

Synlube 제조에 관한 연구 (I)

한국화학연구소 공업화학연구소
책임연구원 김 중 호

1. 서론

합성윤활유(synthetic lubricant)라 함은 현재까지도 계속되고 있는 광유(mineral oil)전성시대의 광유에 대응되는 말로써 광유계 윤활유로 부터 얻기 어려운 높은 점도지수, 우수한 저온 유동성 등의 특성을 얻기 위해 유기합성방법에 의해 인위적으로 제조한 윤활유의 총칭이며 작동기의 종류, 합성방법, 등에 따라 다양하게 분류된다.

합성윤활유의 종류에는 합성방법에 따라 폴리머형(P형), 비폴리머형(N형)으로 대별되는데, 폴리머형 합성유에는 poly-butene, poly- α -olefin, Polyalkylenglycol, Silicon oil, Chlorofluorocarbon, Perfluoroalkylpolyether 등이 있으며, 비폴리머형 합성유에는 Alkylbenzene, Dibasicacidester, Polyolester, Silicate-ester Polyphenylether, Complex ester 등이 포함된다.

전자의 경우에는 중합반응 조건을 조절하므로써 여러 점도 등급의 합성유들을 얻을 수 있는 반면 후자의 경우에는 분자량이 크지 않으므로 저점도의 것만 얻어지는 것이 특징이다.

위와 같은 여러종류의 합성윤활유들은 1920년대말에 처음으로 생산되기 시작하여 1930년대 초부터 40년대에 걸쳐 Standard Oil of Indiana 사가 Poly- α -olefint² 을, 독일의 I. G. 사가 같은 Poly- α -olefin과 ester oil을 생산한 것이 선구라 할 수 있을 것이다.³⁾ 또 U. C. C. 사에서는 Polyalkylenglycol을 생산하였다. 이 당시의 합성유들은 수율과 성상이 현재에 비해 보잘것 없는 것이었으나 당시로서는 훌륭한 성상의 것이었으며, 독일에서는 2차대전 중 주로 항공기용이나 자동차 엔진용으로 사용하였다.

이와같이 1920년대 말부터 40년대에 걸친 기간을 합성윤활유의 모색기라 할 수 있다.

1950년대 초기에 들어서는 Jet-engine 유의 규격이 제정되어 Dibasicacidester 계의 oil이 사용되게 되었으며, 인산 ester의 난연성을 이용하여 항공기 작동유의 용도가 개척되었다.

1960년대에는 Jet-engine 유로서 Polyol ester 가 군과 민간 항공기에 사용되었다. 이와같이 항공기를 시초로 한 특수분야에서 정착한 시기가 1950~1960년대이다. 또 이시기에 Silicon oil, Polyphenyleter을 포함한 합성유가 출현하여 모든 합성유가 갖추어진 시기라고 할 수 있다.

1970년대가 되어 ethylene 으로부터 양질의 α -olefin을 제조할 수 있는 기술이 축적되면서 우수한 성상의 Poly- α -olefin 이 항공작동유로써 사용되게 되었고, 또 자동차의 배기대책과 두번의 석유 쇼크에 의한 에너지 절약 동향에 대응한 연비절감으로 긴 수명의 합성 engine 유가 등장하였으며, 난연성유는 철강구조장치의 작동유로도 사용되게 되었다.

또한 gear oil, compressor oil 로서도 합성윤활유의 특징을 이용하게 되었다. 이와같이 70년대에는 범용윤활유로서 주목된 시기이며 60년대 까지 등장한 합성유를 응용하는 연구가 성행한 시기이기도 하다.

80년대에 이르러서는 turbo-engine 용으로써 광유와 혼합한 합성윤활유가 사용되는 등 범용유로써의 이용이 진행되고 있어 합성윤활유의 정착기간이라고 할 수 있다.

2. P. A. O. 계 합성유의 개요

2-1 P. A. O. 의 종류 및 물성

폴리머형 탄화수소계 합성유들은 반응조건에 따라 다양한 물성을 갖는 합성유들을 얻을 수 있으며, 공업적으

로 이용가능한 P. A. O. 들의 종류를 40°C에서의 동점도(kinematic viscosity)등급에 따라 편의상 다음 Table 1과 같이 구분하고 있다.

Table 1의 P. A. O. 등급중 일반적으로 P. A. O. 20 및 P. A. O. 40은 저점도 등급으로 분류하여 주로 항공기용 윤활유 및 최고급 승용차용 엔진오일로써 이용되며, P. A. O. 70 및 P. A. O. 200은 중점도 등급으로 광유와 물성이 비슷하여 매우 다양한 용도를 갖는다. P. A. O. 500이상은 고점도 등급으로 분류되며 기어오일, 콤프레시오일, 그리스오일 등의 용도를 갖는다.

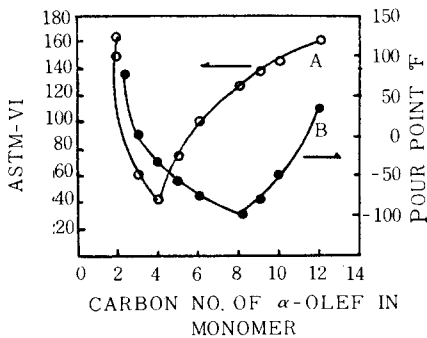
Table 1. P. A. O. 의 등급 및 물성

물성	등급	P.A.O.20	P.A.O.40	P.A.O.70	P.A.O.200	P.A.O.500	P.A.O.1,000
Mwt. avg.		370	570	660	830	1650	1900
KV 40°C		17.07	39.39	71.39	205.3	496.8	1013
KV 100°C		3.70	6.43	9.62	20.57	48.34	86.51
ASTM-V.I.		114	125	124	127	164	176
Pour Point °C		-70	-60	-55	-43	-33	-30
Flash Point °C		200	230	248	264	282	296

2-2 원료 Olefin의 선택

P. A. O. 의 물성에 영향을 미치는 요인들은 촉매제의 종류 및 제조방법, 원료 olefin의 탄소수와 이중결합의 위치등에 따라 달라진다.

다음 Table 2에 이중결합의 위치에 따른 원료 olefin의 점도지수 분석자료를 나타내었으며, Fig. 1에는 α -olefin인 단량체의 탄소수 변화에 따른 C_{30} -P. A. O.의 저온유동성과 점도지수의 상관관계를 도시하였다.⁶



A : V. I. 곡선

B : pour point 곡선

Fig. 1. 단량체 탄소수의 변화에 따른 C_{30} P. A. O. 의 저온유동성 및 점도지수

Table 2에 나타난 바와같이 이중결합의 위치가 말단에 가까울수록 높은 점도지수를 가지며, 따라서 P. A. O. 제조에 있어서는 말단에 이중결합을 갖는 olefin의 경우가 유리함을 알 수 있다.

한편 Fig. 1에서 보면 α -olefin의 탄소수 변화에 대한 점도지수(V. I.)변화를 나타내는 A곡선의 경우 탄소수가 6이상이 되면 점도지수가 100이상인 높은 점도지수를 갖는 P. A. O. 가 얻어지며 저온 유동성(pour point)을 나타내는 B곡선의 경우에서도 탄소수 6이상의 것이 -50 F~-100 F의 낮은 저온유동점을 갖는다. 그러

Table 2 Heptene의 이중결합 위치에 따른 P. A. O. 의 점도지수 변화.

