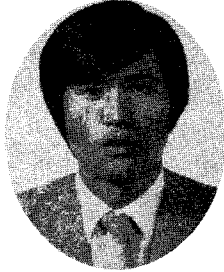


研究論文

潤滑油溜分の 3 酸化黃에

의한 숄폰化 反應



(株) 韓國 給油
車 點 植

I. 序 論

石油潤滑油溜分을 發煙黃酸으로 處理하는 方法은 流動파라핀 및 石油숄폰酸鹽 製造의 手段으로서 오래前부터 널리 行해져 왔지만, 3 酸化黃을 숄폰化劑로 使用하는 方法은 그다지 一般的이지 않고, 또 이것에 關한 文獻¹⁾²⁾ 中에서도 組成變化에 關하여 定量的으로 考察한 것은 거의 없다.

潤滑油溜分을 濃黃酸으로 숄폰化 할 때에 潤滑油의 組成成分인 芳香族 炭化水素는 3 酸化黃과 反應을 해서 一部는 油溶性인 숄폰酸으로 되고 나머지는 水溶性인 숄폰酸으로 된다. 油溶性 숄폰酸의 一部는 反應의 進行에 따라서 재차 숄폰化 되어서 水溶性인 多 숄폰酸으로 된다. 潤滑油의 主要한 組成成分인 파라핀, 나프텐 등의 飽和炭化水素는 芳香族에 比하면³⁾ 安定하지만 그것도 一部는 反應해서 기름에 不溶性인 숄폰酸을 生成한다. 이들의 水溶性 숄폰酸이 슬러지(sludge)의 主成分이 된다.

本 論文에서는 飽和 및 芳香族 兩成分의 反應率 그리고 油溶性 숄폰酸(以下 간단히 숄폰酸이라 부른다)과 슬러지 收率에 對한 各種 反應條件의 影響을 알아 보기로 한다.

II 實 驗

實驗裝置의 概要를 Fig. 1. 에 실었다.

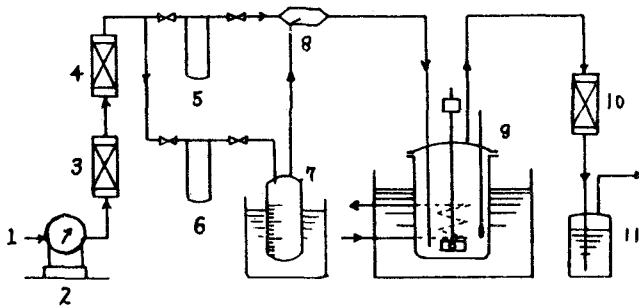


Fig. 1. Experimental Apparatus
1. Blower 2. flowmeter 3. silicagel dry tower 4. 10. glasswool filter 5. 6. flowmeter 7. vapourizer 8. mixer 9. reactor 11. absorbing bottle of waste gas.

(FIG. 1) Experimental Apparatus

蒸發器 中에 秤取한 3 酸化黃은 流動파라핀의 기름중탕(oil bath)에서 50°C로 蒸發시켜 送風機에 의해 보내진 乾燥空氣로 所定의 濃度까지 霧기하고 反應器 內에 넣어져 있는 試料油에 불어 넣

어 혼합攪拌하여 一定時間동안 反應을 行하였다.

反應器는 容量이 2ℓ의 分理用플라스크(Separatory flask)를 使用하고 試料油는 每回 800g씩 넣으며 目的하는 反應溫度를 維持하기 爲해서 물중탕(water bath)과 冷却器(Condenser)를 使用하였다. 所定の 反應時間이 經過하면 3酸化黃의 供給을 中斷하고 재차 約 10分間 反應器 中에 乾燥 空氣를 불어 넣어서 反應系 中에 녹아있는 3酸化黃 및 2酸化黃gas를 排出하고 이어서 3酸化黃의 蒸發殘量과 反應器內의 增量을 測定하여 3酸化黃의 蒸發量 및 反應系로의 附加量을 算出하였다. 反應生成物을 靜置하면 油層과 슬릿지層으로 分離되고 各各을 Table. 1에 나타내어진 順序에 따라서 分別하므로써 일어난 各 物質의 收率을 物質收支式((1)~(5)式)에 代入하여 試料油를 基準으로 한 反應率 및 收率을 計算하였다. 또 試料油 및 精製油의 組成分析은 Brook⁴ 등의 方法에 의한 실리카-겔, 液體 크레마토그래피에 따르며 슬포네이트의 油分 分析은⁵ IP-144/55에 依했다. 試料油로서 使用한 2種類의 潤滑油의⁶ 一般性狀은 Table. 2와 같다.

