

합성기유로서의 알킬벤젠의 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학적 연구

$^{13}\text{C-NMR}$ Spectroscopic Study of Alkylbenzenes as Synthetic Lubricant Base Stocks

최 주 환, 전 용 진, 최 용 수, 권 오 관
한국과학기술연구원 Tribology 연구실

Ju-Hwan Choi, Yong-Jin Chun, Ung-Su Choi, Oh-Kwan Kwon
Tribology Lab. KIST

개 요

합성세제의 주원료로 많이 사용되고 있는 알킬벤젠 생산시 발생하는 부산물은 극한지 및 특수 산업용 윤활유의 합성 윤활기유로서 좋은 효과를 갖는다는 사실은 잘 알려져 있다. 알킬벤젠은 여러가지 방향족 화합물들의 혼합물로서 이루어져 있으며 그 조성은 그들을 기유로한 윤활유의 품질에 많은 영향을 미친다. 그러므로 그 조성분석을 위한 신속, 정확한 방법은 대단히 중요하다. 본 연구에서는 합성기유로서 사용될 수 있는 몇가지 알킬벤젠들에 대하여 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 이용하여 그 조성을 분자구조적인 측면에서 구조파라미터에 따라서 관찰하고 그들의 윤활기유로서의 산화안정성 및 열안정성에 대하여 비교 고찰하였다.

A B S T R A C T

1. 서 론

합성세제 주원료인 알킬벤젠 생산시 발생하는 부산물인 중질 알킬벤젠 등은 극한지용 엔진오일, 전기절연유, 냉동기유, 열매체유, 항공기용 윤활유 등 특수 산업용 윤활유의 합성 윤활기유로서 좋은 효과를 나타내어 많이 사용되어 왔다. 알킬벤젠은 반응물인 알파올레핀의 종류 및 *Friedel-Craft* 알킬화반응에 의해서 여러가지의 많은 이성질체 및 생성물들이 생성된다. 특히 사용되는 *Lewis Acids* 촉매의 종류에 따라서 생성물의 조성 분포가 많이 달라진다. 이와같이 합성기유로 사용되는 알킬벤젠들은 여러가지의 알킬벤젠 방향족 화합물들의 혼합물이다.

알킬벤젠의 분자구조적인 조성은 이를 합성기유로 사용한 각종 윤활제 품의 윤활특성에 많은 영향을 미친다. 그러므로 합성윤활기유로 사용되는 알킬벤젠의 분자구조적 유형 분석은 매우 중요하며 이에 대한 품질관리 차원에서의 분석기법의 수립이 필요하다.

그동안 알킬벤젠의 분자구조적인 조성에 관한 연구는 많이 진행되어 왔다. 그중에서 IR분광학적 분석⁽⁴⁾, ¹³C-NMR 분광학적 분석⁽¹⁻³⁾ 그리고 Mass 분석^(7,8), GC⁽⁶⁾ 및 UV⁽⁵⁾ 에 의한 조성분석 연구가 그 대표적인 것들이다.

본 연구에서는 현재 합성윤활기유로 많이 사용되는 알킬벤젠들에 대하여 ¹³C-NMR 분광학을 이용하여 구조 파라미터에 따라 분자구조적 측면에서 관찰하였으며 이들에 따라 윤활기유로서의 특성인 산화안정성 및 열 안정성 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구실험에 사용한 알킬벤젠은 합성세제의 주원료인 LAB(*Linear Alkylbenzene*) 제조시 생성되는 부산물인 Hv.LAB(*Heavy Linear Alkylbenzene*)와 이를 분별증류시 생성되는 FhvLAB (*Fractionated Heavy Linear Alkylbenzene*), 과거 경성세제의 주원료인 BAB(*Branched Alkylbenzene*) 제조시의 부산물인 Hv.BAB(*Heavy Branched Alkylbenzene*) 그리고 LAB와 알파올레핀을 출발물질로 HF를 촉매로 사용하여 알킬화된 디 알킬화 벤젠 (DAB : *Dialkylated Benzene*)과 $AlCl_3$ 를 촉매로 하여 반응 시킨 디 알킬화 벤젠 등 5가지의 것을 사용하였으며 이들은 국내외에서 모두 공정 생산된 제품을 구입, 정제없이 그대로 사용하였다. 시료로 사용된 알킬벤젠에 대한 개략적인 제조 과정에 대하여 그림1에 나타내었다. 용매로 사용한 $CDCl_3$ 는 Aldrich제 NMR용 등급을 그리고 이완제로서 사용한 $Cr(AcAc)_3$ 역시 Aldrich제 GR급을 사용하였다.

