



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월06일
 (11) 등록번호 10-1446018
 (24) 등록일자 2014년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C10L 1/222 (2006.01) C10L 1/18 (2006.01)
 C10L 1/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0113057
 (22) 출원일자 2013년09월24일
 심사청구일자 2013년09월24일
 (56) 선행기술조사문헌
 W02009108851 A1
 JP평성10511705 A
 KR1020100049088 A
 JP2010037522 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박수열
 대전광역시 유성구 지족로 362 (지족동, 반석마을아파트) 303-601
 전근
 대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 109-705
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 오정아

(54) 발명의 명칭 **바이오디젤용 산화방지제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 바이오디젤용 산화방지제 조성물에 관한 것으로, 산화효율이 향상된 산화방지제 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

신승립

대전광역시 유성구 가정로 63 (신성동) 하나아파트 109-601

신종일

대전광역시 유성구 배울2로 61 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트) 1014-203

안경룡

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동) 화학연구원 기숙사 창조관 306

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1301-E0

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 친환경 계면제어 코팅재료 제조공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하이드로 퀴논계 산화방지제와, 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 염기성첨가제를 포함하는 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 하이드로 퀴논계 산화방지제는 t-부틸 하이드로퀴논, 디-t-부틸하이드로퀴논 및 t-부틸하이드로아니솔에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 산화방지제 : 염기성첨가제는 1 : 0.5 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 산화방지제 조성물은 바이오디젤에 대하여, 0.001 ~ 2 중량%로 사용되는 것인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 산화방지제 조성물은 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

[식 1]

$$\Delta AO = (AO_{ba} - AO_i) / AO_i \times 100$$

(상기 식에서, ΔAO 는 산화안정효율(%)이고, AO_{ba} 는 상기 염기성 첨가제를 투입한 후 측정된 바이오디젤의 산화안정도(hr)이고, AO_i 는 상기 염기성 첨가제를 투입하지 않고 산화방지제만 투입한 경우의 산화안정도(hr)이다.)

[식 2]

$$50\% \leq \Delta AO \leq 200\%$$

(상기 식에서, ΔAO 는 산화안정효율(%)이다.)

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 산화방지제가 t-부틸 하이드로퀴논이고,

염기성첨가제는 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며,

산화방지제 : 염기성첨가제 1 : 1 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 산화방지제가 t-부틸하이드로아니솔이고,

염기성첨가제는 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며,

산화방지제 : 염기성첨가제 1 : 0.5 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것인 바이오디젤용 산화방지제 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 산화방지제 조성물을 포함하는 바이오디젤 연료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오디젤용 산화방지제 조성물에 관한 것으로, 산화효율이 향상된 산화방지제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근에 청정 대체 에너지원으로 각광받고 있는 바이오연료는 과거 석탄, 석유등 화석연료에 대한 과도한 의존으로 발생한 기존 화석연료의 고갈 및 환경오염의 배출로 인하여 이들을 대신하는 환경 친화적인 연료로 바이오디젤이 있다.

[0003] 바이오디젤은 유채유, 대두유, 코코넛유, 야자수유, 해바라기유, 쌀겨유, 팜유 등의 식물성 유지와 폐식용유, 폐오일 등의 동물성 유지와 같은 재생 가능한 생체 자원으로부터 만들어진다. 바이오디젤은 그 자체만으로 디젤유를 대체하여 기존 경유용 승용 및 승합차에 별도의 엔진 개조 없이 사용된다.

[0004] 일반적으로 바이오디젤의 자연적인 안정성은 천연의 불포화 지방산의 함량에 따라 바이오디젤의 물성이 크게 달라지는데, 바이오디젤은 불포화지방산의 자동산화에 의해 열화되기 쉬우며, 엔진 내부의 청정성을 유지시키기 위한 첨가제인 청정분산제, 산화방지제, 부식방지제, 저온유동성향상제 등의 첨가제를 사용하고 있다.