III. 結果 및 考察

潤滑油 溜分을 sulfonation 하여 流動과라핀을 製造한 때에는 芳香族成分의 反應率을 飽和成分에 對해서 可能한 限 크게 하여 sulfonation 比率이 크고 슬릿지 收率이 작은 反應條件을 發見하는 것이 重要하다.

反應率 및 收率에 影響을 주는 要因으로서는 反應時間, 反應溫度, 攪拌速度, 3酸化黃의 分壓 및 附加速度 등이 考慮된다.

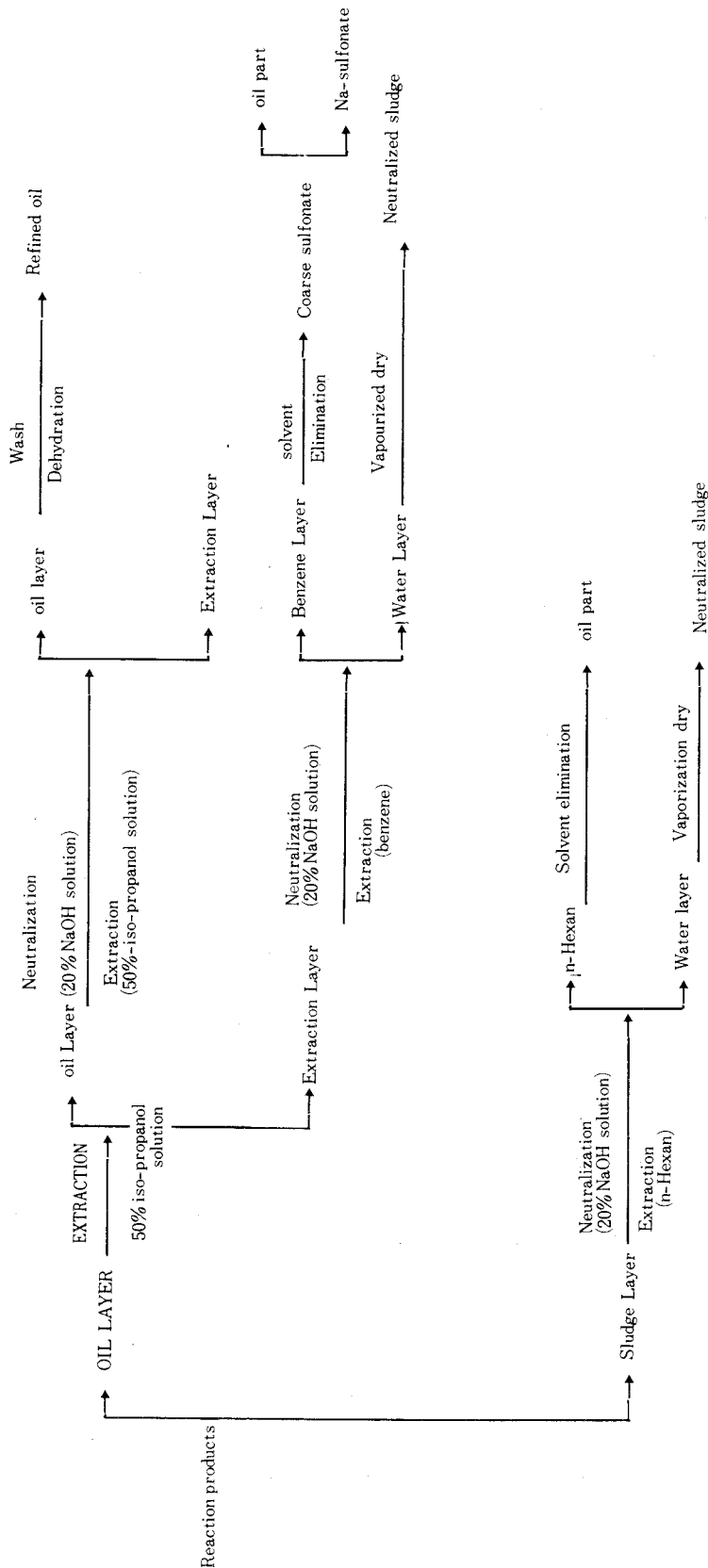
1) 反應時間이 反應率과 收率에 미치는 影響

3酸化黃의 供給速度를 一定하게 하여 反應을 行하였을 경우 飽和 및 芳香族 兩成分의 反應率, sulfonation 및 슬릿지 收率은 모두 反應時間의 經過에 따라 增大하였다. 試料油B의 反應溫度 60°C에 있어서의 反應時間에 따르는 反應率 및 收率의 變化를 實驗하여 그 結果를 Fig. 2에 실었다.

