

윤활연구

알킬벤젠계 합성 윤활유

한국과학기술연구원
Tribology 연구실
최 주 환

1. 서 론

합성윤활유는 이미 오래 전부터 관심의 대상이 되고 있다. 예를들면, 미국에서는 1930년 이래 합성 탄화수소계 윤활유 생산을 계속하고 있다 [1]. 2차 세계대전 중 독일에서는 어느점을 낮추기 위해 광유에 혼합 사용코져 합성 탄화수소계 윤활유를 생산하였다. 1950년대부터 합성윤활유의 본격적인 개발 및 제조가 이루어졌다. 항공기 엔진의 가혹한 가동조건, 항공기의 빠른 비행속도와 관련하여 높은 열안정성과 높은 점도-온도 특성(높은 점도지수)의 윤활유가 요구되었다. 윤활유는 -30°C 이하의 낮은 온도 환경에서도 엔진 시동이 가능해야 한다. 광유계 윤활유는 여러가지 많은 가동성질에서 이들 요구를 만족 시키지 못하였다. 이러한 문제점은 유기산의 복잡한 에스테르계 합성윤활유의 사용으로 해결되었다.

외국의 항공기에 사용되는 합성 윤활유는 몇가지 세대로 나뉘어진다[3, p.68]. 첫번째 세대의 합성 윤활유의 기유는 Dibasic acid ester와 aliphatic spirits(광유계 파라핀계 기유)이다. 이 합성기유들은 175°C 이상의 온도에서 운용되며, 많은 주된 합성윤활유이며, 외국의 항공기들에 많이 사용된다. 두번째 세대의 합성 윤활유는

200°C 이상에서 사용될 수 있는 것이다. 이 합성 기유는 pentaerythritol 혹은 trimethylpropane으로 mono-carbonic aliphatic acids($\text{C}_5\text{-C}_{12}$)를 에스테르화하여 생산되어진다. 음속의 3배의 속도로 비행할 수 있는 항공기 엔진의 안전한 가동을 제공키 위해 세번째 세대의 합성 윤활유가 개발되어야 하는데 이들은 약 250°C 이상의 온도에서 무리없이 운용되어야 한다. 유형에 따른 에스테르계 합성기유의 생산 원가는 기존 광유계 기유의 7-100배를 넘어선다[4]. 이것은 에스테르계 합성 윤활유가 보편적인 기술을 요구하는 여러분야에서 광범위하게 오랜기간 사용되지 않았기 때문이다. 동시에 북쪽의 극한 지역에서의 자동차와 트랙터의 특별한 사용을 위한 기술을 위해 요구되는 사항의 증가는 합성윤활유에 대한 요구를 강하게 만들었다. 이들 합성 윤활유에서 대부분의 관심은 Dialkylbenzenes와 Linear α -olefin의 hydrated oligomers에 집중되었다.

1970년에 Continental Oil(USA)사는 Dialkylbenzene계 합성 윤활유인 "Polar Start-DN-600"을 캐나다와 알래스카에서 판매를 시작했으며 1973년 Mobil Oil(USA)사는 서부 유럽과 일본 시장에 hydrated Poly- α -olefin계 합성윤활유인 "Mobil SHC"를 내놓았으며 1976

