J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 30, No. 4. December, 2013. 715~725
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2013.30.4.715

윤활기유 내 지방산메틸에스테르 혼합비율에 따른 윤활특성 및 산화안정성 연구

김 신[*] · 임의순[*] · 정충섭[*] · 나병기[†,**]

[*]한국석유관리원 석유기술연구소
[**]충북대학교 화학공학과

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

Study of Lubrication and Oxidation Stability as Mixture Ratio of FAMEs in Lubricating Base Oil

Shin Kim[*] · Eui-Soon Yim[*] · Choong-Sub Jung[*] · Byung-Ki Na[†,**]

[*]*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*
[†,**]*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University 12 Gaeshin-dong Heungduk-ku Cheongju Chungbuk 361-763, Korea*

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

요 약 : 바이오디젤은 세계 화석연료의 흐름을 변화시킬 수 있는 환경 친화적 대체물질로 관심의 대상이 되고 있으며 대체연료 외에도 다양한 분야에서 수많은 응용 연구가 진행되고 있다. 최근에는 원유의 정제로부터 얻어진 석유제품을 대체하려는 다양한 움직임이 활발하게 진행되고 있다. 그 중 윤활기유로서의 식물성 오일은 급속도로 발전된 석유산업으로 인해 상용화 되지 못했던 오일로 관심의 대상이 되고 있으며 자연친화적 생분해성과 무독성, 윤활유로서의 낮은 휘발성과 우수한 계면윤활 등 대체 오일로써 충분한 가능성을 지니고 있다. 하지만 우수한 윤활 및 마모성능에도 불구하고 윤활연구에 넓게 활용되지 못했던 이유 중에는 지방산메틸에스테르가 갖는 열악한 산화안정성(oxidation stability) 및 열화안정도(thermal stability) 때문으로 보고되고 있다. 따라서 바이오디젤을 윤활기유 내 일정비율로 혼합하여 윤활성능 및 산화안정성의 변화를 확인하였으며 사구식 내마모 성능시험 후 발생되는 산화 및 열화현상을 알아보았다. 또한 산화에 따른 혼합 오일의 윤활특성 변화를 분석하였으며 이러한 결과를 바탕으로 윤활유 또는 윤활 향상제로서의 가능성을 살펴보았다.

주제어 : 바이오디젤, 윤활기유, 대두유, 팜유, 폐식용유, 윤활특성, 산화안정성

Abstract : FAMEs produced from vegetable oil via transesterification reaction were known as alternative fuels. Lubrication and Wear properties of FAMEs were investigated to confirm the alternative possibility as lubricating base oil. In this study, lubrication properties and physical

[†]Corresponding author
(E-mail: shinnala@kpetro.or.kr)

characteristics of mixture oils were examined using blended FAMEs(soybean, palm, waste oils) in two kinds of lubricating base oils. The oxidation stability of mixed samples were analyzed using ASTM D 2272 method and investigated for oxidation states of mixture oils after the shell four ball test. The results showed that the increase of FAMEs contents improved lubrication due to the intrinsic characteristics, however, increased the contents of oxidation which deteriorate the lubrication, and we found optimum mixture ratio as results of each base biodiesel (FAME).

Keywords : Biodiesel, Lubricating Base Oil, Vegetable Oil, Lubrication Property, Oxidation Stability

1. 서 론

바이오디젤은 환경 친화적 대체물질로 전 세계 화석연료의 흐름을 변화시킬 수 있는 물질로 관심의 대상이 되고 있으며 대체연료 외에도 다양한 분야에서 수많은 연구가 진행되고 있다. 특히 수송부문은 현재 화석연료에 의해 96 % 이상, 의존성이 높게 사용되고 있으며 세계의 전체 온실가스 배출원 중 27 %를 차지하고 있는 실정이다 [5]. 최악의 기후변화를 대응하기 위해서는 2050년까지 지구의 온실가스를 2005년 대비 적어도 50 %까지 감축해야하는 실정에서 수송부문의 바이오연료 도입은 필연적이다. 바이오연료는 주로 유럽, 미국, 브라질 등을 중심으로 생산 및 보급이 이루어지고 있으며 최근에는 상대적으로 보급이 뒤쳐진 아시아 각국들도 자국이 가진 식물 원료를 기반으로 바이오연료의 생산 및 보급을 시작하고 있다. 최근까지 바이오연료는 세계 수송용 연료 소비의 대략 1.8 %를 차지하고 있으며 전 세계 바이오연료 생산량 중 에탄올이 대략 80 %, 바이오디젤은 20 %를 차지하고 있다 [5]. 바이오연료 중 식물성유지, 동물성유지 또는 폐식용유를 원료로 사용하여 기존의 화석연료를 바이오디젤로 대체하고자 하는 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다[7-10].

한정된 화석연료의 한계를 극복하기 위하여 원유의 정제로부터 얻어진 석유제품을 대체하려는 움직임이 활발하게 진행되고 있으며 그 중 윤활기유는 급속도로 발전된 석유산업으로 인해 상용화 되지 못했던 식물성 오일로 다시금 관심의 대상이 되고 있다. 자연친화적 생분해성과 무독성, 윤활유로서의 낮은 휘발성과 우수한 계면윤활특성은 윤활기유의 대체오일로서 충분한 가능성을 가지고 있다[2].

