Tribol. Lubr., Vol. 34, No. 4, August 2018, pp. 160~167
Tribology and Lubricants

ISSN 1229-4845(Print) • 2287-4666(Online)
http://Journal.tribology.kr

DOI https://doi.org/10.9725/kts.2018.34.4.160

ZnDTP를 첨가한 혼합윤활유(광유/식물성 오일)의 마모, 산화 및 전단 특성

임태윤[1,2] • 김양회[1] • 나병기[2,†]

[1]현대오일뱅크 윤활유연구소, [2]충북대학교 화학공학과

Wear, Oxidation and Shear Characteristics of Mixed Lubricating Oil (Mineral/Vegetable oil) with ZnDTP

TaeYoon Lim[1,2], YangHoe Kim[1] and Byung-Ki Na[2,†]

[1]*Dept. of Lubricants, R&D Institute, Hyundai Oilbank*
[2]*Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University*
(Received January 31, 2017; Revised June 6, 2018; Accepted June 20, 2018)

Abstract – Vegetable oils can contribute to the goal of energy independence and security owing to their naturally renewable resources. One of the representative vegetable oils is biodiesel, which is being used in domestic and European markets as a blended fuel with automotive diesel. Vegetable oils are promising candidates as base fluids to replace petroleum lubricants because of their excellent lubricity and biodegradability. We prepared biodiesel with a purity of 99.9% via the esterification of waste cooking oil. Blended biodiesel and Petro-lube base oil were mixed to produce five types of mixed lubricating oil. We analyzed the various characteristics of the blended biodiesel with Petro-lube base oil for different blending ratios. The lubricity of the vegetable lubricant improves as the content of biodiesel increases. In addition, since zinc dialkyldithiophosphates (ZnDTPs) are widely used as multifunctional additives in petroleum-based lubricants, we optimized the blending ratio for lubricity, oxidation stability, and shear stability by adding ZnDTP as a performance additive to improve the biodiesel properties, such as oxidation stability and hydrolysis. The optimized lubricants improve by approximately 25% in lubricity and by 20 times in oxidation stability and shear stability after the addition of ZnDTP.

Keywords – biodiesel(바이오디젤), lubricity(윤활성), oxidation stability(산화안정성), shear stability(전단안정성), mixed lubricant(혼합윤활유)

1. 서 론

기계부품에 사용되는 윤활유로 올리브유, 팜유, 피마자유 등의 식물성유지는 B.C. 1650년 부터 사용되었다. 19세기 산업혁명 이후 기계의 가혹 조건을 만족시키는 윤활유가 대량으로 필요하였고, 그 이후로 지금까지 원유를 정제한 석유계 광유가 윤활유의 주원료로 사용되고 있다[1].

†Corresponding author: nabk@chungbuk.ac.kr
Tel: +82-43-261-2373, Fax: +82-43-269-2370
http://orcid.org/0000-0001-6005-9635
ⓒ 2018, Korean Tribology Society

유럽의 윤활유 연간 생산량은 약 550만 톤으로 약 80%는 회수/재활용 되고, 약 20%는 자연환경에 유출되고 있다. 국내의 연간 생산량은 약 50만 톤으로, 일부는 정제연료유 등으로 재활용되지만 상당량은 자연환경에 그대로 유출되는 환경문제를 안고 있다. 이를 보완하고자 생분해성이 우수한 식물성오일이 주목받고 있으며, 친환경 윤활유로서의 가능성이 재조명 되고 있다[2-4].

본 연구에서는, 자동차용 연소연료로 사용되는 바이오디젤을 윤활유로서 적용하고자, 바이오디젤과 석유계 윤활기유를 섞은 혼합윤활유를 제조하였고, 혼합 비율에 따른 물성변화 및 특성을 비교하였다. 또한 바이오디젤의 단점인 산화안정성을 보완하기 위해 윤활유 마

모/산화방지 첨가제로 사용되는 ZnDTP(Zinc dialkyl dithio phosphates)를 혼합윤활유에 첨가하여, 첨가비율에 따른 윤활특성, 산화안정성 및 물리적 스트레스에 의한 전단안정성을 평가하였다.