년에는 Poly- α -olefin 75%와 Esters 혼합물 25%의 혼합한 기유를 이용한 “Mobil-1” 합성 윤활유를 생산하기 시작하였다. 문헌자료에 따르면[6] 이 합성 윤활유는 Trimethylpropanol의 Triheptanoate를 약 20% 포함하고 있다. 위와 거의 동시에 Mobil Oil사에서는 Mobil-1과 비슷한 기유의 디젤 윤활유인 “Delvac-1”을 생산하기 시작하였다[7]. 1977년 “Mobil-1”을 Mobil Oil사의 유럽 지점(독일 연방공화국)에서 받아들이기 시작하면서 유사한 조성의 윤활유(상품명: Subzero fluid)를 Chevron(USA)사에서 제조하였다[6]. “Gulf Oil”사(USA)는 α -olefin 올리고머 생산을 위해 Pilot 장치를 여러해 동안 사용하였으며 합성 윤활유인 “Sun fluid”를 시장에 내놓았다[9]. 1980년 이 회사는 합성 윤활유 생산을 위한 대규모 생산 시설을 가동할 수 있었다[9]. 미국에서의 합성 탄화수소계 윤활유 제조는 역시 “Bray Processing”와 “Bray Pearsall”사에서도 이루어졌다[6,10]. 그리고 미국 회사인 “Uniroyal”사와 “Millmster Chem”사는 대규모 Pilot 시설을 보유하고 있으며[6] 일본 회사인 “Lion Fat and Oil”사 역시 시설을 보유하고 있다[11]. 합성 윤활유의 주된 장점은 -50°C 로부터 250°C 이상의 광범위한 온도 영역에서 윤활유의 사용 능력이다. 합성 윤활유 제조업자들은 엔진에서의 마모의 감소와 5-10%의 연료 소비의 감소를 주장한다[5]. 합성 윤활유의 또다른 장점은 더 긴 사용기간이다. 이들 장점들은 합성 윤활유의 높은 비용을 상쇄시킨다. 여러해 동안 미국에서는 자동차 관련 기술에서 합성 윤활유 사용의 필요성이 지속적으로 거론되어 왔다. 미국의 대규모 석유회사인 “Exxon Corp”와 “Sun Oil”사는 합성 윤활유에 대해 지출되는 비용은 폐지페라고 하였으며 합성 윤활유 제조회사의 의견에 따르면 매우 추운 날씨나 다른 극한 조건에서 실제로 필요하다. 동시에 자동차 제조사들(“Ford”, “General Motors”)은 합성 윤활유에 대해 먼저 의심을 갖는다. “General Motors”사는 보증한 윤활유 교환 시기가 초과될 경우 자사의 자동차에 대한 품

질보증을 할 수 없다고 경고하고 있다[5]. 그러나 합성 윤활유 제조사들은 그들의 제품의 응용 폭을 넓혀 나가기 위해 계속해서 싸워나가고 있다. 1977년에 미국에서의 자동차 윤활유의 전체 소비량은 3218백만리터인데 합성유의 시장 점유는 950만 리터로서 약 0.3%이다. 합성 윤활유 사용 전망 추정은 부정적이다. 자료에 따르면 “Sun Petroleum Products”는 1985년 37.8백만리터 이상 성장했으며, “Gulf Oil”사는 68-76백만리터로 추정되며 그리고 “Mobil Oil”은 150-265백만리터로 성장이 추정되어진다[5]. 1980년대 초기에 상황은 더 뚜렷하다. 자동차 엔진에 대한 합성 윤활유 사용 경험은 매우 성공적이었다. 80년대는 합성 윤활유 제조에서의 중요한 성장시기로 생각된다. [12]에 나타난 자료에 따르면 자동차용 합성 모터(엔진)오일의 생산 총량으로서 미국에서의 시장 점유율은 1979년 1%, 1985년 8% 이상 그리고 1987년 10%로 성장하였으며[13] 자료에 따르면 미국의 자동차 산업에서 합성 모터오일의 소비는 1985년 연간 83.8-98.4백만리터 이상 증가하였다. 동시에 합성 트랜스미션유와 유압작동유의 소비 성장 역시 기대되었다. 아래 표1에는 미국에서의 윤활유 생산을 위해 사용되는 합성기유 제품의 소비구조를 나타내었다.

2. 알킬벤젠계 합성 윤활유

Dialkylbenzenes는 합성 윤활유 제조에 중요한 위치를 차지한다. 미국에서 사용되는 알킬벤젠계의 몇가지 다른 유형의 합성 윤활유의 성질들은 [41]에 나타나 있다.

1) 엔진유

“Continental Oil”사는 2가지 유형의 알킬벤젠계 모터오일을 제조한다. 그것들의 성질은 표2에 나타내었다. Type A Oil은 강력한 고출력 터보 디젤 엔진에 사용하기 위한 것이며 군용차량 등에 사용된다. Type B Oil은 북쪽지역과 같은 극한지역에서 일반 승용차의 가블레이터와 디이

젤 엔진에 주로 사용된다.

2) 유압작동유

위의 모터오일중 Type B Oil은 몇가지 유압작동 시스템에서 사용될 수 있다. 그러나 시스템은 일반적으로 정상조건에서 가동되도록 설계되어져

있지만 극한조건에서의 사용을 위해서는 0°C 이하의 낮은 온도 아래에서 더 낮은 점도를 갖는 윤활유가 요구된다. 이러한 목적을 위해 Type C Oil(표2를 보라)이 사용된다. Type C Oil은 좋은 내마모성을 갖는다.

