

Synlube 제조에 관한 연구(Ⅱ)

김종호

한국화학연구소 공업화학연구실 책임연구원

1. 서론

본 보에서는 지난호(윤활학회지 Vol. 5, No. 2 1989. 10)에 이어 Synlube 중 ester oil의 제조 및 합성유와 광유와의 물성 비교 결과를 요약하여 기술하였다.

2. Ester계 합성유의 개요

2-1. Ester oil의 종류 및 역사

천연 ester oil인 동, 식물유가 윤활유로 사용된 역사는 기원전 1600년경 부터이다. 그러나 ester계 합성유는 저온성상 및 윤활성을 향상시킬 목적으로 2차대전 중 독일과 미국에서 연구를 시작하여 1947년 영국에서 diester oil을 turbo-prop 엔진으로 사용하기 시작하였다.

1963년 심한 내열성에 대한 요구로 인하여 hindered ester oil이 판매되었고 그후 방사유제, 압연유, 작동유, 공기압축기유 등의 공업용 윤활유 분야에도 응용개발이 진행되어 1973년에는 P. A. O. (poly α -olefin)와 ester oil의 혼합유를 기유(base oil)로 하는 엔진오일이 판매되기 시작하였다.

1974년 석유위기 후 에너지 절약과 기계의 고성능화에 따라 합성윤활유의 용도가 확장되면서 합성 ester oil의 생산량도 계속 증가하여 현재에 이르고 있다.

Ester oil의 종류에는 monoester, diester, polyolester 등의 여러 종류가 있으며 그들 가운데 대표적인 몇가지 ester oil에 대한 물성을 Table 1에 나타내었다.^{1,2)}

Table 1에서 보는 바와 같이 monoester는 1가 alcohol과 1가 carboxylic acid의 ester의 총칭이며

Table 1. Ester oil의 종류 및 물성

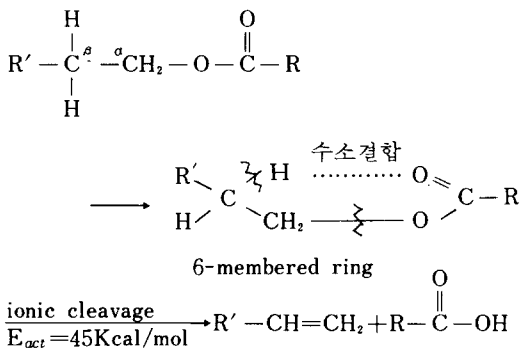
Ester oil의 종류	Alcohol (R')	Acid (R)	동점도 (cSt)		점도 지수	유동점 (°C)	인화점 (°C)
			100°C	40°C			
Monoester $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	2-ethylhexanol	palmitic acid	2.7	8.1	188	0	204
	2-ethylhexanol	우지 지방산	3.1	10.6	166	7	-
	isodecanol	isostearic acid	3.8	157.2	-	-17.5	215
Diester $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{R}'\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	2-ethylhexanol	adipic acid	2.3	7.7	117	-65	192
	2-ethylhexanol	sebacic acid	3.2	11.6	149	-60	215
	2-ethylhexanol	azelaic acid	2.9	10.3	142	-57	213
	isodecanol	adipic acid	3.6	13.9	151	-	-
Polyolester $\begin{array}{c} \text{R}'' \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{R}'-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R}''' \end{array}$	trimethylol propane	caprylic acid	4.0	17.1	130	-59	-
	trimethylol propane	oleic acid	9.2	48.3	176	-	-
	pentaerythritol	caprylic acid	5.4	26.3	144	4	277
	pentaerythritol	oleic acid	12.9	71.0	182	-20	300

저점도 및 고유동점을 나타내고 방사유제, 냉간압연유의 유성제로써 이용된다. Diester oil은 2가 carboxylic acid와 1가 alcohol의 ester의 총칭으로 저점도, 저유동점의 특성을 나타내고 jet-engine유의 MIL-L-7808 규격에 맞는 dioctylsebacate와 자동차용 엔진오일로 사용되는 dioctylazelate 등이 있다.

