

전력분야의 바이오 기반 친환경 전기 절연유 적용에 관한 개발 동향 분석

김재곤^{1*} · 민영제² · 김목연³ · 곽병섭⁴ · 박현주⁵

¹한국석유관리원 미래기술연구소 팀장

²한국석유관리원 미래기술연구소 선임연구원

³한국석유관리원 미래기술연구소 책임연구원

⁴한전 전력연구원 일반연구원

⁵한전 전력연구원 책임연구원

Analysis of Development Trends on Bio-based Environmental Transformers Oils in Power Sector

Jae-Kon Kim^{1*}, YoungJe Min², Mock-Yeon Kim³, ByeongSub Kwark⁴ and Hyunjoo Park⁵

¹Team Leader, Research Institute of Future Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

²Senior Researcher, Research Institute of Future Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

³Principal Researcher, Research Institute of Future Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁴General Researcher, Clean Power Generation Laboratory, KEPCO Research Institute

⁵Principal Researcher, Clean Power Generation Laboratory, KEPCO Research Institute

(Received April 8, 2022 ; Revised April 29, 2022 ; Accepted April 30, 2022)

Abstract – Mineral electrical insulating oil, which is widely used in transformers, exhibits excellent cooling performance and transformer efficiency. However, given that it is composed of petroleum-based components, it is weak in terms of biodegradability. This causes environmental problems in case of leakage and a low flash point, which is a factor that would cause great damage in the event of a fire in a substation. In this context, the use of eco-friendly electric insulating oil composed of bio-based vegetable oil and synthetic ester, which has excellent biodegradability and flame retardancy performance, has recently been expanded to the field of electric power, and various research and development (R&D) studies are in progress. According to different research results, vegetable oil and synthetic ester manufacturing technology, thermal stability, oxidation stability, property change, and quality control, which are characteristics of eco-friendly electrical insulating oils, are major factors affecting the maintenance of insulating oil properties. In addition, power companies have established and operated quality control standards according to the use of eco-friendly electrical insulating oil as they expand the exploitation of renewable energy in electricity production. In particular, deterioration and oxidation characteristics were jointly identified in R&D as an important influencing factor according to the content of saturated and unsaturated fatty acids present in vegetable oils and synthetic esters in power transformer applications.



© Korean Tribology Society 2022. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – Vegetable oil(식물성 오일), Synthetic ester(합성 에스테르), Transformer(절연유), Biodegradable oil(생분해성 오일), Thermal stability(열안정성), Oxidation stability(산화안정성)

*Corresponding author: Jae-Kon Kim

Tel: +82-43-240-7931, Fax: +82-43-240-7949

E-mail: jkkim@kpetro.or.kr

<https://orcid.org/0000-0002-3458-8661>

1. 서 론

전기 절연유는 전력분야에서 유입콘덴서, 유입케이블,

Table 1. Different types of transformer oils and applications

Nature of oil	Source of oils	Type of oils	Applications
Vegetable oils	Natural esters extracted from crops	- Drying	- Frying
		- Semi-drying	- Lubricants
		- Non-drying	- Thermal and insulating fluids - Paints, varnish, etc.
Synthetic oils	Synthesized from chemical compounds	- Diphenyl-biphenyl oxide	- Lubricants
		- Hydrocarbons - Alkylated aromatics	- Thermal and insulating fluids - Hydraulic fluids, etc.
		- Polyalphaolefins, etc.	
		- Polyol esters	
		- Esters	- Diesters - Phosphate esters
		- Silicones	- Polydimethylsiloxane, etc. - Thermal and insulating fluids, etc.
Mineral oils	Hydrocarbon mixture produced from the distillation	- Polyglycols	- Lubricants
		- Aromatic	- Lubricants
		- Naphthenic	- Thermal and insulating fluids, etc.
		- Paraffinic	- Paints, varnish, etc.

유입변압기, 유입차단기 등에 사용되고 있으며, 그 내부에서 열전달 유체에 의한 온도 상승으로 인한 냉각작용과 전기적 절연 기능을 주로 한다[1-2].

최근에 전 세계적으로 사용되고 있는 광유계 전기 절연유(Mineral oil), 식물성 오일(Vegetable oil) 및 합성 에스테르(Synthetic ester)의 3가지 절연유에 대한 주요 성분과 적용분야를 Table 1에 나타내었다[3]. 일반적으로 절연유 중 광유는 1910년부터 변압기의 절연매체로 사용하고 있으며, 원유로부터 증류하여 생산된 방향족, 나프텐 혼합물로 구성되고 널리 사용되고 있다.

또한 식물성 오일은 자연의 씨앗 등에서 추출한 오일로 포화지방산과 불포화 지방산의 혼합물로 트리글리세라이드(Triglyceride) 형태이다. 마지막으로 합성 에스테르는 발암물질을 유발하고, 환경적으로 유해한 PCBs(Polychlorinated biphenyls) 절연유를 대체하기 위해 일정 탄소수 갖는 포화지방산과 알코올과의 합성으로 제조된 에스테르계 화합물이다[2].

현재 변압기에 광범위하게 사용되고 있는 광유계 전기 절연유는 냉각성능과 변압기 효율 측면에서 우수하나, 석유계 성분으로 구성되어 생분해성이 취약하기 때문에 사용 중 누설이나 사용 후 폐기 시 제거되는 근본적인 환경문제를 안고 있다. 또한 인화점이 낮아 변전소에서 화재발생 시 큰 피해를 입히는 요인으로 작용하고 있기도 하다. 이에 따라 생분해성과 난연 성능이 우수한

바이오 기반의 식물성 오일과 합성 에스테르의 친환경 전기 절연유 사용과 연구가 증가하고 있는 추세이다[4-7]. 전 세계적으로 전력분야에서 재생에너지 보급 확대와 친환경성 요구가 높아지고 있는데, 이에 따라 친환경 전기 절연유인 식물성 오일 전기 절연유와 합성 에스테르의 실제 전력기기인 태양광과 풍력 등의 적용에 대한 품질과 안전성 연구가 활발히 진행되고 있다[8-11].

본 연구에서는 전력 장비의 화재 안전성과 환경 친화성으로 인해 식물성오일 전기 절연유와 합성 에스테르의 전기 절연유에 대한 개발과 사용이 확대됨에 따라 이에 대한 연구개발 동향을 살펴보고자 한다. 이를 통하여 향후 연구방향 도출에 기여하고자 한다.

