< 기술논문 >

바이오디젤 산화안정제가 물성 및 배출가스에 미치는 영향 연구

강 형 규^{1,4)} · 송 호 영¹⁾ · 박 수 열²⁾ · 오 상 기³⁾ · 나 병 기^{*4)}

한국석유관리원 석유기술연구소¹⁾ · 한국화학연구원 환경자원공정연구센터²⁾ · 경기과학기술대학교 자동차과³⁾ ·
충북대학교 화학공학과⁴⁾

The Study for Effect of Biodiesel Antioxidants on Properties and Emissions

Hyungkyu Kang^{1,4)} · Hoyoung Song¹⁾ · Sooyoul Park²⁾ · Sangki Oh³⁾ · Byungki Na^{*4)}

¹⁾Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, 33 Yangcheong 3-gil, Okchang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

²⁾Research Center for Environmental Research & Resources & Process, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107 Sinseong-ro 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

³⁾Department of Automotive Engineering, Gyeonggi College of Science and Technology, Gyeonggi 429-792, Korea

⁴⁾Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received 1 July 2013 / Revised 26 August 2013 / Accepted 28 October 2013)

Abstract : Biodiesel as alternative fuels has been widely studied due to biodiesel merits such as lower sulfur, lower aromatic hydrocarbon and higher oxygen content. But biodiesels could be easily oxidized by several conditions. In this study, various antioxidants such as propyl gallate, TBHA, TBHQ, DTBHQ, butyl-amin, aniline and pyrogallol were added in the biodiesel produced by the used cooking oil, then the material property test and the vehicle emissions test were conducted in accordance with test method. From the results of material property test, all antioxidants were suitable for the quality standard of density and kinematic viscosity, but Propyl gallate and Pyrogallol, as a type of Gallate additives, showed that the result of TAN increased rapidly according to the increase of the amount of additives. In the oxidation stability test, TBHQ, Butyl-amine and Aniline showed the excellent oxidation stability. Also, when considering the material property test, TBHQ was verified to the most excellent additives. In case of the vehicle emissions test, the testing was conducted by using the biodiesel added by TBHQ and was conducted by using two light duty diesel vehicles suitable for the EURO 4 and EURO 5 emission regulation. The result of testing showed that when the TBHQ was added, the amounts of CO, NOx and NMHC+NOx were decreased but the amount of CO₂ was increased.

Key words : Antioxidant(산화방지제), Biodiesel(바이오디젤), TBHQ(Tertiary Butyl Hydroquinone, 삼차부틸하이드로퀴논), Oxidative stability(산화안정성), Emission(배출가스), Used cooking oil(폐식용유)

1. 서 론

화석연료 사용에 따른 대기오염과 지구온난화 문제가 대두되고 있는 가운데 바이오연료의 사용은 유해 배출가스를 줄일 뿐 아니라, 바이오연료 원료 식물이 대기 중의 이산화탄소를 통한 광합성으로

지구온난화 감소에 기여할 수 있어 세계적으로 관심을 받고 있다. 이러한 시대적 상황에 따라 바이오디젤은 합산소연료로써 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 입자상물질(PM) 등의 배출물질을 저감하는데 효과적이며, 화석연료 고갈문제에 따른 지속가능한 에너지원으로서 세계적으로 활용도가 점차 높아지고 있다.¹⁾

*Corresponding author, E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

이 중 바이오디젤은 매우 다양한 원료물질로부터 생산되어지며, 이 원료물질은 대부분 식물성 유지(대두유, 팜유 등), 동물성 유지 및 폐식용유 등이다. 식물성 유지는 화학적으로 지방산과 글리세린의 화합물인 트리글리세라이드(Triglycerides)가 주성분이며 지방산 중의 일부물질은 대기중의 산소와 결합하여 유기지방산 등을 형성하며 밀도, 동점도, 전산가, 산화안정도 등의 물성 특성에 영향을 준다.

이러한 바이오디젤의 산화안정성 문제를 해결하기 위해 산화방지제를 첨가하고 있으며, 본 연구에서는 다양한 산화방지제를 대상으로 석유 및 석유 대체연료 사업법과 대기환경보전법에 근거한 자동차연료의 물성 특성에 따른 자동차성능에 미치는 영향을 조사 및 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 바이오디젤

바이오디젤이란 식물성 유지, 동물성 유지 및 폐식용유 등의 재생 가능한 자원을 촉매 존재하에서 알코올과 반응시켜 생성되는 에스테르 혼합물을 말하며 경유와 물성이 유사하므로 경유에 혼합하여 압축착화 방식인 디젤엔진에 사용할 수 있다.²⁻⁶⁾ 이러한 일반적인 바이오디젤의 합성 반응식을 Fig. 1에 나타내었다.

