

## 고체산 촉매를 이용해 합성한 diglycerol ester의 전기절연 특성 및 평가

권미성<sup>\*,\*\*</sup> · 백재호<sup>\*</sup> · 김명환<sup>\*</sup> · 박대원<sup>\*\*</sup> · 이만식<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국생산기술연구원, <sup>\*\*</sup>부산대학교 화공생명공학부  
(2014년 2월 20일 접수, 2014년 3월 4일 심사, 2014년 4월 3일 채택)

### Insulation Properties and Evaluation of Diglycerol Ester Synthesized by Solid Acid Catalysts

Miseong Gwon<sup>\*,\*\*</sup>, Jae Ho Baek<sup>\*</sup>, Myung Hwan Kim<sup>\*</sup>, Dae-Won Park<sup>\*\*</sup>, and Man Sig Lee<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), Cheonan-si 331-822, Republic of Korea

<sup>\*\*</sup>Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea

(Received February 20, 2014; Revised March 4, 2014; Accepted April 3, 2014)

변압기 내부에서 발생한 열의 냉각과 절연의 목적으로 채워지는 전기절연유는 광유가 널리 이용되고 있지만, 유출 시 야기되는 환경오염 문제와 열적 불안정성 등의 문제가 있다. 친환경적이고 넓은 온도 범위에서 사용 가능한 전기절연 유를 합성하기 위해, 디글리세롤과 두 종류의 지방산을 반응시켜 diglycerol ester를 합성하였다. 서로 다른 특성을 가진 올레산과 카프릴산의 몰비에 따른 절연특성을 분석한 결과, 지방산의 몰비가 Oleic acid:Caprylic acid = 1:3일 때 유동점은  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 인화점은  $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가장 우수한 절연특성을 보였다. 또한, 합성물은 지방산의 전환율이 상승할수록 인화점은 상승하고 유동점은 감소하였다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 의 소성온도에 따른 촉매특성 및 전환율을 살펴본 결과,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 가 결정성을 가지면서 비표면적 당 산점의 밀도가 높아 가장 높은 전환율을 보였다. 합성한 diglycerol ester는 식물성 절연유와 비교했을 때 전반적으로 식물성 절연유보다 우수한 특성을 보였다.

The transformer is a static electrical device that transfers energy by inductive coupling. Then, heat is occurred at coils, inner transformer was filled with insulating oils for cooling and insulation. Although mineral oil as insulating oil has been widely used, it does not meet health and current environmental laws because it is not biodegradable. Therefore, in this study, the diglycerol ester was synthesized with diglycerol and fatty acids (oleic acid and caprylic acid) over various catalysts for insulating oil having biodegradability, high flash points and low pour points. The sulfated zirconia ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) catalyst prepared at different calcination temperature shows the highest conversion of fatty acids at  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  due to crystallinity and high density of acid sites per surface area. When the molar ratio of oleic acid and caprylic acid is 1:3, the diglycerol ester shows superior insulation properties that are the flash point of  $306\text{ }^{\circ}\text{C}$  and pour point of  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The insulation properties of synthesized diglycerol ester shows the pour point of  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and the flash point of over  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Therefore, diglycerol ester is superior to the vegetable oils in insulation properties.

**Keywords:** diglycerol ester, fatty acid, insulating oil, esterification, solid acid catalysts

### 1. 서 론

사회적으로 전기의존성이 높아짐에 따라 안정적인 전력공급에 대한 요구가 증가하였고[1], 친환경적이고 지속적인 발전이 가능한 해상 풍력발전기의 설치가 활발히 이루어지고 있다. 해상풍력발전기로 생산된 전기를 전송하는 데 있어 전력계통의 구성이 중요하며, 전력계통의 원활한 운용을 위해서는 전압과 주파수를 일정하게 유지하고 정전을 방지하기 위해 전압과 주파수의 제어, 송전선로의 규정 등 많은 고려사항이 있다. 그중 변압기는 전력계통에서 매우 막중한 역할을

하며 중요성은 발전기에 버금간다.

변압기는 전자기 유도현상을 이용하여 교류의 전압이나 전류의 값을 변화시키는 장치로, 일반적으로 발전소에서 발전된 전기를 공장이나 가정에 송전하는 역할을 한다[2]. 변압기는 전기의 송배전 과정에서 코일에 열이 발생하므로 열의 냉각과 절연의 목적으로 전기절연유가 채워진다[3]. 절연유로 사용하기 위해서는 절연내력, 절연저항, 비열, 열전도율이 크고 점도가 낮아야 하며, 인화점이 높고 유동점이 낮아야 하고 화학적으로 안정해야 한다.

가장 흔하게 사용해 왔던 절연유는 광유로서, 석유 증류과정에서 생산되며 탄화수소 화합물이다. 광유는 양호한 절연 재료이나, 인화점이  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도로 낮아 쉽게 산화하고, 낮은 온도에서 점도가 높으며 불균일한 분자량 분포로 물리 화학적 물성변화 폭이 크다는 결점이 있다. 광유 외에 절연유는 실리콘유, 식물유가 있으며 실리콘유는 우수한 절연특성을 가지지만 환경오염물질로, 요즘은 친환경적인 식물

† Corresponding Author: Korea Institute of Industrial Technology  
Green Technology Center, Ulsan 681-310, Korea  
Tel: +82-52-980-6630 e-mail: lms5440@kitech.re.kr

**Table 1. Properties of Insulating Oils**

Parameter	Mineral oil	Silicon oil	Vegetable oil
Viscosity [cSt]	40 °C	12	39
	100 °C	3	15
Pour point [°C]	-63 ~ -30	< -50	-21
Flash point [°C]	110 ~ 175	> 300	330
Acid value	0.01	-	0.04
Moisture [ppm]	45	< 50	30
Dielectric Breakdown Voltage [kV]	45 ~ 85	50	56
	(2.5 mm)		(2.0 mm)
Biodegradability [%]	< 30	0	97~99

유를 변압기에 적용하는 사례가 늘고 있다[4]. 식물유는 글리세롤에 지방산이 결합한 트리글리세라이드(Triglyceride) 형태로, 생분해도가 95% 이상이므로 친환경적이다[5]. 또한, 식물유는 재생 가능한 식물 자원에서 생산되므로 자원 고갈의 위험이 없어 지속적인 생산이 가능하며, 지구온난화의 주범으로 생각되고 있는 이산화탄소 배출이 적다 [6]. 그리고 식물유는 방향족화합물을 포함하고 있지 않기 때문에 광 유보다 독성이 아주 낮다. 일반적으로 사용하는 전기절연유의 절연특성을 Table 1에 나타내었다[7,8].