바이오디젤은 최근 수많은 합성기술로 에스테르계 물질로의 전환 연구가 진행되고 있으며, 지방산알킬에스테르(fatty acid alkyl ester)는 바이오디젤의 주성분으로 식물성 오일 및 동물성 지방을 저분자의 알코올을 이용하여 에스테르 교환반응(trans-esterification reaction)을 통해 얻게 된다. 특히, 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester)는 트리글리세라이드(triglyceride)을 대상으로 메탄올을 이용하여 얻게 된다[1]. 수많은 합성기술과 다양한 장점을 갖는 물질임에도 불구하고 윤활연구에 넓게 활용되지 못하는 이유 중에는 지방산메틸에스테르가 갖는 열악한 산화안정성(oxidation stability) 및 열화안정도(thermal stability) 때문으로 보고되고 있다[2].

본 연구에서는 윤활유로서 대체 가능한 바이오디젤을 윤활기유 내 일정한 비율로 혼합하여 윤활성능 및 산화안정성 변화를 확인하였으며 사구식 내마모 성능시험 후 발생되는 산화 및 열화현상을 알아보았다. 또한 산화에 따른 혼합오일의 윤활특성 변화를 분석하였으며 이러한 결과를 바탕으로 윤활유 또는 윤활향상제로서의 가능성을 살펴보았다.

2. 실 험

2.1. 실험용 오일

본 시험에 사용된 윤활기유는 현재 국내 유통중인 엔진오일의 기유로 Group II의 파라핀계 윤활기유 2종류와 대두유, 팜유, 폐식용유로부터 합성된 3종류의 바이오디젤(지방산메틸에스테르 함유량 96.5 % 이상)을 사용하였다. 또한 기본적 특성변화를 확인하기 위하여 첨가제가 무첨가된 시료를 선택하였으며 시험에 사용된 오일의 윤활

특성 및 기본물성을 측정하여 Table 1에 나타내었다.

먼저, 평가시료의 윤활특성을 확인하기 위하여 사구식 내마성 시험(four ball test) 및 HFRR을 측정한 결과, 마모흔이 가장 작게 나타난 팜유(palm)가 높은 윤활성을 나타내고 있으며 윤활기유 A가 낮은 윤활성으로 나타났다. 점도와 밀도의 경우, 점도는 윤활기유 B, 밀도는 대두유(soybean)에서 가장 높은 물성으로 나타났으나 윤활성과의 비례적 관계는 확인할 수 없었다.

평가시료의 기본적 물성인 산가(TAN)는 전반적으로 낮게 분포하였으며 그 중 윤활기유 B가 0.017의 수치로 가장 낮았으며 〈 soybean 〈 윤활기유A 〈 palm 〈 waste로 나타났으며 산화안정도(RPVOT, rancimat)는 윤활기유B 〈 윤활기유A 〈 palm 〈 soybean 〈 waste의 순서로 나타났다. 대두유(soybean)을 제외하고 전산가는 산화안정도와 비례적 관계로 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 바이오디젤의 순도를 나타내는 지방산메틸에스테르(FAME) 함량과 글리세린(total glyceride) 함량 측정결과, 높은 품질의 바이오디젤임을 확인할 수 있었다.

2.2. 윤활특성 분석

윤활특성은 ASTM D 4172의 방법에 따라 40 ㎏의 하중에서 8 mL의 시료 량으로(1200 ± 60) rpm의 회전속도로 60분 동안 실험하였으며[3], 동시에 디젤 연료의 윤활 성능 평가 방법인 ISO 12156-1에 따라 규정된 온·습도 범위에서 200 g의 하중을 걸고 2 mL의 시료량을 사용하여 (50 ± 1) ㎐의 왕복운동으로 75분 동안 실험하였다. 시험 종료 후 시험구의 마모흔(wear scar) 지름을 현미경으로 측정하여 윤활특성의 평가에 사용하였다.

2.2.1. 사구식 내마모성 시험방법

사구식 내마모성시험은 ASTM D 4172, procedure B 시험방법에 따라 진행하였으며 하부에 고정된 3개의 구와 상부에서 회전하는 1개의 회전구를 장치하여 시료 약 8 mL을 채운 후, 하중 40 kgf에서 (1200 ± 60)rpm의 회전속도로 60분간 시험하여 3개의 고정구에 발생된 마모흔(wear scar, mm)의 지름을 측정하여 윤활특성을 평가하였다[8].

2.2.2. HFRR(High Frequency Reciprocating Rig) 윤활성 시험방법

윤활성은 HFRR(high frequency reciprocating rig)을 사용하였으며 ISO 12156-1 방법에 따라 시료량 2 mL를 200 g의 하중에서 75분간 50 ㎐

Table 1. Lubrication & Physical Properties of Evaluation Oils

구 분	A	B	soybean	palm	waste
Four Ball Test (㎜)	0.841	0.836	0.678	0.642	0.683
HFRR (㎛)	312	302	223	218	225
Kinematic Viscosity (40℃, ㎟/s)	31.14	32.50	3.979	4.396	4.159
Kinematic Viscosity (100℃, ㎟/s)	5.291	5.403	1.594	1.652	1.635
Viscosity Index	101	99	-	-	-
Density (g/㎤)	0.8584	0.8685	0.8848	0.8805	0.8831
TAN (mg KOH/g)	0.078	0.017	0.065	0.160	0.168
RPVOT (min)	40	101	18	24	17
Pour Point (℃)	-27.5	-15.0	0.0	15.0	0.0
Flash Point (℃)	210.0	209.0	165.5	168.5	162.5
Rancimat O·S (min)	19.46	25.76	1.27	6.03	1.26
CFPP (℃)	-	-	-2	10	-2
FAME (wt%)	-	-	99.94	97.82	98.93
Total Glyceride (wt%)	-	-	0.001	0.014	0.013

Fig. 1. Four Ball Tester.

