(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C10L 1/183 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0106886
(43) 공개일자 2006년10월12일

(21) 출원번호 10-2006-0030069
(22) 출원일자 2006년04월03일

(30) 우선권주장 10 2005 015 475.1 2005년04월04일 독일(DE)

(71) 출원인 데구사 악티엔게젤샤프트
독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

(72) 발명자 아스바르 하르크-올루프
독일 67161 괸하임 라이프파이젠슈트라쎄 3
봄바 토마스
독일 67127 뢰더스하임 하우프트슈트라쎄 171

(74) 대리인 김영관
홍동오

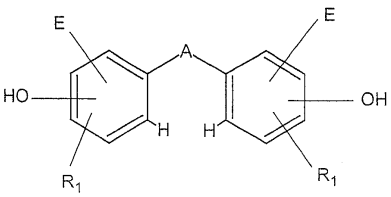
심사청구 : 없음

(54) 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 방법

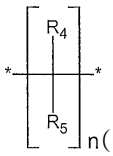
요약

본 발명은 화학식 1의 1급 산화방지제 1종 이상을 바이오디젤에 10 내지 20,000ppm(w/w)의 양으로 가함을 포함하는, 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 방법; 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키기 위한 당해 1급 산화방지제의 용도; 및 이에 상응하는 산화 안정성 바이오디젤에 관한 것이다.

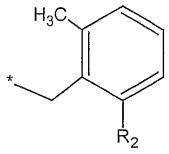
화학식 1

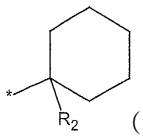


위의 화학식 1에서,

A는 

n(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸, 

또는 

(여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.

색인어

디젤, 바이오디젤, 산화 안정, 산화방지, 에스테르 교환

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 바이오디젤(biodiesel)의 산화 안정성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

오늘날 사용량이 증가하고 있는 통상적인 디젤 연료의 대체물은 바이오디젤인데, 이는 식물성 유, 동물성 지방 및 폐식용유로부터의 모노알킬 에스테르를 포함한다. 바이오디젤은 폐식용유 및 오일, 예를 들면, 유채씨유, 대두유 또는 해바라기유를 촉매의 존재하에 알콜과 에스테르 교환 반응시켜 수득한다.

승용차용 대체 디젤 연료로서의 바이오디젤의 중요성이 최근 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 상응하여 바이오디젤의 제조 역시 증가하고 있다. 바이오디젤은 대기 산소에 의해 용이하게 산화될 수 있는 불포화 지방산 에스테르 함량이 높다. (산, 수지를 포함하는) 생성물은 분사 펌프 및/또는 연료 라인에서 부식물 및 차단물이 될 수 있다. 자동차용 연료로서의 또 다른 바이오디젤의 사용이 증가함에 따라, 산화 안정성 바이오디젤의 필요성이 대두하였다. 선행 기술에 의하면, 1급 산화방지제로서 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 바이오디젤에 가하여 산화 안정성에 관한 DIN EN 14214 표준의 요구사항을 충족시키는 것이 바람직하다.

2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀을 산화방지제로 사용하는 것이 유럽 특허공보 제0 189 049호에 기재되어 있다. 당해 문헌에는, 지방산 중에 탄소수가 12 내지 18인 팜 커넬유의 메틸 에스테르 중의 독점적인 안정제로서, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀을 10 내지 100ppm 사용하는 것으로 기재되어 있다.

독일 특허공보 제102 52 714호 및 국제 공개공보 제WO 2004/044104호에는, 디-2,6-3급-부틸-4-하이드록시톨루엔을 가하여 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 방법이 기재되어 있다. 바이오디젤에 용해된 모노알킬하이드록시톨루엔 또는 디알킬하이드록시톨루엔을 15 내지 60중량% 함유한 액상 표준 용액(stock solution)을 안정화시키려는 바이오디젤에 가하며, 이때 모노알킬하이드록시톨루엔 또는 디알킬하이드록시톨루엔의 농도가, 바이오디젤 중의 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 2중량%가 되도록 한다.