Table 1. The structure of consumption of synthetic products in manufacturing lubricants in USA [13].

Product	consumption, mil. l.		
	1976	1981	1985-1986
Polyglycols	75.7	75.7	68.1
Complex esters of phosphoric acid	22.7	30.3	34.1
Organic complex esters including	41.6	68.1	109.8
Dibasic acid esters	18.9		45.4
Polyol esters	22.7		64.4
Hydrocarbons including	41.6	60.6	87.1
Alkylbenzenes	7.6	15.1	18.9
Poly- α -olefins	11.4	22.7	45.4
Polybutenes	11.4	11.4	11.4
Polyphenyls and other	11.4	11.4	11.4
Silicons	3.8	7.6	7.6
Other	18.9	30.3	37.9
Total	204.3	272.6	344.6

Table 2. The properties of alkylbenzene lubricating oils.

Indexes	Type A oil	Type B oil	Type C oil
Temperature, °C			
Flash point	220	210	163
Freezing point	-54	-48	-62
Viscosity index	165	171	156
Kinematic viscosity, cSt			
at temperature -46°C	13874	39200	3410
-40°C	6830	18484	1730
-34°C	3605	9341	943
-18°C	735	1700	214
38°C	32.8	58.5	13.5
99°C	6.3	10.2	3.5

3) 트랜스미션유

알킬벤젠계 합성 트랜스미션 윤활유는 기어에서 더높은 특별한 압력과 극한지역의 조건아래에서 사용되며 이 사실은 경험적으로 입증된 바와 같이 이러한 윤활유의 사용은 가동시간을 증가시킨다. 이 오일의 기본성질들은 다음과 같다. 어느점, -54°C ; 인화점, 185°C ; 점도지수, 114; 동점도 @ 99°C , 5.15 cSt, -45°C , 21917 cSt.

2.1 단일 알킬벤젠계 합성 윤활유

3가지 유형의 Dialkylbenzene계 합성 윤활유들이 생산되는데 이들은 어느점이 -54°C 그리고 인화점이 약 180°C 를 갖는 알킬벤젠 기유로부터 제조된다.

첫번째 2가지 유형의 합성 윤활유에서는 이들을 보다 밀도있게 만들기 위해 Bentonite 또는 Clay가 사용되며 3번째 유형에서는 12-hydroxystearate가 사용된다. 이들 모든 윤활제들은 부식방지제와 산화방지제를 포함하고 있다. Bentonite계 합성윤활유는 더높은 drop falling 온도를 가지며($200-260^{\circ}\text{C}$), 12-hydroxystearate계 합성 윤활유는(less flow out frau bearings) 더좋은 억제작용을 나타낸다.

2.2 혼합식 알킬벤젠계 합성 윤활유

많은 특허들에 Dialkylbenzene을 포함하는 혼합식 알킬벤젠계 합성 윤활유들이 기술되어져 있다. 예를들면 광유계 나프텐 기유와 합성 Dialkylbenzene의 혼합 [15], Mono-와 Dialkylbenzene의 혼합 윤활제 [16], 그리고 Dialkylbenzene과 알킬기가 치환된 Tetrahydronaphthalene [17].

최근년에는 Alkyl aromatic 물질들과 고분자들의 올리고머들의 혼합으로 구성되는 혼합식 합성 윤활유의 생산방식이 기술되고 있다. 이들 혼합식 합성 윤활유는 α -olefins(C_6-C_{10})와 mo-

nocyclic aromatic hydrocarbons(C_6-C_{10})와 의 상호작용에 의해 혹은 Alkyl substituted(C_6-C_{10}) aromatic hydrocarbons와 α -olefins(C_6-C_{10})의 혼합물에 의해 생산될 수 있다[18]. 이때 촉매로서 AlCl_3 , AlBr_3 이 생산공정은 $30-80^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 12시간동안 반응하여 진행된다. 분리된 부분의 합성유 제품은 40%의 alkylbenzenes와 60%의 oligomers을 포함한다. 이 합성유는 -57°C 이하의 어느점, 99°C 에서 5 cSt 이상, -40°C 에서 8,000 cSt 이하의 동점도 그리고 120 이상의 점도지수를 갖는다.