그러나 mono 및 diester oil은 alcohol기의 β 위치에 수소원자가 있으므로 이 수소가 carbonyl기의 산소와 약한 수소결합을 하여 6-membered ring을 형성하므로써 이온적으로 끊어지기 쉽기 때문에 비교적 낮은 열분해 온도를 나타낸다³⁾. 그러나 neopentyl glycol, trimethylol propane, pentaerythritol 등을 다가 alcohol과 1가 carboxylic acid의 ester oil인 polyol ester의 경우에는 alcohol기의 β 위치에 수소원자가 붙어 있지 않으므로 carbonyl기의 산소원자와 6-membered ring을 형성하지 않고 radical 형태로 분해된다.

다음 Fig. 1에 이들의 열분해 mechanism을 나타내었다.⁴⁾

(1) Mono 및 diester의 열분해



(2) Polyolester의 열분해

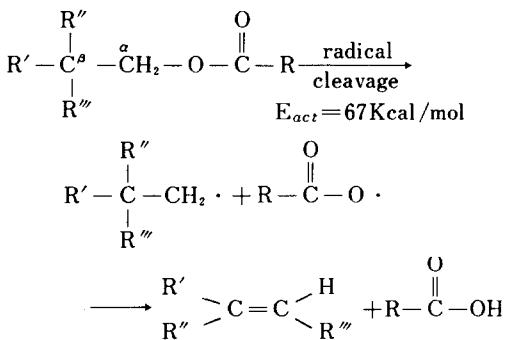


Fig. 1. Ester oil의 열분해 mechanism

Fig. 1에서 보는 바와 같이 ionic cleavage의 경우 보다 radical cleavage의 경우에 activation energy가 22Kcal/mol 정도높아 분해가 일어나기 어려우며, 따라서 Polyol ester의 열 안정성이 우수하여 고도의 내열성이 요구되는 항공기용 엔진오일 등에 이용되고 있다.

일반적으로 ester oil은 다른 종류의 합성유와 비교할 때 분자량에 비해 점도 및 유동점이 낮다. 특히 polyol ester의 경우 이러한 경향이 뚜렷하며, 예를 들어 pentaerythritol tetraisodecanoate의 경우 분자량은 752이나 40°C 점도는 82cSt이며 유동점은 -42.5°C이다. 이는 평균분자량 830인 PAO의 40°C 동점도가 205.3cSt, polybutene의 평균분자량 750인 경우 2200cSt에 비해 매우 낮은 점도를 나타낸다.

이와 같이 낮은 점도, 낮은 유동점을 갖는 이유는 분자 구조적으로 side chain이 커서 결정화되기 어려우며, C-O-C의 ether 결합이 비교적 flexible하기 때문에 유동성이 좋은 것으로 추정된다⁵⁾.

한편 모든 ester 화합물은 물이 존재하면 가수분해되어 원래의 acid와 alcohol로 분해되는 가수분해 반응이 일어나며 ester화 반응과는 서로 가역 반응이다. 특히 산성이나 염기성 조건하에서는 가수분해가 촉진된다⁶⁾. 따라서 ester oil 제조시에는 미반응의 fatty acid가 잔존하지 않도록 고도의 정제가 필요하다⁷⁾.

2-2 Ester oil의 합성방법 및 원료

1844년 처음으로 ester의 합성방법이 보고된 이래 transesterification을 이용한 방법, oxo-process를 이용한 방법, 지방산 chloride를 사용하는 방법 등 많은 합성법이 검토되었다.

Esterification은 지방산 유도체의 합성방법 중 가장 많이 검토된 것으로 지금까지 지방산과 alcohol의 direct esterification이 주류를 이루고 있다⁸⁾.

그러나 side chain을 가진 지방산과 side chain의 alcohol은 안정성은 우수하나 steric effect로 인해 반응이 일어나기 어렵고 p-toluence sulfonic acid같은 강한 Brönsted acid를 촉매로 사용해도 반응온도가 높고 반응시간이 길어진다.

