

글리세롤 에테르 첨가 및 바이오디젤 혼합체적%에 의한 바이오디젤유 물성 향상

현 영 진*

The Improvement of the Physical Properties of Biodiesel due to Glycerol Ether Addition and Biodiesel Vol%

Young-Jin Hyun*

ABSTRACT

Addition of 20wt%, 5wt%, 5wt% of glycerol ether to the biodiesel, diesel#2 and their mixed fuel was done. Mixing of diesel#2 with 10vol%, 20vol%, 30vol% of biodiesel was conducted. As the measuring results, glycerol ether addition to the fuels caused the lowering of cloud and pour points for only the biodiesel. And the cloud and pour points of mixed fuels were increased sharply for the mixing of the above 20vol% in biodiesel.

Key Words : Glycerol ether wt%, Cloud and pour point, Biodiesel vol%

1. 서 론

2차세계대전 이전 남아프리카에서 식물유가 직접 활용되었다. 이는 점도가 높아 노즐을 통한 분무가 어려워지고, 발화점(flash point)이 높아져 연소가 불량해진다. 그 과정에서 탄소침적, 노즐끝의 막힘, 점화 지연 등 직접 이용시 여러 문제가 나타나고 있다.

그러나 최근 기상이변에 따른 재해로 화석연료의 환경적 압박이 가중되면서 이를 극복하기 위해 전이 에스테르화를 통해 이를 바이오디젤유로 불리우는 메틸에스테르의 대체연료로서 활용하기 위한 연구가 지속

되었다[1]. 바이오디젤유의 점도는 식물유의 트리글리세리드 점도보다 90%정도 감소하나, 0°C에서 바이오디젤의 사용시 바이오디젤유가 흐려지다 온도가 더 내려가면 메틸 옥타 테카노에이트인 결정체가 형성된다[2]. 이에 따라 대두유로부터 전환된 지방산 메틸 에스테르인 바이오디젤유의 구름점(cloud point)과 탁점(pouring point)은 디젤#2유의 -16°C, -27°C 보다 15 ~ 20°C 정도 높은 1°C, -7°C이다[3]. 대두유의 바이오디젤유는 구름점과 탁점의 온도차가 좁아서 온도가 내려가면 바이오디젤유 혼합물은 흐려지면서 결정이 나타나기 시작한다. 또한 기온이 -7°C로 내려가면 팔민산·스테아린산 메틸에스테르와 같은 포화지방산들이 결정으로 완전히 바뀌어 대체연료로서 기능이 상실된다.

이를 개선하기 위한 포화지방산 메틸에스테르 결정

* 제주대학교, 청정화공과, 첨단기술연구소
Department of Clean & Chemical Eng., Research Institute of
Advanced Technology

의 생성을 억제하는 연구를 수행한 사례로서 바이오디젤유를 디젤 #2유와 혼합하여 구름점, 탁점과 점도를 감소시키며, 첨가제를 개발하여 이를 바이오디젤에 첨가하여 바이오디젤의 구름점, 탁점과 점도를 낮추기도 한다[4]. 그 첨가제는 트리글리세리드의 전이에스테르화로 생성된 글리세롤로부터 합성된 글리세롤 에테르이다. 가솔린개량제와 같은 기능을 하는 글리세롤 에테르라는 첨가제를 바이오디젤유에 첨가하면 점도가 낮아져 구름점과 탁점이 낮아진다. 그 첨가제는 글리세롤과 이소부틸렌의 반응에서 생성되는 mono, di, tri-tertiary butyl ether이고, 이를 글리세롤 에테르라 불리운다[5,6].

글리세롤 에테르를 바이오디젤유, 디젤 #2, 혼합유에 첨가하는 무게퍼센트에 따라 이들의 구름점, 탁점과 점도가 강하하는 범위와 저온에서 바이오디젤유를 디젤 #2유에 첨가한 혼합비에 따라 혼합유의 구름점, 탁점과 점도변화를 고찰함으로써 구름점과 탁점을 감소시켜 연료의 유용성을 증진시키는 최적 첨가제 양과 혼합비를 제시하는 데 연구목적을 두었다.