독일 특허공보 제102 52 715호에는 바이오디젤의 저장 안정성을 향상시키는 방법이 기재되어 있다. 바이오디젤에 용해된 2,4-디-3급-부틸하이드록시톨루엔을 15 내지 60중량% 함유한 액상 표준 용액을 안정화시키려는 바이오디젤에 가하며, 이때 2,4-디-3급-부틸하이드록시톨루엔의 농도가, 바이오디젤 중의 용액의 총 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 2중량%가 되도록 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

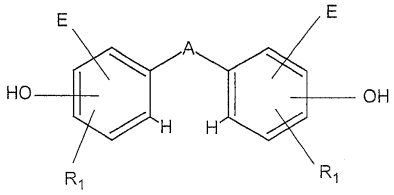
본 발명의 목적은 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 바이오디젤의 산화 안정성의 향상을 위해 본원에서 사용되는 1급 산화방지제의 유효성을 선행 기술에서 사용되는 1급 산화방지제에 비해 향상시키는 것이다.

놀랍게도, 치환된 비스페놀계 1급 산화방지제를 바이오디젤에 가하면 바이오디젤의 산화 안정성이 상당히 향상되는 것을 밝혀내었다. 1급 산화방지제를 바이오디젤 중에 동일한 양으로 사용한 결과, 본 발명에 따르는 방법으로 산화 안정화된 바이오디젤의 산화 안정성이 선행 기술에 따르는 방법으로 산화 안정화된 바이오디젤의 산화 안정성에 비해 상당히 향상되었다. 이는, 본 발명의 방법에서는, 1급 산화방지제를 선행 기술에 따르는 방법에서의 사용량보다 소량 사용할 수 있음을 의미한다.

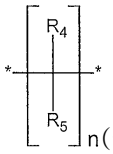
발명의 구성 및 작용

본 발명은 화학식 1의 1급 산화방지제 1종 이상을 안정화시키고자 하는 바이오디젤에 10 내지 20,000ppm(w/w)의 양으로 가함을 포함하는, 바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 방법을 제공한다.

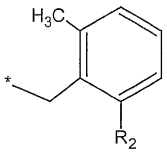
화학식 1

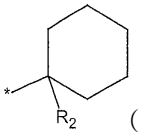


위의 화학식 1에서,

A는 

(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸, 

또는 

(여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

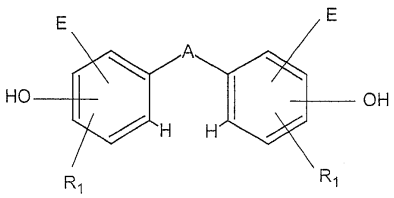
R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.

또한, 본 발명은 1급 산화방지제로서의 화학식 1의 화합물을 바이오디젤의 산화 안정성의 향상에 대한 용도를 제공한다.

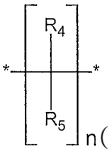
마찬가지로, 본 발명은 화학식 1의 1종 이상의 1급 산화방지제를 10 내지 20,000ppm(w/w) 포함하는, 산화 안정성 바이오디젤을 제공한다.

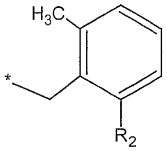
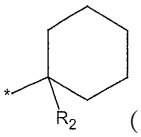
바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키는 본 발명의 방법에서, 화학식 1의 1급 산화방지제 1종 이상을 안정화시키려는 바이오디젤에 10 내지 20,000ppm(w/w), 바람직하게는 50 내지 12,000ppm(w/w), 더욱 바람직하게는 100 내지 8,000ppm(w/w) 가한다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는  n(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸,  또는  (여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.

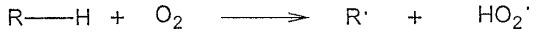
본 발명의 방법에서, 치환체 R_1의 알킬 그룹으로서 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 알킬 그룹을 갖는 화학식 1의 1급 산화방지제를 1종 이상 사용할 수 있다. 치환체 R_1의 알킬 그룹은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다.

