

潤滑再生油의 酸化安定性能(第 1 報)

再生油의 性能

羅 允 浩

檀國大學校 工科學 化學工學科

(1974. 5. 20 接수)

Oxidation Stability of Regenerated Lubricating Oils(I). Properties of Regenerated Oils

Yun Ho Nha

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Dankook University, Seoul, Korea

(Received May 20, 1974)

要 約. 內然機關에서 採取한 廢油를 黃酸白土 處理하여 얻어진 再生油는 원래 들어 있던 添加劑, 特히 酸化防止劑와는 相關없이 酸化安定性이 좋아졌다. 이러한 性質의 改善은 芳香族化合物이 거의 25%나 增加하는 事實로 미루어 耐酸化性物質의 生成에 基因하는 것으로 考察된다.

Abstract. The regenerated lubricating oils for an internal combustion engine, obtained from the sulfuric acid and clay treatment, showed an improved thermal oxidation stability regardless of additives, especially anti-oxidant, originally presented in the oils. It is believed that such improvement is due to the formation of anti-oxidant materials, which is observed by the increase of 25% of aromatic compounds.

結 論

內然機關에서 使用한 廢油란 潤滑油가 高溫에서 一部 酸化되어 劣化 變質된 것으로 繼續 使用할 수 없어 排油된 것이다.

潤滑油의 酸化에 依한 劣化過程에 關한 研究로서는 von Fucks 等¹이 實驗室에서 加溫한 潤

滑油의 酸素吸收速度를 測定한 것이 있다. 卽 그들은 여러가지 炭化水素油의 酸素吸收特性에서 酸化過程을 說明하였고 芳香族化合物이 生成됨으로서 酸化가 抑制된다고 하였다. 또한 小型 機關을 使用하여 潤滑油의 酸化安定性을 試驗했을 때에 얻은 劣化生成物質 卽, lacquer 質의 生成量은 潤滑油의 酸素吸收速度와 直接的인 關係가 있음을 指摘하고 있다. 또한 Larsen 等²은

酸化生成物질을 分析하여 酸化過程을 說明하고 있다. 宮崎等³도 酸素吸收實驗을 空氣壓縮機用 潤滑油에 適用하여 酸化生成物질에 關한 研究를 하고 있다.

그러나 그들은 모두 芳香族成分을 含有하고 있지 않은 炭化水素油 卽, 流動파라핀이 難酸化性임을 確認하고 그 理由로서 酸化抑制作用에 芳香族炭化水素가 깊은 關係가 있음을 主張하고 있다. 特히 von Fucks 等은 optimal aromaticity 라는 것이 있을 것임을 主張하고 있으며 Larsen 等도 이것을 認定하고 芳香族炭化水素의 抗酸化作用은 芳香族炭化水素가 酸化되면서 페놀型 物質로 變化하는 過程에서 이루어지는 것이라고 說明하고 있다. 本 研究에서는 디젤機關에서 얻어진 廢油를 再生하여 그의 酸化安定性能改善效果를 試驗 考察하였다.

2. 試 料

試料. 디젤機關車와 디젤發電機에 使用한 潤滑油와 添加劑가 含有되지 않은 潤滑基油의 두가지 試料를 選擇使用 하였으며 다음과 같이 四種의 試料를 準備하였다.

試料油 A: 添加劑를 含有하지 않은 潤滑基油

試料油 B: 添加劑를 含有한 潤滑油 定製品

試料油 C: 試料 B를 디젤機關車에서 3個月間延 1,500時間 使用한 廢油

試料油 D: 디젤發電機에서 3個月間 延 1,500時間 使用한 廢油.

위의 試料를 같은 條件下에서 黃酸白土 處理를 하였으며 處理條件은 다음과 같다.

200 mesh 濾紙網을 써서 罔形夾雜物을 除去하고 40°C에서 化學用 黃酸(96%) 3%를 添加한 다음 磁石攪拌器로 30分間 攪拌하고 1時間 靜置하여 沈澱한 酸 sludge를 分離除去하여 上澄油를 取했다.

여기에, 다시 60°C에서 黃酸 3%를 添加한 다음 같은 操作을 反覆하여 上澄油를 取했다. 이 上澄油에 活性白土(東海白土製) 3%를 加하고 磁石攪拌器가 붙은 熱板위에서 100~120°C로 加溫하면서 約 一時間 攪拌하며 液性이 中性

이 될때까지 追加해서 白土를 加했다(追加해서 添加된 白土量도 約 3%였다). 白土處理가 끝난것을 熱間에서 吸引(約 20 mmHg) 濾過했다.