원료 olefin	1-Heptene	2-Heptene	3-Heptene
점도지수	115	65	23

므로 높은 점도지수와 낮은 저온유동점의 특성을 갖는 P. A. O. 제조를 위해서는 탄소수가 6-10성도의 α -olefin이 최적임을 알 수 있다.⁷ 한편 탄소수 6~10의 α -olefin을 원료로 사용하여 C_{30} 의 분자량을 갖는 P. A. O. 를 제조하는 경우 중합도의 차이로 인하여 C_{30} -P. A. O. 의 구조가 달라지게 된다. 이 구조와 넓은 온도 범위에서의 유동성(wide temperature range fluidity) 및 점도지수의 상관관계를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 1-decene의 삼중체, 1-octene의 사중체, 1-hexene의 오중체로 중합도가 증가함에 따라 100°C 동점도는 각각 3.7 cSt, 4.1cSt, 3.8cSt로 상호 유사하지만 -40°C 동점도는 2,070cSt, 4,750cSt, 7,850cSt로 급격히 증가하여 저온 유동성이 나빠짐을 알 수 있으며 propylene decamer의 경우가 되면 -40°C에서 고체가 되었다. 한편 점도지수 역시 중합도가 커질수록 122에서 70까지 낮아져서 넓은 온도범위에서의 유동성이 olefin의 탄소수와 중합도에 따라 달라짐을 알

Table 3. Olefin의 중합도 차이에 따른 C₃₀-P. A. O. 의 구조 및 물성

Name	Carbon No.	Structure	Kinematic Vis. (cSt)			A. S. T. M. - V. I.
			100°C	40°C	-40°C	
decene trimer	30	$\begin{array}{c} \text{C}_7 \quad \text{C}_8 \\ \quad \\ \text{C}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}_{10} \end{array}$	3.7	15.6	2,070	122
octene tetramer	32	$\begin{array}{c} \text{C}_7 \quad \text{C}_6 \\ \quad \\ \text{C}_8 - \text{C} - (\text{C} - \text{C})_{\frac{1}{2}} - \text{C}_8 \end{array}$	4.1	20.0	4,750	106
hexene pentamer	30	$\begin{array}{c} \text{C}_7 \quad \text{C}_4 \\ \quad \\ \text{C}_4 - \text{C} - (\text{C} - \text{C})_{\frac{1}{3}} - \text{C}_6 \end{array}$	3.8	18.1	7,850	96
propylene decamer	30	$\begin{array}{c} \text{C}_7 \quad \text{C}_7 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - (\text{C} - \text{C})_{\frac{1}{4}} - \text{C}_3 \end{array}$	7.3	62.3	solid	70

수 있다.

이는 중합도가 증가함에 따라 구조적으로 가지사슬이 증가하여 낮은 온도에서 쉽게 결정화(crystallize)되고자 하는 경향이 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소수 6~10의 α -olefin 가운데 넓은 온도 범위에서의 유동성(wide temperature range fluidity)이 가장 우수한 1-decene을 원료로 하고 삼중체의 선택성을 높이기 위한 실험을 수행하였다.

2-3 중합촉매의 선정

P. A. O.의 제조과정중 가장 중요한 단계는 중합 반응 단계이다. 중합반응은 인화점 및 저온유동성과 같은 윤활유의 기본물성에 나쁜 영향을 주는 이성체의 생성을 최대한 억제해야 한다. 그리고 여러가지 등급의 P. A. O.를 얻기 위하여는 중합도를 쉽게 조절할 수 있어야 하고 그에 따른 재현성이 우수해야 하며 특히, 저점도 P. A. O.인 경우에는 3중체 및 4중체의 선택성을 높여야 한다. 또한 높은 점도지수, 낮은 저온유동성 등의 조절을 위하여 탄소골격의 이성체화 현상(isomerization)도 최소화 해야한다.

이와같은 중합반응시의 요구사항들은 촉매계의 종류에 따라 크게 달라지며 적절한 촉매계의 선택에 의해 원하는 물성의 P. A. O. 제조가 가능하다. 이들 촉매계는 다음의 4가지로 대별된다.¹⁰⁾

가) 열 중합(Thermal polymerization)

α -olefin을 오랜시간동안 촉매없이 가열하여 중합시키는 반응으로서 얻어지는 P. A. O.는 중합도 및 이성체화 현상을 조절할 수 없기 때문에 점도가 크며 산화안정성이 나쁘다.¹¹⁾

나) 라디칼 중합(Radical Polymerization)

α -olefin을 Benzoylperoxide 혹은 dialkyl 또는 tertiary-alkyl-peroxide 와 같은 radical initiator 촉매를 이용하여 중합 반응시키는 방법으로 이 촉매계는 중합도를 조절하기 어려우며 수율이 낮고 중합반응 생성물이 탄소골격의 이성체화 현상때문에 낮은 점도지수를 나타낸다.¹²⁾

다) Ziegler-Type 촉매를 이용한 중합

α -olefin을 TiCl₄-AlEt₃ 촉매를 이용하여 중합반응시키면 Al/Ti의 몰비의 변화에 따라 다양한 윤활성상의 P. A. O.가 얻어지고,¹³⁾ 특히 최근에는 저점도의 P. A. O.를 얻기 위하여 수정된 촉매제로 Metal hydride-AlCl₃-TiCl₄-Na의 촉매계를 이용한 합성방법 개발이 연구되고 있다.¹³⁾ 그러나 촉매의 취급이 용이하지 못하며, 따라서 공업화에 부적당한 것으로 알려져 있다.

라) Friedel-Crafts 촉매를 이용한 중합

Friedel-Crafts형 촉매로써 잘 알려진 AlCl₃ 및 BF₃ 촉매계를 이용하여 α -olefin을 중합반응시키는 방법으로써 이들 두가지 촉매계들은 물이 없으면 촉매로써의 역할을 못할뿐만 아니라,¹⁴⁾ 물의 함유량에 따라 반응성에 크게 영향을 미치므로 물의 함유량을 일정하게 유지시키거나 물을 대신한 조절이 용이한 조촉매를 이용하여 촉매계의 활성도(activity)를 규칙적으로 재현성있게 유지시켜야 한다.

BF₃-촉매계의 경우¹⁵⁾ 물 혹은 물을 대신한 유기화합물들을 protonic-조촉매로써 사용하¹⁶⁾ 바, 얻고자 하는 점도 등급에 따라 탄소수 3-4이상의 유기산¹⁶⁾ 및 알콜^{17) 18)}, 에테르, 케톤, 폴리올²¹⁾ 등을 이용하므로써 활

성도를 조절한다. BF₃-촉매제는 3중체 및 4중체에 대한 선택성이 AlCl₃-촉매제보다 우수하여 저점도 P. A. O. 를 얻기에 유리한 반면 반응에 영향을 미치는 온도의 조절이 어려우며, 따라서 재현성이 좋지않고 촉매가 기체상태이므로 취급이 용이하지 않은점, 촉매를 회수하여 재사용할 수 없는 점 등이 단점으로 알려져 있다

AlCl₃-촉매제의 경우 역시 얻고자 하는 점도등급에 따라 각기 다른 많은 종류의 조촉매들을 사용한다. 중점도 및 고점도 등급의 P. A. O. 를 얻기 위하여 사용되는 조촉매로는 Ethylacetate, Polyhydric alcohol, Polyhydric alcohol의 acyl 및 alkyl 치환체, 1가알콜, 지방산 등을 이용한다.

AlCl₃-촉매제는 3중체 및 4중체에 대한 선택성이 BF₃-촉매제보다 우수하지 못하나 반응온도 조절이 용이하여 재현성이 좋고 촉매의 취급이 용이할 뿐 아니라 촉매의 재사용이 가능하다는 등의 장점이 있어 공업화하기에 유리한 촉매제이다.^{22, 23} 그러나 일반적으로 알려진 바와는 AlCl₃계 촉매만으로는 저점도 P. A. O. 를 얻기가 어렵기 때문에 최근에 이르러 여러가지 수정된 AlCl₃-촉매제²⁴가 개발되었으며, 이를 사용하여 저점도 등급의 P. A. O. 를 제조하는 추세에 있다. 따라서 본 연구에서는 공업화에 유리한 AlCl₃-촉매제를 선정하였으며, 저점도 P. A. O. 를 형성하기 위하여 수정된 AlCl₃ 촉매제를 이용하여 실험하였다.

