

내연기관용 윤활유 첨가제의 국산화에 대한 연구

김 종 호

한국화학연구소 선임연구부장

1. 서 론

윤활유는 일반적으로 윤활기유의 물성을 개량하기 위해 여러종류의 윤활유 첨가제를 포함하고 있는데 이 첨가제는 윤활기유가 가지고 있는 물성을 강화시키기 위해 첨가하는 것과 윤활기유에는 없는 물성을 얻기 위해 첨가하는 두가지로 나눌 수 있다. 윤활기유의 산화분해, 열분해, 마찰이나 마모의 감소등을 위해 첨가하는 것은 전자에 속하는 경우이고 기유 분해분의 침적을 막아 주거나 부식을 방지하며 온도에 따른 점도변화를 극소화시키기 위한 첨가제는 후자에 해당한다.

즉 윤활유 첨가제는 윤활기유의 물리적, 화학적 성질을 보완 또는 강화시킴으로서 윤활유로서의 소기의 목적을 달성하도록 첨가하는 화학물질을 말한다.¹⁾

현재까지 개발되어 사용되는 윤활유 첨가제는 종류가 매우 다양하지만 성능 및 용도별로 분류해 보면 내연기관용으로는 다음과 같이 금속계 청정제, 비회형분산제, 산화방지제, 방청제, 부식방지제 극압제, 소포제, 유동점강하제, 점도지수 향상제, 마모방지제 등 약 10여 종류로 구분할 수 있다.²⁾

본 보에서는 위에서 열거한 여러종류의 첨가제 중 사용물량이 많아 수입대체 효과가 뚜렷한 6종의 첨가제의 국산화에 대한 연구결과를 간략하게 기술하였으며 앞으로 2회에 걸쳐 나누어 설명코자 한다.

2. Overbased & neutral Ca-sulfonate의 제조

2-1. 서 론

금속 sulfonate, 특히 overbased sulfonate는 엔진 내부에서 연료유의 연소에 의해 부생되는 산성슬러지를 중화시켜 피스톤링, 실린더 벽등 엔진 내부의 부식성 마모를 감소시키는 역할을 하는 금속계 청정제의 하나로 내연기관용 윤활유 첨가제로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.³⁾

금속 sulfonate의 개발 초기에는 원유정제 후 부생되는 petroleum sulfonic acid를 주원료로 하여 칼슘, 바륨등의 금속과 당량적으로 반응시켜 얻는 것으로 종래 사용하여 오던 지방산의 금속염계 청정제에 비해 청정성이나 부식방지 능력이 우수하여 제2차 세계 대전 동안에 상업적으로 널리 사용되었다.⁴⁾

그후 청정제의 산 중화능력이 강조되면서 1950년대에 들어서 sulfonate의 염기성화에 관한 연구가 진행되어 종래의 정염(neutral 또는 normal) sulfonate에 대해 overbased(superbasic, hyperbasic) sulfonate라고 불리우는 과염기성 sulfonate가 개발되었다.

이들은 정염의 sulfonate가 금속과 당량적으로 반응시켜 얻은 것에 반하여 과량의 Ca, Ba, Mg 등 알칼리 토금속을 promotor라 하는 용제와 CO₂ 가스를 함께 반응시켜 금속의 탄산염을 콜로이드 상태로 분산시켜 제조하는 것으로 정염에 비해 3~15배의 염기성을 가져 우수한 산 중화능력을 갖도록 만든 것이다.^{5,6,7,8)}

한편 최근에 들어서는 원유 정제 방법이 과거의 황산처리법에서, 수산화처리법으로 바뀌에 따라 원료인 petroleum sulfonic acid의 공급이 원활치 못하게 되므로 overbased sulfonate의 원

료는 가정용 세제생산시 부산물로 얻어지는 poly-dodecylbenzene 을 사용하는 것이 세계적인 공동 추세이다. 따라서 본 연구에 있어서도 원료인 polydodecylbenzene 을 국내 계면활성제 제조업체로부터 공급 받아 사용하였으며 이를 Heavy Linear Alkyl Benzene (HLAB)이라 표시하였다.

