Journal of the Korean Chemical Society
2010, *Vol. 54, No. 2*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2010.54.02.234

경유 첨가제로 쓰일 수 있는 카보네이트 유도체의 합성과 세탄가 향상도

조창용 · 정근우† · 김영운† · 김영준*
충남대학교 자연과학대학 화학과
†한국 화학 연구원 산업 바이오 화학 연구센터
(접수 2010. 2. 11; 수정 2010. 3. 2; 게재확정 2010. 3. 24)

Synthesis of Carbonate Derivatives and Derived Cetane Number for the Use of Diesel Additives

Chang-Yong Cho, Keun-Woo Chung†, Young-Wun Kim†, and Yeong-Joon Kim*
Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
**E-mail: y2kim@cnu.ac.kr*
†Research Center for Green Chemistry Catalyst, Korea Research Institute of Chemical Technology, PO Box 107 Yuseong, Daejeon, Korea
(Received February 11, 2010; Revised March 2, 2010; Accepted March 24, 2010)

요약. 경유 첨가제로 사용할 수 있는 카보네이트 유도체를 합성하고 그들의 DCN 향상 효과를 살펴보았다. 1,2-글리세롤 카보네이트와 긴 알킬그룹을 가지는 지방산을 반응시켜 경유와 구조적으로 유사한 화합물을 얻었다. 경유에 대한 용해도를 증가시키기 위해 긴 체인 중간에 이중 결합을 도입하거나 카보닐 그룹의 알파 위치에 알킬기를 도입하였다. ASTM 방법을 통하여 측정한 이들의 DCN 증가 정도는 ~1 정도였으며 이 결과는 카보네이트 유도체 화합물이 연료 첨가제로서 사용이 가능하다는 것을 보여주고 있다.

주제어: 세탄가, 카보네이트, 경유 첨가제

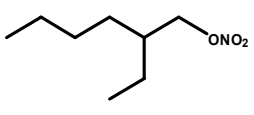
ABSTRACT. Carbonate derivatives were synthesized for the use of diesel additives and the derived cetane numbers of the derivatives were measured. Some carbonate ester derivatives were synthesized from 1,2-glycerol carbonate and long alkyl chain fatty acids. To improve the solubility, we introduced unsaturated groups into aliphatic carbons and alkyl group into α-carbon to the carbonyl group. The derived cetane numbers obtained from ASTM method were increased up to 1.0, which means some carbonate derivatives could be potential diesel additives.

Keywords: Cetane number, Carbonate derivatives, Diesel additives

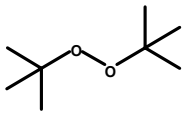
서론

화석연료를 대체하고자 하는 태양에너지, 수소에너지, 핵융합에너지 등에 대한 연구가 21세기에 들어와 급속히 진행되고 있으나 저장성, 환경오염, 효율성 등의 문제로 인해 보편화 되지 못하고 있다. 에너지 문제를 해결하고자 하는 또 다른 방법 중의 하나가 바이오 디젤인데, EU는 2005년부터 석유에 약 2%의 바이오 디젤을 첨가할 것을 모든 운송연료분야 회원국에 공표하였고 2010년에는 약 5.3%의 바이오 디젤을 첨가할 계획에 있다. 여러 가지 연료 중 바이오 디젤은 식물성이므로 공해물질이 적고 중동 이외 지역에서 원료 수입이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 아직까지는 바이오 디젤의 사용이 경제성 면에서 효율이 없다는 것이 가장 큰 단점으로 지적 받고 있다. 디젤 자동차의 성능에 크게 영향을 미치는 DCN (Derived Cetane Number)이 일반 경유에 비해 낮다는 것 또한 문제점으로 지적 받고 있다. 낮은 DCN은 엔진의 점화 시간이 부족해지고 파워의 손실이 일어나 쉽게 엔진을 멈추게 한다. 이 경우에는 높은 온도와 압력에서만 연소가 가능하기 때문에 연소 시에 NOx의 방출이 많아지고 엔진의 노킹을 유발한다.[1-4]

NOx와 같은 배기가스의 배출을 저감시키는 대표적인 예가 배기가스 삼원촉매 적용, DPF장착, NOx 산화 촉매 장치 채용 등 각종 후처리 장치의 적용이다. 이러한 후처리 장치는 환경오염 물질의 배출을 저감시키는 좋은 방법이지만 경유 자체의 연소성능을 향상시키거나 연소 후 오염물질 생성을 저감시키는 근본적인 방법에 대한 연구도 매우 중요하다.



