

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

최주환 · 전용진 · 최응수 · 권오관

한국과학기술연구원 Tribology 연구실

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

Ju-Hwan Choi · Yong-Jin Chun · Ung-Su Choi and Oh-Kwan Kwon

Tribology Lab. KIST

Abstract—Alkylbenzenes used as the synthetic lubricant base stocks were composed of the mixture of the various kinds of aromatic hydrocarbons. Their compositions have affected on the quality of synthetic alkylbenzene lubricants. Therefore, the rapid and accurate methods for the compositional analysis are important. In this study, the compositions of the alkylbenzenes (Hv. LAB, FHv. LAB, Hv, BAB, DAB[HF], DAB[AlCl₃]) as synthetic base stocks have been investigated according to six average structural parameters (Tar, Nal, Asub, \bar{n} , nb, T α) in the view of the molecular structures by $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy. The experimental results of the oxidation & thermal stability tests have been related to the results of the molecular structural analysis.

1. 서 론

합성세제 주원료인 알킬벤젠 생산시 발생하는 부산물인 증질 알킬벤젠등은 극한지용 엔진오일, 전기 절연유, 냉동기유, 열매체유, 항공기용 윤활유등 특수 산업용 윤활유의 합성 윤활기유로서 좋은 효과를 나타내어 많이 사용되어 왔다. 알킬벤젠은 반응물인 알파올레핀의 종류 및 Friedel-Craft알킬화반응에 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 윤활제품의 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 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학적 분석⁽¹⁻³⁾, IR분광학적 분석⁽⁴⁾, UV⁽⁵⁾ 그리고 GC⁽⁶⁾

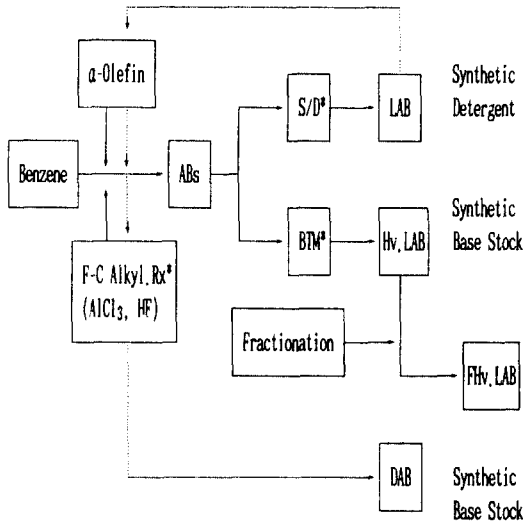
및 Mass분석^(7,8)에 의한 조성분석 연구가 그 대표적인 것들이다. 이들중 IR분광학적 연구는 특정 지문 영역에서의 확인 및 이들의 개략적인 정량이 이루어질 수 있고 수많은 알킬벤젠 혼합물들의 분자구조적인 정량은 불가능하다.

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

2. 실 험

2-1. 시료

본 연구실험에서 사용한 알킬벤젠은 합성세제의 주원료인 LAB(Linear Alkylbenzene), 제조시 생성되는 부산물인 Hv.LAB(Heavy Linear Alkylbenzene)와 이를 분별증류시 생성되는 FHv.LAB(Fractionated Heavy Linear Alkylbenzene), 과거 경성세제의 주원료인 BAB(Branched Alkylbenzene)제조시의 부산물인 Hv.BAB(Heavy Branched Alkylbenzene) 그리고



*note: F-C Alkyl. Rx; Friedel-Crafts Alkylation Reaction
S/D; Medium Fraction
BTM; Heavy Fraction

Fig. 1. Flow Diagram for the Production of Alkylbenzenes as Synthetic Lubricant Base Stocks.

LAB와 알파올레핀을 출발물질로 HF를 촉매로 사용하여 알킬화된 디 알킬화 벤젠(DAB:Dialkylated Benzene)과 AlCl₃를 촉매로 하여 반응 시킨 디 알킬화 벤젠 등 5가지의 것을 사용하였으며 이들은 국내에서 모두 공정 생산된 제품을 구입, 정제없이 그대로 사용하였다. 시료로 사용된 알킬벤젠에 대한 개략적인 제조 과정에 대하여 그림1에 나타내었다. 용매로 사용한 CDCl₃는 Aldrich제 NMR용 등급을 그리고 이 완제로서 사용한 Cr(AcAc)₃ 역시 Aldrich제 GR 급을 사용하였다.

