

저장 환경에 따른 바이오디젤 혼합연료의 산화특성 규명 연구

민경일* · 임의순* · 정충섭* · 김재곤* · 나병기†,**

*한국석유관리원 석유기술연구소

**충북대학교 화학공학과

(2013년 12월 10일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

Study on Oxidation Properties of Biodiesel Blended Fuels according to Storage Circumstances

Kyong-Il Min* · Eui-Soon Yim* · Chung-Sub Jung* · Jae-Kon Kim* · Byung-Ki Na†,**

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority
Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

†,**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Gaesing-dong,
Heungduk-ku, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received December 10, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)

요약 : 최근 바이오디젤의 보급 활성화에 정책에 따라 석유제품에 바이오디젤 혼합량이 증가되고 있으며, 이러한 혼합량 증가에 따른 겨울철 저온특성과 산화안정성에 대한 문제가 제기되고 있다. 따라서 본 연구에서는 바이오디젤 혼합연료에 대하여 실제 저장환경을 모사하고, 저장 중 품질변화를 평가하여 저장환경별 산화 경향과 품질에 미치는 영향 등의 규명을 통해 산화 제품의 품질관리 방안을 제시하였다. 바이오디젤 혼합연료의 산화열화 평가 결과, 직접적인 햇빛 노출 및 대기노출이 없는 저장용기에서는 여름철 약 18주간은 산화에 의한 특별한 품질저하는 없었지만, PE 재질 플라스틱 용기의 경우 약 2 주간의 햇빛노출에 급격한 산화가 일어나 품질저하를 초래하였다. 이러한 현상을 일부 품질변화뿐만 아니라 FT-IR 스펙트럼 변화로도 확인 할수 있었다. 하지만 산화가 상당히 진행된 연료라도 품질기준을 모두 만족하여 품질검사 항목만으로는 특별한 현상을 발견할 수 없었다. 즉, 품질기준을 만족하더라도 산화로 인한 산화 생성물(고분자물질, 유기산 등)에 의해 차량 문제를 유발할 수 있는 충분한 여지가 있었다.

주제어 : 경유, 바이오디젤, 산화안정성, 세탄가, FT-IR

Abstract : Recently, due to the activation policy of biodiesel, the blending biodiesel to petroleum product is increasing. Low-temperature fluidity and oxidation stability are the most significant issues to the marketers and end users of biodiesel. Thus, the way to control the quality of biodiesel blended fuels was investigated by duplicating the real storage situation of biodiesel blended fuels and evaluating the effect of oxidation trend and quality degradation. From the results of oxidation

†Corresponding author

(E-mail: muggu@kpetro.or.kr)

degradation test of biodiesel blended fuels, no special quality degradation has been observed through the evaporation for 18 weeks in a summer season under a storage circumstance without exposure to the sun light. However, the severe quality degradation was observed in PE vessel in only 2 weeks of storage. This oxidation degradation was also verified with FT-IR spectrum change. However, the special symptom cannot be distinguished by the quality test because the quality specifications were satisfied despite of the drastic oxidation degradation. Namely, the problem in a vehicle could be occurred by oxidation materials(polymer, organic acid. etc.) under oxidation even though it satisfied the quality specification.

Keywords : Diesel, Biodiesel, Oxidation stability, Cetane number, FT-IR

1. 서론

바이오디젤은 탄소중립에 의한 이산화탄소 저감효과와 SOx, CO, HC 및 soot 등 유해 배출가스 저감효과 등의 이유로 전 세계적으로 확대 보급 중이다 [1-3]. 하지만 바이오디젤 원료다양화 및 혼합량의 증가에 따라 바이오디젤의 열악한 품질특성인 저온특성과 산화안정성의 문제가 우려되고 있다. 특히 원료의 다양화에 따라 산화안정성이 열악한 동물성유지, 폐식용유 및 미세조류 유래 바이오디젤의 확대 보급이 예상되고 있어 산화안정성에 대한 우려는 높아지고 있다[2, 4].

오일의 산화는 산소 접촉, 온도, 햇빛 노출, 금속재질 접촉 등의 저장환경에 따라 산화가 촉진된다. 산화의 기본 메카니즘(Fig. 1)을 보면 먼저 열이나 빛에 의해 탄화수소 일부가 활성화되어 자유라디칼(R·) 생성되며 R·은 산소와 반응하여 ROO·로 되고, 이는 다른 탄화수소를 공격하여 새로운 R·을 만들고 자신은 과산화물(Hydroperoxide, ROOH)이 된다. 결국 1사이클의 성장 반응을 통해 산소 1분자가 소비되면서 탄화수소 1분자가 과산화물로 전환되고 이 과산화물은 분해되어 많은 자유라디칼을 형성시키게 된다. 이러한 과산화물은 매우 불안정하여 쉽게 분해되므로 다른 개시반응보다 반응 속도가 빠르고 개시반응에 중요한 역할을 한다. 오일의 산화는 이와 같은 과정을 거쳐 1차 산화생성물인 과산화물을 생성하고, 2차 산화생성물로 과산화물의 분해에 의한 알코올, 케톤, 알데히드 등을 생성하게 된다. 이들은 또 산화되어 결국 카르복실산 등 유기산이나 옥시산(Oxy acid), 에스테르, 고분자 중축합물 등으로 되어 종결 된다[5-8]. 이러한 산화생성물은 오일의 물성변화를 초래하는데, 고분자 중축합물에 의해 동점도 및 밀도가 상승하고, 유기산 등의 산 생성물에 의해 산가 상승 및 과산화물에 의한 세탄가의 상승 등을 초래하게 된다[3, 5, 9]. 이러한 연료를 차량에 사용할 경우 유기산 등에 의한 금속재료의 부식과 고무수지 등의 열화 및 중축합 고분자 물질이 연료공급 시스템의 축적물로 남아 차량 문제를 유발시킬 수 있다[5, 9]. 하지만 세탄가의 상승 등으로 완전연소를 도와서 배출가스 중의 일산화탄소(CO)와 탄화수소(THC)를 줄이는 효과도 있다 [3].

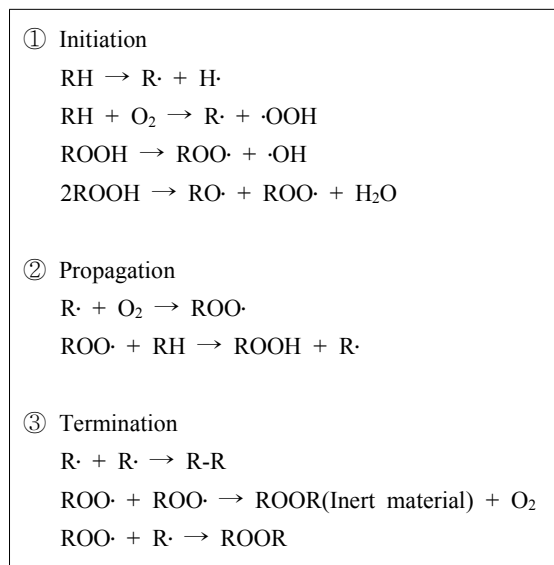


Fig. 1. Typical oxidation mechanism of hydrocarbon materials.

