

경유 대체연료로서 수첨 바이오디젤의 연료적 특성 연구

김재곤[†] · 전철환 · 임의순 · 정충섭

한국석유관리원 녹색기술연구소
(2011년 12월 7일 접수 ; 2011년 12월 27일 채택)

A Study on the Fuel Characteristics of Hydrotreated Biodiesel(HBD) for Alternative Diesel Fuel

Jae-Kon Kim[†] · Cheol-Hwan Jeon · Eui-Soon Yim · Choong-sub Jung

Green Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management
(Received December 7, 2011 ; Accepted December 27, 2011)

Abstract : Hydrotreated biodiesel(HBD) is paraffinic bio-based liquid, with the chemical structure C_nH_{2n+2} , originating from vegetable oil(the process can also be applied to animal fat). The oil or fat is treated in a number of process, the most important being hydrogenation, in order to create a bio-based liquid diesel fuel. During the hydrogenation, oxygen is removed from the triglyceride and converted into water. Propane is formed as a by product and can be combusted and used for energy production. HBD can be used in conventional diesel engines, pure or blended with conventional diesel, due to its similar physical properties to diesel. This study reports the quality characteristics with chemical and physical properties as an alternative diesel fuel. Especially, HBD showed higher cetane value and number than FAME, and it is consisted of $C_{15} - C_{18}$ n-paraffinic compounds. We also describes quality characteristics of HBD blends(2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 vol%) in automotive diesel. HBD blends(max. 20 vol%) were the limit by the Korean specification due to poor low temperature characteristics.

Keywords : Biofuel, Biodiesel, Alternative Fuel, Hydrotreated Biodiesel.

1. 서론

전 세계적으로 석유자원 고갈에 따른 탈석유 대응 에너지원 다양화와 기후변화 대응을 위한 온실가스 저감을 위한 저탄소 에너지 정책이 중시되고 있는 현실이다. 이러한 저탄소 에너지 정책 중 수송부분에서는 바이오연료를 도입하고 있다[1-4]. 바이오매스로부터 생산되는 바이오연

료는 다른 신·재생에너지의 적용이 불가능한 수송부분에서 직접 적용이 가능하여 석유 에너지 대체 효과가 높다는 장점이 있다. 이러한 석유 대체 가능한 바이오연료에는 바이오디젤, 바이오에탄올, 바이오가스 등이 있으며, 현재 전 세계적으로 상용화되어 사용되어지고 있다[5]. 이러한 바이오연료는 주로 유럽, 미국, 브라질 등을 중심으로 생산 및 보급이 이루어지고 있으며, 최근에는 상대적으로 보급이 뒤쳐진 아시아 각 국들도 자국이 가진 식물 원료를 기반으로 한 바이오연료

[†]주저자 (E-mail : jkkim@kpetro.or.kr)

의 생산 및 보급을 시작하고 있는 실정이다. 최근까지 바이오연료는 세계 수송용 연료 소비의 약 1.8%를 차지하고 있으며, 전 세계 바이오연료 생산량 중 바이오에탄올이 약 80%, 바이오디젤은 20% 차지하고 있다[6-7]. 한편, 바이오연료 중 1세대 바이오디젤은 식물성 오일, 폐식용유 그리고 동물성 지방 등을 메탄올과 산·염기 촉매하의 전이에스테르 반응을 통해 합성할 수 있는데, 긴 사슬형 지방산 메틸 에스테르(fatty acid methyl ester (FAME))의 구성분자로 이루어져 있다[8-10]. 이러한 1세대 바이오디젤은 경유와 비슷한 물성으로 인해 경유 차량의 엔진구조 및 메커니즘에 적용가능하다는 장점[12]을 가지고 있는 반면, 분자구조상 이중결합과 산소를 포함하고 있어 원천적인 문제점이 지적되고 있다[13]. 즉, 장기 저장하는 동안 경유보다 비교적 쉽게 산화되어 생성된 산화물에 의해 연료필터 막힘, 인젝터 불량 그리고 연료분사노즐 부식 등의 여러 가지 문제가 야기되는 것이 확인되고 있다[14]. 따라서 1세대 바이오디젤(FAME)이 가지고 있는 산소와 이중결합이 제거되어야 이러한 문제점을 극복 할 수 있는 것이다.