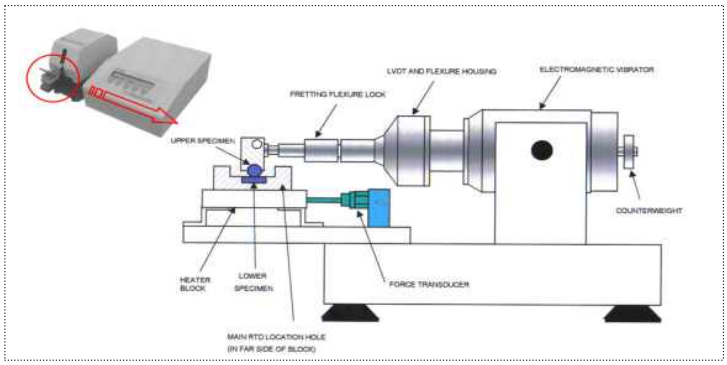

Fig. 2. Diagrammatic Representation of HFRR Instrument.

의 주파수로 상부의 시험구와 하부의 금속원판과의 왕복운동을 통해 발생되는 시험구의 마모흔(MWSD : mean wear scar diameter)의 크기를 통해 윤활성을 평가하는 방법이다.

2.3. 산화안정성 분석

ASTM D 2272의 방법에 따라 샘플 컵에 시료(50 ± 0.5) g과 물 5 mL, 구리 촉매 (55.6 ± 0.3) g을 채운 후, 챔버 내 물 5 mL와 함께 장착하여 산소 90 psi(620 kPa)로 압입(vessel charging)한다. 150 ℃에서 100 rpm의 속도로 회전시켜 최대 압력값을 기준으로 25.4 psi(175 kPa)으로 강하되었을 경우, 그 값을 시간의 결과로 읽는다[4]. 초기 본 시험방법과 동일하게 진행하였으나 산화구분(시간)이 모호하여 명확한 시험을 위해 조건을 변경하였다. 모든 조건은 동일하나, 샘플컵 및 챔버 내 물 5 mL는 첨가하지 않았으며 시험 온도조건을 150 ℃에서 110 ℃로 변경하였다.

시험 종료 후, 초기 대비 윤활특성 및 물리적 특성의 변화를 확인하였고 최종 산화시간을 기준으로 1/3, 2/3 단계의 인위적 산화를 통해 혼합오일(윤활기유 내 바이오 디젤 함량 5 %, 10 %, 20 %, 30 %의 오일)의 변화를 분석하였다.

2.3.1. 산가의 측정

ISO 6619의 방법에 따라 시료를 톨루엔, 소량의 물을 포함한 이소프로필알코올의 혼합용제 100 mL에 용해시키고, 0.1 mol/L의 수산화칼륨을 가하며 종말점까지 도달하는데 소요된 수산화 칼륨의 양을 기록하여 아래의 식에 따라 mg KOH/g의 수로 산가를 구하였다[5].

$$AN = \frac{(V_1 - V_0)C_{KOH} \times 56.1}{m}$$

여기서,

V_1 : 시료 적정에 소요된 수산화칼륨의 양(mL)

V_0 : 바탕 시험 적정에 소요된 수산화칼륨의 양(mL)

C_{KOH} : 표준 부피의 수산화칼륨의 농도(mol/L)

m : 시료의 채취량(g)

2.3.2. 산화안정도 측정

사구식 내마모성시험 후 발생된 산화 정도를 분석하기 위해 metrohm사의 rancimat장비(본사 스위스)를 이용하여 BS EN 14112 (가속산화안정성)의 방법에 따라 시료 3 g을 취하여 110 ℃ 온도조건에서 수분을 함유하지 않은 공기를 10 L/h로 불어 넣어 산화를 가속시키고 산화된 공기는 Fig. 1과 같이 관을 통해 증류수 50 mL로 채워진 전극 내로 들어가게 되며 산화에 의한 전극간 전도율(conductivity)의 급격한 증가를 시간의 결과로 읽는다[6].

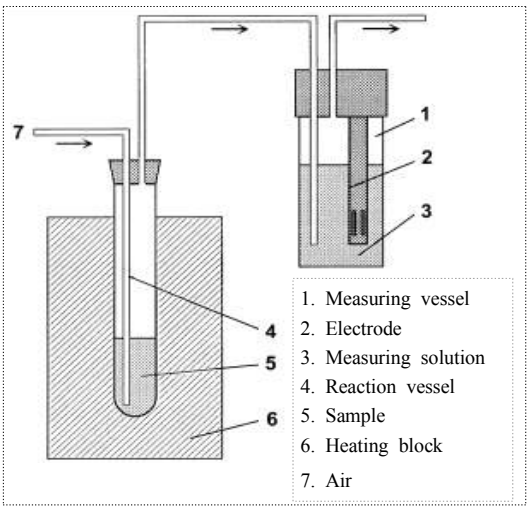

Fig. 3. Diagrammatic Representation of Rancimat Instrument.

2.3.3. RPVOT(Rotating Pressure Vessel Oxidation Test) 산화안정성 시험방법

윤활유의 산화안정성을 측정하는 RPVOT (rotating pressure vessel oxidation test) 분석 장비를 이용하여 ASTM D 2272 방법에 따라 샘플컵에 시료량 (50 ± 0.5) g과 물 5 mL, 구리촉매 (55.6 ± 0.3) g을 채운 후, 챔버 내 물 5mL을 첨가하여 장치하여 산소 90 psi(620 kPa)로 압입(vessel charging)한다. 150 ℃에서 100 rpm의 속도로 회전시켜 최대 압력값을 기준으로 25.4 psi(175 kPa)으로 강하되었을 경우, 그 값을 시간의 결과로 읽는다[4]. 초기 본 시험방법과 동일하게 하였으나 산화구분(시간)을 명확히 하기 위하여 시험조건을 변경하여 진행하였다. 모든 조건은 같으며 샘플컵 및 챔버 내 물 5 mL를 첨가하지 않았으며 온도조건은 150 ℃에서 110 ℃로 변경하였다.