2. 시료 제조 및 실험방법

2-1. 혼합윤활유 제조

폐식용유로부터 바이오디젤을 합성하였고, 구성 성분은 리놀레산 51%, 올레산 32%, 리놀렌산 8%, 스테아르산 5%, 및 팔미트산 3%로 분석되었다(GC-MS, Agilent7890A-Agilent5975C Inert XLEI/CI MSD, Agilient 190915-433 Column:30 m × 250 μm × 0.25 μm, 오븐온도: 50 °C 2min유지, 5 °C/min 승온, 280 °C 5 min유지). 바이오디젤 주성분인 지방산메틸에스테르 함량은 EN14103시험방법으로 99.9%로 분석되었고, 불순물인 글리세린은 EN14105 시험방법으로 0.01%로 분석되었다. 바이오디젤에 석유계 윤활기유(파라핀계 GroupII 150N)를 섞어 혼합윤활유를 제조하였고, 여기에 ZnDTP(RC3045, RheinChemie Co.)를 첨가하였다. 사용한 ZnDTP는 Zn:10.5 wt%, P:9.5 wt%, S:19 wt%으로 확인되었고, 시료 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

시료 구성은 Table 1과 같이 석유계 윤활기유에 바이오디젤을 0, 10, 20, 50, 100% 부피비로 혼합하여 5종류의 혼합윤활유를 제조하였고, 여기에 ZnDTP를 0, 0.5, 1, 2% 비율로 첨가하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 윤활특성

윤활특성은 사구식내마모시험기(Four-ball Tester, Model 018-001-012, Falex Co., U.S.A.)로 ASTM D4172 시험방법으로 측정하였다[5]. 하부 3개의 강구

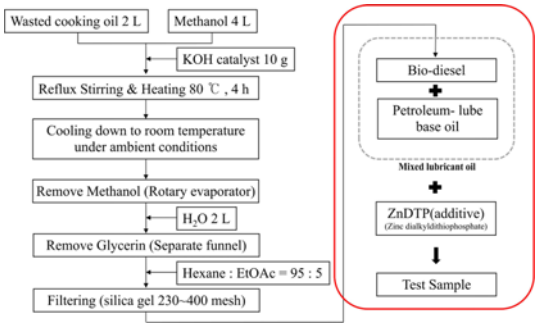

Fig. 1. Procedure of Mixed-lubricating oil with ZnDTP.

Table 1. Formulation of Materials and Variables

No	Working Sample	Mixture ratio(%)		Addition ratio(%)
		Petro lubricant base oil	Biodiesel	ZnDTP
1	Base oil	100	0	0
2				0.5
3				1
4				2
5	BD 10	90	10	0
6				0.5
7				1
8				2
9	BD 20	80	20	0
10				0.5
11				1
12				2
13	BD 50	50	50	0
14				0.5
15				1
16				2
17	BD 100	0	100	0
18				0.5
19				1
20				2

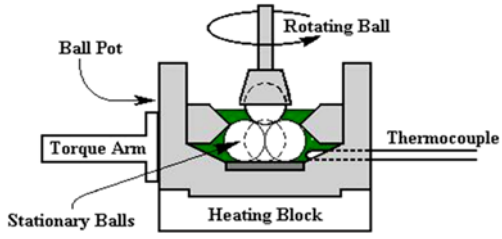

Fig. 2. Schemetic diagram of four-ball test.

와 상부 1개의 강구 사이에 시료 5 mL를 주입하고, 하중 392N으로 온도조건 75 °C로 1시간 동안 상부 1개의 강구를 1200 rpm으로 회전시켜 마모를 일으켰다. 하부 3개의 강구에 발생된 마모흔(wear scar)을 광학현미경을 이용하여 X축, Y축 방향으로 총 6개의 지름을 측정하여 평균 값을 취하였다.

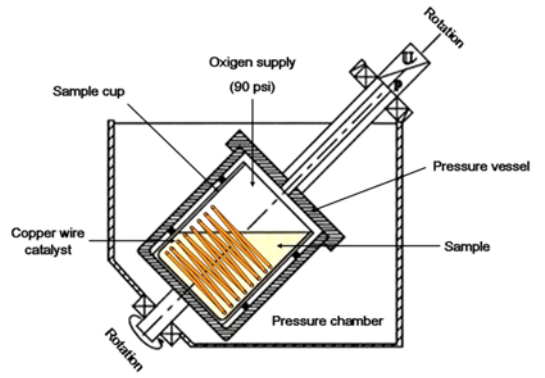

Fig. 3. Schemetic diagram of RPVOT.