[0005] 현재까지 개발된 산화방지제로서는 천연 산화방지제로 토코페롤(Tocopherol), 아스코빅산(Ascorbic acid), 베타-카로테인(β -Carotene)등이 있으며, 합성 산화방지제는 주로 페놀화합물인 부틸기가 치환된 하이드록시아니솔(Butylated hydroxyanisole), 하이드로톨루엔(Butylated hydroxytoluene), 부틸하이드로퀴논(Tertiary butyl hydroquinone) 및 프로필갈레이트(Propyl gallate) 등이 있다.

[0006] 이중 부틸하이드로퀴논 및 부틸기가 치환된 하이드록시아니솔은 부생성물인 디 부틸하이드로퀴논등의 부생성물이 생기고 수율이 낮아 이를 개선하고자 하는 방안이 L. Zhou.등에 의해 연구 보고된 바 있다(Catalysis Communications 9 (2008) 2274-2277).

[0007] 그러나 낮은 수율과 환경부담이 큰 반응물로 인해 환경부담을 줄이기 위해 도입되는 바이오디젤에 환경부담이 큰 방법으로 생산된 산화방지제를 사용하는 모순으로 보다 친환경적인 방법의 개선이 여전히 요구되어진다.

[0008] 이에 대해 본 출원인은 우리나라 공개특허공보 제10-2013-0051653호(2013.05.21)에서, 바이오디젤의 산화안정성을 향상시키는 산화방지제인 2-t-부틸 하이드로퀴논의 제조방법을 출원한바 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 우리나라 공개특허공보 제10-2013-0051653호(2013.05.21)

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) L. Zhou. et al. Catalysis Communications 9 (2008) 2274-2277

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 바이오디젤의 산화력을 더욱 향상시키기 위한 산화방지제 조성물을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명의 발명자들은 바이오디젤의 산화안정성을 향상시키기 위한 산화방지제로 하이드로 퀴논계 산화방지제를 개발하였으며, 하이드로 퀴논계 산화방지제를 단독으로 사용하는 경우에 비하여, 특정한 첨가제와 혼합하여 사용함에 따라 산화안정성이 놀랍게도 매우 향상됨을 발견하게 되어 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 하이드로 퀴논계 산화방지제와, 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 염기성첨가제를 포함하는 바이오디젤용 산화방지제 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 산화방지제 조성물은 산화안정제를 단독으로 사용하는 것에 비하여 산화안정도가 매우 향상되는 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하는 본 발명의 일 실시예에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명자들은 바이오디젤의 산화안정성을 높이기 위하여 연구한 결과, 바이오디젤에 대하여 산화안정성이 우수한 하이드로 퀴논계 산화방지제를 개발하게 되었으며, 종래 바이오디젤에 사용된 적이 없는 특정의 첨가제를 혼합하여 산화방지제 조성물로 사용하는 경우 하이드로 퀴논계 산화방지제를 단독으로 사용하는 경우에 비하여 산화안정성이 매우 향상되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 상기 특정의 첨가제로 본 발명자들이 연구한 결과, 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 하나 이상의 염기성첨가제를 포함하는 경우, 다른 종류의 염기성 첨가제 또는 산성첨가제를 혼합하는 경우에 비하여 산화안정성이 매우 향상되는 것을 확인하였다.

[0017] 본 발명의 일 양태는 하이드로 퀴논계 산화방지제와, 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 염기성첨가제를 포함하는 바이오디젤용 산화방지제 조성물이다.

[0018] 본 발명의 일 양태에서 상기 하이드로 퀴논계 산화방지제는 t-부틸 하이드로퀴논, 디-t-부틸하이드로퀴논 및 t-부틸하이드로아니솔에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에서 상기 하이드로 퀴논계 산화방지제는 본 출원인이 출원한 우리나라 공개특허 제10-2013-0051653호에 기재된 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0020] 구체적으로 본 발명에 따른 2-tert-부틸 하이드로퀴논의 제조방법은