최근 이러한 문제점을 극복 할 수 있는 연료로 2세대 바이오디젤로 분류되고 있는 수첨바이오디젤(Hydotreated Biodiesel(HBD))이 개발되고 있다[15-16]. 수첨바이오디젤은 수첨(hydotreating)[17] 반응 공정을 이용하기 때문에 산소를 전혀 포함하지 않은 탄화수소이므로 1세대 바이오디젤에서 발생하는 문제를 극복할 수 있는 것으로 평가받고 있다. 이러한 수첨 바이오디젤은 1세대 바이오디젤에 비해 높은 세탄가를 가지고 있어 경유로서의 품질이 우수할 뿐만 아니라 이산화탄소 배출량도 상대적으로 낮으며, 방향족과 황 성분이 거의 없으며, 저장안정성도 우수한 것으로 보고 있다[18-21]. 이러한 장점을 갖는 수첨바이오디젤은 핀란드의 Neste Oil, 미국의 UOP, 브라질의 Petrobras 등에서 개발되어 생산되고 있다. 수첨바이오디젤은 n-paraffin이 주성분이므로 저온특성이 열악한 것으로 알려져 있으나 이는 추가적인 촉매공정이나 첨가제 등을 통해서 극복될 수 있다.

본 연구에서는 국내에서 국산기술로 경유 대체연료로서 개발된 팜유 기반 수첨바이오디젤(HBD)의 연료적 특성을 살펴보고자 한다. 또한 수첨바이오디젤을 동절기 자동차용 경유에 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 부피 %까지 혼합하여 국내 경

유 대체연료로서의 품질특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구에 사용된 수첨바이오디젤은 팜유로부터 제조되어 국내 정유사에서 합성되었다. 즉, 수첨바이오디젤의 합성에서 있어서 수소화 반응은 크게 2단계로 구분된다. 먼저 트리글리세라이드에 존재하는 지방산의 이중결합들이 수소에 의하여 단일결합으로 전환되고, 이후 다시 수소에 의하여 유리지방산으로 변형된다. 이때 수소화 반응정도에 따라 모노글리세라이드, 디글리세라이드 등의 미변환된 FAME가 존재할 수 있다. 이렇게 생성된 물질들은 decarboxylation, decarbonylation, hydrodeoxygenation 등의 반응에 의하여 n-alkane(C15 ~ C18)으로 전환되었으며, 이후 이성질화 반응 및 분해 반응 등에 의하여 iso-alkane 및 비교적 가벼운 알칸들이 생성되었다(Fig. 1). 또한 자동차용 경유에 수첨바이오디젤의 혼합비율(2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 부피%)에 따른 품질 특성을 분석하였다. 바이오디젤과 마찬가지로 수첨바이오디젤은 저온 특성(저온필터막힘점, 유동점 등)이 상대적으로 열악한 특성을 가지고 있기 때문에 수첨바이오디젤과의 혼합에 사용된 자동차용 경유는 겨울철에 유통되는 동절기 자동차용 경유를 베이스 경유로 선택하였다. 실험에 사용된 동절기 자동차용 경유는 국내에 보급 중인 바이오디젤을 혼합하지 않았다.

2.2. 실험방법

수첨바이오디젤의 연료적 품질특성에 대한 분석은 Table 1과 같이 국내 자동차용 경유 품질기준에 제시된 실험방법에 따라 유동점, 담점, 증류성상 등 15개 항목을 분석하였다. 또한 수첨바이오디젤의 조성분석을 위해 GC(Agilent 6890N)를 이용하였으며, 검출기는 FID(350 °C)를 사용하고, inlet 온도는 140 °C(split ratio 300:1), 사용된 칼럼은 HP-1(methyl Siloxane 10 m×100 μm)이고, 이동상 기체는 헬륨(0.4 ml/min)을 사용하고, 오븐온도는 40 °C(5 min)(30 °C/min), 100 °C(1 min)(30 °C/min), 50 °C(0 min)(30 °C/min), 200 °C(1 min)(30 °C/min), 140 °C(0 min)(30 °C/min), 290 °C(2 min)

순으로 조정되었다.

