

제 목 : 내연기관용 윤활유 첨가제의 국산화에 관한 연구

한국화학연구소 김 종 호

윤활유 첨가제는 윤활기유의 물리적, 화학적 성질을 보완 또는 강화시킴으로서 윤활유로서 소기의 목적을 달성케하도록 첨가하는 원유 증유분이 아닌 화학물질로서 그 종류는 사용목적에 따라 다음 표-1과 같이 많은 종류가 사용되고 있다.

현재 당 연구소에서 국산화에 성공한 첨가제는 모두 5종류로서 detergent 3종, dispersant 1종, antioxidant 1종으로 detergent 는 overbased Ca-phenate, overbased Ca-sulfonate, neutral Ca-sulfonate 이고 dispersant 는 polyisobutenylsuccinimide, antioxidant 는 Zn-dithiophosphate 이다.

이들 첨가제 5종은 내연기관용 윤활유 첨가제로서 물량면에서 비중이 큰 첨가제들이며 또한 neutral Ca-sulfonate 는 rust inhibitor 로서, Zn-dithiophosphate 는 antiwear agent, extreme pressure additive 로도 사용되는 다기능 첨가제이다.

현재는 년 300 ton 규모의 pilot-plant 에서 5종의 첨가제 시제품을 생산하여 이들의 additive package 를 제조하고 VI improver, pour point depressant 등 기타 첨가제들과 혼련시켜 10W-30, SF/CD 급의 내연기관용 윤활유 제조를 위한 혼련기술을 개발중에 있다.

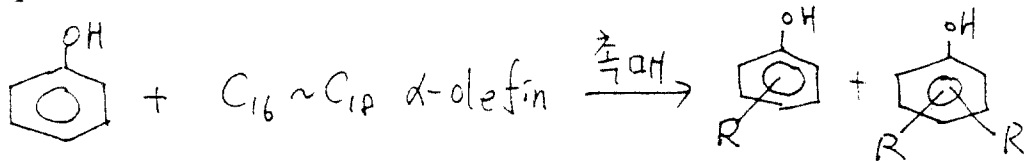
표-1. 윤활유 첨가제의 종류 및 기능

종 류	기 능	유 형
Detergent	엔진내부의 분해물 또는 산성침적물 등을 중화, 분산시키 엔진내부를 청정하게 유지	Overbased & neutral sulfonate 및 phenate, salicylate 등
Dispersant	연소부생물, 탄소잔유물, 수분등에 의한 슬러지를 윤활유중에 미세하게 현탁 분산시킴	Succinimide, Succinate, Mannich base 등
Antioxidant	윤활유의 산화를 촉진시키는 free radical 이나 peroxide 등과 반응하므로서 윤활유의 산화를 방지하여 수명을 연장시킴	Hindered phenol 계 Zn-DTP 등
Viscosity Index Improver	윤활기유의 온도에 대한 점도변화를 최소화시키므로서 적정 점도를 유지하게 하며 multigrade engine oil 제조에 필수적임	Polymethacrylate, olefin copolymer, styrene-butadiene copolymer 등
Pour Point Depressant	저온에서 윤활유중에 포함된 wax 에 의한 결정화를 방지하므로서 저온유동성을 향상시키고 유동점을 낮추어줌	Polyacrylate, chlorinated paraffine, chlorinated naphthalene 등
Anti-wear agent	기관내부의 금속성분에 피막을 형성하므로서 금속의 마모를 방지하여 엔진수명을 연장시킴	Zn-DTP
기타 첨가제	Anti-foaming agent, Friction modifier 등	

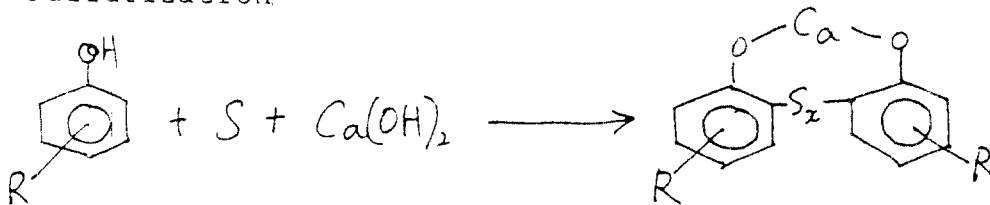
이들 각각의 합성반응식 및 제조공정을 다음 그림-1 ~ 그림-8에 간략하게 나타내었다.

o Overbased Ca-phenate 의 합성

Alkylation



Sulfurization



Overbasing (Carbonation)