화학식 1 및 II의 치환체 E 및 A의 정의에서 볼 수 있는 * 표시는 방향족 환 시스템의 탄소 원자를 의미한다.

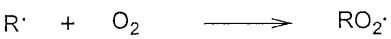
본 발명의 목적을 위해, 1급 산화방지제는 산소에 의해 유발되는 바이오디젤의 목적하지 않은 변성을 억제 또는 예방하는 화합물 또는 화합물들의 혼합물이다. 이들 1급 산화방지제가 바이오디젤에서 작용하는 방식을 반응식 1에 기술하였다.

반응식 1

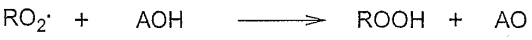
1. 쇄 개시 (Chain initiation)



2. 쇄 성장 (Chain propagation)



3. 쇄 정지 (Chain termination)

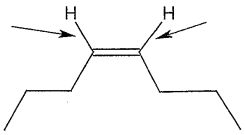


위의 반응식 1에서,

R 및 R'는 각각 유기 라디칼이고,

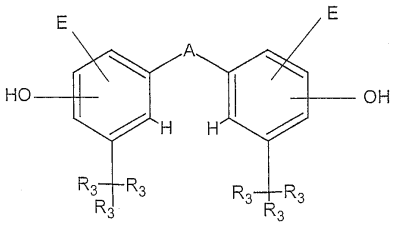
AOH는 본 발명의 방법에서 사용한 1급 산화방지제이다.

위에서 언급한 반응 이외에도, 지방산의 알킬 에스테르의 이중 결합에서 반응시킬 수도 있으며, 당해 반응은 마찬가지로 산소에 의해 개시될 수 있다. 이때, 이중 결합에 대해 알킬 위치에 존재하는 탄소-수소 결합은 바람직하게는 산소에 의해 개시된다.

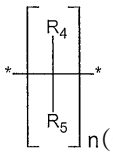


특히, 화학식 2의 1급 산화방지제 1종 이상을 본 발명의 방법에 따라 가한다.

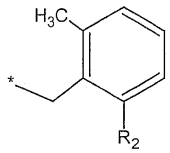
화학식 2

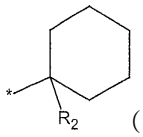


위의 화학식 2에서,

A는 

n(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸, 

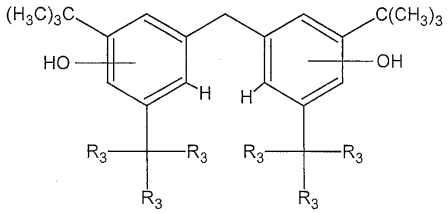
또는 

(여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_3은 수소 또는 알킬 그룹이다.

화학식 3의 1급 산화방지제를 1종 이상 본 발명의 방법에 따라 가하는 것이 바람직하다.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

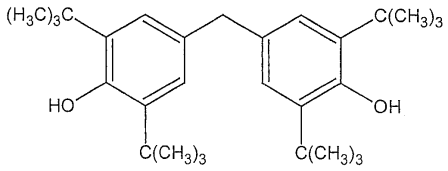
R_3은 수소 또는 메틸 그룹이다.

본 발명의 방법의 한 가지 양태에서, 치환체 R_1 및 E가 한 쌍으로 동일하여 치환된 2개의 페닐 구조가 동일한, 화학식 1, 2 또는 3의 1급 산화방지제를 1종 이상 사용한다.

본 발명의 방법의 추가의 양태에서, 2,2'-에틸리덴비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴비스[6-3급-부틸-4-이소부틸페놀], 2,2'-이소부틸리덴비스[4,6-디메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-사이클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α'-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 2,2'-티오비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[6-3급-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-티오비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀] 및/또는 4,4'-이소프로필리덴디페놀로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 1급 산화방지제로서 바이오디젤에 가할 수 있다.

