

## 바이오디젤의 산화 안정성 특성에 관한 고찰

<sup>1</sup>이미은\* · <sup>1,2</sup>황인하 · <sup>1</sup>김재곤† · <sup>2</sup>나병기†

<sup>1</sup>한국석유관리원 석유기술연구소, <sup>2</sup>충북대학교 화학공학과  
(2018년 11월 28일 접수: 2018년 12월 12일 수정: 2018년 12월 17일 채택)

### Review on the oxidation stability of biodiesel

<sup>1</sup>Mi-Eun Lee · <sup>1,2</sup>In-Ha Hwang · <sup>1</sup>Jae-Kon Kim† · <sup>2</sup>Byung-Ki Na†

<sup>1</sup>Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

(Received November 28, 2018; Revised December 12, 2018; Accepted December 17, 2018)

**요약** : 바이오디젤은 동물성 유지, 식물성 유지와 그 부산물 등의 원료를 사용하여 지방산 메틸에스테르 형태로 제조된 연료이며, 석유계 에너지를 대체할 수 있는 바이오연료로 각광받고 있다. 그러나 바이오디젤은 저장 및 유통 과정에서 불포화 지방산 메틸에스테르가 산화되면서 연료의 품질이 저하되거나 자동차 엔진부품을 부식시키는 등의 문제를 일으킨다. 따라서 본 연구에서는 바이오디젤의 품질과 산화 특성이 산화 안정성에 미치는 영향을 알아보고, 이와 관련된 평가 방법에 대해 기술하였다. 또한 바이오디젤의 산화 안정성 단점을 개선할 수 있는 방안을 고찰하였다.

*주제어* : 바이오디젤, 지방산 메틸에스테르, 산화 안정성, 자동산화반응, HVO

**Abstract** : Biodiesel is a fuel produced in the form of a fatty acid methyl ester by using raw materials such as animal fat, vegetable oil and its by-products, and is being seen as a biofuel that can replace petroleum energy. However unsaturated fatty acid methyl esters in biodiesel causes to oxidize during storage and distribution, resulting in poor fuel quality and corrosion of vehicle engine components. In this study, the influence of quality and oxidation characteristics of biodiesel on the oxidation stability is investigated and the evaluation method related it is described. We also propose a method to improve the drawback of oxidation stability in biodiesel.

*Keywords* : Biodiesel, Fatty acid methyl ester, Oxidation stability, Autooxidation, HVO

---

†Corresponding author  
(E-mail: jkkm@kpetro.or.kr, nabk@chungbuk.ac.kr)

## 1. 서론

바이오디젤은 석유계 연료를 대체할 수 있는 바이오연료로 각광받고 있으며, 기존 디젤 연료와 유사한 품질 특성을 나타내므로 엔진을 개조할 필요가 없다. 또한 바이오매스 기반의 재생가능한 원료를 기반으로 하며, 기존 석유계 연료에 비해 배출가스 저감과 온실가스 저감 등의 환경적인 영향이 적기 때문에 친환경적이다[1-4]. 바이오디젤은 연료의 운환성을 향상시키므로 기존 디젤 연료에 혼합하여 내마모성을 개선할 수 있다. 여러 보고서에 따르면 바이오디젤은 생산에 필요한 에너지의 3배 이상을 얻을 수 있으며, 전체적으로 이산화탄소를 감소시키는 효과를 나타낸다[5-10].

바이오디젤은 식물성 유지 또는 동물성 유지와 같은 트리글리세라이드와 메탄올 및 산 또는 염기 촉매 하에서 전이에스테르화(Trans-esterification) 시켜 생산된다. 트리글리세라이드는 높은 점도로 인해 연료로서 부적합하나, 전이에스테르화된 지방산메틸에스테르는 점도를 감소시키므로 이를 연료로 사용할 수 있다[11,12]. 바이오디젤은 제한된 원료로 인해 단가가 높지만 이는 지리적으로 풍부한 자원을 사용함으로써 해결할 수 있다. 또한 석유계 연료보다 저장기간 동안 자동산화 반응이 일어나 안정성이 떨어진다는 단점이 있다[13]. 따라서 바이오디젤의 생산 단가를 낮추는 것뿐만 아니라 수율, 품질 및 안정성을 높이고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 바이오디젤의 품질과 산화 특성이 산화 안정성에 미치는 영향을 알아보고, 이와 관련된 평가 방법에 대해 기술하였다. 또한 바이오디젤의 산화 안정성 단점을 개선할 수 있는 방안을 고찰하였다.

## 2. 바이오디젤의 합성

식물성 또는 동물성 유지와 같은 트리글리세라이드는 3개의 긴 사슬 지방산을 가지고, 이는 알코올과 전이에스테르화 반응하여 디, 모노 글리세라이드로 순차적으로 전환되면서 지방산 에스테르(Fatty acid ester)가 생성된다. 이러한 에스테르 교환 과정은 원료 물질의 몰비, 반응 온도, 시간, 촉매뿐만 아니라 유리 지방산(Free fatty acid, FFA) 및 원료의 수분 함량에 영향을 받는다.

다. 공정은 주로 산 촉매, 염기 촉매 및 효소 촉매를 사용하며, 메탄올의 초임계 조건 하에서는 촉매의 도움 없이 반응이 진행된다. 산 촉매 반응은 많은 시간이 필요하므로 산업 규모에서는 바람직하지 않고, 바이오디젤 합성에 있어 부산물이 적고 짧은 시간에 최대 수율을 보이는 염기 촉매가 더 효율적이다[14-16]. 염기 촉매는 NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> 등의 균일 촉매와 지지체에 MgO, CaO, Na 또는 K 등을 고정시킨 불균일 촉매가 있다. 불균일 촉매는 반응 종료 후 분리, 재사용이 쉽고 비누 생성이 없다는 이점이 있다[17].

바이오디젤 생산을 위해 사용되는 일반적인 원료는 식물성 또는 동물성 유지 및 폐식용유가 있다. 해바라기 기름, 야자 기름, 콩기름 등의 식용 유지는 바이오디젤 수율이 좋으나, 식량 생산을 위한 토지를 경쟁적으로 사용해야 하고 식용 식물성 기름의 가격이 디젤보다 높다[18,19]. 따라서 척박한 땅에서도 자랄 수 있는 자트로파 또는 캐스터와 같은 비식용 작물이나 폐식용유를 활용하는 것이 바이오디젤 생산 단가를 낮출 수 있고, 이와 관련된 많은 연구들이 진행되고 있다[20-24].

## 3. 바이오디젤의 지방산 조성 및 산화 특성

연료를 사용하는 데에 있어 품질 안정성 확보는 중요한 기준 중 하나이며, 일반적으로 바이오디젤의 품질 안정성이 디젤보다 낮다. 바이오디젤은 호기성 조건에서의 산화, 수분에 의한 가수분해, 열분해, 불순물 오염 등에 의해 변질될 수 있다[1-10]. 그 중에서도 바이오디젤은 산화에 대한 저항력이 낮기 때문에 장기 저장과정에서 공기 중 산소에 의해 산화되기 쉽다[25]. 지방산 메틸에스테르의 지방산 조성은 바이오디젤 원료에 따라 다르게 나타나며, 이는 산화 특성에 영향을 미치는 가장 중요한 요소이다. 지방산 사슬의 불포화 결합이 증가할수록 바이오디젤은 불안정해지며, 산화는 이중결합의 알릴 위치(allylic position)에서 시작된다. 바이오디젤 중 가장 일반적인 불포화 지방산 메틸에스테르인 올레산(C18:1), 리놀레산(C18:2), 리놀렌산(C18:3) 메틸에스테르의 구조를 Fig.1에 나타내었고, 라디칼 연쇄 반응에 의해 산화되기 쉬운 알릴 메틸렌기(allylic methylene)과 비스-알릴 메틸렌기

(bis-allylic methylene)는 점선으로 표시하였다 [26].

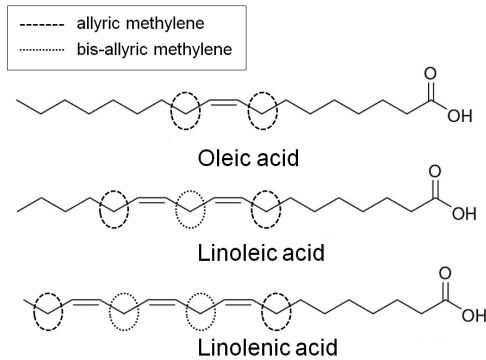


Fig. 1. Fatty acid methyl ester molecules in biodiesel.

바이오디젤의 산화 안정성은 알릴 메틸렌기 보다는 이중결합에 인접한 비스-알릴 메틸렌기의 수와 밀접한 관련이 있다. 따라서 불포화 결합을 많이 가진 분자가 비스-알릴 메틸렌기의 수가 많으므로, 리놀렌산(C18:3) > 리놀레산(C18:2) > 올레산(C18:1) 순으로 산화속도가 빠르다[2,13,27]. 장기 저장기간 동안에 산화 열화는 공기, 열, 빛 또는 산화촉진제에 의해 일어나며, 지방산 메틸에스테르가 분해되면서 산, 알데히드, 에스터, 케톤, 과산화물 및 알코올 등이 생성된다[26,28-30].