식물유의 지방산은 긴 사슬 형태의 탄화수소로 이루어져 있으며, 이중결합의 존재 여부에 따라 불포화지방산과 포화지방산으로 나뉜다. 이러한 차이는 유의 물리·화학적 특성의 차이를 가져온다. 같은 탄소수를 가지는 지방산 중 불포화지방산이 포함될 경우 불포화지방산의 이중결합은 불안정하여 쉽게 산화하므로 열적으로 불안정하다. 포화지방산이 존재할 경우 높은 점도와 높은 유동점을 가지는 특성이 있으며, 극성이 증가하고 절연내력이 감소한다[9,10]. 이렇듯 불포화 지방산과 포화지방산의 비율에 따라 유의 특성이 달라지므로, 적정비에 대한 연구가 필요하다. 또한, 합성 시 반응 활성을 높여주기 위해서는 촉매에 대한 연구가 필요하다. 디글리세롤(diglycerol, DG)과 지방산의 반응은 에스테르화 반응으로 이전 연구에 따르면 Dora E. Lopez[11]와 Man Kee Lam[12]은 sulfate 촉매를 에스테르화 반응에 이용하여 그 결과를 얻었다. 그러나 이 촉매에 대한 최적 조건 설정이 미흡하여 충분한 전환율을 얻지 못하였다. 이에 본 연구에서는 diglycerol ester를 에스테르화 반응으로 합성하는 데 있어 sulfate 촉매의 최적 조건을 선정하기 위한 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 디글리세롤 기반에 식물성 지방산을 반응시켜 diglycerol ester를 합성하였다. 이중결합을 가지며 18개의 탄소를 가지는 올레산(Oleic acid, OA)과 이중결합이 없고 8개의 탄소를 가지는 카프릴산(Caprylic acid, CA)을 이용하여 diglycerol ester를 합성하고, 지방산의 몰비에 따른 절연 특성 변화를 관찰하였다. 또한, 디글리세롤과 지방산의 에스테르화 반응에 영향을 미치는 촉매의 활성에 대해 연구하였다. 마지막으로 지방산의 전환율과 절연특성의 관계를 규명하고 합성한 diglycerol ester의 전기절연특성을 평가하였다.

## 1. 실험

### 1.1. 시약

본 연구에서 사용한 시약은 Amberlyst-36 (Sigma-Aldrich), Tin Oxide (99.9%, Sigma-Aldrich), Silicon dioxide (> 95%, Sigma-Aldrich), Sulfuric acid (95-97%, Sigma-Aldrich), Zirconium(IV) propoxide (70 wt% in

1-propanol, Sigma-Aldrich), 1-propanol (> 99.5%, Sigma-Aldrich)으로 촉매 또는 촉매를 제조하기 위한 용도로 사용하였으며, Diglycerol (94.4%, Sakamoto), Oleic acid (90%, Sigma-Aldrich), Caprylic acid (98%, Sigma-Aldrich), Hypophosphorous acid solution (50 wt% in H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich)는 촉매활성 검토 및 diglycerol ester를 합성하기 위해 특급시약을 구입하여 전처리 없이 사용하였다.

### 1.2. 촉매 제조

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>는 졸겔법(Sol-gel method)을 이용하여 제조하였다. 5 mL의 Zirconium (IV) propoxide와 6.6 mL의 1-propanol을 혼합하여 9.7 mL의 0.5M 황산(Sulfuric acid)으로 적정하였다. 적정이 완료되면 100 °C에서 24 h 동안 용액이 증발할 때까지 건조 후, 500 °C에서 800 °C까지의 온도에서 3 h 동안 소성하여 흰색의 분말을 얻었다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>는 물리적 혼합법으로 제조하였다. 30 g의 Tin oxide (SnO<sub>2</sub>)와 10 g의 Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>)를 혼합한 다음, 2M의 황산(Sulfuric acid)을 300 mL 첨가하여 교반하였다. 혼합 용액을 필터 후 100 °C에서 24 h 동안 용액이 증발할 때까지 건조한 다음, 300 °C에서 5 h 동안 소성하여 흰색의 분말을 얻었다.

### 1.3. 촉매 특성 분석

촉매의 결정성과 결정구조 분석을 위해 X-ray diffractometer, D/Max-2500, Rigaku (XRD)를 분석했으며 Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.1054$  nm)를 이용하여 40 kV, 30 mA의 전압과 전류에서 0.16 degree/min의 주사속도로 분석범위는  $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ 로 하였다. Thermogravimerty-Differential temperature analyer, Mettler Toledo TG-SDTA 851e (TG-DTA)를 통해 온도에 따른 무게 변화를 관찰하였으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>의 황 함량을 분석하기 위해 X-ray fluorescence, Shimadzu Co., Ltd. (XRF)를 이용하였다. 입자 크기 및 모양을 관찰하기 위해 Hitachi TM-3000, Hitachi (FE-SEM)을 사용해 분석하였다. 촉매의 비표면적을 측정하기 위해 비표면적 측정 장치(ASAP 2020, Micromeritics)를 이용하였으며, 시료 표면의 수분과 불순물 제거를 위한 전처리는 250 °C에서 200 min 동안 진행 후 BET식을 이용하여 분석하였고 BJH법을 이용하여 기공 크기를 분석하였다. 촉매의 활성점인 산점의 양과 세기를 분석하기 위해 NH<sub>3</sub>-TPD (Autochem II 2920, Micromeritics)를 분석하였으며, 분석조건은 다음과 같다. 시료를 200 °C의 온도에서 1 h 동안 헬륨(He)을 30 mL/min의 속도로 흘려주어 표면에 묻은 불순물과 수분을 제거해 준 다음 10% NH<sub>3</sub>/He을 50 °C에서 1 h 흡착시킨 후 헬륨을 50 °C에서 5 min 동안 흘려주어 물리적 탈착시켜준다. 그 후 50 °C에서 1,000 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 온도를 상승시켜 온도에 따른 암모니아(NH<sub>3</sub>)의 탈착량을

