Journal of the KSTLE Vol. 27, No. 2, April 2011, pp. 109~114
The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers

유동점 강하제에 의한 바이오디젤 저온특성 향상

임영관† · 이정민 · 정충섭 · 김종렬 · 임의순

한국석유관리원 녹색기술연구소

Improvement of Low Temperature Fuel Characteristics by Pour Point Depressant

Young-Kwan Lim†, Joung-Min Lee, Choong-Sub Jeong, Jong-Ryeol Kim and Euisoon Yim

Fuel Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management, Chung-buk, 363-883, Korea

(Received February 11, 2011; Revised March 20, 2011; Accepted March 21, 2011)

Abstract – The low temperature characteristics of automotive diesel have been legally regulated due to the fact that solid particle in diesel at low temperature can cause severe problems in the vehicle. The biodiesel is well known for eco-friendly fuel, which is one of the most popular alternative petrodiesel, but it is easy to solidified at low temperature than petrodiesel at low temperature. For that reason, in this study, we investigated the low temperature fuel characteristics of diesel-biodiesel blends which were prepared to mix 6 different kinds of biodiesel to winter diesel fuel, respectively. Also, we confirmed to improve low temperature fuel characteristics by pour point depressant.

Keywords – biodiesel(바이오디젤), fuel characteristics(연료특성), cloud point(운점), pour point(유동점), CFPP (cold filter plugging point)(저온필터막힘점), pour point depressant(유동점 강하제)

1. 서 론

산업혁명 이후, 인류는 석유자원의 대량생산, 대량소비로 인류의 문명을 급속도로 발전시켜 온 반면, 석유자원의 사용에 의한 대기환경오염, 지구온난화와 같은 다양한 부작용을 야기시켰다. 특히 전 세계 주요에너지의 27%가 수송용으로 사용되어지고 있으며, 수송용 연료의 대부분은 화석연료가 차지하고 있다[1]. 이에 많은 국가에서 기존의 화석연료의 한계점을 극복하면서 환경오염 및 온난화 문제를 해결하기 위해 환경친화적인 신재생연료의 보급을 확산하려는 정책들이 발표되어지고 있다[2].

바이오디젤은 식물성 기름이나 동물성 지방으로부터 합성된 바이오연료로 기존의 석유디젤과 유사한 착화성을 지녀 압축착화엔진인 디젤차량의 엔진 및 기계부품의 특별한 변경없이 직접 사용 또는 석유디젤과 일정비율로 혼합하여 사용 가능하다는 장점을 지니고 있다[3]. 이러한 대체연료로서 바이오디젤(biodiesel, BD)은 미생물에 의한 높은 생분해성을 지니고 있으며, 기존 화석연료에 비해 독성이 낮고, 입자상 물질(particulate matter)과 오염물질 배출량이 현저하게 낮은 것으로 보고되어 있다[4]. 또한 바이오디젤의 원료물질을 제공하는 다양한 식물은 광합성을 통해 지구온난화를 야기시키는 이산화탄소의 흡수로, 바이오디젤의 사용은 기존의 경유에 비해 77-79% 정도의 온실가스 저감효과가 있다고 알려져 있다[5].

수송용 대체연료로서 많은 국가에서 사용하고 있는 바이오디젤은 Fig. 1과 같이 동·식물 유지의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride)로부터 전이에스테르화반응 (transesterification)에 의해 생산된다[6]. 바이오디젤의 효과적인 생산을 위해 다양한 촉매개발과 반응조건에 관한 연구가 이루어지고 있으며[7-9], 바이오디젤 생

†주저자 · 책임저자 : yklim92001@yahoo.co.kr

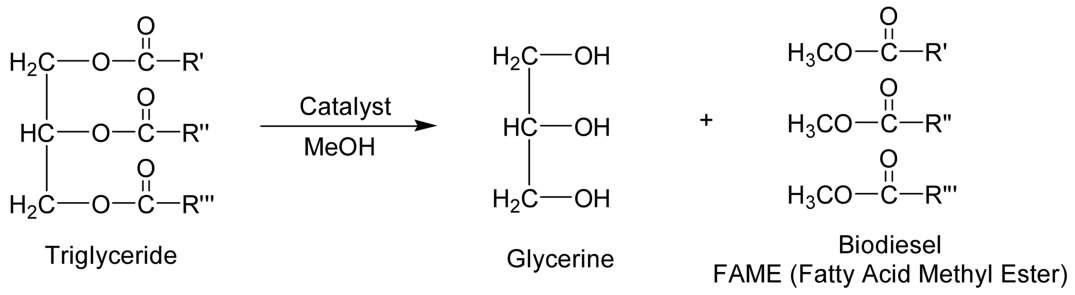

Fig. 1. Synthetic method of biodiesel from triglyceride.