바이오디젤의 사용은 환경적인 측면에서 경유 자동차의 배출가스 저감 효과가 있을 뿐만 아니라 생분해도가 높아 유출시 환경오염이 적게 발생하는 장점도 있다.⁷⁾

바이오디젤은 사용되는 원료물질에 따라 서로 다른 물리·화학적 특성을 보인다. 대두유를 원료로한 바이오디젤의 지방산 조성은 Table 1과 같고, 조성비율은 Linoleic acid(C18:2)와 Oleic acid(C18:1)가 약

Table 1 Dominant fatty acid (FA) groups found in biodiesel

Carbon	Number of double bond			
	0	1	2	3
16	palmitic acid ME	palmitoleic acid ME		
18	stearic acid ME	oleic acid ME	linoleic acid ME	linolenic Acid ME
20	arachidic acid ME	gondoic acid ME	eicosadienoic acid ME	eicosatrienoic acid ME
22	behenic acid ME	erucic acid ME		
24	lignoceric acid ME	nervonic Acid ME		

80%이고, 인지지방질인 Lecithin이 약 1.5% 정도이다.

지방산 중 Linoleic acid(C18:2)의 함량이 많을수록 저장 안정성이 저하된다고 한다.⁸⁾ 본 연구에서는 원료물질로 폐식용유를 사용하였으며 이는 대두유와 비슷한 조성을 가지고 있다.

2.2 바이오디젤 산화방지제

바이오디젤 산화방지제는 천연 산화방지제와 합성 산화방지제로 구분할 수 있다. 천연 산화방지제에는 Tocopherol, Ascorbic acid, β -carotene 등이 있고, 합성 산화방지제는 페놀 화합물이 대표적이며 Butylated hydroxyanisole, Butylated hydroxytoluene, Propyl gallate, Tertiary butyl hydroquinone 등이 있다. 이중 대표적인 바이오디젤 산화방지제는 TBHQ (Tertiary butyl hydroquinone)이며 구조는 Fig. 2와 같다.^{9,10)}

Fig. 2 Schematic of TBHQ

Fig. 1 Transesterification of FAME

3. 시험방법 및 장치

3.1 물성시험

본 연구를 위해 개발한 산화방지제는 Propyl gallate, TBHA, TBHQ, DTBHQ, Buty-amine, Aniline, Pyrogallol 등 총 7종이다. 순수한 폐식용유 바이오디젤에 첨가제를 100ppm, 200ppm, 300ppm, 400ppm, 500ppm을 첨가하고 산화안정도, 밀도, 동점도 및 전산가 등을 각각 시험하였다. 그리고 110°C에서 10일 동안 강제 산화시켜 산화되기 전·후의 물성 시험 항목들의 변화를 비교분석하였다.

3.1.1 Oxidative Stability

바이오디젤 산화안정성 시험은 바이오디젤을 110°C 공기 흐름 조건에서 산화시켜 산화물인 유기산이 증류수에 녹아 전도도가 급격히 증가하는 시간을 측정하는 시험으로 본 연구에서는 EN 14112 시험방법을 적용하였으며 산화안정도 시험기(Rancimat Tester)를 사용하였다.

3.1.2 Density

바이오디젤 밀도 시험은 KS M 2002 시험방법을 적용하였으며, Kyoto Electronics co.의 DA-3000 밀도 시험기를 사용하였다.

3.1.3 Kinematic Viscosity

식물성 유지를 FAME로 변환하는 주된 이유는 동점도를 낮추어 유동성을 개선하기 위함이다. 산화안정성이 나쁜 바이오디젤의 경우, 산화반응이 진행되면 고분자 물질이 생성되고, 동점도의 상승을 초래하게 되므로 동점도는 바이오디젤의 중합반응의 척도로 알려져 있다. 산화에 의한 열화 반응에 의해 생성된 유리 지방산은 분자량이 높아 FAME보다 동점도가 높게 되고, 동점도가 높게 되면 유동성이 악화되어 연료 분사량에 변화를 주게 된다. 동점도 시험은 KS M 2012 시험방법을 적용하였고, CAV-2100 자동 동점도 측정기를 사용하였다.