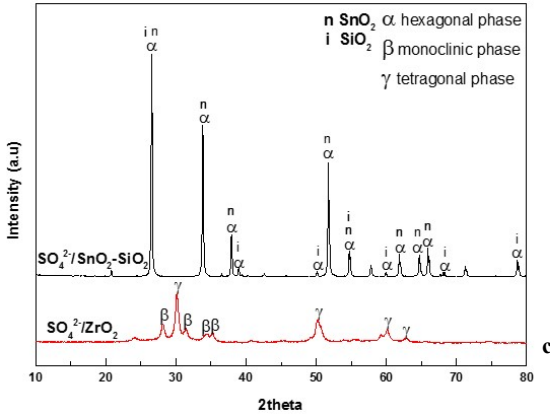


Figure 1. XRD patterns of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .

확인하였다.

1.4. Diglycerol ester 합성

디글리세롤에 지방산인 올레산과 카프릴산을 반응시키는 데 있어, 지방산의 혼합비, 고체산촉매의 종류, 촉매의 소성온도에 따른 영향을 검토하였다. 지방산의 혼합비는 OA와 CA를 몰비(molar ratio)로 각각 3:1, 2:2, 1:3, 0:4로 혼합한 것을 이용하였으며, 혼합 지방산을 디글리세롤 대비 정량 혹은 과량(1.125배) 투입하여 diglycerol ester를 합성하였다. 정해진 농도로 혼합된 반응물을 앞서 준비한 촉매와 차인산을 둥근 사구플라스크에 투입하여 반응을 유도하였으며, 투입된 촉매량은 지방산 대비 3 wt%, 차인산은 반응물의 0.2 wt%를 첨가하였다. 반응 중 생성되는 수분제거를 위해 사구플라스크에 dean-stark과 응축기(Condenser)를 체결하였으며, 반응물의 산화를 억제하기 위해 질소( $\text{N}_2$ )를 0.1 L/min의 속도로 퍼지(Purge) 시켜 주었다. 반응온도는 지방산의 끓는점(CA의 b.p., 239 °C)보다 낮게 설정하였으며, 반응온도 도달 기준 8 h 동안 반응을 유도하여, 2 h 단위로 반응물을 채취한 다음 디글리세롤의 반응 경향성을 살펴보았다.

1.5. Diglycerol ester 분석

반응완료 후, 지방산의 전환율 분석과 유리지방산의 잔존량을 확인하기 위해 diglycerol ester의 산가(Acid value)를 측정하였다. 산가는 시료 1 g 중에 함유된 지방산을 중화시키는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수로 정의되며 KS C 2101의 분석방법을 따랐다.

$$\text{산가(Acid Value)} = \frac{V \times c \times 5.611}{m}$$

V: KOH·ethanol 용액의 적정소비량(mL)  
 c: KOH·ethanol 용액의 농도  
 m: 시료채취량(g)

$$\text{전환율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{반응 후 산가}}{\text{초기 지방산의 산가}}\right) \times 100$$

반응 후 남아있는 미반응 지방산은 전기절연 특성에 영향을 주기 때문에 감압증류법을 이용해 제거해주었다. 반응완료 후 미반응 지방산은 5 torr 이하에서 250 °C까지 가열하여 6 h 이상 온도를 유지하여 제거하였다.

미반응 지방산이 제거된 합성물의 전기절연 특성분석을 위해 유동

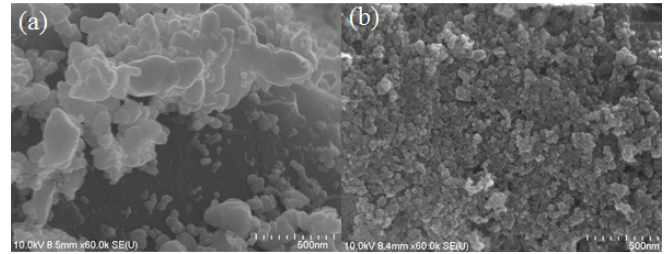


Figure 2. FE-SEM images of solid acid catalysts (a)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  and (b)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .

점(KS M 2016), 인화점(KS M ISO 2592), 절연파괴전압(KS C IEC 60156), 동점도(KS M 2014)를 측정하였다. 유동점은 유체가 유동성을 가질 수 있는 최저온도를 의미하며, 시료온도가 2.5 °C 하락할 때마다 시료의 유동을 확인해 분석하였다. 인화점은 온도가 상승하면서 발생하는 증기에 불꽃이 지나갈 때 불이 붙는 최저 온도를 의미하며, 온도가 2 °C 상승할 때마다 확인하여 분석하였다. 절연파괴전압은 절연물에 전압을 가할 시 큰 전류가 흐르는 전압값을 의미한다. 시료에 절연파괴현상이 나타나기 전까지  $2.0 \pm 0.2 \text{ kVs}^{-1}$ 의 비율로 0에서부터 일정하게 전압을 높여주어 회로가 자동 또는 수동으로 개방되는 시간에 도달하는 최대의 전압값을 기록하여 분석하였다. 동점도는 유체의 유동성을 판단하는 척도이며, 점도가 낮을수록 권선 주변에서 온도가 상승한 절연유가 방열기로 빠르게 이동하여 열을 방출 할 수 있으므로 낮은 동점도가 요구된다. 동점도는 유리관에 시료를 담고 시작점에서 끝점까지 도달하는 시간을 측정하여 분석하였다.