2-2. 금속 sulfonate 의 합성개요

Overbased & neutral Ca-sulfonate 의 합성개요를 다음 그림-1의 block diagram에 나타내었으며 각 단계별 합성 반응식은 그림-2와 같다. 본 연구에서는 원료를 HLAB 로 선정하였으므로 그림-2의 합성반응식 중 sulfonation부터 시작하였다.

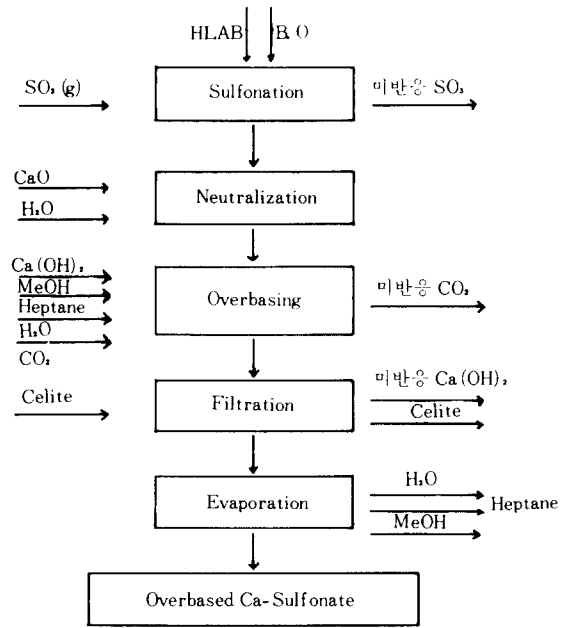
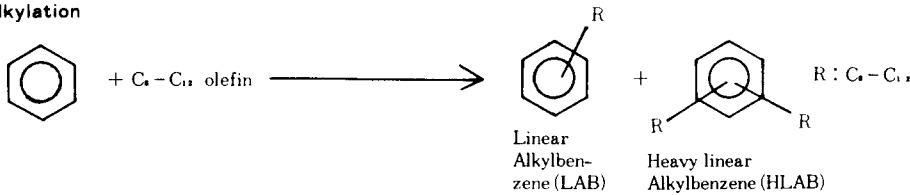
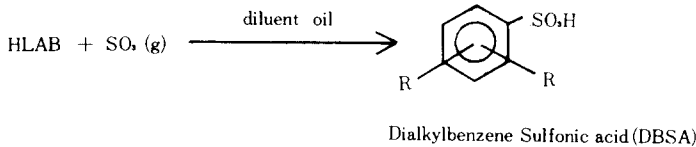


그림-1. Overbased Ca-sulfonate 의 합성 block diagram

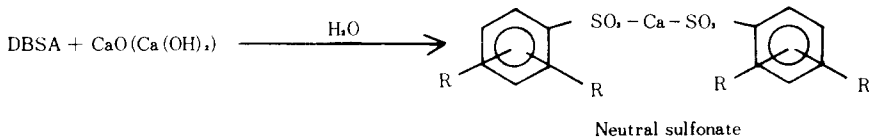
○ Alkylation



○ Sulfonation



○ Neutralization



○ Overbasing

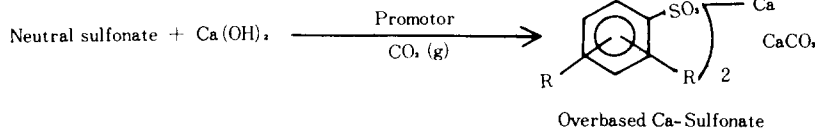


그림-2. Overbased Ca-sulfonate 의 합성반응식

2 - 3. Sulfonation

Sulfonation 시 술폰화제로 사용되는 것은 다음 표-1과 같은 종류가 있으나 일반적으로는 발연황산이나 SO₃ 가스를 사용하며 이들을 이용한 sulfonation 결과를 표-2에 나타내었다.