2-Ethylhexyl nitrate (2-EHN)



Di-*tert*-butyl peroxide (DTBP)

***Fig*. 1.** Examples of nitrate and peroxide compounds for diesel additives

경유에 소량의 첨가제를 넣어 DCN을 올리는 방법은 경유자체의 성능을 향상시키고 배기가스를 줄일 수 있는 대표적인 예이다. 1990년대 초 까지는 *Fig*. 1에서 보는 바와 같이 니트로 화합물과 과산화 화합물이 경유첨가제로 많이 사용 되었다. 과산화 화합물은 점화를 유도하는 자유라디칼 형성에는 직접적으로 기여하지는 않으나 경유에 존재하는 점화 억제제의 작용을 방해하는 것으로 알려져 있다.[5] 반면, 니트로 화합물은 연료의 DCN 향상에 많은 영향을 주었고 현재까지 다양한 화합물들이 개발되었다.[6-8] 그 중 2-EHN (2-Ethylhexyl nitrate)은 연료 첨가제로서 DCN 향상 효과와 경제성 측면에서 다른 경유 첨가제보다 우수하기 때문에 현재까지 많이 사용되고 있으나, 만족할 만한 DCN을 얻기 위해서는 과량을 첨가하여야 하고 장기저장에 대한 안전성이 부족할 뿐만 아니라 독성이 있어 엔진을 부식시키는 단점이 있다.[9,10]

이러한 과산화 화합물과 니트로 화합물들의 단점을 보완하기 위해 개발되어 사용 가능한 후보군은 ethanol, methanol, DME (dimethyl ether), DMM (dimethoxy methane), DMC (dimethyl carbonate), 에스테르 화합물들과 같이 산소를 많이 포함하고 있는 화합물이다. 산소를 많이 함유하는 화합물들이 경유보다 낮은 DCN을 나타낸다는 보고가 있지만 여전히 높은 산소 함유량을 가지는 화합물들이 경유 첨가제로 사용할 수 있다는 가능성은 열려있다.[11]

에탄올과 메탄올은 분자량 대비 높은 산소 함유량을 가지고 있어 기대되는 첨가제이지만 경유와 혼합되었을 때 잘 섞이지 않기 때문에 첨가제로서 적합하지 않다.[12-15] DMM을 첨가제로 사용할 경우 CO의 배출이 낮아지고 엔진 열효율이 증가되는 반면에 NOx와 탄화수소의 배출이 많아진다.[16] 최근에 많은 연구가 이루어지고 있는 에스테르 화합물은 산소의 함량이 많아 배기가스의 배출이 적고 낮은 녹는점을 가지고 있어 엔진이 낮은 온도에서 연소할 수 있도록 도와준다. 또한 낮은 점성을 가지고 있어 연료를 기화시키는데 많은 장점이 있다.[17-19] DMC는 산소의 함유량이 높으며 낮은 b.p와 m.p를 가지고 있어 연료의 증발을 개선하는데 효율적인 화합물로 각광을 받고 있고 경유와 섞었을 경우 에탄올, DMM보다 낮은 HC, CO, NOx를 방출하여 대기오염을 줄일 수 있다.[11,20] 에스테르 화합물과 DMC 화합물은 유해물질 저감 측면에서 많은 이점을 가지고 있지만 DCN의 향상에는 크게 기여를 하지 못하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 경유와 쉽게 섞이면서도 높은 산소 함유량을 가져 대기오염 방출을 줄여 경유 첨가제로 사용할 경우 DCN 향상을 기대할 수 있는 카보네이트 유도체를 합성하고 DCN 증가도를 비교해 보았다.

실험

실험에 쓰인 모든 시약은 TCI 또는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 반응 진행 여부는 thin-layer chromatography로 알아보았는데 시료의 존재 여부는 착색 용액(H_2SO_4, $KMnO_4$)을 묻힌 후 heat-gun으로 가열하여 spot을 확인하였다. 경유에 대한 용해도는 경유 1 mL에 경유 첨가제를 0.1 mL 첨가하고 1 ~ 2일 후 침전물이 가라앉는지의 여부를 확인하였다. 핵 자기 공명스펙트럼 ^{1}H NMR은 Jeol 400 MHz 모델을 사용하였고 적외선 분광기는 JASCO FT/IR-4100 모델을 사용하였다. DCN은 ASTM D 6890-2008 (American Society for Testing and Materials)방법으로 한국석유관리원 연구센터에서 측정하였다.