2.3.4. 열화에 따른 특성분석

내마모성시험 및 가속산화시험 이후 시료의 산화 및 열화정도를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 통해 1700㎝$^{-1}$ 부근 산화 스펙트럼 변화를 통해 진행정도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합오일의 물리적 변화

평가시료는 바이오디젤(BD)인 대두유, 팜유, 폐식용유를 5 %, 10 %, 20 %, 30 %의 부피 %

Fig. 4. Rotating Pressure Vessel Oxidation Test.

로 윤활기유 A, 윤활기유 B에 혼합하여 구성하였으며 기본물성을 측정하여 Table 2에 나타내었다.

3.2. 윤활특성

Fig. 5(A)는 사구식 내마모성 시험기를 이용하여 윤활성을 측정한 결과로서 BD 함량 증가에 따라 마모흔의 지름이 감소한 것은 윤활성이 우수함을 나타낸다. 바이오디젤 종류에 따라 윤활특성은 차이를 나타냈으며 팜유 〉 폐식용유 〉 대두유 순으로 나타났다.

팜유A는 BD의 혼합비율 증가에 따라 마모성능이 비례적으로 증가하였고 팜유B에서는 혼합비율 10 %까지 마모성능의 증가를 보이다가 20 %부터 서서히 일정해졌다. 대두유A, B의 경우, 혼합비율20 %까지 뚜렷한 증가를 보이다가 30 %에서 일정해지는 것을 확인하였다. 그러나 폐식용유A, B의 경우는 전반적인 마모성능의 증가와는 다르게 30 % 혼합 시 반대로 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

따라서 BD의 혼합비율을 조금씩 늘리게 된다면 폐식용유의 혼합오일은 마모성능 20 % 를 기준으로 점차 감소할 것이며 대두유, 팜유의 혼합오일 또한 30 % 이상에서 점차 감소할 것으로 판단된다. Fig. 5(B)는 윤활성능을 재확인하기 위하여 자동차용 경유 연료의 윤활성능 시험기기인 HFRR(high frequency reciprocating rig)을 이용하여 분석해 본 결과이다. 윤활기유 및 BD의 종류와 상관없이 혼합비율 10 %까지 마모성능이 급격히 증가하다가 20 %를 기준으로 일정해지거나 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 200 g의 하중에서 75분간의 지속적인 마찰 현상과 그에 따른 열의 발생(약 75 ± 2 ℃)으로 BD의 열화를 유도하여 윤활성능을 감소시킨 것으로 추정되며 사구식 내마모 성능과 HFRR 측정결과의 차이를 갖는 이유로는 측정에 필요한 시료량(8 mL & 2 mL)과 측정시간(60분 & 75분) 등 산화 및 열화가 HFRR 측정과정에서 발생되기 쉽기 때문으로 판단된다. 이러한 두 가지 윤활시험 결과로부터 바이오디젤의 혼합비율은 기유에 대해 20 %정도 까지가 적합할 것이며 20 %이상의 함량에 대해서는 산화 및 열화현상으로 윤활특성이 변화되는 것으로 확인하였다.

Da-Chang Du 등은 1600-1750 cm^{-1}대역 흡광도 증가가 산화에 의한 결과라고 보고한 바 있다[7]. Fig. 6은 사구식 내마모성 시험 후 산화정도를 파악하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과이며 전체 시료의 산화경향은 서로 유사

Table 2. Physical Properties of Mixture Oils

Base oil A	Soybean				Palm				Waste			
	5 %	10 %	20 %	30 %	5 %	10 %	20 %	30 %	5 %	10 %	20 %	30 %
Kinematic Viscosity (40 ℃, ㎟/s)	26.27	22.05	16.25	12.57	26.44	22.68	17.17	13.54	26.20	22.29	16.64	12.95
Density (g/㎤)	0.8594	0.8606	0.8630	0.8655	0.8592	0.8596	0.8609	0.8621	0.8595	0.8605	0.8627	0.8650
TAN (mg KOH /g)	0.012	0.017	0.018	0.021	0.007	0.021	0.043	0.052	0.006	0.025	0.039	0.061
Oxidation stability (min) Rancimat	7.64	4.60	2.72	1.98	11.81	10.35	9.90	8.43	8.45	6.06	3.64	2.20
Base oil B	Soybean				Palm				Waste			
	5 %	10 %	20 %	30 %	5 %	10 %	20 %	30 %	5 %	10 %	20 %	30 %
Kinematic Viscosity (40 ℃, ㎟/s)	27.19	22.90	16.87	13.00	27.56	23.57	17.76	13.84	27.27	23.10	17.17	13.26
Density (g/㎤)	0.8691	0.8698	0.8712	0.8728	0.8686	0.8687	0.8690	0.8693	0.8690	0.8696	0.8708	0.8722
TAN (mg KOH /g)	0.003	0.004	0.008	0.018	0.006	0.020	0.032	0.052	0.015	0.018	0.036	0.057
Oxidation Stability (min) Rancimat	5.78	3.80	1.94	1.31	28.38	18.42	12.67	9.87	7.88	6.39	2.58	1.89