표-1. 술폰화제의 종류

Liquid SO ₃	- •High reactivity •De-alkylation 문제 발생
Oleum	- •Simple equipment & processing •Need for spent acid disposal
Gaseous SO ₃	- •No spent acid disposal •Complex equipment & processing
Sulfuric acid	- •Low reactivity

표-2. Sulfonation Agent의 반응성 비교실험 결과

Sulfonating agent 분석항목	Oleum 25%	Oleum 18%	SO ₃ (g)	SO ₃ (ℓ)
Total acid number ^{a)} (TAN)	120	96	94	58.4
Sulfur %	6.8	5.8	5.8	3.3
수율 ^{b)}	97.6	78.0	78.0	47.2

a) ASTM, Vol. 05. 01, D974 - 80, 1985

b) 수율 = $\frac{TAN\ 실험치}{TAN\ 이론치} \times 100$

표-2에서 보면 25% 발연황산을 사용하는 경우 수율면에서 가장 좋으나 반응후 산성 슬러지의 처리가 공해문제를 유발시키므로 본 연구에서는 수율은 약간 떨어지나 공해문제가 없는 SO₃ 가스를 사용하는 공정을 채택하였다. 이 경우 표-2에 나타난 바와 같이 유효함량은 25% 발연황산을 사용하는 경우와 같으나 전산가(TAN)가 떨어지고 있다.

이는 SO₃ 가스에 의해 그림-3과 같은 부반응이 진행되기 때문인 것으로 추정하였다.

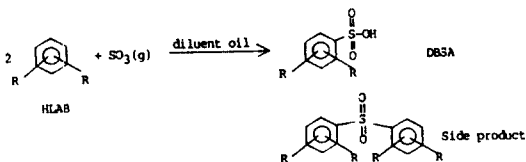


그림-3. 부반응의 추정반응식

한편 HLAB 에 대한 SO₃ 가스의 몰비 변화가 sulfonation 의 수율 및 부반응정도에 미치는 영

향을 보기 위해 SO₃ 가스를 HLAB에 대해 1.3 ~ 2.0 몰비까지 변화시켜 본 결과 그림-4와 같이 몰비가 증가할수록 수율이 증가하며 동시에 부반응도 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 반응수율이 70% 이상이면서 부반응정도가 15%이하가 되는 1.6~1.8 몰비로 sulfonation 을 실시하여 원하는 sulfonic acid 를 얻었다.

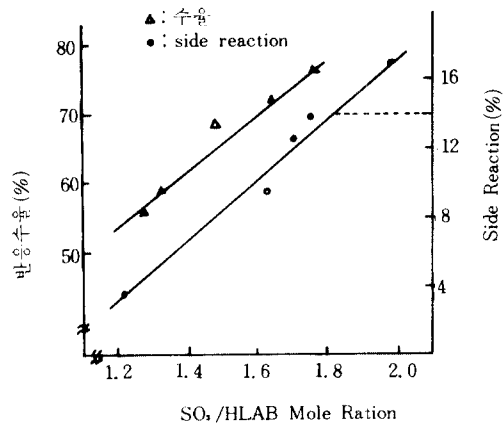


그림-4. SO₃/HLAB 몰비변화에 따른 수율 및 부반응정도

2 - 4. Neutralization

앞에서 얻어진 sulfonic acid 에 1.5당량비의 CaO와 물을 첨가하여 반응시켜 미반응의 SO₃ 가스를 중화하고 sulfonic acid 를 얻은 후 헥산이나 톨루엔등의 용제와 C₁~C₄ 알콜을 혼합하여 sulfonic acid 를 neutral Ca-sulfonate 로 만든다.

2 - 5. Overbasing (Carbonation)

Overbasing 이란 sulfonate 에 화학당량적인양 이상의 금속을 탄산염상태로 미세하게 분산시키는 과정을 말하며 overbased Ca-sulfonate 제조의 핵심기술이라 할 수 있다.

Overbasing 과정에서는 CaO나 Ca(OH)₂를 sulfonic acid 와 C₁~C₄ 알콜, CO₂ 가스등과 함께 반응시키며 이를 carbonation 이라고도 한다. 즉 carbonation 과정은 CaO나 Ca(OH)₂와 CO₂ 가

스가 오일 중에서 반응하여 탄산염을 형성케하는 것이며 이 탄산염은 매우 미세한 입자로 분산되어 있으면서 유탄유중에서 연료유의 연소에 의해 부생되는 산성 슬러지를 중화, 분산시키므로서 내연기관의 부식을 방지해 주는 역할을 하게 된다. 이때 사용되는 C₁~C₄ 알콜을 일명 **promotor**라 하며 사용종류에 따라 각기 다른 반응 **mechanism**이 제안되어 있다.