합성(Synthesis)

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl tetradecanoate (1)

Glycerol (4 mL)에 sodium methoxide (0.7 g)을 넣고 110 °C에서 30분간 교반한다. 여기에 diethyl carbonate (6.58 mL)를 넣고 3시간 동안 110 °C에서 환류한다. 반응이 종료 후 EA (ethyl acetate, 40 mL)를 넣고 0 °C에서 mytistoyl chloride (4.58 mL)를 서서히 적가하여 30분간 교반한다. 교반 후 온도를 서서히 상온으로 올리고 약 3시간 교반한다. 반응 종료 후 유기층을 물로 씻은 후 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 및 감압 농축한다. Column chromatography (SiO_2, 50% EA/hexane)로 분리하여 하얀색 고체 화합물 **1** (5.9g, 66%)을 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4.9 (m, 1H), 4.2-4.5 (m, 4H), 2.3 (t, 2H, J = 7.6), 1.5 (t, 2H, J = 6.4), 1.2 (m, 20H), 0.9 (t, 3H, J = 6.8).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 173.3, 154.4, 73.7, 66.0, 62.9, 33.9, 31.9, 30.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 24.8, 22.7, 14.1.

Bis((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl) decanedioate (2)

둥근 플라스크에 triethylamine (2.36 mL)과 1,2-glycerol carbonate (2 g)을 EA (20 mL)에 넣고 상온에서 약 30분간 교반한다. 온도를 0 °C로 낮추고 sebacoyl chloride (1.45 mL)를 서서히 적가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하고 유기층을 물로 씻어준다. 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 및 감압 농축한 후 column chromatography (SiO_2, 30% hexane/EA)로 분리하여 하얀색 고체 화합물 **2** (2.11 g, 77%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4.9 (m, 1H), 4.2-4.5 (m, 4H), 2.4 (t, 2H, J = 7.6), 1.5 (q, 2H), 1.2 (m, 20H), 0.9 (t, 3H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 173.3, 154.4, 73.7, 66.0, 62.9, 33.8, 30.9, 28.8, 24.7.

(2-Oxo-1, 3-dioxolan-4-yl) methyl stearate (3)

플라스크에 triethylamine (4.6 mL)과 glycerol-1,2-carbonate (2.78 mL)를 EA (30 mL)에 넣고 상온에서 약 30분간 교반한다. 0 °C로 온도를 낮춘 후 stearoyl chloride (5 g)를 서서히 적가한다. 반응 물의 온도를 상온으로 서서히 올리고 3시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 유기층을 물로 씻은 후 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 및 감압 농축한다. Column chromatography (SiO_2, 50% EA/hexane)로 분리하여 하얀색 고체 **3** (4.7g, 74%)을 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4.9 (m, 1H), 4.2-4.5 (m, 4H), 2.3 (t, 2H, J = 7.2), 1.6 (m, 2H), 1.2 (m, 28H), 0.8 (t, 3H, J = 6.4).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 173.2, 73.7, 65.9, 62.8, 33.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 24.7, 22.6.

(E)-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl octadec-9-enoate (4)

Glycerol-1,2-carbonate (0.14 mL)와 triethylamine (0.23 mL)을 EA 5 mL에 녹인다. 둥근 플라스크를 0 °C로 만들고 oleoyl chloride (0.25 g)를 서서히 적가한 후 약 30분간 교반한다. 상온으로 온도를 올리고 3시간 동안 교반 후 물로 유기층을 씻어준다. 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 및 감압 농축한 후 column chromatography (SiO_2, 50% EA/Hexane)로 분리하여 노란색 오일 화합물 **4** (0.25 g, 79%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.3 (m, 2H), 4.9 (m, 1H), 4.2-4.5 (m, 4H), 2.3 (t, 2H J = 7.6), 2.0 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.2 (m, 20H), 0.8 (t, 3H, J = 6.8).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 173.2, 154.3, 130.0, 129.7, 73.8, 65.9, 62.8, 53.4, 33.8, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 29.0, 28.9, 27.2, 27.1, 24.7, 22.6, 14.1.

