

## 바이오디젤 윤활성 향상 메커니즘

임영관<sup>†</sup> · 이재민 · 김종렬 · 하종한

한국석유관리원 석유기술연구소

### Mechanism of Lubricity Improvement by Biodiesels

Young-Kwan Lim<sup>†</sup>, Jae-Min Lee, Jong-Ryeol Kim and Jong-Han Ha

Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

(Received March 4, 2016; Revised May 7, 2016; Accepted May 8, 2016)

**Abstract** – As an alternative fuel, biodiesel has excellent lubricating property. Previously, our research group reported that the properties of biodiesels depended on their composed molecular structure. In this study, we investigate lubricity and the mechanism of lubricity improvement of synthesized biodiesel molecules. We synthesize four types of biodiesel components from fatty acid via fisher esterification and soybean biodiesel from soybean oil via transesterification in high yield (92-96%). We analyze the lubricity of the five 5 types of biodiesel using HFRR (high frequency reciprocating rig). We estimate that the mechanism of lubricity is relevant to the molecular structure and structure conversion of biodiesel. The test results indicate that the longer the length of molecules and the higher the content of olefin, the better the lubricity of the biodiesel molecules. However, the wear scar size of the first test samples' do not show a regular pattern with the wear scar size of the second test samples'. Moreover, we investigated the structure conversion of the biodiesels by using GC-MS for the recovered biodiesel samples from the HFRR test. However, we do not detect structure conversion. Thus, we conclude that the lubricity of biodiesel depends on how effectively solid adsorption and boundary lubrication occurs based on the size of the molecule and the content of olefin in the molecule. In addition, HFRR test condition is not sufficient for Diels-Alder cyclization of biodiesel components.

**Keywords** – biodiesel(바이오디젤), fatty acid methyl ester(지방산 메틸 에스테르), mechanism of lubricity(윤활성 메커니즘), diels-alder reaction(디엘스알더 반응)

### 1. 서 론

바이오디젤은 동식물의 유지로부터 전이에스테르화 반응(trans-esterification)을 통해 얻어진 알킬에스테르(alkyl ester)형태로 기존 원유로부터 생산된 경유를 대체할 수 있는 합성연료로 알려져 있다[1-5]. 이러한 바이오디젤은 대부분 식량자원으로부터 생산되기 때문에 곡물가 인상과 기아문제 등에 대한 우려의 목소리가 커지고 있으며, 이에 대한 해결방안으로 다양한 원료물질로부터 바이오디젤의 생산, 특히 비식용 자원으로부터 바이오디젤 생산에 대한 접근이 이루어 지

고 있다[6-8].

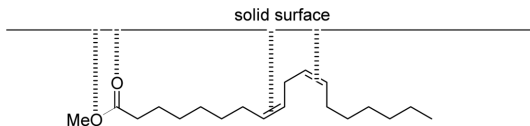
우리 연구팀에서는 기존에 다양한 바이오디젤에 대한 연료특성을 측정하는 과정에서 원료별 바이오디젤들이 연료적 특성뿐만 아니라[9, 10], 윤활성 차이를 보이는 것을 확인하였다[11]. 이는 바이오디젤을 구성하는 분자의 종류에 따라 결정될 것으로 판단하여, GC-MS를 이용해 구성분자를 분석한 결과 Table 1에서와 같이 윤활성이 우수한 바이오디젤은 올레핀을 포함하는 분자의 조성이 높은 것을 알 수 있었다.

우리 연구팀에서는 분자구조에 따른 윤활성 효과를 확인하기 위해 바이오디젤 구성분자를 합성하여, 이들의 윤활성을 분석한 결과, 분자의 길이가 길수록, 올레핀 함량이 높을수록 윤활성이 우수하였으며, 이는 이들

<sup>†</sup>Corresponding author : yklim92001@yahoo.co.kr  
Tel: +82-10-7534-0607, Fax: +82-43-240-7997