바이오디젤은 석유제품과 달리 산화에 민감한 이중결합이 있어 이중결합에 인접한 메틸렌기(allylic methylene position)가 라디칼 공격을 쉽게 받아 산화가 일어나기 쉽다. 이중결합 수에 의해 산화속도가 영향을 미치는데 Oleate(C18:1)을 1로 볼 때 Linoleate(C18:1)은 41, Linolenate는 98의 산화속도를 나타낸다[5, 10].

바이오매스 자원이 부족한 국가에서는 자국 내 조달이 가능한 폐식용유 및 동물성유지 등의 원료확대가 필요한 상황이며, 이러한 원료 유래 바이오디젤은 이중결합이 많아 산화안정성이 열악한 특성을 지니고 있다[2, 4]. 따라서 이러한 바이오디젤을 혼합한 경우 또한 산화안정성에 악영향을 미치게 된다. 바이오디젤의 산화안정성의 문제해결을 위해 활성 라디칼의 불활성화 및 과산화수소(ROOH) 분해의 기능을 하는 다양한 산화안정제가 검토되고 있다. 바이오디젤 원료물질에 따라 산화안정제의 역할이 다른 것으로 나타나지만, TBHQ(*tert*-Butylhydroquinone)가 가장 안정적으로 널리 사용되고 있다[5, 6, 11, 12].

유럽의 경우는 장기 주차차량 등에서 차량문제가 발생됨에 따라 바이오디젤 혼합 경유(BD7)에 대해 신규 시험항목으로 산화안정도 품질기준(20시간 이상)을 도입(DIN EN 590, 2009)하고 있는 실정이다.

바이오디젤에 대한 산화 연구는 바이오디젤 100%에 대한 가속산화 및 장기 저장간 산화특성, 첨가제 영향 등의 연구가 실험실적 수준에서 많이 수행 되어왔다[5-16]. 하지만 최종 사용연료인 바이오디젤 혼합연료에 대한 실제 저장환경을 반영한 저장안정성과 이에 따른 품질기준 항목에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 현재 유통되고 있는 자동차용경유(바이오디젤 2% 혼합)와 본 연료에 바이오디젤을 추가로 혼합하여 제조한 바이오디젤 5%혼합 연료에 대해 저장용기(차량 연료탱크,

폴리에틸렌(PE) 재질 및 철재 용기)별, 저장환경(햇빛 노출 외부 옥상, 햇빛 비노출 창고, 60°C 오븐)별, 대기 중 공기노출 및 구리(Cu) 금속 접촉 등에 대한 산화열화 영향을 산화가 일어나기 쉬운 계절인 여름철(6월~10월)에 18주간 평가하여 실제 품질기준 항목에 미치는 영향과 품질관리 방법에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 시료제조

시험시료는 국내에 실제 유통되고 있는 자동차용경유(BD 2% 혼합)를 확보하고, 국내 바이오디젤社로부터 공급받은 폐식용유 바이오디젤을 자동차용경유에 추가로 혼합하여 바이오디젤 5% 혼합 연료를 제조하였다.

2.2 장비 및 조건

산화되기 쉬운 여름철 위주의 평가를 위해 저장기간을 6월부터 10월까지 약 18주로 하였고, 2주 간격으로 시료 약 100mL를 채취하여 세탄가, 동점도, 밀도 및 산가 등을 측정하였다. 월 평균 온도는 13.6(10월)~26.1(7, 8월)°C 수준이었고, 최고 온도는 35°C이었다(Table 1).

평가를 위한 용기는 실제 차량 폐연료탱크(철재 및 플라스틱 재질) 및 일상적으로 석유제품 저장에 많이 사용되고 있는 철재 캔(18L)과 플라스틱 용기(PE 재질, 20L) 등을 이용하였다(Fig. 2).

시험조건은 오일 산화열화의 주요 요인으로 알려져 있는 햇빛 노출 정도, 접촉 공기량, 온도변화(상온, 60°C) 그리고 산화에 가장 영향을 미치는 금속인 구리(Cu)를 접촉시켜 영향을 평가하였다[5, 9, 14-16].

햇빛노출 정도에 따른 산화 영향을 평가하기

Table 1. Temperature Profile during Storage

Element	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	
Mean	23.7	26.1	26.1	21.3	13.6	
Temp.(°C)	Highest	32.9	34.9	35.0	32.4	22.9
	Lowest	14.4	19.7	17.7	11.3	11.0
Rel. Humid.(Mean,%)	67	82	78	70	68	

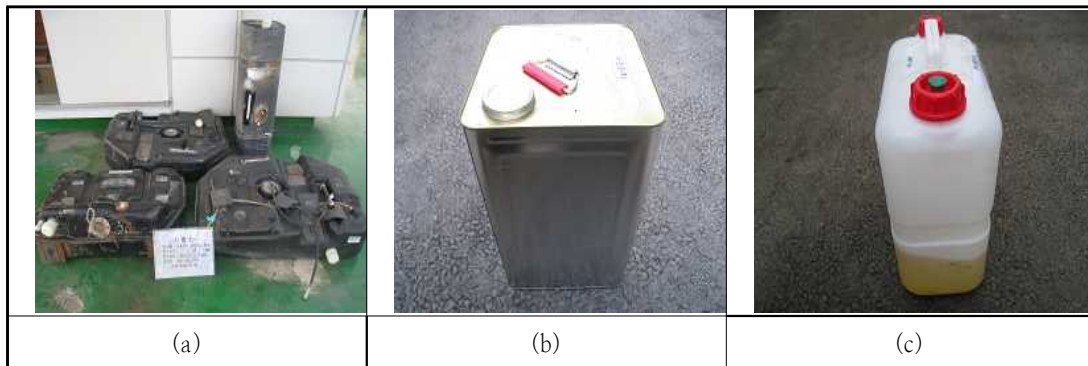


Fig. 2. (a) Fuel tank, (b) Iron container (18L), and (c) PE container (20L) are used as storage container for testing container effect.