3.1.4 TAN(Acid Number)

전산가는 유리 지방산 또는 산성 촉매 분위기 하에서 제조된 바이오디젤에 남아 있을 수 있는 산의 양을 나타내는 척도로 연료 순환시스템의 부식과 밀접한 관계가 있다. 전산가는 KSM ISO 6619 시험방법을 적용하였으며, Metrohm과 Titrino plus 전산가

시험기를 사용하였다.

3.2 배출가스 시험

개발된 바이오디젤용 산화방지제가 국내 첨가제 관련 법적기준을 만족하는지를 평가하기 위해 자동차 배출가스 시험을 실시하였다.

3.2.1 시험용 자동차 및 연료

배출가스 규제가 강화되고 연료분사기술이 발달함에 따라 CRDI(Common Rail Direct Injection) 시스템의 성능에도 차이가 있다. 첨가제가 자동차 배출가스에 미치는 영향을 조사하고, CRDI 시스템의 차이에 따른 배출가스 특성도 동시에 조사하기 위해 Table 2와 같이 동일 차종(Hyundai, SantaFe)에 다른 사양의 연료분사시스템이 적용된 2대의 자동차를 선정하여 시험하였다.

사용된 바이오디젤의 원료는 폐식용유이며 첨가제를 첨가하지 않은 100% 바이오디젤과 산화안정도 시험에서 가장 우수한 성능을 보인 TBHQ를 500ppm 함유한 100% 바이오디젤을 경우에 각각 20%씩 혼합하여 배출가스 시험용 연료로 사용하였다.

Table 2 Specifications of test vehicles

Engine	Displacement(cc)	Fuel system	Remarks
D-engine	2,200	CRDI(second generation)	EURO 4
R-engine	2,200	CRDI(third generation)	EURO 5

3.2.2 차대동력계시스템

Fig. 3은 차대동력계시스템으로 시험용 자동차를 규정된 시험방법으로 제어하는 동력계와 자동차에서 나오는 배출가스를 포집하고 분석하는 배출가스 분석기로 구성되어 있다.

Fig. 3 Diagram of Chassis dynamometer

3.2.3 시험방법

자동차 배출가스 시험은 대기환경보전법 첨가제 고시에 근거한 국내 경유자동차 배출가스 시험방법인 NEDC mode를 적용하였다.

Fig. 4와 같은 NEDC mode는 현재 유럽 등에서 배출가스를 측정할 목적으로 사용되고 있다.

Fig. 4 NEDC mode

4. 연구결과

4.1 물성시험 결과

Fig. 5는 첨가제 7종의 산화안정도 시험결과를 나타낸다. 첨가제 함량이 증가함에 따라 산화안정도

는 증가하는 경향을 보이고 있으며 대부분 첨가량에 비례적으로 증가한다. 7종의 첨가제 중 TBHQ가 가장 우수한 성능을 보이며 Propyl gallate, Butyl-amine, Aniline, Pyrogallol 등 4종의 첨가제도 목표치인 500ppm 첨가 시 10시간 이상의 성능을 보였다. 110°C에서 10일 동안 강제산화 시킨 후의 산화안정도는 전반적으로 감소되었다. 이는 강제산화 과정에서 단일결합 구조가 산화가 일어나기 쉬운 이중결합 구조로 변형되었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 밀도 결과이며, 첨가제 첨가 전·후 밀도의 변화는 아주 미미했으며 품질기준(0.860 이상, 0.900 이하)을 만족하였다. 첨가제 증가에 따라 밀도도 비례적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으나, 그 변화는 아주 미미하여 무시할 수 있는 수준이다. 강제산화 후 전반적으로 밀도가 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 강제산화에 의한 중합반응으로 고분자 물질이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 전산가 시험결과를 나타내었다. Gallate계 첨가제인 Propyl gallate와 Pyrogallol의 전산가는

Fig. 5 Results of oxidative stability for biodiesels containing additives of 7 kinds, from 100ppm to 500ppm, comparing new biodiesel (unaged) with aged biodiesel oxidized at the temperature 110°C and for 10day

Fig. 6 Results of density for biodiesels containing additives of 7 kinds, from 100ppm to 500ppm, comparing new biodiesel (unaged) with aged biodiesel oxidized at the temperature 110°C and for 10day