II. 실험방법

바이오디젤유, 디젤 #2 및 혼합연료에 글리세롤 에테르 혼합물(24% 모노에테르, 62% 디에테르, 14% 트리에테르)를 첨가하여 이들의 용해도를 측정하였다. Grabner Instrument CCA-VP 증기압 시험기를 사용하여 ASTMmethod D5191-96[7]에 의해 증기압을 측정하였다. 점도는 온도변화에 따라 점도계로 측정하였다.

구름점은 바이오디젤유 혼합물에서 온도감소에 따라 포화지방산 메틸에스테르가 결정체 부유물로 바뀌는 온도로서 ASTM method D 2500-01[8]를 사용하여 측정하였다. 유리통에서 봉하여 시료수분을 제거하고, 이 통을 -20°C로 냉각시킨 후 1°C 간격으로 시료의 구름점을 측정하였다. 탁점은 시료용기를 5초동안 수평위치로 놓았을 때 시료가 움직이지 않는 온도로서 ASTM method D 97-96a[9]으로 매 3°C마다 온도감소를 측정하였다. 비중은 하이드로미터로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

순수연료와 혼합연료에 Table 1에 제시된 조성으로 글리세롤 에테르를 첨가하여 구름점, 탁점과 점도를 측정하였다. 각각의 물성측정치는 Table 2, 3에 있다.

Table 1. The compositions of pure and mixed fuel due to additive addition

| Pure & mixed fuel | Composition |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Methyl ester | Soybean methyl ester |
| Diesel # 2 | Diesel # 2 |
| Mixed fuel | 80% Methyl ester + 20% diesel #2 |
| Methyl ester & additive | 80% Methyl ester + 20% glycerol ether |
| Diesel # 2 & additive | 95% Diesel #2 + 5% glycerol ether |
| Mixed fuel & additive | 80% mixed fuel + 5% glycerol ether |

Table 2. Mixed and pure fuel properties due to additive addition

| Pure & mixed fuel | Cloud point (°C) | Pour point (°C) | Kinematic viscosity (cSt) |
|-------------------------|------------------|-----------------|---------------------------|
| Methyl ester | 0 | -3 | 6.4 |
| Diesel #2 | -11 | -33 | 4.4 |
| Mixed fuel | -10 | -21 | 4.8 |
| Additive | - | - | - |
| Methyl ester & additive | -5 | -6 | 6.0 |
| Diesel #2 & additive | -11 | -33 | 4.2 |
| Mixed fuel & additive | -10 | -21 | 4.5 |

Table 3. Effects of biodiesel addition vol% to diesel #2 on mixed fuel properties

| Vol % | Cloud point (°C) | Pouring point (°C) | Kinematic viscosity (cSt) |
|-------|------------------|--------------------|---------------------------|
| 0% | - 16 | - 27 | 4.20 |
| 10% | - 15 | - 24 | 4.74 |
| 20% | - 14 | - 21 | 5.54 |
| 30% | - 10 | - 17 | 6.34 |

글리세롤 에테르의 순수연료(메틸에스테르, 디젤 #2)와 혼합연료(메틸에스테르 + 디젤 #2)에 대한 용해도는 22 wt(%)로 나타났다. 글리세롤 에테르가 순수연료 및 혼합연료의 비중에 미치는 영향이 미소하였다.

글리세롤 에테르 함량이 20wt%, 5wt% 되도록 순수연료 및 혼합연료에 첨가시 첨가제함량이 구름점에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 구름점은 연료유의 온도가 내려가서 점도가 증가하여 포화지방산 메틸에스테르 결정체가 생기기 시작하는 온도이다. 메틸에스테르(1)의 구름점은 0°C이나, 메틸에스테르에 글리세롤 에테르를 20wt% 만큼 첨가한 연료(2)의 구름점이 -5°C로 낮아져 그 온도차 만큼 연료의 흐려지는 온도가 낮아졌다.