비슷한 혼합식 합성 윤활유의 생산을 위해 Fridel-Crafts 반응에 "Soft" 촉매의 응용과 promoters(water, HCl 등)과의 조화는 매우 유용하다[19]. 여기서 생산된 혼합식 합성 윤활유는 기계부품, 모터(엔진), 터빈, 트랜스미션 그리고 역시 유압작동유등으로 사용될 수 있다.

2.3 알킬벤젠의 성질

윤활유로서의 응용 가능성을 결정하는 알킬벤젠의 물리적 성질들은 벤젠핵에 결합된 알킬기의 결합지의 수, 알킬기에 있는 탄소원자의 수 그리고 그들의 구조에 의존한다[20]. 직쇄형 알킬기를 갖는 알킬벤젠은 가지형 구조의 알킬기를 갖는 알킬벤젠보다 더 낮은 어느점, 더좋은 점도지수 그리고 열안정성을 갖는다. 윤활제를 위한 기유로서의 선정에서 주된 기준은 고온에서 요구되는 점도 그리고 낮은 어느점이다. 표3에는 C_6-C_{16} 탄소원자를 갖는 선형 알킬기를 갖는 mono-, di- 그리고 trialkylbenzene의 99°C 에서의 동점도와 어느점을 나타내었다.

알킬벤젠의 선택은 모터(엔진)오일에 대한 응용분야에 의존한다. 알킬기에 12-13개의 탄소원자를 갖는 dialkylbenzene은 모터(엔진)오일로 북쪽지역의 가혹한 조건하에서의 가동에 적절한다. trialkylbenzene은 가혹한 조건하에서 사용이 가능하다.

Table 3. Viscosity and freezing point of linear alkylbenzenes.

Alkyl group	Kinematic viscosity at 99°C, cSt			Freezing point, °C		
	Monoalkyl benzene	Dialkyl benzene	Trialkyl benzene	Monoalkyl benzene	Dialkyl benzene	Trialkyl benzene
C ₆ H ₁₃	0.75		2.4			-40
C ₇ H ₁₅	0.83		3.2			-40
C ₈ H ₁₇	0.946		3.9			-60
C ₁₀ H ₂₁	1.0	3.1			-62	
C ₁₂ H ₂₃	1.5	4.0			-62	
C ₁₃ H ₂₅	1.6	5.0		-79	-54	
C ₁₄ H ₂₉	1.9	5.7			-29	
C ₁₆ H ₃₃	2.0	7.0			-12	

2.4 알킬벤젠의 제조방법

합성 윤활유 제조를 위한 기유로서 사용코져 하는 알킬기가 치환된 방향족 탄화수소의 제조를 위한 기본방법들은 다음과 같이 몇가지로 나누어 생각할 수 있다.

- (1) Chlorinated paraffin에 의한 방향족 탄화수소의 알킬화
- (2) Monoalkylbenzene의 disproportionation
- (3) Polyalkylbenzene에 의한 벤젠의 realkylation
- (4) Olefin에 의한 방향족 탄화수소의 알킬화

2.4.1 Chlorinated paraffin에 의한 방향족 탄화수소의 알킬화

특허 자료에 따르면[21] 자동차용 엔진유, 터어빈유, 트랜스미션용 윤활유는 AlCl₃ 촉매 존재하에 Chlorinated paraffin(8-18 탄소원자)에 의한 벤젠(톨루엔, 자일렌, 나프탈렌)의 알킬화 반응에 의해 생산된다. 반응생성물들로부터 665 Pa 압력하에서 173°C의 끓는점 분율을 분리하였으며 이 속에는 90%의 dialkylaromatic hydrocarbon과 10% 이하의 monoalkylaromatic hydrocarbon과 축합된 방향족 물질들이 포함되어 있다. 이 분율의 어는점은 -34°C보다

더 낮으며 인화점은 193°C보다 더 높으며 점도 지수는 70 이상이였다.

개선된 성질들을 갖는 합성 윤활유는 Fridel-Crafts 촉매 존재하에서 chloro-and bromo-paraffin에 의해 monoalkylbenzene의 알킬화 반응에 의해 2% 이하의 tetrahydronaphthalene을 포함하는 것으로 생산된다[22]. α-olefins의 HCl dimers에 의해 방향족 물질들의 알킬화 반응을 포함하는 합성 윤활기유의 생산방식은 특허[23]에 제안되어 있다.