Fig. 2의 橫軸에는 3酸化黃의 附加量을 나타냈지만 이것은 各 實驗에 있어서 3酸化黃의 附加速度를 正確히 一定하게 維持하기가 困難했으므로 그림의 上部에 參考를 爲해서 附加速度를 每分(0.15g-so₂/100g-試料油)로 一定하다고 생각한 경우의 補正된 反應時間을 記載했다. Fig. 2에 依하면 飽和 芳香族 兩成分의 反應率은 時間의 經過에 따라서 直線的으로 增加하며, 80分 以後가 되면 芳香族成分은 위로 불록하고 또 飽和成分은 아래로 불록한 曲線이 된다. 슬릿지는 反應時間의 經過에 따라 直線的으로 增大하고 있다. sulfonation의 收率은 時間 80分을 전후하여 最大로 되고 以後는 점차로 減少한다. 이것은 反應이 進行됨에 따라 sulfonation의 濃度가 높게 되면 sulfonation에 對한 3酸化黃의 逐次反應에 依해서 기름에 不溶인 多 sulfonation이 生成되기 때문이라고 생각된다. 또 試料油A에 對해서도 Fig. 2와 똑같은 傾向을 볼 수 있었다. sulfonation의 收率이 最大로 된 時點에서 反應을 中斷하고 슬릿지를 分離· sulfonation 抽出을 行한 後 재차 反應을 繼續시킨 경우에는 다음 反應에 依한 sulfonation의 損失을 抑制할 수 있다고 생각된다.

Table. 3 中의 1, 2는 모두 反應을 中斷하고 슬릿지의 分離와 sulfonation의 抽出을 行했던 結果이고 各各의 오른쪽 欄內의 數値는 同一 3酸化黃 附加量에 있어서 反應을 中斷하지 않았던 경우의 結果를 比較하기 爲해서 記錄한 것이다. 또 3은 슬릿지 分離만을 行하고 sulfonation의 抽出을 行하지 않았던 경우이다. 모두 飽和, 芳香族 兩成分의 反應率이 增大하여 슬릿지의 收率이 減少하는 바람직한 結果를 얻고 있지만 특히 效果를 알 수 있었던 것은 sulfonation의 收率에 對한 것이었으며 1에서는 反應을 中斷하지 않았던 경우의 約 1.6倍 2에서는 約 2.4倍로 크게 上昇했다. 또 슬릿지 分離만 行한 3에서는 約 1.4倍로 收率은 增加했다.

Table. I. FRACTIONATION OF REACTION PRODUCTS.



2) 反應溫도의 影響

反應溫度가 反應率 및 收率에 미치는 影響을 알기 爲해서 試料油A 및 B에 對해서 0~90°C 사이의 反應溫度에서 Fig. 2와 같은 曲線을 求해서 同一反應時間(試料油A에 對해서는 25分 B에 對해서는 25分과 45分)에 있어서 結果를 比較했다. Fig. 3은 飽和, 芳香族 兩成分의 反應率을 反應溫度에 對해서 플롯(plot)한 것이며 反應時間 25分에서는 2種類의 試料油와도 溫도의 影響은 거의 알 수 없으나 B에 對해서 45分의 경우는 溫度 60°C 以下에서는 芳香族 成分의 反應率이 增大하며 反對로 飽和成分의 反應率은 減少하는 것을 觀測할 수 있었다.

Fig. 4는 술폰酸 및 슬러지 收率과 反應溫도의 關係를 나타낸 것이고 試料油(A), (B) 모두 溫도의 上昇과 함께 술폰산 收率은 直線의 으로 增加하고 슬러지는 反對로 減少하고 (A)에서는 30°C 以上 (B)에서는 60°C 以上에서 一定하게 되고 있다.

앞에서 말한 바와 같이 芳香族 成分은 3酸化黃과 反應해서 술폰산과 슬러지로 된다.

술폰酸의 收率은 (2)式에서 求해지나 이것에 M_o / M_a 즉 試料油와 술폰산의 平均分子量의 比를 連關시키면 $C \cdot M_o \cdot W_o$ 이며 술폰酸이 된 芳香族 成分의 試料油에 對한 百分率을 나타낸다. 따라서 이것과 (5)式에 依해서 求한 全 芳香族成分 反應率과 比를 取하면 反應한 芳香族 成分內의 술폰酸으로 된 比率과 같다.

Fig. 5는 이 같은 比率과 反應溫度와의 關係를 나타내고 (A)·(B) 모두 反應溫도의 上昇에 따라서 增加하고 (A)에서는 約 30°C, (B)에서는 約 60°C 以上에서 一定하다. 또 (B)에 對해서 反應時間 45分이 25分보다 比率이 低下하고 있는 것은 2次的인 附加 逐次反應 때문이라고 생각된다. 또 反應時間 25分에 있어서 試料油 (A)와(B)를 比較하면 反應한 芳香族成分 속에서 술폰산으로 된 것이 (A)에 對해서는 80% 以上이었는데 (B)에서는 40% 以下로 (A)의 1/2 以下로 되었다. 이 原因은 分子量의 差異에서 비롯된다고 생각된다.