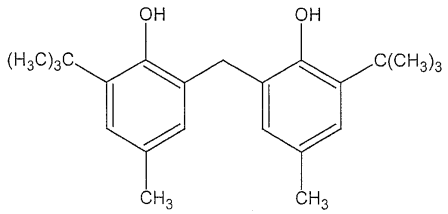
따라서, 1급 산화방지제로서 화학식 4의 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀]을 본 발명의 방법에 따라 바이오디젤에 가하는 것이 특히 바람직하다.

화학식 4



1급 산화방지제로서 화학식 5의 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀]을 본 발명의 방법에 따라 바이오디젤에 가하는 것이 매우 특히 바람직하다.

화학식 5



본 발명의 방법에 따라, 화학식 1 내지 5의 화합물을 1급 산화방지제로서 단일 화합물로 사용하거나 혼합물로 사용할 수 있다.

화학식 1 내지 5의 1급 산화방지제 이외에도, 본 발명의 방법에 따라, 2급 산화방지제를 순수 재료로서 사용하거나 각종 2급 산화방지제들의 혼합물로서 사용할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 2급 산화방지제는, 환원 가능하여, 생성된 새로운 자유 라디칼 부재시에도 하이드로퍼옥사이드 그룹을 직접 분해시킬 수 있는 화합물이다.

본 발명의 방법에 따라 사용할 수 있는 2급 산화방지제는

알킬티오메틸페놀, 바람직하게는 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-3급-부틸페놀, 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-메틸페놀, 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-에틸페놀 및 2,6-디((도데실티오)메틸)-6-노닐페놀로부터 선택된 화합물;

하이드록시화 디페닐 티오에스테르, 바람직하게는 2,2'-티오비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 2,2'-티오비스[4-옥틸페놀], 4,4'-티오비스[6-3급-부틸-3-메틸페놀], 4,4'-티오비스[6-3급-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-티오비스[3,6-디-2급-아밀페놀] 및 4,4'-비스[2,6-디메틸-4-하이드록시페닐]디설파이드로부터 선택된 화합물;

포스파이트 또는 포스피오나이트, 바람직하게는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스[노닐페닐] 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스[2,4-디-3급-부틸페닐] 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4-디-3급-부틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[이소데실옥시] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4,6-트리-3급-부틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스[2,4-디-3급-

부틸페닐] 4,4'-비페닐렌디포스파이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 메틸 포스파이트 및 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 에틸 포스파이트로부터 선택된 화합물;

퍼옥사이드-소실 화합물, 바람직하게는 그룹 β-티오디프로피온산의 에스테르(바람직하게는 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르), 머캅토 벤즈이미다졸, 2-머캅토 벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드 및 펜타에리트리틸 테트라키스[β-도데실머캅토]프로피오네이트로부터 선택된 화합물; 또는 이들 화합물의 혼합물이다.

본 발명의 목적을 위해, "바이오디젤"에는 모든 종류의 지방산의 포화 및/또는 불포화 알킬 에스테르, 특히 지방산의 메틸 또는 에틸 에스테르가 포함되며, 당해 에스테르는 에너지 전달체로서 사용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 에너지 전달체에는 열 공급원으로서의 연료, 예를 들면, 가열 재료가 있고, 주행 차량, 예를 들면, 자동차, 화물차, 선박 또는 항공기용 연료가 있다. 본 발명의 방법이 사용되는 바이오디젤은 바람직하게는 상품명 "바이오디젤(*biodiesel*)"로서 자동차 연료용으로 일반적으로 시판되는 바이오디젤이다. 특히, 본 발명의 방법이 사용되는 바이오디젤은 순수 형태 또는 혼합물로서 존재할 수 있는 C_{12}-C_{24} 지방산 알킬 에스테르, 바람직하게는 C_{12}-C_{24} 지방산 메틸 에스테르 또는 C_{12}-C_{24} 지방산 에틸 에스테르를 포함한다. 또한, 본 발명의 방법이 사용되는 바이오디젤은 모든 종류의 통상적인 첨가제, 예를 들면, 2급 산화방지제, 소포제, 저온 유동 개질제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 식물성 오일 및/또는 동물성 오일을 알콜, 바람직하게는 메탄올 또는 에탄올, 특히 바람직하게는 메탄올과 에스테르 교환 반응시켜 제조한 바이오디젤에 사용한다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법은 유채씨유, 대두유, 해바라기유, 팜 커넬유, 코코넛유, 자트로파(jatropha)유, 면실유, 땅콩유, 옥수수유 및/또는 폐식용유의 에스테르 교환 반응 생성물을 포함하는 바이오디젤에 사용한다. 그러나, 위에서 언급한 에스테르 교환 반응에 의해 유채씨유, 해바라기유 또는 대두유로부터 수득한 바이오디젤을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 발명의 방법은 각종 식물성 오일 및/또는 동물성 오일의 에스테르 교환 반응 생성물의 혼합물에 사용할 수 있다.