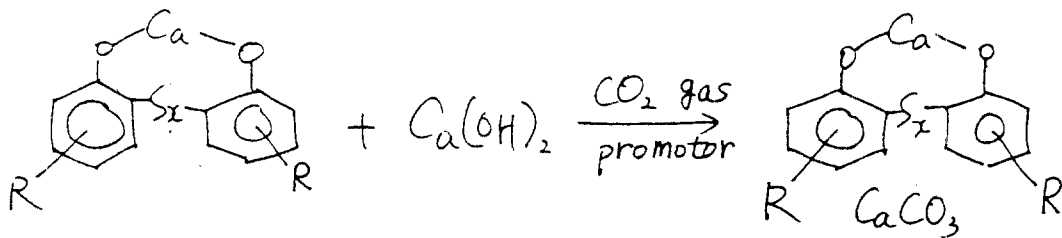


그림-1. Overbased Ca-phenate 의 합성반응식

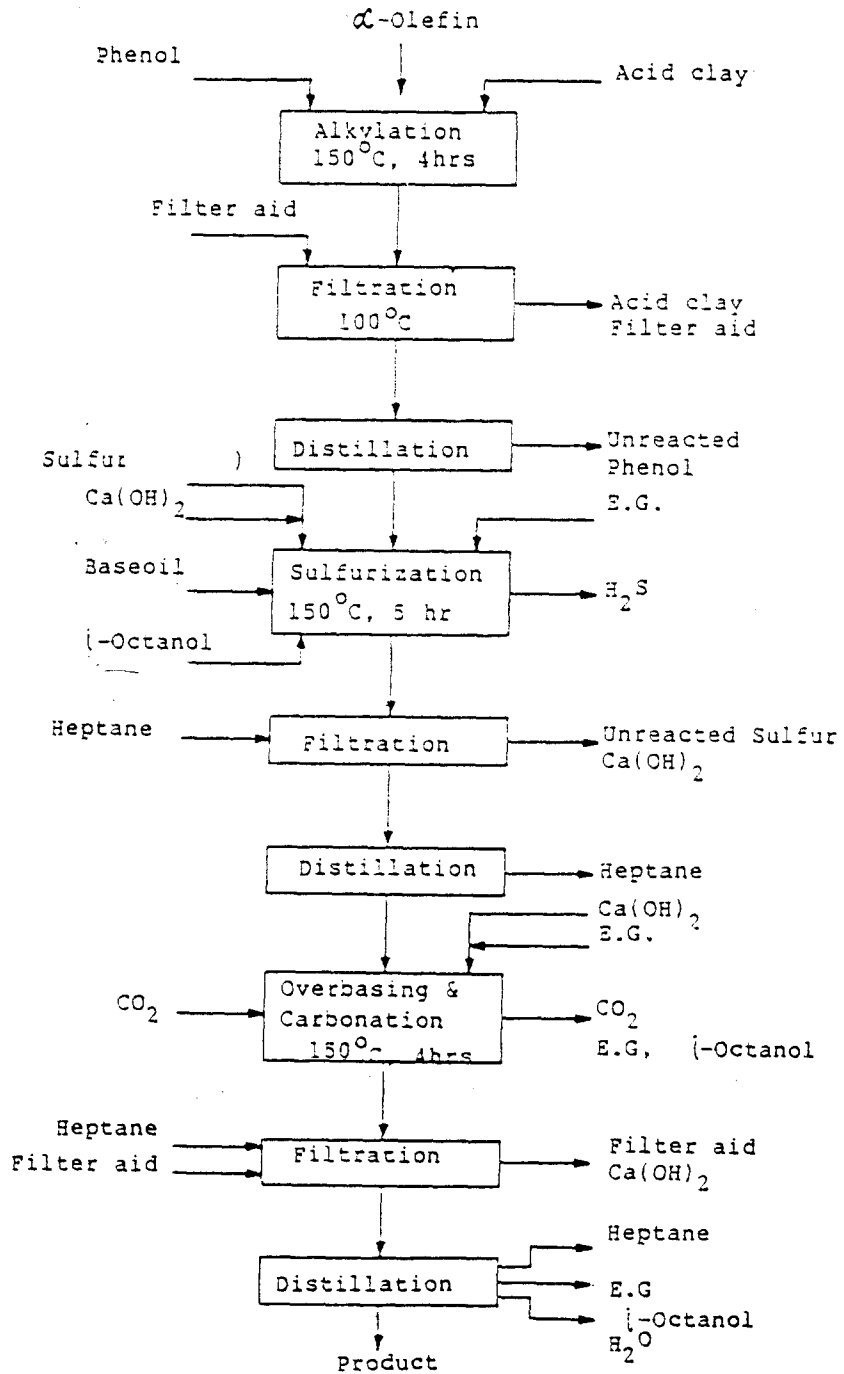
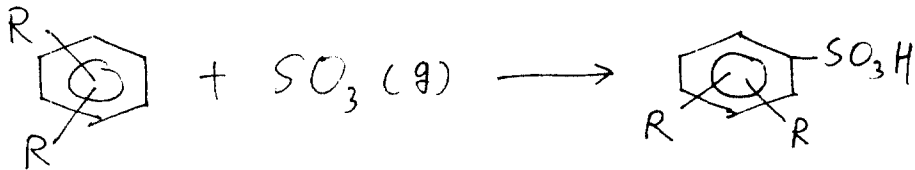