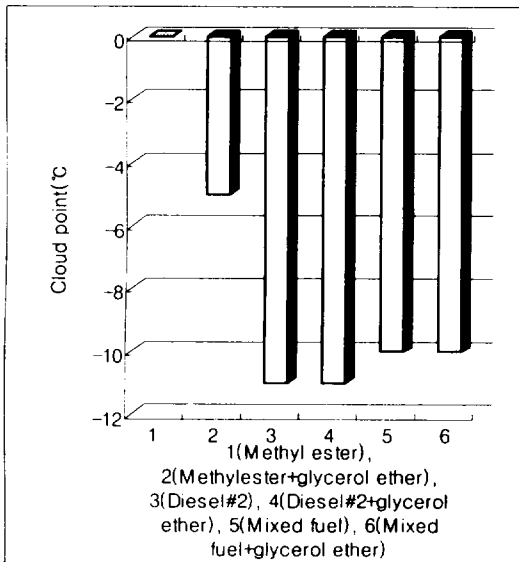


Fig. 1. Effects of glycerol ether addition wt% to fuel and mixed fuel on clouding point.

글리세롤 에테르 5wt%를 첨가한 디젤유(4)의 구름점은 -11°C로서 디젤 #2 순수연료의 구름점과 동일하였다.

따라서 5wt% 글리세롤 에테르는 디젤 #2의 물성 변화에 영향을 주지 못했다. 혼합유에 글리세롤 에테르를 첨가한 연료(6)의 구름점도 -21°C로서 혼합유의 구름점과 동일하였다. 글리세롤 에테르는 마찬가지로 혼합유의 물성 변화에 영향을 주지 못했다.

이로부터 20wt% 글리세롤 에테르는 바이오디젤유의 구름점만을 강하시킴을 알 수 있었다.

따라서 글리세롤 에테르의 20 wt%첨가는 메틸에스테르 순수연료의 구름점을 낮추는 데 크게 기여했다.

글리세롤 에테르를 첨가한 메틸에스테르유, 디젤 #2와 혼합연료(메틸에스테르 + 디젤 #2)의 탁점변화를 Fig. 2에 나타 내었다.

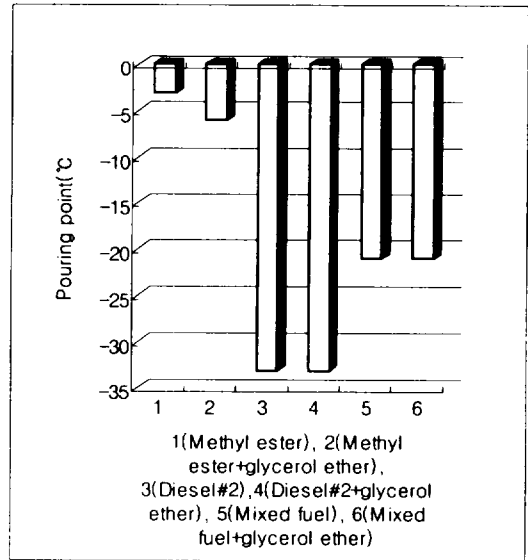


Fig. 2. Effects of glycerol ether addition wt% to fuel and mixed fuel on pouring point.

탁점은 연료온도가 내려감으로써 연료의 점도가 높아져 포화지방산 메틸에스테르 분자의 결정이 생기기 시작하는 온도이기에 구름점보다 온도가 훨씬 떨어진 다. 글리세롤 에테르의 첨가는 구름점 온도와 같이 탁점온도를 감소시키는 동일한 경향을 보였다. 순수 메틸에스테르의 탁점은 -3°C 인데 비하여 20wt% 글리세롤 에테르가 첨가된 메틸에스테르의 탁점은 -6°C이다. 그리고 혼합유의 탁점이 -21°C임에 비하여, 5wt% 글리세롤 에테르가 첨가된 혼합연료의 탁점은 -21°C로 나타났다. 이로부터 20wt% 글리세롤 에테르만이 순수 메틸에스테르 유의 탁점강화에 영향을 많이 미쳤다.