2.2 기기 및 방법

^{13}C -NMR 분광계는 Bruker WM 250 FT NMR 분광계를 62.9MHz, *Pulse delay time* 1초의 조건하에서 실험하였으며 NOE(*Nuclear Overhauser Effect*)를 제거하고 방향족성을 정량적으로 관찰하기 위해 *Inverse Gated Decoupling Program*을 사용하였다(9).

윤활기유로서의 일반물성 시험과 산화안정도 및 열안정도 시험은 ASTM 및 JIS 방법에 준하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

합성 윤활기유로서 사용될 수 있는 알킬벤젠들중 본 연구실험에 사용한 알킬벤젠의 제조과정에 대하여 그림1에 간략하게 나타내었다. 그림1에서 보는바와 같이 *Friedel-Craft*알킬화 반응에서 반응물인 알파 올레핀은 대략 C10-C14사이의 범위를 갖기 때문에 생성 알킬벤젠은 여러가지 알킬벤젠 이성질체들의 혼합물들이다. 그러므로 이들 알킬벤젠의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라는 매우 복잡하다.

그림2는 본 연구에서 사용한 알킬벤젠들 중 대표적인 *FHv. LAB*에 대한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라중 중요한 방향족 부분과 알킬기 부분을 확대하여 나타낸 것이다. 이들 복잡한 피이크들에 대한 규정 및 할당에 대한 설명은 표1에 수록하였다(10-12).

5가지의 알킬벤젠에 대한 분자구조적 관찰로서 본 연구에서는 7가지의 평균 구조 파라미터들을 설정하여 고찰하였다. 이들중 6개의 파라미터들에 대한 정의와 관련식은 표2와 같다. *S. Gillet* 등은(1981)(11-12) 이들 파라미터중 일부를 적용, 석유 및 관련 석유화학 제품에 대한 분자구조론적 연구를 하였다.

대표적으로 *FHv. LAB*에 대하여 그의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라인 그림2로부터 이들 각각의 파라미터를 구하여 표3에 나타내었다. 표3에서 *FHv. LAB*의 n_{a1} 값이 1.02라는것은 벤젠고리에 치환된 알킬기의 수가 1.02개라는것이다. 즉 거의 100%의 단일 치환된 알킬벤젠임을 알 수 있다. \bar{n} 값이 19.8(약20)이라는 것은 알킬기의 탄소원자수가 19.8개라는 것으로 알킬기의 탄소사슬을 알 수 있다. n_b 값이 4라는 것은 알킬기 탄소사슬에 4개의 가지화가 있다는 것이며 알킬치환체의 탄소사슬의 알파탄소원자의 치환정도를 나타내는 \bar{m} 값이 2.87이라는 것은 Ar-CHR_2 또는 Ar-CHRCH_3 ($T_\alpha=3$)의 *Tertiary α -Carbon*이 87%이고 $\text{Ar-CH}_2\text{R}$ ($T_\alpha=2$)의 *Secondary α -Carbon*이 13%로 이루어져 있다는 것이다.

FHv. LAB 이외의 알킬벤젠들에 대하여 *FHv. LAB*와 동일한 방법으로 이들 파라미터를 구하여 표4에 나타내었다. 이표에서 A_{sub} 는 알킬기로 치환되어 있지 않고 수소원자가 결합되어 있는 벤젠고리의 탄소원자($\text{C}_{\text{Ar, H}}$)에 대한 알킬기로 치환되어 있는 벤젠고리의 탄소원자($\text{C}_{\text{Ar, alk}}$)의 비율을 나타내는 파라미터로서 이값은 단일치환된 경우의 0.2에서 이중치환된 경우인 0.5사이의 값을 갖는다. 이 A_{sub} 값으로부터 알킬벤젠의 벤젠고리에 대한 알킬기의 치환방식 및 각 치환체의 존재 양을 알 수 있다.

표4에 나타난 결과들을 파라미터별로 정리해 보면 다음과 같다.