2-2-2. 산화안정성

회전봄베식산화안정도(RPVOT, rotating pressure vessel oxidation tester, Tannas Co., U.S.A.)를 이용하여 Fig. 3과 같이 ASTM D2272 시험방법에 온도조건을 변경(150 °C→110 °C)하여 산화안정성을 측정하였다[6]. 시료 50 g과 구리촉매를 채운 시료 용기에 산소 90 psi를 압입하고 110 °C에서 봄베를 100 rpm으로 회전시켜 강제산화를 유도하였다. 시료용기 내 구리촉매는 산화구리로, 시료는 알코올, 카르복시산, 케톤 등의 형태로 산화가 일어나며, 이때 봄베내의 산소는 산화에 소모된 만큼 압력이 저하된다. 결과값은 최대 산소 압력으로부터 25.4 psi의 압력저하가 일어났을 때의 시간(분)으로 나타내었다.

2-2-3. 전단안정성

전단안정성시험기(Shear stability tester, PetroTest Co., U.S.A.)로 Fig. 4와 같이 ASTM D6278 시험방법으로 측정하였다[7]. 200 mL의 시료는 925 rpm의 분사펌프에 의한 분사노즐로 시료를 이송하고, 분사노즐은 13 MPa로 시료를 스테인레스 와이어에 분사시킨다. 기계적 전단 스트레스를 받은 시료의 긴 탄화수소 사슬은 짧은 사슬로 단락 된다. 시료는 냉각 용기로 이송되어 상온의 온도로 유지되고, 175 mL/min의 유량으로 순환 과정을 반복하였다. 이와 같은 순환과정을 250회 반복하여 회수한 시료의 40, 100 °C 동점도 측정값과, 전단안정성 시험 전 시료의 40, 100 °C 동점도 측정값을 비교, 산출하여 시료의 전단안정성을 조사하였다.

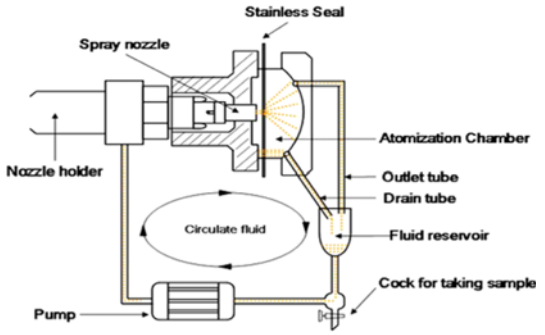

Fig. 4. Schemetic diagram of shear stability test.

2-2-4. 동점도, 유동점, 밀도, 전산가

동점도는 ASTM D445 시험법으로 CAV-2100 (Cannon Co., U.S.A.) 시험장비로 측정하였다.

유동점은 ASTM D97 시험법으로 MPC-602 (TANAKA Co., Japan) 시험장비로 측정하였다.

밀도는 ASTM D4052 시험법으로 DMA-5000 (AntonPaar Co., Austria) 시험장비로 측정하였다.

전산가는 ASTM D664 시험법으로 905-Tirando (Methrohm Co., Switzerland) 시험장비로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합윤활유 기본 성상

혼합윤활유의 성상 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 동점도가 낮은 바이오디젤의 혼합비율이 증가할수록 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다.

유동점 분석결과, 윤활기유는 -25.0 °C, BD100은 -2.5 °C로 측정되어, 바이오디젤의 혼합비율이 증가할수록 높은 유동점을 나타내었다. 바이오디젤은 지방산을 포함하는 극성분자와 포화탄화수소의 무극성분자가 공

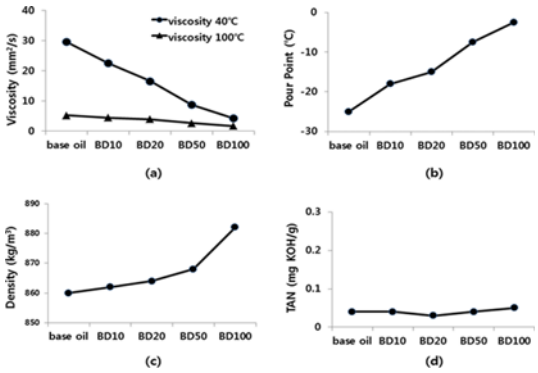

Fig. 5. Basic properties of Mixed-lubricant oil. (a) viscosity, (b) pour point, (c) density, (d) TAN.

존하는 구조로, 저온 상태에서는 분자 간 망상구조의 엉겨붙는 현상이 발생하여 바이오디젤의 함량이 많을수록 유동점이 높아지는 경향과 일치하였다[8].