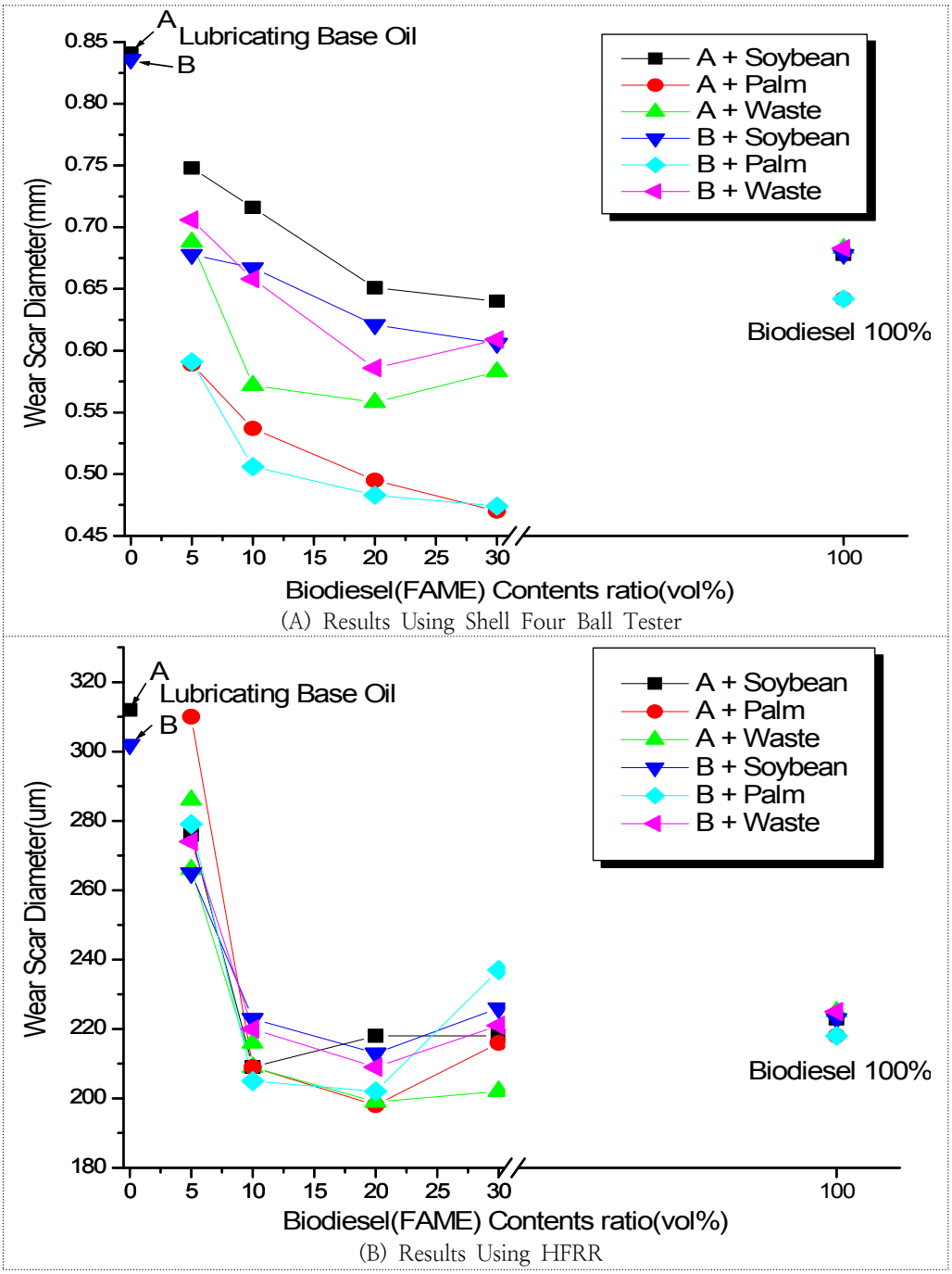

Fig. 5. Change Wear Scar Diameter as BD(FAME) Contents Ratio in Lubricating Base Oil.

하게 혼합 비율에 따라 나타났다. 따라서 내마모성시험 전·후의 스펙트럼을 비교하여 나타낸 결과로 혼합비율(5 %, 10 %)에서 내마모 성능 시험 전·후의 흡광도 증가 폭이 작았으나 20 % 혼합비율부터 서서히 증가하여 30 % 그리고 100 %에서 상대적으로 크게 증가하였다. 이러한 증가 폭은 산화의 정도를 나타내는 것으로 판단된다.

내마모성 시험 후 가속산화안정성의 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 각각의 바이오디젤 원료별 측정결과를 보면 혼합오일(폐식용유)은 빠른 산화에 의해 산화안정성 측정에 필요한 성분이 거의 없음을 확인할 수 있었으며 혼합오일(대두유, 팜유)은 20 %까지 산화가 급격히 발생되어 30 %에서 일정해졌다. 내마모성시험 후, 산화의 진행 정도가 가장 빠른 것은 폐식용유, 대두유, 팜유의 순서였으며 대두유, 팜유의 혼합비율 10 %와 20 %사이에서 산화안정성의 차이가 크게 나타났다.