앞에서 說明한 바와 같이 3酸化黃은 加熱 蒸發시켜 空氣로 희석하여 試料油 中에 들어넣고 反應시키는 것이지만 Gilbert 등은 空氣 中에서 濃度가 높게되면 술폰酸의 收率이 低下한다는 것을 報告했다. Table 4에 나타낸 것같이 濃度10% 以下에서는 一定하지만 그 以上이 되면 술폰酸 收率 및 芳香族 成分의 反應率이 低下하여 슬러지 收率과 飽和成分의 反應率이 增加한다. 飽和成分이 3酸化黃과의 反應으로서는 直線의인 술폰화 外에 脫水素 및 酸化가 先行 또는 同時에 일어나는 것으로 생각된다. David⁷⁾는 工業用 white oil 製造時에 얻었던 술폰산나트륨에 關한 研究에서 脫水素反應에 依해 酸化술폰酸이 생기는 것을 報告했다.

飽和成分의 反應率은 그 定義에서 알 수 있는 바와같이 이들을 모두 포함한 것이다. 3酸化黃의 分壓이 上昇하면 脫水素 酸化速度가 增大하여 飽和成分의 反應率이 增加하는 것이 아닌가 하고 생각된다. 따라서 流動파라핀 및 油溶性 술폰酸을 高收率로 얻는데는 3酸化黃의 濃度를 10% 以下로 하는 것이 有利하다.

3) 3酸化黃의 分壓의 影響

Table. 4. Partial pressure, reaction ratio and yield of sulfur tri-oxide.

RUN NUMBER	1	2	3	4
conc of sulfur tri-oxide :(Vol %)	4.3	9.4	16.2	23.5
refined oil yield (%)	79.8	79.3	79.5	79.3
sulfuric acid yield (%)	5.3	5.4	4.4	4.2
sludge yield (%)	21.6	22.0	22.8	23.2
saturation component ratio of refined oil (%)	73.2	73.6	71.7	71.6
reaction ratio of saturation component (%)	3.4	3.4	4.8	4.9
reaction ratio of aromatic group component (%)	16.8	17.3	15.7	15.8

sample oil : (B) reaction temp : 60°C. reaction time : 45m/n stirring rate : 1,200rpm. addition rate of sulfur tri-oxide : 0.15g/100g-sample oil-min.

4) 攪拌速度的 影響

潤滑油 溜分の sulfonation의 경우 反應系의 粘度는 反應開始前에 있어서 이미 比較的 높고 反應의 進行에 따라서 生成하는 sulfonic acid이나 슬러지 때문에 時間의 經過에 따라 上昇한다. 3 酸化黃과 芳香族 炭化水素와 같은 迅速反應에서는 系의 粘度가 높고 攪拌이 不充分하면 反應速度는 擴散 律速으로 되고 局部過熱이나 sulfonic acid의 슬러지로의 逐次反應飽和成分의 sulfonation 等 바람직하지 못한 副反應이 일어나는 原因으로 된다. Table. 5는 試料油B의 反應溫度 60°C 反應時間 45分에서 攪拌速度와 生成物의 收率 및 兩成分의 反應率과의 關係를 나타내고 攪拌器의 回轉速度가 每分900回轉 以下에서는 sulfonic acid의 收率 및 芳香族 成分의 反應率은 低下한다.

Table. 5. Effect of stirring rate.

RUN NUMBER	1	2	3	4	5
stirring rate (rpm)	0	200	600	900	1,200
refined oil yield (%)	82.0	80.4	79.8	78.9	79.3
sulfuric acid yield (%)	3.7	3.9	4.9	5.5	5.4
sludge yield (%)	21.0	22.4	22.0	22.3	22.0
saturation component ratio of refined oil (%)	71.5	71.5	72.4	73.5	73.6
reaction ratio of saturation component (%)	3.2	4.3	4.1	3.8	3.4
reaction ratio of aromatic group component (%)	14.8	15.3	16.1	17.6	17.3

fans of stirrer have 4 1.5 cm size with one pair, stir by air is ignorant.
 sample oil : B, reaction time : 45 min,
 addition rate of sulfur tri-oxide : 0.15g/100g - sample oil, min
 conc of sulfur tri-oxide : at the atmosphere : 9 vol %

攪拌의 效果는 攪拌器의 形狀 및 回轉數 외에 反應系의 粘度에 依存하며 粘度는 試料油의 組成, 構造, 分子量 등의 性狀과 系의 溫度에 支配된다. 試料油(B)의 경우 反應溫度 60°C에서 前記와 같은 裝置에 依하면 900rpm 以下에서는 反應率이 攪拌速度에 依存하며 氣液의 境界膜에 있어서 抵抗이 支配的이라고 생각된다. 또 재차 低溫側에서는 이 境界는 보다 高速側으로 移行한다고 생각되며 우선 反應溫度의 影響이 명확해 졌고 60°C 以下에서 sulfonic acid의 收率이 減少하여 슬러지가 增加하는 原因으로서는 反應溫度의 直接的인 影響 以外에 系의 粘度 增加에 依한 攪拌 效果의 低下도 고려해야만 한다.