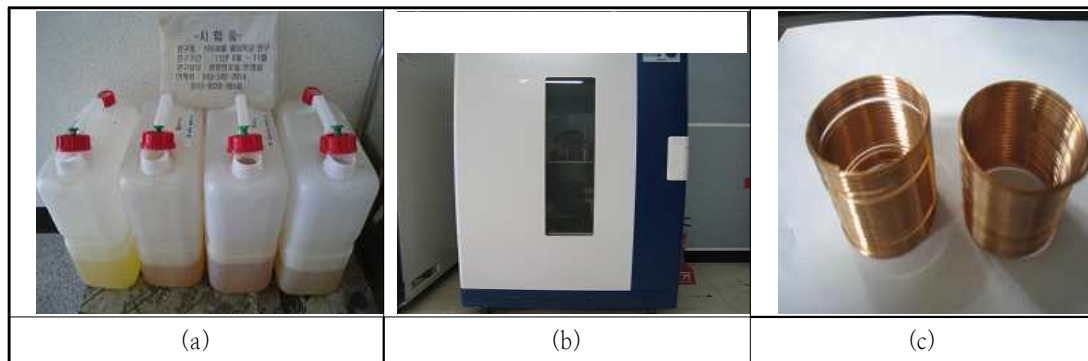


Fig. 3. Test method of (a) air contact(cap open), (b) temperature effect(storage in 60°C oven) and (c) metal(Cu) contact.

위해 철재 및 PE 재질 용기를 햇빛에 직접노출이 되는 옥상과 햇빛에 직접 노출이 없는 창고에 저장하며 평가하였다(Fig. 2).

접촉 공기량에 대한 평가는 Fig. 3의 (a)와 같이 햇빛 노출이 없는 장소에 PE 재질 용기의 마개를 개봉하여 평가하였다. 온도변화에 대한 평가는 철재 용기의 상온 저장과 60°C 항온 오븐 저장에 대하여 비교 평가하였다. 금속촉매 접촉에 대한 영향을 평가하기 위해 산화에 가장 큰 영향을 미치는 구리(Cu) 촉매를 Fig. 3의 (c)와 같이 제조하고 햇빛에 노출된 옥상저장의 PE 재질 용기에 침지하여 평가하였다.

Table 2에 5가지의 산화촉진 인자와 그에 따른 평가방법 및 저장용기 등에 대하여 정리하였다.

2.3 분석방법

산화에 의한 물성변화 평가항목은 경유의 산화에 관련된 주요 품질기준 항목인 세탄가, 밀도, 동점도, 산가 및 색상 등에 대하여 평가하였다.

세탄가는 ASTM D 6890 시험방법에 따라 AET(SETA)사의 IQT-LM 모델 유도세탄가장비를 이용하여 분석하였고, 밀도는 ISO 12185 시험방법에 따라 Anton Paar사의 DMA 5000 모델을 이용하여 분석하였다.

동점도는 ISO 3104 시험방법에 따라 자동 분석장비인 Cannon사의 CAV 2100 모델 장비를 이용하여 분석하였고, 전산가는 ISO 6619의 시험방법에 따라 Metrohm사의 6.2041.310 모델을 이용하여 자동 적정 방법으로 분석하였다.

Table 2. Test Items and Conditions

Oxidation factor	Test method	Storage container	Period
Storage container	Inside/outside storage	Fuel tank/Iron/ PE container	
Exposure to sunlight	Outside(rooftop)/ Inside(warehouse)	Iron/PE container	Jun. ~ Oct. (18weeks)
Air contact	Close/open cap	PE container	
Metal contact	Cu metal specimen	PE container	
Temperature	Room temp./60°C oven	Iron container	

산화안정도는 Metrohm사의 Rancimat 743 모델 장비를 이용하여 EN 14112 (가속산화안정성)의 방법에 따라 분석하였고, 색상은 육안으로 식별하였다.

또한 산화생성물의 추정 및 산화정도를 평가하기 위하여 Thermo사의 Nicolet 6700 모델의 FT-IR을 이용하여 스펙트럼 변화를 관찰하였다.

Table 3에 평가항목 및 시험방법에 대하여 정리하였다.

Table 3. Test Method for Evaluation of Oxidation Degradation

Property(unit)	Test method
Cetane number	ASTM D 6890
Density at 15°C(kg/m ³)	ISO 12185
Viscosity at 40°C(mm ² /s)	ISO 3104
Acid number(mg KOH/g)	ISO 6619
Color	visual

3. 결과 및 고찰

3.1 시료 분석

Table 4에 바이오디젤 혼합연료를 제조하기 위한 BD100과 평가시료인 바이오디젤 2% 및 5% 혼합 시료의 주요 품질시험 항목에 대한 분석 결과를 나타내었다. BD100의 품질은 불순물(글리세린 등)이 거의 없는 FAME 함량이 98.7%의 고순도 바이오디젤로 유럽의 EN 14214 품질규격을 모두 만족하는 것을 확인하였고, 바이오디젤 2%와 5% 혼합경유인 BD2와 BD5의 품질은 바이오디젤 함량이 각각 1.9%와 5.2%이며, EN590

자동차용경유의 품질기준을 모두 만족하는 것을 확인하였다.

3.2 저장용기의 영향

실제 차량용 폐연료탱크(플라스틱 및 철재)에 바이오디젤 2%, 5% 혼합 경유를 주입하고 밀봉한 후 햇빛노출 상태에서 약 18주간 저장하며 산화안정성을 평가 한 결과를 Table 5와 Fig. 4에 나타내었다. 철재 연료탱크는 물성 변화가 거의 없었고, 플라스틱 재질의 연료탱크는 산화에 의해 산가 변화가 다소 있었으나, 전반적인 물성변화는 미미한 수준이었다. 플라스틱 재질의 미미한 산화는 밀봉이 완벽하지 않아서 산화가 일어난 것으로 추정된다. 금속 재질 연료탱크에 의해 산화가 촉진 될 수 있는 것으로 보고되고 있으나[15, 16], 본 연구에서는 여름철(평균 13.6°C(10월)~26.1°C(7, 8월), 최고 온도가 35°C) 기온분포에서 햇빛에 직접노출이 없는 불투명재질의 연료탱크인 경우 연료의 증발이 없는 이상, 여름철 약 18주동안은 뚜렷한 산화가 일어나지 않는 것으로 나타났다.

투명한 PE 재질 용기의 경우 여름철 직접적인 햇빛 노출이 없는 상태(창고 저장)에서는 물성에 큰 변화가 나타나지 않았으나, 햇빛 노출(옥상 저장) 시에는 초기 2주 저장에도 세탄가 7.4, 밀도 0.5 kg/m³, 동점도 0.009 mm³/s, 산가 0.0924 mg KOH/g의 급격한 물성변화가 시작되었고, 색상도 갈색으로 변하기 시작하였다(Fig. 9). 18주 후에는 세탄가가 41.4%, 산가가 243% 등 상당한 증가를 나타내었다.