**Table 1. Determination of fatty acid methyl ester component in biodiesel by GC-Mass**

Biodiesel	Soybean BD	Palm BD	Perilla BD	Beef tallow BD	Fork lard BD
Methyl dodecanoate (C12:0)	-	1.3	-	0.3	-
Methyl myristate (C14:0)	trace	2.7	-	5.8	4.1
Methyl pentadecanoate (C15:0)	-	-	-	1.0	trace
Methyl palmitate (C16:0)	17.1	35.3	15.0	21.4	24.1
Methyl palmitoleate (C16:1)	trace	0.3	-	5	5.1
Methyl heptadecanoate (C17:0)	-	-	-	0.6	1.0
Methyl <i>cis</i> -10-heptadecenoate (C17:1)	-	-	-	3	1.3
Methyl Stearate (C18:0)	13	12	1.1	17.2	16.2
Methyl oleate (C18:1)	16.9	38	12	37.6	42.9
Methyl linoleate (C18:2)	39	8	19	1.6	trace
Methyl linolenate (C18:3)	7.5	-	51	-	-
Methyl <i>cis</i> -10- nonadecenoate (C19:1)	-	-	-	0.6	0.4
Methyl arachidate (C20:0)	-	1	-	0.4	0.6
Methyl <i>cis</i> -11-eicosenoate (C20:1)	trace	trace	trace	0.9	2.3

**Fig. 1. Mechanism of biodiesel lubricity improvement.**

분자들이 Fig. 1에서와 같이 고체 표면에 효과적으로 흡착함으로써 두 면 사이에서 형성되는 마찰·마모를 저감시키기 때문이라고 발표한 바가 있다[12].

하지만, 이들 바이오디젤 분자 자체의 구조뿐만 아니라 이들 분자간 반응(intermolecular reaction)을 통해 새로운 분자형성이 윤활성에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단하였다.

1928년 독일의 화학자 Otto Diels와 Kurt Alder가 conjugated diene과 alkene으로부터 사이클로헥산(cyclohexene)을 만드는 것을 발표하였으며[13], 이로 인해 1950년에 노벨화학상을 받았다. 바이오디젤 역시 분자 내 diene과 monoene이 포함되어져 있으며, 실제로 Tavlarides 그룹에서는 높은 온도에서 바이오디젤 구성 분자가 Diels-Alder반응을 통해 dimer형태의 분자가 합성되는 것을 발표하였다[14]. 또한 Natarajan 그룹에서는 바이오디젤의 저장안정성에 대한 연구를 통해 높은 온도에서 바이오디젤 구성성분인 다이올레핀(di-olefin)과 모노올레핀(mono-olefin)간의 Diels-Alder 반

응을 통해 고리화합물(Cyclic compound)이 형성된다고 발표하였다[15].

실제로서 우리 연구팀에서는 HFRR (high frequency reciprocating rig)를 이용해 바이오디젤의 윤활성을 분석하였으며, HFRR 분석조건은 60°C이지만 금속구와 금속시편의 접촉면에서는 이보다 높은 온도를 형성하기 때문에 Diels-Alder반응에 따른 고리화합물 형성이 가능할 수 있으며, 이로 인해 윤활성이 증가될 수 있을 것이라 가정하였다.

본 연구에서는 이러한 가정을 토대로 바이오디젤 윤활성향상 메커니즘을 규명하였다.

## 2. 연구방법 및 내용

### 2-1. 시약 및 구조분석

바이오디젤 구성성분을 합성하기 위한 원료물질로서 지방산(fatty acid)은 TCI사 제품(oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, stearic acid)을 이용하였으며, 에스테르화반응을 위한 촉매로 KOH(TCI사 제품), 메탄올(TCI사 제품)을 이용하였다. 대두유로부터 바이오디젤 합성에 있어 대두유는 오투기에서 판매되는 콩기름 식용유를 사용하였다. 합성된 바이오디젤 구성분자 정제를 위해 컬럼크로마토그래피에 사용한 실리카젤은 merck사의 silica 60(230-400 mesh)을 사용하였다. 합

성된 바이오디젤 구성분자의 구조는 Varian사의 400 MHz Varian Inova NMR (nuclear magnetic resonance) 을 이용하였으며, tetramethylsilane (Me<sub>4</sub>Si)이 0.5 vol% 함유된 CDCl<sub>3</sub>에 녹여 분석하였다.