5) 3 酸化黃 附加速度的 影響

Fig. 6은 3 酸化黃의 試料油에 대한 附加速度 各 生成物의 收率 및 兩成分의 反應率에 미치는 影響을 나타낸 것이다. 附加速度和 溫度 60°C로 45分間 反應을 行할때 兩成分의 反應率 및 슬러지 收率과의 사이에는 直線 關係가 成立한다. sulfonic acid은 附加速度 約 0.2g / 100g - 試料油 - min에서 最大로 된다. 또 Fig. 6은 Fig. 2와 같은 傾向을 가지며 收率과 反應率을 附加速度 代身에 3 酸化黃 全 附加量 즉 [附加速度]×[反應時間]에 對해서 플롯(plot)해서 얻어지는 直線 및 曲線은 Fig. 2와 一致한다. 따라서 Fig. 6에 나타난 附加速度의 範圍 內에서는 反應率, 收率과 함께 附加速度에 依해서 直接 影響을 받지않고 全 附加量의 함수로 된다.

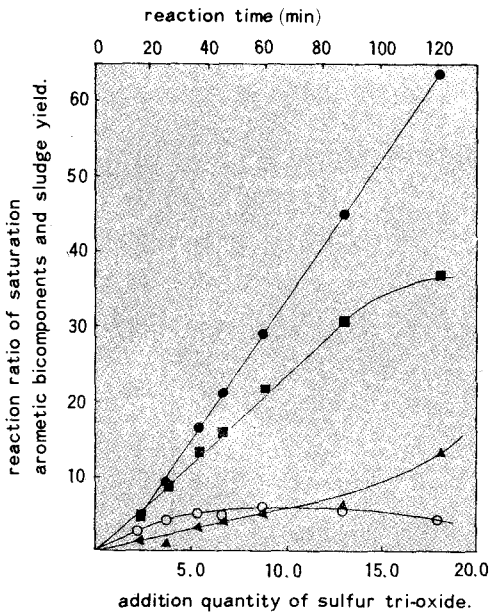


Fig. 2. The variation of reaction ratio and yield with reaction time

▲ : reaction ratio of saturated component
 ■ : reaction ratio of aromatic component
 ○ : yield of sulfuric acid
 ● : yield of sludge

6) 試料油의 平均分子量의 影響

Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 同一 反應溫度 反應時間에 있어서 숯산 收率은 高分子量의 試料油 (A) 쪽이 低分子量의 (B) 보다 크고 60°C, 25分에서는 約 2.1 倍 이었다. 試料油의 平均分子量和 숯산의 收率과의 關係를 分明히 하기 爲해서 (B) 를 分子 蒸留裝置에 依해서 平均分子量 288, 298, 308 3 개의 留分으로 分取하여 各各에 對해서 숯酸化를 行했다.

Table. 6 은 各 留分의 一般性狀을 나타낸다.

TABLE. 2. The properties of sampled oils

Sampled oil	100 turbine oil (A)	15 spin oil (B)
maker	yukong 1 td.	yukong 1 td.
specific gravity (60/60F)	0.880	0.867
viscosity (40°C cst)	95.1	14.2
visosity index	99	87
mean molecular weight	350	300
ring analytic value		
Ca %	4	22
Cn %	34	23
Cp %	62	55
saturation component content ratio (wt%)	85.4	61.8

$$\text{油分收率} = (a + b + e) \cdot \frac{100}{w_o} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{숯酸化收率} = C \frac{M_A}{M_n} \cdot \frac{100}{w_o} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{슬릿지收率} = \left\{ (f + d) - \left\{ \frac{23}{40} \times \frac{20}{100} (p + q + r) - \frac{23}{M_n} \cdot C \right\} \right\} \frac{100}{w_o} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{飽和成分反應率} = \left\{ W_o S_F - (a + b + e) \cdot S_p \right\} \frac{100}{W_o} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{芳香族成分反應率} = \left\{ W_o (1 - S_F) - (a + d + e) (1 - S_p) \right\} \frac{100}{W_o} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 W_0 : 試料油量 (g)

S_F, S_P : 試料油, 精製油의 飽和成分含有率(重量分率)