점도는 동점도로부터 절대점도를 추산하였다. 20°C에서 순수연료와 혼합연료에 50wt%, 5wt%, 5wt%

글리세롤 에테르를 첨가했을 때 이들 연료의 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다.

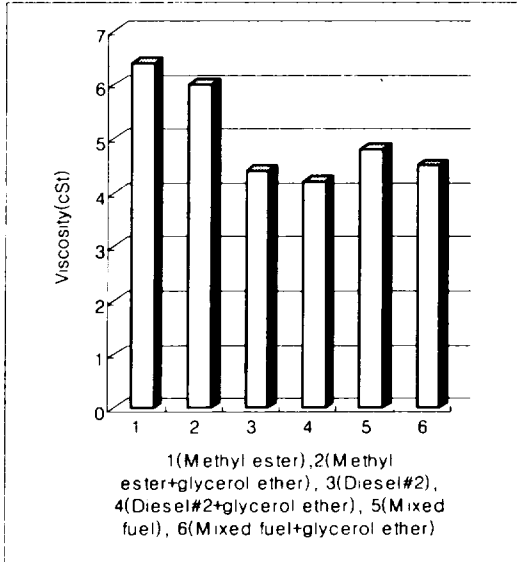


Fig. 3. Effects of glycerol ether addition to fuel and mixed fuel on viscosity

순수연료인 메틸에스테르(1)의 점도가 6.4 cSt이나, 글리세롤 에테르가 첨가된 메틸에스테르 연료(2)의 동점도는 6.0 cSt로 낮아졌다. 혼합연료의 동점도는 0.3°C만큼 낮아졌고, 디젤#2 유의 동점도 강하는 미소하였다.

따라서 20wt% 글리세롤 에테르가 메틸에스테르 유에 첨가되면 이의 동점도가 강하여 구름점과 탁점이 낮아지는 것으로 나타났다.

디젤#2에 첨가하는 바이오디젤의 첨가체적%에 따른 혼합유의 구름점, 탁점과 점도변화를 Fig. 4에 표시하였다.

디젤#2에 바이오디젤을 20vol% 까지 첨가하면, 구름점은 2°C 상승하고, 그 이상 첨가하면 5°C 상승하였다. 탁점은 6°C 상승하고, 그 이상 첨가하면 10°C 상승하였다.

디젤#2에 바이오디젤을 첨가하는 체적%가 커질수록 포화지방산 함량이 증가하여 점도는 증가하였다. 바이오디젤 첨가함량이 20vol% 초과하면 점도는 6.34cSt로 증가하였다.