바이오디젤 산화에는 자동산화 반응과 광산화 반응이 있으며, 자동산화가 주된 원인이 된다. 자동산화 분해 반응은 라디칼 연쇄 반응이며, 개시(initiation), 전파(propagation), 종결(termination) 단계로 이루어진다. 바이오디젤 산화의 개시 단계에서 이중결합에 근접한 알릴 메틸렌기와 비스-알릴 메틸렌기는 더욱 활성화되며, 수소 라디칼은 라디칼 개시제에 의해 생성된다[31]. 생성된 라디칼은 산소와 상호작용하여 전파 단계를 위해 과산화물을 형성하고, 이러한 과산화물은 메틸렌 분자에서 생성된 수소에 의해 연쇄 반응을 전파하며 탄소 라디칼과 히드로과산화물 형성한다. 새로 생성된 탄소 자유 라디칼은 다시 산소와 결합하고, 이러한 연쇄반응은 안정한 생성물을 생성하여 종결 단계에 이르기 전까지 계속된다[29,32,33]. Fig. 2는 리놀레산 메틸에스테르의 자동산화 반응으로 히드로과산화물이 생성되는 과정을 나타내었다. 과산화물이 분해되면 최종적으로 hexanal,

heptanal, propanal, 2,4-heptandienal과 같은 알데히드가 생성되며, pentane도 검출되었다[12,18,19]. 알데히드는 산화되기 쉽고, 이는 바이오디젤에 이미 존재하는 유리 지방산(Free Fatty Acids)과 비교하여 탄소 사슬 길이가 감소된 지방산의 형성을 초래한다[13,20,34,35]. 또한 히드로과산화물이 분해되는 과정에서 지방산 사슬이 중합하여 고분자량 중합체를 형성할 수 있다. Fig. 3은 바이오디젤의 주요 산화 생성물을 나타내었다.

또한 바이오디젤은 광산화 반응에 의해 산화될 수 있으나 이 영향은 매우 미미하며, 자동산화 반응은 산소 존재 하에서 발생하는 반면에 광산화 반응은 빛과 산소를 필요로 한다. 광산화 반응 중 자외선은 바이오디젤 내 과산화물, 히드로과산화물, 카르보닐 등의 함산소 물질을 분해하여 자동산화 반응을 일으키는 개시제를 생성한다[35,36].

온도는 바이오디젤의 산화 안정성에 큰 영향을 미친다[37-39]. 다중불포화 올레핀 단위체는 고온에서 이성질화되며 매우 안정한 공액 구조가 형성된다. 이성질화 과정에서 사슬 내 공액 디엔(conjugated diene)기 중 하나는 근처 지방산 사슬의 올레핀기와 반응하고, Diels alder 반응에 의해 사이클로헥센 고리(substituted cyclohexene)를 형성할 수 있다[38,39]. 180 °C의 고온에서 지방산 메틸에스테르가 이합체화(dimerization)하여 Diels alder 반응에 의해 이량체를 형성하여 고분자화된다. Fig. 4는 리놀레산 메틸에스테르로부터 형성된 사이클로헥센 고리(a)와 이량체(b)를 나타내었다. 이와 같은 반응은 기름이나 지방을 튀기는 과정에서도 발생할 수 있으며, 폐식용유 또는 동물성 지방에서 얻은 바이오디젤의 성능에 악영향을 끼칠 수 있다.

바이오디젤의 지방산 조성(질량%)은 원료에 따라 다르게 나타내며, 이를 Table 1에 나타내었다[40,41]. 코코넛유는 불포화 지방산이 8%으로 매우 적으므로 산화되기 어렵고, 아마씨유는 리놀렌산 함량(53%)이 높아 비교적 산화되기 쉽다. 또한 불포화 지방산의 함량이 높은 원료로 생산한 바이오디젤은 비스-알릴 수소(bis-allylic hydrogen)를 많이 함유하여 안정도가 떨어질 수 있다. 바이오디젤의 산화 안정성에 영향을 미치는 변수는 대부분 에스테르의 지방산 조성에 따라 달라진다.

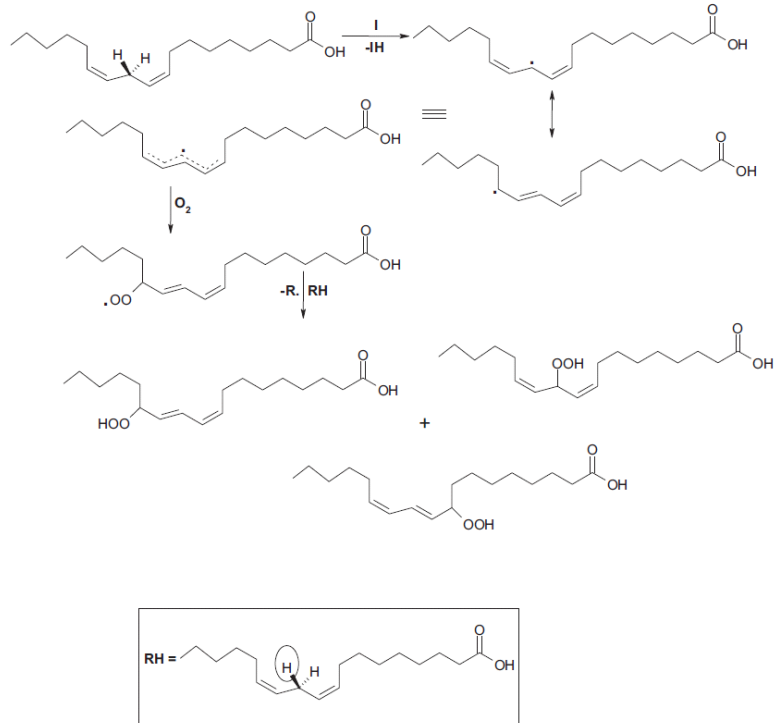


Fig. 2. Mechanism for the auto-oxidation of linoleic acid methyl ester leading to the formation of its hydroperoxides[4].

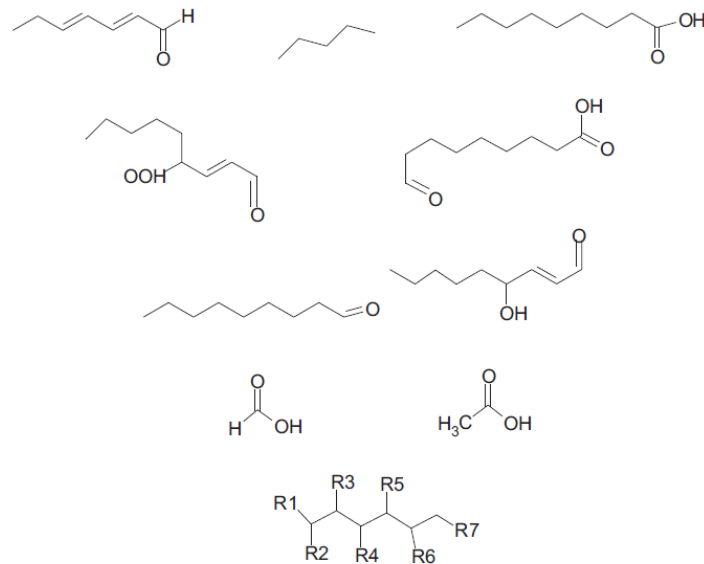


Fig. 3. Different oxidation products of biodiesel[4].

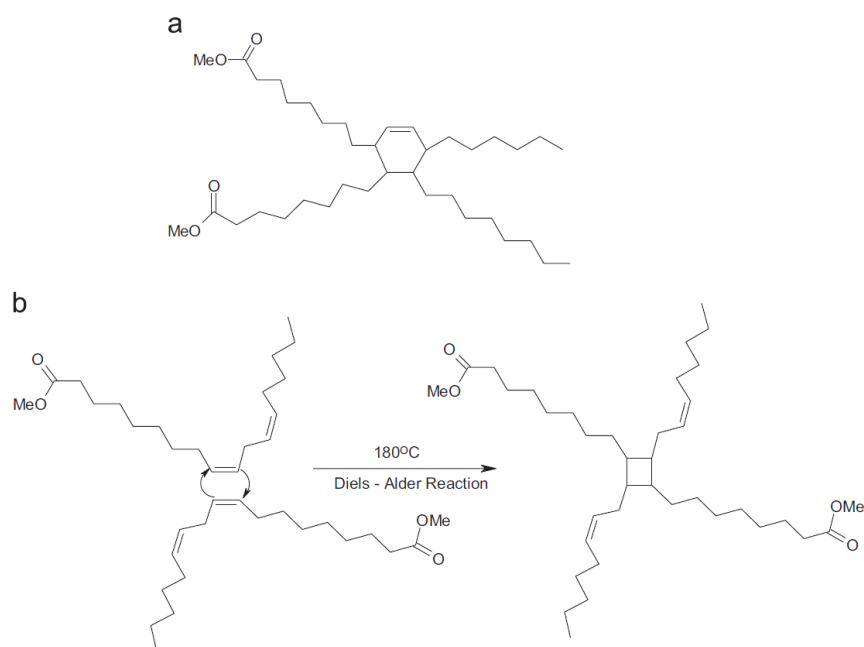


Fig. 4. (a) Cyclohexene derivative formed by the Diels Alder reaction of linoleic acid, (b) Diels Alder reaction of linoleic acid to form the dimer[4].