M_A, M_N : 술폰산, N_a -술폰네이트 平均分子量

a : Refined oil

b : oil part

f : Neutralized sludge

c : Na-Sulfonate

p : oil Layer

d : Neutralized sludge

q : Extraction Layer

e : oil part

r : Sludge Layer

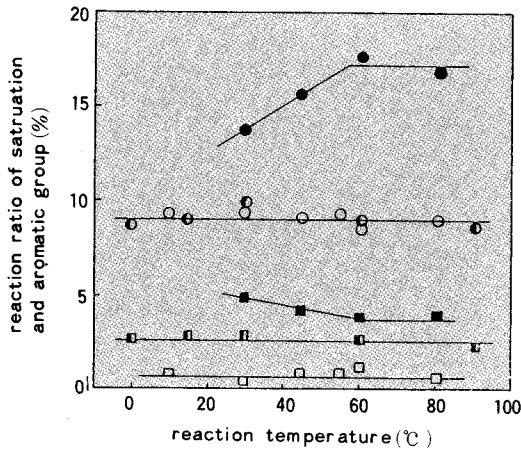


Fig. 3. Reaction ratio of saturation and aromatic group vs reaction temperature. stirring rate : 1200 rpm,

addition rate of sulfur tri-oxide : 0.5g/100g sample oil-min. conc of sulfur tri-oxide at the atmosphere : 9 vol%

○ : sample oil (A), reaction ratio of aromatic group component at the reaction time 25 min.

● : sample oil (B), reaction ratio of aromatic group component at the reaction time 45 min.

○ : sample oil (B), reaction ratio of aromatic group component at the reaction time 25 min.

■ : sample oil (A), reaction ratio of saturation component at the reaction time 25 min.

□ : sample oil (B), " " " " at the reaction time 45 min.

Table. 3. Effect that make interrupted reaction and separated sludge extracted sulfonic acid.

RUN NUMBER	1	2	3
addition ratio of sulfur tri-oxide (%)	3.75+3.63(7.38)	6.63+6.75(13.38)	7.13+7.19(14.32)
refined oil yield (%)	77.0(77.6)	59.4(61.2)	57.8(59.0)
sulfuric acid yield (%)	9.2(5.7)	13.7(5.8)	8.1(5.6)
sludge yield (%)	21.2(24.1)	40.3(46.4)	48.4(49.7)
saturaton component content ratio of refined oil (%)	74.0(74.1)	90.4(88.6)	90.8(90.8)
reaction ratio of saturation component (%)	4.8(4.3)	8.1(7.6)	9.3(8.2)
reaction ratio of aromatic component (%)	18.2(18.1)	32.5(31.2)	32.9(32.8)

sample oil : B, reaction tem : 60°C

addition rate of sulfur tri-oxide : 0.15g/100g sample oil min, stirring rate : 1,200 rpm

conc of sulfur tri-oxide at the atmosphere : 9 Vol %

Fig. 7 은 各 留分에 對해서 술폰산 收率의 時間的 變化를 나타내며 低分子量 일수록 술폰산의 收率は 낮다. 또한 슬러지 收率は 反對로 低分子的 留分일수록 높았다.

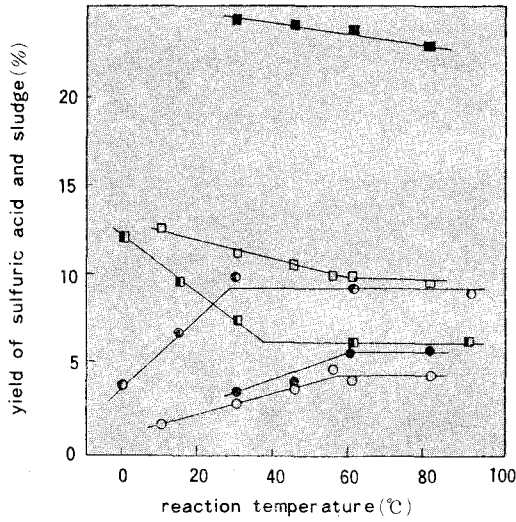
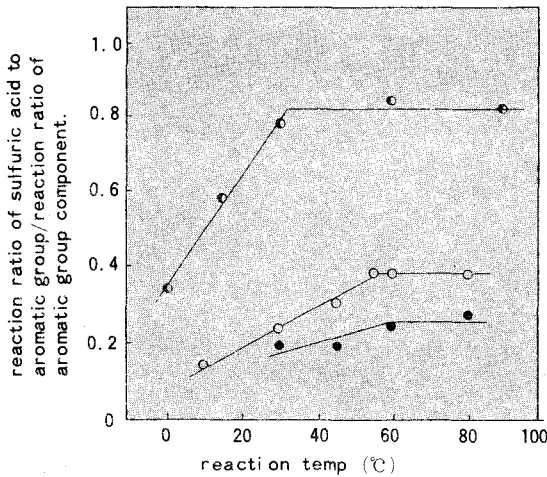


Fig. 4. Yield of sulfuric acid and sludge vs reaction temp.
 ● : sample oil (A), yield of sulfuric acid at the reaction time, 25 min.
 ○ : " (B), " " "
 ● : " (B), " " "
 reaction time, 45 min.
 ■ : " (A), yield of sludge at the reaction time, 25 min.
 □ : " (B), " " "
 ■ : " (B), " " "
 reaction time, 45 min.