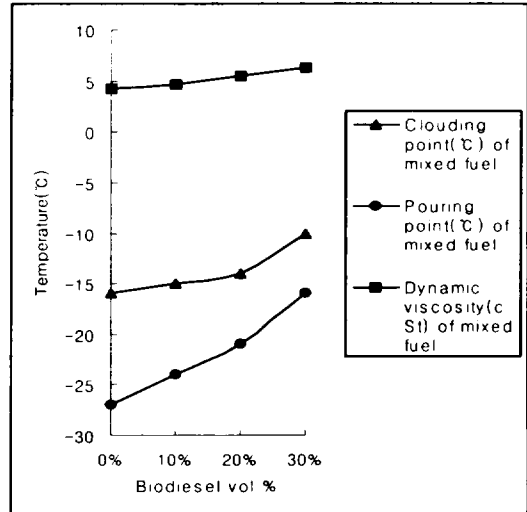


Fig. 4. Effects of biodiesel addition vol % to mixed fuel properties

IV. 결론

바이오디젤유, 디젤#2유와 이들의 혼합유(80wt% 디젤#2 + 20wt%바이오디젤)에 글리세롤 에테르를 각각 20wt%, 5wt%, 5wt% 첨가하여 각각의 연료들에 대한 구름점(clouding Point)과 탁점(pouring point) 그리고 점도변화를 측정하였고, 또한 디젤#2와 바이오디젤(10vol%, 20vol%, 30vol%)의 혼합비에 따라 혼합유의 구름점과 탁점 그리고 점도변화를 측정하였다.

20wt% 글리세롤 에테르를 바이오디젤유에 첨가시 바이오디젤유의 구름점과 탁점은 각각 5°C, 3°C만큼 감소하였다. 5wt% 글리세롤 에테르를 혼합유와 디젤유에 첨가시는 구름점과 탁점변화가 없었다. 이들의 점도는 8%정도 감소하였다. 이로 부터 5wt% 글리세롤 에테르는 디젤유와 이의 혼합유의 물성변화에는 무관함을 보였다.

디젤#2유에 바이오디젤유의 첨가 체적%가 커질수록 포화지방산인 스테아린산 또는 팔민산 메틸에스테르 함량이 증가하여 구름점과 탁점, 그리고 점도가 높아졌다. 첨가량이 20vol%를 초과하면 구름점과 탁점이 급격히 증가하여 20vol%가 최적첨가량으로 나

타났다. 디젤 #2유에 바이오디젤유를 첨가할 수 있는 함량은 20vol%이하로 나타났다.

참고문헌

- 1) Fangrui Ma and Miliford A. Hanna, 1999. Biodiesel production : a review. *Bioresources Technology*. Vol.70. pp.1-15
- 2) David Y.Z.Chang, John H. Van Gerpen, Inmock Lee, Laurence A. Jonson, Earl G. Hammond and Stephan J.Marley, 1996. Fuel properties and emissions of soybean oil ester as diesel fuel. *JAOCS*. Vol.73. No.11. pp. 1549-1554
- 3) Anjana Srivastava, Ram Prasad, 2000. Triglyceride-based diesel fuels. *Renewable Sustainable Revoew*. Vol.4. pp.111-135
- 4) R.O.. Dunn and M.O. Baghy, 1995. Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuel : transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends. *JAOCS*. Vol. 72. no.8. pp. 895-904
- 5) H.Noureddini, W.R. Dailey and B.A. Hunt, 1998. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiese. *Advance in Environmental Research*. Vol.2. No.2. pp.232-243
- 6) Meffert, A., 1984. Technical uses of fatty acid esters. *JAOCS*. Vol.61. No.2. pp. 255-258
- 7) Noureddini, H. and Medikondru, V., 1997. Glycerolysis of fats and methyl ester. *JAOCS*. Vol.74. No.4. pp.419-425.
- 8) J.G.,Leinweber, C.,Mayer.V.A.,McGee, P.A., Sandler, T.J., and Wilhelm, R.F., 1997. Standard test method for vapor petroleum products. *ASTM method D 5191-96*. 5.03 : 376-380.
- 9) Azara, J.C.,Baldini, N.C.,Barszczewski,E., Bernhardt, L., Gutman ,E.L., Kramer, J.G.,Leinweber, C.,Mayer.V.A.,McGee, P.A., Sandler, T.J., and Wilhelm, R.F.,1997. Standard test method for cloud point of petroleum products. *ASTM method D2500-91*. 5.01: pp. 842-844
- 10) Azara, J.C., Baldini, N.C., Barszczewski, E., Bernhardt, L., Gutman, E.L., Kramer, J.G., Leinweber, C., Mayer.V.A., McGee, P.A., Sandler, T.J., and Wilhelm.R.F., 1997. Standard test method for cloud point of petroleum oils. *ASTM method D97-96a*. 5.01: pp.73-80