- [0021] a) 유기용매에 하이드로퀴논 및 인산을 첨가하여 교반하는 단계;
- [0022] b) 상기 단계의 반응혼합물에 2-tert-부탄올 또는 이소부텐을 첨가하여 반응하는 단계;
- [0023] c) 상기 단계의 반응혼합물의 고체를 여과하여 미반응된 하이드로퀴논을 분리 회수하는 단계;
- [0024] d) 상기 단계의 반응혼합물에서 인산을 분리하여 단계;
- [0025] e) 상기 단계의 인산이 분리된 반응혼합물에서 생성물인 2-ter-부틸 하이드로퀴논과 잔류하는 하이드로퀴논을 분리 정제하는 단계;를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[0026] 또한 본 발명은 a)단계 전에 d)단계에서 회수된 인산, c)단계에서 회수된 하이드로퀴논 및 e)단계에서 회수된 하이드로퀴논에서 선택된 하나 이상의 회수물을 재사용하는 단계를 더 포함하여 a)단계에서 e)단계로 순차적으로 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명에 사용되는 tert-부틸 하이드록시아니솔은 상기와 같이 제조된 2-tert-부틸 하이드로퀴논을 디메틸셀페이트와 반응하여 제조되는 것일 수 있다. 구체적으로 tert-부틸 하이드록시아니솔은 유기용매에 본발명에 따라 제조된 2-tert-부틸 하이드로퀴논에 디메틸셀페이트를 첨가하여 일정시간 교반한 후 수산화나트륨등의 염기를 첨가하여 반응시키는 방법으로 얻을 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 양태에서 상기 산화방지제 : 염기성첨가제는 1 : 0.5 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것일 수 있다. 상

기 함량비에서 가장 우수한 산화안정성을 발현할 수 있으며, 염기성 첨가제의 함량이 1.5 중량비를 벗어나는 경우 오히려 산화안정성이 저하될 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 양태에서 상기 산화방지 조성물은 바이오디젤에 대하여, 0.001 ~ 2 중량% 로 사용되는 것일 수 있다. 0.001중량% 미만으로 사용하는 경우는 그 효과가 미미하고, 2중량%를 초과하여 사용하여도 효과가 상승하는 것이 아닐 수 있으므로 상기 함량범위로 사용하는 것이 경제적일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에서 상기 산화방지제 조성물은 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0031] [식 1]

[0032]
$$\Delta A0 = (A0_{ba} - A0_i) / A0_i \times 100$$

[0033] (상기 식에서, $\Delta A0$ 는 산화안정효율(%)이고, $A0_{ba}$ 는 상기 염기성 첨가제를 투입한 후 측정된 바이오디젤의 산화안정도(hr)이고, $A0_i$ 는 상기 염기성 첨가제를 투입하지 않고 산화방지제만 투입한 경우의 산화안정도(hr)이다.)

[0034] [식 2]

[0035]
$$50\% \leq \Delta A0 \leq 200\%$$

[0036] (상기 식에서, $\Delta A0$ 는 산화안정효율(%)이다.)

[0037] 본 발명에 따른 산화방지제 조성물은 상기 식 2의 산화안정효율 범위를 만족할 수 있으며, 산화안정효율이 50% 미만인 경우는 산화방지제를 단독으로 사용하는 것에 비하여 비용 상승 대비 효율이 크게 향상되지 않는 것일 수 있다.

[0038] 보다 구체적으로, 본 발명의 제 1 양태는 상기 산화방지제가 t-부틸 하이드로퀴논이고, 염기성첨가제는 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며, 산화방지제 : 염기성첨가제 1 : 1 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것이다.

[0039] 본 발명의 제 2 양태는 상기 산화방지제가 t-부틸하이드로아니솔이고, 염기성첨가제는 트리에틸렌테트라아민, 트리에틸렌펜타아민에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며, 산화방지제 : 염기성첨가제 1 : 0.5 ~ 1.5 중량비로 포함되는 것이다.

[0040] 이하는 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 1) 산화안정도 평가

[0042] 측정기기: Rancimat 743 (Metrohm Herisau, Switzerland)

[0043] 산화방지제 시료양: 250, 500, 750ppm

[0044] 측정온도: 110℃

[0045] Air flow: 10L/h

[0046] [제조예 1]

[0047] 하이드로퀴논과 부탄올을 이용한 2-tert-부틸 하이드로퀴논(t-Butylhydroquinone) 제조



[0048]

[0049] 하이드로퀴논(Hydroquinone) 66g (0.6 mol)을 85% 인산(Phosphoric acid) 240ml와 P-자일렌(P-Xylene) 240ml 혼합용액에 넣고 반응액을 110℃로 가열 교반한다. 반응액에 t-부탄올(t-BuOH) 60ml를 1시간에 걸쳐