Reaction ratio of sulfuric acid to aromatic group vs reaction temp
 Fig. 5. Reaction ratio of sulfuric acid to aromatic group vs reaction temp
 ○ : sample oil (A) reaction time 25 min.
 □ : sample oil (B) " "
 ● : sample oil (B) reaction time 45 min.

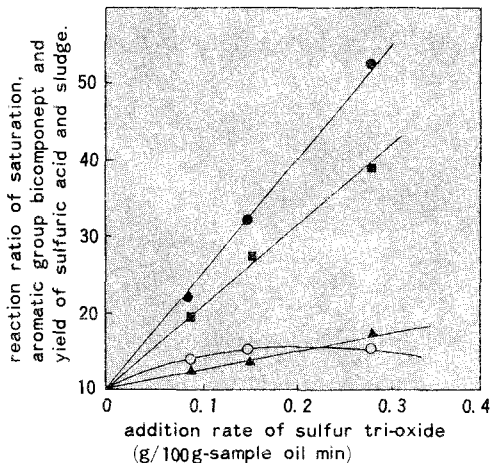


Fig. 6. addition rate of sulfur tri-oxide vs reaction ratio and yield
 sample oil : (B) stripping rate : 1200 rpm.
 reaction time : 45 min, concentration of sulfur tri-oxide at the atmosphere : 9 vol %.
 ▲ : reaction ratio of saturation component.
 ○ : yield of sulfuric acid.
 ■ : reaction ratio of aromatic group component.
 ● : yield of sludge.

앞에서 말한 바와 같이 試料油 中에 芳香族 成分은 3酸化黃과 反應해서 一部는 油溶性 모노술폰산(mono-sulfonic acid)으로 되며 나머지는 水溶性의 모노술폰산으로 된다. 모노술폰산의 油溶

Table.6. The fractional oil spec of sample oil(B)

	KEROSENE	GAS OIL	HEAVY OIL
viscosity 100° F cst	11.85	14.95	17.91
210° F cst	2.65	3.11	3.48
viscosity index	59.0	62.4	65.9
specific gravity (60 / 60F)	0.891	0.895	0.899
mean molecular weight	288	298	308
ring analytic value Ca (%)	24	22	20
Cn (%)	23	23	23
Cp (%)	53	55	57
saturation component			
	59 ⁷	61 ⁵	63 ⁷
content ratio (wt%)			

성은 原料로 되는 芳香族 炭化水素의 分子量과 分子構造에 關係있지만 上述한 바와 같은 實驗 結果로부터 特히 前者의 편이 寄與가 크다고 생각된다.

슬릿지 中の 水溶性 숯산은 平均當量 즉 1개의 숯산基當에 結合하고 있는 炭化水素基의 分子量은 270以上인 것이 觀測된다. 또 分子量 250의 도데실벤젠의 숯산화물은 水溶性 이지만 도데실벤젠의 合成時에 副生하는 分子量 約 300인 소위 重質 알킬레이트의 숯산화물은 油溶性이다. 이들로 부터 一般의 潤滑油와 같은 多環의 芳香族을 포함하지 않는다. 1에서 2環의 알킬 芳香

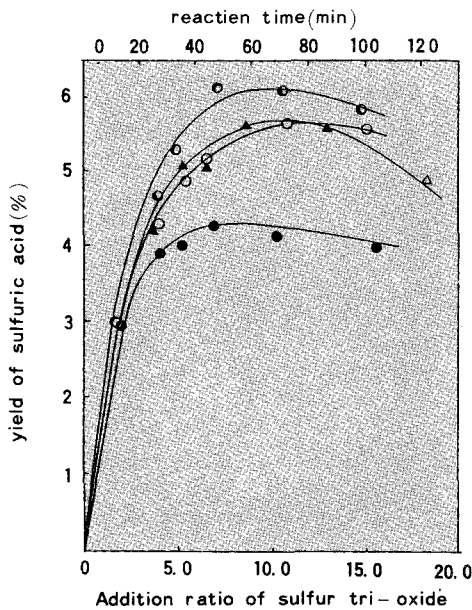


Fig. 7. Variation of time for sulfuric acid from all sorts of sample oil. reaction temp : 60°C, stirring rate : 1200rpm. addition rate of sulfur tri-oxide : 0.15g/100g sample oil-min.