濾過된 再生油中 試料 C와 D에 對해서는 디젤機關의 稀釋作用에 依해서 混入된 燃料油나 潤滑油가 熱分解에 依해 生成된 輕質油分을 除去하여 試料油 A와 B가 같은 引火點이 되도록 減壓蒸溜(約 30 mmHg) 하였다.

위에서 再生處理를한 試料를 各各 A-2, B-2, C-2, D-2라 한다.

酸化 安定度 試驗方法. KS M 2021에 따라서 酸化安定度 試驗을 하였다. 酸化生成物질을 보다 定量的으로 알기 爲해서 sludge質의 分析은 ASTM D 893에 따랐다.

添加劑의 除去 確認試驗. 주로 페놀系 芳香族化合物의 有無를 알기 爲하여 有機化合物 確認試驗方法⁴으로 試料 B-2, C-2, D-2를 브롬水로 處理하여 沈澱物(褐色)의 生成如否를 調査하였다. 한편 金屬鹽 添加劑의 有無도 대충 確認하기 爲하여 KS M 2006에 따라 黃酸灰分試驗을 하였다.

組成分析. 組成分析은 藤田法⁵에 따랐다. 使用한 吸着劑로는 日本富士다미손社製 davison silica-gel No. 12(28~200 mesh)와 No. 922(200 mesh 以上)를 썼다. 溶出展開用 溶劑로는 試藥一級의 石油에테르, 벤젠 및 메탄올을 사용하였다.

3. 實驗結果 및 考察

潤滑油 試料와 黃酸白土處理로서 얻은 再生油 試料의 性狀을 調査한 結果는 Table 1과 같다.

卽, 使用한 潤滑油는 韓國工業規格 2種 4號에 該當하는 것이며 內燃機關 使用廢油나 再生油의 性狀과 比較한 때에 引火點과 粘度의 變化가 크게 다른 것이 특징이다.

이와 같은 試料들을 酸化安定性能 試驗을 하여 그 結果를 比較하면 Table 2와 같다. 特히 C-2, D-2試料에 對해서는 各各 3個의 試料를 選擇해서 實驗하였다.

實驗後의 粘度를 보면 一般的으로 크게 增加

Table 1. Properties of the sample oils.

Sample	Flash Point (°C)	Kinetic Viscosity (cst)		Viscosity index	Content of sulfate ash(%)
		37.8 °C	98.9 °C		
A	210	217.79	15.54	74.0	—
B	236	220.94	14.96	61.5	—
C	198	197.87	14.04	65.0	—
D	193	195.20	14.24	71.0	—
A-2	210	207.96	14.19	61.0	None
B-2	210	228.31	15.23	61.0	None
C-2	210	156.71	12.32	68.9	None
D-2	210	197.76	14.21	69.0	None

Table 2. The results of oxidation test for the sample oils.

Sample	Before oxidation				After oxidation				
	Kinetic viscosity (cst)		Viscosity index	Total acid number (KOH mg/g)	Kinetic Viscosity (cst)		Viscosity index	Total acid number (KOH mg/g)	Resin & yacquer materials (%)
	39.8 °C	98.9 °C			37.8 °C	98.9 °C			
B	220.94	14.76	61.5	0.435	191.82	14.22	69.0	0.635	Trace
A-2	288.31	15.33	61.0	0.428	255.53	16.89	71.0	2.252	0.952
B-2	207.96	14.19	61.0	0.635	240.53	16.19	70.0	2.205	0.848
C-2-1	156.80	15.30	68.0	0.830	192.40	14.20	68.0	1.916	0.006
C-2-2	156.71	15.32	68.5	0.815	192.42	14.21	69.0	1.923	0.004
C-2-3	156.60	15.35	69.0	0.800	192.70	14.25	68.5	1.917	0.005
D-2-1	195.50	14.26	68.5	0.770	250.80	16.70	69.5	1.915	0.004
D-2-2	192.76	14.21	69.0	0.760	250.40	16.65	68.0	1.920	0.003
D-2-3	195.80	14.23	69.0	0.750	250.50	16.60	67.0	1.925	0.002

하고 있으나 粘度指數는 別로 變化가 없다. 또한 豫想했던 바와 같이 酸性이 一般的으로 크게 增加하고 있음은 試料가 酸化過程에 있어 많이 酸化되고 있음을 보여주는 것이며 이것은 A, B, C, D 試料 全般에 걸쳐 모두 같은 傾向을 나타낸다. lacquer 質은 A-2나 B-2 試料보다는 C-2, D-2 試料가 훨씬 적다. 勿論 試料 B에는 lacquer 質의 生成이 거의 없으나 이것은 潤滑油에 처음부터 添加劑, 持히 酸化防止劑가 들어있어 그 酸化防止效果가 나타난 것으로 볼수 있다⁶⁻⁸. A-2 試料에서 lacquer 質이 많이 生成된 것은 潤滑油에 처음부터 添加劑가 들어있지 않은 潤滑基油이기 때문에 酸化防止效果가 나타나지 않은 것으로 判斷된다.