2. 친환경 전기 절연유 개요

자연계의 식물성 오일은 95%의 트리글리세라이드와 5% 유리 지방산 등으로 구성되어 있다. 이러한 트리글리세라이드는 Fig. 1와 같이 가수분해 시 글리세롤과 지방산을 형성될 수 있다[3]. 자연계 존재하는 식물성 오일은 팜유, 유채유, 대두유, 면실유, 올리브유, 해바라기유, 카놀라유, 자트로파유, 미강유, 아자유 등이 있으며, 구조적 특성으로 인해 절연유, 엔진오일, 압축기유, 기어유 등의 다양한 윤활유로 활용되고 있다[12-13].

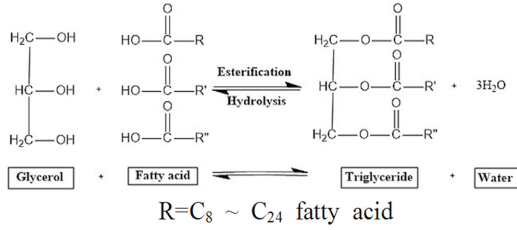


Fig. 1. Triglyceride formation.

2-1. 식물성 오일 전기 절연유

일반적인 식물성 오일은 탄소수 C₈~C₂₄ 사이의 포화 지방산(Saturated fatty acid)과 불포화 지방산(Unsaturated fatty acid)으로 존재하는데, 전 세계적으로 사용되고 있는 식물성 오일 전기 절연유는 품질 요구치를 고려하여 탄소수 C₈~C₁₈ 분포를 갖는 트리글리세라이드 형태로 사용되고 있다[14]. 이러한 식물성 오일 전기 절연유는 높은 생분해성, 낮은 독성, 높은 인화점 등으로 친환경성이 높은 장점을 갖고 있으나, 구성 성분 중 불포화 지방산의 함량이 높아 산화안정성(Oxidation stability)이 나쁜 단점을 가지고 있다[15].

2-2. 합성 에스테르 전기 절연유

합성 에스테르는 일반적으로 식물성 오일로부터 얻어진 C₅~C₁₈ 포화지방산과 pentaerythritol 등과 같은 알코

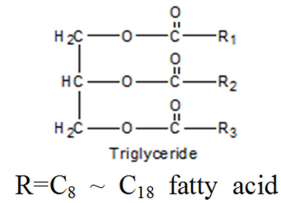


Fig. 2. General structure of vegetable oil transformer.

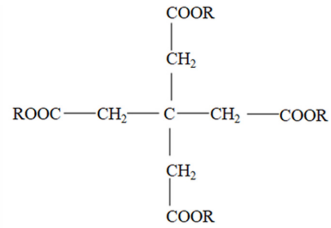


Fig. 3. General structure of synthetic ester transformer.

올의 합성반응으로 제조되며, 일반적인 화학적 구조는 Fig. 3과 같다. 이러한 합성 에스테르는 식물성 오일 전기 절연유보다 점도 특성이 좋아 변압기 냉각 문제가 발생 될 가능성이 낮고, 포화 지방산만을 사용하여 산화 안정성이 좋은 장점을 가진 반면, 가격이 비싸고, 절연유 물 혼입 시 가수분해가 되는 단점을 가지고 있다[10].

Table 2. Chemical structures and physical properties of some fatty acids

Fatty acid	Structure	Designation ^a	Melting point(°C)	Boiling point(°C)	
Saturated	Caproic	H ₃ C-(CH ₂) ₄ -COOH	C6:0	-3	202
	Caprylic	H ₃ C-(CH ₂) ₆ -COOH	C8:0	16-17	237
	Capric	H ₃ C-(CH ₂) ₈ -COOH	C10:0	31-32	269
	Lauric	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH	C12:0	44-46	299
	Myristic	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH	C14:0	58.8	250
	Palmitic	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH	C16:0	63-64	351
	Heptadecanoic	H ₃ C-(CH ₂) ₁₅ -COOH	C17:0	59-61	227
	Stearic	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH	C18:0	66-70	365-370
	Arachidic	H ₃ C-(CH ₂) ₁₈ -COOH	C20:0	74-76	328
	Behenic	H ₃ C-(CH ₂) ₂₀ -COOH	C22:0	75-80	306
Unsaturated	Lignoceric	H ₃ C-(CH ₂) ₂₂ -COOH	C24:0	74-78	306
	Palmitoleic	H ₃ C-(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	C16:1	33	162
	Oleic	H ₃ C-(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	C18:1	13-14	360
	Linoleic	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH	C18:2	-5	229
	Linolenic	H ₃ C-(CH ₂ -CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	C18:3	-11	230-232

a Ca:x: a = carbon number; x = double bonds number.

3. 친환경 전기 절연유 개발동향

3-1. 식물성 오일 전기 절연유

식물성 오일 전기 절연유는 자연계 존재하는 원료인 식물성 오일을 사용하고 있는데, 원료의 다양한 지방산 조성으로 인해 실질적으로 연구되고 상용화되는 종류는 제한적이다. 즉, 식물성 오일은 포화지방산과 불포화지방산의 함량에 따라 물리화학적 특성이 다르다[17-18]. 일반적으로 식물성 오일의 불포화지방산의 함량이 높을수록 녹는점은 감소함을 보여주는데, Table 2에는 식물성오일 전기 절연유 개발에 있어서 제품특성을 고려하여 원료를 검토할 때 기본적으로 중요하게 고려되는 지방산의 화학적 구조에 따른 물리적 특성을 나타내었다. 또한, 식물성오일의 Fig. 4과 같은 구조로 많은 상용화를 위해 무엇보다도 산소에 의한 산화와 높은 온도에서의 안정성(Stability) 개선을 위해 산화방지제 첨가제 사용과 식물성 오일의 종류에 따른 혼합비중에 따른 물성 향상에 집중하고 있다[3-4].

3-1-1. 제조기술

식물성 오일 전기 절연유의 제조기술은 압착이나 용제를 이용하여 추출공정을 통해 미정제 오일에서 생산하게 된다. 이렇게 추출된 미정제 식물성 오일의 주성분인 트리글리세라이드는 다양한 불순물을 가지고 있다. 따라서 Fig. 5와 같이 물리화학적 전처리단계(탈검, 탈산, 탈색, 탈취 등)를 통해 검(gum), 단백질, 유리지방산, 점질물, 색소, 이취물질 등의 불순물을 제거하고, 절연유로서 특성을 유지하여 사용하기 위해 산화방지제와 유동점 개선 등을 통한 안정화와 수분에 의한 가수분해 유발 감소를 고려하여 제조된다[6].