산에 있어 사용되는 알코올은 가격면에서 유리한 메탄올이 주를 이루고 있다.

이와 같이 바이오디젤의 환경적 측면이나 연료적 측면을 고려할 때 큰 장점을 지니고 있지만 바이오디젤은 지방산 알킬에스테르(fatty acid alkyl ester) 형태의 분자구조를 지니고 있기 때문에 파라핀이 주성분인 기존의 석유디젤에 비해 어는점이 높다는 단점을 지니고 있다[10]. 이는 저온에서 결정형태로 석출되어 연료의 유동성감소와 연료필터의 막힘현상을 초래하여 자동차의 원활한 연료공급 및 시동성에 문제를 일으킬 수 있다[11]. 따라서 바이오디젤을 사용하는 국가에서는 저온특성을 법적으로 규정을 하고 있으며 국내의 경우, 자동차용 경유의 필터막힘점은 –16°C, 유동점은 0°C (동절기 –17.5°C) 이하가 되도록 규정하고 있다[12].

이러한 연료의 저온특성(유동성)을 개선하기 위하여 국내에서는 유동성 강하제(pour point depressant, PPD)를 혼합하거나 경유유분보다 저온특성이 우수한 등유유분의 혼합비율을 높여 유통시키고 있다. 각 정유사마다 연료생산 공정이 다르기 때문에 혼합비율이 약간 다를 수 있으나 하절기에는 경유제품을 생산하는데 있어 경유유분과 등유유분을 65:35 비율로 혼합하지만 동절기에는 경유유분과 등유유분을 55:45로 등유유분의 비율을 높임으로서 저온에서 유동성을 유지할 수 있도록 제품을 생산, 판매하고 있다.

본 연구에서는 동절기용 경유에 바이오디젤을 2%, 20%, 50% 비율로 혼합한 후 저온특성으로서 운점(cloud point), 유동점(pour point) 및 저온필터막힘점(CFPP; cold filter plugging point)를 측정하였다. 또한 이들 시료에 일정비율(500 ppm, 1000 ppm, 10000 ppm)의 유동점 강하제를 첨가한 후, 저온특성이 개선되는 것을 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 분석

본 실험에 사용된 6종류의 식물성오일은 시중에 유통되고 있는 상품을 구입하였으며, 바이오디젤의 합성에 사용된 KOH와 메탄올은 99.5% 순도의 TCI사 제품을 이용하였다. 컬럼크로마토그래피에 사용된 충진제는 Merck사의 230-400 mesh 실리카젤 제품을 사용하였으며, 반응종결을 모니터하기 위해 Merck사의 F245 indicator가 포함된 실리카젤 판(TLC)을 이용하였다.

식물성오일과 이로부터 합성된 바이오디젤의 구조를 분석하기 위해 사용된 핵자기공명분광기(nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)은 베리안사(Varian)의 400 MHz Varian Inova NMR을 이용하였고, 테크라메틸실란(tetramethylsilane, Me_4Si)이 0.5 vol.% 함유된 클로로포름($CDCl_3$)에 녹여 분석하였다. 적외선분광계(FT-IR spectra)는 JASCO 4100 FT-IR spectrometer를 이용하였다.

본 실험에 사용된 경유와 등유유분은 SK에너지로부터 공급받았으며, 유동점 강하제는 인피늄사(Infineum)의 R773을 사용하였다.

2-2. 바이오디젤의 합성

실온에서 500 mL-둥근 플라스크(round bottom flask)에 식물성오일 50 g, 메탄올 200 mL, 촉매인 수산화칼륨(KOH)을 2 g 넣은 후, magnetic bar와 환류장치(reflux condenser)를 장착한 뒤, 반응혼합물을 교반하면서 80°C에서 4시간 동안 환류시켰다. 반응 후 혼합물을 실온으로 냉각하고 반응혼합물에 200 mL의 물을 넣고, diethyl ether를 이용해 3번의 추출과정을 수행하였다. 바이오디젤이 포함되어있는 유기용매층을

무수 $MgSO_4$를 넣어 수분을 제거하고, $MgSO_4$ hydrate는 필터를 통해 제거하였다. 유기용매를 회전감압증발기(rotary vacuo evaporator)를 통해 농축시킨 뒤, 실리카젤이 충진된 컬럼크로마토그래피(Hexane : EtOAc = 30 : 1)를 이용해 바이오디젤을 정제하여 투명한 액체형태의 바이오디젤을 86-96%의 수율로 얻었다.