평가 시료의 물성변화가 PE 용기의 불완전한 밀봉 또는 용기 표면으로의 투과로 인한 저비점 성분의 증발에 의한 것인지 아니면 산화에 의한 것인지에 대한 판단이 필요하다. 저비점 성분의 증발에 의해서도 밀도 및 동점도 등의 물성이 상

Table 4. Quality Test Results of BD100 and BD Mixed Diesel for Oxidation Test

Property(unit)	BD100/BD mixed diesel		Test result			Test method
	BD100 (EN 14214)	Diesel (EN590)	BD100	BD2	BD5	
FAME (wt%)	96.5 ↑	7 ↓	97.8	1.9	5.2	EN 14103
Flash point (°C)	120 ↑	55 ↓	176	46	48	ISO 2719
Viscosity at 40°C (mm ² /s)	3.50–5.00	2.00–4.50	4.16	2.22	2.27	ISO 3104
Sulfur (mg/kg)	10 ↓	10 ↓	1.43	4.14	4.10	ISO 20846
CFPP (°C)	5 ↓	-5 ↓	-1	-	-	EN 116
Density at 15°C (g/cm ³)	0.860–0.900	0.820–0.845	0.882	0.822	0.824	ISO 3675
Water content (μg/g)	500 ↓	200 ↓	301	-	-	ISO 12937
Acid value (mg KOH/g)	0.50 ↓	-	0.07	-	-	EN 14104
Total glycerol (wt%)	0.24 ↓	-	0.029	-	-	EN 14105
Monoglyceride (wt%)	0.80 ↓	-	0.021	-	-	EN 14105
Diglyceride (wt%)	0.20 ↓	-	0.001 ↓	-	-	EN 14105
Triglyceride (wt%)	0.20 ↓	-	0.001 ↓	-	-	EN 14105
Free glycerol (wt%)	0.02 ↓	-	0.008	-	-	EN 14105
Oxidation stability (110°C, h)	6 ↑	-	13.7	-	-	EN 14112
Cetane number	51 ↑	52 ↑	-	54	54	ASTM D 6890

Table 5. Oxidation Degradation by Storage in PE Container under Sunlight

	Storage time(week)		Increase	Increase rate
	0	18		
Cetane number	52.7	74.5	21.8	41.4%
Density (kg/m ³)	821.4	824.7	3.3	0.4%
Viscosity (mm ³ /s)	2.212	2.338	0.13	5.7%
Acid number(mg KOH/g)	0.096	0.324	0.229	234%

Table 6. Oxidation Degradation by Metal Contact

	Storage time(week)		Increase	Increase rate
	0	18		
Cetane number	52.7	75.1	22.4	42.6%
Density (kg/m ³)	821.4	825.9	4.5	0.55%
Viscosity (mm ³ /s)	2.212	2.372	0.16	7.23%
Acid number(mg KOH/g)	0.096	0.652	0.557	581%

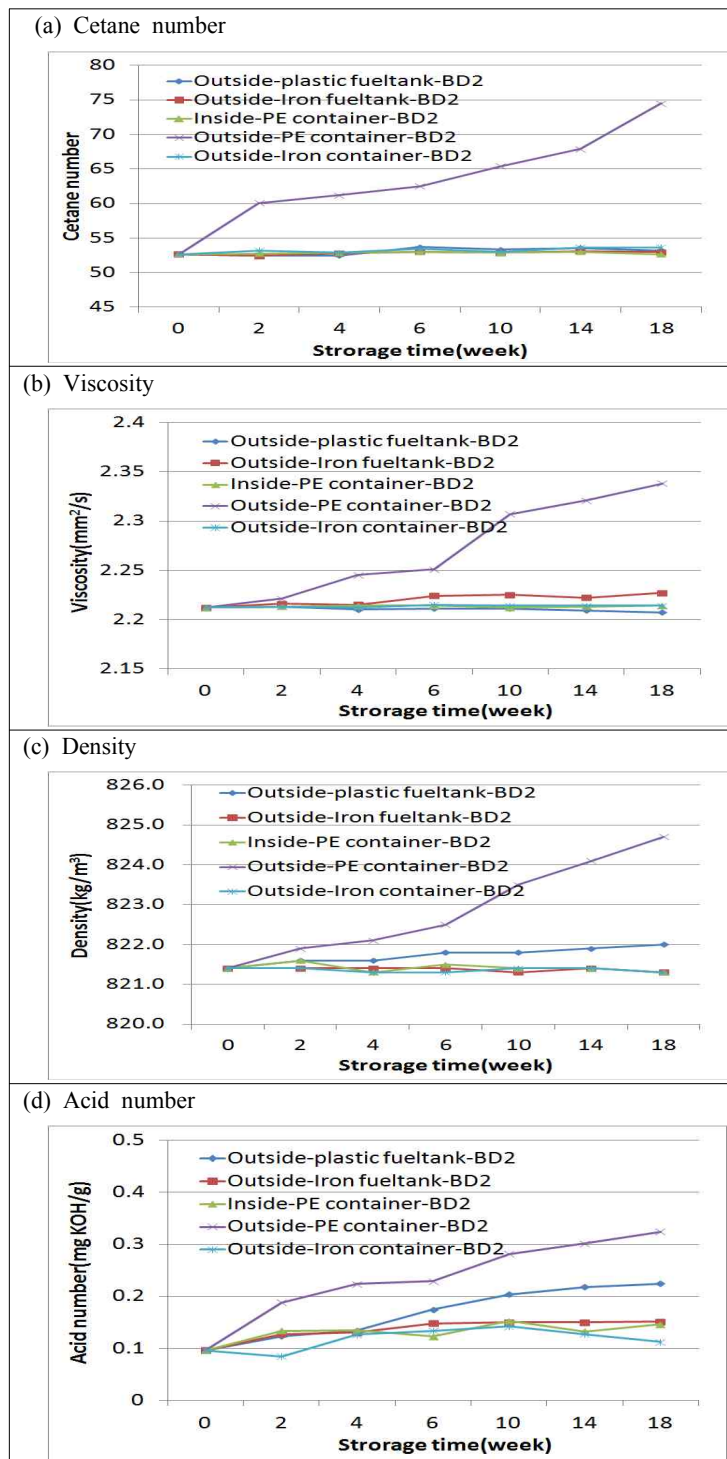


Fig. 4. Test results of (a) cetane number, (b) viscosity, (c) density and (d) acid number of BD2 according to the storage containers.