본 연구에서 사용한 **promotor**는 일반적으로 가장 많이 사용되는 메탄올과 부탄올-에틸렌그리콜 혼합제를 각각 사용하였으며 이들의 제안된 반응 **mechanism**을 다음 그림-5와 그림-6에 나타내었다.^{10),11)}

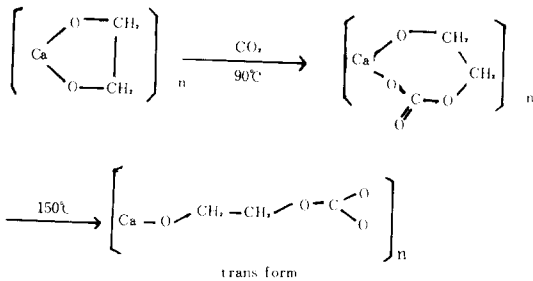


그림-5. 부탄올-에틸렌그리콜혼합계 **promotor**의 반응 **mechanism**

- Dissolve in aqueous phase

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ in aq. phase} \\ \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ in aq. phase} \end{array}$$
- Formation of CaCO₃

$$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \text{ in aq. phase}$$
- Transfer

$$\text{CaCO}_3 \text{ in aq. phase} \xrightarrow{\text{MeOH}} \text{CaCO}_3 \text{ in org. phase}$$

그림-6. 메탄올 **promotor**에 의한 반응 **mechanism**.

Overbased Ca-sulfonate가 유탄유 첨가제로서 소기의 목적을 달성하기 위해서는 적은양으로 산중화 능력이 우수한 것이라야 하며 이를 위해

서는 높은 전알카리가 (TBN)를 가져야 한다.본 연구에서는 TBN 값이 약 300mgKOH/g에 해당하는 과염기성 Ca-sulfonate를 얻기 위해 알의 sulfonation에 의해 얻어진 sulfonic acid를 사용하여 Ca(OH)₂의 양, carbonation 시간, **promotor**의 사용량 변화 등을 조사하여 최적의 carbonation 조건을 찾았다.

2-5-1. Carbonation 시간에 따른 변화

CO₂ 가스의 주입시간을 변화시켜 가면서 overbased Ca-sulfonate를 제조한 후 TBN과 CO₂ 무게%를 분석한 결과 그림-7에 나타난 바와 같이 반응시간의 연장에도 TBN 값은 비례적으로 증가되지 않았다.

이는 CO₂ 가스가 주입되면서 Ca(OH)₂와 반응한 후 여분의 CO₂ 가스는 생성된 탄산염의 입자를 크게 하여 오일에 대한 용해도를 감소시켜 침전으로 떨어뜨리는 결과를 가져오게 됨을 알 수 있었다.

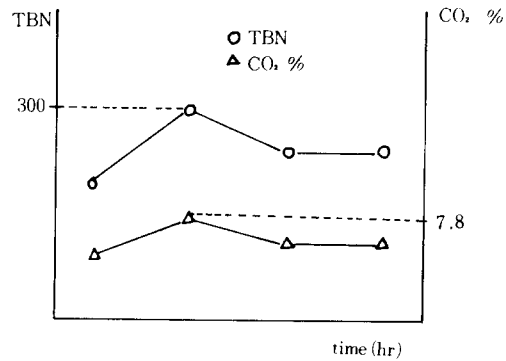


그림-7. Carbonation 시간 변화에 따른 TBN, CO₂%의 변화

2-5-2. CO₂/Ca(OH)₂ 몰비 변화

반응중에 첨가한 Ca(OH)₂에 대한 CO₂의 몰비 0.64~0.72 까지 변화시켜 가면서 최적의 몰비조건을 조사한 결과 그림-8과 같이 CO₂/Ca(OH)₂의 몰비가 0.66의 경우 TBN 값이 300 mg KOH/g에 달하는 overbased Ca-sulfonate를 얻었다.

