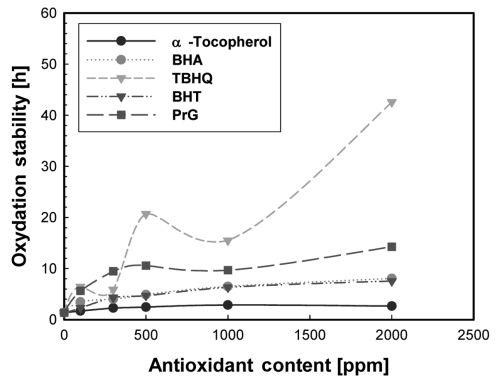


Fig. 2 Effect of antioxidant loading on oxydation stability of SDOB

사용하였을 경우에는 첨가함량이 증가하여도 산화안정도가 크게 변화되지 않음을 알 수 있으며, BHA와 BHT를 사용한 경우에는 첨가함량이 1000ppm 정도 되어야 바이오디젤유 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나, PrG와 TBHQ를 사용한 경우에는 100ppm만 첨가하여도 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있음을 알 수 있고, PrG는 첨가함량이 500ppm 이상으로 증가하여도 크게 많은 영향을 주지 않음을 알 수 있으나 TBHQ의 경우에는 증가폭이 크게 나타남을 알 수 있었다. 그러나, TBHQ의 경우 첨가량에 따라 증가하는 경향을 보이지만, 산화안정도가 매우 불규칙하게 나타남을 알 수 있다. 이는 TBHQ의 반응성이 크기 때문으로 사료된다.

SDOB에 대한 항산화제의 산화안정성에 대한 영향은 TBHQ > PrG > BHA > BHT > α -Tocopherol 순으로 나타남을 알 수 있다.

Fig. 3은 대두유를 이용하여 회분식 공정을 통해 증류과정이 없이 생산된 바이오디젤유(SDXB)에 산화안정성을 나타낸 것이다. 천연항산화제인 α -Tocopherol을 사용하였을 경우에는 첨가함량이 증가하여도 산화안정도가 크게 영향을 주지 못했으며, SDOB의 경우에서와 마찬가지로 BHA와 BHT를 사용한 경우에는 첨가함량이 1000ppm 정도 되어야 바이오디젤유 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 한편 PrG와 TBHQ를 사용한 경우에는 300ppm 이상을 첨가하면 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있음을 알 수 있으나, PrG는 첨가함량이

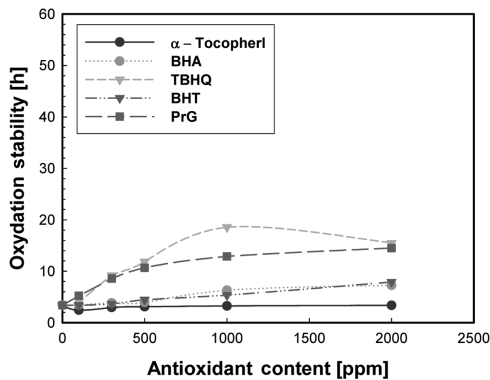


Fig. 3 Effect of antioxidant loading on oxidation stability of SDXB

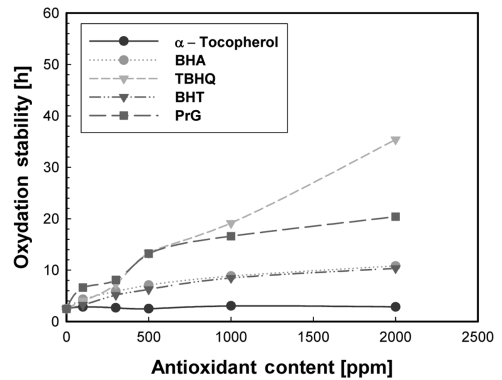


Fig. 5 Effect of antioxidant loading on oxidation stability of UDOB

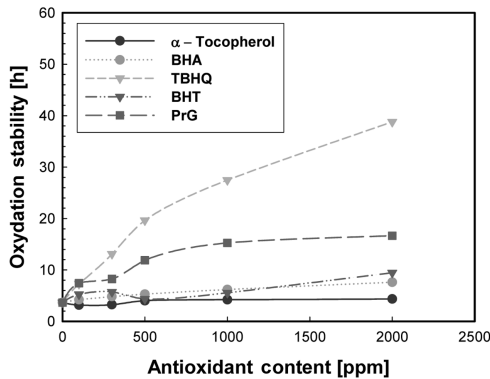


Fig. 4 Effect of antioxidant loading on oxidation stability of SDXC

500ppm 이상으로 증가면 산화안정도의 증가율이 완만해짐을 알 수 있고, TBHQ의 경우에는 크게 증가하였으나 증류과정을 거친 것보다는 첨가량에 따른 증가폭이 크지 않음을 알 수 있었다. 특히, 2,000ppm에서는 1,000ppm에서의 경우보다 오히려 낮은 값을 보여, 2,000ppm 이상의 정확한 경향을 파악하기 위해서는 더욱 면밀한 검토가 더욱 필요하리라 사료된다.

SDXB에 대한 항산화제의 산화안정성에 대한 영향도 SDOB의 경우와 비슷하게 TBHQ > PrG > BHA = BHT > α -Tocopherol 순으로 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4는 대두유를 이용하여 연속식 공정을 통해 증류과정이 없이 생산된 바이오디젤유(SDXC)에 산화안정성을 나타낸 것이다. 항산화제에 대한 산화안정도의 영향은 SDOB의 경우와 동일하게 TBHQ > PrG > BHA > BHT > α -Tocopherol 순으로 나타났다.