3-1-2. 열안정성과 산화안정성

식물성 오일의 열안정성과 산화안정성은 전기 절연유의 장기 사용에 따른 중요한 인자로 저장성과도 연관이 되어 있다. 자연계 존재하는 식물성 오일의 종류에 따라



Fig. 4. Vulnerability of positions of triglyceride.

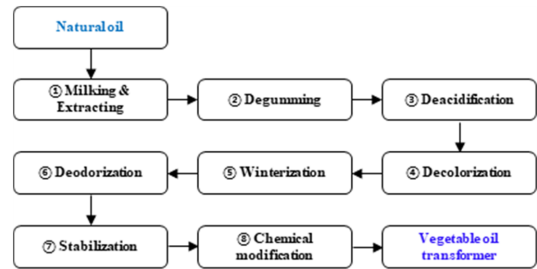


Fig. 5. Production process of vegetable oil transformer.

Table 3. Typical fatty acid composition of various vegetable oils

Vegetable oil	Saturated fatty acids (%)	Saturated fatty acids(s)		
		Mono-	Di-	Tri-
Palm oil	49.4	39.6	10.6	-
Palm Kernel oil	80.3	16.8	2.8	-
Soybean oil	15.0	21.8	56.0	6.2
Canola oil	7.9	55.9	22.1	11.1
Corn oil	12.7	24.2	58.0	0.7
Cottonseed oil	25.8	17.8	51.8	0.2
Peanut oil	13.6	17.8	51.8	0.2
Olive oil	13.2	73.3	7.9	0.6
Sunflower oil	10.5	19.6	65.7	-
Sunflower oil, hig oleic	6.1	75.3	14.2	-
Rapeseed oil	6.3	74.0	19.6	1.2
Coconut oil	83.4	6.2	1.6	-
Caster bean oil	2.5	89.7	7.3	0.5

Table 3과 같이 포화 지방산과 불포화 지방산의 함량이 다르다[4,12,19]. 이러한 이유로 높은 온도에서 열화(thermal degradation) 생성물과 공기 중의 산소에 의한 산화생성물이 생긴다. 따라서 식물성 오일의 물리적 및 화학적 물성 변화를 일으킨다[20-22].

식물성 오일의 열에 의한 분해 생성물은 직쇄 알칸과 알켄, 카르복실산, 알데히드, 알켄, 알카디엔, 알코올 및 방향족 화합물이 검출된다[23]. Fortes와 Baugh[24]는 온도, 시간 및 공기 유형이 분해 생성물의 발생에 영향을 미친다고 보고하고 있다. 산소에 의한 산화는 식물성 오일의 가장 중요한 반응으로 이를 통해 화학적 및 물리적 특성 변화를 초래한다[32]. 일반적으로 포화 지방산보다는 불포화 지방산이 쉽게 산화된다. 실제로 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid) 및 리놀렌산(linolenic acid)의 이중결합이 산화반응의 주요한 활성화 부위이다. 따

Table 4. Oxidation mechanism of vegetable oils

Initiation or induction	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagation	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Branching	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ $RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$ $\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow H_2O + ROO\cdot$
Termination	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$ $ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$
Peroxide decomposition	ROOR: various lower molecular weight compounds
Polymerisation	ROOR: various higher molecular weight compounds

라서 이중결합이 많을수록 불포화도가 증가하여 매우 쉽게 빠르게 산화가 일어난다[3].

탄소 18개를 갖은 트리글리세라이드의 경우, 산화에 대한 상대적 불안정성은 포화 글리세라이드, 모노 글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드에 대해 대략 1:10:100:200으로 보고되고 있다[18]. 에폭시화된 대두유 (70% palmitic acid와 30% stearic acid)와 고올레산 대두유의 산화안정성을 비교할 때, 에폭시화된 대두유는 고

올레산 대두유 보다 6배 이상 높은 결과를 보여 주고 있다[25]. 이것은 에폭시화된 대두유의 다중 불포화도가 제거되었기 때문이다.

식물성 오일의 산화 생성물은 Table 4와 같은 메카니즘[26-28]에 따라 과산화수소가 1차 산화생성물로 분해되고, 1차 산화 생성물은 따라 휘발성, 비휘발성, 고분자량 및 유리지방산 같은 2차 산화 생성물을 발생하게 된다[29]. 또한 변압기 내에 있는 부품 중 구리는 이러한 산화를 촉진하는 하는 역할을 한다. Table 5는 식물성 오일의 산화 생성물 규명에 사용되고 있는 분석방법을 제시 하였다[30]. 이러한 식물성 오일의 산화방지를 위해 tertiary butyl hydroquinone(TBHQ), caffeic acid, phytosterols와 같은 항산화제(anti-oxidant)를 사용하고 있다[31-33].

식물성 오일의 산도(acidity)는 변압기 내의 절연재료의 유전 특성을 악화시킨다. 식물성 오일은 광유계 전기 절연유와 비교할 때 산도가 높은 특성을 가지고 있다. 식물성 오일은 열과 산화에 분해되고, 수분에 용해되면 산 생성물(acid product)을 발생하여 산도를 증가시키기도 한다[3].

3-1-3. 유동점과 가수분해 안정성

식물성 오일은 일반 광유계 전기 절연유에 화학적 구

Table 5. Oxidative product and analytical methods of identification

Stage	Compounds	Analytical techniques
Primary	Hydroperoxide	- Chemiluminescence
		- Electron spin-resonance spectroscopy
		- Infrared Spectroscopy
		- Combined techniques
Secondary	Volatile	- Titration
		- Gas chromatography
		- Gas chromatography mass spectrometry
	Non-volatile	- Fourier transform Infrared Spectroscopy
		- Ultra-fast gas chromatography
		- High-performance liquid chromatography mass spectrometry
Secondary	High molecular weight	- Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry
		- Gel permeation high-performance liquid chromatography
	Free fatty acid	- High-performance size-exclusion chromatography
		- Titration
		- Capillary gas chromatography
		- High-performance liquid chromatography
	- Supercritical fluid chromatography	
	- Nuclear magnetic resonance spectroscopy	

조상 높은 포화지방산을 함유하기 때문에 유동점이 좋지 않는 특성을 지니고 있다[34]. 겨울철 낮은 온도에서 변압기 내에서 식물성 오일이 어는 것을 방지하기 위해 유동점 향상 첨가제인 polymethylacrylate(PMA) 타입을 사용하기도 한다.