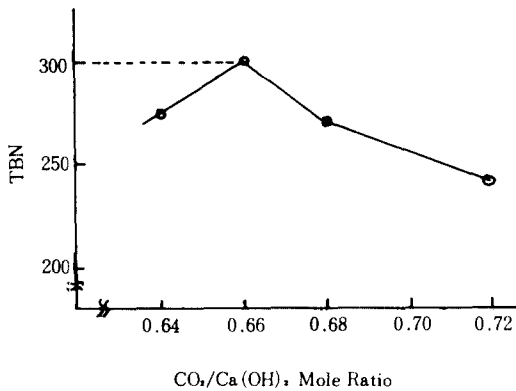


그림-8. CO₂/Ca(OH)₂ 몰비변화에 따른 TBN 변화

2-5-3. Ca(OH)₂/sulfonic acid 몰비변화
TBN 값이 300mg KOH/g에 달하는 overbased Ca-sulfonate 를 얻기 위해 sulfonic acid 에 대한 Ca(OH)₂의 몰비를 4.2~5.0까지 변화시키 가면서 실험한 결과 그림-9와 같이 4.7 몰비의 경우가 최적임을 알 수 있었다.

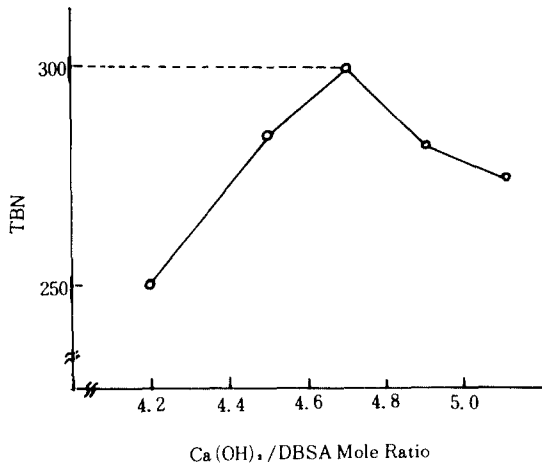


그림-9. Ca(OH)₂/sulfonic acid 몰비변화에 따른 TBN 변화

2-5-4. 알콜첨가량의 변화

promotor 로 사용되는 알콜을 sulfonic acid 에 대해 50, 60, 70wt%로 바꾸어가면서 반응시켜 가장 높은 TBN 값을 갖는 경우를 조사한 결과 그림-10과 같이 60wt%를 사용한 경우 반응이

완만하게 진행되면서 비교적 높은 TBN 값을 갖는 overbased Ca-sulfonate 를 얻을 수 있었다.

이상 여러가지의 변수를 조사한 결과 높은 TBN 값 얻을 수 있는 조건으로 CO₂/Ca(OH)₂의 몰비는 0.66, Ca(OH)₂/sulfonic acid의 몰비는 4.7이며 promotor 로 알콜을 sulfonic acid 에 대해 60wt% 첨가하는 경우임을 알 수 있었고, 이상의 반응조건을 사용하여 TBN 값이 300 mgKOH/g 정도의 overbased Ca-sulfonate 를 제조하였다.

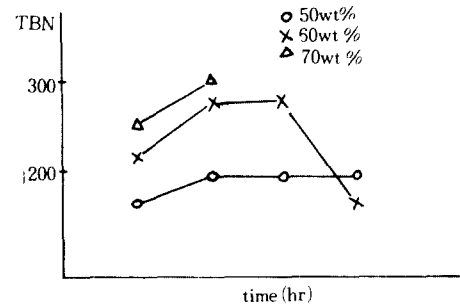


그림-10. 알콜첨가량에 따른 TBN의 변화

2-6. Filtration

Filtration 은 반응의 최종단계로서 미반응의 Ca(OH)₂를 여과하여 제거하는 것이다.

본 반응에 사용한 Ca(OH)₂는 200mesh의 체를 95% 통과하는 것을 사용하였으나 이들이 carbonation 도중에 입자가 미세하게 변하여 약 20,000Å 정도까지의 미세한 입자로 되어 여과를 방해하게 된다.

다음 그림-11에 전자현미경으로 300배 확대하여 촬영한 미반응 고체의 입자 사진을 수록하였다.

한편 반응중의 carbonation 조건에 따라서도 생성되는 CaCO₃의 결정구조가 달라져 여과능에 차이가 있음이 보고되어 있다.¹²⁾ 다음 표-3에 CaCO₃의 종류에 따른 결정형태와 생성조건, 여과능 등을 비교하였다.