DCC (dicyclohexylcarbodiimide)를 이용한 에스테르화 반응

질소환경인 둥근 플라스크에 carboxylic acid (1 eq)와 DCC (1.1 eq), DMAP (4-dimethylaminopyridine, 1.1 eq)을 MC에 녹여 상온에서 30분간 alcohol (1.1 eq)을 넣어준다. 24시간 상온에서 교반 후 고체로 떨어진 urea는 필터하여 제거한다. 물로 유기층을 씻어내고 무수 황산 나트륨으로 물을 제거한다.

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methyl 2-ethyl hexanoate (5)

DCC반응을 이용하여 투명한 오일 화합물 **5** (53%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.0 (m, 1H), 4.2-4.6 (m, 4H), 2.3 (m, 1H), 1.4-1.7 (m, 4H), 1.1-1.4 (m, 4H), 0.8-0.9 (t, 6H, J = 6.8).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 175.7, 154.4, 73.8, 65.9, 62.6, 47.0, 31.3, 29.4, 25.1, 22.4, 13.7, 11.6.

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methyl 2-hexyl decanoate (6)

DCC반응을 이용하여 투명한 오일 화합물 **6** (82%)을 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4.9 (m, 1H), 4.2-4.5 (m, 4H), 2.4 (m, 1H), 1.6 (m, 2H), 1.4 (m, 2H), 1.2 (m, 20H), 0.8 (t, 6H, J = 6.8).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 175.8, 154.3, 73.8, 65.9, 62.6, 45.4, 32.1, 32.0, 31.7, 31.5, 31.4, 31.3, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 27.3, 27.2, 22.5, 22.4, 13.9, 13.8.

Isopropyl octadec-9-enoate (7)

DCC반응을 이용하여 투명한 오일 화합물 **7** (84%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.37 (m, 2H), 5.00 (m, 1H), 2.27 (t, 2H, J = 7.2), 2.00 (2H, m), 1.60 (2H, m), 1.18-1.30 (28H, m), 0.89 (3H, t, J = 6.4).

Isopropyl-2-ethylhexanoate (8)

DCC반응을 이용하여 투명한 오일 화합물 **8** (76%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.0 (m, 1H), 2.2 (m, 1H), 1.6-1.4 (m, 4H), 1.4-1.3 (m, 4H), 1.2 (d, 6H, J = 6.4), 0.9 (m, 6H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 175.9, 67.0, 47.5, 31.8, 29.6, 25.5, 22.6, 21.9, 13.9, 11.8.

Isopropyl-2-hexyldecanoate (9)

DCC반응을 이용하여 투명한 오일 화합물 **9** (86%)를 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.0 (m, 1H), 2.3 (m, 1H), 1.6 (m, 2H), 1.4 (m, 2H), 1.3-1.2 (m, 26H), 0.9 (t, 6H, J = 6.4).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 176.1, 66.9, 45.9, 32.6, 31.8, 31.7, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 27.4, 27.3, 22.6, 22.5, 21.9, 14.1, 14.0.

Isopropyl 8-(5-octyl-2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)octanoate (10)

0 °C 아르곤 환경에서 둥근 플라스크에isopropyl-9,10-dihydroxyoctadecanoate (1 g, 1 eq)와 pyridine 7 mL을 넣고 MC (methylene chloride) 30 mL를 넣는다. 플라스크를 -78 °C로 만들고 MC 10 mL에 녹인 triphosgene (0.5 g, 0.6 eq)을 천천히 주입한다. 교반하면서 천천히 0 °C로 올려주고 상온에서 한 시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 포화된 NH_4Cl과 MC로 추출하고 유기층을 염산, $NaHCO_3$, 소금물로 씻어준다. 무수 황산 나트륨으로 물을 제거하고 column