Table 1. The Property and Test Method Used in This Study

Property	Quality standard	Test method
Pour point(PP) (°C)	max. 0 (winter :max. -17.5)	KS M 2016
Cloud point(CP) (°C)	-	KS M 2016
Flash point (°C)	min. 40	KS M 2010
Viscosity (40°C, mm ² /s)	1. 9~5.5	KS M 2014
Distillation (T90, °C)	max. 360	KS M ISO 3405 /ASTM D86
Carbon residue 10% (wt.%)	max. 0.15	KS M 2017
Water and sediment (Vol.%)	max. 0.02	KS M 2115
Sulfur (mg/kg)	max. 10	KS M ISO 8754
Ash (wt.%)	max. 0.02	KS M ISO 6245
Cetane number (IQT) ¹⁾	min. 52 ²⁾	KS M ISO 5165
Copper corrosion (100°C, 3h)	max. 1	KS M 2018
Cold Filter Plugging Point(CFPP) (°C)	max. -16	KS M 2411
Lubricity, HFRR wear scar diam@60 (μm)	max. 400	KS M ISO 12156-1/ CEC-F-06-A
Density@15°C (kg/m ³)	815 ~835	KS M 2002
Polyaromatics (wt.%)	max. 5	KS M 2456
Total aromatics (wt.%)	max. 30	KS M 2456

¹⁾ IQT : Ignition Quality Tester

²⁾ winter(Nov.15~Feb.28) : min.48

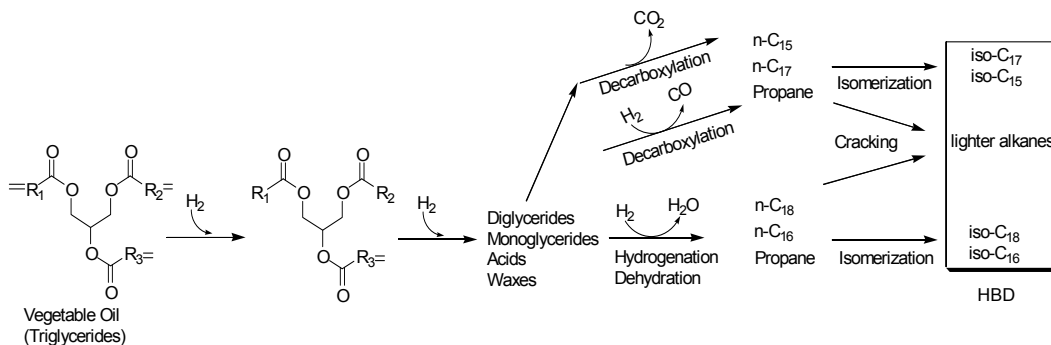


Fig. 1. The scheme of production pathway of HBD in this study[15].

3. 결과 및 고찰

3.1. 수첨 바이오디젤의 GC 조성분포

본 연구에 사용된 수첨바이오디젤의 조성은 가스 크로마토그래피 분석을 통하여 자동차용 경유

와 조성을 비교하였다. 자동차용 경유는 가스크로마토그래피 상에서 용출시간이 약 0.7분 ~ 7.8분으로 상대적으로 넓은 영역에 걸쳐 조성이 분포되어 비점범위가 넓지만, 수첨바이오디젤은 3.4분 ~ 4.8분의 머무름 시간영역에서 상대적

로 좁은 영역의 조성 분포를 나타내며 비점범위가 좁은 것을 알 수 있다(Fig. 2).