2-3. 운점, 유동점, 저온필터막힘점 측정

운점(Cloud point)과 유동점(Pour point)은 ASTM D 2500 방법에 의해 TANAKA사의 MPC-602를 이용하여 측정하였다. 4 mL의 시료를 용기에 채운 뒤, 45°C로 가온한 후, 분당 2.5°C의 속도로 냉각하면서 시료내에 파라핀 왁스와 고체상이 형성되기 시작하는 운점을 측정한 뒤, 온도를 더 낮추어 시료가 유동하지 않는 유동점을 측정하였다.

저온필터막힘점(CFPP; cold filter plugging point)은 ASTM D 6371 방법에 준하여 ISL사의 FPP 5Gs를 이용하여 측정하였다. 50 mL의 시료를 유리셀에 채운 뒤, 40°C로 가온한 후, 분당 1°C의 속도로 냉각시키면서 1.96 kpa 압력을 통해 필터(45 μm sieve)를 통과시켜, 흡입과 자유낙하의 속도가 60초를 넘는 온도를 CFPP로 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 바이오디젤의 저온특성 분석

운점, 유동점, 저온필터막힘점은 낮은 온도에서 연료의 물리적 특성을 측정하는 주요 분석항목이다. 온도가 낮아지면 연료 내 어는점이 높은 성분의 고형화가 이루어지며, 이로 인해 액체연료의 원활한 공급을 방해함으로써 자동차운행에 있어 심각한 문제를 유발시킬 수 있다. Table 1은 식물성기름으로부터 합성된 순수한 바이오디젤의 저온특성을 분석한 결과이다. 들기름이나 유채유로부터 합성된 바이오디젤은 낮은 온도에서 저온특성을 나타내었으나 팜유와 면실유로부터 합성된 바이오디젤은 높은 비율의 포화지방산 메틸에스테르(saturated fatty acid methyl ester)로 구성되어 있기 때문에[13] 높은 온도에서 쉽게 고체화되는 것을 볼 수 있다.

Table 1. Determination of low temperature properties for neat biodiesel

Biodiesel	Cloud point(°C)	CFPP(°C)	Pour point(°C)
대두유 (Soybean)	-3	-3	-4
유채유 (Rapeseed)	-2	-9	-13
면실유 (Cottonseed)	0	0	-2
들기름 (Perilla)	-12	-13	-14
팜유(Palm)	10	10	12
해바라기유 (Sunflower)	-2	-3	-8

Table 2. Analysis of base fuel properties in low temperature

Fuel	Cloud point(°C)	CFPP(°C)	Pour point(°C)
Kerosene	-52	-53	-53
Diesel	-10	-13	-31
Diesel for summer	-14	-16	-39
Diesel for winter	-16	-19	-41
PPD[a]	4	-12	-13

a; Pour Point Depressant (neat additives)

3-2. 베이스 석유제품의 저온특성 분석

앞서 설명한 바와 같이 국내에서는 동절기에 경유연료의 저온특성을 개선하기 위하여 등유유분의 혼합비율을 높여서 시장에 유통시키고 있다.

먼저 본 연구에 사용된 등유유분, 경유유분 그리고 이들 유분을 이용하여 하절기와 동절기용 경유를 제조한 뒤, 이들 시료의 저온특성으로서 운점, 유동점, 저온필터막힘점을 측정하였다. 탄화수소 길이가 짧은 등유유분은 –53°C의 유동점을 보인 반면 경유유분의 경우 탄화수소 길이가 길기 때문에 쉽게 고체화되어 이보다 높은 온도인 –31°C의 유동점을 보였다. 또한 동절기용 경유는 –41°C의 유동점을 보인 반면 경유유분의 비율이 높은 하절기용 경유는 –39°C에서 유동점이 측정되었다. 본 연구에 사용된 유동점 강하제(R773)는 4°C의 운점과 –13°C의 유동점이 측정되었다.