2-4 P. A. O. 제조공정의 사례

P. A. O. 를 얻기 위한 일반적인 제조공정은 다음 Fig. 2에서 보는 바와같이 크게 5단계의 공정으로 이루어져 있다.

2-5 외제시료의 분리분석

2-5-1 합성유의 종류 결정

외제시료의 GC chromatogram과 IR spectrum은 Fig. 3, 4와 같다. Fig. 3의 GC chromatogram을 보면 retention time이 36min, 46min, 56min의 세 peak가 10min간격으로 균일하게 얻어졌다. 이 결과로 부터 외제시료는 단일 monomer가 3, 4, 5중체 등으로 중합된 polymer형 합성유임을 추측할 수 있었다.

한편 GC chromatogram 중 retention time이 43min에 해당되는 peak가 46min peak와 함께 얻어졌는바, 이는 polymer fraction이라기 보다는 다른종류의 합

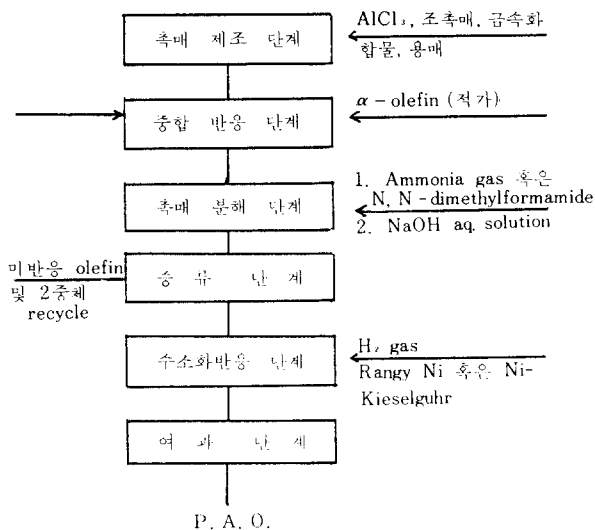


Fig. 2. P. A. O. 제조를 위한 Block diagram

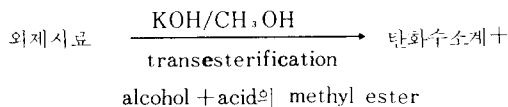
성유환유 성분일 가능성이 있었으며 Fig. 4의 IR spectrum으로부터 이를 확인할 수 있었다.

즉 외제시료의 IR spectrum을 보면 carbonyl group을 특징시워주는 1752cm⁻¹의 특성 peak가 strong하게 나타났으며, 1150cm⁻¹ 부근에 C-O의 ether linkage가 나타났다.

따라서 GC, IR 분석결과 외제시료는 polymer형 탄화수소계와 ester계 화합물이 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다.

2-5-2 함량결정

외제시료가 혼합물임을 확인한 후 탄화수소계와 ester계의 혼합 비율을 알아보기 위해 다음과 같은 transesterification반응을 이용하여 ester에 해당하는 성분을 alcohol과 acid의 methyl ester형태로 바꾸어 GC로 분석하였다. 이 GC chromatogram은 5와 같다.



이 GC chromatogram을 보면 예상한 바와같이 retention time이 43min에 해당하던 peak가 없어진 대신에 6min, 12min에 두 peak가 나타났으며, 이는 각각 ester계 오일의 alcohol과 acid의 methyl ester임을 알 수 있었다.

한편 탄화수소계는 GC상에 아무 변동없이 그대로 나

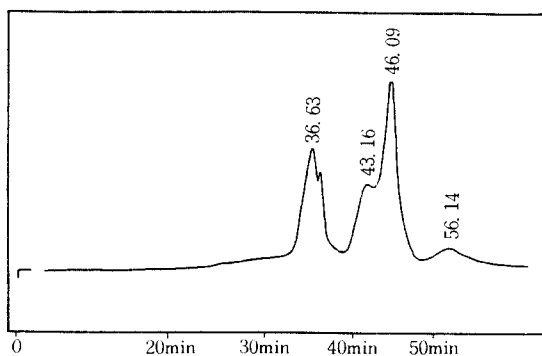


Fig. 3. 외제시료의 GC Chromatogram

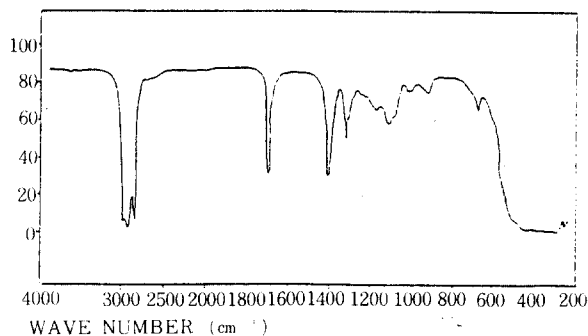


Fig. 4. 외제시료의 IR Spectrum

타났다. 이때 얻어진 GC chromatogram의 GC area %를 계산하므로써 외제시료의 탄화수소계 함량은 80%이며, 그중 3중체가 30%, 4중체 60%, 5중체 이상이 10%이었으며, ester계는 20%의 함량임을 알 수 있었다. 2-5-3 탄화수소계 합성유의 구조결정

분리된 탄화수소계 합성유환유의 단재량 olefin 종류를 확인하기 위해 일반적으로 널리 사용되는 C_6 , C_8 , C_{10} α -olefin을 원료로 사용하여 α -olefin 중합체를 합성하고 이들 각각을 외제시료와 G. C로 비교하였다.

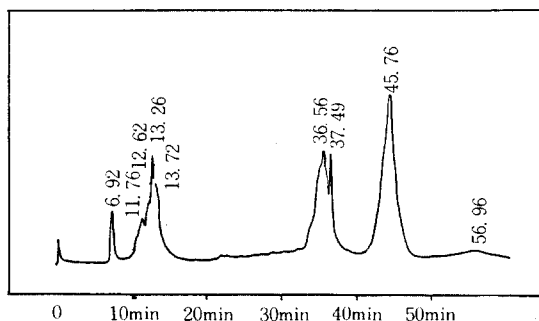


Fig. 5. 외제시료를 Methanol 용매에서 transesterification 반응시켜 얻은 GC Chromatogram

그 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보면 각각의 α -olefin 중합체들의 retention time이 C_{10} 인 경우 3중체가 36.07min, 4중체가 45.62min, 5중체가 54.14min로 외제시료의 탄화수소계 합성유 환유는 C_{10} α -olefin (1-decene)을 중합시킨 poly α -olefin 합성유임을 알 수 있었다.

Table 4. α -Olefin 중합체들의 retention time

olefin탄소수	3 중 체	4 중 체	5 중 체
C_6	24.62	30.67	37.02
C_8	30.14	37.89	44.92
C_{10}	36.07	45.62	54.14
외 제 시 료	36.14	45.73	54.88

G. C. 분석조건

Column : SE-30 3% 1m (glass column)

Detector : F. I. D. Carrier gas : N_2

Temperature ($^{\circ}C$) : 70-330 Temp. programing ($5^{\circ}C/min$)

3. P.A.O.의 합성

3-1 2성분촉매계 (Two Component Catalyst System)를 이용한 P.A.O.의 합성

P.A.O.합성의 원료 olefin을 1-decene으로 하고 주촉매로 $AlCl_3$ 와 함께 여러종류의 ester 나 ether 계 화합물을 조촉매로 사용하여 P.A.O.를 합성하였다.

사용한 조 촉매는 Ethylene glycol diacetate (EGDA), Ethyleneglycol diethylether (EGDDE), Methyl butyrate (MB), Ethylbutyrate (EB), Butyl Carproate (BC) 등 이었으며 각각의 최적 반응 조건에서의 물성은 다음 Table 5와 같다.