첫째, 벤젠고리의 탄소원자수($\%C_{ar}$)에 대한 알킬기로 치환된 벤젠고리의 탄소원자수의 비를 나타내는 T_{ar} 값이 $DAB(HF)$, $DAB(AlCl_3)$ 에 대하여 각각 0.20과 0.34 이었다. 알킬기에 의해 단일 치환된 경우 T_{ar} 값은 $1/6(0.166)$ 이며 이중 치환된 경우 이값은 0.33이므로 $DAB(HF)$ 의 경우 83%의 단일 치환된 알킬벤젠과 17%의 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있으며, $DAB(AlCl_3)$ 의 경우 거의 대부분이 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

둘째, 치환되는 알킬기의 수를 나타내는 값인 n_{al} 값에 대해서 $DAB(HF)$ 와 $DAB(AlCl_3)$ 는 각각 1.2와 2.03이다. 이값으로부터 $DAB(HF)$ 는 단일 치환되어 있고 $DAB(AlCl_3)$ 는 거의 대부분 이중 치환되어 있다는 첫번째 사실을 확인할 수 있다.

셋째, 방향족 벤젠고리의 탄소원자의 치환 비율을 나타내는 A_{sub} 값에 대해서 $Hv.LAB$, $DAB(HF)$, $DAB(AlCl_3)$ 는 각각 0.2, 0.26, 0.51 이었다. 그러므로 $Hv.LAB$ 와 $DAB(HF)$ 는 단일 치환된 것이며, $DAB(AlCl_3)$ 는 대부분 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

넷째, 벤젠고리에 치환된 알킬기의 α -탄소원자의 치환된 정도인 T_{α} 값은 α -탄소원자의 치환된 양상을 평균적으로 추정해볼 수 있는 유용한 값이다. 5가지 알킬벤젠에 대한 이 값들이 2.5에서 3.0사이의 값을 보이고 있다. 즉 이것은 *Friedel-Craft* 알킬화 반응에 의하여 생성된 알킬벤젠의 α -탄소원자는 $T_{\alpha} = 3$ 인 3차 α -탄소원자($Ar-CHRCH_3$)가 주이며 $T_{\alpha} = 2$ 인 2차 α -탄소원자($Ar-CH_2R$)도 상당량 포함되어 있다는 사실을 보여준다. 특히 $DAB(HF)$ 와 $DAB(AlCl_3)$ 에 대한 T_{α} 값이 각각 3.0과 2.7인 것은 HF 축매에 의해 생성된 알킬벤젠의 α -탄소원자가 $AlCl_3$ 축매에 의해 생성된 것보다 3차 α -탄소원자를 많이 내포하고 있음을 나타낸다.

표5에서는 $^{13}C-NMR$ 스펙트라로부터 계산된 이들 파라미터들로부터 정량 분석된 결과들과 이들에 대한 질량분석 결과들을 서로 비교해 놓은 것으로 서로 좋은 일치율을 보이고 있다.

표6의 산화안정도 및 열안정도 시험결과에서 $Hv.LAB$, $DAB(HF)$, $DAB(AlCl_3)$ 중 거의 100% 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있는 $DAB(AlCl_3)$ 가 열 및 산화안정도에서 가장 양호한 결과를 보이고 있다. 디알킬벤젠의 양을 더 많이 포함하고 있는 $Hv.LAB$ 가 $DAB(HF)$ 보다 열 및 산화안정성이 떨어지는 것은 $Hv.LAB$ 중의 단일 치환된 알킬벤젠의 알킬기 탄소원자수가 $DAB(HF)$ 의 14개보다 훨씬 긴 24개이며 포함된 이중치환 알킬벤젠 알킬기 역시 $DAB(HF)$ 의 그것과는 달리 이중결합을 많이 포함하고 있으며 탄소원자의 사슬 역시 길다. 그러므로 탄소사슬이 잘 끊어지고 쉽게 산화되기 때문이다.

4. 결 론

합성기유로서 사용되는 알킬벤젠은 그 제조공정상 많은 이성질체들의 혼합물로서 구성되어 있다. 이들 조성은 알킬벤젠을 기유로 이용한 합성윤활유의 제품특성에 영향을 미치므로 품질관리 측면에서의 신속, 정확한 조성분석은 매우 중요하다.

본 연구에서는 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학을 이용 6가지의 평균 분자구조 파라미터들(T_{ar} , n_{al} , A_{sub} , \bar{n} , n_b , T_{α})을 구하여 알킬벤젠의 중요한 분자구조론적 조성을 분석한 결과 그 값은 *Mass* 분석결과와 잘 일치하였으며, 윤활기유로서의 열 및 산화안정도 시험결과들을 잘 설명해 주고있다.