Table 1. The fatty acid composition (mass%) of some biodiesel feedstocks

| Fatty acid    |      | Coconut | Palm | Palm kernal | Sun-flower | Jatropha | Castor | soy-bean | Sesame | Ground nut | Olive | Grape seed | Linseed | Chicken fat | Beef fat |
|---------------|------|---------|------|-------------|------------|----------|--------|----------|--------|------------|-------|------------|---------|-------------|----------|
| Caprylic      | 8:0  | 7.0     |      |             |            |          |        |          |        |            |       |            |         |             |          |
| Capric        | 10:0 | 5.4     |      | 1.2         |            |          |        |          |        |            |       |            |         |             |          |
| Lauric        | 12:0 | 48.9    | 0.2  | 51.6        |            |          |        |          |        |            |       |            |         |             |          |
| Myristic      | 14:0 | 20.2    | 1.1  | 22.9        |            | 0.1      |        |          |        |            |       |            |         | 1.0         | 3.0      |
| Palmitic      | 16:0 | 8.4     | 42.6 | 12.2        | 6.3        | 14.2     | 1.0    | 11.6     | 8.5    | 10.0       | 13.0  | 7.0        | 6.6     | 22.0        | 27.0     |
| Stearic       | 18:0 | 2.5     | 3.8  | 1.3         | 3.0        | 7.0      | 1.0    | 4.0      | 5.4    |            | 3.7   | 4.0        | 4.4     | 6.0         | 7.0      |
| Oleic         | 18:1 | 6.2     | 41.9 | 10.8        | 43.7       | 44.7     | 3.0    | 18.8     | 38.8   | 46.8       | 39.1  | 15.8       | 18.5    | 37.0        | 48.0     |
| Rinsolenic    | 18:1 |         |      |             |            |          | 89.5   |          |        |            |       |            |         |             |          |
| Linoleic      | 18:2 | 1.4     | 10.4 |             |            | 32.8     | 4.2    | 56.1     | 46.3   | 33.4       | 35.4  | 69.6       | 17.3    | 20.2        | 2.0      |
| Linolenic     | 18:3 |         |      |             |            | 0.2      | 0.3    | 8.5      |        |            |       |            | 53.2    | 1.0         |          |
| Arachidic     | 20:0 |         |      |             |            | 0.2      |        |          | 1.0    |            | 1.9   |            |         |             |          |
| Heneicosanoic | 21:0 |         |      |             |            |          |        |          |        |            |       |            |         |             |          |
| Beheric       | 22:0 |         |      |             |            | 0.2      |        |          |        |            | 4.4   |            |         |             |          |
| Lignoceric    | 24:0 |         |      |             |            |          |        |          |        |            | 1.4   |            |         |             |          |
| Others        |      |         |      |             |            | 0.6      | 1.0    | 1.0      |        |            | 1.1   | 3.6        |         | 13.0        | 13.0     |

#### 4. 바이오디젤의 품질특성 및 품질기준

바이오디젤은 반응 원료에 따라 각기 다른 물리화학적 특성을 보이며, 화학적 조성이 달라진다. 물리화학적 변수에는 세탄가, 발열량, 운점, 인화점, 점도 및 증류성상 등이 포함되며, 지방산 메틸에스테르, 유리 지방산, 유리 글리세린과 총 글리세린, 모노, 디, 트리 글리세라이드, 수분 및 메탄올 함량 등은 화학적 조성에 해당한다[42]. 바이오디젤이 산화되면 세탄가, 동점도, 과산화물가, 산가, 비중, 운점 및 유동점과 같은 화학적 성질이 변화한다[43]. 또한 바이오디젤의 광범위한 산화 반응은 불용의 고분자를 생성하여 연료

라인과 엔진 필터를 막으며, 불완전 연소와 인젝터 코킹을 일으킬 수 있다[44]. 따라서 연료 특성에 직접적으로 영향을 미칠 수 있으므로 바이오디젤의 다양한 변수들을 고려해야 한다[1]. 현재 여러 나라에서 바이오디젤의 품질기준이 제정되어 바이오디젤 생산업체가 이를 사용하고 있으며, 지리적 기후에 따라 약간의 차이를 보인다. 바이오디젤 품질에 대해 잘 정립되어 있는 유럽 표준인 EN 14214과 국내 바이오디젤 표준인 KS M 2965의 품질기준을 Table 2에 비교하였다. 바이오디젤의 지방산 메틸에스테르 함량은 96.5% 이상이어야 하며, EN 14214에서는 2개의 비스-알릴기를 가진 리놀렌산 메틸에스테르의 함량을 별도로 규정하고 있다.

Table 2. The standard value of some of the fuel parameters of biodiesel and diesel

| Property                              | KS M 2965 | EN 14214    | Test method     |
|---------------------------------------|-----------|-------------|-----------------|
| FAME content (wt%)                    | min. 96.5 | min. 96.5   | EN 14103        |
| Linolenic acid methyl ester (wt%)     | -         | max. 12.0   |                 |
| Sulfur (mg/kg)                        | max. 10   | max. 10     | KS M ISO 20846  |
| Density @ 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )  | 860 - 900 | 860 - 900   | KS M ISO 12185  |
| Viscosity @ 40 °C (cSt)               | 1.9 - 5.0 | 3.50 - 5.00 | KS M ISO 3104   |
| Flash Point (°C)                      | min. 120  | min. 101    | KS M ISO 2719   |
| Cetane number                         | -         | 51          | EN ISO 5165     |
| Carbon residue 10% (wt%)              | max. 0.1  | max. 0.3    | KS M ISO 10370  |
| Water (wt%)                           | max. 0.05 | max. 0.05   | KS M ISO 12937  |
| Ash (wt%)                             | max. 0.01 | -           | KS M ISO 6245   |
| Total contamination (mg/kg)           | max. 24   | max. 24     | EN 12662        |
| Copper corrosion, 3 hr @ 50 °C        | max. 1    | max. 1      | KS M ISO 2160   |
| Acid value (mg KOH/g)                 | max. 0.50 | max. 0.5    | KS M ISO 6618   |
| Iodine value (g I <sub>2</sub> /100g) | -         | max. 120    | EN 14111        |
| Cold filter plugging point (°C)       | 0         | -           | KS M 2411       |
| Oxidation stability @ 110 °C (h)      | min. 6    | min. 8.0    | EN 14112        |
| Methanol (wt%)                        | max. 0.2  | max. 0.20   | EN14110         |
| Monoglycerides (wt%)                  | max. 0.80 | max. 0.70   | KS M 2412       |
| Diglycerides (wt%)                    | max. 0.20 | max. 0.20   |                 |
| Triglycerides (wt%)                   | max. 0.20 | max. 0.20   |                 |
| Free Glycerol (wt%)                   | max. 0.02 | max. 0.02   |                 |
| Total glycerol (wt%)                  | max. 0.24 | max. 0.25   |                 |
| Alkali, Group I(Na, K) (mg/kg)        | max. 5    | max. 5.0    | EN 14108, 14109 |
| Metals, Group II(Ca, Mg) (mg/kg)      | max. 5    | max. 5.0    | EN 14538        |
| Phosphorus (mg/kg)                    | max. 10   | max. 4      | EN 14107        |

## 5. 바이오디젤 산화 안정성 관련 품질항목과 분석방법

앞서 설명한 바와 같이 바이오디젤의 에스테르 분자의 지방산 조성은 산화 안정성을 예측하는데 직접적으로 영향을 미치는 변수이다. 바이오디젤의 산화 안정성을 평가하는데 중요한 품질 항목과 이에 해당하는 분석 방법을 아래에 설명하였다.

### 5.1. 요오드가(Iodine Value, IV)

요오드가는 바이오디젤 연료의 총 불포화도를 예측할 수 있는 항목으로, 알킬 이중결합의 반응성을 기반으로 하며 연료 100g 당 소비되는 요오드의 양을 g으로 나타낸다. 바이오디젤의 요오드가 증가는 엔진 작동에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 분해 생성물의 형성 가능성을 의미하며, 이는 운할 품질을 저하시킨다[26,45]. 요오드가는 바이오디젤이 산화되거나 중합되는 가능성을 나타내며, 이는 불용성 퇴적물의 형성을 유도할 수 있다. EN 14111은 바이오디젤의 요오드가 측정에 적용할 수 있는 유럽 표준으로, 분석은 Wijs 방법을 기반으로 한다. 무게를 잰 바이오디젤 샘플에 아세트산/사이클로헥산(1:1) 용매 20 ml와 Wijs 시약 25 ml를 혼합하여 암실에서 1시간동안 반응시킨다. 이후에 요오드화칼륨(100g/L) 20 ml와 증류수 150 ml를 첨가하고, 티오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 표준 용액(0.1 mol/L)으로 색이 사라질 때까지 적정한다[46]. 요오드가를 계산하기 위해서는 공실험 대비 이중결합과 반응하여 소모된 요오드의 양을 측정하여 역적정한 값을 활용한다. 이 외에도  $^1\text{H-NMR}$ 을 활용하여 식물성 오일 및 바이오디젤의 불포화도와 요오드가를 측정하는 방법도 연구되고 있다[47-50]. Oromi-Farrus 등[51]은 1,4-dioxane을 내부표준물질로 적용한  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 요오드가를 측정하는 빠르고 정확한 방법을 제안했다.