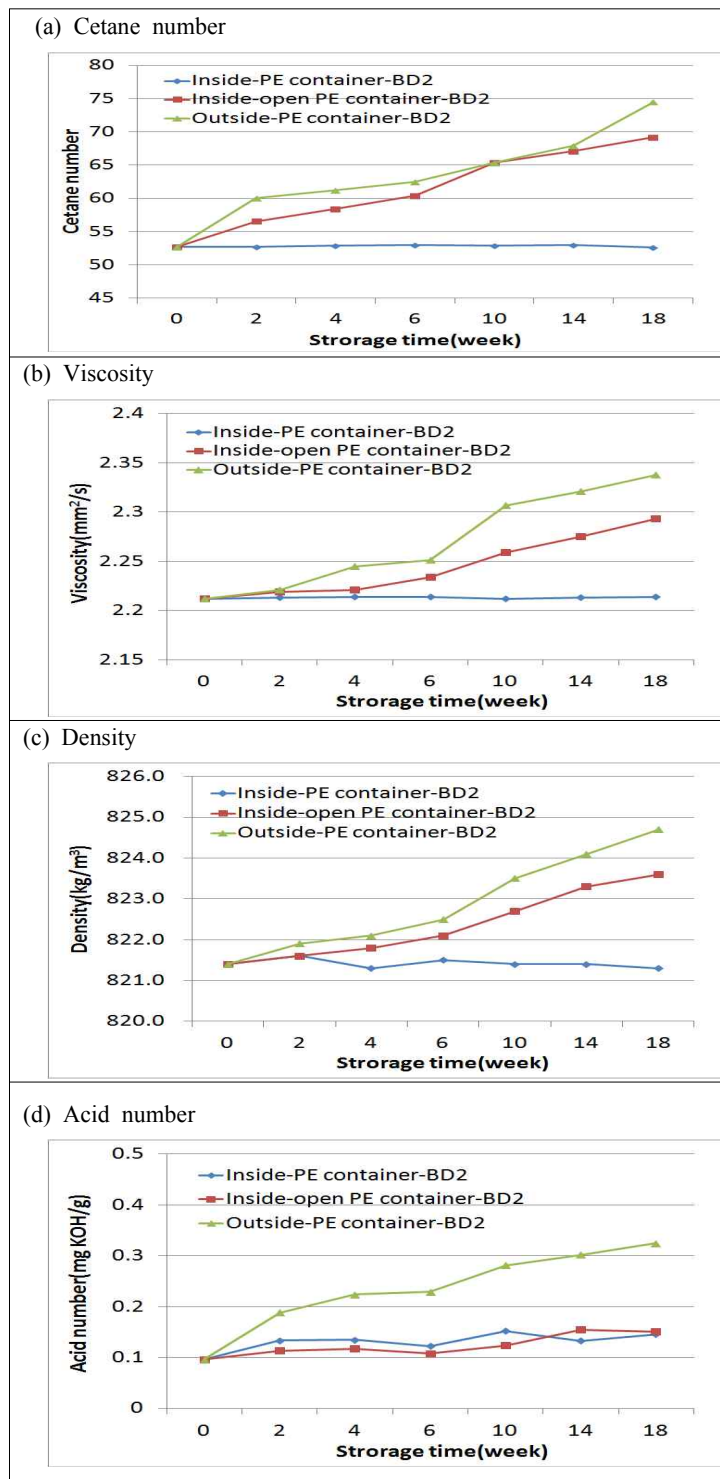


Fig. 5. Test results of (a) cetane number, (b) viscosity, (c) density and (d) acid number of BD2 according to air contact(cap close/open condition).

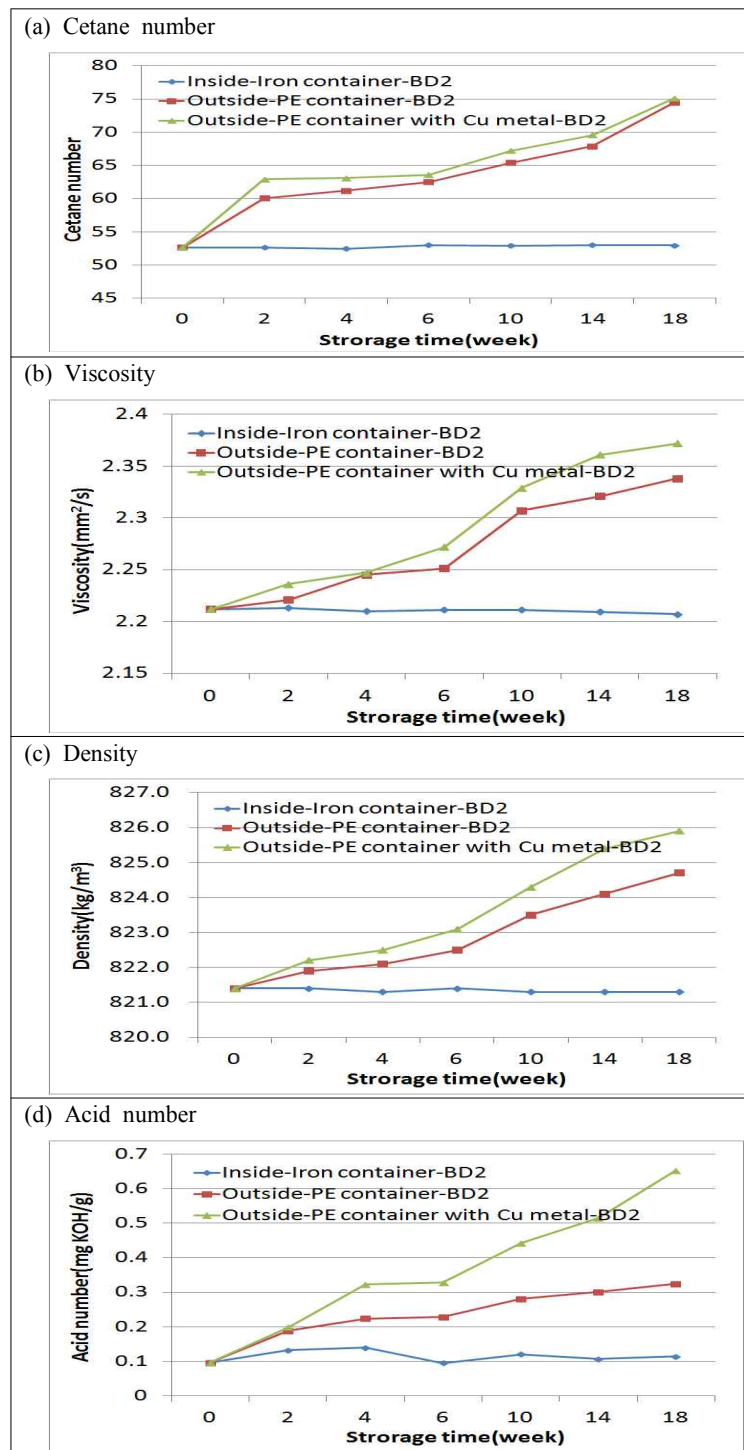


Fig. 6. Test results of (a) cetane number, (b) viscosity, (c) density and (d) acid number of BD2 according to the metal(Cu) contact.