최적반응조건에서의 중합생성물의 전화율은 93~99%로 매우 높았으나 수율은 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)를 사용한 경우가 90%로 가장 높았고 선택성은 30%이었다. 그러므로 전화율 및 수율을 고려할 때 ester 및 ether 조촉매들 가운데 Ethylene glycol diacetate (E.G.D.A.)가 가장 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 이와 같은 2성분 촉매계에서는 얻어진 중합생성물의 100 $^{\circ}C$ 동점도 (Kinematic Viscosity)가 10cSt 내외로 동점도 등급에 해당하는 P. A. O.가 얻어졌다. 따

라서 선택성을 높임으로써 원하는 지점도의 P. A. O.를 얻기위해 조촉매로 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)를 선정하고 금속화합물로서 NiCl₂를 첨가한 3 성분촉매계로 실험하였다.

3-2 3성분촉매계(three componentscatalyst system)를 이용한 P. A. O의합성

3-2-1 촉매계의 농도가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향

촉매계의 농도변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 1-decene 100g(0.714mole)에 대하여 AlCl₃2g(15mmole) Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)0.88g (6mmole) NiCl₂ 0.29g(2.24mmole)을 첨가하여 촉매상호간의 몰비가 1 : 0.4 : 0.15가 되도록 고정하여 α-olefin에 대한 촉매전체의 무게비가 0.032가 되도록 하였다. 이 무게비를 0.064[AlCl₃4g30mmole, Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)1.76g 12mmole, NiCl₂0.58g 4.5mmole] 0.096[AlCl₃ 6g 45mmole, Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)2.64g 18mmole, NiCl₂0.87g, 6.7mmole 0.217 [AlCl₃ 8g

60mmole, Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 3.52g 24mmole, NiCl₂ 1.17g 9mmole)로 달리하여 실험하였다. 그리고 반응온도 130°C, 반응 시간 3시간으로 고정한 조건에서 실험한 결과를 Table 6에 수록하였다.

1-decene에 대해 촉매계 각 성분의 몰비를 고정시키고 0.002-0.127까지 증가시킨 결과 전화율은 45-95%, 수율은 30-78%로 증가하였다. 그러나 선택성은 촉매의 무게비가 증가 할수록 75-41%로 감소하였으며, 무게비가 0.096이상되면 NiCl₂에 의한 3중체의 선택성 증대 효과가 40%정도이었다. 이때에 100°C 동점도(Kinematic viscosity)는 5.122-8.191cSt로 증가하였다.

전화율, 수율및 점도등을 고려할때 1-decene에 대한 촉매계의 농도는 1-decene과 촉매계의 무게비가 0.064인 경우 가장 적절한 것으로 밝혀졌다.

3-2-2 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 농도 변화

3성분 촉매계중 Ethylene glycol diacetate(E. G. D.

Table 5. 2성분 촉매계의 최적반응조건 및 불성

촉 매	촉매의농도		반응온도 ℃	반응시간 hr.	전화율 ³ %	수율 ⁴ %	선택성 ⁵ %	K. V. (cSt) 40°C	K. V. (cSt) 100°C	A. S. T. M. - V. I.
	Wt.%	몰비 ¹								
AlCl ₃ - E.G.D.A.	6	0.45	110	6	98	90	30	107.9	13.90	129
AlCl ₃ - M.B.	4	0.7	100	3	96	83	21	108.7	14.46	136
AlCl ₃ - E.B.	6	0.68	140	6	96	81	23	87.98	12.60	140
AlCl ₃ - B.C.	4	0.67	140	5	99	75	43	58.78	9.624	150
AlCl ₃ -E.G.D.E.E.	6	0.5	130	3	90	73	30	81.14	11.95	146
AlCl ₃ -E.G.D.E.E.	6	0.7	90 - 130	6	98	87	33	69.10	10.00	130

1. AlCl₃ Wt% = $\frac{AlCl_3 \text{ g수}}{1\text{-decene g수}} \times 100$

2. AlCl₃에 대한 조촉매의 몰비 (조촉매/AlCl₃)

3. 전화율 = $\frac{(\text{중합생성물-미반응 olefin}) \text{의 GC area \%}}{\text{중합생성물의 GC area \%}} \times 100$

4. 수율 = $\frac{(\text{중합생성물-미반응 olefin-이중체}) \text{의 GC area \%}}{\text{중합생성물의 GC area \%}} \times 100\%$

5. 선택성 = $\frac{3\text{중체의 GC area \%}}{(\text{중합생성물-미반응 olefin-이중체})} \times 100 \text{의 GC area \%}$

Table 6. α -olefin에 대한 촉매계의 농도변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향

촉매의농도*	전 화 율 %	수 율 %	선 택 성 %	K. V. 40°C (cSt)	K. V. 100°C (cSt)
0.032	45	30	75	30.07	5.122
0.064	93	61	52	45.74	7.625
0.096	93	70	39	64.68	9.608
0.127	95	78	41	49.90	8.191

* 1-decene 100g(0.714mole)에 대한 촉매전체의 무게 비(촉매계/1-decene)이며 촉매계의 mole ratio는 $AlCl_3 : E. G. D. A. : NiCl_2 = 1 : 0.4 : 0.15$ 로 고정

A.)의 농도변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 $NiCl_2/AlCl_3$ 의 몰비를 0.6($NiCl_2$ 2.33g 18mole, $AlCl_3$ 4g 0.03mole)으로 고정시키고 130°C에서 3시간동안 반응시키는 조건에서 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)를 $AlCl_3$ 에 대해 0.2[Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 0.88g 6mmole] -0.35[Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 1.53g 10.5mmole] 몰비까지 증가시키면서 실험한 결과를 Table 7에 수록하였다.

전화율은 95-37%, 수율은 71-18%로 감소하였다.

를 얻기 위해서는 전화율 및 수율을 만족시키는 범위 내에서 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 농도를 증가시키는 것이 유리하며, 본 실험결과 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)/ $AlCl_3$ 의 몰비가 0.3인 경우 가장 적절함을 발견하였다.

3-2-3 $NiCl_2$ 의 농도변화

3성분 촉매중 $NiCl_2$ 의 농도변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 반응온도 130°C, 반응시간 3시간 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. -

Table 7. $AlCl_3$ /Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)/ $NiCl_2$ 촉매계의 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 농도변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향

촉매의농도*	전 화 율 %	수 율 %	선 택 성 %	K. V. 40°C (cSt)	K. V. 100°C (cSt)	A. S. T. M. - V. I.
0.2	95	71	50	49.45	8.521	150
0.25	96	65	50	44.66	7.362	128
0.3	90	60	60	33.61	6.506	150
0.35	37	18	68	23.96	5.0111	139

1-decene 100g(0.714mole), $AlCl_3$ 4g (0.03mole) 사용하였음.

* $AlCl_3$ 에 대한 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 몰비(E. G. D. A. / $AlCl_3$)

그러나 선택성은 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)/ $AlCl_3$ 의 몰비가 증가함에 따라 50-68%로 증가하였고, 그결과 100°C 동점도(Kinematic viscosity)는 8.521-5.011cSt로 감소하였다. 그러므로 저점도 P. A. O.

A.)/ $AlCl_3$ 의 몰비가 0.4* [Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 1.75g 12mmole, $AlCl_3$ 4g(0.03mmole)]의 조건에서 실험한 결과를 Table 8에 수록하였다.

* 앞절에서 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) / $AlCl_3$ 의 몰비는 0.3인 경우가 최적인 것으로 밝혀졌으나 이때는 $NiCl_2$ 의 양을 $AlCl_3$ 에 대해 0.6몰비로 고정시킨 경우이었다. 그러나 $NiCl_2$ 가 수분에 의해 쉽게 수화물이 되면서 반응성이 약해지는 문제가 있어 가능한한 $NiCl_2$ 의 양을 줄여야 할 필요가 있으며 $NiCl_2$ 의 양이 줄어들어 따라 상대적으로 촉매의 활성을 증가시키기 위해 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 $AlCl_3$ 에 대한 몰비 0.4로 증가시켰다.