3-3. 바이오디젤 혼합 연료의 저온특성 분석

동절기용 경유에 6종류의 바이오디젤을 일정비율로

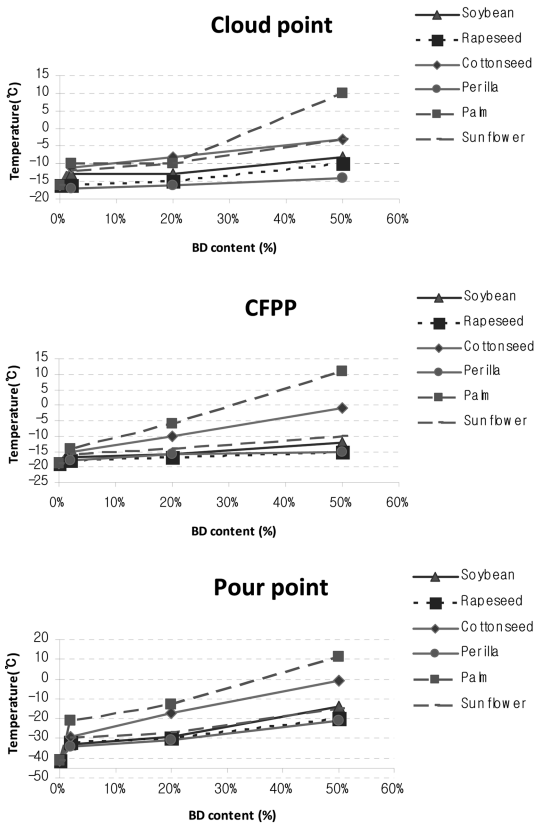

Fig. 2. Determination of cold fuel properties for diesel fuel which is involved BD.

혼합한 후 운점, 유동점, 저온필터막힘점을 측정하였다. Fig. 2는 동절기용 경유에 바이오디젤 2%, 20%, 50%의 비율로 혼합한 후 저온특성을 분석한 결과를 보여주고 있다.

BD 2%가 혼합된 경유시료는 낮은 온도에서도 우수한 저온특성(운점, 저온필터막힘점, 유동점)이 관찰되었으나, 바이오디젤의 농도가 높아질수록 저온특성이 저하되어 BD 50%의 경우, 유채유와 들기름으로부터 합성된 바이오디젤을 제외하고는 저온필터막힘점과 유동점이 높아져 모두 동절기용 경유로서 적합하지 못함을 확인하였다.

3-4. 유동점 강하제 첨가에 따른 바이오디젤 연료의 저온특성 분석

바이오디젤 혼합연료의 저온특성 분석 결과, 바이오디젤 혼합농도가 높아질수록 높은 온도의 저온특성이 관찰되었다. 이는 높은 온도에서 쉽게 액체연료에서 고체입자가 형성되며, 이들 입자들의 크기가 커짐을 의미한다. 이를 해결하기 위해 유동점 강하제를 일정비율 혼합한 후 저온특성을 분석하였다.

Table 3은 바이오디젤 2%, 20%가 혼합된 동절기용 경유에 유동점 강하제를 500 ppm, 1000 ppm 혼합한 후 저온특성을 분석한 결과를 보여주고 있다.

저온특성(운점, 저온필터막힘점, 유동점)이 좋지 않

Table 3. Improvement of cold fuel properties by PPD

Diesel fuel involved BD		Cloud point(℃)			CFPP(℃)			Pour point(℃)		
		0 ppm	500 ppm[a]	1000 ppm	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	0 ppm	500 ppm	1000 ppm
2% BD	Soybean	-13	-22	-22	-17	-39	-41	-33	-55	-55 이하
	Rapeseed	-16	-20	-22	-18	-39	-51	-32	-50	-55 이하
	Cottonseed	-11	-13	-16	-15	-33	-34	-29	-50	-52
	Perilla	-17	-22	-23	-18	-40	-51	-34	-52	-55 이하
	Palm	-10	-15	-21	-14	-20	-22	-21	-50	-50
	Sunflower	-12	-12	-19	-16	-38	-43	-30	-50	-52
20% BD	Soybean	-13	-21	-19	-16	-30	-46	-29	-55	-55 이하
	Rapeseed	-15	-22	-20	-17	-35	-37	-30	-55	-55 이하
	Cottonseed	-8	-14	-17	-10	-21	-26	-17	-50	-52
	Perilla	-16	-18	-18	-16	-36	-37	-31	-55	-55 이하
	Palm	-10	-14	-15	-11	-16	-18	-13	-25	-27
	Sunflower	-10	-16	-13	-14	-34	-35	-27	-55	-55

a; Pour Point Depressant (neat additives)

Table 4. Improvement of cold fuel properties of high contented BD (50%) fuel by PPD

Blended 50% BD	Cloud point(°C)				CFPP(°C)				Pour point(°C)			
	0 ppm	500[a] ppm	1000 ppm	10000 ppm	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	10000 ppm	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	10000 ppm
Soybean	-8	-16	-11	-10	-12	-17	-21	-20	-14	-24	-33	-33
Rapeseed	-10	-16	-5	-14	-17	-25	-29	-29	-20	-40	-55 이하	-55 이하
Cottonseed	-3	-8	-7	-6	-1	-16	-17	-17	-1	-17	-24	-25
Perilla	-14	-16	-9	-6	-17	-23	-28	-29	-21	-50	-55 이하	-55 이하
Palm	10	-1	-4	-5	11	-5	-7	-7	11	-5	0	0
Sunflower	-3	-12	-8	-6	-10	-24	-24	-24	-15	-30	-38	-41

a; concentration of pour point depressant (ppm)