밀도 분석결과, 윤활기유는 860 kg/m^3, BD100은 882 kg/m^{3}으로 측정되었다. 바이오디젤 혼합량 10%당 밀도는 2.2 kg/m^3 씩 증가하여, 바이오디젤의 혼합비율이 증가할수록 높은 밀도 값을 나타내었다.

전산가 분석결과, 총 5종류의 혼합윤활유 모두 0.1 mg KOH/g 미만을 나타냈다. 윤활기유에 비해서 산화안정성이 취약한 바이오디젤의 전산가에 영향을 끼치는 요소는 크게 두 가지로 나눈다. 첫째는 에스테르화반응 과정에서 제거되지 않은 산의 영향이고, 둘째는 바이오디젤의 저장 및 사용 중의 산화에 의해 생성되는 유리지방산으로[9,10], 0.1 mg KOH/g 이하의 낮은 전산가 수치가 측정됨에 따라 제조한 혼합윤활유는 제조과정의 산의 유입이 없고, 산화에 의한 유리지방산이 생성되지 않은 초기 상태임을 확인하였다.

3-2. 윤활특성

3-2-1. 바이오디젤 혼합비율에 따른 윤활특성

혼합윤활유의 사구식내마모시험 후 시험강구의 마모흔을 측정하고, 이미지를 Fig. 6에 나타내었다.

마모흔이 작은 순서로 나열하면 (d) 0.562 mm, (e) 0.571 mm, (c) 0.602 mm, (b) 0.622 mm, (a) 0.640 mm으로, 혼합윤활유 중에서는 BD50인 (d)샘플이 가장 작은 마모흔을 나타내었고, 윤활기유인 (a)샘플이 가장 큰 마모흔을 나타내었다.

일반적인 광유에 있어서는 동점도가 낮을수록 윤활성이 저하되지만, 혼합윤활유에서는 에스테르 화합물의 우수한 윤활성이 점도 저하에 의한 영향 보다 기여도가 더 큰 것으로 판단된다.

BD100이 BD50 보다 바이오디젤 함량이 많음에도 불구하고 큰 마모흔을 나타낸 이유는, 내마모 시험과정(75 °C, 1시간)에 생성된 산화물이 윤활작용을 방해한 것으로 추측되며, 산화여부 확인을 위해 BD100 및 BD50의 내마모시험 전후 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다.

바이오디젤의 산화는 파이 결합 전자의 비편재화로 라디칼 형성이 쉬운 이중결합에 의해 진행되어 카르복시산, 알데히드 및 알코올 등을 형성하는 것으로 알려져 있다[11,12]. 유리지방산내 카르보닐기의 C=O 결합(1710~1720 cm^{-1}) 및 C-O 결합(1168 cm^{-1})과 수산기의 O-H 결합(3200~3500 cm^{-1})의 파장에서 BD50 보다 BD100의 흡광도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다[13-15]. BD100의 경우를 제외한, BD50, BD20, BD10의 경우, 바이오 디젤의 혼합비율이 높을수록 우수한 윤활특성을 나타냄을 알 수 있었다.

3-2-2. ZnDTP 첨가에 따른 윤활특성 향상

ZnDTP는 유중에 녹아있는 황화합물이 마찰표면의

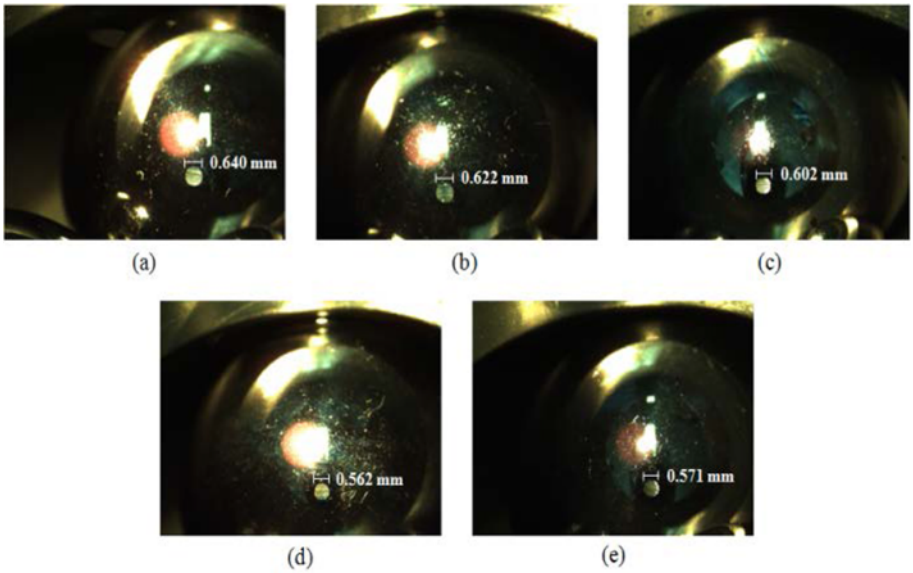

Fig. 6. Image of the wear scars diameter. (a) Base oil, (b) BD10, (c) BD20, (d) BD50, and (e) BD100