Table 8. AlCl_3 /Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)/ NiCl_2 촉매계의 NiCl_2 의 농도변화가 반응 및 반응 생성물에 미치는 영향

촉매의 농도*	전화율 %	수율 %	선택성 %	K. V. 40°C (cSt)	K. V. 100. °C (sSt)	A. S. T. M. - V. I.
0.075	97	70	43	57.23	8.537	123
0.15	98	81	42	45.34	7.373	125
0.225	90	67	50	32.19	6.122	140
0.3	75	45	53	33.58	5.943	124

* AlCl_3 에 대한 NiCl_2 의 몰비 ($\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3$) 1-decene 100g (0.714mole), AlCl_3 4g (0.03mole) 을 사용하였음.

$\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3$ 의 몰비를 0.075 (NiCl_2 :0.29g 2.25mmole)-0.3 (NiCl_2 :1.2g 9mmole) 까지 증가시킨 경우 전화율은 97-75%, 수율은 70-45%로 감소하였다. 그러나 선택성은 $\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3$ 의 몰비가 증가함에 따라 43-53%로 증가하였고, 그결과 100°C 동점도 (Kinematic viscosity)는 8.537-5.943cSt로 감소하였다. 따라서 저점도 P. A. O. 제조시 전화율 및 수율을 만족하는 범위내에서 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 농도를 증가시키는 경우와 마찬가지로 NiCl_2 의 농도 역시 증가시키는 것이 유리한 것으로 밝혀졌으며, 본 실험결과 $\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3$ 의 몰비가 0.225인 경우 전화율 90%, 수율 67%, 선택성이 50%로 원하는 저점도의 P. A. O.를 가장 효과적으로 얻을 수 있었다.

따라서 지금까지 AlCl_3 양을 고정시키고 Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) NiCl_2 양 등을 변화시켜

을 고찰하기 위하여 반응온도 130°C, 3성분 촉매의 몰비가 AlCl_3 4g (0.03mole)/Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 1.75g (12mmole) / NiCl_2 0.87g (6.7mmole) = 1 : 0.4 : 0.225의 조건에서 실험한 결과를 Table 9에 수록하였다.

반응시간이 1시간인 경우에도 전화율 91%, 수율 71%로 높은 반응성을 나타내었으며, 시간이 경과함에 따라 오히려 반응생성물 중 3중체의 분율이 감소하는 대신 4중체 및 고중합체의 분율이 증가함으로써 선택성은 46-38%로 감소하였다. 그에 따라 100°C 동점도 (Kinematic viscosity)는 6.195-7.550 cSt로 증가하였다.

한편 반응시간의 설정은 사용하는 촉매계 각 성분의 농도비율, 용매의 양 등에 따라 달라지게 되므로 반응시간의 조절이 필요하였다. 반응시간이 길어질 경우 Table 9에 나타난 바와같이 삼중체의 분율이 감소하여

Table 9. 반응시간의 변화가 반응 및 반응 생성물에 미치는 영향

반응시간 hr.	전 화 율 %	수 율 %	선택 성 %	K. V. 40°C (cSt)	K. V. 100°C (cSt)	A. S. T. M. - V. I.
1	91	71	46	32.44	6.195	143
2	94	73	46	36.74	6.450	128
3	96	76	42	36.46	6.662	116
5	98	78	40	39.37	6.950	137
22	99	83	38	43.77	7.550	140

가면서 촉매 농도의 조합을 만들어 실험한 결과 원하는 저점도의 P. A. O.를 얻기 위한 3성분 촉매계의 mole 비는 AlCl_3 /Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)/ NiCl_2 = 1 : 0.4 : 0.225로 고정하고, 반응시간 용매의 양 등의 변화에 대한 결과를 조사하였다

3-2-4 반응시간의 변화

반응시간의 변화가 반응 및 반응 생성물에 미치는 영향

높은점도의 P. A. O.가 얻어지게 되므로 전화율 및 수율을 만족시키는 범위내에서 반응시간을 5시간 이내로 단축시키는 것이 유리함을 알 수 있다.

3-2-5 용매사용량의 변화

본 실험에서 용매로 선정된 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane의 사용량 변화가 반응 및 반응 생성물에 미치는 영향

을 고찰하기 위하여 반응온도 130°C, 반응시간 3시간, 3 성분 촉매의 몰비가 AlCl₃:4g(0.03mole)/Ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.) 1.75g(12mmole)/NiCl₂ 0.87g(6.7mmole) = 1 : 0.4 : 0.225의 조건에서 실험한 결과를 Table 10에 수록하였다.

를 이용하면 원하는 점도등급의 P. A. O.를 얻기 위한 반응조건을 선정할 수 있으며 물성의 예측이 가능해진다.

3-2-6 실험실적 규모의 최적 반응조건 확립
앞의 Table 11를 이용하여 선정된 실험실 규모에서의

Table 10. 용매사용량의 변화가 반응 및 반응생성물에 미치는 영향

용매량*	전 화 율 %	수 율 %	선 택 성 %	K. V. 40°C (cSt)	K. V. 100°C (cSt)	A. S. T. M. - V. I.
0.05	97	72	46	37.90	6.525	124
0.11	97	72	50	37.63	6.181	112
0.22	90	67	52	32.19	6.122	141
0.44	75	45	52	32.37	5.755	122

* 1-decene 135ml (100g)에 대한 용매 (1, 1, 2, 2-tetrachloroethane)의 부피비

용매량이 0.05, 0.11인 경우에는 전화율 97%, 수율 72%로 높게 나타났으나 점도가 높고 점도지수가 낮으며 0.44인 경우에는 수율이 45%로 낮게 나타났다. 따라서 1-decene에 대한 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane의 부피비가 0.22인 경우가 가장 적절하다.

지금까지 실험실적 합성에 의해 밝혀진 저점도 P. A. O.를 얻기 위한 각 반응조건에 영향을 종합하면 다음 Table 11과 같다.

Table 11에서 보면 각 반응조건에 따라 전화율, 수율 및 점도는 같은 방향으로 변하지만 선택성만은 반대로 변화함을 알 수 있다. 따라서 Table 11의 결과

Table 11. 각각의 반응조건이 전화율, 수율, 선택성 및 점도에 미치는 영향

반응조건	전화율	수율	선택성	점도
AlCl ₃ 농도증가	+	+	-	+
E.G.D.A.농도증가	-	-	+	-
NiCl ₂ 농도증가	-	-	+	-
반응시간의 증가	+	+	-	+
용매량 증가	-	-	+	-

* + : 증가, - : 감소

Table 12. 최적반응 조건

촉매조성(몰비)			반응시간 (hr)	용매량 (부피비)	전화율 %	수율 %	선택성 %	K. V. (cSt)	
AlCl ₃	E.G.D.A.	NiCl ₂						40°C	100°C
1	0.5	0.225	7	0.05	95	73	60	27.84	5.438

반응조건 : 촉매전체의 무게 : 6.4% (촉매전체의 무게 /1-decene의 무게 × 100) 반응온도 : 130°C

최적 반응조건은 다음 Table 12와 같다.

Table 12에서 보면 AlCl₃ : ethyleneglycol diacetate : NiCl₂의 mole 비가 1 : 0.5 : 0.225이고 반응시간 7hr, 용매량은 1-decene에 대해 0.05 부피비인 경우 100°C 동점도가 5.438 cSt, 40°C 동점도가 27.84 cSt인 저점도 P. A. O.를 73%의 수율로 얻을 수 있었다.

3-3 P. A. O. 의 4ℓ 규모 합성

3-3-1 반응규모에 따른 실험결과 및 물성

본 실험에서는 250ml 규모에서 선정된 최적조건을 그대로 유지하면서 반응기를 4ℓ 규모로 확대하여 실험하였다. 그 결과는 다음 Table 13과 같다.