요오드가는 지방산 메틸에스테르 중 사슬의 위치와 올레핀 탄소의 위치에 대한 반응성이 동일하므로 서로 다른 에스테르 화합물에 존재하는 구조적 차이를 구별하지 못한다[26]. 그러므로 요오드가는 바이오디젤의 산화 가능성을 결정하는 중요한 요소인 이중결합의 수소가 알릴기 또는 비스-알릴기인지 결정할 수 없다. 따라서 바이오디젤의 산화 안정성은 이중결합의 수보다 위치에 영향을 받기 때문에 요오드가는 바이오디젤의 산화 안정성을 결정하는 궁극적인 변수가 아닐 수

있다[52].

바이오디젤 생산 업계에서는 원료의 요오드가를 고려하여, 카놀라, 유채, 자트로파 등의 식물성 지방 및 동물성 지방 등을 원료로 한 바이오디젤의 요오드가 범위를 67.1에서 133.7로 설정하였다[53]. 또한 해바라기유 유래 바이오디젤은 리놀레산 메틸에스테르(C18:2)의 함량이 높으므로 요오드가가 매우 높게 나타난다[52,54]. 미국의 바이오디젤 품질기준인 ASTM D6751은 요오드가에 대한 기준이 없으며, 유럽의 품질기준인 EN 14214에서는 120 g  $\text{I}_2/100\text{g}$  이하로 기준을 설정하였다. 따라서 요오드가가 높은 대두유, 해바라기유 등의 식물성 기름 유래 바이오디젤 100%의 유럽 내 사용을 제한하고 있다[55-58]. Table 3에서는 동·식물성 유지를 원료로 한 바이오디젤의 요오드가를 나타내었다. 첨가제를 통해서 요오드가를 개선시킬 수 없으므로, 요오드가가 다양한 원료로 생산한 바이오디젤을 혼합하여 요오드가 조절이 가능하다. 그러나 낮은 요오드가의 포화 지방산을 다량 함유한 바이오디젤을 혼합할 경우에는 필터막힘점을 증가시키는 역효과를 가져올 수 있다[59]. 또한 여러 연구에서 단일 결합보다 이중결합에서 라디칼 형성이 촉진되는 경향이 더 크기 때문에 연료의 요오드가와  $\text{NO}_x$  형성 간에 상관관계가 크다는 것을 보여주고 있으며, 증가된 자유 라디칼의 농도는 더 많은  $\text{NO}_x$ 를 생성시킨다[60-62].

Table 3. The iodine value of biodiesel from different feedstocks[54,55,57]

| Feedstock        | Iodine value(g $\text{I}_2/100\text{g}$ ) |
|------------------|---|
| Grape            | 138                                       |
| Palm             | 51  |
| Olive            | 84  |
| Soybean          | 133.2                                     |
| Corn             | 101                                       |
| Coconut          | 30  |
| Peanut seed      | 67.45                                     |
| Jatropha         | 100                                       |
| Cotton seed      | 105.7                                     |
| Rape seed        | 97.4                                      |
| Linseed          | 184                                       |
| Sunflower        | 133                                       |
| Beef fat(tallow) | 53.6                                      |
| Lard             | 62.5                                      |

### 5.2. 과산화물가(Peroxide Value, PV)

과산화물가는 산화 공정 중에 형성되는 바이오디젤의 히드로과산화물과 같은 주요 산화생성물을 기반으로 하며, 시료 1 kg 당 mg 단위로 측정된다. 과산화물은 바이오디젤의 세탄가, 밀도, 점도 등과 같은 연료 품질에 영향을 미친다. 과산화물가가 증가할수록 점화 지연 시간이 단축되어 세탄가가 증가하며, 유도 기간 후 산가 및 과산화물가의 증가는 연료 공급시스템 부품의 부식, 고무 부품의 경화 및 연료 작동에 문제를 일으킬 수 있다[63-65]. 시험방법 ISO 3960은 요오드 종말점법을 사용하며, 동·식물성 유지 및 지방산 내에 과산화물로서 화학적으로 결합하고 있는 산소의 양을 측정한다. 아세트산/이소옥탄 용액(6:4)에서 시료를 요오드화칼륨 용액(175 g/100ml)으로 처리하여 유리된 요오드는 티오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 표준 용액(0.01 mol/L)으로 적정한다. ISO 3960 부속서에 바이오디젤 원료별 과산화물가는 Table 4에 나타내었다.

과산화물가와 관련하여 바이오디젤의 산화가 연료 품질에 영향을 준다는 연구가 많이 진행되고 있다[26,66-68]. Bouaid 등[26]은 바이오디젤의 산화 안정성을 위해 낮은 과산화물가가 요구된다고 밝혔다. 또한 Das 등[68]은 Karanja 유지 유래 바이오디젤을 180일간 저장하여 과산화물가를 측정하였고, 저장기간이 증가함에 따라 과산화물가가 증가하는 결과를 얻었다. 시료 용기를 열어 놓은 상태에서는 과산화물가가 27.76 mg/kg, 금속과 공기에 노출된 상태에서는 27.92 mg/kg 까지 증가하였고, 바이오디젤이 산화되는 과정에서 산가와 점도는 지속적으로 증가하였다. Dunn[44]은 열적 산화 반응조건 하에서 반응온도가 증가함에 따라 대두유 유래 바이오디젤의 과산화물가가 감소한다고 보고했다. Lebedevas 등[67]은 기존 석유계 디젤과 바이오디젤을 혼합하여 사용하였고, 혼합 연료의 저장 중에 1차 산화가 집중적으로 발생하였으며, 유리 지방산의 형성과 과산화물가가 증가가 연관됨을 보여주었다. 또한 2차 산화 공정에서는 수지(resin) 형성과 과산화물가의 안정화가 나타났다.

현재 과산화물가가 바이오디젤 품질기준에 명시되어 있지는 않지만, 위에 명시한 것처럼 산화 안정성과 직접적인 관련이 있는 변수이므로 연료의 초기 산화 정도와 기름의 품질을 결정하는 중요한 요소이다. 그러나 과산화물가는 히드로과산화물로부터 2차 산화생성물이 형성됨으로 인해

추가 산화에 따라 증가하거나 감소하기 때문에 바이오디젤 산화 모니터링에 적합한 측정 방법은 아니다[1,69,70].

Table 4. The peroxide value of different oils used for biodiesel production

| Fat/Oil      | Peroxide value (mg/kg) |
|--------------|------------------------|
| Olive oil    | 3.21                   |
| Rapeseed oil | 19.02                  |
| Beef tallow  | 1.60                   |
| Lard         | 3.67                   |
| Palm oil     | 2.99                   |
| Palm stearin | 4.77                   |
| Coconut oil  | 0.71                   |

### 5.3. 점도(Viscosity)

바이오디젤의 점도는 흐름에 대한 저항을 측정하는 값으로, 저온에서 차량 연료 분사 시스템에 영향을 미친다. 연료의 점도가 높으면 기화 및 미립화가 감소되어 공기와 혼합하기 위한 시간이 추가적으로 필요하다. 기존 석유계 디젤에 바이오디젤을 혼합하는 것은 저온에서 유동 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법이다. 바이오디젤의 탄소 사슬 길이, 지방산 및 유리 지방산의 함량, FAME 포화도가 증가할수록 점도는 증가한다. 따라서 폐식용유 유래 바이오디젤의 점도가 일반 식물성 기름 유래 바이오디젤보다 점도가 높게 나타난다. 점도가 높은 연료는 산화 경향이 크고, 고분자 생성물 형성과 이중결합의 이성질화로 인해 점도가 증가한다. 따라서 점도는 바이오디젤의 산화진행 측정에 매우 유용한 항목이다. 바이오디젤의 2차 산화 생성물은 용해성 검과 불용성 퇴적물을 형성하고, 이로 인해 점도가 증가한다.

Shahabuddin 등[71]은 바이오디젤의 점도 특성을 평가하여 산화 안정성을 보고하였다. 바이오디젤 시료는 팜 오일 메틸에스테르(PME), 자트로파 오일 메틸에스테르(JME), 코코넛 오일 메틸에스테르(COME), PME와 JME를 각각 20% 혼합한 디젤 연료를 사용하였다. 40 °C에서 측정된 모든 시료의 점도는 저장 기간이 늘어남에 따라 증가하였으며, PME의 점도는 저장 3개월 후에 최대 4.92 cSt에서 5.97 cSt로, JME는 4.81 cSt에서 5.75 cSt로 증가한 반면, 디젤 혼합 연료는 점도에 영향을 받지 않았다. 기존 석유계 디젤의 점도는 3.20 cSt에서 3.69 cSt로 변화가 미미했



며, COME의 점도는 짧은 사슬 길이(C8-C14)로 인해 다른 바이오디젤 시료에 비해 점도 증가 폭이 가장 적었다.

#### 5.4. 산화성(Oxidisability, OX)

바이오디젤의 산화 안정성 지수는 산화의 상대적인 산화정도를 측정하는 변수이며, 바이오디젤의 산화 가능성을 나타낸다.

$$OX = [0.02(\%O) + (\%L) + 2(\%Ln)] / 100 \quad (1)$$

O, L 및 Ln은 시료에 존재하는 올레산(C18:1), 리놀레산(C18:2) 및 리놀렌산(C18:3)의 양을 의미한다. 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 메틸에스테르에 대해 지정된 계수는 화합물의 상대적 산화속도를 나타낸다[72]. 산화성은 대두, 우지 등과 같이 지질에서 유래된 탄소 18개의 지방산을 주로 포함하는 바이오디젤에만 적용이 가능하다[73]. 또한 불용물 형성 및 유도 기간의 감소는 산화성에 의해 많은 영향을 받는다.