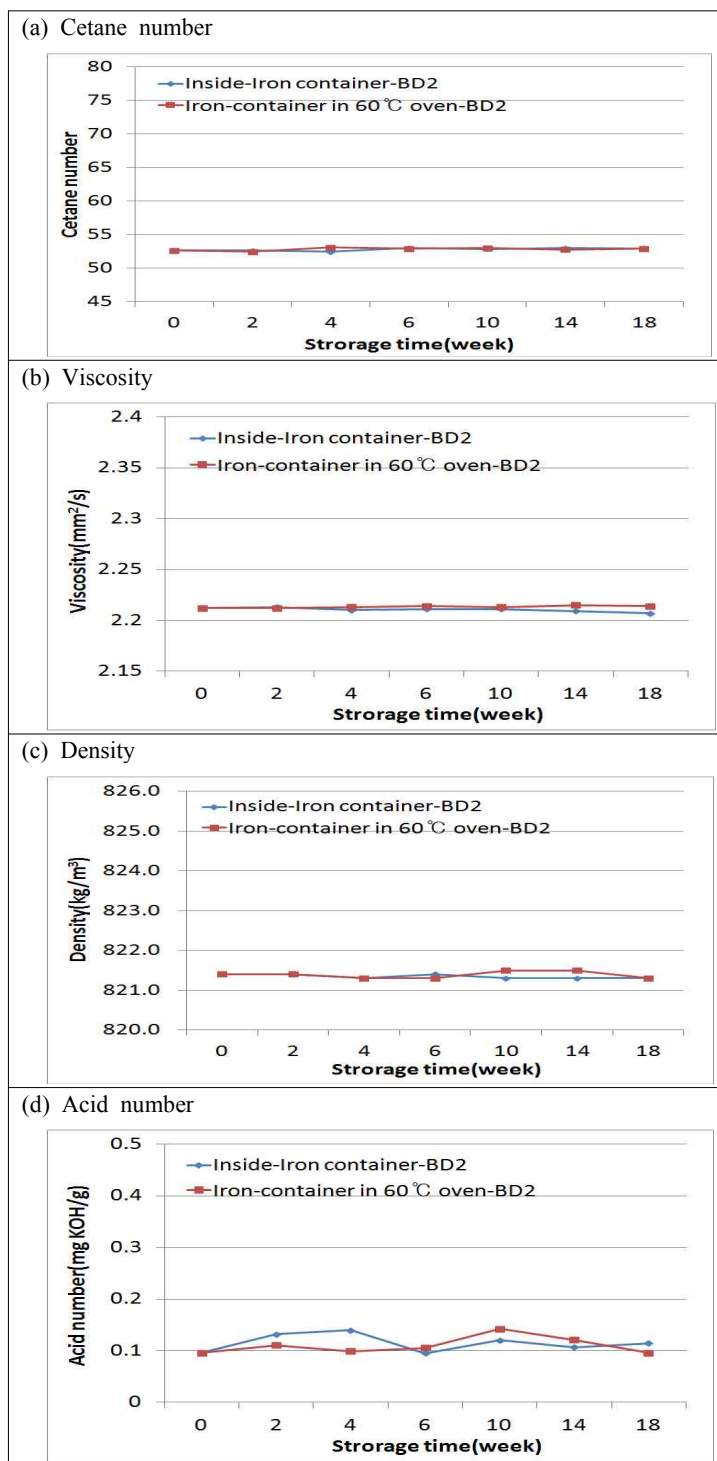


Fig. 7. Test results of (a) cetane number, (b) viscosity, (c) density and (d) acid number of BD2 according to the temperature(Room temp./60°C).

승될 수 있기 때문이다. 하지만 단순한 저비점 성분의 증발로는 산가가 급격히 증가될 수 없다. 따라서 산가의 증가로 산화 진행 정도를 판단할 수 있다. 햇빛에 노출된 PE 재질 용기의 시료는 산가가 급격하게 증가한 것으로 보아 광산화(photo oxidation)에 의한 유기산 및 옥시산(oxy acid) 등이 생성된 것으로 판단된다[5]. Fig. 12의 FT-IR 스펙트럼에서 카르복실산의 C=O 진동으로 인한 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역의 피크가 상승되는 것으로도 확인이 가능하였다. 세탄값의 증가는 산화 생성물인 유기 과산화물에 의한 것으로 판단되고[3], 밀도 및 동점도의 증가는 일부 저비점 성분의 증발과 산화에 의한 고분자 중축합물질 등의 생성에 기인한 것으로 판단된다[5]. 하지만 급격한 산화에 의한 물성변화에도 EN590의 자동차용 경유 품질기준은 벗어나지 않았다.

햇빛이 투과되지 않는 철재 캔에 저장한 시료는 18주간의 햇빛 노출에도 큰 물성변화를 나타내지 않았다. 따라서 햇빛에 직접 노출이 없을 경우에는 일반 철(Fe)재 용기의 접촉에 의한 산화와 여름철 고온(최대 35°C)에 의한 산화가 우려할 만큼은 일어나지 않았다.

3.2 산소 접촉의 영향

1차 산화생성물인 유기과산화수소 화합물의 생성을 촉진시키는 것으로 알려진 산소와의 접촉에 의한 산화안정성 평가를 위해 PE 재질 용기의 마개를 개봉하여 18주간 방치하며 산화영향을 평가하였다. 그 결과를 Table 5와 Fig. 5에 나타내었는데 햇빛 노출에 의해 광산화가 일어난 현상과 달리 산가가 미미하게 증가하였고, 세탄가, 밀도 및 동점도 등은 광산화의 현상과 동일하게 크게 증가하였다. 이러한 결과 값으로 판단해 볼 때 산소접촉에 의한 산화 촉진으로 물성값이 변화된 것 보다 세탄가가 낮은 저비점 성분의 증발로 인해 세탄가, 밀도 및 동점도의 상승을 초래한 것으로 판단된다. 즉 온도 상승 및 햇빛 노출이 없이 단지 상온에서 산소와의 접촉에 의해서는 산화 메카니즘상의 활성 라디칼 형성 개시반응이 미미하게 일어나 산화에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

3.3 금속 함량에 따른 영향

금속접촉에 의한 산화영향을 평가하기 위하여 PE 재질 용기에 금속 산화촉매로 구리(Cu)를 침지시키고 햇빛 노출 상태에서 18주간 방치하며

산화안정성을 평가하였다. 평가한 결과 구리를 침지하지 않은 햇빛 노출 상태에 비해 산가, 세탄값, 동점도, 밀도 및 색상 등의 변화 정도가 증가하였다. 하지만, 과도한 물성변화에도 자동차용 경유의 품질기준은 역시 모두 만족하였다.