2. 결과 및 고찰

2.1. 촉매 특성 평가

$\text{ZrO}_2$ 와  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ 에 황산을 담지한 촉매의 결정성과 결정구조 확인을 위해 X선 회절 분석하였다. Figure 1에  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (SZ)는  $\text{ZrO}_2$ 의 단사정계상(monoclinic)[13]과 정방정계상(tetragonal)[14]의 혼합물로 존재하였으며,  $2\theta = 30.2, 34.5, 50.2, 60.2$ 에서 단사정계상보다 정방정계상이 우세하게 나타났다[15].  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  (SSS)의  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 는 JCPDS [16, 17]를 통해 결정구조를 확인하였으며,  $\text{SnO}_2$ 는  $2\theta = 26.5, 33.9, 37.95, 51.8$ 에서 정방정계상이 나타났으며, Man Kee Lam 등[12]은  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 에서 정방정계상은 강한 산점이 형성된 것이라 보고하고 있다.

제조한 고체산촉매 SSS와 SZ의 형상과 입자 크기를 알아보기 위하여 전계 방출형 주사 전자현미경 (FE-SEM) 이미지를 촬영하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. SSS 촉매는  $\text{SiO}_2$  입자와  $\text{SnO}_2$  입자가 혼합된 형태였다.  $\text{SiO}_2$  입자는 100 nm 정도의 크기였으며, 이에 비해  $\text{SiO}_2$  입자보다 큰 입자로  $\text{SnO}_2$ 가 존재하였다. 그에 반해 625°C에서 소성된 SZ 촉매는 60 nm 정도의 작은 입자가 일정한 형태 없이 존재하였다.

Table 2는 SZ와 SSS 촉매의 비표면적과 기공 부피 및 기공 크기에 대한 결과이다. 분석 결과에 따르면 SZ가 SSS보다 높은 비표면적과 기공부피를 가졌다. 기공크기는 SZ가 6 nm로 가장 작고 SSS는 16 nm로 SZ의 약 3배이며, Amberlyst-36은 22 nm로 가장 큰 기공을 보였다. 이는 비표면적 분석 결과에서와 마찬가지로 작은 입자를 가진 SZ가 가장 높은 비표면적을 가졌으며, 입자 크기가 크고 비교적 큰 기공을 가진 SSS가 좁은 비표면적을 보였다.

Table 2. BET Surface Area and Acid Site Density of Different Solid Acid Catalysts

Catalyst	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]	Pore Size <sub>BHJ</sub> [nm]	Density of acid site	
				mmol/g	mmol/m <sup>2</sup>
Amberlyst-36	15.21	0.11455	22.03	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> 625	39.12	0.06491	6.02	2.82	0.08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	5.15	0.01697	15.97	0.42	0.07

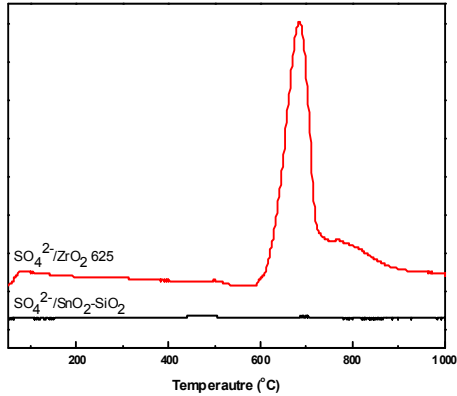


Figure 3. NH<sub>3</sub>-TPD curves of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 625 and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

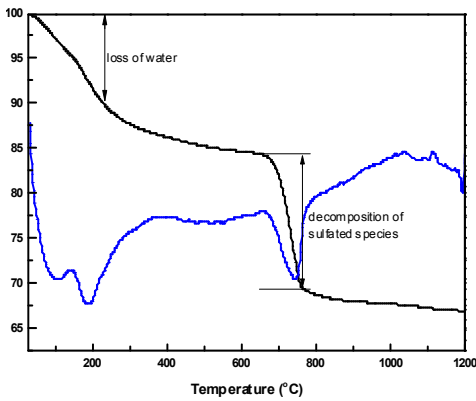


Figure 4. TG-DTA results of sulfated zirconia catalyst.

촉매의 표면활성 특성을 확인하기 위해, 황산을 담지한 촉매는 암모니아 승온탈착 분석(NH<sub>3</sub>-TPD)하였고 Figure 3에 나타내었다. SZ는 680 °C 부근에서 많은 암모니아의 탈착으로 강한 피크가 나타났으며, 높은 온도에서 많은 탈착이 이루어졌으므로 강한 산점을 나타낸다. SSS는 암모니아 탈착 거동은 피크의 형태를 띄지 않으며, SZ와 비교했을 때 약한 산점을 가진다. Table 2에 산점의 밀도를 계산한 결과를 내었으며 전체 산점은 625 °C에서 소성한 SZ는 2.82 mmol/g으로 SSS와 비교할 때 강한 산점을 가지며, 산점 밀도가 높은 SZ가 더 강한 산촉매이다. 비표면적 당 산점의 밀도는 SSS가 0.08 mmol/m<sup>2</sup>로 SZ보다 높게 나타났다.

소성 시 나타날 파우더(Powder)의 열 안정성과 상 변이를 알아보기 위해, SZ를 소성하기 전에 TG-DTA를 분석하였다. 50 °C에서 1,200°C까지 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였으며, 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. 분석결과 SZ는 100 °C에서 200 °C 사이에 무게 감소가 나타났으며, 이는 SZ 표면에 물리적으로 흡착된 물의 증발에 의한 것

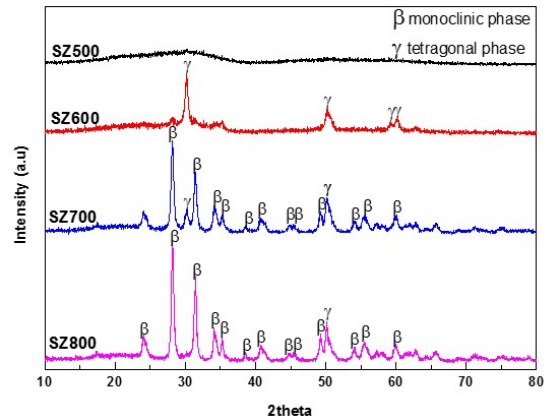


Figure 5. XRD patterns of sulfated zirconia (SZ) prepared at different calcination temperature.