본 발명의 방법의 특히 바람직한 양태에서, 각종 지방산 알킬 에스테르들의 혼합물 형태일 수 있는 포화 및/또는 불포화 지방산 알킬 에스테르들과 액상 에너지 전달체(예를 들면, 광물 디젤 연료 또는 난방유(heating oil))과의 혼합물 (또는 블렌드)을 바이오디젤로 사용할 수 있다. 포화 및/또는 불포화 지방산 알킬 에스테르 0.1 내지 99.9용적%, 특히 1 내지 50용적%, 바람직하게는 2 내지 25용적% 및 광물 디젤의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 방법의 후속 단계에서, 산화 안정성 바이오디젤 0.1 내지 99.9용적%, 특히 1 내지 50용적%, 바람직하게는 2 내지 25용적%를 액상 에너지 전달체, 특히 광물 디젤 연료 또는 난방유에 가할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라, 고형물로서의 1급 산화방지제 10 내지 20,000ppm(w/w), 바람직하게는 50 내지 12,000ppm(w/w), 더욱 바람직하게는 100 내지 8,000ppm(w/w)을 바이오디젤에 가할 수 있다. 당해 단계에서, 2급 산화방지제 10 내지 20,000ppm(w/w), 바람직하게는 50 내지 12,000ppm(w/w), 더욱 바람직하게는 100 내지 8,000ppm(w/w)을 바이오디젤에 가할 수 있다.

바람직하게는, 1급 산화방지제는 18 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 25℃에서 교반하여 바이오디젤에 용해시킨다.

본 발명의 방법의 특별한 양태에서, 1급 산화방지제를 바이오디젤에 용해시켜, 에너지 전달체에 가할 수 있는 마스터배치를 제조한다. 당해 목적을 위해, 최초에 1급 산화방지제를 바이오디젤에 바람직하게는 10 내지 80중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 70중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 60중량% 용해시킨다. 후속적으로, 이러한 마스터배치를 바람직하게는 18 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 25℃에서 교반하면서 에너지 전달체에 가할 수 있다.

본 발명의 방법에서 1급 산화방지제를 분진이 없는 상태에서 취급하기 위해, 1급 산화방지제, 오일(특히, 광유), 바이오디젤, 또는 본 발명의 방법에 따라 바이오디젤을 제조하는 데 사용되는 오일을 포함하는 조성물을 바이오디젤에 가할 수 있다. 당해 조성물은 바람직하게는 오일을 0.1 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10중량% 포함한다.

본 발명의 방법의 추가의 양태에서, 1급 산화방지제를 유기 용매, 바람직하게는 알콜 또는 방향족 화합물에 용해시킨 후에, 바이오디젤에 가한다. 당해 목적을 위해, 최초에 1급 산화방지제를 알콜, 특히 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올, n-부탄올 또는 이소부탄올에 또는 방향족 화합물, 특히 톨루엔 또는 자일렌에 바람직하게는 10 내지 60중량%, 더욱 바람

직하게는 15 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 40중량% 용해시킨다. 후속적으로, 이러한 1급 산화방지제 용액을 바람직하게는 18 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 25℃에서 교반하면서 에너지 전달체 바이오디젤에 가할 수 있다.