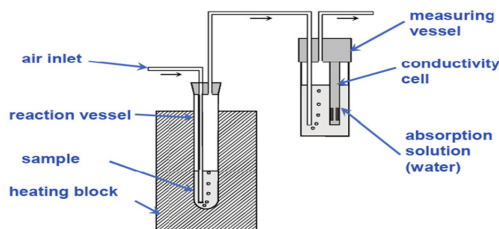


Fig. 5. Principle of the Rancimat method[74].

#### 5.5. 오일 안정성 지수

##### (Oil stability index, OSI)

오일 안정성 지수는 지방산 기반 물질의 상대적인 산화 안정성을 측정하는 항목으로 미국유화학회(America Oil Chemists' Society, AOCS)가 승인한 방법이며 Rancimat 방법이라고도 한다. EN 14112에 따라 110 °C에 놓인 시료에 깨끗하고 건조한 공기를 흘려주면 산화가 촉진되어 휘발성 유기 화합물이 생성되고, 이는 증류수에 포집되어 Fig. 6와 같이 전기전도도가 급격히 증가한다. 산화 초기에는 전도도가 매우 낮고, 그래프의 변곡점이 기록되는 시간을 유도 기간(induction period)으로 판단한다. 모든 바이오디젤 시료는 유도 기간까지 거의 안정하므로, 이는 바이오디젤의 안정성과 관련하여 매우 중요한 변

수이다. 바이오디젤의 산화 안정성에 대해 ASTM D6751은 최소 3시간, EN 14214는 최소 8시간, KS M 2965는 최소 6시간으로 규정하고 있다.

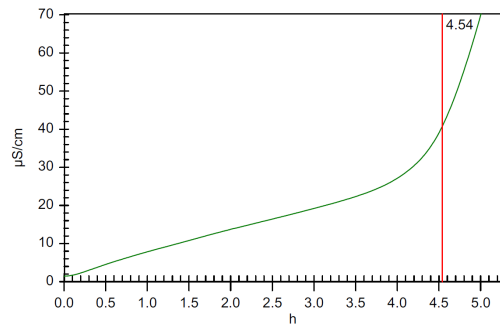


Fig. 6. The example of the Rancimat test data for rapeseed biodiesel sample, RIP=4.54 h[74].

#### 5.6. 산가(Acid value, AV)

바이오디젤의 산가는 연료 내의 카르복시산기를 측정하는 것으로, 시료 1 g에서 산성 성분을 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 mg으로 표현한다. 공식적으로 산가는 산화 안정성 평가에 사용되지 않지만 저장된 바이오디젤의 품질을 평가에 유용하며, 국내·외 바이오디젤 품질기준에 규정되어 있다[75]. 바이오디젤의 에스테르 분자는 공기 또는 산소 존재 하에서 알코올과 산으로 가수분해되어 산가가 증가한다[76]. 또한 바이오디젤의 산화 과정에서 증가한 과산화물은 복합 반응을 거치며 알데히드와 산을 생성하여 산가를 증가시킨다. 산화 및 가수분해 이외에도 생산 공정의 잔류 미네랄 산은 바이오디젤의 산가를 높이는 원인이 되며, 산가가 높은 연료는 차량 엔진의 금속 부품에 영향을 미치고 부식을 야기한다[77].

석유계 디젤 및 바이오디젤의 산가를 측정하는 표준에는 ASTM D974 및 DIN 51558이 있으며, EN 14104 및 ASTM D664는 바이오디젤 분석에 사용한다. EN 14104에서는 알콜에 용해시킨 KOH 적정용액과 페놀프탈레인 지시약을 사용하며, ASTM D664는 산가 측정을 위해 전위차 적정법을 사용한다[78]. EN 14214와 KS M 2965에서는 바이오디젤의 산가 기준을 0.50 mg KOH/g으로 규정하고 있다.

바이오디젤의 산화 중 산가 증가에 대한 많은

연구가 진행되었다[26,66,79]. Udomsap 등[80]에 따르면, 시간이 지남에 따라 폐식용유 유래 바이오디젤의 산가는 증가하고, 온도가 높아질수록 빠르게 분해하여 산가가 증가하였다. Berrios 등[81]은 다양한 저장 조건하에서 6개월 동안 여러 바이오연료(해바라기 오일 메틸에스테르(SuME), 식용유 메틸에스테르(UCOME) 및 석유계 디젤과의 혼합)의 분해 과정을 연구하였다. 온도는 상업용 탱크의 사용 온도와 유사했으며, 공기와 빛은 차단하였다. 저장기간 동안 모든 시료의 산가가 증가하였으며, SuME, UCOME 및 B20 혼합 연료의 경우에는 각각 30,45 및 150일 후 산가가 품질기준(0.50 mg KOH/g)을 초과하였다. 유리 병에서 45 °C로 보관한 SuME 시료의 산가가 가장 높았고, 연구에 사용된 금속보다 온도에 대한 영향이 크게 나타났으며, 스테인레스 금속이 산가에 영향을 미치지 않는다는 결과를 보여준다. Bouaid 등[26]은 30개월 동안 세 종류의 식물성 기름 및 폐식용유 유래 바이오디젤의 저장안정성을 조사하고 특성을 분석하였다. 높은 erucic brassica carinata 유지, 낮은 erucic brassica carinata 유지 및 폐식용유 유래 바이오디젤을 햇빛에 노출시킨 경우, 12개월 저장기간 후에 품질기준을 초과하였다. 광 노출이 없는 시료 중에서는 low erucic brassica carinata 기름 유래 바이오디젤만 12개월 후에 품질기준을 초과하였다. 이 연구에서 산가는 4개월까지 일정하게 유지되

었고, 폐식용유 유래 바이오디젤을 제외한 나머지 시료들은 시간이 경과함에 따라 산가가 증가하는 경향을 보였으며, 4개월 이후에는 광 노출된 시료의 산가가 암실에 저장된 시료보다 빠른 속도로 증가하였다. 앞서 언급한 연구들은 산가가 연료의 저장 중에 바이오디젤 품질을 모니터링할 수 있는 유용한 변수임을 알 수 있다[44].

### 5.7. 지방산 메틸에스테르(Fatty acid methyl ester, FAME) 함량

바이오디젤은 국내·외 품질기준을 만족해야 연료로 사용할 수 있으며, 지방산 메틸에스테르 함량은 최소 96.5%이어야 한다[82]. 기름의 전환율 및 FAME 수율은 제조 방법, 촉매의 성질, 촉매량, 반응온도 및 반응물 몰비 등에 따라 달라질 수 있으며, FAME 함량은 가스 크로마토그래피, FT-IR 및 NMR 등으로 분석할 수 있다.

EN 14103:2011에 따른 가스 크로마토그래피를 이용한 분석 조건은 아래 Table 5에 나타내었다. 내부 표준물질 methyl nonadecanoate (C19:0) 100 mg과 시료 100 mg의 무게를 정확히 측정하고 톨루엔 10 ml에 용해시켜 전처리한다. 이를 가스 크로마토그래피로 분석한 후, 지방산 메틸에스테르 피크의 전체 면적과 내부 표준물질 피크의 면적, 전처리 과정에서 혼합한 시료와 내부 표준물질의 무게를 통해 지방산 메틸에스테르의 함량을 도출한다.

Table 5. Summary of the analysis conditions for determination of ester content.

|                  | analysis condition  |
|------------------|---|
| Capillary column | coated with a polyethylene glycol stationary phase(Carbowax 20M, DBwax, CPwax, etc.)<br>- length : 30 m<br>- internal diameter : 0.25 mm<br>- film thickness : 0.25 m $\mu$ |
| Injector         | - split flow rate : 100 ml/min<br>- temperature : 250 °C  |
| Carrier gas      | - gas : hydrogen or helium<br>- pressure : 30 kPa to 100 kPa<br>- flow : 1 ml/min (or 2 ml/min)   |
| Oven             | - 60 °C hold for 2 min<br>- programmed at 10 °C/min up to 200 °C<br>- programmed at 5 °C/min up to 240 °C<br>- final temperature hold for 7 min                             |
| Detector         | - temperature : 250 °C  |

### 5.8. 밀도(Density)

밀도는 단위 부피당 질량을 측정한 것(kg/m<sup>3</sup>)으로, 바이오디젤 산화와 밀접한 관계가 있는 변수이다. 바이오디젤 시료는 저장 기간이 늘어날수록 산화 생성물이 증가하여 밀도가 변화한다. 또한 탄화수소 사슬이 짧고 포화 지방산 메틸에스테르 함량이 높을수록 결정화되는 경향이 커지므로 시료의 밀도가 높게 나타난다. 결과적으로 부피가 감소하여 밀도가 증가하게 된다[71]. 바이오디젤의 열적 불안정성은 밀도 증가의 주요 원인이 되며, 산화 속도를 증가시킨다. 산화 과정 중 불용성 퇴적물과 산화 생성물 형성으로 인해 시료의 질량이 증가하고, 바이오디젤의 밀도가 증가하는 경향을 보여주고 있다.