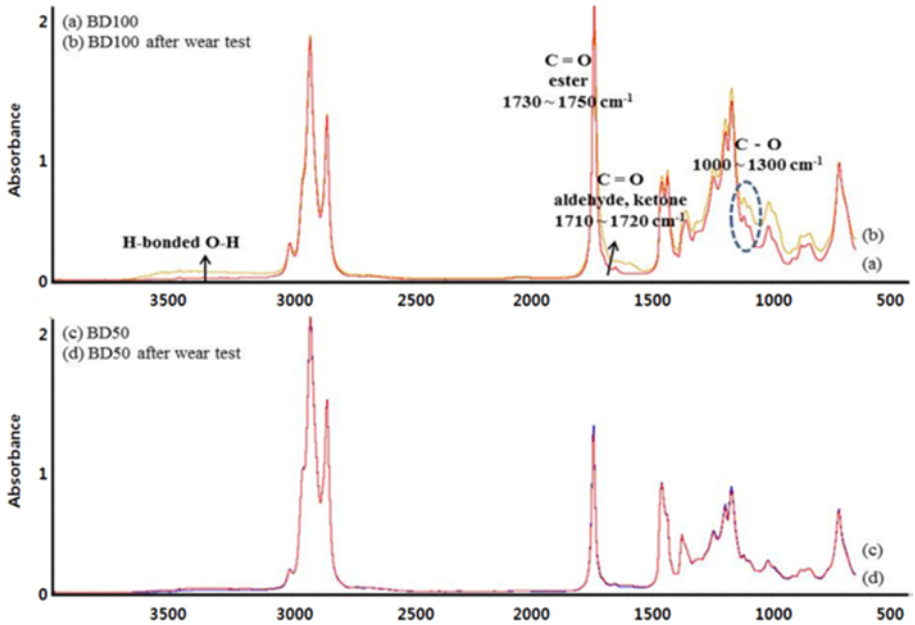

Fig. 7. FT-IR spectra of wear test. (a) BD100 before wear test, (b) BD100 after wear test, (c) BD50 before wear test, (d) BD50 after wear test.

산화철에 의해 황으로 산화되어 황화철을 형성한다. 동시에 금속 표면과의 마찰로 인해 열분해 된 후 마찰표면의 산화철(III)에 의해 흡착되어 아연으로 구성된 윤활피막을 형성함으로서, 윤활성능을 증대시키는 것으로 알려져 있다[16,17]. 5종류의 혼합윤활유에 ZnDTP를 0, 0.5, 1.0, 2%를 첨가하여 사구식내마모 시험에 의한 마모흔을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

ZnDTP를 0.5% 첨가한 후 사구식내마모 시험에 의한 마모 흔 측정 결과, BD100은 0.43 mm, BD50은 0.46 mm, BD20은 0.45 mm, BD10은 0.48 mm, 윤활기유는 0.48 mm를 나타냈다. ZnDTP를 1.0% 첨가한 결과 BD100은 0.46 mm, BD50은 0.49 mm, BD20은 0.48 mm, BD10은 0.50 mm, 윤활기유는 0.50 mm를 나타냈다. ZnDTP를 2.0% 첨가한 결과 BD100은 0.46 mm, BD50은 0.53 mm, BD20은 0.48 mm, BD10은 0.52 mm, 윤활기유는 0.60 mm를 나타냈다. ZnDTP를 첨가한 후 마모흔의 변화는 최소 5.6%에서 최대 25.9%로, 5종류의 혼합윤활유 모두 ZnDTP에 의한 윤활성 향상효과가 확인되었으며, 윤활기유 보다 혼합윤활유가 ZnDTP에 의한 윤활성 향상효과가 큰 것으로 나타났다. 이중 ZnDTP에 의한 마모흔 감소율이 평균 21.8%를 나타낸 BD20이 가장 우수한 윤활성 향상 효과를 보였다.