Fig. 7 Results of TAN for biodiesels containing additives of 7 kinds, from 100ppm to 500ppm, comparing new biodiesel (unaged) with aged biodiesel oxidized at the temperature 110°C and for 10day

Fig. 8 Results of kinematic viscosity for biodiesels containing additives of 7 kinds, from 100ppm to 500ppm, comparing new biodiesel (unaged) with aged biodiesel oxidized at the temperature 110°C and for 10day

다른 첨가제에 비해 월등히 높은 수치를 보였으며 Pyrogallol의 경우 500ppm 첨가 시 품질기준(0.50 이하)을 초과하여 바이오디젤 첨가제로서 적합하지 않은 것으로 판단된다. 나머지 5종의 첨가제는 품질 기준을 만족하였고, 첨가제 증가에 따른 결과 값이 큰 변화를 보이지 않아 전산가 항목에서 안정적인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 첨가제 7종의 동점도를 나타낸다. 첨가제에 의한 동점도의 변화는 미미하였으며 첨가제 증가에 따른 변화도 미미하였다. 강제산화에 따른 동점도 증가현상이 관찰되었으며 이는 산화반응이 진행되어 고분자 물질이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 모든 첨가제가 품질기준(1.9 이상 5.0 이하)을 만족하였으며 안정적인 특성을 보였다.

Table 3은 7종의 첨가제에 대한 밀도, 동점도, 전산가 및 산화안정도 등을 품질기준과 비교하여 첨가제로서 적합한지 여부를 나타낸 것이다.

Pyrogallol이 전산가에서 품질기준에 부적합하여 첨가제로서 적절하지 않은 것으로 나타났으며, Hydroquinone 계열의 TBHA, DTBHQ는 산화안정도에서

Table 3 Quality standard and requirement suitability

Additive sample NO	Requirement (containing 500ppm)			
	Density	K.V	TAN	Oxidative stability (standard: 6, target : 10h)
Propyl gallate	OK	OK	OK	OK
TBHA	OK	OK	OK	OK (less than 10h)
TBHQ	OK	OK	OK	OK
DTBHQ	OK	OK	OK	OK (less than 10h)
Butyl-amine	OK	OK	OK	OK
Aniline	OK	OK	OK	OK
Pyrogallol	OK	OK	NO	OK

품질기준은 만족하나 연구과제의 목표치인 10시간 이상에 미치지 못하는 결과를 보여 개발 첨가제로서는 결함이 있는 것으로 판단하였다. 또한 Propyl gallate도 전산가에서 품질기준에 적합하나 500ppm 첨가 시 수치가 높고 첨가제 증가에 따른 전산가 증가 경향이 커서 첨가제로서 부적합한 것으로 판단하였다.

결국 TBHQ, Butyl-amine, Aniline 등이 바이오디젤 산화방지제로 적합하다 판단하였고, 모든 시험 항목에서 가장 우수한 TBHQ를 자동차 배출가스 시

험대상으로 선정하였으며 산화방지제의 첨가량은 500ppm으로 결정하였다.

4.2 자동차 배출가스 결과

7종의 첨가제 중 물성 및 산화안정성 시험에서 가장 우수한 성능을 보인 TBHQ를 첨가한 연료를 대상으로 국내 대기환경보전법 관련 법적 기준을 만족하는지를 평가하기 위해 자동차 배출가스 시험을 실시하였다.

대기환경보전법 배출가스 관련 허용기준은 NMHC+NO_x를 대상물질로 보고 있는데 NMHC는 배출값이 0.01g/km 이하로 소량이어서 NO_x에 의해서 그 결과가 크게 좌우된다.

연소에서 NO_x는 nitric oxide(NO)의 형성에서 시작한다. NO는 대부분 연소실내부에서 만들어지며, NO₂는 대기중 산소나 ozone(O₃)과 산화반응으로 만들어진다. NO는 thermal NO, prompt NO, fuel NO 및 NNH mechanism으로 구분할 수 있다.¹¹⁾ 압축착화기 관에서 NO_x의 대부분은 NO로 구성되어 있다.

Thermal(Zeldovich) NO는 고온(1700K 이상)에서 대기중 질소(N₂)가 산화됨에 따라 만들어지면, prompt (Fenimore mechanism) NO는 hydrocarbon 화염 전단의 free radical에 의해서 만들어진다. Fuel NO_x는 연소과정에서 연료에 포함된 nitrogen(N)의 반응에 의해 형성된다.