표-3에서 보면 carbonation 시 반응온도가 높으면 여과되지 않는 젤상태의 Aragonite 형 CaCO

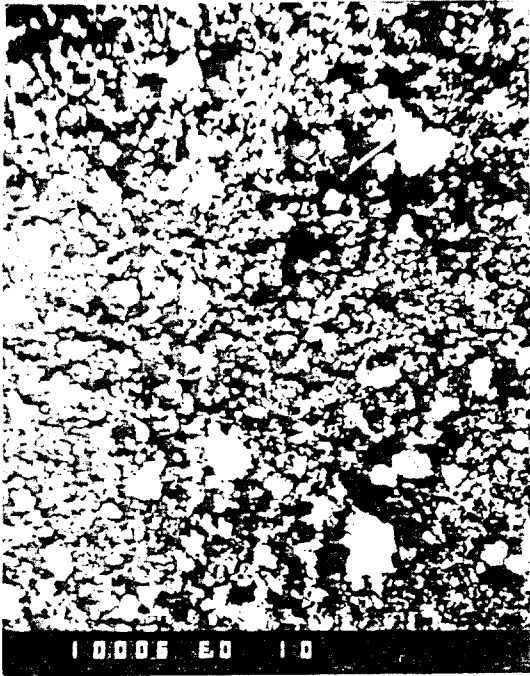


표-3. CaCO₃의 물성

CaCO ₃ 종류	구분	Crystal form	Formation condition	Filterbility
CaCO ₃	Aragonite	Orthorhombic	⊙ High temp. ⊙ High concentration	Unfilterable gel
	Calcite	Hexagonal	⊙ Low temp. ⊙ Low concentration	Good

Aragonite → Calcite

- ⊙ heating at 400°C
- in contact with H₂O

가 형성되지만 낮은 온도에서 반응시키거나 높은 온도에서 물과 접촉시키면 여과능이 좋은 Calcite 형으로 바뀔 수 있다.

본 연구에서도 이와같은 방법으로 여과를 실시해 본 결과 여과능이 향상되었으며 또 overbased Ca-sulfonate 최종제품의 동점도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 다음 그림-12에 H₂O 처리전과 처리후의 100°C 동점도를 비교한 graph를 나타내었다.

그림-11. 전자현미경으로 촬영한 미반응 고체의 입자모양
 사용기기 : Electron Microscope JEN-100CX ; 배율 : 300배
 (화살표는 미반응고체입자로 약 20,000Å의 크기임)