산촉매의 효과는 이론적으로 acidity에 비례하지만 실제로 생성되는 ester의 affinity도 문제가 되므로 매우 복잡하다⁹⁾. 고체 산촉매는^{10,11)} activation 문제가 있으며, ion-exchange resins^{12,13)} 촉매능에 문제가 있지만 제품에 남지 않는다는 장점도 있어 앞으로 촉매의 개량 연구가 기대된다.

Ester oil의 제조에 이용되는 반응기는 methyl ester와 같이 대량으로 생산되는 경우에는 연속공정 반응기가 사용되고 있으나 자동차 및 항공기용 ester oil로 이용되는 diester 혹은 polyolester oil 등은 아직 사용량이 적기 때문에 대부분 batch type 반응기로 합성되고 있다.

Diester는 원료의 60~70%를 석유자원에 의존하고 있다. 지방산원료 중 azeleic acid, sebacic acid 등은 유지로부터 얻어지며 공급은 비교적 안정되어 있다.

합성지방산은 oxo-process의 alcohol을 산화시켜 얻어지며, 천연지방산보다 값이 싸므로 천연지방산과 합성지방산을 적당히 혼합하여 사용하는 것이 앞으로 중요한 과제가 될 것이다.¹⁴⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 100°C 동점도가 5cSt 정도에 해당하는 diester oil을 실험실적 규모로 합성완료한 후 규모확대 실험을 통하여 최적의 합성조건을 찾는 동시에, 대량 생산을 위한 기초적인 자료제공을 목적으로 수행하였다. 합성된 diester oil은 P. A. O.와의 혼련을 통하여 최고급 승용차용 엔진오일의 합성유평화기유로 사용된다.

2-3. 외제시료의 분리, 분석

지난호에서 외제 시료의 분리, 분석 결과 Poly α -olefin과 함께 ester계 합성유가 혼합되어 있으며, 그 혼합비율은 8 : 2인 것을 밝힌 바 있다.

본호에서는 외제시료 중에 포함된 ester계 합성유의 구조와 성분을 분석하고 이를 합성한 결과에 대해 간략히 기술하고자 한다.

2-3-1. Ester oil의 분석

먼저 외제시료를 methanol 용매하에서 KOH를 촉매로 사용하여 transesterification시켜 alcohol 부분과 carboxylic acid의 methyl ester 형태로 G. C Chromatogram 상에서 분리시켰다.

다음 Fig. 2와 transesterification 전과 후의 G. C Chromatogram을 비교하였다.

Fig. 2에서 보면 transesterification 전에 retention time 42.91min에 해당하는 Peak가 Fig. 3에서는 6.92min와 11.7~13.7min의 두 peak로 분리되었다.

2-3-2 구조확인

이들의 구조를 정확하게 확인하기 위해 G. C/M. S

로 분석하였으며, 이때 얻어진 G. C/M. S spectra를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4-(1)은 G. C/M. S의 G. C Chromatogram으로 peak A는 carboxylic acid의 methyl ester이고, peak B는 혼합 alcohol이다. Fig. 4-(2)는 peak A의 mass spectrum으로 methylester의 특성 peak인 m/e 73 peak가 McLafferty rearrangement의 결과로 나타나고, 이와 더불어 m/e 101 peak도 함께 나타나고 있다.

한편 carbonyl group과 인접한 결합의 cleavage로 인하여 어미이온으로부터 $+O \equiv CH_3$ 이온이 떨어져나간 M-31(m/e 143)의 peak가 나타나고 있으며, 이와 함께 $\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ C-OCH_3 \end{array} \right]^+$ 이온이 떨어져 m/e 59 peak와 m/e 115 peak가 나타나고 있다.

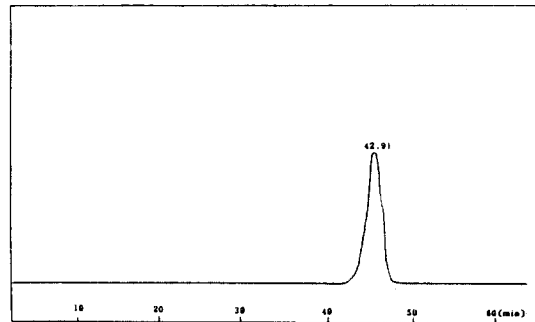


Fig. 2. 외제시료의 transesterification 전의 G.C. Chromatogram.