바이오디젤(BD)은 경유보다 많은 NO_x를 배출하는 것으로 알려져 있다. 바이오디젤의 NO_x 증가는 분자구조로 인한 영향이 크며, 다양한 이론이 제시되고 있다. 높은 단열화염온도, soot의 낮은 복사, 분사시기의 전진, 화학양론적인 연소, 함산소량, 큰 분무입자의 크기, 증가된 prompt NO 등이 대표적이다. 이 중 prompt NO의 증가로 인한 영향이 바이오디젤이 경유보다 많은 NO_x를 배출하는 주요한 원인이다.¹²⁾

Fig. 9와 Fig. 10은 NO_x 및 NMHC+NO_x에 대한 시험결과를 나타내었고, 그림에서의 결과와 같이 NO_x가 배출량의 대부분을 차지하고 있으며 TBHQ를 첨가하였을 때 NO_x가 8.6%~9.9% 감소하였다. 이러한 결과는 앞서 연구한 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.¹³⁻¹⁷⁾

산화방지제는 바이오디젤의 free radical(CH radical)

Fig. 9 Results of NO_x

Fig. 10 Results of NMHC + NO_x

을 감소시키는 것으로 알려져 있다. TBHQ 첨가로 인해 바이오디젤의 free radical이 감소하고 이로 인한 prompt NO가 감소한 것이 주요한 원인인 것으로 판단된다.

Fig. 11과 Fig. 12는 CO와 CO₂의 시험결과를 나타내었고, 그림에서와 같이 CO는 4.3%~7.9% 감소하였고, CO₂는 0.2%~2.6% 증가하였다.

CO는 연료의 불완전 연소에 의해 발생하는 물질이고, CO₂는 연료의 완전 연소에 의해 발생하는 물질로서 CO와 CO₂는 동일한 시험조건에서 상반된 결과를 보여야 한다. 따라서 본 연구에 사용되어진 TBHQ는 연소반응에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

그러나 TBHQ의 분자구조는 연소반응 시 OH라디칼을 발생시키고, 이때 발생된 OH라디칼은 연소반응에서 불완전연소를 유발하게 된다. 이러한 불완전 연소는 CO의 증가¹⁸⁻²⁰⁾하게 되나, 본 연구에서는 상반된 결과를 보였다. 이는 소량의 TBHQ 첨가에 의한 시험으로 향후 TBHQ 첨가량을 변화시키며 배출가스에 미치는 영향을 다양한 관점에서 연구해야 할 것이다.

Fig. 11 Results of CO

Fig. 12 Results of CO₂

결론적으로 TBHQ를 첨가한 시험용 연료를 사용하였을 경우 두 대의 시험 자동차 모두에서 규제물질인 CO, NO_x, NMHC+NO_x가 감소하는 긍정적인 결과를 볼 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 개발된 7종의 산화방지제의 첨가량을 달리하여 물성의 변화를 시험하였으며, 산화안정도가 가장 우수한 첨가제 TBHQ를 사용하여 자동차 배출가스 시험을 실시하였다.

- 1) 7종의 첨가제를 시험한 결과 모두 산화안정도가 향상되었으며 그중 TBHQ가 가장 좋은 특성을 나타내었다.
- 2) 밀도, 동점도 항목에서 모든 첨가제가 품질기준을 만족하였으나 전산가 항목에서 Gallate계열의 첨가제인 Propyl gallate, Pyrogallol이 첨가량 증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 보였다.
- 3) 연료에 첨가제 TBHQ를 500ppm 첨가하고 자동차 배출가스 시험을 실시한 결과, 규제물질인 CO, NO_x, NMHC+NO_x는 감소하였고, CO₂는 증가하였다.

본 연구에서 개발한 바이오디젤용 산화방지제 TBHQ는 국내 석유 및 석유대체연료 사업법과 대기환경보전법에 근거한 관련 법적 기준을 모두 만족하는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 중소기업청 산학연 공동기술개발사업(과제명 : 바이오디젤 물성향상을 위한 첨가제 개발)으로 수행되었으며, 주관기관인 한국화학연구원 관계자분들께 깊이 감사드립니다.