한편 B-2, C-2, D-2 試料에는 원래 添加劑가 들어 있었으나 黃酸白土 處理過程에서 除去되어, B-2에서는 酸化防止效果를 볼수 없었으나 C-2, D-2에서는 酸化防止效果를 나타낸다.

따라서 C-2, D-2 試料가 lacquer 質의 生成이 훨씬 적은 事實即, 酸化安定性能이 改善된 것은 潤滑油속에 처음부터 添加되었던 添加劑와는 關係없이 이루어진 結果로 看做된다. 이것을 確認하기 爲해서 B-2, C-2, D-2 試料에 添加劑가 殘存하고 있는지를 試驗하였다.

即, 黃酸灰分을 定量해 보았으나 灰分이 없었으며 또 페놀 系統의 芳香族化合物의 有無를 알기 爲해서 브롬水 處理를 하였을때 B-2에서는 褐色 沈澱物의 生成을 볼수가 없었으나 C-2,

Table 3. The results of the group analysis for the sample oils.

Component Sample	Saturated component		Aromatic component		Resin component	
	Range of index of refraction(n_D^{20})	Content (%)	Range of index of refraction(n_D^{20})	Content (%)	Range of index of refraction(n_D^{20})	Content (%)
A-2	1,490~1,498	80.0	1,506~1,510	19.1	—	0.5
B-2	1,488~1,498	80.0	1,506~1,510	19.2	—	0.6
C-2-1	1,488~1,490	74.0	1,506~1,508	25.5	—	0.7
C-2-1	1,490~1,498	74.0	1,506~1,510	25.2	—	0.3
C-2-3	1,488~1,490	73.5	1,500~1,509	25.3	—	0.5
D-2-1	1,490~1,498	74.0	1,506~1,509	25.4	—	0.6
D-2-2	1,488~1,490	74.0	1,506~1,509	25.1	—	0.5
D-2-3	1,490~1,495	74.0	1,506~1,910	25.3	—	0.4

D-2에서는褐色沈澱物の生成을 볼수 있었다. 따라서 B-2에는 페놀系化合物이 없고 C-2, D-2에는 페놀系化合物이存在하고 있음을 알수 있었다.

한편 試料의 構成炭化水素의 形態를 알아 보기 爲하여 組成分析을 해 보았는데 그 結果는 Table 3과 같다.

A-2나 B-2에 比해서 C-2와 D-2 試料는 飽和物質이 若干 減少되었고 反面에 芳香族物質이 約 25% 增加하였음을 볼수 있다. 그리고 樹脂物質은 大體로 같다.

따라서 Table 2와 Table 3을 綜合比較컨데 再生油試料가 新油의 그것보다 酸化安定性能이 改善되고 있으며 그 原因은 芳香族化合物이 約 25%나 增加된 것으로 보아 耐酸化性物質의 生成에 基因되는 것으로 考察된다.

4. 結 論

디젤機關用 潤滑油와 그 廢油를 黃酸白土處理해서 얻은 試料에 對해서 酸化安定性能 試驗과 組成分析을 하여 廢油의 再生油가 新油의 再生

處理油에 比해서 酸化安定性能이 向上되었음을 알았다. 이러한 性質의 向上은 芳香族化合物이 約 25%나 增加했다는 組成分析 結果로 미루어 耐酸化性物質의 生成에 基因되는 것이 아닌가 考察된다.

引 用 文 獻

1. G. H. von Fucks and H. Diamond, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 927(1942).
2. R. G. Larsen, R. E. Thorpe and F. A. Armfield, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 183(1942)
3. 宮崎洋, 飯塚勝榮, 日石技報, **5**, 193(1953)
4. Ralph, L. Shriner "The Systematic Identification Organic Compounds" 4th Ed., P. 291, Wrilley New York U. S. A., (1956).
5. 藤田稔, 日本石油學會誌, **16**, 636(1973).
6. G. J. Borner, *Petroleum Engineer*, March C-57; May C-31; August. C-17, (1956).
7. 堀口博, "潤滑とグリス" 三共出版, P. 387~389, 日本, 1972.
8. L. W. Mills and J. Melchiorre, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 137(1967).