3.3. 혼합오일의 산화시험

BD의 혼합오일을 ASTM D 2272방법에 의해 인위적으로 산화시켰으나 짧은 산화시간으로 불명확한 결과가 발생하여 기존 분석방법을 변경하여 본 연구에 맞도록 하였다. 기존 온도조건 150 ℃ 에서 110 ℃로, 샘플 컵 및 챔버 내 증류수 5 mL를 첨가하지 않았다. 두 가지 변경사항을 제

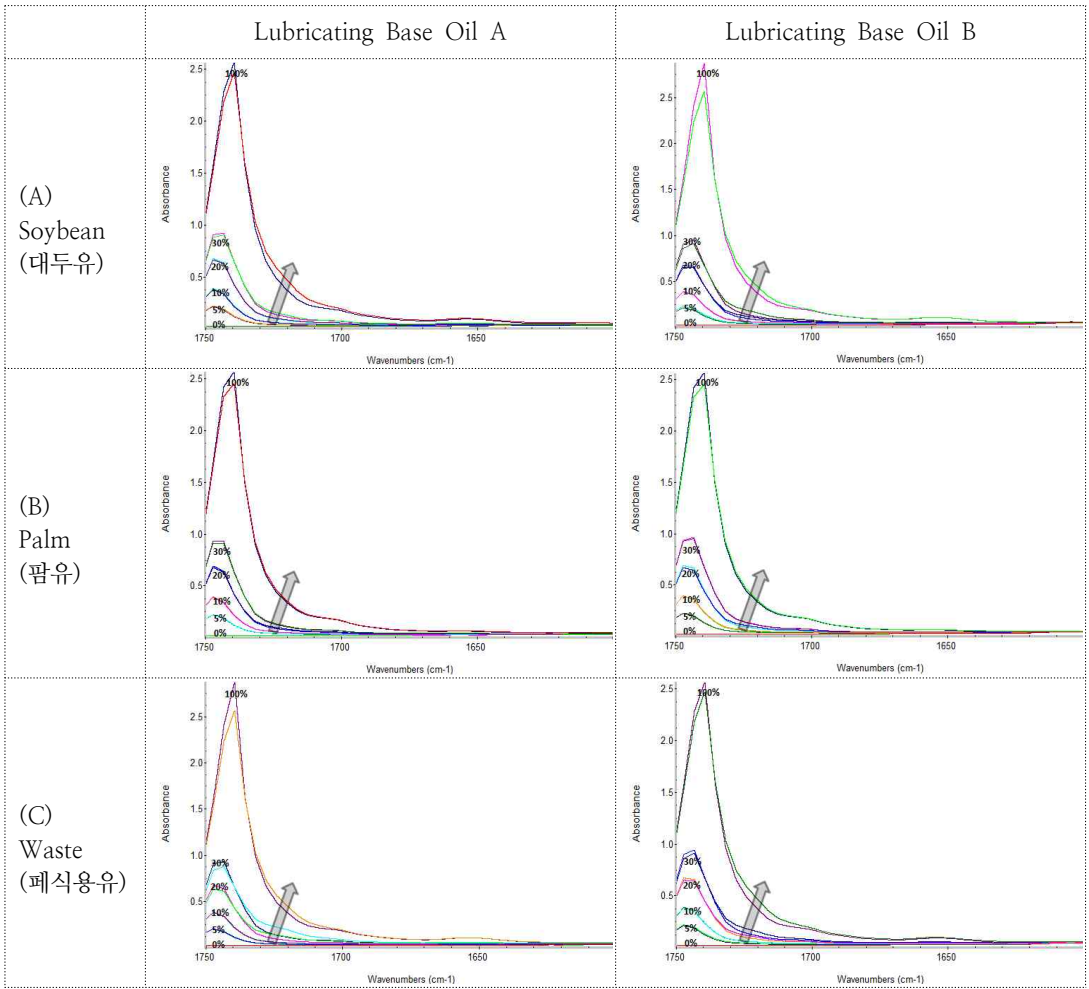

Fig. 6. FT-IR Spectrum(1700㎝$^{-1}$) of Products (after four ball test).

Table 3. Results of Accelerated Oxidation Stability(Rancimat) after Four Ball Test

Unit (min)		5%	10%	20%	30%
A	Soybean	3.752	1.283	0.022	0.022
	Palm	4.756	3.923	0.033	0.030
	Waste	0.025	0.001 미만	0.001 미만	0.001 미만
B	Soybean	0.158	0.062	0.024	0.021
	Palm	1.208	0.607	0.038	0.029
	Waste	0.001 미만	0.001 미만	0.001 미만	0.001 미만

외하고 모든 분석조건은 ASTM D 2272 방법에 따랐다. 또한 산화의 부분적인 경향을 확인하기 위하여 각각의 원료별 최종산화시간을 기준으로 1/3, 2/3 단계를 인위적으로 산화시켰으며 산화시간은 자동 종료 프로그램을 활성화시켜 일정시간 후 종료할 수 있게 하였다. 전체 샘플을 대상으로 종료 후, 30분을 방치하여 완전히 냉각된 상태에서 샘플을 채취하였다. 채취한 샘플을 통해 산화 정도를 확인하기 위해 전산가와 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다.