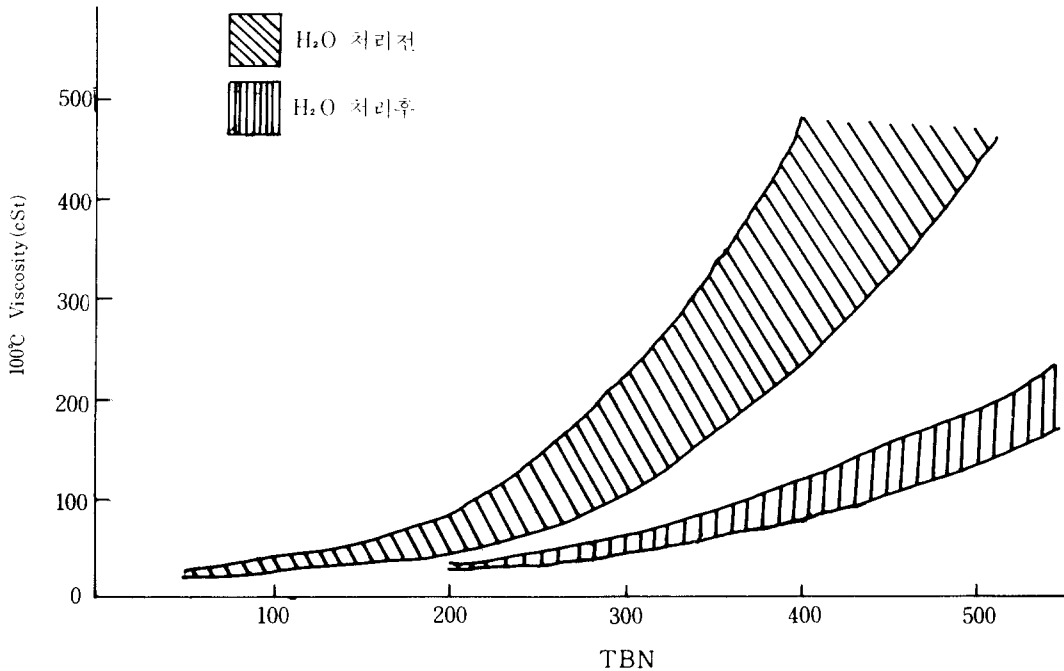


그림-12. H₂O 처리에 따른 100°C 동점도의 변화

본 연구에서는 다음 표-4와 같은 여과조건들을 선정하고 여과실험을 실시하여 표-5에 결과를 나타내었다.

표-5에서 보면 헵탄이나 톨루엔등 단일용매를 사용하는 경우 보다는 MIBK와 혼합 용매를 사용하는 경우 월등히 우수한 여과능이 나타남을 알 수 있었다.

표-4. Filtration Factors

• 여과 표	300Mesh 면포
• Filter aid	300 Mesh celite 4wt%
• Solvent	Heptane, Toluene, Methylisobutyl ketone ^{a)} (MIBK)
• 주입 방법	Precoating & body-feeding
• 입자 size ^{b)}	미반응 solid -10,000Å 이상 Dispersed CaCO ₃ -190Å 이하 100Å 이하

a) : US Pat. 3,006,952

b) : C.R. Dawson et al ACS Prep. Div. Petrol. Chem.,
4, 45 (1959)

Solvent 종류	Heptane	Toluene	MIBK ^{a)}	Hept + MIBK 1:1 vol	Tol + MIBK 1:1 vol
Filter 속도 ml / min	60	220	220	600	840

a) : MIBK- Methyl isobutyl ketone

Filter 조건 : 1) Filter 면적;95cm²

2) Filter 포 ;300Mesh 면포

3) Filter aid;300 Mesh celite

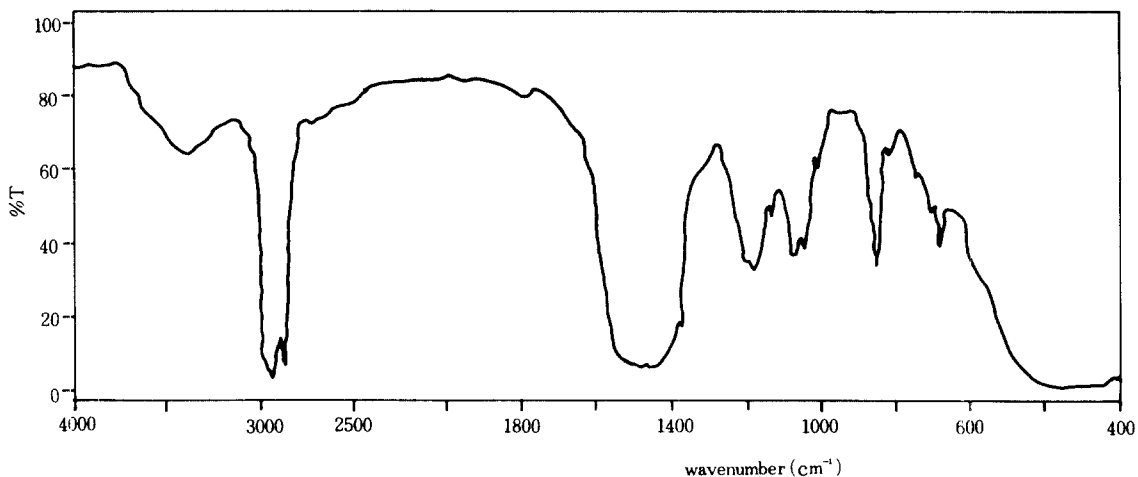
4) 주입방법 ;pre-coating celite 22g
Body-feeding, 4wt%

5) Filter pressure;4kg / cm²

2 - 5. Analysis

앞에서와 같은 방법으로 합성한 overbased Ca sulfonate의 IR-Spectrum을 다음 그림-13에 나타내었다. 그림-13의 IR-spectrum에서 보면 2800~2950cm⁻¹ 근처에 -CH₃, -CH₂의 peak가 나타났으며 1400~1500cm⁻¹ 부근에 CO₃²⁻의 peak가 broad하게 나타나 carbonation product임을 확인할 수 있었다.