그러므로 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학과 평균 구조파라미터를 이용한 알킬벤젠의 분자구조론적 조성분석은 품질관리 측면에서 평균 구조적 조성을 구할 수 있는 신속, 정확한 기법들 중 하나로 생각되며 매우 복잡한 혼합물들로 구성된 기타 다른 탄화수소류 합성기유의 조성분석에도 유용하게 사용될 수 있을 것으로 본다.

5. 참고문헌

1. O. Bin, Z. Chun, and L. Wanzhen, *分析化學*, 12, 8, 769 (1984).
2. M. EL. Emary and L. O. Morgan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 593 (1978).
3. O. Sudmeijer, A. E. Wilson, and G. R. Hays, *J. Org. Magn. Reson.*, 22, 7, 459 (1984).
4. D. Skala, M. Bastic, and J. A. Jovanovic, *Glas. Hem. Drus. Beograd*, 47, 9, 489 (1982).
5. N. Kh. Shtivel, L. G. Popova, and Z. G. Busheva, *Khim. Prom-st (Moscow)*, 2, 88 (1982) (Russ).
6. M. I. Rud, A. F. Lunin, A. V. Bogolepov, A. N. Rud, and G. A. Tember, *Neftepererab. Neftekhim. (Moscow)*, 1, 35 (1984) (Russ).
7. L. Xinming, Z. Daquan, and G. Deshu, *分析化學*, 13, 4, 245 (1985).
8. L. Cavalli, A. Landone, C. Divo, G. Gini, M. Galli, and E. Bareggi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 704 (1976).
9. M. Bouquet and A. Bailleul, *J. Fuel*, 65, 1240 (1986).
10. P. L. Gupta, P. V. Dogra, R. K. Kuchhal, and P. Kumar, *Ibid*, 65, 515 (1986).
11. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuech, J. C. Escalier, and P. Valentin, *Ibid*, 60, 221 (1981).
12. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuech, J. C. Escalier, and P. Valentin, *Ibid*, 60, 226 (1981).

Table 1. Range of ^{13}C -NMR chemical shift assigned to various bonding type carbon on ^{13}C -NMR spectra of hydrocarbons.

| Shift range (ppm from TMS) | Assignment |
|--|--|
| 150.0 - 170.0 | Aromatic carbon atoms substituted by -OH, ether, -CO, Catoms in carbonyls, and substituted C-2 carbon in pyridine, etc |
| 137.0 - 150.0 | Car. alk alkyl-substituted (methyl group excluded) aromatic carbons. |
| 132.0 - 137.0 | Car. n carbons at the junction of an aromatic and a naphthenic ring. |
| 129.0 - 137.0 | Car. CH ₃ methyl-substituted aromatic carbons. |
| 128.5 - 136.0 | Car. ar carbons at the junction of two aromatic rings. |
| 123.5 - 126.0 | Car. ar, ar carbons at the junction of three aromatic rings. |
| 118.0 - 130.5 | Car. H aromatic protonated carbons. |
| 9.0 - 60.0 | Paraffinic, including cycloparaffinic and carbons of methyl and alkyl substitution on aromatic rings. |
| 11.4 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ |
| 14.1 | Terminal methyl carbon $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ($n \geq 3$) |
| 22.7 | First methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ($n \geq 2$) |
| 19.5 | Internal methyl carbon $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ |
| 29.7 | Third or further methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ |
| 32.0 | Second methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ($n \geq 2$) |
| $\begin{array}{ccccccccccc} & & \gamma & \beta & \alpha & & \alpha & \beta & \gamma & & \\ & & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-CH} & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-} \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & (\text{CH}_2)_n & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & \text{CH}_3 & & & & & \end{array}$ | |
| 37.2 - 37.5 | α -C ($n=0$), CH ($n \geq 2$) |
| 34 | α -C ($n \geq 1$) |
| 30.1 | γ -C |
| 27 | β -C |

Table 2 . Average Structural Parameters of Alkylbenzenes.