2.2 기기 및 방법

¹³C-NMR 분광계는 Bruker WM 250 FT NMR 분광계를 62.9MHz, Pulse delay time 1초, Pulse angle 90°의 조건하에서 실험하였으며 NOE(Nuclear Overhauser Effect)를 제거하고 방향족성을 정량적으로 관찰하기 위해 Inverse Gated Decoupling Program을 사용하였다⁽⁹⁾. 분석에 소요된 시간은 대략 1시간 이었다.

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

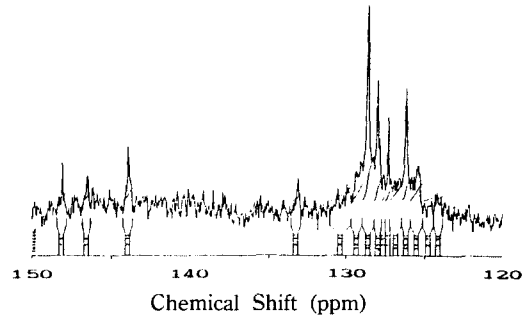
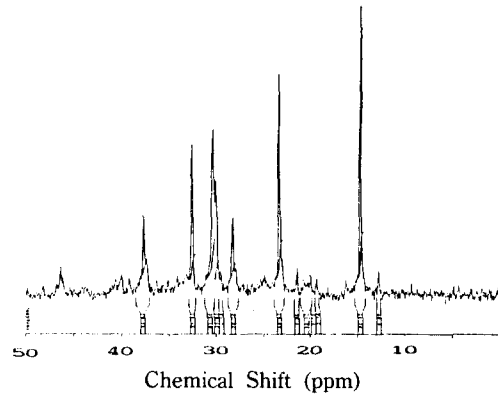


Fig. 2. ¹³C-NMR Spectra of Fractionated Heavy Linear Alkylbenzene.

3. 결과 및 고찰

합성 윤활기유로서 사용될 수 있는 알킬벤젠들 중 본 연구실험에서 사용한 알킬벤젠의 제조과정에 대하여 그림1에 간략하게 나타내었다. 그림1에서 보는 바와 같이 Friedel-Craft 알킬화 반응에서 반응물인 알파 올레핀의 탄소 사슬 길이는 C10-C14 사이의 범위를 갖기 때문에 생성 알킬벤젠은 여러가지 알킬벤젠 이성질체들의 혼합물들이다. 그러므로 이들 알킬벤젠의 ¹³C-NMR스펙트라는 매우 복잡하다.

그림2는 본 연구에서 사용한 알킬벤젠들중 대표적인 FHv.LAB에 대한 ¹³C-NMR 스펙트라중 중요한 방향족 부분과 알킬기 부분을 확대하여 나타낸 것이다. 이들 복잡한 피이크들에 대한 규정 및 해석은 표1에 수록하였다⁽¹⁰⁻¹²⁾.

5가지의 알킬벤젠에 대한 분자구조적 관찰로서 본 연구에서는 7가지의 평균 구조 파라미터들을 설정하여 고찰하였다. 이들중 6가지의 파라미터들에 대한 정의와 관련식은 표2와 같다. S. Gillet등은(1981) 이들 파라미터중 일부를 적용 석유 및 관련 석유화학 제

DAB(HF)의 경우 83%의 단일 치환된 알킬벤젠과 17%의 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있으며,

DAB(AlCl₃)의 경우 거의 대부분 이중 치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

둘째, 치환되는 알킬기의 수를 나타내는 값인 nal 값에 대해서 DAB(HF)와 DAB(AlCl₃)는 각각 1.2와 2.03이다. 이 값으로부터 DAB(HF)는 단일 치환되어 있고 DAB(AlCl₃)는 거의 대부분 이중 치환되어 있다는 위의 첫번째 사실을 확인 할 수 있다.

셋째, 방향족 벤젠고리의 탄소원자의 치환비율을 나타내는 Asub값에 대해서 FHv.LAB, DAB(HF), DAB(AlCl₃)는 각각 0.2, 0.26, 0.51이었다. 그러므로 FHv.LAB와 DAB(HF)는 단일 치환된 것이며, DAB

Table 2. Average Structural Parameters of Alkylbenzenes.