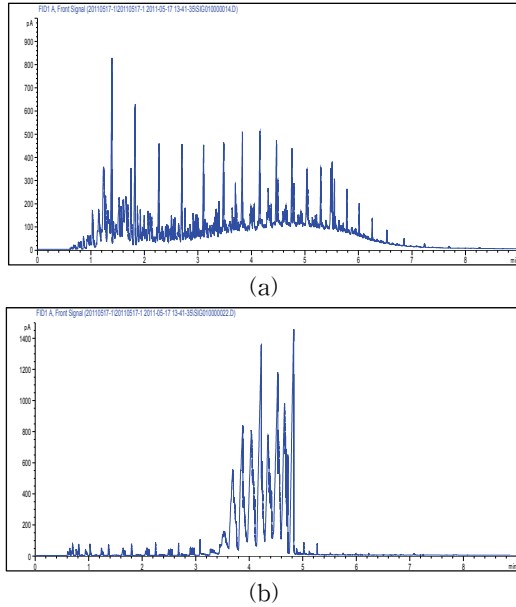


Fig. 2. The GC chromatograms of HBD(a) and automotive diesel(b).

Table 2. The Quality Characteristics of Diesel and HBD Used in this Study

Property	Diesel	HBD100
Pour point(PP) (°C)	-30.0	-1.0
Cloud point(CP) (°C)	-4.0	3.0
Flash point (°C)	44.0	40.0
Viscosity (40°C, mm ² /s)	2.52	3.07
Distillation (T90, °C)	347.8	291.2
Carbon residue 10% (wt.%)	0.02	0.02
Water and sediment (Vol.%)	less than 0.01	less than 0.01
Sulfur (mg/kg)	3.83	5.32
Ash (wt.%)	less than 0.01	less than 0.01
Cetane number (IQT) ¹⁾	50.9	83.0
Copper corrosion (100°C, 3h)	less than 1	less than 1
Cold Filter Plugging Point(CFPP) (°C)	-22.0	3.0
Density@15°C (kg/m ³)	824.9	779.4
Polyaromatics (wt.%)	1.05	0.00
Total aromatics (wt.%)	20.14	0.00

¹⁾ IQT : Ignition Quality Tester

²⁾ winter(Nov.15~Feb.28) : min.48

3.2. 수첨 바이오디젤의 품질특성

수첨 바이오디젤은 Table 2에서 보는 바와 같이 현행 경유의 품질기준에 준하여 품질평가를 하였다. 실험에 사용된 자동차용 경유(베이스 경유)는 바이오디젤이 혼합되지 않은 것으로 국내 혹한기 겨울용 품질기준에 적합하게 제조하여 품질특성을 평가하였다. 베이스 경유의 필터막힘점(Cold Filter Plugging Point, (CFPP))은 -22 °C이며, 이는2010년 혹한지역(수도권, 강원)에 공급된 자동차용 경유의 평균 필터막힘점 수준이다. 수첨바이오디젤의 저온특성(유동점, 담점, 필터막힘점) 중 필터막힘점은 경유(-22 °C) 보다 높은 3 °C로 품질기준(-16 °C)을 만족하지 못하며, 유동점 및 담점도 역시 경유보다 다소 높게 측정되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 수첨바이오디젤의 증류성상은 초류점에서 50 % 유출 온도까지는 경유보다 높게 나타났으며, 50 % 유출 온도부터 종말점까지 경유보다 낮게 측정됨을 볼 수 있는데, 이는 수첨바이오디젤이 조성분포 분석용 가스크로마토그램 상의 후반부의 용출시간이 경유보다 빠르기 때문이다. 또한 수첨바이오디젤과 자동차용 경유의 특징적인 연료 품질의 차이점은 밀도에서 나타났다. 수첨바이오디젤의 밀도는 779 kg/m³로 자동차용 경유의 밀도 825 kg/m³ 보다 다소 낮게 분석되었다. 이러한 이유는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 수첨바이오디젤의 증류성상에서 50 % 유출온도부터 종말점까지 경유보다 낮으며, 또한 방향족 화합물을 함유하지 않기 때문이다. 한편, 경유의 압축착화 성능을 알 수 있는 세탄가를 유도세탄가 시험기(Ignition Quality Tester, (IQT))로 분석한 결과, 수첨바이오디젤의 유도세탄가는 83.0으로 분석되어 경유(50.9)보다 압축착화 성능이 우수한 연료적 특성을 보여주고 있다.