Fig. 7은 BD 혼합비율에 따른 ASTM D 2272의 분석 결과이다. 윤활기유가 BD보다 상당히 우수한 산화안정성을 지니고 있음을 확인할 수 있었으며 BD의 혼합비율이 증가할수록 산화안정성이 감소하는 것을 확인하였다. 또한 혼합오일(대두유, 폐식용유)의 경우, 바탕오일인 윤활기유와는 상관없이 같은 산화경향을 가지며 혼합오일(팜유)의 경우, 10 %에서 뚜렷한 산화가 일어나다가 20 %부터 완만해 지는 것을 확인할 수 있었다. BD의 기본적 산화억제력에 따라 산화안정성의 결과가 나타났으며 이는 불포화된 올레핀계열의 성분 배열과 함량에 의해 다르게 나타난다고 보고되고 있다[1]. 또한 혼합오일(대두유, 폐식용유)의 측정결과를 통해 산화를 야기시키는 주된 물질은 BD라는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8는 산화단계별 혼합오일의 FT-IR 스펙트럼이다. 혼합비율에 의해 자체 그룹이 형성되는 모습을 볼 수 있었으며 그룹은 혼합오일 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 100 %로 구분되었다. 전반적으로 산화흡광도가 뚜렷하게 증가하여 나타났

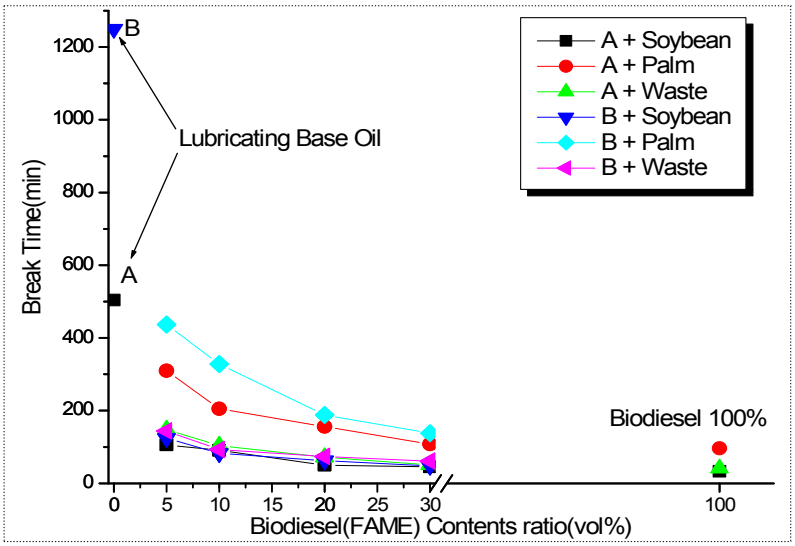

Fig. 7. Results of Break Time as BD(FAME) Contents Ratio in Lubricating Base Oil Using ASTM D 2272 Method.

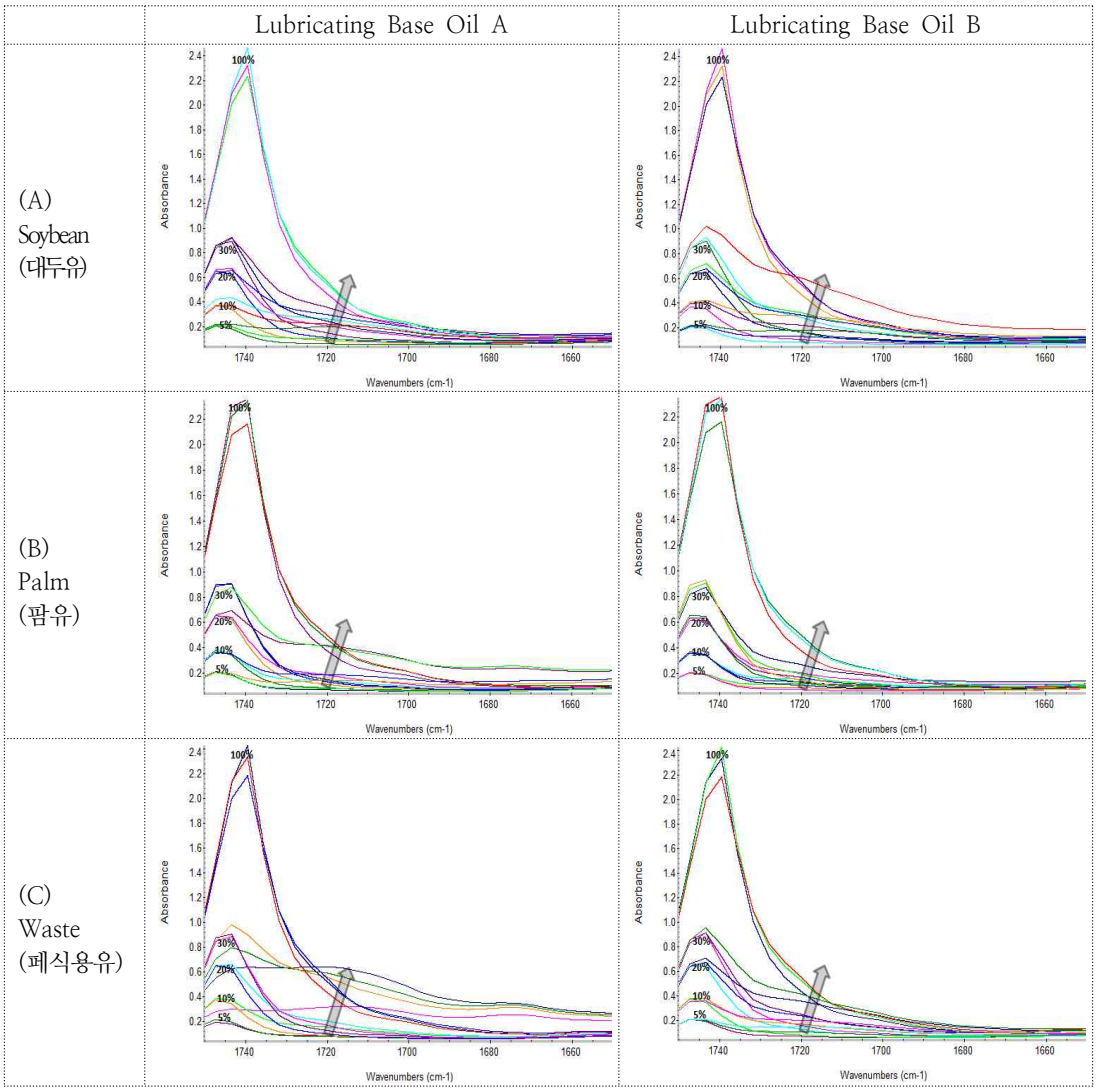

Fig. 8. FT-IR Spectrum at Oxidation Steps.