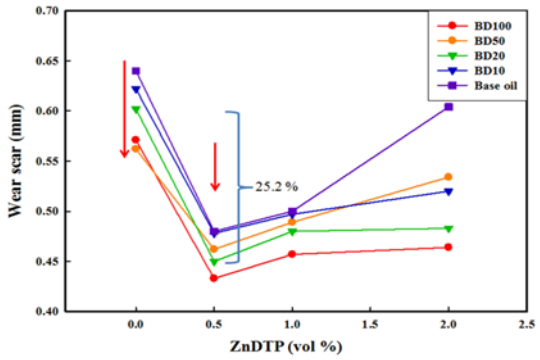

Fig. 8. Effect of lubricity improvement with ZnDTP.

결과적으로, ZnDTP는 혼합윤활유에서 마모방지에 효과를 나타내며, 바이오디젤의 혼합비율이 20%인 혼합윤활유에서 효과가 극대화되며, ZnDTP 0.5% 첨가 시, 윤활특성은 약 25% 향상되었다.

3-3. 산화안정성

3-3-1. 바이오디젤 혼합비율에 따른 산화안정성

혼합윤활유의 산화안정성을 RPVOT 시험결과의 산화시간으로 Fig. 9에 나타내었다.

산화시간은 윤활기유(487분), BD10(377분), BD20(323분), BD50(236분), BD100(43분)으로 바이오디젤이

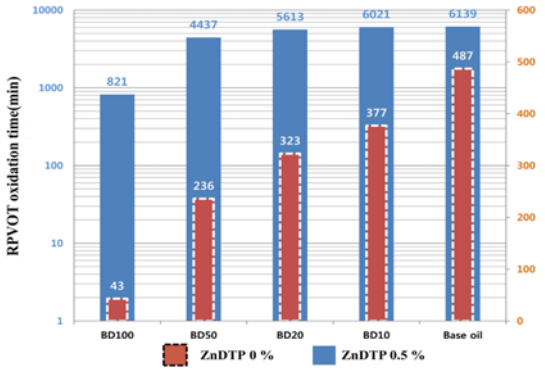

Fig. 9. Effect of oxidation stability for Mixed-lubricating oil by biodiesel mixture ratio.

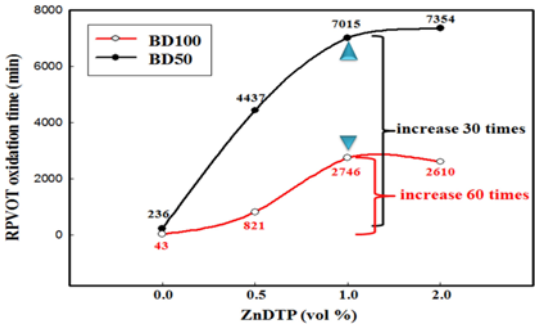

Fig. 10. Effect of oxidation stability with ZnDTP.

윤활기유에 비해 현저하게 짧은 산화시간을 나타내었다. 바이오디젤은 내포된 불포화지방산의 이중결합과 메틸렌기에서 산화가 진행되며 불포화도가 증가함에 따라 산화가 빠르게 일어나는 것으로 알려져 있다[18]. 이는 혼합윤활유의 초기 산화가 바이오디젤의 불포화도에 의한 영향을 받으며, 바이오디젤의 혼합비율이 높을수록 산화안정성이 취약함을 알 수 있었다.

ZnDTP는 바이오디젤의 구성 성분 중 히드로페록시드를 분해하여 라디칼 생성을 억제하는 역할로서, ZnDTP 첨가량이 0%에서 1%로 증가함에 따라 산화시간이 증가하다가 ZnDTP 첨가량이 1%에서 2%로 증가되었을 때는 산화시간이 증가하지 않았다. 이로부터 산화방지제로서의 ZnDTP는 첨가량이 1%일 때가 최적의 첨가비율임을 알 수 있었다.

3-3-2. ZnDTP 첨가에 따른 산화안정성 향상

이중 산화시간이 가장 짧은 BD100과 BD50을 선정하여, ZnDTP를 0, 0.5, 1, 2% 첨가하여 진행한 시험 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

BD100의 경우 ZnDTP 0.5% 첨가 시, 산화시간은 20배(1809%) 증가한 821분을 나타내었고, ZnDTP 1%와 2% 첨가 시 산화시간은 2746분과 2610분으로 약 60배(6128%) 증가하였다.