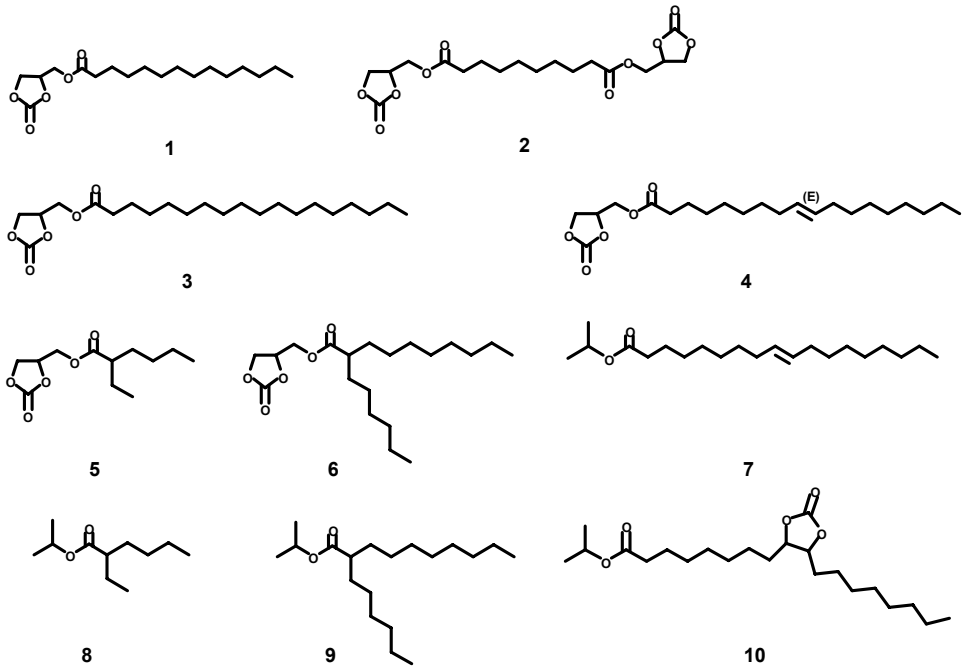


***Fig*. 2.** Structures of various carbonate derivatives in this study

chromatography (SiO_2, 50% EA/Hexane)로 분리하여 노란색 오일 화합물 **10** (0.9 g, 84%)을 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 5.0 (m, 1H), 4.2 (m, 2H), 2.2 (t, 2H, J = 7.6), 1.2-1.7 (m, 32H), 0.8 (t, 3H, J = 6.4).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 173.14, 154.58, 81.90, 67.24, 60.23, 34.47, 33.69, 33.67, 31.65, 29.30, 29.18, 29.05, 28.99, 28.85, 28.76, 24.76, 24.51, 24.48, 22.52, 22.49, 21.71, 13.94.

결과 및 고찰

Fig. 2에서는 본 연구에서 합성한 다양한 유도체의 구조를 보여주고 있다. **1**번에서 **4**번까지의 화합물은 carboxylic acid chloride와 알코올을 반응시켜 얻을 수 있었다. **5**번에서 **9**번까지 화합물의 경우는 위 방법을 사용할 경우 생성되는 부산물 때문에 정제에 어려움이 생겨 DCC를 이용한 에스테르화 반응을 통해 합성할 수 있었다. 본 실험에서는 카복실산과 알코올류를 각각 1당량씩, DCC와 DMAP을 각각 1.1당량씩 사용하였고 용매로는 MC를 사용하였다.

우선 첨가제로써 경유와 비슷한 구조를 가지면서 카보네이트기와 에스테르를 가지는 **1**, **2**, **3**번 화합물들을 합성하였지만 경유에 녹지 않는 것을 확인하였다. 경유에 대한 용해도를 증가시키기 위해 체인 중간에 불포화 탄소를 도입하거나 카보닐기의 알파자리에 알킬기를 도입하였다. 불포화기를 도입한 **4**번 화합물은 **1**, **2**, **3**번 화합물들이 고체인데 반해 오일 상태로 존재했고 경유에 녹는 것을 확인 할 수 있었다. **4**번 화합물이 **1**, **2**, **3**번에 비하여 오일 상태로 존재하는 이유는 이중 결합이 E와 Z의 이성질체 혼합 형태로 존재하여 결정성이 없어지기 때문으로 해석할 수 있다. 일반적으로 체인에 가지가 달리면 낮은 녹는점과 낮은 운점(cloud point), 낮은 유동점(pour point)을 가지므로[21, 22] **5**, **6**번 화합물을 설계하고 합성하였다. **1**, **2**, **3**번 화합물들은 경유에 넣었을 때 경유에 용해되지 않고 침전이 되지만 **5**, **6**번 화합물들은 100% 용해되어 단일상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다.