식물성 오일은 Fig. 4에서 같이 화학적 구조상 에스테르 그룹을 가지고 있기 때문에 친수성을 가진다. 물이나 촉매가 있으면 쉽게 분해되어 변압기에서 부식 위험을 유발할 수 있는 카르복실산(carboxylic acid) 및 기타 산(acid)을 생성할 수 있기 때문에 가수분해 안정성이 좋지 않다[6,35-36]. 따라서 식물성 오일의 제조 시 품질요구 사항에 대한 규격에 따른 수분함량 관리가 반드시 필요하여 필요시 증류공정을 통한 수분제거가 요구되고 있다[6].

3-1-4. 식물성 오일의 특성

식물성 오일은 산소 유입에 따른 산화의 유무에 관계없이 열 스트레스에 노출되면 물리적 및 화학적 특성이 변화한다. 식물성 오일은 광유계 전기 절연유보다 산화

되기 쉬워서 전기 절연유로 사용 시 이에 대한 산화 안정성과 열화 성능을 모니터링 할 필요가 있다. 최근 국내의 발전사들이 변압기에 식물성 오일 전기 절연유의 사용을 확대함에 따라 오일의 특성변화에 대한 모니터링을 강화하고 있다. Table 6은 국외에서 개발되어 사용되고 있는 13종의 식물성 오일 전기 절연유의 물리·화학적 주요특성을 보여 주고 있다[3,28,38]. 주로 팜오일, 해바리기유, 대두유, 유채유 등 다양한 천연 식물성 오일을 사용하여 300°C 전·후 높은 인화점과 낮은 전산가 등을 보이며, 적정 수준의 유전특성을 가지고 있다.

3-2. 합성 에스테르 전기 절연유

합성 에스테르 전기 절연유는 화학적 구조상 식물성 오일 전기 절연유의 보다 열적 안정성, 산화안정성과 유동점을 개선시킬 수 있고, 광유계 전기 절연유에 비해 생분해성이 좋아 친환경 절연유 사용이 요구되고 있는 풍력 발전기 등에 적용되기 위해 최근에 연구개발 중에 있다[3,10]. 이러한 합성 에스테르 전기 절연유의 친환경적

Table 6. Summary of some properties of vegetable oil based transformer oils

Properties	Bio Electra	Bio Temp	FR3	Bivolt A	Bivolt HW	Palm oil	Midel eN	High oleic Sunflower oil 90 Plus
Dielectric breakdown(kV)/2.5 mm	65	45-65	48-88	50	50	~33	68	76
Viscosity at 40°C (mm ² s ⁻¹)	-	49.81	33-36.7	36.6	40.1	34.5	37	40
Flash point (°C)	330	314-330	314	308	308	~310	-	280
Fire point (°C)	-	347-360	347	342	338	~395	-	-
Pour point (°C)	-26	-15 to -25	-	-	-	-	-	-
Density (g cm ⁻³)	-	0.91 at 20°C	-	-	-	-	-	0.911
Total acid value (mgKOH·g ⁻¹)	-	0.05	0.02	-	-	-	0.06	0.16
Moisture content (mg/kg)	150	150-163	-	-	-	-	-	-
Coefficient of expansion(°C ⁻¹)	-	6.88 10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-
Specific heat capacity (J g ⁻¹ K ⁻¹)	-	1.96	1.88	-	-	-	-	-
Thermal conductivity (W·m ⁻¹ K ⁻¹)	-	0.17	0.167	-	-	-	-	-
Basic component	Sunflower oil	Sunflower oil	Soybean oil	Corn oil	Sunflower oil	Palm oil	Rapeseed oil	Sunflower oil
Reference	36	6,37,38	28,38	3	3,38	3	6,28	28
manufacturing company	-	Bio Temp	Cargill	-	-	-	Midel	Cargill

특징은 생분해성 우수하다는 것인데, 3일 후 10%, 28일 후 89% 분해성이 가져서 토양이나 해양 오염 등을 줄일 수 있다[3].

3-2-1. 제조기술

합성 에스테르는 Fig. 6과 같이 알코올 분자와 카르복실산 분자와의 직접적인 에스테르화 반응을 통해 합성할 수 있는 예를 보여 주고 있다. 합성에 따라 고순도 폴리올이나 혼합 폴리올을 사용하기도 한다. 여기서 합성 에스테르 전기 절연유의 열적안정성과 산화안정성의 품질 향상을 위해 카르복실산은 포화지방산으로 사용하고 있다. 아래 Fig. 7은 합성에스테르의 제조공정의 예를 보여 주고 있다[17,42-46]. 최근 주로 사용한 폴리올 알코올 분자로 활용하고 되고 있는 것은 trimethylol propane (TMP), neopentyl glycol(NPG), pentaerythriol(PE), di(trimethylol propane(diTMP), di(pentaerythriol)(diPE)와 같은 열적 안정성을 갖고 있는 것을 사용하고 있다[44,47]. 또한, 카르복실산 분자는 자연계에서 주로 얻어진 팜유, 유채유 등에서 얻어진 caprylic acid(C_{8.0}), carpric acid(C_{10.0}), lauric acid(C_{12.0}), myristic acid(C_{14.0}), palmic acid(C_{14.0}) 등의 지방산을 사용하여 산화안정성을 극복하고 있다[44].

합성 에스테르의 제조공정은 전이에스테르화 반응

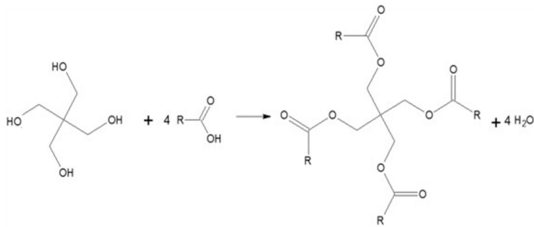


Fig. 6. Example of synthesis reaction for general synthetic ester transformer.

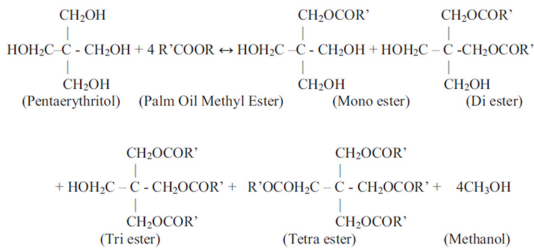


Fig. 7. Synthesis of pentaerythritol ester(PEE) for synthetic ester transformer.

(trans-esterification reaction)으로 최적 수율을 위해서는 반응온도, 염기촉매(주로 sodium methoxide), 반응압력 및 반응시간 등을 고려하여 개발되고 있다[46-49]. Fig. 7에서와 같이 반응 후, 수분을 흡수하는 메탄올이 존재하기 때문에 정제과정에서 수분제거가 반드시 필요하여 이를 통해 가수분해를 방지할 수 있다.