적가시킨다. 모두 적가시킨 후 110℃의 온도에서 1시간 더 가열 교반시킨 다음, 상온으로 냉각하여 석출된 고체인 하이드로퀴논을 여과 분리한다. 여과후의 여액의 인산층을 분리하여 재사용한다. 분리한 P-자일렌층을 상온으로 냉각하여 석출된 고체를 여과한다. 여과한 고체를 수산화나트륨수용액(가성소다 10.3g/물 100ml 혼합물)을 사용하여 부분용해 시킨다. 반응액을 여과하여 불용성분을 여과 시킨 다음 36g의 고체인 디-t-부틸 하이드로퀴논을 얻었다(Crude 수율 35%, 순도 94%). 여과하여 얻은 여액을 진한염산을 사용하여 중화 시킨 후, 석출된 고체를 여과 및 건조하여 50g의 고체(Crude 수율 50%, 순도 92%)를 얻었다. 얻어진 고체를 다시 P-자일렌으로 재결정하여 40g의 고체인 2-tert-부틸 하이드로퀴논(수율 40%, 순도 99%)를 얻었다.

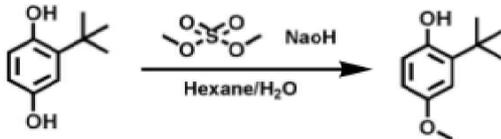
[0050] 분자량: 이론치 M=166, 실험치 M=166

[0051] 원소분석: 이론치 C₁₀H₁₄O₂, C 72.26, H 8.49, 실험치 C 71.83, H 8.43,

[0052] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.36(d, 9H, J=3.30Hz), 6.52(d, 2H, J=1.65Hz), 6.75(t, 1H, J=1.80Hz), 10.10(s, 1H), 11.20(s, 1H)

[0053] [제조예 2]

[0054] tert-부틸하이드록시아니솔(t-Butylhydroanisole) 합성



[0055]

[0056] 2-tert-부틸하이드로퀴논(tert-Butylhydroxyquinone)50g (0.3 mol)을 n-헥산(n-Hexane) 160ml 와 증류수30ml 혼합용액에 넣고 20분 동안 교반 시켜 준다. 혼합액에 디메틸설페이트(Dimethyl sulfate) 45.4g(0.36 mol)을 첨가한다. 첨가 후 20분간 교반한 다음 수산화나트륨 16.8g을 H₂O 20ml에 용해시켜 위의 혼합액에 서서히 1시간에 걸쳐 적가시킨다. 적가시킬 때 온도는 50℃를 넘지 않도록 한다. 모두 적가시킨 후 상온에서 1시간 더 교반시킨다. 50% 황산(H₂SO₄) 수용액으로 반응액을 중화시킨 다음, n-헥산층을 추출한 후, 무수망초를 넣어 물을 제거 시킨다. n-헥산층을 감압 건조하여 석출된 고체를 여과 시킨 후(Crude 수율 96%, 순도 89%), 다시 n-헥산을 사용하여 재결정 시켜 석출된 고체를 여과 및 건조하여 45g의 고체인 tert-부틸 하이드록시아니솔(수율 84%, 순도 99%)를 얻었다.

[0057] 분자량: 이론치 M=180, 실험치 M=180; 원소분석: 이론치 C₁₁H₁₆O₂, C 73.30, H 8.95, 실험치 C 73.39, H 8.89,

[0058] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.41(d, 9H, J=9.30Hz), 3.72(s, 3H), 6.60(d, 2H, J=1.50Hz), 6.86(t, H, J=2.80Hz), 10.32(s, H)

[0059] [실시에 1] 하이드로퀴논계 산화방지제의 산화안정성 측정

[0060] 합성한 산화방지제를 각각 250ppm, 500ppm 및 750ppm을 바이오디젤에 첨가하여 이들의 산화안정성을 측정결과를 통하여 첨가량에 따른 바이오디젤의 산화안정성을 확인하였다.

[0061] 바이오디젤은 폐식용유로부터 추출한 BD 100을 사용하였다.