2.4.2 Monoalkylbenzene의 disproportionation과 알킬화

특허들의 중요한 부분들은 선형 알킬기 고리에 6-18개의 탄소원자를 갖는[24] monoalkylbenzene의 불균형의 방식에 의한 dialkylbenzene계 합성기유의 생산을 다루고 있다. HF 존재하에 8-18개의 탄소원자를 포함하는 monoalkylbenzene의 disproportionation은 85% 이상의 dialkylbenzene과 15%의 alkyltetrahydronaphthalene을 포함하는 제품을 생산하도록 한다[25]. 합성 윤활기유는 선형 알킬기 사슬에 10-15개의 탄소원자들을 포함하는 monoalkylbenzene을 75-120°C에서 AlCl₃와 접촉시킴으로서 생산할 수 있다[26]. 이 반응 생

성물로부터 13%의 monoalkylbenzene과 87%의 disproportionation 생성물을 포함하는 부분을 분리해 낼 수 있다. 그리고 이 disproportionation product는 70% 이상의 diphenyl-dipentyl-diethyl benzene과 4.5% 미만의 diphenylalkenes을 포함한다. 이 부분의 어는점은 -60°C 이하이며 인화점은 200°C 이상이고 동점도는 99°C 에서 4.2 cSt, -40°C 에서 약 6,000 cSt이다. 1,3,5-trihexyl-trinonyl benzene계 합성 윤활유는 $30-60^{\circ}\text{C}$ 온도에서 AlCl_3 0.3-0.7 mole 존재하에서 monohexyl-monononyl benzene의 disproportionation에 의해 생산될 수 있다[27]. 이 방법에 의해 생산된 1,3,5-tri-n-heptylbenzene은 99°C 에서의 동점도, 3.1 cSt, 점도지수 130 그리고 어는점 -40°C 를 나타내었다. 극한지역 조건에서 사용할 윤활기유의 생산을 목적으로한 알킬기에 11-13개의 탄소원자를 포함하는 monoalkylbenzene의 disproportionation은 권위있는 논문 [28]에 의해 설명되어진다. α -olefins 열분해 부분 ($180-240^{\circ}\text{C}$)에 의한 벤젠의 알킬화 제품은 original substance였다. Disproportionation 공정은 $50-150^{\circ}\text{C}$ 사이에서의 반응온도의 변화, 0.5-3.4 시간까지의 반응시간 변화 그리고 1-5%까지 촉매인 AlCl_3 의 농도를 변화시켜가면서 연구되어졌다. 380°C 이상의 온도에서 끓고 연구코쳐하는 주된 제품인 원하는 부분의 생성물의 수득율은 원료(출발물질)인 monoalkylbenzene에 기준하여 계산으로 30-50%였으며 이 부분의 생성물은 다음과 같은 성질들을 나타내었다. 100°C 에서의 동점도는 4.2-4.5 cSt, 점도지수는 110-120 어는점은 $-65--70^{\circ}\text{C}$ 였다. 이 부분의 조성은 5%의 monoalkylbenzene, 5-7%의 trialkylbenzene 그리고 dialkylbenzene는 meta-isomer가 55-60% para-isomer가 18-20% 그리고 ortho-isomer가 12-16% 존재하였다. [24] 자료에 따르면 dialkylbenzene 부분 기유로서 생산된 합성 윤활유는 표준 북쪽지방의 윤활유보다 더 좋은 안정도를 갖는다.

2.4.3 Polyalkylbenzene에 의한 벤젠의 realkylation

알킬벤젠계 합성 윤활유를 만드는 다음 방법은 [29]에 기술되어 있는데 그것은 polyalkylbenzene에 의한 벤젠의 realkylation이다.

2.4.4 Olefin에 의한 방향족 탄화수소의 알킬화

이 방법은 $\text{C}_{10}-\text{C}_{22}$ Olefin에 의한 벤젠이나 낮은 탄소원자를 갖는 알킬벤젠들(톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠)의 알킬화에 의한 합성 윤활유 생산의 알려진 방법이다.