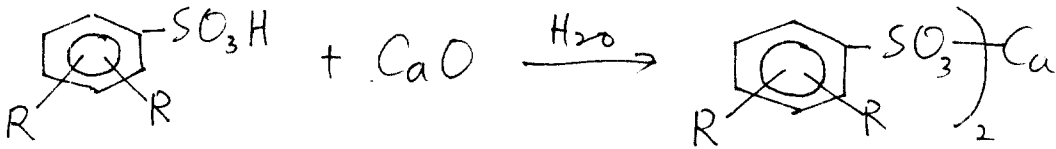
그림 -2. Overbased Ca-phenate 의 제조과정

o Overbased Ca-sulfonate 의 합성

Sulfonation



Neutralization



Overbasing (Carbonation)

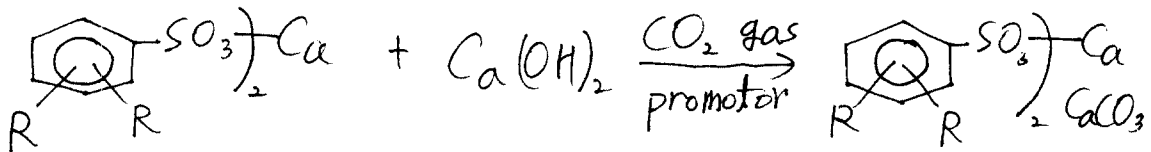


그림-3. Overbased Ca-sulfonate 의 합성반응식

한편 neutral Ca-sulfonate 는 앞의 과정에서 overbasing 과정이 생략된 process 에 의해 제조된다.