또한, tetra ester를 함량이 높게 제조하여 주생성물로 사용해야 전기 절연유로서 적정 효과를 가지기 때문에 적정 조건에서 증류를 통한 분리과정도 요구된다. 이를 위하여 반응 중 가스크로마토그래를 통해 반응 진척도를 체크하고, 최종 합성 여부는 주로 NMR(nuclear magnetic resonance) 광학기기를 통해 분석하고 있다 [44,50].

3-2-2. 수분 포화한계

합성 에스테르 전기 절연유는 광유계 전기 절연유 보다 화학적 구조상 수분을 잘 흡수하는 특징을 가지며, 제조공정에서 2-4개 에스테르가 혼합되어 생산되므로 수소결합에 따른 물과의 강한 친수성을 가지게 된다. 따라서 합성 에스테르 전기 절연유는 아래와 같은 수분 포화한계 공식에 따라 계산될 수 있다[51]. 여기서 A와 B는 주어진 절연 액체에 대한 물 포화 계수이며, T는 켈빈 단위의 액체온도이다. Table 7은 현재 상용화되어 사용되고 있는 합성 에스테르 전기 절연유인 Midel 7131의 물 포화한계를 공식 1에 의하여 계산한 것이며, 온도가 높을수록 물 포화한계가 증가함을 알 수 있다.

Table 7. Water saturation coefficients for synthetic ester Midel 7131

Water Saturation Coefficients	A	5.42	5.320	5.4166	5.6614	7.1790
	B	629	608.28	581.95	695.74	1191
Water Saturation Limit, mg/kg	20°C	1881	1758	2700	1941	1307
	50°C	2975	2739	2739	3224	3115

Table 8. Limits of water content (mg/kg) of synthetic ester transformer

Permissible limit as per	Conventional mineral oil	Synthetic Ester
IEC standard	≤30 for bulk oil supply ≤40 for small oil	50
ASTM standard	≤35	
IEEE standard	< 25	

Table 9. Major product and impurities in thermal tested samples of synthetic ester transformer(PEC7)

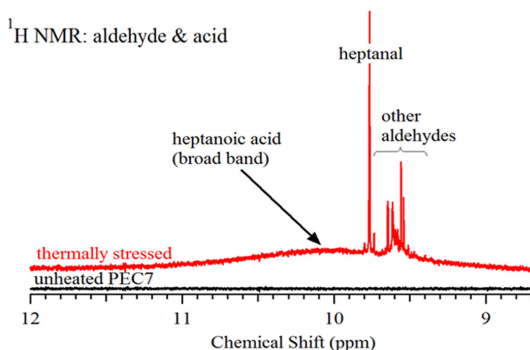
No.	Compounds
1	Butane, n-C ₄ H ₁₀
2	Pentanal, C ₄ H ₉ -CHO
3	Methyl pentanoate, C ₄ H ₉ -C(O)O-CH ₃
4	Pentanoic acid, C ₄ H ₉ -COOH
5	5-nonanone, C ₄ H ₉ -CO-C ₄ H ₉
6	Trimethylol ethane tripentanoate, (C ₄ H ₉ C(O)OCH ₂) ₃ C-CH ₃
7	PE tripentanoate, (C ₄ H ₉ C(O)OCH ₂) ₃ C-CH ₂ OH
8	PE acetate tripentanoate, (C ₄ H ₉ C(O)OCH ₂) ₃ C-CH ₂ OC(O)CH ₃
9	Impurity PE with C ₄ , C ₅ esters
10	Impurity PE with branched-C ₅ esters
	Pentaerythritol tetrapentanoate, PEC5
11	Product PE with C ₅ , C ₈ esters
12	Impurity PE with C ₅ , C ₇ esters
13	Impurity PE with C ₅ , C ₉ esters
14	Impurity unknown structure with C ₅ esters

$$\log S = A-B/T^* \quad (1)$$

합성 에스테르 전기 절연유는 변압기 내부에 물이 존재하게 되면 합성 에스테르가 가수분해되어 변압기 수명이 단축되기 때문에 국제적으로 수분에 대한 제한치를 mg/kg 단위로 사용을 제한하고 있다. Table 8에는 합성 에스테르 전기 절연유의 수분 제한에 대한 국제규격을 보여 주고 있다[10].

3-2-3. 열안정성과 산화안정성

합성 에스테르는 식물성 오일과 같이 사용하는 포화

**Fig. 8. ¹H NMR spectra of unheated and thermally stressed pentaerythritol tetraheptanoate(PEC7).**

지방산과 불포화 지방산의 함량에 따라 높은 온도에서 열화 생성물과 공기 중의 산소에 의한 산화생성물이 생기는 메커니즘은 유사하다. 이에 따라 물리적 및 화학적 물성 변화를 일으킨다[52-55]. Table 9에 합성 에스테르인 pentaerythritol tetraheptanoate을 227-402°C에서 30일 동안 열적 스트레스를 준 가속노화 실험에서 얻은 분해 생성물의 GC-MS를 통한 분석결과를 나타내었다[50]. 또한 Fig. 8에서와 같이 ¹H-NMR 분석결과를 보면, 열 분해 생성물에 의한 변압기의 설비에 영향을 줄 수 있는 물질로는 heptanal, heptanoic acid, 기타 aldehyde 등이 보고되고 있다[50].

3-2-4. 합성 에스테르의 특성

상용 중인 합성 에스테르 전기 절연유의 주요 품질특성은 Table 10에 나타내었다[3,6]. 합성 에스테르는 제조

Table 10. Summary of some properties of synthetic ester transformer

Property	MIDEL 7131
	Typical Values
Physical	
Colour	125
Appearance	Clear, free from water and suspended matter and sediment
Density at 20°C (kg/dm ³)	0.97
Kinematic Viscosity(mm ² /sec)	
at 40°C	29
at -20°C	1440
Flash point PMCC (°C)	260
Fire Point (°C)	316
Pour Point (°C)	-56
Crystallization	No crystals
Biodegradation	Readily Biodegradable
Electrical	
Dielectric Breakdown (kV)	> 75
Power Factor at 90°C	< 0.008
DC Resistivity at 90°C (GΩ.m)	> 20
Chemical	
Water Content (mg/kg)	50
Acidity (mg KOH/g)	<0.03
Oxidation Stability (164hr)	
Total Acidity (mg KOH/g)	0.02
Total Sludge (% mass)	<0.01

시 최종 생성물인 tetra ester의 함량에 따라 발화점, 산가, 저온성, 밀도 등 주요특성에 영향을 준다. 합성 에스테르 전기 절연유는 300-310°C 정도의 발화온도를 보여서 변압기 화재 안전성을 크게 높인다. 그러나, 수분 흡습성은 높은 수준으로 제조 시 품질 모니터링이 반드시 필요함에 따라 수분함량을 중량 mg/kg 단위로 관리한다. 합성 에스테르는 광유계 전기 절연유보다 유전율이 높기 때문에 변압기 내 절연지와 유전체 시스템에서 전기장 분포에 이점을 가지는 것으로 보고되고 있다[10].