은 바이오디젤 혼합연료유에 유동점 강하제를 혼합하였을 경우 저온특성이 개선됨을 확인할 수 있었으며, BD 2%와 BD 20% 혼합연료유 모두 국내 법규(저온필터막힘점, 유동점)에 만족하는 측정치를 보였다. Table 4는 50% 바이오디젤이 혼합된 동절기용 경유에 유동점 강하제를 혼합한 후 저온특성을 분석한 결과를 보여주고 있다.

바이오디젤의 혼합농도가 높은 BD 50% 경우, 유동점 강하제에 의해 저온에서의 유동성은 개선되나 낮은 농도의 바이오디젤 혼합연료유(BD 2%, BD 20%)에 비해 저온특성 개선효과가 크지 않음을 볼 수 있었다. 또한 BD 50% 혼합연료유에서는 유동점 강하제의 첨가농도를 증가시켜도 운점의 개선효과가 나타나지 않음을 볼 수 있었다. 이는 본 연구에서 사용된 유동점 강하제는 석유디젤용으로 개발되었기 때문에 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오디젤 적용에는 한계가 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구는 국내에서 생산되는 동절기용 경유에 6종류의 바이오디젤을 일정 비율로 혼합한 뒤, 저온특성으로서 운점, 유동점, 저온필터막힘점을 측정하였다. 측정 결과 바이오디젤의 혼합농도가 증가할수록 운점, 유동점, 저온필터막힘점이 높은 값을 보이는 것으로 측정되었다. 이들 시료에 유동점 강하제를 일정비율 혼합시켜 저온특성을 분석한 결과, 유동점 강하제의 첨가농도가 증가할수록 저온특성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 바이오디젤의 혼합농도를 50%로 증가하였을 경우, 유동점 강하제의 첨가농도가 증가하더라도 저온특성이 크게 개선되지 않는 것을 볼 수 있었다. 이는 기존 유동점 강하제가 석유디젤에 적합하게 개발되어 있기 때문으로 판단되며, 따라서 바이오디젤 혼합연료용 유동점 강하제의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Antoni, D., Zverlow, V. V., and Schwarz, W. H., "Biofuels from Microbes," *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 77, pp. 23-35, 2007.
2. Janaum, J. and Ellis, N., "Perspectives on Biodiesel as a Sustainable Fuels," *Renew. Sustainable Energy Rev.*, Vol. 14, No. 4, pp. 1312-1320, 2010.
3. Lim, Y. K., Kim, D, and Yim, E., "The Study of Lubricity for Various Biodiesel using HFRR," *Journal of the KSTLE.*, Vol. 25, No. 2, pp. 86-92, (2009).
4. Bajpai, D. and Tyagi, V. K., "Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits," *J. Oleo. Sci.*, Vol. 55, p. 487, 2006.
5. EAI and U.S. Department of Energy, "Fuel and Energy Source Codes and Emission Coefficients," (2002).
6. http://www.shell.com/home/content/shellgasandpower-en/
7. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., and Goodwin Jr, J. G., "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, No. 14, pp. 5353-5363, 2005.
8. Hong, Y. K and Hong, W. H., "Biodiesel Production Technology and Its Fuel Properties," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 45, No. 5, pp. 424-432, 2007.
9. Lim, Y. K., Shin, S. C., Yim, E. S., and Song, H. O., "The Effective Product Method of Biodiesel," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, No. 2, p. 137, 2008.

10. Hong, J. S., Kim, Y. W., Chung, K. W., Yang, Y. D., and Jeong, S. H., "Synthesis of Poly(Alkyl Methacrylate)s Containing Various Side Chains for Pour Point Depressants," *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 21, No. 5, pp. 542-547 (2010).
11. Lim, Y. K., Kim, D., and Yim, E. S., "Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil and Their Characteristics in Low Temperature," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, No. 2, pp. 208-212, 2009.
12. Business act for quality standard inspection method and inspection fee for petroleum product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2009-39 and 2009-68.
13. Lim, Y. K., Park, S. L., Kim, J. R., Yim, E. S., and Jung. C. S., "The Effect of Lubricity Improvement by Biodiesel Components," *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 21, No. 6, pp. 684-688, 2010.