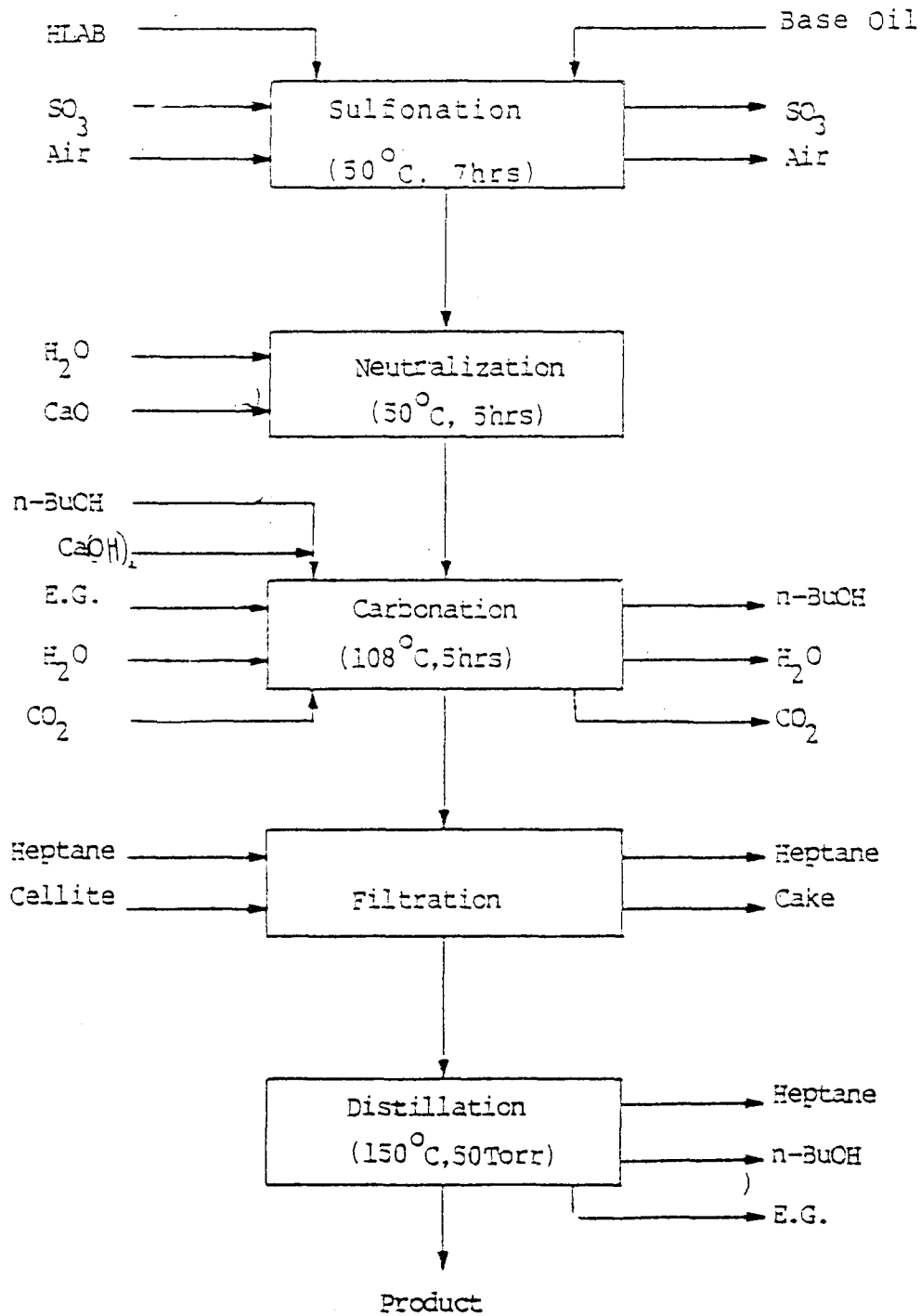
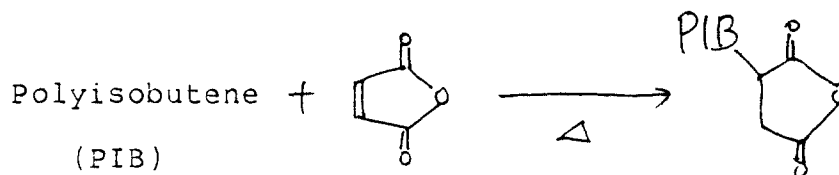


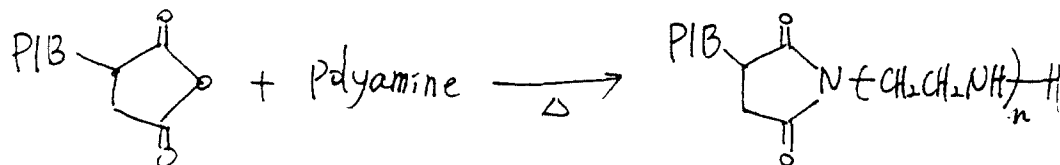
그림 - 4 Overbased Ca-alkylsulfonate의 제조과정

o Polyisobutenylsuccinimide 계 dispersant 의 합성

Alkylation (Ene reaction)