2.2. 바이오디젤 및 구성분자 합성

실온에서 250 mL-round bottom flask에 stearic acid 10 g (0.035 mol), 메탄올 100 mL, 촉매인 KOH를 0.5 g (0.009 mol) 넣은 후, magnetic bar와 reflux condenser를 장착한 뒤, 반응혼합물을 stirring 시키면서 80°C에서 reflux시켰다. 4시간의 Fischer esterification 후, 반응혼합물을 실온으로 냉각한 뒤, 반응혼합물에 300 mL의 물을 넣고, diethyl ether를 이용해 3번의 추출과정을 수행하였다. Methyl stearate가 포함되어있는 유기용매층을 무수 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 수분을 제거하고, MgSO<sub>4</sub> 수화물은 필터를 통해 제거하였다. 유기용매를 rotary vacuum evaporator를 통해 농축시킨 뒤, 실리콘칼이 충전된 컬럼크로마토그래피(Hexane: EtOAc=95:5)를 이용해 정제한 결과 93%의 수율로 methyl stearate (9.8 g, 0.032 mol)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR 분석결과, 3.66 ppm에서 singlet으로 methoxy group이 분석되었으며, 2.28 ppm에서 triplet으로 alpha proton이 분석되었으며, 1.62-1.58 ppm에서 beta proton, 1.28-1.21 ppm에서는 fatty acid를 구성하고 있는 hydrocarbon 내의 proton, 그리고 0.88 ppm에서 methyl group의 proton이 검출되었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 3.66 (s, 3H), 2.28 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.62-1.58 (t, J=6.4 Hz, 2H), 1.28-1.21 (m, 28H), 0.88 (t, J=6.4 Hz, 3H).

2.3. 윤활성 측정

윤활성은 PCS Instruments사의 HFRR를 사용하였으며, ISO 12156 방법에 준하여 수행하였다[16]. 시료 2 mL를 60°C에서 75분 동안 50 Hz의 주파수와 200 g의 하중 조건에서 금속원판(PCS Instrument사의 지름 1 cm 원판)과 시험구(PCS Instrument사의 외경 6 mm 금속구)를 왕복 마찰시킴으로 시험구에 생성된 마모흔(MWSD; mean wear scar diameter)을 현미경(MEJJI TECHNO사, Infinity 1)을 이용하여 측정하였다. 습도에 의해 마모흔 생성정도가 다를 수 있으므로, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용하여 HFRR 분석케비넷 내의 습도를 ISO 표준방법에서 정하는 30%-50%가 유지되도록 조절하였다. 마모흔은 시험구와 금속원판의 마찰로 생긴 흔적

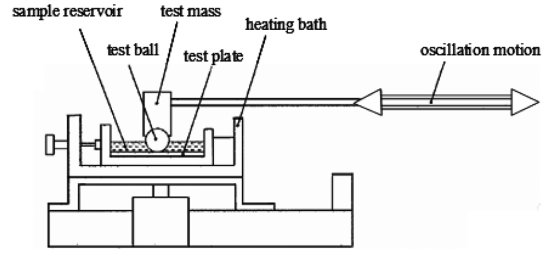


Fig. 2. HFRR instrument and microscope.

으로 그 크기가 클수록 시료의 윤활성이 떨어지는 것을 의미하며, 관찰된 마모흔으로부터 분석 시 습도와 온도인자가 고려된 보정마모흔은 Antoine equation에 의해 자동적으로 계산되었다[16].

2.4. 분자구조 및 조성분석

본 실험에 사용된 바이오디젤의 분자구조변화를 분석하기 위해 가스크로마토그래피(Agilent 7890A GC System)와 질량분석기(Agilent 5975C Inert XL EI/CI MSD)를 이용하였다. 컬럼은 19091S-733 HP-1MS (30 m × 0.25 mm × 0.1 μm)을 이용하였으며, 이동상 기체로 헬륨(He)을 0.5 mL/min의 유량으로 흘려 보냈다. 분석시료는 1 μL (100:1 split mode)를 주입하였으며, 오븐온도는 초기 100°C에서 1분간 유지 후, 20°C/min의 속도로 340°C까지 승온시킨 후 340°C에서 7분 동안 유지시켰다. GC-MS로 분석된 물질은 Lilly library를 이용해 성분분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오디젤 구성성분 합성

바이오디젤의 구성성분에 대한 윤활성을 알아보기 위해 순수한 지방산(fatty acid)으로부터 Fischer esteri-

Table 2. Synthesis of fatty acid methyl ester as biodiesel components

Biodiesel	Yield
Methyl stearate (C18:0)	93
Methyl oleate (C18:1)	96
Methyl linoleate (C18:2)	95
Methyl linolenate (C18:3)	92
Soybean biodiesel	94