Fig. 5는 폐식용유를 원료로 이용하여 회분식 공정을 통해 증류과정을 거쳐 생산된 바이오디젤유(UDOB)의 산화안정성을 나타낸 것이다. 항산화제에 대한 산화안정성의 영향이 SDOB와 SDXC의 경우와 같은 유사하게 나타났으나, BHA와 BHT의 경우에는 500ppm 정도만 첨가하면 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있는 것으로 나타났다.

결과적으로 국내에서 생산되고 있는 바이오디젤유에 대한 항산화제의 영향은 TBHQ > PrG > BHA > BHT 순으로 나타났으며, 천연항산화제인 α -Tocopherol은 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

4. 결론

디젤기관 자동차의 연료로 사용되는 바이오디젤유에 대한 산화안정성을 확보하기 위해 항산화제를 첨가하였을 경우 국내에서 생산되는 바이오디젤유의 산화안정성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 천연항산화제인 α -Tocopherol을 바이오디젤유에 매우 잘 용해되었으나 바이오디젤유의 산화안정성을 향상시키는데 큰 영향을 주지 못했다.
- 2) BHA는 바이오디젤유의 산화안정성을 향상시키는데 좋은 물리적 특성을 가지고 있었으나, 폐식용유를 원료로 사용한 UDOB의 경우에는 500ppm 이상, 그렇지 않은 다른 연료들의 경우에는 1000ppm 이상을 첨가하여야 바이오디젤유의 산화안정성 품질기준인 6시간을 만족시킬 수 있었다.

- 3) BHT는 BHA와 유사한 경향을 나타내었으나 SDOB의 경우엔 1000ppm을, SDXB와 SDXC의 경우엔 1000ppm 이상을, UDOB인 경우엔 500ppm을 첨가하여야 바이오디젤유의 산화안정성 품질기준인 6시간을 만족시킴을 알 수 있었다.
 - 4) TBHQ는 5종의 항산화제중 가장 좋은 산화안정성 향상시켰으며, SDOB와 SDXC에서 100ppm만 첨가하여도 품질기준을 만족시킴을 알 수 있었고, SDXB와 UDOB는 300ppm 정도 첨가하여야 품질기준을 만족시켰다.
 - 5) PrG는 TBHQ 다음으로 좋은 항산화제로 나타났으며, SDOB와 SDXB는 300ppm 정도 첨가하고, SDXC와 UDOB는 100ppm만 첨가하여도 품질기준을 만족시킴을 알 수 있었다.
- 이상과 같이 국내에서 생산되는 바이오디젤유들에 대한 항산화제들의 특성은 저장 안정성 측면에서 그 효과들이 매우 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있었으나, 이 항산화제들이 실제 엔진에서 연소할 경우 연소 및 배출가스 성능에는 어떠한 영향을 미치는지는 추가적인 검토가 필요하다고 판단된다.

후 기

본 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-041-D00157).

References

- 1) G. Knothe and K. R. Steidley, "Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel(The Origin of Biodiesel Lubricity)," *Energy & Fuels*, Vol.19, pp.1192-1200, 2005.
- 2) K. Ryu and Y. Oh, "Combustion Characteristics of an Agricultural Diesel Engine Using Biodiesel Fuel," *KSME International Journal*, Vol.18. No.4, pp.709-717, 2004.
- 3) K. Ryu and Y. Oh, "A Study on the Usability of Biodiesel Fuel Derived from Rice Bran Oil as an Alternative Fuel for IDI Diesel Engine," *KSME International Journal*, Vol.17. No.2 pp.310-317, 2003.
- 4) A. S. Ramadhas, A. Muraleedharan and S. Jayaraj, "Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl Esters of Rubber Seed Oil, *Renewable Energy*," Vol.30, pp.1789-1800, 2005.
- 5) G. Knothe, "Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters," *Fuel Processing Technology*, Vol.86, pp.1059-1070, 2005.
- 6) N. Usta, "An Experimental Study on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fuelled with Tobacco Seed Oil Methyl Ester," *Energy Conversion & Management*, Vol.46, pp.2373-2386, 2005.
- 7) B. K. Sharma and A. J. Stipanovic, "Development of a New Oxidation Stability Test Method for Lubricating Oils Using High-pressure Differential Scanning Calorimetry," *Thermochimica Acta*, Vol.402, pp.1-18, 2003.
- 8) C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. Roy Choudhury, D. Kehoe and J. Matison, "Evaluation of Kinetic Parameters of Thermal and Oxidative Decomposition of Base Oils by Conventional, Isothermal and Modulated TGA, and Pressure DSC," *Thermochimica Acta*, Vol.392-393, pp. 357-369, 2002.
- 9) J. Yao, "Evaluation of Sodium Acetylacetonate as a Synergist for Arylamine Antioxidants in Synthetic Lubricants," *Tribology International*, Vol.30, No.11, pp.795-799, 1997.
- 10) G. H. Patterson and A. T. Riga, "Factors Affecting Oxidation Properties in Differential Scanning Calorimetric Studies," *Thermochimica Acta*, Vol.226, pp.201-210, 1993.
- 11) R. E. Kaufman and W. E. Rhine, "Development of a Remaining Useful Life of a Lubricant Evaluation Technique, Part I : Defferential Scanning Calorimetric Techniques," *Lubrication Engineering*, Vol.44, No.2, pp.154-161, 1988.
- 12) F. Noel, "Thermal Analysis of Lubricating Oils," *Thermochimica Acta*, Vol.4, pp.377-392, 1972.
- 13) A. Raemy, I. Froelicher and J. Loeliger, "Oxidation of Lipios Studied by Isothermal Heat Flux Calorimetry," *Thermochimica Acta*, Vol.114, pp.159-164, 1987.
- 14) Biodiesel Standard, EN 14214, European Committee for Standardization, 2003.