| Structural Parameters | Equations |
|---|---|
| The Aromatic Substitution Ratio (T_{ar}) | $T_{ar} = (C_{ar,alk}) + (C_{ar,CH}) / (C_{ar})$ $= (C_{ar,alk}) / (C_{ar})$ |
| The Substitution Number (n_{al}) | $n_{al} = 6 \times T_{ar}$ |
| The Aromaticity Factor (f_a) | $f_a = (\%C_{ar}) / (\%C_t)$ |
| The Mean Length of the Aliphatic Chains (\bar{n}) | $\bar{n} = (\%C_{sat,al}) / (\%C_{ar,alk})$ |
| The Branching Index of the Aliphatic Chains (n_b) (The Number of Branchings per Aliphatic Chain) | $n_b = (\%CH_3\gamma) / (\%C_{ar,alk})$ $CH_3\gamma$: the number of terminal methylic carbons |
| The Degree of Substitution of the α - carbon of the Alkyl Chains | $T_{\alpha} = [(C_{ar,alk}) + (C_{\beta al})] / (C_{\alpha al})$ |

Table 3 . ^{13}C -NMR Experimental Results ($\%C$) and Structural Parameters of FHv.LAB (Fractionated Heavy Linear Alkylbenzene).

| | $\%C$ | Structural Parameters |
|--------------|--------|--|
| C_{ar} | 130.49 | $T_{ar} = (C_{ar,alk}) / (C_{ar}) = 0.17$ |
| $C_{ar,H}$ | 123.93 | $n_{al} = 6 \times T_{ar} = 1.02$ |
| $C_{ar,CH}$ | 4.47 | $f_a = (\%C_{ar}) / (\%C_t) = 0.27$ |
| $C_{ar,alk}$ | 22.26 | $\bar{n} = (\%C_{sat,al}) / (\%C_{ar,alk}) = 19.8$ (-20) |
| C_{sat} | 351.96 | $n_b = (\%CH_3\gamma) / (\%C_{ar,alk}) = 4.02$ (-4) |
| $CH_3\gamma$ | | $T_{\alpha} = [(C_{ar,alk}) + (C_{\beta al})] / (C_{\alpha al})$ $= 2.87$ |

Table 4. Average Structural Parameters of Alkylbenzenes.

| Samples | Alkylbenzenes | | | | |
|------------------|---------------|--------|--------|---------|-------------------------|
| | FHv.LAB | Hv.LAB | Hv.BAB | DAB(HF) | DAB(AlCl ₃) |
| T _{ar} | 0.17 | 0.23 | 0.28 | 0.20 | 0.34 |
| N _{al} | 1.02 | 1.40 | 1.70 | 1.20 | 2.03 |
| A _{sub} | 0.20 | 0.32 | - | 0.26 | 0.51 |
| \bar{n} | 20 | 24 | 21 | 28 | 28 |
| n _b | 4 | 3 | - | | 1 |
| T _α | 2.87 | 2.5 | - | 3.0 | 2.7 |

Table 5. The Results of the Quantitative Analysis of Alkylbenzenes by ¹³C-NMR Spectroscopy and Mass Spectrometry.

| Abs. | ¹³ C-NMR Spectroscopy | | | | Mass Spectro. | |
|-------------------------|----------------------------------|------------------|-------|-----|----------------------------|-----------|
| | N _{al} | A _{sub} | Mono- | Di- | Carbon No. of alkyl groups | |
| Hv. BAB | 1.70 | - | 30 | 70 | C21 | C29 |
| Hv. LAB | 1.40 | 0.32 | 60 | 40 | C24 | C12 - C34 |
| FHv. LAB | 1.02 | 0.20 | -100 | - | C20 | C19 |
| DAB(HF) | 1.20 | 0.26 | 80 | 20 | C28 | C24 |
| DAB(AlCl ₃) | 2.03 | 0.51 | -100 | - | C28 | C24 |

Table 6. Oxidation & Thermal Stability of Alkylbenzenes.