## 6. 바이오디젤의 안정성 평가 방법

지방산 메틸에스테르의 안정성을 평가하기 위해 다양한 기술이 사용되며, 평가 유형에는 열 안정성, 산화 안정성 및 저장 안정성이 있다. 열 안정성의 평가 방법은 ASTM D6468:08과 TGA/DTA를 사용하고, 저장 안정성의 평가 방법은 ASTM D6425:16과 ASTM D5304:15를 사용한다. 또한 산화 안정성은 ASTM D2274:14, EN 14112:2016(Rancimat method) 및 ASTM D7545:14(RSSOT)를 통해 평가한다. 각 시험방법에 대한 해외 표준번호와 표준명은 Table 6에 정리하였으며, 측정 원리, 중요성 및 분석에 관한 설명은 아래에 기술하였다.

### 6.1. ASTM D6468:08

ASTM D6468:08은 바이오디젤을 포함한 중간 유분 연료의 고온 안정성 평가에 적용할 수 있다 [83]. 시료를 튜브에 넣고 150 °C에서 90~180분 동안 공기에 접촉한 상태로 방치한 후, 상온으로 냉각하여 불용성 침전물을 거른 여과지의 광 반사율 법에 의해 측정한다. 평가 전·후의 비교를 위해 미사용 여과지를 사용하여 시료 없이 공실험을 수행한다[34,84]. 이 방법은 여과 가능한 불용성 침전물의 색상에 영향을 받으므로 여과물의 질량과 직접적인 연관성이 떨어질 수 있다. 그러나 재순환 엔진 또는 버너 연료 전달 시스템을 비롯한 고온 조건에서 연료의 안정성을 평가할 수 있다. 인화점이 38 °C 미만이거나 잔류 유분을 함유한 연료에는 적합하지 않으며, FAME 함량이 매우 높은 바이오디젤의 고온 안정성 평가에 적합하다.

### 6.2. TGA/DTA

온도는 바이오디젤의 산화 안정성에 중요한 역할을 한다[35]. Dunn은 온도와 바이오디젤의 오일 안정성 지수(OSI) 사이의 관계를 조사하고, 온도가 증가할수록 시료의 산화 속도가 증가하며 OSI가 감소한다고 밝혔다[37]. 온도가 상승하면 Diels Alder 반응과 열분해로 인해 과산화물, 산가 및 점도가 증가한다[1,44]. TGA/DTA 방법을 통해서도 이러한 측면의 바이오디젤 안정성을 평가할 수 있다. Jain과 Sharma는 TGA/DTA가 바이오디젤의 산화와 관련된 안정성을 평가하는데 유용하다고 밝혔다[13,35]. TGA 분석은 산소

Table 6. Standards to determine stability of biodiesel

| Stability | Test method   | Title  |
|-----------|---------------|--|
| Thermal   | ASTM D6468:08 | Standard test method for high temperature stability of middle distillate fuels   |
| Storage   | ASTM D4625:16 | Standard test method for middle distillate fuel storage stability at 43°C(110°F)   |
|           | ASTM D5304:15 | Standard test method for assessing middle distillate fuel storage stability by oxygen overpressure                       |
| Oxidation | ASTM D2274:14 | Standard test method for oxidation stability of distillate fuel oil(accelerated method)                                  |
|           | EN 14112:2016 | Fat and oil derivatives, fatty acid methyl ester(FAME), determination of oxidation stability(accelerated oxidation test) |
|           | ASTM D7545:14 | Standard test method for oxidation stability of middle distillate fuels - rapid small scale oxidation test(RSSOT)        |

의 유무를 설정할 수 있으며, 온도 변화에 따른 시료의 특성을 평가할 수 있다. 또한 열산화 작용 및 안정성, 비열, 용융 및 결정화 곡선을 통한 불포화도 등의 트리글리세라이드 및 유도체의 물성을 결정하는데 사용된다. TGA 분석으로 측정된 개시 온도는 열에 의한 산화 분해에 대한 시료의 저항성을 나타내며, 개시 온도와 산화성(oxidisability)의 상관 관계를 파악할 수 있다. 시료가 쉽게 산화될수록 개시 온도는 감소한다[84]. TGA/DTA 분석은 정밀도 및 민감도가 높으므로 바이오디젤의 열 안정성 및 열 산화 작용을 결정하는데 널리 쓰인다.

### 6.3. ASTM D4625:16

ASTM D4625:16은 중간 유분 연료의 저장 안정성 평가를 위해 가장 널리 사용되는 방법이다[85]. 연료를 43 °C의 온도에서 24주간 저장한 후, 시료를 여과하여 불용성 침전물을 평가하고 나머지 여액을 조사하여 산가 및 동점도를 측정한다. 시료의 산화에 의해 가용성 생성물이 형성되는 경우에는 극성 중합체의 침전을 위해 이소옥탄을 첨가한다[34,85]. 시험 조건의 온도가 실온보다 높기 때문에 연료의 산화 및 분해 반응이 약 4배 가속화된다. 그러나 이 방법은 저장 기간이 4~24주로 길기 때문에 품질 관리 측면에서는 적합하지 않으며, 연료의 저장 특성에 대한 연구에 유용하다.

### 6.4. ASTM D5304:15

디젤과 같은 중간 유분의 잠재적 저장 안정성을 평가하는 절차로, 정제된 연료 또는 저장 중인 연료의 평가에 적합하며 안정화 첨가제를 포함한 연료에도 적용할 수 있다. 여과한 시료 100 ml를 채운 시료병을 90 °C로 예열한 압력 용기에 넣고 산소를 800 kPa까지 주입한다. 이 압력 용기를 90 °C 오븐에 넣고 16시간 동안 반응시킨 후, 상온으로 냉각하여 생성된 불용성 물질의 무게를 측정한다[86]. ASTM D5304:15의 부속서에 따르면, 40 °C에서 산소 800 kPa으로 가압한 시료는 상압(101 kPa) 상의 시료보다 불용성 물질의 형성이 약 10배 증가하고, 상압에서 40 °C로 가열한 시료는 20 °C의 시료보다 불용성 물질의 형성이 약 4배 증가한다. 따라서 상온·상압의 조건에서 연료의 저장 안정성을 평가하는 데에 소요되는 시간을 감축시킬 수 있다.

### 6.5. ASTM D2274:14

이 방법은 증류유(distillate fuel)의 산화 안정성 평가에 사용되며, 바이오디젤의 고분자 및 불용성 퇴적물 형성을 평가하는데 활용할 수 있다[87]. 95 °C로 가열된 시료에 산소를 3 L/h 속도로 16시간 동안 주입한 후 여과하여, 열처리에 의해 형성된 불용성 물질의 무게를 측정한다. 시료병에 붙은 불용성 침전물은 톨루엔:아세톤:메탄올(1:1:1) 용매로 녹여 분리하고, 용매를 증발시켜 불용성 침전물을 회수한다. 결과는 시료 100 ml 당 총 불용성 물질의 무게를 mg으로 표현한다. 바이오디젤의 용해성 고분자 분석을 위해서는 이소옥탄을 첨가하여 이를 침전시킨 후에 여과하여 무게를 측정한다[34,84]. ASTM D2274:14는 고온 및 산소 분위기에서 평가하므로 실제 보관 상태에서 형성된 불용성 침전물의 성질 및 양과는 차이가 나타날 수 있으며, 잔류 유분을 함유한 연료에는 적용할 수 없다. 또한 바이오디젤을 포함한 연료는 멤브레인 여과지를 부분적으로 용해시키거나 손상시킬 수 있으며, 바이오디젤 및 중간 유분 연료와 바이오디젤의 혼합 연료에 대한 평가는 검증되지 않았다.

### 6.6. EN 14112:2016

연료의 지방산 메틸에스테르는 1차 산화되며 과산화물을 생성하고, 과산화물이 분해되며 2차 생성물인 휘발성 유기 화합물과 포름산 및 아세트산 등의 저분자 유기산이 형성된다. 이는 Rancimat 방법이라고도 하며, 유지 및 기름의 산화 안정성을 평가하는 일반적인 방법이다[46]. 바이오디젤을 시료병에 넣고 110 °C로 가열한 후, 산화가 일어나도록 공기를 불어 넣어준다. 시료가 산화되면서 공기와 함께 휘발성 물질이 방출되고, 이는 증류수가 담긴 플라스크를 통과하며 증류수에 용해된다. 산화에 의해 생성된 휘발성 산성 물질이 증류수에 흡수되면서 전기전도도가 연속적으로 측정되고, 이 곡선의 변곡점을 유도 기간이라 한다[34,88].

개선된 Rancimat 방법은 시료의 저장 안정성 평가에 사용된다. 80 °C에서 24시간 동안 가열한 시료 표면에 공기를 통과시킨 후, 시료에 존재하는 에스테르 및 중합체의 양과 과산화물가를 측정한다. 이 방법은 200 °C에서 6시간 동안 동일한 과정을 거치는 시료의 열 안정성 측정에도 적용할 수 있다. 그러나 이 Rancimat 방법은 분석 중에 시료를 통과하는 기체가 이미 시료에 존재

하는 휘발성 화합물을 증류수로 운반할 수 있으며, 전기전도도에 영향을 줄 수 있다는 단점이 있다[89]. 따라서 분석 중에는 오염을 피해야 한다.