BD50의 경우 ZnDTP 0.5% 첨가 시, 산화시간은 20배(1780%) 증가한 4437분을 나타내었고, ZnDTP 1, 2% 첨가 시 산화시간은 7015분과 7354분으로 약 30배(2944%) 증가하였다.

3-4. 전단안정성

3-4-1. 바이오디젤 혼합비율에 따른 전단안정성

전단안정성 시험 전후의 동점도값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

BD100은 전단안정성 시험 후 동점도가 증가하였으며, 윤활기유는 전단안정성 시험 후 동점도가 감소하였다. BD50의 동점도 변화가 가장 낮은 것은 BD100과 윤활기유가 1:1로 혼합되어 동점도의 증가분과 감소분이 서로 상쇄된 것으로 판단된다.

Table 2. PVL Value of Mixed-Lubricating oil

Shear stability test before/after		BD100	BD50	BD20	BD10	Base oil
PVL at 40 °C		**-10.9**	-3.4	**3.9**	**8.5**	14.8
PVL at 100 °C		-10.1	-1.7	**3.6**	**3.8**	**7.9**
Kinematic viscosity (40 °C, mm^2/s)	before	4.270	8.738	16.60	22.58	29.67
	after	4.736	9.033	15.96	20.65	25.29
Kinematic viscosity (100 °C, mm^2/s)	before	1.675	2.631	3.941	4.488	5.221
	after	1.844	2.675	3.799	4.315	4.808

Table 3. PVL Value of Mixed-Lubricating oil with ZnDTP

Shear stability test before/after		ZnDTP contents ratio			
		0%	0.5%	1.0%	2.0%
BD100	before	4.270	4.343	4.350	4.406
	after	4.736	4.744	4.458	4.399
	PVL	-10.9	**-9.2**	**-2.5**	0.2
BD50	before	8.738	8.939	8.982	9.004
	after	9.033	9.012	8.998	9.064
	PVL	-3.4	**-0.8**	-0.2	**-0.7**
Base oil	before	29.67	29.78	30.98	31.22
	after	25.29	25.57	29.45	30.52
	PVL	14.8	**14.1**	**4.9**	2.2

전단스트레스에 대한 저항능력을 나타내는 전단안정성 시험결과는 PVL(Percent viscosity loss)값으로 표현되며, PVL값이 낮을수록 점도변화가 적고 전단안정성이 우수한 것을 의미한다.

$$PVL = 100 \times (V_u - V_s) / V_u$$

V_u : kinematic viscosity of unsheared oil at 40°C (100°C)

V_s : kinematic viscosity of sheared oil at 40°C (100°C)

40 °C PVL값은 BD50 < BD20 < BD10 < BD100 < 윤활기유 순서였고, 100 °C PVL값은 BD50 < BD20 < BD10 < 윤활기유 < BD100 순서로 나타났다.

3-4-2. ZnDTP 첨가에 따른 전단안정성

BD100, BD50, 윤활기유에 ZnDTP 0.5%, 1%, 2%를 첨가하여 전단안정성 테스트 후 채취한 시료의 40 °C 동점도를 측정하였고, 산출된 PVL값을 Table 3 및 Fig. 11에 나타내었다.

BD100, BD50에서 ZnDTP의 첨가비율이 증가 할수록 PVL값은 증가하였고, 윤활기유는 ZnDTP의 첨가비율이 증가 할수록 PVL값은 감소하는 결과를 보였다. 하지만 BD100, BD50 및 윤활기유는 ZnDTP의 첨가비율이 증가할수록 PVL값이 0에 가까워지는 공통점을 보였다. PVL값이 0에 가까워진다는 것은 점도변화율이 낮아진 것을 의미하며, ZnDTP 첨가제가 혼합윤활유의 전단안정성에도 효과가 있고, ZnDTP의 첨가량을

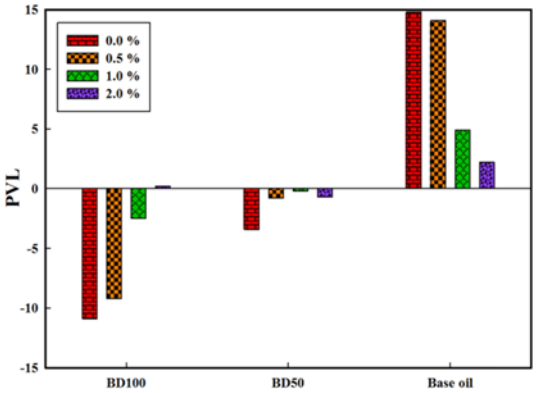

Fig. 11. Effect of PVL value with ZnDTP.