Imidization



Polyamine : Tetraethylene pentamine

그림-5. Dispersant 의 합성반응식

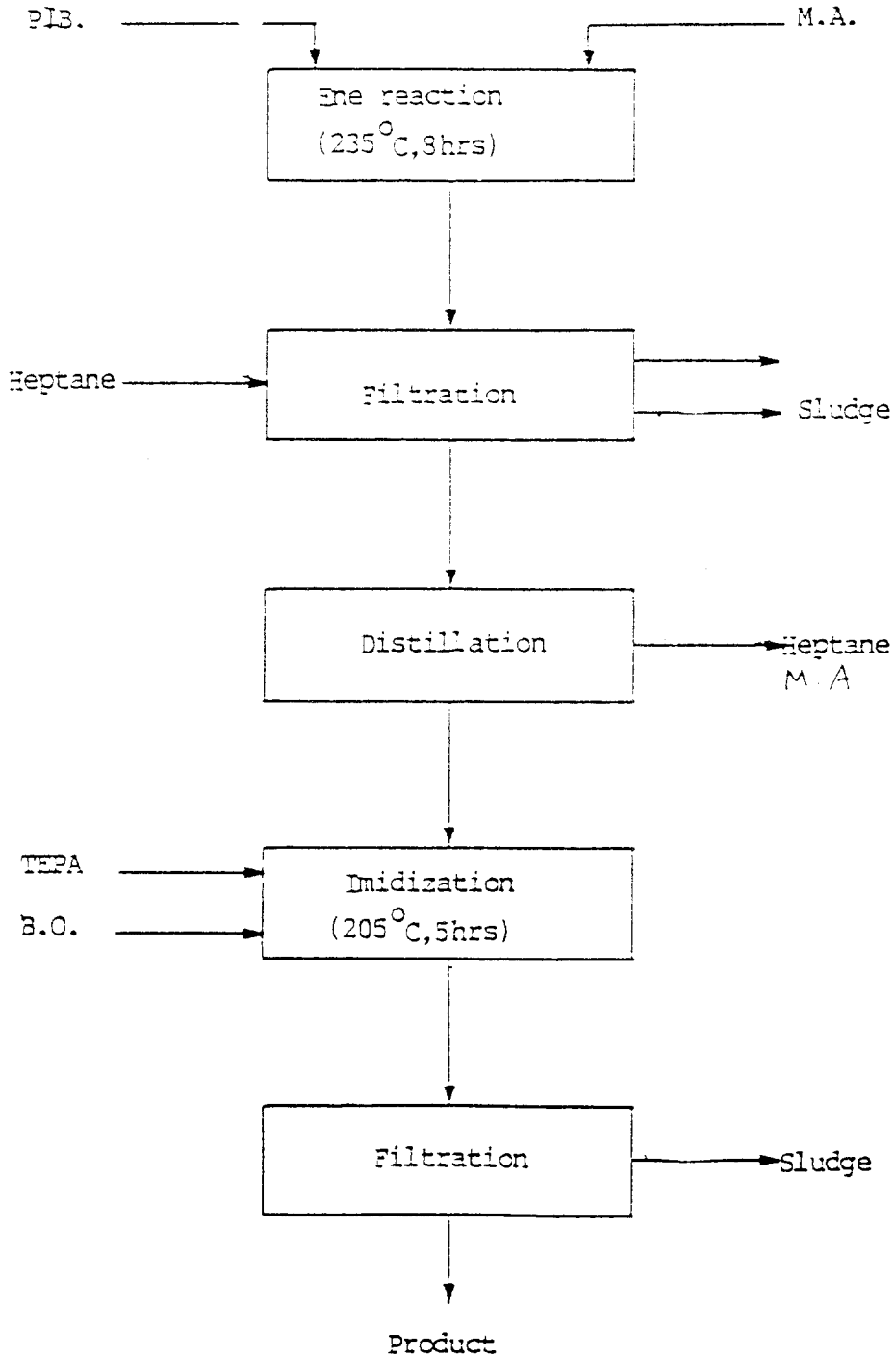
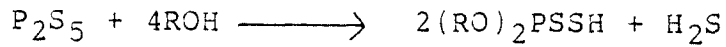


그림 - 6. Dispersant의 제조과정

o Zn-Dithiophosphate (Zn-DTP) 의 합성

Phosphate ester



Metal addition (Neutralization)