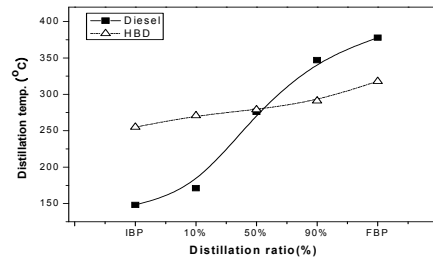


Fig. 3. The comparison of distillation temperature distribution of HBD and automotive diesel(winter).

3.3 수첨 바이오디젤 혼합비율에 따른 조성분포

Fig. 4에 HBD 혼합 비율(10, 20, 30에 따른 수첨바이오디젤 혼합 경유의 가스 크로마토그래피 분석 결과를 나타내었다. 자동차용 경유 중의 수첨바이오디젤 함량이 증가할수록 증류성상의 초류점(Initial Boiling Point(IBP)), 10% 유출온도는 높아지지만 50% 유출온도부터 종말점(FBP)은 낮아지는 특징을 나타내며, 조성분포 분석용 가스 크로마토그램 상의 중간 영역인 3.4분 ~ 4.8분의 머무름 시간대에서 면적이 증가하는 특징을 나타내었다.

3.4 수첨 바이오디젤 혼합비율에 따른 품질특성

수첨바이오디젤을 동절기 자동차용 경유에 혼합비율별(2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 부피%)로 제조하여 국내 자동차용 경유의 품질기준을 만족하는지에 대한 품질평가의 분석결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 수첨바이오디젤 함량이 20 부피%까지는 현행 자동차용 경유의 품질기준을 만족함을 알 수 있었다. 하지만 바이오디젤과 마찬가지로 수첨바이오디젤은 n-paraffin의 함량이 높기 때문에 기존 바이오디젤과 마찬가지로 혼합비율이 높아질수록 연료의 저온특성이 나빠지는 것을 확인하였다.

Fig. 5에 수첨바이오디젤의 혼합비율에 따른 유동점(PP), 운점(CP) 및 저온필터막힘점(CFPP)에 대한 변화를 각각 나타내었다. 수첨바이오디젤은 20% 혼합비율까지 유동점과 저온필터막힘점의 품질기준을 만족하고 있다.

또한 수첨바이오디젤과 바이오디젤의 또 다른 연료품질의 차이점은 밀도에서도 나타났다. 기존의 바이오디젤의 밀도는 약 880 kg/m^3 로 자동차용 경유(약 825 kg/m^3)보다 높은 밀도를 갖는 반면, 수첨바이오디젤의 밀도는 약 779 kg/m^3 로 분석되었다. 일반적으로 바이오디젤은 혼합비율이 증가할수록 밀도가 증가하는 경향을 나타내지만, paraffin이 주성분인 수첨바이오디젤은 혼합비율이 증가할수록 밀도가 감소하는 특징을 보여주고 있다. 이는 Fig. 6에서 수첨바이오디젤의 혼합비율에 따른 증류온도를 보면 50% 유출온도부터 종말점까지 낮아지는 특징을 보여주고 있는데 이 증류온도에서 자동차용 경유 대비 고분자성 성분이 감소하여 수첨바이오디젤의 밀도가 낮아지는데 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

한편, Fig. 7에서 수첨바이오디젤의 혼합비율에 따른 밀도와 방향족 함량과의 상관성을 보여주고 있는데, 이 역시도 수첨바이오디젤의 혼합비율이 낮아지는 효과를 보여주고 있다. 수첨바