References

- 1) S. H. Yoon, J. P. Cha, J. W. Hwang, N. W. Sung and C. S. Lee, "Combustion and Particulate Emissions Characteristics in a CI Engine Fueled with Biodiesel-bioethanol Blended Fuel," Transactions of KSAE, Vol.17, No.6, pp.1-7, 2009.
- 2) G. Knothe, R. O. Dunn, in: F. D. Gunstone, R. J. Hamilton (Eds.), "Oleochemical Manufacture and Applications," Sheffield Academic, Sheffield, UK, 2001, pp.106-163 (Chap. 5).
- 3) G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby, in: B. C. Saha, J. Woodward (Eds.), ACS Symp. Ser. 666: "Fuels and Chemicals for Biomass," American Chemical Society, Washington, DC, pp.172-208, 1997.
- 4) M. S. Graboski and R. L. McCormick, "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines," Prog. Energy Combust. Sci., Vol.24, Issue 2, pp.125-164, 1998.
- 5) J. Krah, J. Bqnger, H.-E. Jeberien, K. Prieger, C. Schqtt, A. Mqnack, M. Bahadir, in: J. S. Cundiff, E. E. Gavett, C. Hansen, C. Peterson, M. A. Sanderson, H. Shapouri and D. L. van Dyne(Eds.), "Analysis of Biodiesel Exhaust Emissions and Determination of Environmental and Health Effects," Proc., Third Liquid Fuel Conference: Liquid Fuel and Industrial Products from Renewable Resources, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, pp.149-165, 1996.

- 6) A. W. Schwab, M. O. Bagby and B. Freedman, "Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils," *Fuel*, Vol.66, No.10, pp.1372-1378, 1987.
- 7) Y. Oh, S. Choi, A. Janchiv and D. Lee "The Effects on Smoke and NO_x with Biodiesel Fuel in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine," *KSAE Annual Conference Proceedings*, pp.20-25, 2010.
- 8) M. Mittelbach and S. Gangl, Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil, *JAOCs*, Vol.78, No.6, pp.573-577, 2001.
- 9) O. Robert, "Dunn Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate (Biodiesel)," *Fuel Processing Technology*, Vol.86, No.10, pp.1071-1085, 2005.
- 10) A. K. Domingos, E. B. Saad, W. W. D. Vechiatto, H. M. Wilhelm and L. P. Ramos "The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel)," *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.18, No.2, pp.416-423, 2007.
- 11) K. Varatharajan, Effect of Antioxidant Additives on NO_x Emissions from a *Jatropha* Biodiesel Fuelled DI Diesel Engine, Ph. D. Dissertation, SRM University, Kattankulathur, 2012.
- 12) P. F. Flynn, R. P. Durrett, G. L. Hunter, A. O. zur Loye, O. C. Akinyemi, J. E. Dec and C. K. Westbrook, "Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, and Empirical Validation," *SAE 1999-01-0509*, 1999.
- 13) M. A. Hess, M. J. Haas, T. A. Foglia and W. N. Marmer, "Effect of Antioxidant Addition on NO_x Emissions from Biodiesel," *Energy & Fuels*, Vol.19, No.4, pp.1749-1754, 2005.
- 14) S. K. Jain, S. Kumar and A. Chaube, "Technical Sustainability of Biodiesel and Its Blends with Diesel in C.I. Engines," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol.2, No.2, pp.101-109, 2011.
- 15) M. Lapuerta, O. Armas and J. Rodríguez-Fernández, "Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.34, No.2, pp.198-223, 2008.
- 16) M. Senthilkumar, A. Remesh and B. Nagalingam, "Complete Vegetable Oil Fueled Dual Fuel Compression Ignition Engine," *SAE 2001-28-0067*, 2001.
- 17) B. Kegl, "Effects of Biodiesel on Emissions of a Bus Diesel Engine," *Bioresource Technology*, Vol.99, No.4, pp.863-873, 2008.
- 18) E. Ileri and G. Kocar, "Effects of Antioxidant Additives on Engine Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fueled with Canola Oil Methyl Ester-diesel Blend," *Energy Conversion and Management*, Vol.76, pp.145-154, 2013.
- 19) K. Varatharajan, M. Cheralathan and R. Velraj, "Mitigation of NO_x Emissions from a *Jatropha* Biodiesel Fuelled DI Diesel Engine Using Antioxidant Additives," *Fuel*, Vol.90, No.8, pp.2721-2725, 2011.
- 20) T. T. Kivevele, L. Kristof, A. Bereczky and M. M. Mbarawa, "Engine Performance, Exhaust Emissions and Combustion Characteristics of a CI Engine Fuelled with *Croton Megalocarpus* Methyl Ester with Antioxidant," *Fuel*, Vol.90, No.8, pp.2782-2789, 2011.