4. 친환경 전기 절연유 품질관리

친환경 전기 절연유 중 식물성 오일의 개발과 공급은 주로 미국, 합성 에스테르는 영국 등을 중심으로 이루어지고 있다. 국내는 한국전력이 식물성 전기 절연유를 미국 Cargill사 FR3를 수입하여 사용해 왔으나, 2005년 국산화 연구가 진행되어 현재 동남석유화학에서 최초로 개발하여 국내에 공급하고 있는데, 국외에 비해서 대두유와 유채유를 혼합한 식물성 오일 전기 절연유라는 점이 다르나, 품질특성은 유사하다. 합성 에스테르 전기 절연유는 해외에서 풍력 발전기 등에 적용되는 것이 보고되고 있다.

Table 11에는 기존 광유계 전기 절연유 대비 친환경 전기 절연유의 품질을 비교하였다[3-4,56]. 식물성 전기 절

연유와 합성 에스테르 전기 절연유가 광유계 전기 절연유보다 인화점 상대적으로 높아 화재 위험성이 낮으며, 생분해성도 우수하게 나타나고 있다. 친환경 전기 절연유는 화학적 구조 특성상 광유계 전기 절연유 대비 수분 흡습성이 높은 편이나, 특히 합성 에스테르 전기 절연유는 다소 취약한 특성을 보여주고 있다.

Table 12에 국내·외에서 개발되어 유통되어 사용 중인 친환경 전기 절연유의 유통 품질관리에 요구되는 품질기준을 제시하였다. 국내 전기 절연유는 그 사용 목적과 주성분에 따라 품질기준이 구분되고 있는데 「석유 및 석유대체연료 사업법」과 KS C 2301에서는 1종부터 8종까지 구분하고 있다. 광유계 전기 절연유는 1종 4호를 대체할 수 있는 식물성 전기 절연유 품질기준만 KSC IEC 62770을 적용하고 있다.

국내·외 전력회사는 바이오 기반 친환경 전기 절연유를 직접적으로 변압기 등에 사용을 확대하여 사용하고, 계통의 안정성을 고려하여 주기적으로 모니터링하고 있

Table 12. Standard specification of bio-based environmental transformer oils

	Vegetable oils.	Synthetic Ester
Korea standard	KSC IEC 62770	KS C IEC 61099
IEC standard	IEC 62770	IEC 61099
ASTM standard	ASTM D6871	-

Table 11. Overview of electrical transformer insulating oils properties

Name	Mineral oils	Synthetic esters	Vegetable oils
Type	Refined crude oil based distillate	Synthetic	Refined vegetable oil
Biodegradability	Slow to biodegrade	Readily biodegradable	Readily biodegradable
Oxidation stability	Good stability	Excellent stability	Generally oxidation stability
Water saturation at ambient (ppm)	55	2600	1100
Dielectric breakdown (kV)	30-85	45-70	82-97
Total acidity (mgKOH·g ⁻¹)	0.015-1.2	0.3	0.015-0.6
Viscosity at 0°C (mm ² s ⁻¹)	76	26-50	143-77
at 40°C	3-16	14-29	16-37
at 100°C	2-2.5	4-6	4-8
Pour point (°C)	-30 to -60	-40 to -50	-19 to -33
Flash point (°C)	100-170	250-270	275-328
Fire point (°C)	110-185	300-310	300-360
Density at 20°C (kg dm ⁻³)	0.83-0.89	0.90-1.00	0.87-0.92
Specific heat capacity(J g ⁻¹ K ⁻¹)	1.6-2.0	1.8-2.3	1.5-2.1
Thermal conductivity (W·m ⁻¹ K ⁻¹)	0.11-0.16	0.15	0.16-0.17
Expansion coefficient (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	7-9	6.5-10	5.5-5.9

다. 이를 모니터링 할 수 있는 것은 유증가스를 분석하여 관리기준을 확립하고 운영하는 것이다[8].

5. 결 론

본 연구에서는 기존에 발표된 논문들을 바탕으로 식물성 오일과 합성 에스테르와 전기 절연유에 관한 연구 동향을 고찰하였다. 2000년부터 2021년까지 발표된 바이오기반 친환경 전기 절연유와 관련된 논문들에서 대상 절연유를 파악하였으며, 이를 중심으로 연구의 주요 동향을 분석하였다. 전세계적으로 재생에너지 보급 확대와 전력 장비의 화재 안전성과 환경 친화성으로 인해 친환경 전기 절연유에 대한 연구개발이 늘어나는 추세이다.

다양한 연구결과에 따르면, 친환경 전기 절연유인 식물성 오일과 합성 에스테르의 제조기술, 열안정성, 산화안정성, 특성변화 및 품질관리 등이 절연유 특성 유지에 영향을 미치는 주요 인자로 검토되었다. 이러한 인자들을 적절하게 고려하여 바이오 기반 전기 절연유 개발하여 안정성이 유지 될 때 상용화할 수 있는 사실이 여러 연구를 통해 보고되었다. 특히, 식물성 오일과 합성 에스테르에 존재하는 포화 지방산과 불포화 지방산의 함량에 따른 열화와 산화특성을 고려한 제조기술이 기술적 이슈로 등장하고 있다.

Acknowledgements

이 논문은 2021년 전력연구원(KEPRI)의 재원으로 수행한 연구과제(케이블 잔여수명 예측을 위한 화학적 진단기법 개발 R20TA14))의 지원으로 연구되었음.