본 발명은 바이오디젤의 산화 안정성을 증가시키기 위한 1급 산화방지제로서의 화학식 1의 화합물의 용도를 추가로 제공한다.

특히, 화학식 2의 화합물, 바람직하게는 화학식 3의 화합물을 본 발명에 따르는 용도에 사용한다. 본 발명에 따르는 용도의 특히 바람직한 양태에서, 치환체 R_1 및 E가 한 쌍으로 동일하여 치환된 2개의 페닐 구조가 동일한 화학식 1, 2 또는 3의 화합물을 사용한다.

본 발명에 따르는 방법의 추가의 양태에서, 2,2'-에틸리덴비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴비스[6-3급-부틸-4-이소부틸페놀], 2,2'-이소부틸리덴비스[4,6-디메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-사이클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α'-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 2,2'-티오비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[6-3급-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-티오비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀] 및/또는 4,4'-이소프로필리덴디페놀로부터 선택된 화합물을 1급 산화방지제로 사용한다.

따라서, 화학식 4의 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀]을 본 발명에 따르는 방법에서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 화학식 5의 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀]을 본 발명에 따르는 방법에서 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

마찬가지로, 본 발명은 화학식 1의 1종 이상의 1급 산화방지제를 10 내지 20,000ppm(w/w), 바람직하게는 50 내지 12,000ppm(w/w), 더욱 바람직하게는 100 내지 8,000ppm(w/w) 포함하는 산화 안정성 바이오디젤을 제공한다.

특히, 본 발명의 바이오디젤은 화학식 2의 1급 산화방지제를 1종 이상 포함하고, 더욱 바람직하게는 화학식 3의 1급 산화방지제를 1종 이상 포함한다.

본 발명의 바이오디젤의 특히 바람직한 양태에서, 본 발명의 바이오디젤은 치환체 R_1 및 E가 한 쌍으로 동일하여 치환된 2개의 페닐 구조가 동일한 화학식 1, 2 또는 3의 1급 산화방지제를 1종 이상 포함한다.

본 발명의 바이오디젤의 추가의 바람직한 양태에서, 본 발명의 바이오디젤은 2,2'-에틸리덴비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴비스[6-3급-부틸-4-이소부틸페놀], 2,2'-이소부틸리덴비스[4,6-디메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4,6-디-3급-부틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-사이클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α'-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 2,2'-티오비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[6-3급-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-티오비스[2-3급-부틸-5-메틸페놀] 및/또는 4,4'-이소프로필리덴디페놀로부터 선택된 화합물 1종 이상을 1급 산화방지제로서 포함한다.

따라서, 화학식 4의 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀]을 1급 산화방지제로서 포함하는 본 발명의 바이오디젤을 제공하는 것이 특히 바람직하다. 화학식 5의 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀]을 1급 산화방지제로서 포함하는 본 발명의 바비오디젤을 제공하는 것이 매우 특히 바람직하다.

1급 산화방지제로서, 본 발명의 바이오디젤은 화학식 1 내지 5의 화합물들 중의 하나를 순수한 물질로서 포함하거나 화학식 1 내지 5의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

특히, 본 발명의 바이오디젤은 순수 형태 또는 혼합물로서 존재할 수 있는 C_{12}-C_{24} 지방산 알킬 에스테르, 바람직하게는 C_{12}-C_{24} 지방산 메틸 에스테르 또는 C_{12}-C_{24} 지방산 에틸 에스테르를 포함한다. 또한, 본 발명의 바이오디젤은 모든 종류의 통상적인 첨가제, 예를 들면, 2급 산화방지제, 소포제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 바이오디젤은 바람직하게는