Table 13에서 보는 바와 같이 촉매상호간의 몰비, 반응시간, 반응온도, 용매량 등을 250ml 규모 반응기의 조건과 동일하게 실험했을 경우 전화율은 95%에서 66%로, 수율은 73%에서 48%로 낮아졌으며 반대로 선택성은 60%에서 79%로 증가하였다. 이에 따라 40°C 동점도가 27.84cSt에서 22.40cSt, 100°C 동점도는 5.438 cSt에서 4.698cSt로 감소하였다. 이러한 결과는 반응

Table 13. 250ml의 최적조건과 동일조건하에서의 실험결과

촉매조성 (몰비)			반응시간 (hr)	용매량 (부피비)	전화율 %	수율 %	선택성 %	K. V. (cSt)	
AlCl ₃	E.G.D.A.	NiCl ₂						40°C	100°C
1	0.5	0.225	7	0.05	66	48	79	22.40	4.698

반응조건 : 촉매량 : 1-decene의 6.4% (wt %)

○ AlCl₃ : 80g, E. G. D. A : 43.8g, NiCl₂ : 17.5g 1-decene : 2,000g

○ 반응온도 : 130°C

기가 커짐에 따라 교반기나 반응기의 형태가 달라져 mixing effect의 차이에서 발생된 것으로 추정된다. 따라서 앞에서와 유사한 방법으로 촉매상호간의 몰비 및 용매량을 변화시켜 전화율 및 수율을 증가시키고 100°C 동점도를 5cSt로 증가시키기 위한 실험을 수행하였다.

가시킴으로써 용이하게 찾아낼 수 있었다.

3-3-2 용매대체 실험

지금까지 P. A. O.의 실험실적규모와 합성과 4ℓ 규모합성에 있어서 용매로 사용한 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane은 본 실험에 사용된 AlCl₃, ethylene glycol

Table 14. AlCl₃ : ethylene glycol diacetate : NiCl₂의 3성분 촉매계중 ethylene glycol diacetate의 농도 변화

E. G. D. A.의 농도	전화율 %	수율 %	선택성 %	용매량 (부피비)	K. V. (cSt)		A. S. T. M. - V. I.
					100°C	40°C	
0.5	66	48	79	0.05	4.698	22.40	131
0.475	70	47	80	0.11*	4.368	20.28	126
0.45	95	71	63	0.11*	5.368	27.53	133

이때 AlCl₃ : NiCl₂ = 1 : 0.225 (몰비)로 고정

Table 13에 나타난 결과로부터 전화율, 수율 및 점도를 증가시키기 위하여 Table 11에 나타내었던 각각의 반응조건이 전화율, 수율, 선택성 및 점도에 미치는 영향을 근거로 하여 AlCl₃, ethylene glycol diacetate NiCl₂의 3성분 촉매계중 ethylene glycol diacetate의 농도를 감소시켜 실험하였으며 그 결과를 Table 14에 나타내었다.

Table 14에서 보면 ethylene glycol diacetate (E. G. D. A.)의 농도가 0.45몰비인 경우 전화율 95%, 수율 71%, 선택성 63%로써 250ml round bottom flask를 이용하여 합성한 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며 그때의 물성도 역시 100°C 동점도가 5.386cSt, 40°C 동점도가 27.53 cSt로써 제조하고자 하는 P. A. O.의 물성과 유사하였다. 따라서 4ℓ 규모의 반응기를 이용한 P. A. O.의 합성에 있어서의 최적조건은 ethylene glycol diacetate의 농도를 0.5에서 0.45몰비로 감소시켜 점도가 증가하는 방향으로 유도하였고 용매의 양을 증

ol diacetate, NiCl₂ 등의 3성분 촉매계에 대한 용해도 및 반응온도 등을 고려하여 선정되었다. 그러나 용매의 가격이 고가인 관계로 공급화 하기에는 경제성에 문제가 있어 용매를 대체하는 실험을 수행하였다.

용매로써 aliphatic hydrocarbon계의 heptane, octane, nonane 등은 본 실험에 이용된 AlCl₃의 3성분 촉매계에 대한 용해도가 매우 낮으므로 촉매 sludge를 제조할 수 없다. 또 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane과 유사한 용해도를 갖는 chlorohydrocarbon계의 dichloroethane, trichloroethane 등은 용해도에는 문제가 없으나 boiling point가 낮기 때문에 원하는 반응온도를 유지할 수 없는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 용해도와 boiling point를 모두 만족시킬 수 있는 용매로써 합성한 saturated P. A. O.를 사용하므로써 용매를 대체할 수 있었다.

용매로 사용된 saturated P. A. O.의 oligomer 분율은 삼중체가 66% 사중체가 27%, 오중체가 7%로써 100

* 4ℓ 규모의 반응기에서는 용매의 사용량을 0.05부피비로 할 경우 촉매제조시 촉매를 포함한 용매의 양이 너무 적어서 온도계 및 thermocouple에 접촉이 불가능하여 온도를 측정하기 어려운 단점이 있어서 0.11부피비로 증가시켜 실험하였음.

℃의 동점도가 약 5cSt인 P. A. O. 를 사용하였으며 1, 1, 2, 2, -tetrachloroethane을 용매로 사용한 경우와 비교하기 위하여 용매량은 1-decene과의 부피비가 0.11이 되도록 하였다. 촉매의 조성도 4ℓ 규모 합성의 최적

Table 16에서 보면 전화율, 수율 및 선택성이 88%, 67%, 68%로써 100℃ 동점도가 5.267cSt를 나타내었고, 40℃ 동점도는 26.53cSt를 나타내었다. 따라서 전화율 및 수율 뿐만 아니라 동점도에 있어서도 제조

Table 15. 용매대체 실험의 결과

촉매조성 (몰비)			전 화 율 %	수 율 %	선 택 성 %	K. V. (cSt)	
AlCl ₃	E.G.D.A.	NiCl ₂				40℃	100℃
1	0.45	0.225	50	74	64	28.54	5.538

조건이 AlCl₃ : ethylene glycol diacetate : NiCl₂의 몰비가 1 : 0.45 : 0.225인 경우와 같은 조건하에서 실험하므로써 용매의 대체에 따른 반응 및 생성물 물성의 변화를 관찰하였으며 그 결과는 Table 15에 나타내었다.

Table 15에서 보면 용매를 1, 1, 2, 2, -tetrachloroethane을 사용한 Table 14과 비교할 때 전화율이 95%에서 90%로 감소하였으며 수율은 71%에서 74%로 약간 증가하였다. 선택성은 63% 및 64%로써 유사하였다. 따라서 100℃ 및 40℃ 동점도는 5.538cSt와 28.53cSt로써 Table 8에 나타난 5.368cSt와 27.53cSt로 상호 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

3-3-3 회수olefin의 재사용 실험

중합반응 후 촉매를 제거한 다음 증류단계에서 회수된

하고자 하는 등급의 P. A. O. 가 얼어짐을 알 수 있다. 이를 Table 14, Table 15의 용매대체 실험결과 및 4ℓ 규모합성의 최적조건과 비교하면 전화율과 수율은 약간 감소하였으나, 선택성은 증가하여 점도에 있어서도 약간의 감소를 나타내었다. 그러나 이들은 모두 제조하고자 하는 점도등급 범위내에 포함되는 것으로 용매를 대체하고 회수 α-olefin을 원료로 사용하는 경우에도 역시 촉매조성을 1 : 0.45 : 0.225로 고정하여 사용하는 것이 적절하였다.

3 - 4 P. A. O의 bench규모 합성

3-4-1 반응규모에 따른 실험결과 및 물성

4ℓ 규모 반응기를 이용하여 반응시켜 얻은 최적의 중

Table 16. 회수olefin의 재사용 실험

촉매조성 (몰비)			전 화 율 %	수 율 %	선 택 성 %	K. V. (cSt)	
AlCl ₃	E.G.D.A.	NiCl ₂				40℃	100℃
1	0.45	0.225	88	67	68	26.53	5.267

미반응의 olefin과 이중체를 다시 중합반응에 원료로써 재사용하기 위한 실험을 실시하였다. 원료의 조성은 회수된 미반응 1-decene 12%에 fresh한 1-decene 66%를 첨가하여 전체 원료조성 가운데 1-decene의 함량이 78%가 되도록 하였고 이중체의 함량은 15%, 삼중체의 함량은 7%이었다. 용매로써 사용한 saturated P. A. O. 는 그 조성이 삼중체 66%, 이중체 27%, 오중체 7%의 조성을 갖는 것을 사용하였으며 용매량은 원료에 대해 0.11부피비가 되도록 하였다. 촉매의 조성은 4ℓ 규모 합성의 최적조건인 AlCl₃ : ethylene glycol diacetate : NiCl₂의 몰비가 1 : 0.45 : 0.225인 경우와 비교하기 위하여 같은 몰비를 사용하였으며 그 결과를 Table 16에 나타내었다.