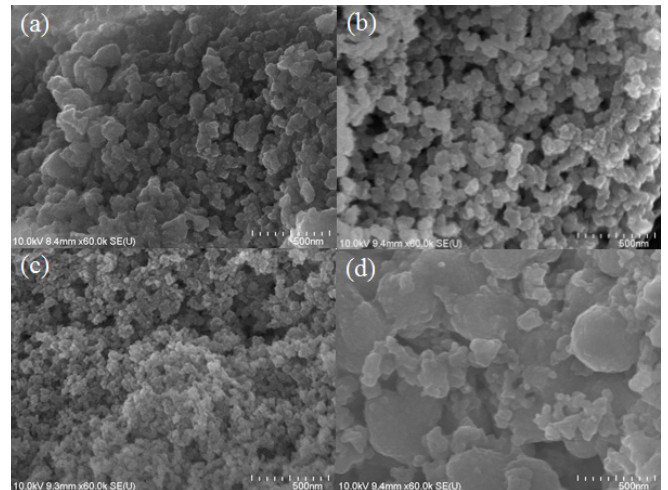


Figure 6. FE-SEM image of sulfated zirconia (SZ) powders calcined at various temperature (a) SZ500 (b) SZ600 (c) SZ700, and (d) SZ800.

이다. 650~800 °C 사이에서 급격한 무게 감소가 일어나는데 표면의 황이 높은 온도에서 분해되어 나타난 결과로 판단된다[18]. 이는 XRF의 결과에서 SZ500 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, 소성온도 500 °C)는 9.28%의 황 함량을 보이다 소성온도가 높아질수록 감소하여 800 °C에서는 황이 확인되지 않은 결과와 일치한다.

500 °C부터 800 °C까지 다른 온도에서 열처리한 SZ의 X선 회절 분석 결과는 Figure 5에 나타내었다. 500 °C에서 소성한 SZ는 거의 결정성을 가지지 않았으며, 600 °C 이상에서 결정성을 나타내기 시작하여 소성온도가 상승할수록 더 높은 결정성을 보였다. SZ600은 정방정계상[14]을 나타내고 약하게 단사정계상[13]을 보였으며, SZ700은 약한 정방정계상과 뚜렷한 단사정계상을 보였다. SZ800은 거의 단사정계

Table 3. Physicochemical Characteristic of Sulfated Zirconia (SZ) Calcined at Various Temperature

Catalyst	Sulfur contents [%]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]	Pore Size <sub>B<sub>JH</sub></sub> [nm]	Density of acid site	
					mmol/g	mmol/m <sup>2</sup>
SZ500	9.28	5.69	0.0214	20.52	4.78	1.03
SZ600	4.87	19.98	0.0390	7.52	3.10	0.26
SZ700	0.53	46.85	0.1032	7.76	0.35	0.04
SZ800	0	11.35	0.0315	8.54	0.12	0.02

\*SZ : sulfated zirconia, number : calcination temperature

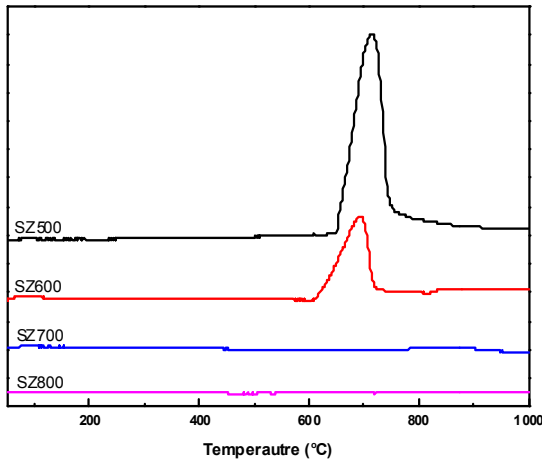


Figure 7. NH<sub>3</sub>-TPD curves of sulfated zirconia (SZ) calcined at various temperature.

상을 띄고 있는 것으로 보아 소성온도가 높아질수록 정방정상에서 단사정계상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

소성온도에 따른 SZ의 비표면적과 기공크기를 분석하기 위해 비표면적분석 장비를 이용하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 분석 결과에 따르면 SZ500에서 SZ700까지 비표면적이 증가하다가 SZ800에서 비표면적이 감소하였다. 이것은 700 °C까지 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 분해로 인해 점차 SZ의 입자가 작아지다가 800 °C에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 모두 분해되고 소결로 인해 SZ의 입자 크기가 커진 것으로 사료된다.

소성온도에 따른 SZ 입자 크기를 관찰하기 위해 SEM 분석했으며 Figure 6에 나타내었다. SEM 분석결과에 따르면 소성온도 500~700 °C에서 균일한 입자 크기를 보이며, 700 °C까지 SZ 입자 크기가 감소하다가 800 °C에서 입자 크기가 증가하였고 불균일한 입자 분포를 보인다. 이는 질소 흡탈착 등온선 분석을 통해 비표면적을 측정된 결과와 같이, 입자 크기가 작은 SZ 촉매의 비표면적이 높게 나타난 결과와 일치한다.

500~800 °C 온도 범위에서 소성한 SZ의 NH<sub>3</sub>-TPD 결과는 Table 3에 나타내었고, 암모니아 탈착 거동은 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 680 °C 부근에 암모니아 탈착 피크(Peak)가 나타났으며, 소성온도가 증가할수록 암모니아 탈착 피크는 감소하다가, 800 °C에서는 선형의 거동을 보였다. 피크의 크기는 산점의 양을 나타내며, Table 3에서와 같이 소성온도가 증가할수록 무게 당 또는 비표면적 당 산점의 밀도는 모두 감소했다. XRF 분석결과에서 소성온도가 증가할수록 황의 양이 감소하였는데 산점의 양은 황의 양과 비례함을 알 수 있었다.