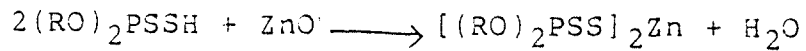


그림-7. Zn-DTP 의 합성 반응식

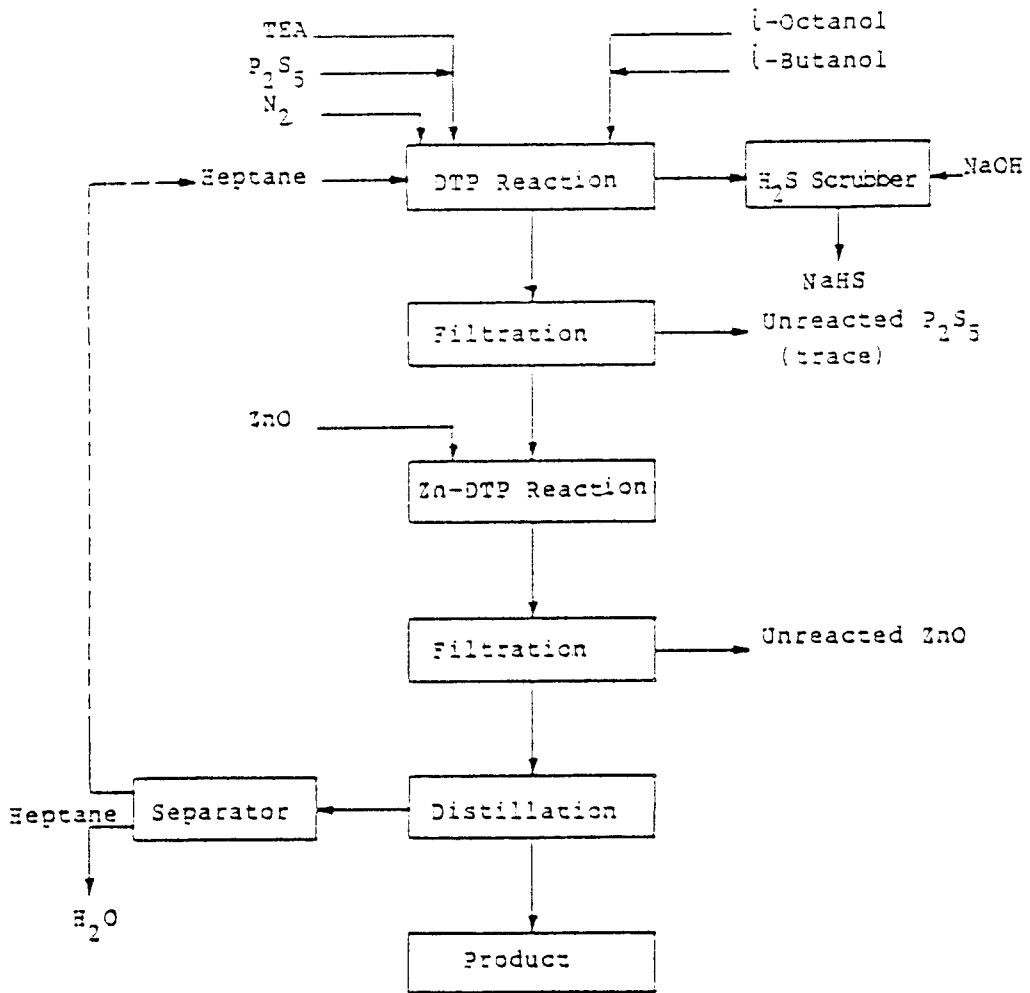


그림 - 8 Zn-alkyl DTP 의 제조과정

당 연구소 pilot-plant 로 부터 제조한 각 첨가제의 물리적, 화학적
성질의 분석치를 각각의 외제시료와 비교하여 다음 표-2 ~ 표-6
에 나타내었으며, pilot-plant flow sheet 는 그림-9,10과
같다.

표- 2 Overbased Ca-Phenate의 물성비교

항 목	시 료	OR - 219 M	Overbased Ca-Phenate
TBN		250	252
Viscosity	100 °C (cSt)	133.2	96.55
	40 °C (cSt)	7843	4130
VI		72	76
Flash Point (°C)		186	185
Demulsibility		40 / 37 / 3 (55)	12 / 0 / 68 (60)
Rust Preventive		Pass	Pass
RBOT (min)		81	80
Copper Corrosion		1b	1b
Foam (ml)		10	360
Foam stability		0	0
Appearance		Dark brown	Dark brown
Ca %		9.1	9.1
S %		3.2	3.2
CO ₂ %		4.8	4.6

표- 3

Overbased Ca-Sulfonate 의 물성비교

항 목		LZ - 58	Overbased Ca-Sulfonate
T B N		303	293
Viscosity	100 °C (cSt)	45.10	106.7
	40 °C (cSt)	445.8	1,969
VI		125	135
Flash Point (°C)		208	206
Demulsibility		33/33/9(60)	40/40/0 (10)
Rust Preventive		Moderate	Pass
RBOT (min)		118	110
Copper Corrosion		1b	1b
Foam (ml)		300	10
Foam stability		0	0
Appearance		Dark brown reddish	Dark brown
Ca %		10.9	11.0
S %		0.68	1.1
CO ₂ %		9.0	7.9

항 목		LZ - 65	Neutral Ca-Sulfonate
TBN		7	10
Viscosity	100 °C (cSt)	47.6	34.47
	40 °C (cSt)	939.8	388.4
VI		94	117
Flash Point (°C)		188	190
Demulsibility		0/26/54(60)	40/37/3(15)
Rust Preventive		Pass	Pass
RBOT (min)		56	50
Copper Corrosion		1b	1b
Foam(ml)		10	130
Foam stability		0	0
Appearance		Dark brown reddish	Dark brown
Ca %		1.99	1.9
S %		2.8	2.8
CO ₂ %		-	-