[0062] 상기 제조예 1 ~ 3에서 제조된 하이드로퀴논계 산화방지제를 사용하였다.

[0063] 표 1. 하이드로퀴논(Hydroquinone)계 산화방지제의 첨가량에 따른 산화안정성

화합물	바이오디젤	250ppm/hr	500ppm/hr	750ppm/hr
TBHA	3.8	6.7	7.4	9.6
DTBHQ	3.8	6.5	9.0	9.0
TBHQ	3.8	16.9	20.7	17.4

[0064]

[0065] (TBHA; t-부틸하이드로아니솔, DTBHQ; 디-t-부틸하이드로퀴논, TBHQ; t-부틸하이드로퀴논)

[0066] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, 하이드로퀴논계 산화방지제의 산화안정성 측정 결과 500ppm이하에서 t-부틸하이드로퀴논 화합물이 산화안정성이 높았으며(20.7시간), 디-t-부틸하이드로퀴논(9.0시간)과 t-부틸하이드로아니솔(7.4시간) 화합물은 유사한 산화시간을 가졌다.

[0067] 그밖에 250ppm과 750ppm에서의 측정결과를 통하여 산화방지제의 첨가량을 증가함에 따라 비례적으로 그들의 산화안정성이 증가하지는 않았다.

[0068] [실시예 2 ~ 7] t-부틸하이드로퀴논에 염기성 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성 측정 방법

[0069] 바이오디젤용 산화방지제 중에 산화안정성이 우수한 t-부틸하이드로퀴논(이하, TBHQ) 산화방지제에 염기성 첨가제인 트리에틸렌테트라아민(TETA, Triethylenetetraamine), 트리에틸렌펜타아민(TEPA, Triethylenepentaamine)을 첨가하여 이들의 배합비율에 따른 산화 안정성 향상 효과를 분석하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0070] [비교예 1 ~ 6] t-부틸하이드로퀴논에 산성 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성 측정 방법

[0071] 바이오디젤용 산화방지제 중에 산화안정성이 우수한 t-부틸하이드로퀴논 산화방지제에 산성 첨가제인 타타닉산(Tartanic acid), 숙신산(Succinic acid)을 첨가하여 이들의 배합비율에 따른 산화 안정성 향상 효과를 분석하였다.

[0072] 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0073] 표 2. t-부틸하이드로퀴논 산화방지제의 염기 또는 산 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성

화합물	산화방지제 사용량 (500ppm)	염기성/산성 첨가제	산화안정도 (hr)	산화안정효율 (%)
TBHQ	TBHQ	-	20.7	-
TETA	-	TETA 500 ppm	2.5	-
실시예 2	TBHQ	TETA 250 ppm	23.5	13.53
실시예 3	TBHQ	TETA 500 ppm	37.5	81.16
실시예 4	TBHQ	TETA 750 ppm	37.6	81.64
TEPA	-	TEPA 500 ppm	3.7	-
실시예 5	TBHQ	TEPA 250 ppm	24.6	18.84
실시예 6	TBHQ	TEPA 500 ppm	45.3	118.84
실시예 7	TBHQ	TEPA 750 ppm	37.0	78.74
Tartanic acid	-	Tartanic acid 500 ppm	1.9	-
비교예 1	TBHQ	Tartanic acid 250 ppm	26.8	29.47
비교예 2	TBHQ	Tartanic acid 500 ppm	27.5	32.85
비교예 3	TBHQ	Tartanic acid 750 ppm	28.6	38.16
Succinic acid	-	Succinic acid 500 ppm	2.0	-
비교예 4	TBHQ	Succinic acid 250 ppm	17.9	-13.53
비교예 5	TBHQ	Succinic acid 500 ppm	23.7	14.49
비교예 6	TBHQ	Succinic acid 750 ppm	22.8	10.14

[0074]

[0075]

상기 표 2에서 보이는 바와 같이, 산화방지제인 TBHQ(t-Butylhydroquinone) 500ppm에 각각 산 또는 염기성 첨가제를 250ppm, 500ppm, 750ppm을 첨가한 결과 기존 TBHQ(t-Butylhydroquinone)의 산화안정성이 20.7시간에서 트리에틸렌테트라아민(TETA)을 각각 250ppm, 500ppm, 750ppm을 첨가하여 23.5 ~ 37.6시간의 산화유도를 가졌으며, 트리에틸렌펜타아민(TEPA)의 경우 각각 250ppm, 500ppm, 750ppm을 첨가하여 24.6 ~ 37시간의 산화안정성 향상효과를 보였다.