1.2. 지방산의 몰비에 따른 전기절연 특성

SSS를 이용하여 170 °C에서 OA와 CA의 몰비를 3:1부터 0:4로 달

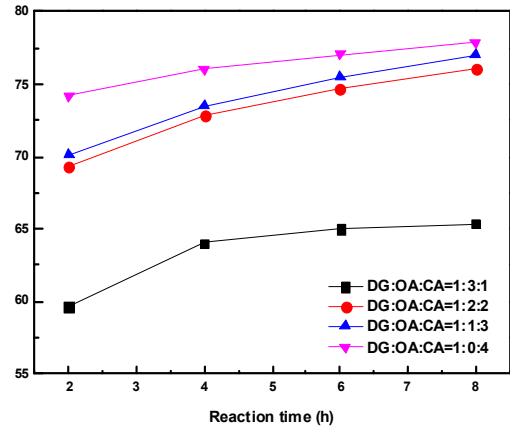


Figure 8. Conversion with different molar ratio of fatty acids (Reaction condition: T=170 °C, excess fatty acid (1.125 times), Cat. 3 wt% by fatty acids).

리하여 시간에 따른 전환율을 살펴보았으며, 결과를 Figure 8에 나타내었다. CA의 몰비가 증가할수록 전환율이 상승하였으며, 이것은 OA에 비하여 분자 크기가 작은 CA의 반응활성이 더 우수하다는 것을 의미한다. OA와 CA의 몰비에 따른 전기절연 특성을 분석하기 위해 인화점과 유동점을 측정하였으며, 결과는 Table 4에 나타내었다. 지방산 중 OA의 몰비가 증가할수록 인화점이 높아지며, CA의 몰비가 증가할수록 유동점이 낮아졌다. 이 결과에 따르면, 지방산 중 CA의 몰비가 증가할수록 합성한 diglycerol ester 단일분자의 분자량이 감소하게 되고 합성물의 점도가 낮아진다. 점도가 낮아지게 되면 유동성이 좋아지므로 유동점이 낮아져 냉각성능이 향상된다[19]. 반면에 OA의 몰비가 많아지면, diglycerol ester 한분자의 탄소수는 증가하게 되고, 탄소수가 증가하므로 인화점이 높아져 OA:CA = 3:1 몰비 일 때 가장 높은 인화점을 보였다. 전기절연유는 유동점이 낮을수록 인화점이 높을수록 넓은 온도범위에서 사용할 수 있다. 본 연구에 따르면 지방산의 몰비가 OA:CA = 1:3과 0:4일 때 유동점이 가장 좋았으며, 그 중 OA의 함유량이 높은 OA:CA = 1:3 몰비 일 때 인화점은 더 높은 수치를 보인다. 따라서 OA:CA의 몰비가 1:3일 때 가장 적합한 전기절연특성을 나타내며, 이때 유동점은 -50 °C, 인화점은 306 °C이다.

1.3. 고체산 촉매에 따른 전환율과 전기절연 특성 변화

OA:CA=1:3으로 지방산과 디글리세롤의 접촉효율을 향상하게 시켜 반응성을 높이기 위하여 1.125배 과량 투입한 후 촉매의 사용 유무와 촉매의 종류에 따른 지방산의 전환율을 살펴보았으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Amberlyst-36의 경우 온도의 제한이 있어 130 °C에서 반응한 결과 다른 촉매를 이용하여 170 °C에서 합성한 전환율

Table 4. Insulation Properties of Diglycerol Ester Prepared at Different Molar Ratio of Fatty Acids

Molar ratio of fatty acids [OA:CA]	Pour point [°C]	Flash point [°C]
3 : 1	-40	310
2 : 2	-40	308
1 : 3	-50	306
0 : 4	-50	274

\*Reaction condition: T=170 °C, Reaction time=8 h, Cat.=SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3 wt% by fatty acids, excess fatty acids (1.125 times)

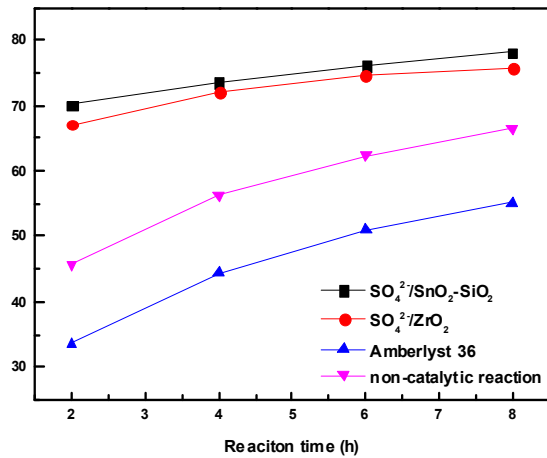


Figure 9. Conversion of fatty acids with different catalysts (Reaction condition: DG:OA:CA = 1:1:3, T=130 °C (Amberlyst-36), 170 °C (the others), excess fatty acids (1.125 times), Cat. 3wt% by fatty acids).

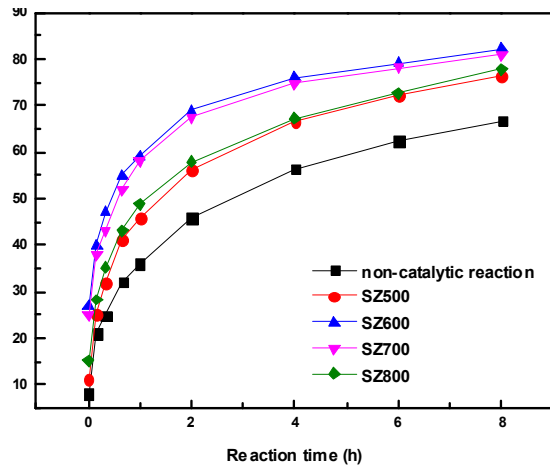


Figure 10. Conversion of fatty acids with different calcination temperature of catalysts (Reaction condition: DG:OA:CA=1:1:3, T=170 °C, Cat. 3 wt% by fatty acids).