표 - 5 Dispersant 의 물성비교

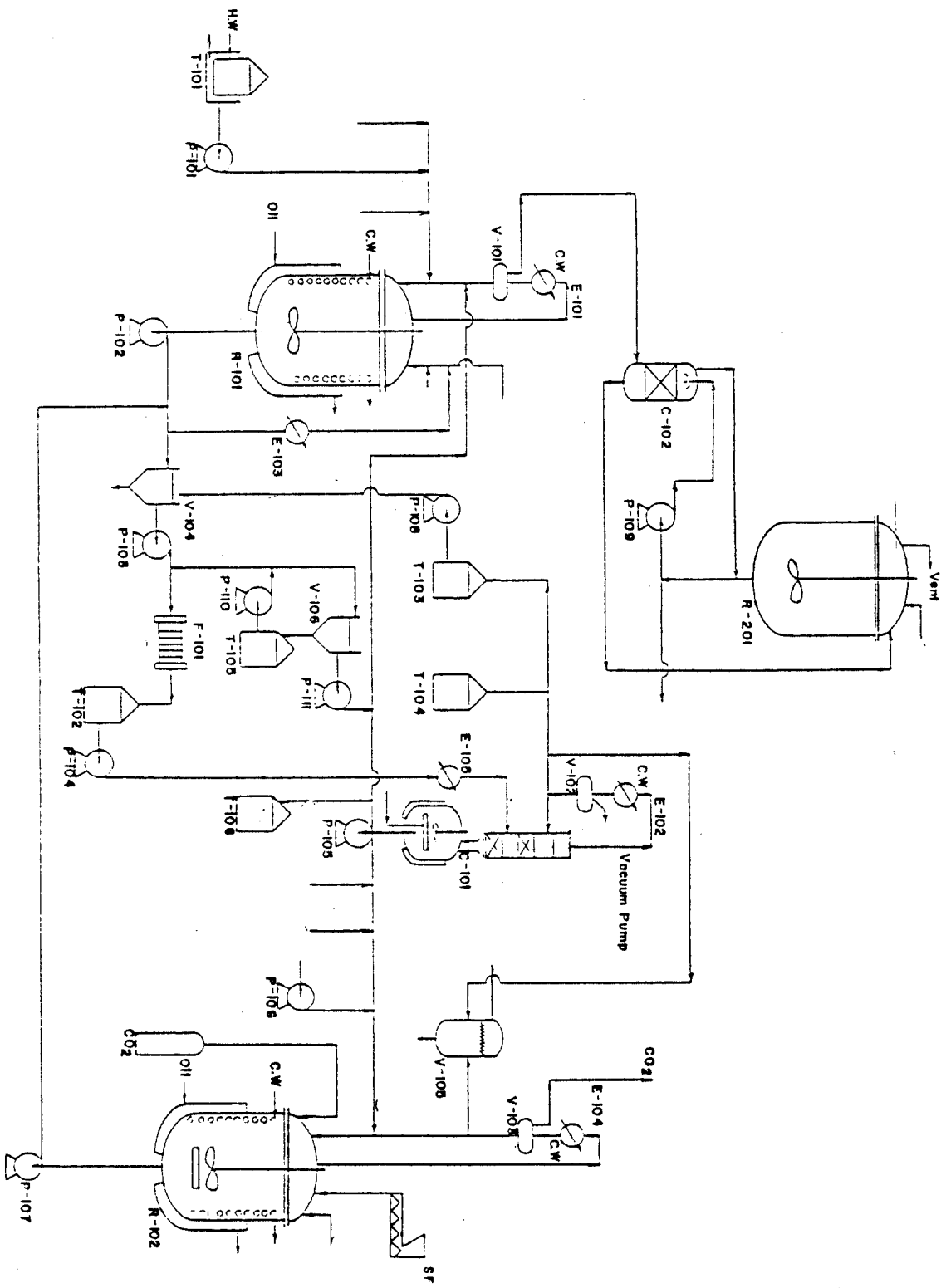
항 목		시 료	
		OR - 1200	Dispersant
TBN		37.5	61
Viscosity	100 °C (cSt)	181.6	1356
	40 °C (cSt)	4425	-
VI		114	-
Flash Point (°C)		195	232
Demulsibility		0 / 0 / 80 (60)	0 / 0 / 80 (60)
Rust Preventive		Pass	Pass
RBOT (min)		13	15
Copper Corrosion		1a	1a
Foam (ml)		390	40
Foam stability		0	0
Appearance		Reddish brown	Reddish brown
N %		2.0	2.4