### 6.7. ASTM D7545:14

연료 안정성의 정량적 측정이 가능한 평가 방법으로 EN 16091:2012와 동일하다. 시료 5 ml를 시험컵에 넣고 상온에서 산소를 700 kPa까지 가압한 후에 110 °C로 가열한다. 밀폐된 상태에서 가열된 시료의 압력은 약 1000 kPa까지 상승하며, 고온·고압에서 시료가 산화되면서 내부 압력이 서서히 감소하게 된다. 최대 압력의 10% 압력 강하가 나타나는 데까지 소요되는 시간을 측정한다[90]. 이 방법은 Rancimat 방법과 연관성을 나타내며, 분석 시간이 짧다는 장점이 있다.

## 7. 결론

바이오디젤은 원료로부터 유래한 불포화 지방산 메틸에스테르의 자동 산화반응으로 인해 연료의 품질이 저하될 뿐만 아니라, 엔진과 부품에 영향을 준다. 그러므로 이러한 현상을 최소화할 수 있는 방법이 필수적으로 요구된다. 앞에서 언급한 해외 표준인 ASTM으로 규정된 시험방법을 통해 연료의 안정성을 평가하고, 이와 관련된 품질 항목을 모니터링하여 연료의 품질을 관리할 수 있을 것이다. 추가적으로 바이오디젤보다 매우 안정한 석유계 디젤과 혼합하여 사용하거나, 바이오디젤에 Butylated hydroxytoluene(BHT), pyrogallol 등과 같은 합성 산화방지제를 첨가하는 방법은 현재에도 많이 사용되고 있다. 또한, 이러한 바이오디젤의 구조성분에 따른 산화문제로 인한 품질문제를 해결하기 위하여 최근에는 동·식물성 지방을 수소첨가시켜 파라핀하여 경유의 성분과 거의 유사하게 제조된 수소첨가바이오디젤(Hydrogenated Vegetable Oil, HVO)가 기존 1세대 바이오디젤을 대체할 수 있는 새로운 바이오연료로 각광받고 있으며, 유럽을 중심으로 사용량이 매년 증가하고 있는 추세이다. 수소첨가 바이오디젤(HVO)은 곧은 사슬 파라핀계 탄화수소( $C_nH_{2n+2}$ )로 구성되어 있으므로 산화반응에 대한 저항력이 크며, 방향족, 산소 및 황 함량이 매우 낮고 세탄가가 높다[91-92]. 국내에서 수소첨가바이오디젤을 새로운 바이오연료로 사용하기 위해서는 관련 법령 개정과 적정 품질기준의 제정

이 필요하며, 수송용 연료의 사용 가능성을 판단할 수 있는 실증 연구가 최우선적으로 요구된다.

## 감사의 글

이 논문은 2018년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 (재)차세대바이오매스 연구단(글로벌프린터어사업)의 지원을 받아 수행된 연구입니다 ((재)차세대바이오매스연구단-2015M3A6A2076483).

## References

1. S. Jain, M.P. Sharma, "Stability of biodiesel and its blends: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.14, pp. 667-678, (2010).
2. S. Jain, M.P. Sharma, "Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel", *Fuel*, Vol.90, pp. 3014-3020, (2011).
3. J. Pullen, K. Saeed, "An overview of biodiesel oxidation stability", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.16, pp.5924-5950, (2012).
4. Z. Yaakob, B. N. Narayanan, S. Padikkaparambil, K. S. Unni, P. M. Akbar, "A review on the oxidation stability of biodiesel", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.35, pp. 136-153, (2014).
5. Z. Yaakob, M. Mohammad, A. Mohammad, Z. Alam, K. Sopian, "Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.18, pp. 184-193, (2013).
6. F. D. Gunstone, R. J. Hamilton, *Oleochemical manufacture and applications*, p. 106-163, Sheffield academic press, (2001).
7. M. S. Graboski, R. L. McCormick, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.24, pp. 125-164, (1998).
8. G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby,

- Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels*, ACS symposium series, p. 172–208, (1997).
9. A.W. Schwab, M. O. Bagby, B. Freedman, "Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils", *Fuel*, Vol.66, pp. 1372–1378, (1987).
  10. J. H. Van Gerpen, S. Soylu, M. T. Tat, "Evaluation of the lubricity of soybean oil-based additives in diesel fuel", *Proceedings of Annual International Meeting of the ASAE*, American society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI(USA), Paper No.996134, (1996).
  11. A. B. Chhetri, K. C. Watts, M. R. Islam, "Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production", *Energies*, Vol.1, pp. 3–18, (2008).
  12. R. O. Dunn, "Antioxidants for improving storage stability of biodiesel", *Biofuel Bioprod. Biorefin.* Vol.2, pp. 304–318, (2008).
  13. S. Jain, M. P. Sharma. "Oxidation, thermal, and storage stability studies of Jatropha curcas biodiesel". *ISRN Renewable Energy*, Vol.2012, Article ID 861293, pp. 1–15, (2012).
  14. Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang, "Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalysed process", *Energy Convers. Manag.*, Vol.48, pp. 184–188, (2007).
  15. F. Ma, M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, Vol.70, pp. 1–15, (1999).
  16. Z. Yaakob, S. Irwan, B. Narayanan, S. R. S. Abdullah, M. Ismail. "Utilization of palm empty fruit bunch for the production of biodiesel from Jatropha curcas oil", *Bioresource Technology*, Vol.104, pp. 695–700, (2012).
  17. M. Agarwal, G. Chauhan, S. P. Chaurasia, K. Singh. "Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol.43 pp. 89–94, (2012).
  18. A. Emil, Z. Yaakob, M. N. S. Kumar, J. M. Jahim, J. Salimon, "Comparative evaluation of physicochemical properties of jatropha seed oil from Malaysia, Indonesia and Thailand", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.87, pp. 689–695, (2010).
  19. K. M. N. Satheesh, Z. Yaakob, S. R. S. Abdullah, "Applications of jatropha oil seed crop", *Recent Pat. Mater. Sci.*, Vol.2, pp. 131–139, (2009).
  20. Z. Yaakob, M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, K. Sopian, "Overview of production of biodiesel from waste cooking oil", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.18, pp. 184–193, (2013).
  21. Z. Yaakob, B. H. Ong, M. N. S. Kumar, S. K., Kamarudin, "Microwave-assisted transesterification of jatropha and waste frying palm oil", *Int. J. Sustain. Energy*, Vol.28, pp. 195–201, (2009).
  22. S. R. Kalbande, G. R. More, R. G. Nadre, "Biodiesel production from non-edible oils of jatropha and karanj for utilization in electrical generator", *Bioenerg. Res.*, Vol.1, pp. 170–178, (2008).
  23. K. R. Yee, J. C. S. Wu, K. T. Lee, "A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil : optimization study", *Biomass Bioenergy*, Vol.35, pp. 1739–1746, (2011).
  24. Y. H. Taufiq-Yap, H. V. Lee, M. Z. Hussein, R. Yunus, "Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel", *Biomass and Bioenergy*, Vol.35, pp. 827–834, (2011).
  25. G. Knothe, "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters", *Fuel Processing Technology*, Vol.86, pp. 1059–1070, (2005).
  26. A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, "Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils", *Fuel*, Vol.86, pp. 2596–2602, (2007).

27. L. P. F. C. Galvao, A. G. D. Santos, A. D. Gondim, M. N. Barbosa, et al, "Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through PDSC", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol.106, pp. 625-629, (2011).
28. J. Xin, S. Saka, *Green energy and technology*, p. 171-175, Spinger, (2010).
29. G. Knothe "Some aspects of biodiesel oxidative stability", *Fuel Processing Technology*, Vol.88, pp. 669-677, (2007).
30. B. K. Barnwal, M. P. Sharma, "Prospects of biodiesel production from vegetables oils in India", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.9, pp. 363-378, (2005).
31. G. Knothe, R. O. Dunn, "Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.80, pp. 1021-1026, (2003).
32. M. B. Dantas, A. R. Albuquerque, L. E. B. Soledade, et al., "Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends oxidative stability by PDSC and rancimat", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol.106, pp. 607-611, (2011).
33. J. A. Waynick, "Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products", *Technical report CRC*, project No.AVFL-2b, (2005).
34. S. Jain, M. P. Sharma, "Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.14, pp. 1937-1947, (2010).
35. S. Jain, M. P. Sharma, "Thermal stability of biodiesel and its blends: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.15, pp. 438-448, (2011).
36. J. Terao, S. Matsushita, "Products formed by photosensitized oxidation of unsaturated fatty acid esters", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.54, pp. 234-238, (1977).
37. R. O. Dunn, "Effect of temperature on the oil stability index(OSI) of biodiesel", *Energy Fuels*, Vol.22, pp. 657-662, (2008).
38. N. T. Joyner, J. E. McIntyre. "The oven test as an index of keeping quality", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.15, pp. 184-186, (1938).
39. M. W. Formo, E. Jungermann, F. Norris, N. O. V. Sonntag, *Bailey's industrial oil and fat products*, p. 698-711, John Wiley and Son, (1979).
40. S. Pinzi, L. GarciaI, F. J. L. Gimenez, M. D. L. Castro, G. Dorado, M. P. Dorad, "The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications", *Energy Fuels*, Vol.23, pp. 2325-2341, (2009).
41. D. Tomes, P. Lakshmanan, D. Songstad, *Biofuels: global impact on renewable energy, production agriculture and technological advancements*, p. 313-316, Springer, (2011).
42. E. G. Giakoumis, "A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties and their correlation with the degree of unsaturation", *Renewable Energy*, Vol.50, pp. 858-878, (2013).
43. S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, M. Natarajan, "Review of biodiesel composition, properties and specifications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.16, pp. 143-169, (2012).
44. R. O. Dunn, "Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate(biodiesel)", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.79, pp. 915-920, (2002).
45. S. Schober, M. Mittelbach, "Iodine value and biodiesel: is limitation still appropriate?", *Lipid Technology*, Vol.19, pp. 281-284, (2007).
46. EN 14112, "Fat and oil derivatives. fatty acid methyl ester(FAME). determination of oxidation stability(accelerated oxidation test)", European Committee for Standardization, Berlin, (2003).
47. M. D. Guillen, A. Ruiz, "High resolution 1H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats", *Trends Food*