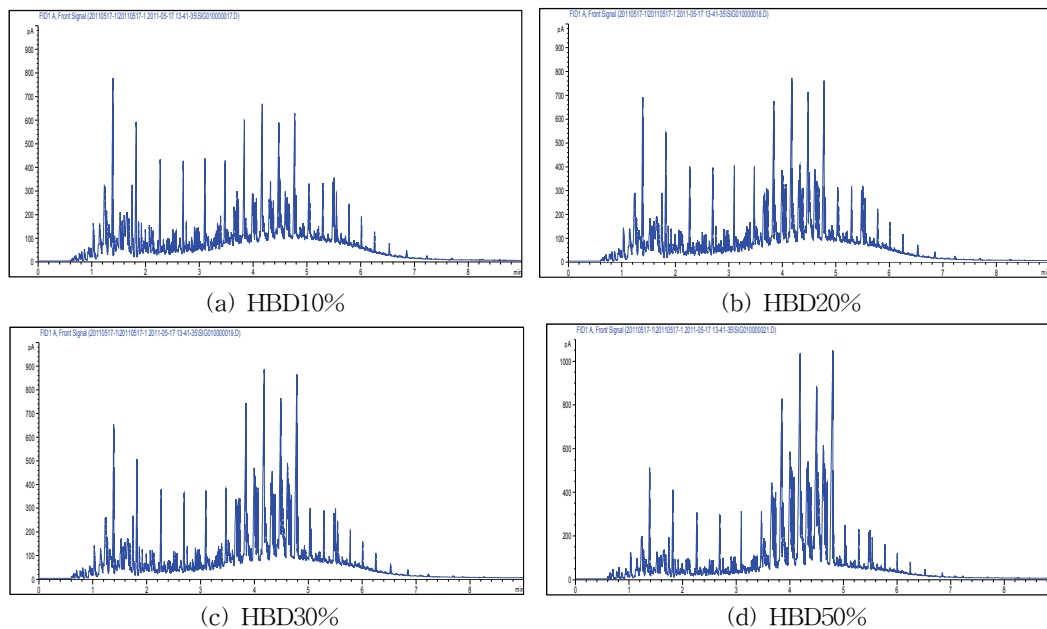


Fig. 4. The GC chromatograms of HBD blends in automotive diesel.

이오디젤의 혼합비율에 따른 자동차용 경유의 세탄가를 유도세탄가 시험기로 분석한 결과, 수첨바이오디젤의 혼합비율이 높아질수록 유도세탄가는 초기(미혼합) 50.0에서 64.4(50 부피%)로 분석되어 경유보다 압축착화 성능이 우수한 연료적 특성을 나타내었다(Fig. 7). 이는 증류성상 데이터와 밀도를 이용하여 얻어지는 세탄지수도 같은 결과를 나타내었는데, 이는 90 % 유출온도와 밀도가 낮기 때문이다.

수첨바이오디젤은 n-paraffin이 주성분을 이루므로 저온 품질특성이 열악한 단점을 보여주고 있다. 따라서 자동차용 경유의 유동점과 저온필터막힘점을 고려할 때 혹한기(11월 15일부터 2월 28일까지) 동안은 30 부피% 이상을 혼합하면 자동차용 경유의 품질기준을 벗어남을 알 수 있다. 그러나, 이는 기존 자동차용 경유가 겨울철에 공급할 경우 저온유동성 향상제와 같은 첨가제를 투여하여 극복할 수 있을 것으로 사료된다.

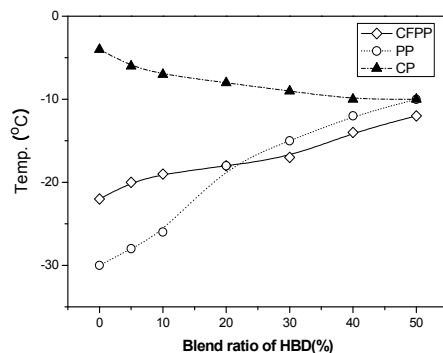


Fig. 5. The comparison of low temperature characteristics(CFPP, PP, CP) of HBD blends compared to automotive (winter).