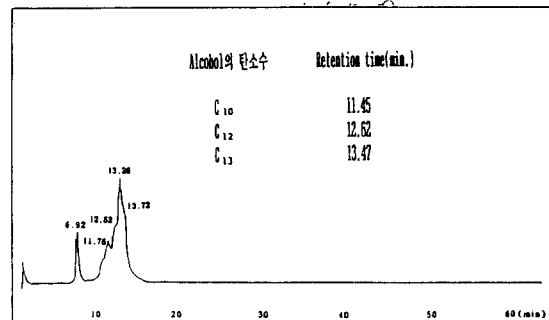


Fig. 3. 외제시료를 transesterification시켜 얻은 G.C. Chromatogram.

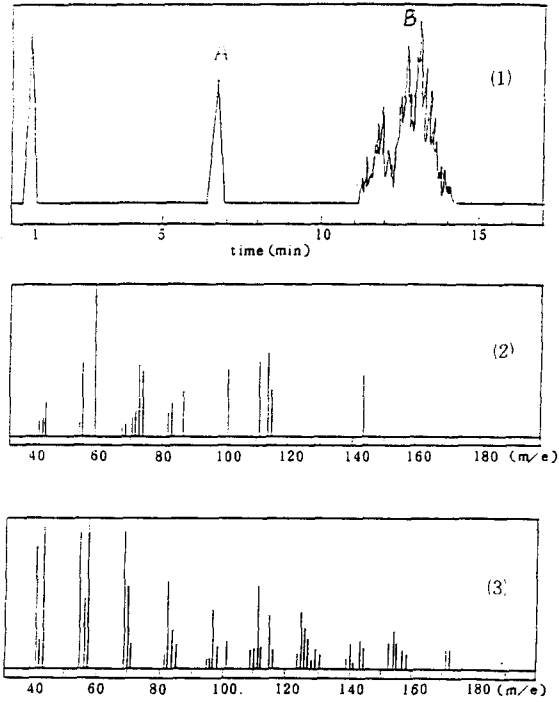


Fig. 4. 외제시료를 가수분해한 후 methylation 시켜 얻은 G.C./M.S. spectrum.
 (1) : G.C. chromatogram
 (2) : A 의 mass spectrum
 (3) : B 의 mass spectrum

또한 14mass unit 의 간격으로 m/e 59, 73, 87 등의 peak 가 나타나서 hydrocarbon cluster 가 분자내에 존재함을 나타낸다.

이상의 결과로 부터 위의 화합물은 분자량 174의 methylester 로써 dimethyl adipate 인 것으로 추측되며, 따라서 원료로는 adipic acid 가 사용됨을 알 수 있다.

Fig. 5 에 dimethyl adipate 의 구조와 fragmentation pattern 을 나타내었으며, 이 결과는 Fig. 4-(2) 의 mass spectra 와 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편 기지의 화합물로서 adipic acid 의 methylester 를 실험적으로 합성하여 이에 대한 G.C/M.S spectrum 을 얻어 Fig. 6 에 나타내었다.

Fig. 6 의 mass spectrum 과 Fig. 4-(2) 를 비교하면, m/e 값이 59, 115, 73, 101, M-31 peak 인 143 등이 동일하게 나타나고 있고, 각 peak 의 relative abundance 등도 유사하게 나타남으로써 adipic acid 의

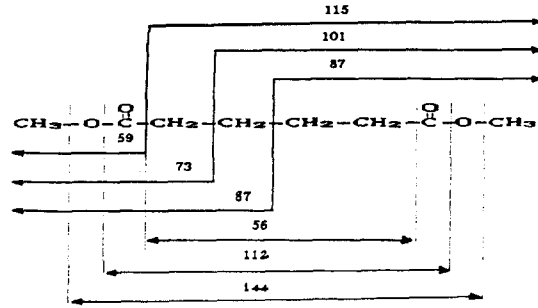


Fig. 5. Dimethyladipate 의 fragmentation Pattern.