- Sci. Technol.*, Vol.12, pp. 328–338, (2001).
48. M. D. Guillen, A. Ruiz, “Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.105, pp. 688–696, (2003).
  49. G. Knothe, J. A. Kenar, “Determination of the fatty acid profile by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.106, pp. 88–96, (2004).
  50. M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozini, L. M. Liao, A. G. Ferreira, “Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by <sup>1</sup>H NMR”, *Fuel*, Vol.88, pp. 691–696, (2009).
  51. M. Oromi-Farrus, G. Villorbina, J. Eras, F. Gatiús, M. Torres, R. Canela, “Determination of the iodine value of biodiesel using <sup>1</sup>H NMR with 1,4-dioxane as an internal standard”, *Fuel*, Vol.89, pp. 3489–3492, (2010).
  52. G. Knothe, “Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine number”, *Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.79, pp. 847–854, (2002).
  53. A. Gopinath, S. Puhani, G. G. Nagarajan, “Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition”, *Renewable Energy*, Vol.34, pp. 1806–1811, (2009).
  54. M. Ramos, C. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, A. Perez, “Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”, *Bio. resour. Technol.*, Vol.100, pp. 261–268, (2009).
  55. V. T. Wyatt, M. A. Hess, R. O. Dunn, T. A. Foglia, M. J. Haas, W. N. Marmer, “Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.82, pp. 585–591, (2005).
  56. B. S. Chauhan, N. Kumar, H. N. Cho, “A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with jatropha biodiesel oil and its blends”, *Energy*, Vol.37, pp. 616–622, (2012).
  57. K. Niraj, Varun, C. SantRam, “Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.21, pp. 633–658, (2013).
  58. W. D. Pocklington, “Determination of the iodine value of oils and fats”, *Pure Appl. Chem.*, Vol.62, pp. 2339–2343, (1990).
  59. N. Usta, B. Aydoğan, A. H. Çon, E. Uğuzdoğan, S. G. Ozkal, “Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil”, *Energ. Convers. Manage.*, Vol.52, pp. 2031–2039, (2011).
  60. S. Gan, H. K. Ng, “Effects of antioxidant additives on pollutant formation from the combustion of palm oil methyl ester blends with diesel in a non-pressurised burner”, *Energ. Convers. Manage.*, Vol.51, pp. 1536–1546, (2010).
  61. M. A. Hess, M. J. Haas, T. A. Foglia, W. N. Marmer, “Effect of antioxidant addition on NO<sub>x</sub> emissions from biodiesel”, *Energy Fuel*, Vol.19, pp. 1749–1754, (2005).
  62. E. Ileri, G. Kocar, “Effects of antioxidant additives on engine performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with canola oil methyl ester diesel blend”, *Energ. Convers. Manage.*, Vol.76, pp. 145–154, (2013).
  63. P. Q. E. Clothier, B. D. Aguda, A. Moise, H. Pritchard, “How do diesel-fuel ignition improvers work?” *Chem. Soc. Rev.*, Vol.22, pp. 101–108, (1993).
  64. A. Monyem, J. H. VanGerpen, “The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions”, *Biomass and Bioenergy*, Vol.20, pp. 317–325, (2001).
  65. Y. H. Chen, J. H. Chen, Y. M. Luo, N. C. Shang, C. H. Chang, C. Y. Chang, et al., “Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants”, *Energy*, Vol.36, pp. 4415–4421, (2011).



66. S. Jain, M. P. Sharma, "Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel", *Energy*, Vol.36, pp. 5409–5412, (2011).
67. S. Lebedevas, V. Makareviciene, E. Sendzikiene, J. Zaglinskis, "Oxidation stability of biofuel containing *Camelina sativa* oil methyl esters and its impact on energy and environmental indicators of diesel engine", *Energ. Convers. Manage.*, Vol.65, pp. 33–40, (2013).
68. L. M. Das, D. K. Bora, S. Pradhan, M. K. Naik, S. N. Naik, "Long-term storage stability of biodiesel produced from *Karanja* oil", *Fuel*, Vol.88, pp. 2315–2318, (2009).
69. A. Monyem, M. Canakci, J. VanGerpen, "Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions", *Appl. Eng. Agric.*, Vol.16, pp. 373–378, (2000).
70. P. Bondioli, A. Gasparoli, L. D. Bella, S. Tagliabue, "Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.104, pp. 777–784, (2002).
71. M. Shahabuddin, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, M. M. K. Bhuiya, M. Mofijur, "An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination", *Energy*, Vol.44, pp. 616–622, (2012).
72. J. P. Cosgrove, D. F. Church, W. A. Pryor, "The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids", *Lipids*, Vol.22, pp. 299–304, (1987).
73. R. L. McCormick, M. Ratcliff, L. Moens, R. Lawrence, "Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests", *Fuel Process. Technol.*, Vol.88, pp. 651–657, (2007).
74. J. Pullen, K. Saeed, "An overview of biodiesel oxidation stability", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.16, pp. 5924–5950, (2012).
75. G. Knothe, "Some aspects of biodiesel oxidative stability", *Fuel Process. Technol.*, Vol.88, pp. 669–677, (2007).
76. A. Sarin, R. Arora, N. P. Singh, M. Sharma, R. K. Malhotra, "Influence of metal contaminants on oxidation stability of *Jatropha* biodiesel", *Energy*, Vol.34, pp. 1271–1275, (2009).
77. G. Karavalakis, S. Stournas, D. Karonis, "Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends", *Fuel*, Vol.89, pp. 2483–2489, (2010).
78. L. F. B. de Lira, M. S. deAlbuquerque, J. G. A. Pacheco, T. M. Fonseca, E. H. de Siqueira Cavalcanti, L. Stragevitch, M. F. Pimentel, "Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel", *Microchem. J.*, Vol.96, pp. 126–131, (2010).
79. Y. C. Liang, C. Y. May, C. S. Foon, M. A. Ngan, C. C. Hock, Y. Basiron, "The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel", *Fuel*, Vol.85, pp. 867–870, (2006).
80. P. Udomsap, N. Chollacoop, S. Topaiboul, T. Hirotsu, "Effect of antioxidants on the oxidative stability of waste cooking oil based biodiesel under different storage conditions", *Int. J. Renew. Energy*, Vol.4, pp. 47–59, (2009).
81. M. Berrios, M. A. Martin, A. F. Chica, A. Martin, "Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel", *Fuel*, Vol.91, pp. 119–125, (2012).
82. ASTM D6584–17, "Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, and free and total glycerine in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography", ASTM International, West Conshohocken. PA, 2017, www.astm.org.
83. ASTM D6468–08(2013), "Standard test method for high temperature stability of middle distillate fuels", ASTM International, West Conshohocken. PA, 2013, www.astm.org.
84. W. B. WanNik, F. N. Ani, H. H. Masjuki, "Thermal stability evaluation of

- palm oil as energy transport media”, *Energy Convers. Manag.*, Vol.46, pp.2198–2215, (2005).
85. ASTM D4625–16e1, “Standard test method for middle distillate fuel storage stability at 43°C(110°F)”, ASTM International, West Conshohocken. PA, 2016, www.astm.org.
86. ASTM D5304–15, “Standard test method for assessing middle distillate fuel storage stability by oxygen overpressure”, ASTM International, West Conshohocken. PA, 2015, www.astm.org.
87. ASTM D2274–14, “Standard test method for oxidation stability of distillate fuel oil (accelerated method)”, ASTM International, West Conshohocken. PA, 2014, www.astm.org.
88. R. M. Bryan, “Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods”, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.86, pp. 699–706, (2009).
89. T. Dittmar, B. Ondruschka, J. Haupt, M. Lauterbach, “Improvement of the oxidative stability of fatty acid methyl esters with antioxidants – limits of the Rancimat test”, *Chem. Ing. Tech.*, Vol.76, pp. 1167–1170, (2004).
90. ASTM D7545–14, “Standard test method for oxidation stability of middle distillate fuels-rapid small scale oxidation test(RSSOT)”, ASTM International, West Conshohocken. PA, 2014, www.astm.org.
91. H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, S. Mikkonen, “Hydrotreated vegetable oil(HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO<sub>x</sub>, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine”, *SAE Int. J. Engines*, Vol.1, pp. 1251–1262, (2009).
92. J.-K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim, C. S. Jung, “A study o the feul characteristics of Hydrotreated Biodiesel(HBD) for alternative diesel fuel”, *J. of Korean Oil Chemists Soc.*, Vol.28, No.4, pp. 508–516, (2011).