알파 올레핀의 열분해 부분(끓는점이 $220-300^{\circ}\text{C}$ 인)에 의해 톨루엔이나 에틸벤젠의 알킬화 반응에 의해 기계부품들을 위한 저점도 윤활유(어는점 $<-60^{\circ}\text{C}$)의 생산은 [30]에 기술되어져 있다. monoalkylbenzene(99°C 에서의 동점도 4-6, 점도지수 100, 어는점 $<-40^{\circ}\text{C}$, 인화점 205°C)는 decene-1의 dimer에 의해 AlCl_3 존재하에서 벤젠의 알킬화에 의해 생성되어졌다. 그리고 fluorine bore 존재하에서도 생성되어진다[31].

낮은 어는점, 할로젠 물질의 행동에 대한 저항(냉매 혼용성)을 갖는 냉동기유는 열분해에 의한 $\text{C}_{16}-\text{C}_{40}$ 의 올레핀에 의한 벤젠이나 나프탈렌의 알킬화에 의해 생성된다[32].

C_6-C_{18} 올레핀에 기초하여 두단계 공정으로 생성되는 합성 dialkylbenzene 윤활유가 개발되어졌다[33]. 첫번째 단계에서는 HF 존재하에서 고분자량의 올레핀에 의한 벤젠(톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠)의 알킬화를 실현하는 단계이며 두번째 단계에서는 생성된 monoalkylbenzene을 AlCl_3 존재하에서 동일한 올레핀에 의해 알킬화시키는 것이다. 그러나 하나의 단계에 의해 dialkylbenzene을 생산하는 것은 가능하다.

특히[34]에 따르면 자동차용 합성 윤활유에 근거한 dialkylbenzene은 AlCl_3 존재하에 C_6-

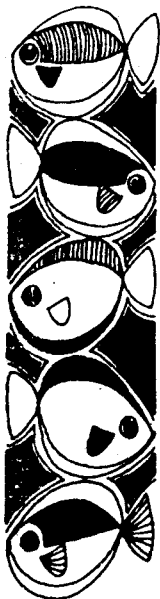
C₁₂의 α-olefins에 의해 벤젠을 알킬화 함으로써 생성된다. 이때 반응물들의 몰비는 1 : 1이다. 반응온도는 60-88°C이며 최종 생성물은 다음과 같은 성질들을 갖는다. 99°C에서의 동점도는 8.8 cSt 점도지수는 120-125 어는점은 <-51°C이며 bromine number는 <1이다. 알파 올레핀에 의한 벤젠의 알킬화 반응의 가장 최적 반응 조건들은 실험방법에 대한 통계적 계획에 의해 이 분야의 권위있는 이들은 가장 좋은 조건은 반응온도 ; 50°C, 반응시간 ; 40-50분, 반응물 몰비(벤젠 : 올레핀) ; 1 : 1이라고 주장한다. 이 조건 아래에서 원하는 생성물 부분(끓는점 340°C 이상)의 수득율은(벤젠의 분리후) 알킬화물 중량의 54%이다. 마지막 수득 부분의 어는점은 -50°C이며 100°C에서의 동점도는 7.9 cSt 점도지수는 117이었다.

위의 자료들을 분석해보면 합성 탄화수소계 윤활유의 생산, 사용, 성장에 관한 동향을 결론 지을 수 있으며 중요한 위치는 dialkylbenzene계 합성 윤활유에 의해 차지되고 있다. dialkylbenzene계 합성 윤활유는 극한 조건 아래에서 모터 오일, 트랜스미션유, 유압작동유 그리고 혼합방식의 합성 윤활유의 기유로서 역시 사용되고 있다. dialkylbenzene 합성기유의 생산을 위한 가장 효과적이고 간단한 방법은 알킬기 사슬에 10-13개의 탄소원자를 포함하는 선형 올레핀에 의한 벤젠의 알킬화 반응이다.