Table 3. The Quality Characteristics of HBD Blend in Automotive Diesel¹⁾

Property	HBD(%)						
	2	5	10	20	30	40	50
Pour point(PP) (°C)	-29.0	-29.0	-26.0	-18.0	-15.0	-12.0	-10.0
Cloud point(CP) (°C)	-6.0	-6.0	-7.0	-8.0	-9.0	-10.0	-9.0
Flash point (°C)	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	42.0	41.0
Viscosity (40°C, mm ² /s)	2.51	2.52	2.54	2.59	2.64	2.70	2.76
Distillation (T90, °C)	347.5	346.6	345.6	339.0	334.9	327.0	322.3
Carbon residue 10% (wt.%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Water and sediment (Vol.%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sulfur (mg/kg)	3.95	4.02	4.09	4.25	4.31	4.34	4.36
Ash (wt.%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cetane number (IQT) ²⁾	50.9	52.0	53.3	55.9	59.7	61.7	64.4
Copper corrosion (100°C, 3h)	1	1	1	1	1	1	1
Cold Filter Plugging Point(CFPP) (°C)	-22.0	-20.0	-19.0	-19.0	-17.0	-14.0	-12.0
Density@15°C (kg/m ³)	823.9	822.6	820.3	820.3	811.4	806.7	802.3
Polyaromatics (wt.%)	1.04	1.04	0.92	0.85	0.87	0.63	0.56
Total aromatics (wt.%)	19.90	18.76	17.66	15.99	14.17	12.07	10.16

¹⁾Automotive diesel for winter

²⁾Winter(Nov.15~Feb.28) : min.48, IQT : Ignition Quality Tester

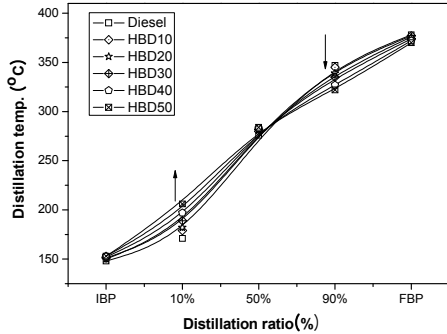


Fig. 6. The comparison of distillation temperature distribution of HBD blends compared to automotive diesel(winter).

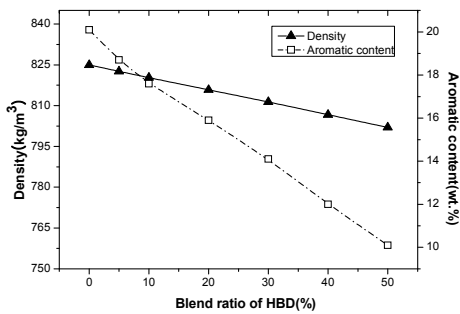


Fig. 7. The comparison of density and aromatic contents of HBD blends compared to automotive(winter).

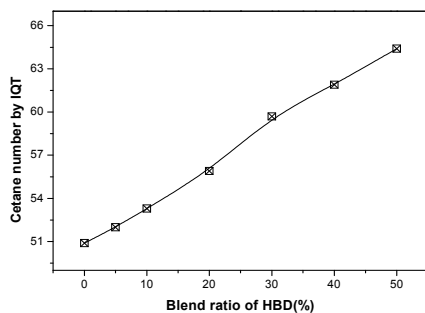


Fig. 8. The comparison of cetane number of HBD blends compared to automotive(winter) by ignition quality tester(IQT).