Fig. 8과 같이 일반적으로 전이금속(Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+})이 1차 산화생성물인 과산화수소 화합물의 분해를 도와서 활성 라디칼을 생성시켜 산화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다[15, 16]. 본 연구에서도 금속접촉에 의해 산화가 촉진되는 것을 확인 할 수 있었다.

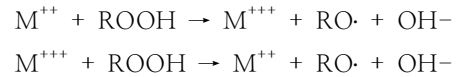


Fig. 8. Oxidation mechanism of hydrocarbon with metal catalyst.

3.4 온도의 영향

일반적으로 Arrhenius equation에 의거한 화학 속도론을 적용하여 연료 및 오일의 산화속도를 나타낼 수 있다. 즉 아래 식과 같이 오일의 수명은 온도에 반비례한다 [9].

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

(여기에서 k = 분해속도상수, A = 상수, E_a =활성화에너지 (Cal/mol), T = 절대온도(K))

온도에 따른 산화영향을 평가하기 위해 철재 캔을 18주간 60°C 의 오븐에 넣고 주기적으로 시료를 채취하여 물성변화를 관찰한 결과 모든 물성에 큰 변화가 나타나지 않았다(Fig. 7). 즉, 바이오디젤 2~5% 혼합 경유의 경우 햇빛노출 및 공기접촉이 없을 경우, 60°C 이하의 온도에서는 산화가 크게 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 하지만, 경유 차량의 연료공급시스템에서는 엔진에 의한 온도상승 및 상승된 연료의 연료탱크로의 재순환 등으로 장시간 사용 시에는 연료의 산화를 초래할 수도 있다.

3.5 바이오디젤 함량에 따른 영향

Jung et al.[9]은 바이오디젤의 혼합량에 따라 산화정도가 5% 혼합할 경우 바이오디젤이 혼합되지 않은 경유에 비해 2~3배 빨라지고, 20% 혼합할 경우 5~8배가 빨라지는 것으로 예측하고

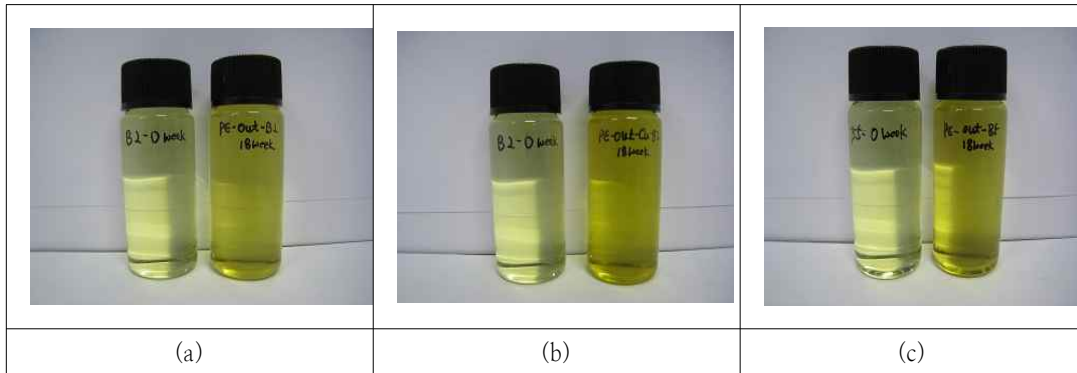


Fig. 9. Color change of oxidized samples ((a) Outside-PE container-BD2, (b) Outside-PE container with Cu-BD2, (c) Outside-PE container-BD5).

있다. 하지만, 본 연구에서는 바이오디젤 2%와 5% 혼합 경유를 대상으로 비교 평가한 결과 기대한 것과는 달리 모든 반응조건에서 바이오디젤 2%와 5%의 산화정도 및 경향이 유사하게 나타났다(Fig. 10). 이는 바이오디젤 5% 혼합 연료를 제조할 때 사용한 바이오디젤에 과량의 산화안정제가 사용에 기인된 것으로 판단된다.

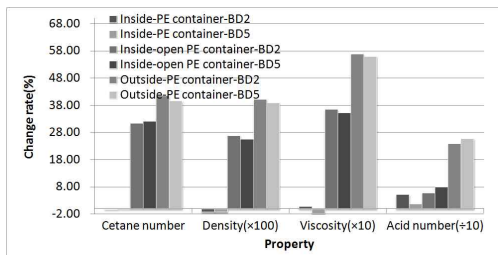


Fig. 10. Comparison of BD2 to BD5 in oxidation degradation(after 18 weeks).

3.6 FT-IR spectrum

산화생성물 추정 및 산화정도를 판단하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다. 주요 산화생성물은 1차 생성물인 과산화수소 화합물(ROOH)과 2차 생성물인 카르복실산, 알데하이드, 알코올, 중축합 고분자물질 등으로 알려져 있다[5].

산화가 상당히 진행된 시료 3가지(햇빛노출, 금속접촉, 공기접촉 시료)에 대해 FT-IR 피크를 분석한 결과 Fig. 11, 12와 같이 바이오디젤의 에스테르 부분의 -OH와 산화 생성물로 추정되는 물질인 과산화수소화합물, 카르복실산, 알코올 등의

-OH에 의한 것으로 판단되는 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역대의 -OH 진동, $1,700\text{ cm}^{-1}$ 주파수의 카르복실산 C=O 진동, $1,750\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역의 바이오디젤(에스테르) C=O 진동, 그리고 바이오디젤 및 산화생성물의 C-O 진동 주파수 영역인 $1,000\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크의 변화가 주로 관찰되었다. 특히 Fig. 12의 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역에서 큰 변화를 나타내고 있는 것으로 보아 산화에 의한 주 생성물은 카르복실산으로 추정할 수 있었으며, NREL5의 보고서와도 일치하는 결과이다. 이러한 산 생성물에 의해 산가의 증가를 초래하게 되는 것이다.

따라서 산가에 의한 물성변화로도 일부 산화정도를 확인할 수 있지만, FT-IR 피크로 좀 더 명백히 알 수 있으리라 기대된다.