Table 5. Insulation Properties of Diglycerol Ester Synthesized Over Different Catalysts

Catalyst	Conversion [%]	Acid value [mg KOH/g]	Pour point [°C]	Flash point [°C]
Amberlyst 36	55.13	0.197	-45.0	300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> 625	75.59	0.357	-52.5	306
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SnO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	78.10	0.051	-50.0	306

\*Reaction condition: DG:OA:CA=1:1:3, T=170 °C, Reaction time=8 h, Cat. 3 wt% by fatty acids, excess fatty acids (1.125 times)

에 비해 약 20% 낮은 전환율을 보였다. 따라서 지방산은 반응온도가 높을수록 반응성이 좋아지므로[20] 반응온도는 높을수록 좋다. 그러나 CA의 끓는점은 239 °C이므로 반응물이 증발하지 않는 온도를 반응온도로 설정해야 한다. 반응시간이 증가할수록 전환율은 상승하지만, 그 증가 폭은 감소하여 시간이 지남에 따라 전환율은 큰 차이를 나타내지 않았다.

SZ625와 SSS 촉매를 사용한 경우 지방산의 전환율은 75.6%과 78.1%로 SSS가 2.5% 높았다. 촉매의 특성분석 결과에서 SZ625가 SSS보다 강한 산촉매이고 넓은 비표면적을 가졌으나, 비표면적 당 산점의 밀도는 SSS가 0.08 mmol/m<sup>2</sup>로 0.07 mmol/m<sup>2</sup>인 SZ625보다 높았다. 반응물과의 접촉면을 나타내는 비표면적과 활성점인 산점의 밀도가 높을수록 활성이 높으며, 비표면적 당 산점의 밀도가 높은 SSS가 더 높은 전환율을 나타내었다.

Table 5는 diglycerol ester 합성 중 지방산의 전환율에 따른 절연특성 변화에 대한 결과이다. 금속촉매를 이용하여 전기절연유 합성할

결과[21]와 비교하여 볼 때, 본 연구에서 사용된 촉매를 이용한 합성물의 전기 절연유 특성이 더 좋은 것으로 나타났다. 전환율이 높아질수록 유동점은 낮아지고 인화점은 높아져 전기절연유로서 좋은 특성을 나타냈으며, 전환율이 낮은 경우 반응하지 않고 남은 디글리세롤이 전기절연유 특성에 영향을 미치는 것으로 보인다. 디글리세롤은 407 °C의 높은 끓는점 때문에 분리하기가 어렵고, 반응하지 않고 남은 디글리세롤은 전기절연 특성에 영향을 미친다. 따라서 diglycerol ester를 전기절연유로 사용하기 위해서는 지방산의 전환율을 높여야 우수한 절연특성을 가진 절연유를 합성할 수 있으며, 산점이 많으며 비표면적이 넓은 촉매의 선택이 중요하다.

1.4. 소성온도에 따른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> (SZ) 촉매의 활성

디글리세롤과 지방산의 에스테르화 반응에서 반응 후 미반응 지방산의 제거공정을 최소화하기 위해, 지방산을 정량 투입하여 소성온도에 따른 SZ의 활성을 비교하였다(Figure 10). 같은 반응조건에서 실험

Table 6. Properties of Insulating Oil as Transformer of Offshore Wind Power

Parameter	Vegetable oils	Diglycerol ester
Pour point [°C]	-21	-50
Flash point [°C]	330	316
Dielectric Breakdown Voltage [kV]	56	54
Viscosity [cSt]	40 °C	48.0
	100 °C	8.4
Moisture [ppm]	30	1349
Acid value [mgKOH/g]	0.04	0.849

\*Reaction condition: DG:OA:CA=1:1:3, T=170 °C, reaction time=8 h, Cat.=SZ600 3 wt% by fatty acids

했을 때 소성온도가 600 °C, 700 °C, 800 °C, 500 °C의 순으로 높은 활성을 보였다. XRD 결과에 따르면 SZ 촉매는 500 °C에서 거의 결정성을 보이지 않고, 600 °C 이상부터 결정성을 나타내기 시작하였다. 비표면적 측정결과에서는 500 °C에서 5.69 m<sup>2</sup>/g으로 낮은 비표면적을 가졌으며, 소성온도가 증가할수록 비표면적은 높아지다 800 °C에서 다시 감소하였다. 700 °C일 때 46.85 m<sup>2</sup>/g으로 가장 비표면적이 높았고 600 °C가 19.98 m<sup>2</sup>/g으로 다음으로 높았다. NH<sub>3</sub>-TPD 결과에서는 SZ500이 가장 많은 산점을 지녔고, 소성온도가 증가할수록 비표면적 당 산점의 밀도는 감소하였다. SZ500은 산점은 높으나 결정성이 없어 낮은 활성을 보였으며, 결정성을 가지는 SZ 중에서는 비표면적이 높고 산점이 많을수록 높은 활성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 결정성을 가지면서 비표면적 당 산점의 밀도가 가장 높은 SZ600이 가장 우수한 활성을 나타내었다.

### 1.5. Diglycerol ester의 전기절연 특성

Table 6에 SZ600 촉매를 이용하여 합성한 diglycerol ester의 전기절연 특성을 분석하였다. 합성한 diglycerol ester는 반응 완료 후에 미반응 지방산을 제거 후 절연특성을 분석하였으며, 현재 사용되는 식물성 절연유와 비교해보았다. 현재 사용되는 식물성 절연유의 유동점은 -21 °C, diglycerol ester의 유동점은 -50 °C이므로, diglycerol ester는 온도가 낮은 한랭지역에서 사용하기에 적합하다. diglycerol ester의 인화점은 316 °C로 기존의 식물성 절연유보다 낮으나, 300 °C 이상으로 충분히 열적으로 안정하다. 절연과피전압은 유사하며, 점도가 48 cSt로 식물성 절연유보다 높아 열 전도성이 낮을 것으로 예상하지만, 전반적으로 식물성 절연유보다 우수한 특성을 나타낸다. 또한, diglycerol ester는 식물성 지방산을 이용하여 제조한 합성물이므로 친환경성 절연유로 사용하기에 충분한 것으로 보인다.