증가시키면서 측정한 결과, PVL값의 변화율이 가장 적은 2%가 최적의 비율임을 알 수 있다.

5. 결 론

바이오디젤에 석유계 윤활기유를 혼합하여 혼합윤활유를 제조하여 혼합 비율에 따른 윤활특성을 조사하였다. 혼합윤활유에 마모/산화 방지첨가제로 사용되는 ZnDTP를 첨가하여 윤활특성, 산화특성 및 전단특성을 확인하였다.

1. 바이오디젤을 혼합한 혼합윤활유가 석유계 윤활기유보다 우수한 윤활특성을 나타내었으며, 바이오디젤 50% 비율인 혼합윤활유의 윤활특성이 가장 우수하였다.

2. ZnDTP는 바이오디젤 20% 인 혼합활유에서 윤활특성이 극대화 되며, 0.5% 첨가 시 윤활특성이 약 25% 향상되었다.

3. 바이오디젤 50%인 혼합윤활유에 ZnDTP 0.5% 첨가 시, 산화안정성은 약 20배(1780%), 1% 첨가 시 약 30배(2872%) 향상되었다.

4. 혼합윤활유의 전단안정성은 바이오디젤 혼합비율이 50, 20, 10, 100, 0%의 순서로 우수하였으며, ZnDTP의 첨가량이 2%일 때 가장 우수한 전단안정성을 지님을 확인하였다.

References

[1] Omer, A. M., “Energy, environment and sustainable development”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 12, pp. 2265-2300, 2008.

[2] Schlager, N., Weisblatt, J., “Alternative energy”,

TomsonGale, U.S.A., pp. 75, 2006.
[3] Lal, K., Carrick, V., "Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils", *J. Synth. Lubr.*, Vol. 11, pp. 189-206, 1994.
[4] Lathi, P. S., Mattiasson, B., "Green approach for the preparation of Biodegrable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil", *Appl. Catal. B-Environ.*, Vol. 69, pp. 207-212, 2007.
[5] ASTM D4172, "Standard test method for wear preventive characteristics of lubricating fluid", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
[6] ASTM D2272, "Standard test method for oxidation stability of steam turbine oils by rotating pressure vessel", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
[7] ASTM D6278, "Standard test method for shear stability of polymer containing fluids using European diesel injector apparatus", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
[8] Knothe, G., Steidley, K. R., "Kinematic viscosity of biodiesel components and related compounds at low temperatures", *Fuel*, Vol. 86, pp. 2560-2567, 2007.
[9] Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J., "Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils", *Fuel*, Vol. 86, pp. 2596-2602, 2007.
[10] Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R., "Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality", *Energy*, Vol. 32, pp. 844-851, 2007.
[11] Fox, N. J., Stachowiak, G. W., "Vegetable oil based lubricants A review of oxidation", *Tribol. Int.*, Vol. 40, pp. 1035-1046, 2007.
[12] Guzatto, R., Defferrari, D., Reiznautt, Q. B., "Trans esterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils", *Fuel*, Vol. 92, pp. 197-203, 2012.
[13] de Lira, L. F. B., de Albuquerque, M. S., Pacheco, J. G. A., "Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel", *Microchem. J.*, Vol. 96, pp. 126-131, 2010.
[14] Zhang, W. B., "Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy", *Renew. Sust. Energy Rev.*, Vol. 16, pp. 6048-6058, 2012.
[15] Xu, Y., Wang, Q., Hu, X., Li, C., "Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig", *Energy*, Vol. 35, pp. 283-287, 2010.
[16] Castro, W., Weller, D. E., "The effect of chemical structure of basefluids on antiwear effectiveness of additives", *Tribol. Int.*, Vol. 38, pp. 321-326, 2005.
[17] Fan, K., Lia, J., Ma, H., Wu, H., Ren, T., Kasrai, M., Bancroft, G. M., "Tribological characteristics of ashless dithiocarbamate derivatives and their combinations with ZDDP as additives in mineral oil", *Tribol. Int.*, Vol. 41, pp. 1226-1231, 2008.
[18] Fox, N. J., Stachowiak, G. W., "Vegetable oil based lubricants A review of oxidation", *Tribol. Int.*, Vol. 40, pp. 1035-1046, 2007.