또한 1100~1200cm⁻¹에 -SO₃R의 peak가 나타나므로서 overbased sulfonate임을 알 수 있었다.



Overbased Ca-Sulfonate의 IR-Spectrum

한편 표-6과 표-7에 neutral Ca-sulfonate와 overbased Ca-sulfonate를 각각 외제시료와 비교 분석한 물성치를 수록하였다.

표-6의 neutral Ca-sulfonate의 물성치를 보면 TBN값이나 100°C 동점도를 비롯하여 Ca%, S% 등 화학적 분석치도 매우 유사한 값을 나타내었다.

표-7의 overbased Ca-sulfonate의 경우에는 TBN 값은 유사하나 100°C 동점도에서 시제품이 다소 점성이 크게 나타났으며 물과의 분리정도를 가르키는 항유화성(demulsibility) 시험결과의 경우도 외제시료와 차이가 나타났다.

그 이외에 기타 물성은 대동소이하며 화학적 분석치 등도 큰 차이가 없었다.

지금까지 당 연구소에서 국산화에 성공한 6종의 내연기관용 윤활유 첨가제중 overbased & neutral Ca-sulfonate의 합성결과를 대략적으로 기술하였으며 현재는 이들 첨가제를 사용한 formulation know-how개발이 완료된 상태에 있다.

지면관계상 기 개발된 다른 첨가제의 합성 방법 즉 overbased & neutral Ca-phenate, 산화방지제인 Zn-DTP 및 비회형 분산제인 polyisobutenyl succinimide 등은 다음호에 게재할 예정으로 있다.

표-6. Neutral Ca-sulfonate의 외제품과의 물성비교

분 석 항 목	Lz-65	시 제 품	
T B N	7	10	
Viscosity	100°C (cSt)	47.60	34.47
	40°C (cSt)	939.8	388.4
Viscosity Index	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	1 b	1 b	
Foam Tendency(ml)	10	130	
Foam Stability(ml)	0	0	
Appearance	Dark reddish brown		
Ca %	1.99	1.90	
S %	2.80	2.80	
CO ₂ %	-	-	

표-7. Overbased Ca-sulfonate의 외제품과의 물성비교

분 석 항 목	Lz-58	시 제 품	
T B N	303	293	
Viscosity	100°C (cSt)	45.10	106.7
	40°C (cSt)	445.8	1969
Viscosity Index	153	135	
Flash Point(°C)	208	206	
Demulsibility	38/33/9(60)	40/40/0(10)	
Rust Preventive	Moderate	Pass	
RBOT(min)	118	110	
Copper Corrosion	1 b	1 b	
Foam Tendency(ml)	300	10	
Foam Stability(ml)	0	0	
Appearance	Dark brown reddish	Dark brown reddish	
Ca %	10.9	11.0	
S %	0.68	1.1	
CO ₂ %	9.0	7.9	

참 고 문 헌

- 1) Schilling, A. et al "Motor oils & Engine Lubrications", Scientific Publication (G. B) Ltd., 2, 21 (1968)
- 2) Dieter Klamann "Ludricants and Related Products", p. 177 Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1984)
- 3) Ellis, J. C., Edgar, J. A., Trans. SAE, vol. 61, p. 244 (1953)
- 4) Pritzger, G. C., ;Sulfonic Derivatives as Lubricating Additives, Nat. Petrol. News, Vol. 37, NO. 40 p.R-793 (1945)
- 5) Union Oil Co., U. S. Pat., 2501731 (1946)
- 6) S. E. Campell, U. S. Pat., 2485861 (1945)
- 7) Sinclair Refinery Co., U. S. Pat., 2426540 (1948)
- 8) Esso, U. S. Pat., 2807640 (1955)
- 9) Encyclopedia of Chem. Tech., vol. 19, p.294
- 10) Takashi Hori, Sueto Hayashida, Bull. Japan Petrol. Inst., 16, (2) 106 (1974)
- 11) Dawson, C. R., etal, ACS Prep. Div. Petrol. Chem., 4, 45 (1959)
- 12) Encydopedia of Chem. Tech., vol 4, p. 427