| Samples | Test Items | Alkyl benzenes | | | | |
|-------------------|------------|----------------|---------|----------|---------|-------------------------|
| | | Hv. BAB | Hv. LAB | Fhv. LAB | DAB(HF) | DAB(AlCl ₃) |
| Oxidation | | | | | | |
| Stability TAN | | 2.51 | 3.5 | — | 2.87 | 2.31 |
| JIS K2514 Vis. | | 59.56 | 37.49 | — | 42.28 | 46.17 |
| 165°C, 24hrs Col. | | L 4.5 | D 8 | — | 5 | L 5.5 |
| Vis. Ratio | | 1.2 | 1.18 | — | 1.16 | 1.42 |
| Thermal | | | | | | |
| Stability TAN | | 1.279 | 0.666 | — | 0.662 | 0.206 |
| 170°C, 24hrs Vis. | | 75.79 | 41.94 | — | 39.82 | 34.28 |
| Col. | | 2 | 4.5 | — | L 1.5 | L 1.5 |
| Vis. Ratio | | 1.52 | 1.32 | — | 1.09 | 1.05 |
| BN | | 0.8 | 4.09 | — | 1.9 | 2.8 |

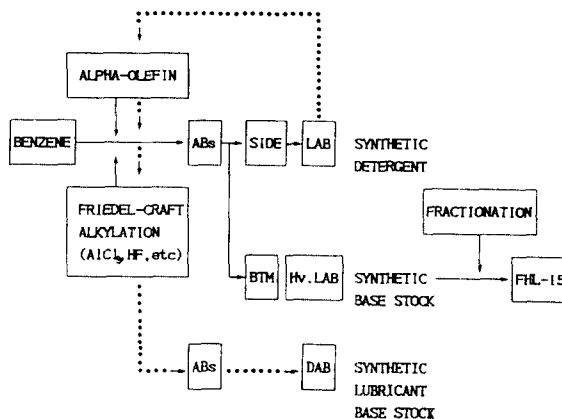


FIG. 1. FLOW DIAGRAM FOR THE PRODUCTION OF ALKYL BENZENES AS SYNTHETIC LUBRICANT BASE STOCKS.

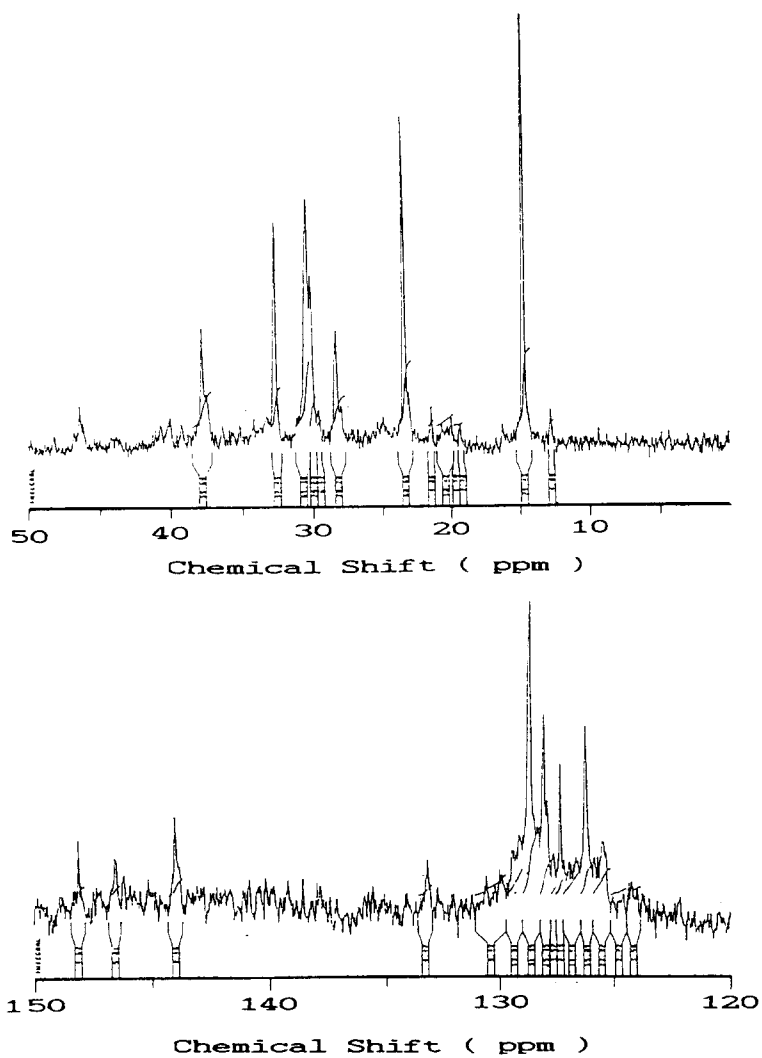


Fig. 2. ^{13}C -NMR Spectra of Fractionated Heavy Linear Alkylbenzene.