## 4. 결 론

친환경적이고 넓은 온도범위에서 사용 가능한 전기절연유 제조를 위해 디글리세롤과 지방산을 반응시켰다. 올레산과 카프릴산의 몰비에 따른 전기절연 특성, 고체산촉매에 따른 전기절연 특성, 소성온도가 다른 SZ의 활성에 대한 연구결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 디글리세롤에 올레산과 카프릴산의 몰비를 다르게 하여 반응시켰을 때, 카프릴산의 몰비가 증가할수록 유동점과 인화점이 모두 감소하였으며, 그중 OA:CA = 1:3일 때 -50 °C의 유동점, 306 °C의 인화점으로 가장 우수한 절연특성을 나타내었다.

전기절연유로 사용하기 위해 diglycerol ester를 합성하였으며, 합성

에 사용한 촉매는 비표면적 당 산점의 밀도가 높을수록 높은 반응성을 나타내었다. 고체산촉매에 따른 전기절연특성 실험결과, SZ와 SSS는 비표면적 당 산점의 밀도가 높은 SSS가 좋은 활성을 나타내었다. SZ의 소성온도에 따른 전환율 결과에서는 비표면적 당 산점의 밀도가 많은 SZ500이 가장 높은 활성을 나타낼 것으로 예상하였으나, 결정성이 없어 가장 낮은 활성을 보였다. 따라서 결정성을 가지면서 비표면적 당 산점의 밀도가 높은 SZ600 촉매를 사용했을 때 반응성이 가장 우수하였다. 또한, 지방산의 전환율이 높아질수록 diglycerol ester의 유동점은 낮아지고 인화점은 높아졌다.

가장 우수한 활성을 나타낸 SZ600을 이용하여 합성한 diglycerol ester의 전기절연 특성 평가결과는 다음과 같다. 식물성 절연유와 비교했을 때, -50 °C의 낮은 유동점은 한랭 지방에서 사용하기에 적합하며, 인화점은 300 °C 이상으로 열적으로 안정하다. 절연과피전압은 54 kV로 식물성 절연유의 56 kV와 유사하며, 점도가 48 cSt로 높아 열 전도성이 낮을 것으로 예상되나, 전반적으로 식물성 절연유 보다 우수한 특성을 지니고 있다. 또한, 식물성 지방산을 이용하여 제조했으므로, 친환경 절연유로 사용하기에 충분한 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 “산업통상자원부”, “한국산업기술진흥원”, “동남지역사업평가원”의 “광역경제권 선도산업 육성사업”으로 수행된 연구결과입니다.

## References

1. I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, and E. Gockenbach, Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers. II. Investigations of mixed liquid impregnated paper insulation, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **18**, 5-16 (2002).
2. I. Fernandez, A. Ortiz, F. Delgado, C. Renedo, and S. Pérez., Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers, *Electric Power Systems Research*, **98**, 58-69 (2013).
3. C. P. McShane, J. L. Corkran, R. A. Harthun, G. A. Gauger, and K. J. Rapp, Vegetable oil based dielectric fluid, US Patent 6,352,655 (2002).
4. Thomas A. Prevost, Dielectric Properties of Natural Esters and their Influence on Transformer Insulation System Design and Performance, *Transmission and Distribution Conference and Exhibition*, 30-34 (2006).

5. P. Rozga, The influence of concentrated heat flux on dielectric properties of synthetic and natural esters, *Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC)*, 378-381 (2012).
6. 한동희, 환경친화형 식물성 변압기 절연유 기술개발, Korea Electrotechnology Research Institute (2006).
7. I. Fernandez, A. Ortiz, F. Delgado, C. Renedo, and S. Pérez., Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers, *Electric Power Systems Research*, **98**, 58-69 (2013).
8. H. S. Park, J. H. Kim, and H. B. Lee, Problem considerations and wxpectations inapplying vegetable oil to power transformer, *Proceedings of the ITFE Summer conference*, 184-186 (2009).
9. J. Y. Park, D. K. Kim, J. P. Lee, S. C. Park, Y. J. Kim, and J. S. Lee, Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, *Bioresour. Technol.*, **99**, 1196-1203 (2008).
10. M. Augusta and G. Martins, Vegetable Oils, an Alternative to Mineral Oil for Power Transformers-Experimental Study of Paper Aging in Vegetable Oil Versus Mineral Oil, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **26**, 7-13 (2010).
11. D. E. Lopez, J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, and S. Furuta, Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **339**, 76-83 (2008).
12. M. K. Lam, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study, *Appl. Catal. B: Environ.*, **93**, 134-139 (2009).
13. ZrO<sub>2</sub> JCPDS No. 83-0944.
14. ZrO<sub>2</sub> JCPDS No. 81-1545.
15. F. Heshmatpore and R. B. Aghakhanpour, Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route, *Advanced Power Technology*, **23**, 80-87 (2012).
16. SnO<sub>2</sub> JCPDS No. 41-1455.
17. SiO<sub>2</sub> JCPDS No. 46-1045.
18. B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, and L. Katta, Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia: Beckmann rearrangement, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **306**, 62-68 (2009).
19. D. H. Han, H. G. Cho, S. W. Han, and M. S. Ahn, Performance of environment friendly insulating dielectric oil for power transformer, KERI (2004).
20. M. Kotwal, S. S. Deshpande, and D. Srinivas, Esterification of fatty acids with glycerol over Fe-Zn double-metal cyanide catalyst, *Catal. Commun.*, **12**, 1302-1306 (2011).
21. M. S. Gwon, Y. B. Ryu, D. W. Park, and M. S. Lee, Synthesis of polyglycerol fatty acid ester for insulating oil, *Materials Science Forum*, **761**, 3-6 (2013).