[0076]

산성 첨가제의 경우 산화방지제인 TBHQ(t-Butylhydroquinone) 500ppm (20.7시간)에 타타닉산(Tartanic acid)를 각각 250ppm, 500ppm, 750ppm을 첨가하여 26.8~ 27.5시간의 산화유도를 가졌으며, 숙신산(Succinic acid)은 17.9 ~ 22.8시간의 산화안정도를 가져 산성 첨가제의 경우 산화안정성 향상에 영향을 주지 않았다.

[0077]

[실시예 8 ~ 13] t-부틸하이드로아니솔에 염기성 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성 측정 방법

[0078]

바이오디젤용 산화방지제인 t-부틸하이드로아니솔(TBHA, t-Butylhydroanisole)에 염기성 첨가제인 트리에틸렌테트라아민(TETA, Triethylenetetraamine), 트리에틸렌펜타아민(TEPA, Triethylenepentaamine)첨가하여 이들의 배합비율에 따른 산화 안정성 향상 효과를 분석하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0079]

[비교예 7 ~ 12] 바이오디젤용 산화방지제인 t-부틸하이드로아니솔에 산성 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성 측정 방법

[0080]

바이오디젤용 산화방지제인 t-부틸하이드로아니솔(TBHA, t-Butylhydroanisole)에 산성 첨가제인 타타닉산(Tartanic acid), 숙신산(Succinic acid)을 첨가하여 이들의 배합비율에 따른 산화 안정성 향상 효과를 분석하였다.

[0081] 표 3. t-부틸하이드로아니솔과 프로필겔레이트 산화방지제의 염기성 첨가제의 첨가량에 따른 산화안정성

화합물	산화방지제 사용량 (500ppm)	염기성/산성 첨가제	산화안정도 (hr)	산화안정효율 (%)
TBHA	TBHA	-	7.4	-
실시예 8	TBHA	TETA 250 ppm	13.5	82.43
실시예 9	TBHA	TETA 500 ppm	17.9	141.89
실시예 10	TBHA	TETA 750 ppm	21.8	191.59
실시예 11	TBHA	TEPA 250 ppm	12.1	63.51
실시예 12	TBHA	TEPA 500 ppm	15.7	112.16
실시예 13	TBHA	TEPA 750 ppm	20.3	174.32
비교예 7	TBHA	Tartanic acid 250 ppm	9.2	24.32
비교예 8	TBHA	Tartanic acid 500 ppm	9.8	32.43
비교예 9	TBHA	Tartanic acid 750 ppm	10.3	39.19
비교예 10	TBHA	Succinic acid 250 ppm	7.2	-2.70
비교예 11	TBHA	Succinic acid 500 ppm	8.3	12.16
비교예 12	TBHA	Succinic acid 750 ppm	7.8	5.41

[0082]

[0083] 상기 표 3에서 보이는 바와 같이, 산화방지제인 t-부틸하이드로아니솔(TBHA) 500ppm에 트리에틸렌테트라아민 (TETA, Triethylenetetraamine)을 각각 250ppm, 500ppm, 750ppm 첨가하여 기존 t-부틸하이드로아니솔의 산화안정성이 7.4시간에서 13.5 ~ 21.8시간의 산화유도를 가졌으며, 트리에틸렌펜타아민(TEPA)의 경우 12.1 ~ 20.3시간의 산화안정성 향상효과를 보였다.

[0084] 산성 첨가제의 경우 산화방지제인 t-부틸하이드로아니솔(TBHA, t-Butylhydroanisole)에 타타닉산(Tartanic acid)를 각각 250ppm, 500ppm, 750ppm을 첨가하여 9.2 ~ 10.3시간의 산화유도를 가졌으며, 숙신산(Succinic acid)은 7.2 ~ 8.3시간의 산화안정도를 가져 산성 첨가제의 경우 산화안정성 향상에 영향을 주지 않았다.