Structural Parameters	Equations
The Aromatic Substitution Ratio (Tar)	$Tar = (Car, alk) + (Car, CH_3) / (Car) = (Car, CH_3) / (Car)$
The Substitution Number (nal)	$nal = 6 \times Tar$
The Aromatic Substitution Type (Asub)	$Asub = (\% Car, alk) / (\% Car, H)$
The Mean Length of the Aliphatic Chains (\bar{n})	$\bar{n} = (\% Csat, al) / (\% Car, alk)$
The Branching Index of the Aliphatic Chains (nb) (The Number of Branchings per Aliphatic Chain)	$nb = (\% CH_3) / (\% Car, alk)$ CH ₃ : The of terminal methylic carbons
The Degree of Substitution of the α -carbon of the Alkyl Chains	$T\alpha = [(Car, alk) + (Cal)] / (Cal)$

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

% C		Structural Parameters	
Car	130.49	$Tar = (Car, alk) / (Car)$	= 0.17
Car, H	123.93	$nal = 6 \times Tar$	= 1.02
Car, CH	4.47	$Asub = (\% Car, alk) / (\% Car, H)$	= 0.2
Car, alk	22.26	$\bar{n} = (\% Csat, al) / (\% Car, alk)$	= 19.8
Csat	351.96	$nb = (\% CH_3) / (\% Car, alk)$	= 4.02
CH ₃	-	$T\alpha = [(Car, alk) \times (Cal)] / (Cal) = 2.87$	

Table 4. Average Structural Parameters of Alkylbenzenes

Samples Structural Parameters	Alkyl benzenes				
	Hv.BAB	Hv.LAB	FHv.LAB	DAB(HF)	DAB(AlCl ₃)
Tar	0.28	0.23	0.17	0.20	0.34
nal	1.70	1.40	1.02	1.20	2.03
Asub	-	0.32	0.20	0.26	0.51
\bar{n}	21	24	20	28	28
nb	-	3	4	4	1
T α	-	2.5	2.87	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.	
	Nal	Asub	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. The Test Results of Oxidation & Thermal Stability of Alkylbenzenes

Samples		Alkylbenzenes			
Test Items		Hv.BAB	Hv.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.	L4.5	D8	5	L5.5
	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	L1.5	L1.5
	Vis. Ratio	1.52	1.32	1.09	1.05
	BN	0.8	4.09	1.9	2.8

(AlCl₃)는 대부분 이중치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

네째, 벤젠고리에 치환된 알킬기의 α -탄소원자의 치환된 정도인 $T\alpha$ α -탄소원자의 치환된 양상을 평균적으로 추정해 볼 수 있는 유용한 값이다. 특이한 것은 Friedel-Craft 알킬화 반응에 의하여 생성된 알킬벤젠의 α -탄소 원자는 $T\alpha=3$ 인 3차 α -탄소원자 (Ar-CHRCH₃)가 주이며 $T\alpha=2$ 인 2차 α -탄소원자 (Ar-CH₂R)도 상당량 포함되어 있다 사실을 보여준다. 특히 DAB(HF)와 DAB(AlCl₃)에 대한 $T\alpha$ 값이 각각 0.3과 2.7인 것은 HF촉매에 의해 생성된 알킬벤젠의 α -탄소원자가 AlCl₃ 촉매에 의해 생성된 것보다 3차 α -탄소원자를 많이 내포하고 있음을 나타낸다.

표5에서는 ¹³C-NMR 스펙트라로부터 계산된 이들 파라미터들로부터 정량분석된 결과들과 이들에 대한 질량분석 결과들을 서로 비교해 놓은 것으로 서로 좋은 일치를 보이고 있다.

표6의 산화안정도 및 열안정도 시험결과에서 TAN값은 시험 전후의 TAN값의 차이를 나타낸다. Hv.LAB, DAB(HF), DAB(AlCl₃)중 거의 100% 이중치환된 알킬벤젠으로 구성되어 있는 DAB(AlCl₃)가 열 및 산화안정도에서 가장 양호한 결과를 보이고 있다. 디알킬벤젠의 양을 더 많이 포함하고 있는 Hv. LAB가 DAB(HF)보다 열 및 산화안정성이 떨어지는 것은 Hv. LAB중의 단일 치환된 알킬벤젠의 알킬기 탄소원자 수가 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 ¹³C-NMR 분광학을 이용 6가지의 평균 분자구조 파라미터들(Tar, nal, Asub, \bar{n} , nb, $T\alpha$)을 구하여 알킬벤젠의 중요한 분자구조론적 조성을 분석한 결과값들은 Mass 분석결과와 잘 일치하였으며, 윤활기유로서의 열 및 산화안정도 시험결과들을 잘 설명해 주고 있다.

그러므로 ¹³C-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.

참 고 문 헌

- O.Bin, Z.Chun, and I. Wanzhen, 分析化學, 12, 8, 769 (1984).
- M.EL.Emary and L.O.Morgan, J.Am.Oil Chem.Soc., 55, 593 (1978).
- 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.Dapuan, 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.Boupuet 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).