합조건은 Table 17에서 보는바와 같이 AlCl₃ : ethylene glycol diacetate : NiCl₂ 상호간의 몰비가 AlCl₃에 대하여 1 : 0.45 : 0.225이고 반응시간 7시간, 반응온도는 130℃용매로써 사용한 1, 1, 2, 2, -tetrachloroethane의 사용량은 1-decene과의 부피비로 0.11이었다.

그러나 bench 규모 실험에서는 용매로써 합성한 saturated P. A. O. 를 대체하여 사용하였다. 합성에 사용된 용매 saturated P. A. O. 의 oligomer분율은 삼중체 53%, 이중체 40%, 오중체 7%이었으며 1-decene에 대한 부피비는 0.11로 하였다. 또한 촉매의 조성을 4ℓ 규모 반응기를 이용한 경우의 최적조건으로 고정하고 반응규모 확대에 따른 재현성을 조사하여 Table 17에 나타내었다.

Table 17. 4ℓ 규모의 최적조건과 동일조건 하에서의 실험결과

촉매조성(몰비)			반응시간 (hr)	용매량 (부피비)	전화율 (%)	수율 (%)	선택성 (%)	K. V. (cSt)	
AlCl ₃	E.G.D.A.	NiCl ₂						40°C	100°C
1	0.45	0.225	7	0.11	99	85	47.5	36.17	6.478

Table 17에서 보면 용매를 saturated P. A. O. 로 대체하고 촉매상호간의 몰비를 4ℓ 규모 반응기의 조건과 동일하게 실험했을 경우 전화율 및 수율은 각각 95%, 71%에서 99%, 85%로 증가하였으나 선택성은 63%에서 47%로 감소하였다. 그에 따라 100°C 동점도는 5.36 8 cSt에서 6.478 cSt로 40°C 동점도는 27.53 cSt에서 36.17cSt로 증가하였다.

이 결과는 100°C 동점도가 제조하고자 하는 5cSt에 맞지 않으므로 촉매상호간의 몰비 및 반응시간 등을 변

로 사용하고 촉매전체의 무게 %를 1-decene에 대하여 6.4 %로 고정하였을 때 촉매상호간의 몰비가 1 : 0.5 : 0.225인 경우이었다.

3 - 5 수소화 반응 (Hydrogenation)

3-5-1 촉매의 농도가 반응에 미치는 영향

불포화 이중결합을 갖고 있는 중합생성물을 포화탄화수소로 전환시키기 위하여 반응온도 180°C, 반응시간 7 시간, 반응압력 800psi (54atm)로 고정시킨 상태에서 60

Table 18. Ethylene glycol diacetate의 농도 및 반응시간의 변화

촉매의 농도	반응시간 (hr)	전 화 율 (%)	수 율 (%)	선 택 성 (%)	Kinematic Vis. (cSt)		A. S. T. M. - V. I.
					100°C	40°C	
0.5	4	85	66	61.0	5.033	24.50	136
0.475	4	98	80	51.2	5.747	30.50	133
0.45	7	99	85	47.5	6.478	36.17	133

반응조건 : AlCl₃ : NiCl₂ = 1 : 0.225로 고정(몰비)

○ 용매 : saturated P. A. O.

○ 1-decene과의 부피비 : 0.11

○ 조성 : 삼중체 53%, 사중체 40%, 오중체 7%

화시켜 점도를 줄이기위한 실험을 수행하였다.

3-4-2 최적반응조건 of 확립

Table 17에 나타난 결과로부터 점도를 감소시키기 위하여 Table 11에 나타내었던 각각의 반응조건이 전화율, 수율, 선택성 및 점도에 미치는 영향을 근거로 하여 AlCl₃ : ethylene glycol diacetate : NiCl₂의 3성분 촉매계 중 ethylene glycol diacetate의 농도를 증가시키고 반응시간을 감소시켜 점도가 감소하는 방향으로 유도하였고 그 결과를 Table 18에 나타내었다.

Table 18에서 보면 ethylene glycol diacetate의 농도가 0.5인 경우 전화율 85%, 수율 66%, 선택성 63%로써 4ℓ 반응기를 이용하여 합성한 경우와 비슷한 결과를 얻을 수 있었으며, 그때의 몰식도 역시 100°C 동점도가 5.033cSt 40°C 동점도는 24.50cSt로써 제조하고자 하는 P. A. O.의 물성과 유사하였다. 따라서 bench규모 반응기를 이용한 P. A. O.의 합성에 있어서의 최적조건 용매로써 saturated P. A. O.를 1-decene에 대하여 0.11 부피비

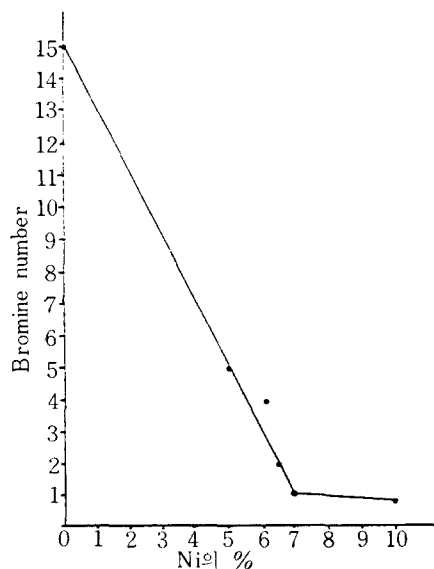


Fig. 6 촉매의 농도에 따른 브롬가의 변화

% Ni-Kieselguhr를 반응물에 대하여 Ni의 % 농도가 5%~10%가 되도록 달리하면서 반응시켜 얻은 반응물의 브롬가(Bromine number)를 측정하며 얻은 결과를 Fig. 6에 수록하였다.

Fig. 6에서 보면 반응물에 대한 Ni의 농도가 5%인 경우 7시간 반응후에 브롬가(Bromine number)가 5를 나타내었다. 그러나 Ni의 % 농도가 점점 증가하면서 브롬가가 감소하여 7%이후 1로 감소하였다. 따라서 위의 실험결과로부터 Ni의 농도는 7%가 가장 적절함을 알 수 있었다.

3-5-2 반응시간의 변화가 염소함량(Cl-content) 및 반응에 미치는 영향

반응시간의 변화에 따른 브롬가와 염소함량의 변화를 알아보기 위하여 반응물에 대한 Ni농도를 7%, 반응압력 800psi, 반응온도를 180°C로 고정하고 7시간 동안 반응시키면서 매시간마다 시료를 취하여 염소함량과 브롬가를 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보면 염소함량의 경우 1시간 경과후 약 1,800ppm에서 400ppm으로 감소하였으며 반응이 진행됨에 따라 3시간 경과후 200ppm으로 감소하여 외제시료에 들어있는 염소함량과 유사한 값을 나타냄을 알 수 있었으며, 7시간 경과한 후에는 100ppm을 나타내었다. 한편 브롬가의 경우에는 1시간 경과후 15에서 6로 감소하였고 시간이 증가함에 따라 점점 감소하여 7시간 후 1이 되었다.

따라서 수소화 반응에 있어서의 최적조건은 반응압력 800psi (54atm) 반응시간 7시간, 반응온도 180°C에서 촉매로서 60% Ni-Kieselguhr를 Ni함량이 7%가 되도록 사용하는 경우 가장 적절함을 알 수 있었다. 수소화 반응을 통하여 얻어진 포화탄화수소는 최종 생성물로서 합성 P. A. O.의 G.C chromatogram과 NMR spectrum을 Fig. 8, 9에 각각 나타내었다.