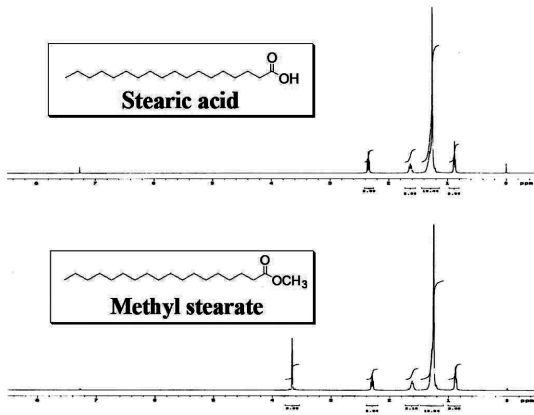


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of stearic acid and synthesized methyl stearate in  $\text{CDCl}_3$ .

fication을 통해 바이오디젤 구성성분인 지방산 메틸에스테르(fatty acid methyl ester)를 합성하였다. 정제된 수율은 Table 2에서와 같이 92~96%를 보였으며, 바이오디젤 구성성분인 지방산 메틸에스테르는 투명한 액체 또는 흰색 고체의 형태를 지녔다.

Fig. 3은 합성된 바이오디젤 구성분자의  $^1\text{H-NMR}$  분석결과를 보여주고 있으며, 3.67 ppm에서 methoxy 그룹이 분석됨으로써 carboxylic acid가 모두 methyl ester로 전환되었음을 알 수 있었다. 추가적으로 FT-IR을 이용해 분석한 결과  $1725\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  흡수파장에서 carboxylic acid 피크가 검출되지 않음으로써 출발물질인 carboxylic acid가 모두 Fischer esterification됨을 알 수 있었다.

### 3-2. 바이오디젤 윤활성 변화분석

바이오디젤 분자구조에 따른 윤활성 향상 메커니즘을 규명하기 위해 HFRR을 이용하여 바이오디젤의 윤활성을 측정된 뒤, 시험에 사용한 바이오디젤을 회수하여, 금속시험구와 시편만 교체한 뒤, HFRR을 이용해 재시험 후 마모흔을 재분석하였다. 먼저 사용된 바이오디젤을 필터링 작업없이 윤활성을 측정된 결과, 마모흔 증가가 관찰되었다. 이는 HFRR 측정을 통해 두 금속간의 마모입자가 형성되며, 마모입자가 마찰·마모를 증가시킨 것으로 판단된다. 따라서 마모입자의 영향을 배제하기 위해 1차 HFRR 분석 후 회수된 바이오디젤 시료를 필터링(Advantec MFC사의 MFS-13, PTFE 0.50  $\mu\text{m}$ )시켜 금속마모분을 제거시킨 후, 2차 HFRR 시험을 진행하였다. Table 3은 1차 HFRR 측정결과와 필터링하여 2차 HFRR 측정 결과를 나타내고 있으며, 1, 2차 HFRR 분석결과, 마모흔 크기의 뚜렷한 변화경향을 찾아볼 수 없었다.

1차 HFRR 분석결과, 분자의 구조가 클수록, 올레핀 함량이 높을수록 초기 윤활성이 좋은 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기존 우리 연구팀에서 발표한 바이오디젤을 구성하는 FAME의 지방산 길이가 길수록, 올레핀 함량이 많을수록 윤활효과가 증가한다는 것과 일치하였다[12]. 이는 Fig. 4에서 표현한 것과 같이 지방산이 길면 마찰면에 형성되는 내마모성능과 내하중성능이 증가하며, 일반 포화탄화수소(saturated hydrocarbon)보다 극성이 큰 올레핀이 마찰면에 효과적으로 부착하여 경계윤활(boundary lubrication) 영역에서 윤활성이 증가한다고 판단할 수 있다.

Table 3. HFRR test result of biodiesel and components

Biodiesel	Test	Wear Scar X ( $\mu\text{m}$ )	Wear Scar Y ( $\mu\text{m}$ )	Wear Scar Avg ( $\mu\text{m}$ )	Wear Scar 1.4 ( $\mu\text{m}$ )
Methyl stearate	1 <sup>st</sup>	209	188	198.5	208
	2 <sup>nd</sup>	228	203	215.5	208
Methyl oleate	1 <sup>st</sup>	235	181	208.0	188
	2 <sup>nd</sup>	243	205	224.0	208
Methyl linoleate	1 <sup>st</sup>	215	175	195.0	178
	2 <sup>nd</sup>	185	146	165.5	162
Methyl linolenate	1 <sup>st</sup>	183	152	167.5	156
	2 <sup>nd</sup>	193	166	179.5	163
Soybean BD	1 <sup>st</sup>	205	166	185.5	183
	2 <sup>nd</sup>	211	181	196.0	201