으며 특히, 산화 1/3 단계를 제외하고 대부분 큰 변화를 나타냈다. 폐식용유의 경우, 대두유, 팜유보다 전반적으로 산화가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었으며 팜유의 경우, 혼합비율 20 %까지 산화정도가 상대적으로 낮게 발생된 것을 확인할 수 있었다. 혼합오일의 윤활성, 산화평가 및 산화정도는 대부분 비례적 관계로 발생되었으나 일부 과한 산화현상 등 비례성이 나타나지 않은 경우도 발생하였으며 이는 높은 농도의 산화물 함유 및 발생 등에 의해 부분적인 중합반응(polymerization)이 발생되며 오일 내 산화물의 농도 및 산소의 제한적 접촉으로 산화의 속도를 점차 감소시키기 때문이다[9].

4. 결 론

윤활특성 분석 장비인 사구식 내마모 성능 시험기를 이용하여 대두유, 팜유, 폐식용유로부터 합성된 바이오디젤의 윤활특성을 분석한 결과, 광유계 기초오일인 윤활기유보다 우수한 윤활성을 지니고 있었으며 바이오디젤 혼합을 통해 대두유

약30 % (기유 대비 약 26 % 향상), 팜유 약 30 % (기유 대비 약 44 % 향상), 폐식용유 약 20 % (기유 대비 약 33 % 향상)의 혼합비율에서 효과적으로 윤활성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

하지만, 윤활제 역할 이후 발생되는 바이오디젤의 산화 및 열화현상을 분석한 결과, 윤활기유 대비 상당히 낮은 산화안정성을 갖는 것으로 평가되었으며 바이오디젤 혼합을 통해 대두유 약 10 %, 팜유, 폐식용유 약 5 %의 혼합비율에서 산화안정성이 보다 완만하게 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 적정 혼합비율에서 높은 윤활특성 및 산화안정성이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 본 연구를 기초로 향후 산화방지제 및 열화방지제 등의 첨가를 통한 연구가 진행된다면 상용화의 가능성도 충분할 것으로 판단된다.

References

1. Susana V. Araujo, F. Murilo T. Luna, Estelio M. Rola Jr, Diana C.S. Azevedo, Ceio L. Cavalcante Jr, "A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME : influence of antioxidant type and concentration", *Fuel Processing Technology.,* Doi:10.1016/j.fuproc, (2009)
2. Grigor B. Bantchev, James A. Kenar, Girma Biresaw, and Moon Gyu Han. "Free Radical Addition of Butanethiol to Vegetable Oil Double Bonds", *J. Agric. Food Chem.*, Vol . 57, pp. 1282-1290 (2009)
3. ASTM Standard D4172-94. "Standard test method for wear preventive characteristics of lubricating fluid (four-ball method)", *West Conshohocken,* PA: ASTM (1994)
4. ASTM Standard D2272-98. "Standard test method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel.", *West Conshohocken*, PA 19428 (1998)
5. "Petroleum products and lubricants - Neutralization number - Potentiometric titration method", *Geneva, Switzerland: ISO.*
6. "Fat and oil derivatives Fatty Acid Methyl Esters(FAME) Determination of oxidation stability(accelerated oxidation test)", ICS 67.200.10, *The European Standard,* EN 14112 (2003)
7. Da-Chang Du, Seock-Sam Kim, Jung-Sik Chun, Chang-Min Suh, and Wan-Seop Kwon, "Antioxidation synergism between ZnDTC and ZnDDP in mineral oil", *Tribology Letters,* Vol.13, No.1, pp.21-27 (2002)
8. A.K. Bhatnagar, Savita Kaul, V.K. Chhibber, and A.K. Gupta. "HFRR Studies on Methyl Esters of Nonedible Vegetable Oils", *Energy & Fuels,* Vol. 20, pp. 1341-1344 (2006)
9. J. Cerny, Z. Strnad, G. Sebor, "Composition and oxidation stability of SAE 15W40 engine oils", *Tribology International,* Vol. 34, pp. 127-134 (2001)
10. IEA. 2009, "World Energy Outlook", International Energy Agency. OECD/Paris
11. Hart's Global Biofuel Center, 2010, "Global Biofuels Outlook 2010-2020", Houston, USA
12. Y. J. Hyun, Conversion of mixed fat into biodiesel in plug flow reactor using alkali and mixed catalysts, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 27, 123 (2010)
13. Y. J. Hyun and H. S. Kim, Conversion of rapeseed oil containing palmitic acid into biodiesel by acid/alkali catalysts, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 23, 300 (2006)
14. Y. J. Hyun and H. S. Kim, Conversion of vegetable oil into biodiesel fuel by continuous process, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 19, 327 (2002)
15. Y. M. Kang and H. S. Kim, Emulsified transesterification of soybean oil into biodisel, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 18, 298 (2001)
16. Atanu Adhvaryu, Girma Biresaw, Brajendra K. Sharma, Sevim Z. Erhan, "Friction Behavior of Some Seed Oils: Biobased Lubricant Applications, *American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res,* 45, 3735-3740 (2006)