3. 참고문헌

- 1) S. Ch. Fontane in the book "Cationic polymerization" ed. P. Plesh, Moscow, "Mir", 1966, p 184.
- 2) "The basics of petrochemical synthesis technology" ed. A. I. Dintses and L. A. Potolovsky, Moscow, Gostoptechizdat, 1960.
- 3) A. B. Vipper, A. V. Vilenkin, and D. A. Gaiysner, "Oils and Additives", Moscow, "Khimia", 1981, p 187.
- 4) P. S. Belov and Other, "Manufacturing and using of motor oils on the synthetic bases", Moscow, "TsNIITE Neftekhim", 1979, p 44.
- 5) J. H. Prescott, Chem. Eng., 84, 12, 84, 1977.
- 6) Chem. Week, 121, 22, 51, 1977.
- 7) B. Schultz, Diesel and Gas Turbine Progr., 43, 12, 16, 1977.
- 8) Tankstelle, Bd. 24, N.10, S.156, 1977
- 9) Chem. Week, 122, 9, 1978 ; 124, 3, 13, 1979.
- 10) Chem. Week, 122, 12, 13, 1978.
- 11) Iso Hiroshi, Kagaku to koge, 29, 9, 749, 1976.
- 12) V. L. Lashkh and A. V. Vipper, "Chemistry and Technology of Fuels and Oils", 5, 58, 1980.
- 13) Chem. and Eng. News, 58, 13, 12, 1980.
- 14) W. P. Scott and A. P. McCloud, NGLI Spokesman, 40, 8, 260, 1977.
- 15) U.S. Pat. 3812035, 1974 ; R. J. Khim, 1975, No.21, P 223p.
- 16) Engl. Pat. 1253190, 1971, U.S. Pat. 3767577, 1973 ; R. J. Khim, 1972, No.8, 7213, No.19, 7235.
- 17) U.S. Pat. 3598739, 1971, 3661780, 1972 ; R. J. Khim, 1972, No.11, 7203, 1973, No.10, 7157.
- 18) U.S. Pat. 3812036, 1974 ; R. J. Khim, 1975, No.21, p 221.
- 19) Engl. Pat. 1455893, 1976, Danish appl. 140672, 1979 ; R. J. Khim, 1977, No.15, 72667, 1980, No.21, p 297p.
- 20) E. R. Kinau and U. U. Wuds, "Chemistry and Technology of Fuels and Oils", 1971, No.5, 35.
- 21) Engl. Pat. 1155204, 1969 ; R. J. Khim, 1970, No.4, p 347.

- 22) U.S. Pat. 3538178, 1970, 3775325, 1973; R. J. Khim, 1971, No.12, p 300, 1974, No.18, p 248p.
- 23) U.S. Pat. 3766285, 1973; R. J. Khim, 1974, No.18, p 247p.
- 24) USSR Pat. 378025, 1973; Bulletin of inventions, 1973, No.18.
- 25) U.S. Pat. 3538177, 1970; R. J. Khim, 1971, No.13, p 295.
- 26) U.S. Pat. 3725280, 1972; R. J. Khim, 1974, No.5, p 217.
- 27) U.S. Pat. 3518321, 1970; R. J. Khim, 1971, No.8, p 300.
- 28) E. K. Ivanova and Other, "Oil processing and Petrochemistry", 1979, No.8, p.14.
- 29) France Appl. 2414543, 1978; R. J. Khim, 1980, No.12, p307p.
- 30) USSR Pat. 228215, 1969; Bulletin of inventions, 1968, No.31.
- 31) U.S. Pat. 4035308, 1977; R. J. Khim, 1978, No.8, p273.
- 32) Japn. Pat. 35-17602, 1978; R. J. Khim, 1979, No.11, p316p.
- 33) Engl. Pat. 1448360, 1976, Inventions abroad, 1976, No.20, iss.2, P1; U.S. Pat. 4148834, 1979; R. J. Khim, 1979, No.21, p276p.
- 34) U.S. Pat. 4011166, 1977; R. J. Khim, 1977, No.24, p213p.
- 35) V.A. Dorofeev and Other, "Oil processing and Petrochemistry", 1979, No.10, p. 26.



생활의 지혜

생선은 고혈압 · 관절염 · 유방암 예방에 효과가 있다.

생선은 일주일에 한두 접시 먹는 것만으로도 심장병뿐만 아니라 각종 암을 예방해 주고, 정신적 에너지를 높여 준다. 가능하면 구이나 찜 같은 조리법으로 섭취하는 것이 더 큰 효과를 얻을 수 있다.

결국 하루에 불과 85그램의 고등어를 장기간 계속 먹으면 혈압이 약 7퍼센트 내려간다. 혈압강하제가 필요할지도 모르는 수준에서부터 필요하지 않은 수준까지 내려가는 것이다. 그래서 고등어는 "약물요법이 필요할지도 모르는 사람과 가벼운 고혈압 환자에게 권할 만하다"고 연구가들은 말한다.