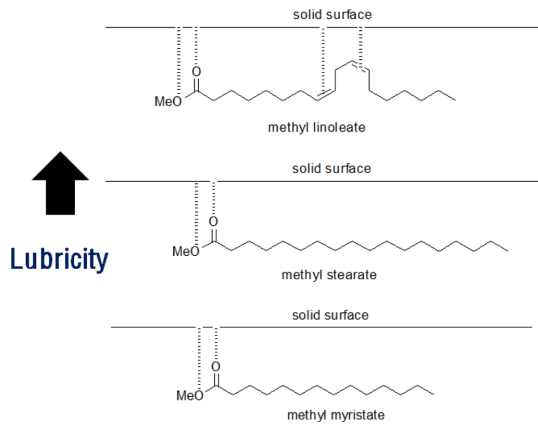


Fig. 4. Lubricity effect by molecular length and olefin content.

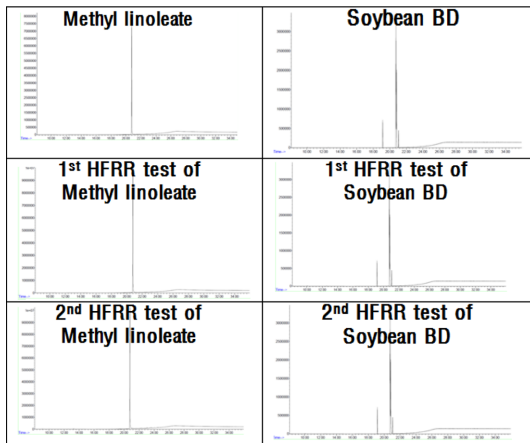


Fig. 5. GC-MS analysis of recovered BD components from HFRR.

3-3. GC-MS를 이용한 사용 바이오디젤 구조 분석

HFRR을 이용하여 윤활성을 분석한 바이오디젤을 회수하여 GC-MS를 통해 구조변화를 분석하였다. 분석 결과 Fig. 5의 GC-MS 데이터에서 보는 바와 같이 Methyl stearate, oleate, linoleate, linolenate 및 대두 유로부터 합성된 BD의 성분 및 구조변화는 관찰되지 않았다.

따라서 HFRR 분석조건이 60°C이며, 금속시험구와 금속원판간의 접촉면에서 형성되는 열에 의해 olefin migration에 의한 conjugated diene이 형성되지 않으며, 이로 인해 Diels-Alder 반응에 의한 cyclic compound는 형성되지 않는 것을 알 수 있었다[Fig. 6]. 또한 diene과 dienophile에 각각 전자주기(electron donating

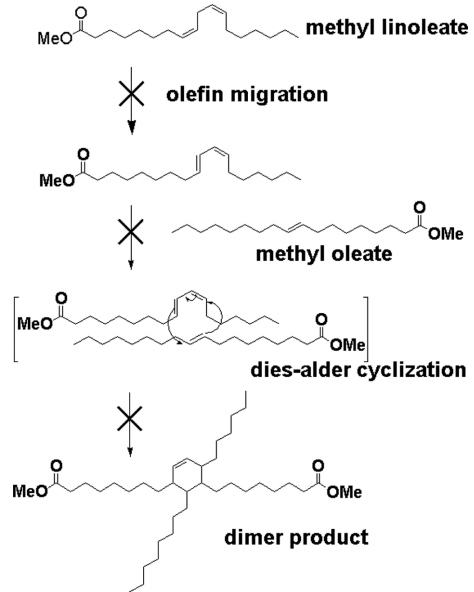


Fig. 6. Not progress olefin migration under HFRR test condition.

group)와 전자끌기 그룹(electron withdrawing group)이 없기 때문에 충분한 전자오비탈의 오버랩(overlap)이 없어 낮은 온도의 HFRR 조건에서 Diels-Alder 반응이 진행되지 않는 것으로 판단할 수 있었다[17].