유채씨유, 대두유, 해바라기유, 팜 커넬유, 코코넛유, 자트로파유 및/또는 폐식용유로부터의 에스테르 교환 반응 생성물을 포함한다. 특히 바람직하게는, 본 발명의 바이오디젤은 유채씨유, 해바라기유 또는 대두유로부터 수득한 에스테르 교환 반응 생성물을 포함한다. 또한, 본 발명의 바이오디젤은 각종 식물성 오일 및/또는 동물성 오일의 에스테르 교환 반응 생성물의 혼합물을 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 바이오디젤은 모든 종류의 통상적인 첨가제, 예를 들면, 2급 산화방지제, 소포제, 저온 유동 개질제를 포함할 수 있다. 본 발명의 바이오디젤에 존재할 수 있는 2급 산화방지제는

알킬티오메틸페놀, 바람직하게는 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-3급-부틸페놀, 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-메틸페놀, 2,4-디((옥틸티오)메틸)-6-에틸페놀 및 2,6-디((도데실티오)메틸)-6-노닐페놀로부터 선택된 화합물;

하이드록시화 디페닐 티오에스테르, 바람직하게는 2,2'-티오비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀], 2,2'-티오비스[4-옥틸페놀], 4,4'-티오비스[6-3급-부틸-3-메틸페놀], 4,4'-티오비스[6-3급-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-티오비스[3,6-디-2급-아밀페놀] 및 4,4'-비스[2,6-디메틸-4-하이드록시페닐]디설파이드로부터 선택된 화합물;

포스파이트 또는 포스피오나이트, 바람직하게는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스[노닐페닐] 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스[2,4-디-3급-부틸페닐] 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4-디-3급-부틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[이소데실옥시] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스[2,4,6-트리-3급-부틸페닐] 펜타에리트리틸 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스[2,4-디-3급-부틸페닐] 4,4'-비페닐렌디포스파이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 메틸 포스파이트 및 비스[2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐] 에틸 포스파이트로부터 선택된 화합물;

퍼옥사이드-소실 화합물, 바람직하게는 그룹 β-티오디프로피온산의 에스테르(바람직하게는 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르), 머캅토 벤즈이미다졸, 2-머캅토 벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드 및 펜타에리트리틸 테트라키스[β-도데실머캅토]프로피오네이트로부터 선택된 화합물; 또는 이들 화합물의 혼합물이다.

2급 산화방지제는 본 발명의 바이오디젤에 10 내지 20,000ppm(w/w), 바람직하게는 50 내지 12,000ppm(w/w), 더욱 바람직하게는 100 내지 8,000ppm(w/w)의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 바이오디젤은 바람직하게는 본 발명의 방법을 사용하여 수득한다.

다음의 실시예는 본 발명의 방법을 예시하며, 본 발명은 당해 실시예에 한정되지 않는다.

실시예 1 - 시료의 제조

유리 비이커 속에서, 1급 산화방지제를 20℃에서 교반하면서 바이오디젤에 가하고, 투명한 용액을 수득할 때까지 계속 교반한다. 사용한 산화방지제, 사용한 바이오디젤 및 비율을 표 1에 기재한다.

실시예 2 - 시험방법

실시예 1에 기술한 바와 같이 제조한 시료의 산화 안정성을 시험방법 DIN EN 14112에 따라 110℃에서 시험하였다.

실시예 3 - 시험 결과

[표 1]

산화방지제	산화방지제의 양 [ppm]	산화 안정성 (110℃) [hr]
유채씨유 메틸 에스테르		
—	—	5.1
4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀][1]	500	8.0
2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀[2]	500	7.1
폐식용유 메틸 에스테르		
—	—	4.0
2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀][3]	2000	19.8
4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀][1]	2000	17.1
2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀[2]	2000	12.0
대두유 메틸 에스테르		
—	—	3.5
2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀][3]	2000	12.0
4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀][1]	2000	10.9
2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀[2]	2000	8.2
해바라기유 메틸 에스테르		
—	—	1.6
2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀][3]	4000	13.0
4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀][1]	4000	12.8
2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀[2]	4000	9.0

[1] 데구사에서 상표명 IONON 220으로 제조함
[2] 데구사에서 상표명 IONON CP로 제조함
[3] 데구사에서 상표명 IONON 46으로 제조함

발명의 효과

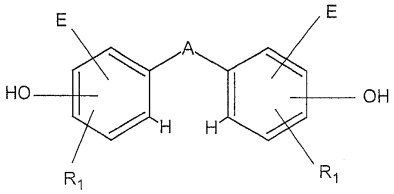
선행 기술에서 사용되는 1급 산화방지제에 비해 유효성이 향상된 본 발명에 따르는 1급 산화방지제를 사용한 결과, 바이오디젤의 산화 안정성이 향상되었다.