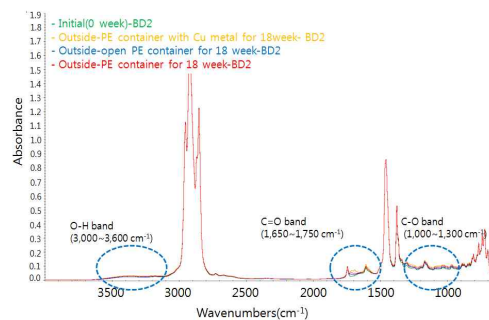


Fig. 11. IR spectrum of oxidized samples.

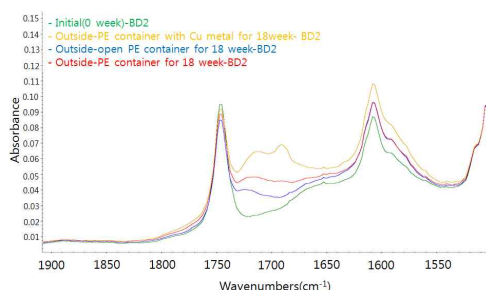


Fig. 12. Magnification of C=O band ($1,650\sim 1,750\text{ cm}^{-1}$) IR spectrum of oxidized samples.

4. 결론

다양한 저장조건으로 바이오디젤 혼합연료유 (2%, 5%)를 대상으로 여름철(6월~10월) 18주 동안 산화영향을 평가한 결과 아래와 같은 결과를 도출하였다.

1. 저장용기별 영향 : 실제 연료탱크, 철재용기, 폴리에틸렌(PE) 재질 용기의 경우 직접적인 햇빛노출이 없는 경우에는 물성 변화가 미미하였으나, 투명 재질용기인 폴리에틸렌(PE) 재질 용기는 직접적인 햇빛 노출에 급격한 광산화로 색상변화(갈색)와 세탄값, 밀도, 동점도 및 산가가 큰 폭으로 상승하였다.
2. 공기접촉 영향 : 대기 증발이 있을 경우는 광산화 현상과 달리 산가의 증가가 미미하였고, 세탄값, 동점도 및 밀도가 큰 폭으로 상승하였다.
3. 금속 촉매 및 온도 영향 : 구리(Cu) 접촉에 의해 산화가 촉진되었고, 직접적인 햇빛 노출이 없을 경우 60°C 이하에서는 산화에 크게 영향을 미치지 않았다.
4. FT-IR 스펙트럼 해석 : 산화에 의해 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역에서 큰 변화가 있는 것을 확인할 수 있었다.

즉, 직접적인 햇빛 노출 및 대기노출이 없는 저장용기에서는 여름철 약 18주간은 산화에 의한 특별한 품질저하는 없었지만, PE 재질 플라스틱

용기의 경우 약 2주간의 햇빛노출에도 급격한 산화가 일어나 품질저하를 초래하였다. 이러한 현상을 일부 품질변화뿐만 아니라 FT-IR 스펙트럼 변화로도 확인할 수 있었다. 하지만 급격한 산화에도 불구하고 자동차용경유의 품질기준은 모두 만족하였다. 즉, 산화가 상당히 진행된 연료라도 품질분석만으로는 특별한 현상을 발견할 수 없으며, 품질기준을 만족하더라도 산화로 인해 차량 문제를 유발할 수 있는 충분한 여지가 있다는 것이다. 본 연구를 통해 자동차용경유의 저장환경 및 바이오디젤 혼합경유의 산화로 인한 품질저하 현상에 대한 가이드라인을 제공하였다.

References

1. "Biodiesel Handling and Use Guide Fourth Edition", National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, Sep. 2008; NREL/TP-540-43672.
2. "Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APEC Region", APEC, Apr. 2009; EWG 02/2007A.
3. A. Monyem and J.H. Van Gerpen, "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions", *Biomass and Bioenergy*, 20, 317 (2001).
4. S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros and M. Natarajan, "Review of biodiesel compositions, properties, and specifications", *Renewable and Sustainable Review*, 1549 (2009).
5. J.A. Waynick, "Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products", National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, Nov 2005; NREL/TP-540-39096
6. T.T. Kivevele, M.M. Mbarawa, A. Bereczky and M. Zöldy, "Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Moringa oleifera Oil", *Energy & Fuels*, 25, 5416 (2011).
7. M.M. Conceição, V.J. Fernandes, A.S. Araujo, M.F. Farias, I.M.G. Santos and A.G. Souza. "Thermal and Oxidative

- Degradation of Castor Oil Biodiesel”, *Energy & Fuels*, **21**, 1522 (2007).
8. Y. Abe, M. Toba, T. Mochizuki and Y. Yoshimura, “Oxidative Degradation Behavior of Fatty Acid Methyl Ester in Fish Oil Biodiesel and Improvement of Oxidation Stability by Partial Hydrogenation”, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **52**, 307 (2009).
 9. C.-S. Jung, Y.-j. Lee and J.-I. Dong, “Life Time Estimation of Biodiesel and Biodiesel Blend Fuel from the Oxidation Stability Analysis”, *Journal of The Korean society for new and renewable energy*, **3**, (2007).
 10. Y. Abe, M. Toba, T. Mochizuki and Y. Yoshimura, “Influence of Degree of Unsaturation of Fatty Acid Methyl Ether on Oxidative Deterioration Behavior of Model Biodiesel Mixed Diesel Fuel”, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **52**, 359 (2009).
 11. A. Obadiab, R. Kannan, A. Ramasubbu and K.S. Vasanth, “Studies on the Effect of Antioxidants on the Long-term Storage stability and Oxidation Stability of Jatropha Biodiesel”, *Int. J. Res. Chem. Environ.*, **2**, 130 (2012).
 12. G. Karavalakis and S. Stournas, “Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends”, *Energy & Fuels*, **24**, 3682 (2010).
 13. H. Tnag, R.C. De Guzman, K.Y. Simon, S.O. Salley, “Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel”, *Energy & Fuels*, **24**, 2028 (2010).
 14. C.-Y. Lin and C.-C. Chiu, “Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel”, *Energy & Fuels*, **23**, 3285 (2009).
 15. S. Jain and M.P. Sharma, “Correlation Development for the Effect of Metal Contaminants on the Thermal Stability of Jatropha curcas Biodiesel”, *Energy & Fuels*, **25**, 1276 (2011).
 16. N.A. Santos, S.S. Damasceno, P.H.M. deAraújo, V.C. Marques, R. Rosehaim, V.J. Fernandes, N. Queiroz, I.M.G. Santos, A.S. Maia, A.G. Souza, “Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals”, *Energy & Fuels*, **25**, 4190 (2011).