4. 결 론

석유의 고갈로 인해 석유대체연료에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 가운데, 바이오디젤의 안정적 공급을 위해 바이오디젤 원료 다양화에 대한 노력이 이루어지고 있다. 하지만 원료 다양화는 바이오디젤 구성성분 변화에 따른 상이한 연료적 특성을 발생하게 된다.

특히 윤활성은 분자의 길이가 길수록, 올레핀 함량이 많을수록 우수한 성능을 보였다.

본 연구에서는 HFRR을 이용해 바이오디젤 구성성분의 윤활성을 측정된 뒤, 이들의 분자구조를 GC-MS로 확인하였다. GC-MS 분석결과, 기존 구성분자가 Diels-Alder 반응을 통해 dimer, trimer로 변환되는 것은 확인되지 않았다. 이는 HFRR 분석조건(60°C)과 금속구와 금속원판간의 접촉면에서 형성되는 온도로는 높은 온도를 필요로 하는 olefin migration과 Diels-Alder반응에 충분하지 못하다고 판단된다. 따라서 본

연구결과, 자동차용 연료로서의 바이오디젤은 고리화 반응을 통해 형성된 물질의 3차원적 분자크기 증가와 극성을 띠는 에스테르그룹의 증가로 인해 효과적인 경계윤활을 할 수 있는 것이 아니라, 바이오디젤 분자 자체의 크기와 올레핀 함량에 의해서만 경계윤활 효과를 보인다는 것을 확인하였다.

## References

- [1] Omer, A. M., "Energy, Environment and Sustainable Development", *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 12, pp. 2265-2300, 2008.
- [2] Datta, A., Mandal, B. K., "A Comprehensive Review of Biodiesel as an Alternative Fuel for Compression Ignition Engine", *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 57, pp. 799-821, 2016.
- [3] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., and Goodwin Jr, J. G., "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, pp. 5353-5363, 2005.
- [4] Korea Institute Economics Institute, "The Status of World Renewable Energy Market and Policy", 2013.
- [5] Lim, Y. K., Lee, C. H., "The Lubricity of Biodiesel as Alternative Fuel", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 26, No. 1, pp. 73-82, 2010.
- [6] Milano, J., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Chong, W. T., Lam, M. K., Loh, P. K., Vellayan, V., "Microalgae Biofuels as an Alternative to Fossil Fuel for Power Generation", *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 58, pp. 180-197, 2016.
- [7] Nehdi, I. A., Sbihi, H. M., Mokbli, S., Rashid, U., AL-Resayes, S. I., "Yucca Aloifolia Oil Methyl Esters", *Industrial Crops and Products*, Vol. 69, pp. 257-262, 2015.
- [8] No. S. Y., "Inedible Vegetable Oils and their Derivatives for Alternative Diesel Fuels in CI Engines: A Review", *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 15, pp. 131-149, 2011.
- [9] Lim, Y. K., Park, S. R., Kim, J. R., Yim, E., J. C. S., "The Study of Correlation between Biodiesel Components and Derived Cetane Number", *Transactions of KSAE*, Vol. 19, pp. 122-129, 2011.
- [10] Lim, Y. K., Jeong, C. S., Han, K. W., Do, J. W., "Synthesis of Biodiesel Components and Analysis of their Fuel Characters", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 3, pp. 52-58, 2014.
- [11] Lim, Y. K., Kim, D. G., Yim, E. S., "The Study of Lubricity for Various Biodiesel using HFRR", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 25, No. 2, pp. 86-92, 2009.
- [12] Lim, Y. K., Park, S. R., Kim, J. R., and Yim, E. S., Jung, C. S., "The Effect of Lubricity Improvement by Biodiesel Components", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 21, pp. 684-688, 2010.
- [13] Diels, O., Alder, K., "Synthesen in der Hydroaromaticchen REIHI, I", *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, Vol. 460, pp. 98-122, 1928.
- [13] Lin, R., Zhu, Y., Tavlarides, L. L., "Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Biodiesel Fuel", *Fuel*, Vol. 106, pp. 593-604, 2013.
- [14] Natarajan, E., "Stability Studies of Biodiesel", *International Journal of Energy Science*, Vol. 2, pp. 152-155, 2012.
- [15] ISO 12156-1, "Diesel Fuel-Assessment of Lubricity using the High-frequency Reciprocating Rig (HFRR)".
- [16] Kim, H. Y., Cho, C. G., "The Diels-Alder cycloaddition of 3,5-dibromo-2-pyrone and its Derivatives", *Progress in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1-35, 2007.