한편 외제시료와의 물성은 Table 21에 비교하였다.

Table 19에서 보는 바와 같이 점도(Viscosity), 점도지수(Viscosity index), 저온유동점(Pour point), 인화점(Flash point) 등과 같은 윤활유의 기본물성 뿐만 아니라 A. S. T. M. color, T. A. N, bromine number, chlorine content 등의 물성도 역시 외제시료와 상호 유사하여 자동차용 엔진오일에 기유(base oil) 로써 사용

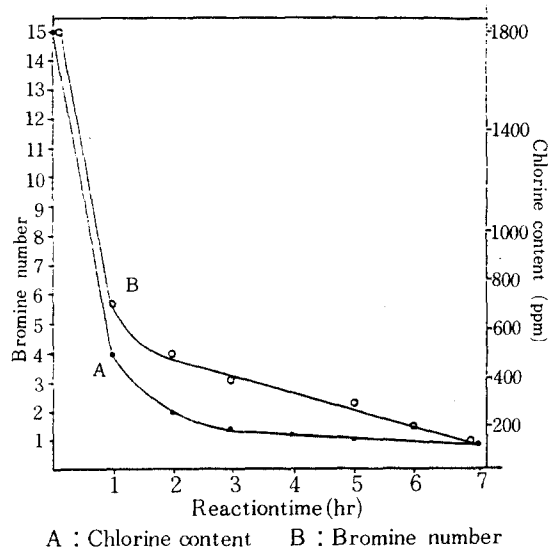


Fig. 7. 염소함량 및 브롬가의 시간에 따른 변화

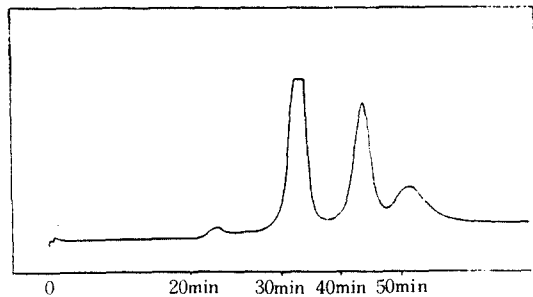


Fig. 8. 합성 PAO의 GC Chromatogram

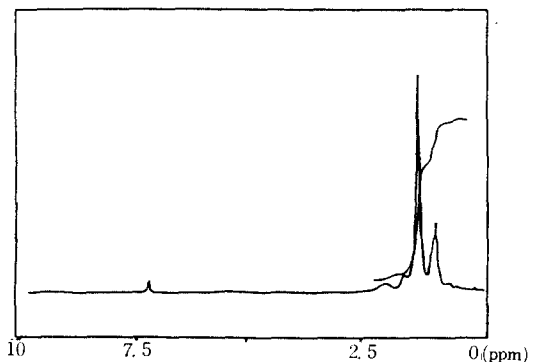


Fig. 9. 합성 PAO의 NMR Spectrum

가능함을 알 수 있었다.

Table 19. 외제시료와의 물성비교

물 성	외제시료	합성P.A.O.
K. V. 40°C (cSt)	29.97	25.69
K. V. 100°C (cSt)	5,768	5,130
A. S. T. M. - V. I.	138	133
Pour point (°C)	-55	-57.5
Flash point (°C)	218	226
A. S. T. M. - color	0.5	0.5
T. A. N.	0.05	0.02
Bromine number	1	1
Chlorine content (ppm)	200	100
Dimer content	0.5	0.05

4. 결 론

승용차용 엔진오일로서 사용되는 저점도 등급의 P. A. O. 를 250ml의 실험실적 규모에서부터 4ℓ 규모실험에 이어 bench규모로 합성하였다. Bench규모 합성시 최적중합반응조건으로 3성분 촉매제를 사용하며 이때 촉매제의 농도비는 $AlCl_3 : ethylene\ glycol\ diacetate : NiCl_2 = 1 : 0.5 : 0.225$ 볼비인 경우가 가장 적절하였다.

용매로는 1, 1, 2, 2, -tetrachloroethane을 saturated P. A. O. 로 대체하여 사용하였고 사용량은 1-decene에 대하여 0.11부피비 이었다. 또한 pilot 규모의 반응을 수행하기 위한 기초자료를 마련하기 위하여 최수된 *olefin*의 재사용 실험을 수행하였으며 이때의 반응도 위와 같은 조건으로 실험하여 저점도 등급의 P. A. O. 를 얻을 수 있었다. 불포화 이중결합을 포함한 탄화수소를 포화탄화수소로 전환시키기 위한 수소화반응은 촉매로서 60% Ni-Kieselguhr를 중합생성물에 대하여 Ni의 % 농도가 7%가 되게 사용하였고 반응압력을 800psi (54-atm), 반응온도 180°C 반응시간 7시간으로 수행하여 브롬가 1, 염소함량 100ppm의 P. A. O. 원제품을 bench 규모로 제조하였다.

본 실험에서 합성한 저점도 P. A. O. 는 40°C에서 동점도가 25.69cSt, 100°C에서의 동점도가 5.130cSt 로써 점도지수 및 저온유동점 등의 윤활유의 기본물성에 있어서 외제시료와 손색이 없음을 확인하였다. 지금까지의 연구결과와 외제시료와 유사한 물성의 P. A. O. 를 합성할 수 있었으며 미반응 P. A. O. 의 재활용, 용매의 대체등을 통해 경제성을 높일 수 있게 되어 대량생산의

기초를 확립할 수 있게 되었다. 여기에서 합성된 P. A. O. 는 최근 들어 자동차 엔진오일에 사용되는 합성유의 주종을 이루고 있어 앞으로 국내 윤활기유의 대체가 가능할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- 1) Tokahiki, M., *Petrotech*, Vol. 18, No. 1, 46 (1985)
- 2) Sullivan, F. W., Voorhess, V., Neeley, A. W., Shankland R. V., *Ind. Eng. Chem.* 23 (6), 604 (1931)
- 3) Home, W. A. *ibid.*, 42 (12), 2428 (1950)
- 4) Hiroshi, Isa, *Journal of Synthetic Lubrication*. Vol. 3, No. 1, 35 (1986)
- 5) Duling, I. N., *ASLE. Trans.*, 9, 1 (1966)
- 6) Antonsen, D. H., Hoffman, P. S., Stearns, R. S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 2(3), 224 (1963)
- 7) *ibid*
- 8) Brennan, J. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 2-6 (1980)
- 9) Hiroshi Isa, *Journal of Synthetic Lubrication*. Vol. 3, No. 1, 30 (1986)
- 10) U.S. Patent 2,551,638
- 11) U.S. Patent 2,500,159
- 12) Beynon, K. I., Evans, T. G., Milne, and Southem, D. J. *Appl. Chem.*, 12, January 33-45 (1962)
- 13) 일본공개 특허 54-12952
- 14) Ronald, L. Marguerite S. B. and Alfred R. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 15-19 (1980)
- 15) J. P. Kennedy, *Markrol. Chem.*, 156, 325 (1972)
- 16) U.S. Patent 3,769,363
- 17) U.S. Patent 3,997,621
- 18) U.S. Patent 3,780,128
- 19) U.S. Patent 4,032,591
- 20) U.S. Patent 3,382,291
- 21) U.S. Patent 4,409,415
- 22) J. P. Giannetti and A. M. H. Henke, *Preprints Div. Petro-rol Chem. A.C.S.* 8(3), 11 (1963)
- 23) J. P. Kennedy, *Markrol. Chem.* 156, 325 (1972)
- 24) 일본공개 특허, 44-3804
- 25) U.S. Patent 3,997,623
- 26) H. Isa. A. Tominage and H. Mandai paper presented at the 41st Annual Meeting of Japanese Chemical Society
- 27) 일본공개 특허 51-124,186
- 28) U.S. Patent 4,219,691
- 29) U.S. Patent 4,107,080
- 30) U.S. Patent 4,214,112