카보네이트 유도체(**5**, **6**번)와 DCN 향상도를 비교하기 위하여 에스테르 유도체(**8**, **9**번)를 합성하였다. 그리고 바이오 디젤 화합물의 구조와 비슷한 **7**번 화합물을 합성하였으며 이를 출발물질로 하고 triphosgene과의 반응을 통하여 체인 중간에 카보네이트 그룹을 도입한 **10**번 화합물을 합성하였다. **7**, **8**, **9**, **10** 화합물들은 모두 액체 상태로 존재하였고 경유에 녹았다.

ASTM D 6890 방법을 이용하여 경유에 녹는 7개 화합물(**4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**)의 DCN을 측정하였다. 첨가제로 사용된 카보네이트 화합물은 경유 대비 1000 ppm의 농도로 첨가되었으며 2-EHN을 같은 조건에서 첨가한 후 DCN을 측정하여 새로운 카보네이트 화합물들과 비교하였다.

Table 1에서는 경유 첨가제들의 산소 함유량과 측정된 DCN를 정리하였다. 체인 중간에 불포화 탄소를 가진 **4**번 화합물은 1000 ppm의 양이 첨가되었을 때 경유보다 0.5 높은 DCN 향상도를 나타내었다. **5**, **6**번 화합물은 카보닐의

***Table* 1.** Improvement of derived cetane number for carbonate additives in diesel fuel (amount of additives, 1000 ppm)

화합물	몰질량	상태	화학식	산소 함유량(%)	경유에 대한 용해도	DCN향상도
2-EHN	175.1	액체	$C_8H_{17}NO_2$	18.3%	O	2.8
1	328.22	고체	$C_{18}H_{32}O_5$	24.4%	X	
2	402.15	고체	$C_{18}H_{26}O_{10}$	19.9%	X	
3	384.29	고체	$C_{22}H_{40}O_5$	20.8%	X	
4	382.3	액체	$C_{22}H_{38}O_5$	20.9%	O	0.5
5	244.1	액체	$C_{12}H_{20}O_5$	32.8%	O	a
6	356.3	액체	$C_{20}H_{36}O_5$	22.5%	O	1.0
7	324.3	액체	$C_{21}H_{40}O_2$	9.9%	O	a
8	186.16	액체	$C_{11}H_{22}O_2$	17.2%	O	0.2
9	298.29	액체	$C_{19}H_{38}O_2$	10.7%	O	0.5
10	384.29	액체	$C_{22}H_{40}O_5$	20.8%	O	0.9

a: (-)효과

알파자리에 알킬기를 도입한 카보네이트 에스테르 유도체이고 **8**, **9**번 화합물은 카보네이트 에스테르 유도체와 비교하기 위해 합성한 에스테르 유도체이다. 카보네이트 에스테르 유도체와 비슷한 구조를 가지는 에스테르 화합물의 DCN 향상도는 큰 차이를 보이지 않았으나 **6**번 화합물에서는 1이상의 증가를 보여 카보네이트 에스테르 화합물이 경유 첨가제로 사용될 수 있는 가능성을 보였다. 일반적으로 ethylhexanoyl 화합물보다 hexyldecanoyl 화합물들의 DCN 향상도가 높다는 것도 알 수 있었다. 이것은 탄소수가 증가하면 DCN이 증가한다는 알려진 실험 결과와 일치한다.[7,8] 산소함유량의 증가에 따른 DCN의 변화는 일관성을 찾아볼 수 없었기 때문에 산소함유량과 DCN향상의 관계에 대한 연구는 더 이상 진행하지 않았다.

바이오 디젤의 구조를 가지는 **7**번 화합물은 DCN 증가도가 작은 음의 값을 보여 경유 첨가제로 쓰일 수 없음을 보여주고 있고 **7**번을 카보네이트 유도체로 바꾼 **10**번 화합물의 경우에는 1.0에 가까운 DCN 향상도를 보여 주었다. 또한, **10**번 화합물은 **4**번 화합물과 똑같은 탄소수를 가지고 있으나 **4**번보다 약 0.4 높은 DCN을 보였다. 이 현상은 불포화탄소가 있으면 DCN이 감소한다는 이전 논문들의 결과와 일치한다.