3. 결론

본 연구에서는 국내에서 R&D 수준의 파일럿 플랜트에서 합성된 수첨바이오디젤(HBD)을 국내 자동차용 경유에 혼합(2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 부피%)하여 경유 대체연료로서 품질특성을 알아보았다. 따라서 차량 연료 사용을 위한 R&D 수준의 파일럿 플랜트에서 합성된 수첨바이오디젤의 연료적 특성을 아래와 같이 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수소첨가 공정에 의해 합성된 수첨바이오디젤은 n-paraffin이 주성분이므로 저온특성(필터막힘점, 유동점, 담점)은 동절기 자동차용 경유보다 열악한 면을 나타내었다. 즉, 수첨바이오디젤의 저온특성(유동점, 담점, 필터막힘점) 중 필터막힘점은 경유(-22 °C) 보다 높은 3 °C로 품질기준을 만족하지 못하며, 유동점 및 담점도 역시 경유보다 높게 측정되었다.
2. 수첨바이오디젤의 밀도는 779 kg/m³로 자동차용 경유의 밀도 825 kg/m³ 보다 다소 낮게 분석되었다. 이러한 이유는 수첨바이오디젤의 증류성상에서 50 % 유출온도부터 종말점까지 비점범위가 경유보다 낮으며, 또한 방향족을 거의 함유하지 않기 때문이다. 한편, 경유의 압축착화 성능을 알 수 있는 유도세탄가는 83.0으로 분석되어 경유(50.9)보다 압축착화 성능이 우수한 연료적 특성을 보여주고 있다.
3. 수첨바이오디젤을 동절기 자동차용 경유에 혼합비율 (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 부피%)로 제조하여 국내 자동차용 경유의 품질기준을 만족한지에 대한 품질평가의 결과, 수첨바이오디젤 함량이 20 부피 %까지는 현행 자동차용 경유의 품질기준을 만족함을 알 수 있었다.
4. 수첨바이오디젤을 30 부피% 이상을 혼합할 경우, 국내 자동차용 경유의 품질기준을 벗어나는데, 기존 자동차용 경유에 첨가하고 있는 저온유동성 향상제와 같은 첨가제를 투여하여 극복할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2011년 지식경제부 에너지자원인력 양성사업의 일환인 “바이오에너지 핵심기술연구센터”의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Felix, M. Emily, M. Jan and E. Ottmar. Climate policies for road transport revised (I) : evaluation of the current framework, *Energy Policy*, **39**, 2396 (2011).
2. R. E. H. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler and M. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresour. Technol*, **101**, 1570 (2010).
3. S. K. Hoekman, Biofuels in the US.-challenge and opportunities, *Renewable Energy*, **34**, 14 (2010).
4. S. N. Naik, V. V.Goud, P. K. Rout and A. K Dalai, Production of first and second generation biofuels : A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 578 (2010).
5. B. Mustafa and B. Havva, A critical review of biofuel as vehicular fuel, *Energy Conversion and Management*, **49**, 2727 (2008).
6. IEA. World Energy Outlook, International Energy Agency. OECD/Paris (2009).
7. N. Scarlat and J. -F. Dallemand, Recent development of biofuels/bioenergys Sustainability certification : A global Overview, *Energy Policy*, **39**, 1630 (2011).
8. L. C. Meher, S. D. Vidya, S. N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248 (2006).
9. M. Fangrui, And A. H. Milford, Biodiesel production : a review, *Bioresour Technol*, **70**, 1(1999).
10. A. K Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progr Energy Combust Sci*, **33**, 233-271 (2007).
11. G. Knothe, J. Krahl and J. V. Gerpen, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, IL (2005).
12. K. Bozbas, Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable Sustainable Energy Rev*, **12**(2), 542 (2008).
13. D. Y. C, Leung, B. C. P. Koo and Y. Guo, Degradation of biodiesel under different storage conditions, *Bioresour. Technol*, **97**(2), 1570 (2010).
14. A. Monyem and Gerpen, J. H.. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emission. *Biomass Energy*, **20**, 317 (2001).
15. G. W. Huber, P. O' Connor and A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A : General*, **329**, 120 (2007).
16. S. Mikkonen, Second-generation renewable diesel offers advances, *Hydrocarbon Processing*, **87**(2), 63 (2008).
17. R. J. Farrauto and C. Bartholomew, Introduction to Catalytic Processes, Chapman & Hall, London, UK (1997).
18. L. Rantanen, R. Linnaila and P. H. T. Aakko, NExBTL-Biodiesel fuel of the second generation, *SAE Technical Paper* 01-3771 (2005).
19. H. Aatola, M. Larm and T. Sarjoavaara,, Hydrotreated vegetable oil(HVO) as a renewable diesel fuel : Trade-off between NOx, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine, *SAE Technical Paper* 01-2500 (2008).
20. S. Bezergianni and A. Kalogianni, Hydrocracking of used cooking oil for biofuel production, *Bioresour Technol*, **100**, 3927 (2009).

21. S. Bezergianni, A. Dimitriadis, A. Kalogianni, P. A. Pilavachi, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: effect of temperature on product yields and heteroatom removal, *Bioresour. Technol*, **101**, 6651 (2010).