표 - 6

Zn-DTP 의 물성비교

항 목	시 료	LZ-677A	Zn-DTP
TBN		—	—
Viscosity	100 ℃ (cSt)	9.64	27.50
	40 ℃ (cSt)	246.2	410.5
VI		8	99
Flash point (℃)		179	208
Demulsibility		45/35/0 (60)	29/0/51 (60)
Rust preventive		Severe	Pass
RBOT(min)		157	160
Copper Corrosion		1a	1a
Foam(ml)		360	460
Foam stability		0	0
Appearance		Yellow brown	Yellowish brown
P%		8.5	8.3
S%		17.8	16.8
Zn %		9.2	9.7

그림 - 9. Overbased Ca-phenate의 제조공정도



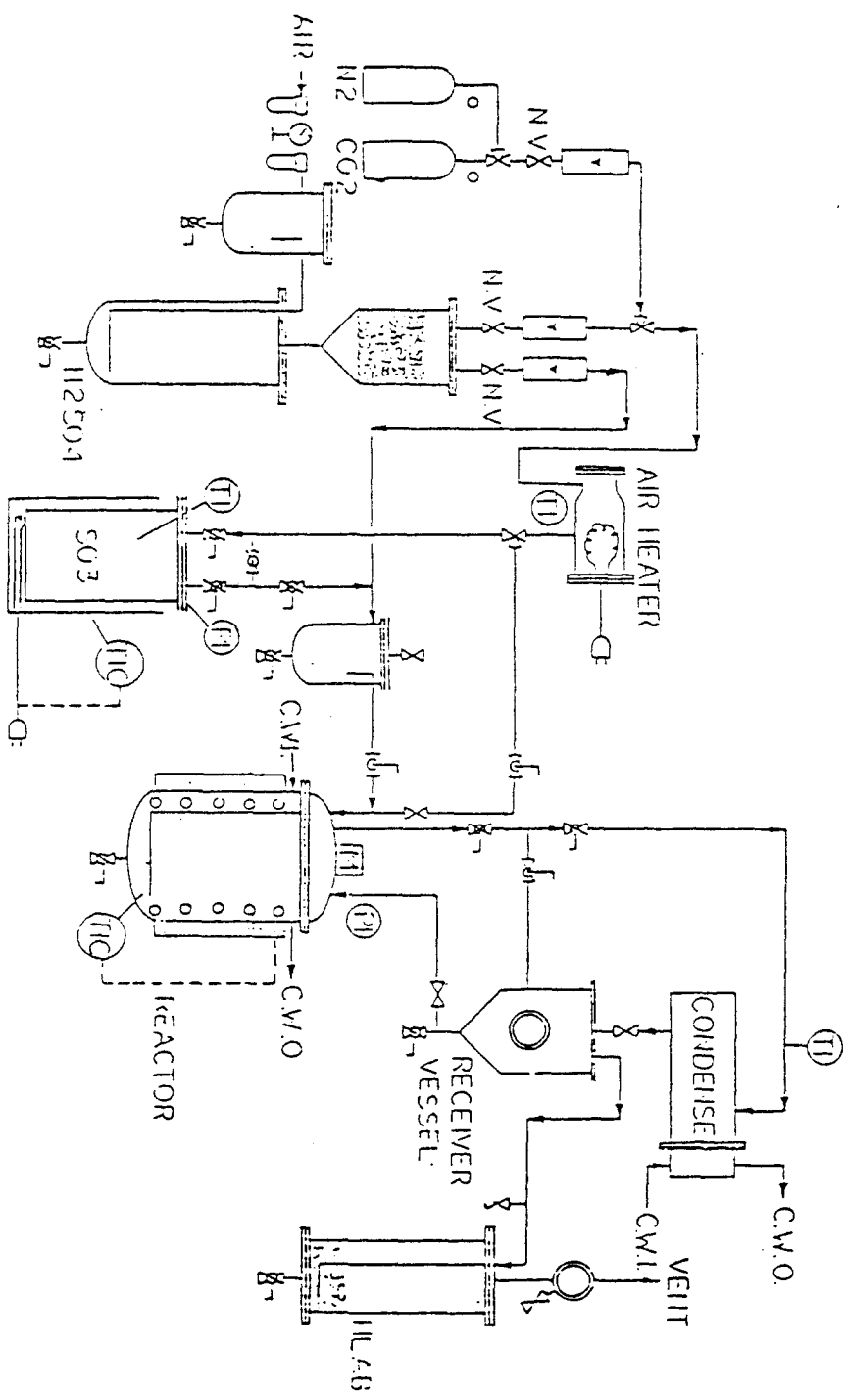


그림 - 10 Overbased Ca-Sulfonate 의 제조 공정도