References

- [1] Perrier, C., Beroual, A., "Experimental investigations on insulating liquids for power transformers: mineral, ester, and silicone oils", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol.25(6), pp.6-13, 2009, <https://doi.org/10.1109/MEI.2009.5313705>
- [2] Fofana, I., "50 years in the development of insulating liquids", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol.29(5), pp.13-25, 2013, <https://doi.org/10.1109/MEI.2013.6585853>
- [3] Gomna, A., N'Tsoukpoe, K. E., Pierrès, N. L., Coulibaly, Y., "Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications", *Sol. Energy Materials & Solar Cells*, Vol.200, No.15, pp.109956, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109956>
- [4] Rafiq, M., Lv, Y. Z., Zhou, Y., Ma, K. B., Wang, W., Li, C. R., Wang, Q., "Use of vegetable oils as transformer oils - a review", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, Vol.52(C), pp.308-324, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.032>
- [5] Medrano, M., Gil, A., Martorell, I., Potau, X., Cabeza, L. F., "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation Part 2-case studies", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.14(1), pp.56-72, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.036>
- [6] Das, A. K., Chavan, A. S., Shill, D. C., Chatterjee, S., "Jatropha Curcas oil for distribution transformer-A comparative review", *Sustainable Energy Technologies and Assessment*, Vol.46(6), pp.101259, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101259>
- [7] Liao, R., Hao, J., Chen, G., Ma, Z., Yang, L., "A comparative study of physicochemical, dielectric and thermal properties of pressboard insulation impregnated with natural ester and mineral oil", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol.18(5), pp.1626-1637, 2011, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2011.6032833>
- [8] Ghani, S. A., Muhamad, N. A., Noorden, Z. A., Zainuddin, H., Baker, N. A., Talib, M. A., "Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: A review", *Electr. Power Syst. Res.*, Vol.163(B), pp.655-667, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2017.10.008>
- [9] Raecisian, L., Niazmand, H., Ebrahimi-Bajestan, E., Werle, P., "Feasibility study of waste vegetable oil as an alternative cooling medium in transformers", *Appl. Therm. Eng.*, Vol.151, pp.308-317, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.010>
- [10] Rozga, P., Beroual, A., Przybyłek, P., Jaroszewski, M., Strzelecki, K., "A Review on Synthetic Ester Liquids for Transformer Applications", *Energies*, Vol.13(23), pp.6429, 2020, <https://doi.org/10.3390/en13236429>
- [11] Feil, D. L. P., Silva, P. R., Bernardon, D. P., Marchesan, T. B., Sperandio, M., Medeiros, L. H., "Development of an efficient distribution transformer using amorphous core and vegetable insulation oil", *Electr. Power Syst. Res.*, Vol.144, pp.268-279, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2016.12.015>
- [12] Syahir, A. Z., Zulkifli, N. W. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Gulzar, M., Khuong, L. S., Harith, M. H., "A review on bio-based lubricants and their applications", *J. Cleaner Prod.*, Vol.168, pp.997-1016, 2017.
- [13] Cecilia, J. A., Plata, D. B., Saboya, R. M. A., "An Overview of the Biolubricant Production Process: Challenges and Future Perspective, Process, Vol.8(3), pp.257, 2020, <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/pr8030257>

- [14] Gunstone, F., *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*, CRC Press, 2004.
- [15] Oommen, T. V., "Vegetable oils for liquid-filled transformers", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol.18(1), pp.6-11, 2002, <https://doi.org/10.1109/57.981322>
- [16] Fox, N. J., Stachowiak, G. W., "Vegetable oil-based lubricants - a review of oxidation", *Tribol. Int.*, Vol.40, pp.1035-1046, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.10.001>
- [17] Karak, N., Vegetable oil-based polyesters. In: Karak, N., (eds) *Vegetable Oil-based Polymers Properties, Processing and Application*, pp. 96-125. Woodhead Publishing, Sawston, 2012. (ISBN: 978-0-85709-710-1)
- [18] Lin, S. S., *Introduction to Fats and Oils*, AOCS Publication, pp.211-231, 1997.
- [19] Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J. V., Vicha, R., Mlcek, J., "Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids", *Int. J. Mol. Sci.*, Vol.16(6), pp.12871-12890, 2015, <https://doi.org/10.3390/ijms160612871>
- [20] Choe, E., Min, D. B., "Chemistry of deep-fat frying oils", *J. Food Sci.*, Vol.72(5), pp.77-86, 2007, <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>
- [21] Asadauskas, S., Perez, J. M., Duda, J. L. "Oxidative Stability and Antiwear Properties of High Oleic Vegetable Oils", *Lubrication Engineering*, Vol.52(12), pp.877-882, 1996.
- [22] Kim, J. -K., Jeon, C. -H., Lee, H. W., Park, Y. -K., Min, K. -I., Hwang, I. -H., Kim, Y. -M., "Effect of Accelerated High Temperature on Oxidation and Polymerization of Biodiesel from vegetable Oils", *Energies*, Vol.11(12), pp.3514. 2018, <https://doi.org/10.3390/en1123514>
- [23] Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S. P., "Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.102(8-9), pp.543-551, 2000, [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200009\)102:8/9<543::AID-EJLT543>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200009)102:8/9<543::AID-EJLT543>3.0.CO;2-V)
- [24] Fortes, I. C. P., Baugh, P. J., "Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol.72(1), pp.103-111, 2004.
- [25] Adhvaryu, A., Erhan, S. Z., Liu, Z. S., Perez, J. M., "Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Thermochim. Acta.*, Vol.364(1-2), pp.87-97, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00626-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00626-2)
- [26] Demirbas, A., "Chemical and Fuel Properties of Seventeen Vegetable Oils", *Energy Sources*, Vol.25, pp.721-728, 2003, <https://doi.org/10.1080/00908310390212426>
- [27] Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Rahmad, N., "Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.15(8), pp.3501-3515, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.005>
- [28] Alencar, J. W., Alves, P. B., Craveiro, A. A., "Pyrolysis of tropical vegetable oils", *J. Agric. Food Chem.*, Vol.31(6), pp.1268-1270, 1983, <https://doi.org/10.1021/jf00120a031>
- [29] Adhvaryu, A., Erhan, S. Z., "Epoxidized soybean oil as a potential source of high- temperature lubricants", *Ind. Crops Prod.*, Vol.15(3), pp.247-254, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(01\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(01)00120-0)
- [30] Monyem, A., Canakci, M., Van Gerpen, J. H., "Investigation of Biodiesel Thermal Stability Under Simulated In-use Conditions", *Appl. Eng. Agric.*, Vol.16(4), pp.373-378, 2000.
- [31] Banu, M., Prasad, N., Siddaramaiah, "Effect of anti-oxidant on thermal stability of vegetable oils by using ultrasonic studies", *Int. Food Res. J.*, Vol.23(2), pp.528-536, 2016.
- [32] Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H., Sayeed, S. A., "Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying", *Food Res. Int.*, Vol.38(2), pp.127-134, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.08.002>
- [33] Merrill, L. I., Pike, O. A., Ogden, L. V., Dunn, M. L., "Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.85(8), pp.771-776, 2008, <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1256-4>
- [34] Kim, J. -K., Yim, E. S., Jeon, C. H., Jung, C. -S., Han, B. H., "Cold Performance of Various Biodiesel fuel blends at Low Temperature", *Int. J. Automot. Technol.*, Vol.13(2), pp.293-300, 2012, <https://doi.org/10.1007/s12239-012-0027-2>
- [35] Martins, M. A., "Vegetable Oils, an Alternative to Mineral Oil for Power Transformers - Experimental Study of Paper Aging in Vegetable Oil Versus Mineral Oil", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol.26(6), pp.7-13, 2010, <https://doi.org/10.1109/MEI.2010.5599974>
- [36] Walvekar, R., Zairin, D. A., Khalid, M., Jagadish, P., Mubarak, N. M., TCSM, G., "Stability, thermo-physical and electrical properties of naphthenic/POME blended transformer oil nanofluids", *Therm. Sci. Eng. Prog.*, Vol.23(3), pp.100878, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.100878>
- [37] Lima, D. G., Soares, V. C. D., Ribeiro, E. B., Carvalho, D. A., Cardoso, É. C. V., Rassi, F. C., Mundim, K. C., Rubim, J. C., Suarez, P. A. Z., "Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils", *J.*

- Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol.71, pp.987-996, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.008>
- [38] Souza, A. G., Santos, J. C. O., Conceição, M. M., Silva, M. C. D., Prasad, S., "A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil", *Braz. J. Chem. Eng.*, Vol.21(2), pp.265-273, 2004, <https://doi.org/10.1590/S0104-66322004000200017>
- [39] Tenbohlen, S., Koch, M., "Aging performance and moisture solubility of vegetable oils for power transformers", *IEEE Trans. Power Deliv.*, Vol.25(2), pp.825-830, 2010, <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2009.2034747>
- [40] Evangelista Jr., J. M. G., Coelho, F. E. B., Carvalho, J. A. O., Araújo, E. M. R., Miranda, T. L. S., Salum, A., "Development of a new bio-based insulating fluid from *Jatropha curcas* oil for power transformers", *Adv. Chem. Eng. Sci.*, Vol.7(2), pp.235-255, 2017, <https://doi.org/10.4236/aces.2017.72018>
- [41] Al-Amin, H., O'Brien, Lashbrook, M., "Synthetic ester transformer fluid: A total solution to windpark transformer technology", *Renewable Energy*, Vol.49, pp.33-38, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.01.071>
- [42] Kamil, R. N. M., Yusup, S., Rashid, U., "Optimization of polyol ester production by transesterification of *Jatropha*-based methyl ester with trimethylolpropane using Taguchi design of experiment", *Fuel*, Vol.90(6), pp.2343-2345, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.018>
- [43] Gryglewicz, S., Piechocki, W., Gryglewicz, G., "Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats", *Bioresource Technology*, Vol.87(1), pp.35-39, 2003, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00203-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00203-1)
- [44] Maurad, Z. A., Yeong, S. K., Idris, Z., Ishak, S. A., "Combined Esterification and Short-Path Distillation for High Purity Pentaerito Ester from Kernel for Biolubricants", *J. Am. Oil Soc.*, pp.12149, 2018, <https://doi.org/10.1002/aocs.12149>
- [45] Padmaja, K. V., Rao, B. V. S. K., Reddy, R. K., Bhaskar, P. S., Singh, A. K., Prasad, R. B. N., "10-undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks", *Industrial Crops and Products*, Vol.35(1), pp.237-240, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.005>
- [46] Aziz, N. A. M., Yunus, R., Rashid, U., Syam, A. M., "Application of response surface methodology (RSM) for optimizing the palm-based pentaerythritol ester synthesis", *Industrial Crops and Products*, Vol.62, pp.305-312, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.040>
- [47] Raof, N. A., Yunus, R., Rashid, U., Azis, N., Yaakub, Z., "Effect of molecular structure on oxidative degradation of ester based transformer oil", *Tribol. Int.*, Vol.140, pp.105852, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105852>
- [48] Fandiño, O., Pensado, A. S., Lugo, L., López, E. R., Fernández, J., "Volumetric Behaviour of the Environmentally Compatible Lubricants Pentaerythritol Tetraheptanoate and Pentaerythritol Tetranonanoate at High Pressures", *Green Chem.*, Vol.7(11), pp.775-783, 2005, <https://doi.org/10.1039/b508402d>
- [49] Fandiño, O., Comuñas, M. J. P., Lugo, L., López, E. R., Fernández, J., "Density Measurements Under Pressure for Mixtures of Pentaerythritol Ester Lubricants. Analysis of a Density-Viscosity Relationship", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.52(4), pp.1429-1436, 2007.
- [50] Urness, K. N., Gough, R. V., Widegen, J. A., Bruno, T. J., "Thermal Decomposition Kinetics of Polyol Ester Lubricants", *Energy Fuels*, Vol.30(12), pp.10161-10170, 2016, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01863>
- [51] Przybyłek, P., "Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol.23(3), pp.1886-1893, 2016, <https://doi.org/10.1109/tdei.2016.005627>
- [52] Karis, T. E., Miller, J. L., Hunziker, H. E., de Vries, M. S., Hopper, D. A., Nagaraj, H. S., "Oxidation Chemistry of a Pentaerythritol Tetraester Oil", *Tribol. Trans.*, Vol.42(3), pp.431-442, 1999.
- [53] Wang, D., Mousavi, P., Hauser, P. J., Oxenham, W., Grant, C. S. "Novel Testing System for Evaluating the Thermal Stability of Polyol Ester Lubricants", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.43, pp.6638-6646, 2004, <https://doi.org/10.1021/ie030782f>
- [54] Hamilton, E. J., Korcek, S., Mahoney, L. R., Zinbo, M., "Kinetics and Mechanism of the Autoxidation of Pentaerythrityl Tetraheptanoate at 180-220°C", *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.12(9), pp.577-603, 1980, <https://doi.org/10.1002/kin.550120902>
- [55] Smith, J. R. L., Nagatomi, E., Waddington, D. J., "The Autoxidation of Simple Esters: Towards an Understanding of the Chemistry of Degradation of Polyol Esters Used as Lubricants." *J. Jpn. Pet. Inst.*, Vol.46, pp.1-14, 2003
- [56] Kenda, E. S., N'Tsoukpo, K. E., Ouédraogo, I. W. K., Coulibaly, Y., Py, X., Ouédraogo, F. M. A. W., "Jatropha curcas crude oil as heat transfer fluid or thermal energy storage material for concentrating solar power plants", *Energy Sustain. Dev.*, Vol.40, pp.59-67, 2017.