결론

본 논문에서는 카보네이트 유도체를 합성하여 산소 함유량을 증가시킨 화합물들의 경유 첨가제로서의 가능성을 살펴 보았다. 경유에 대한 용해도 문제는 긴 체인 중간에 이중 결합을 도입하거나 카보닐 그룹의 알파 위치에 알킬기를 도입하는 방법으로 해결하였다. DCN 향상도가 2-EHN에는 미치지 못하나 합성한 여러 개의 화합물 중 카보네이트 에스테르 유도체인 **6**번 화합물과 카보네이트 그룹이 지방산의 알킬 그룹 중간에 도입된 **10**번 화합물이 비교적 높은 DCN 증가도를 보였다. 이 논문에서는 **6**, **10**번과 같은 구조를 가지는 카보네이트 화합물들이 독성이 강한 2-EHN 대신 경유 첨가제로서 사용될 수 있다는 것을 보여주고 있다.

감사의 말씀. 이 논문은 지식경제부 소재원천사업(M-2008-01-0003)에서 지원되었고 조창용은 BK21 프로그램으로 지원 받음.

REFERENCES

1. Yates, A. D. B.; Vilioen, C. L.; Swarts, A. *SAE* **2004**, 1510-1521.
2. Ladommatos, N.; Parsi, M.; Knowles, A. *Fuel* **1996**, *75*(1), 8-14.
3. Stratiev, D.; Vergov, I.; Minkov, D. *Oil & Gas Journal* **2009**, *107*(1), 49-52.
4. Ghosh, P. *Energy & Fuels* **2008**, *22*(2), 1073-1079.
5. Clothier, P. Q. E.; Aguda, B. D.; Moise, A.; Pritchard, H. O. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*(2), 101-108.
6. Canoira, L.; Alcantara, R.; Torcal, S.; Tsiouvaras, N.; Lois, E.; Korres, D. M. *Fuel* **2007**, *86*(7-8), 965-971.
7. Suppes, G. J.; Rui, Y.; Rome, A. C.; Chen, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.***1997**, *36*(10), 4397-4404.
8. Suppes, G. J.; Chen, Z.; Rui, Y.; Mason, M.; Heppert, J. A. *Fuel* **1999**, *78*(1), 73-81.
9. Solano-Serena, F. N.; Elodie; Favreau, Gregory; Jouanneau, Yves; Marchal, Remy. *Biodegradation* **2009**, *20*(1), 47-67.
10. Higgins, B. S.; Siebers, D. L.; Aradi, A. A. *Int. J. Engine Research* **2001**, *2*, 47-67.
11. Lu, X.-c.; Yang, J.-g.; Zhang, W.-g.; Huang, Z. *Energy & Fuels* **2005**, *19*(5), 1879-1888.
12. Xingcai, L.; Zhen, H.; Wugao, Z.; Degang, L. *Combust. Sci. and Tech.* **2004**, *176*(8), 1309-1329.
13. Ajav, E. A.; Singh, B.; Bhattacharya, T. K. *Biomass and Bio-*

energy **1999**, *17*(4), 357-365.
14. Satge de Caro, P.; Mouloungui, Z.; Vaitilingom, G.; Berge, J. C. *Fuel* **2001**, *80*(4), 565-574.
15. Huang, Z.; Lu, H.; Jiang, D.; Zeng, K.; Liu, B.; Zhang, J.; Wang, X. *Energy & Fuels* **2005**, *19*(2), 403-410.
16. Zhu, R.; Wang, X.; Miao, H.; Huang, Z.; Gao, J.; Jiang, D. *Energy & Fuels* **2009**, *23*(1), 286-293.
17. Klopfenstein, W. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*(6), 1029-1031.
18. Knothe, G.; Matheaus, A. C.; Ryan, T. W. *Fuel* **2003**, *82*(8), 971-975.
19. Stournas, S.; Lois, E.; Serdari, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*(4), 433-437.
20. Murayama, T.; Zheng, M.; Chikahisa, T.; Oh, Y-T.; Fujiwara, Y.; Tosaka, S.; Yamashita, M.; Yoshitake, H. *SAE paper* **1995**, *104*, 1887-1896.
21. Lee, I.; Johnson, L. A.; Hammond, E. G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*(10), 1155-1160.
22. Foglia1, T. A.; Nelson, L. A.; Dunn, R. O.; Marmer, W. N. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*(8), 951-955.