(57) 청구의 범위

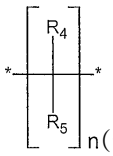
청구항 1.

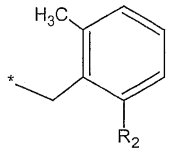
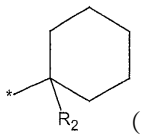
화학식 1의 1급 산화방지제 1종 이상을 안정화시키고자 하는 바이오디젤(biodiesel)에 10 내지 20,000ppm(w/w)의 양으로 가함을 포함하는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는  n(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸,  또는  (여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 1급 산화방지제를 바이오디젤에 가하기 전에, 유기 용매에 용해시키는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

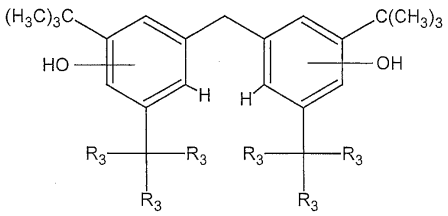
청구항 3.

제1항에 있어서, 1급 산화방지제를 에너지 전달체 바이오디젤에 가하기 전에, 바이오디젤에 용해시켜 마스터배치를 제조하는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 3의 1급 산화방지제를 1종 이상 가하는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

R_3은 수소 또는 메틸 그룹이다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 1종 이상의 4,4'-메틸렌비스[2,6-디-3급-부틸페놀]을 1급 산화방지제로서 바이오디젤에 가하는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

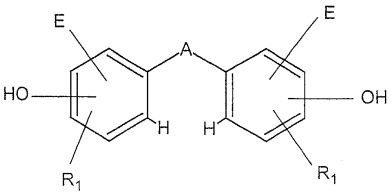
청구항 6.

제4항에 있어서, 1종 이상의 2,2'-메틸렌비스[6-3급-부틸-4-메틸페놀]을 1급 산화방지제로서 바이오디젤에 가하는, 바이오디젤의 산화 안정성 향상방법.

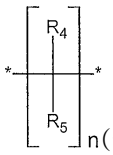
청구항 7.

바이오디젤의 산화 안정성을 향상시키기 위한 1급 산화방지제로서의, 화학식 1의 화합물의 용도.

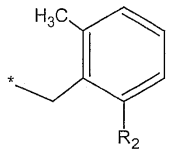
화학식 1

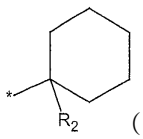


위의 화학식 1에서,

A는 

(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸, 

또는 

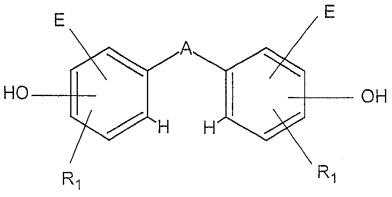
(여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.

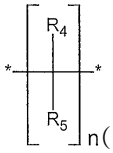
청구항 8.

화학식 1의 1급 산화방지제 1종 이상을 10 내지 20,000ppm(w/w) 포함하는, 산화 안정성 바이오디젤.

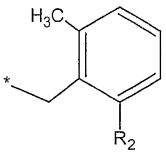
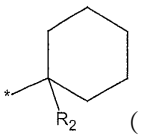
화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 

(여기서, R_4 및 R_5는 수소 또는 알킬 그룹이고, n은 1 내지 5이다) 또는 -S-이고,

E는 메틸, 3급-부틸,  또는  (여기서, R_2는 수소 또는 메틸 그룹이다)이며,

R_1은 수소 또는 알킬 그룹이다.