- kerosene (mean molecular weight 288)
- gas oil (" " 298)
- heavy oil (" " 308)
- ▲ sample oil (B) (" " 300)

族 숯산의 기름에 對한 溶解性은 構成에 따라 多少 差異는 있다고 해도 分子量 250~300을 境界로 해서 變化하는 것으로 推測된다. 潤滑油 留分은 比較的 넓은 分子量 分布를 가지나 平均分子量이 작은 留分에서는 水溶性의 모노숯산을 生成하는 低分子量의 芳香族 成分 含有率이 큼으로 油溶性 숯산 收率이 낮다고 생각된다.

Fig. 8에 實線으로 表示한 것은 反應溫度 60°C 反應時間 25분에 있어서 숯산 收率을, 試料油

의 平均分子量에 對해서 플롯(plot)한것이고 點線은 Fig. 7와 같이 曲線으로 나타낼 수도 있는 숄폰산의 時間-收率曲線의 最大值를 取한 것이다. 또 平均分子量 320에서의 값을 (주) 유공의 15-스핀들油를 다른 것과 같은 反應條件으로 處理해서 얻은 結果이다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 平均分子量과 숄폰산 收率과의 사이에는 直線關係가 成立한다. 또 2개의 直線을 外插해서 橫軸과 교차하는 點 즉 숄폰산 收率이 0이 되는 試料油 平均分子量은 約 250이며, 이것에서 平均分子量 250이하의 기름을 숄폰화 한 경우, 油溶性 숄폰산은 生成되지 않는다고 생각할 수 있었다. 또 確認하기 爲해서 輕油를 숄폰화 했지만 油溶性 숄폰산 收率은 約 0.3%이었다. 試料油의 分子量이 Fig. 8의 範圍를 넘어서 높아지게 되며 300이하의 芳香族 成分을 전혀 포함하지 않는 高分子量 領域에서는 收率이 거의 一定하게 되는것은 아닌가 하고 推測된다.

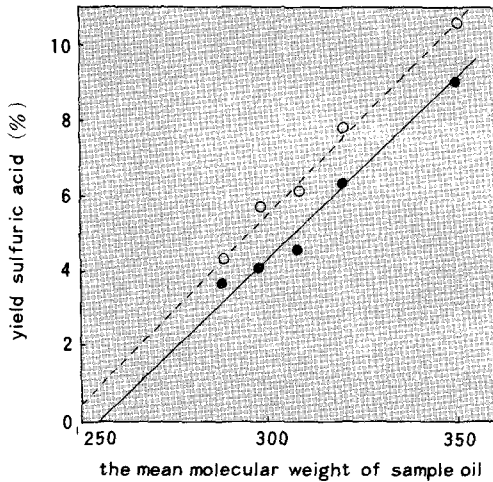


Fig. 8. The mean molecular weight of sample oil vs yield of sulfur tri-oxide: 0.15g/100 g sample oil-min. conc of sulfur tri-oxide at the atmosphere.

● : yield of sulfuric acid at reaction time 25 min.
○ : maximum yield.

IV. 結 論

潤滑油 溜分の 3酸化黃에 의한 숄폰산 反應에 있어서 그 組成成分인 飽和, 芳香族 兩成分의 反應率 및 油溶性石油 숄폰산과 숄릿지의 收率에 對한 反應條件의 影響에 對해서 檢討한 結果는 다음과 같다.

- 1) 兩成分의 反應率과 숄릿지收率은 反應時間과 함께 增加했으며, 숄폰酸은 一定時間 後에 最大收率로 되었으며 以後는 점차로 減少했다.
- 2) 飽和, 芳香族 兩成分의 反應率은 反應溫度의 上昇에 따라 增加했으며, 시료(A)에 對해서 는 30℃以上, (B)에 對해 是는 60℃에서 一定하게 되었다.
- 3) 試料(B)의 溫度 60℃에 있어서의 숄폰산 收率은 攪拌速度가 900 r.p.m 以下에서는 低下했다.
- 4) 숄폰酸 收率은 試料油의 平均分子量에 比例했다.

REFERENCES

1. H.Kaye, E. Forsyth, A.L.Mills, Fifth World Petrol, Conger, sec 3 (1979).
2. E.E. Gilbert, B. Veldhuis, Ind. Eng. Chem., 49 315 (1977) Ibid, 50 276.
3. O.Connor & BoYd, Standard hand book of Iubrication engineering 11-20 45-14 (1968).
4. B.M. Brook, B.T. Whithan, J.Inst. petrol., 44 212(1978).
5. 丹阪渡, 燃料分析 試驗法 482.1082(1965)
6. Yukong Co. Ltd., Lubricant information guide 17, 203 (1981).
7. V.W. David, J. Institute of petroleum 35 563 (1979).