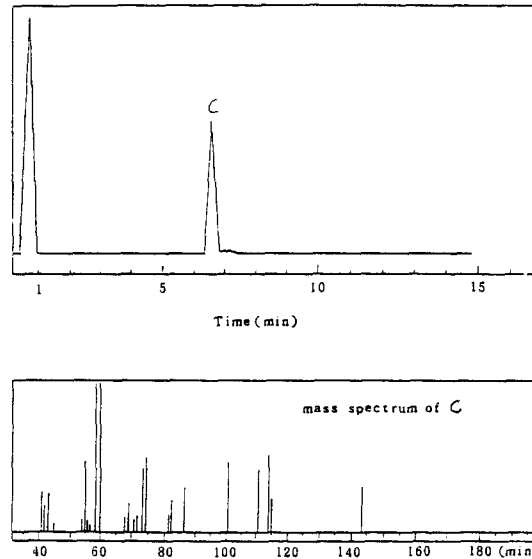


Fig. 6. 기지의 dimethyladipate 의 G.C/M.S spectrum.

methyl ester 로써 동일한 fragmentation pattern 을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 ester oil 의 제조에 이용된 carboxylic acid 는 adipic acid 임을 확정지을 수 있었다.

한편 Fig. 4-(3) 에 나타난 alcohol 의 mass spectrum 으로부터 분자량이 170~180 근처의 C₁₀~C₁₂ alcohol 을 중심으로 여러가지 alcohol 들이 사용되었음을 추정할 수 있다.

따라서 공업적으로 생산되고 있는 여러가지 alcohol 을 입수하여 G.C /M.S spectrum 을 얻어본 결과 G.C 의 retention time 및 mass spectrum 이 유사하

게 일치하는 C₁₀~C₁₄의 혼합 alcohol을 원료로 사용하였음을 알 수 있었으며, 이들의 G.C /M.S spectrum을 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 4-(1)과를 비교하면 G.C Chromatogram의 경우 retention time이 11분~14.5분 근처에 유사하게 나타나고 있다. 그리고 mass spectrum에서도 분자량이 상호 일치하여 외제시료에 사용된 alcohol은 C₁₃ alcohol을 중심으로 한 C₁₀~C₁₄의 혼합 alcohol을 원료로 사용하였음을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 분석결과 밝혀진 adipic acid와 C₁₀~C₁₄ alcohol을 원료로 하여 100°C 동점도가 5cSt에 해당하는 diester oil을 제조하고자 여러가지 촉매계를 이용하여 반응시키면서 최적조건을 조사하였다.

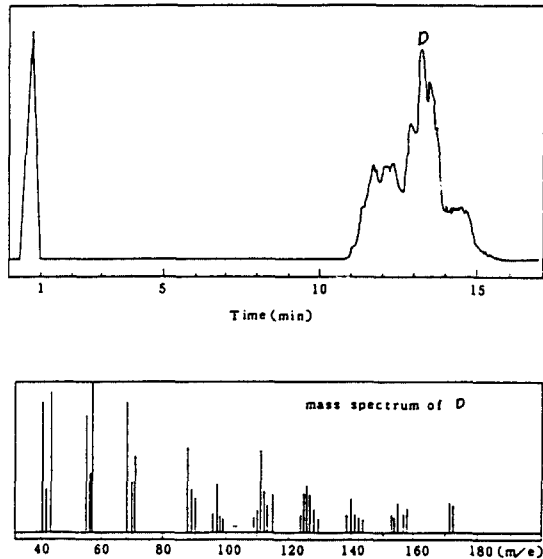


Fig. 7. C₁₀ ~ C₁₄ alcohol의 G.C /M.S spectrum.

3. Diester Oil의 합성

3-1. 실험실 규모의 합성

Ester oil의 합성은 유기합성 반응 중 가장 단순한 반응 중의 하나인 에스테르화 반응으로서, 산 촉매하에서 부생되는 물을 연속적으로 제거함으로써 통산 90% 이상의 수율로 얻을 수 있다.

합성반응식은 다음과 같으며, 제조방법을 Fig. 8에 block diagram으로 나타내었다.

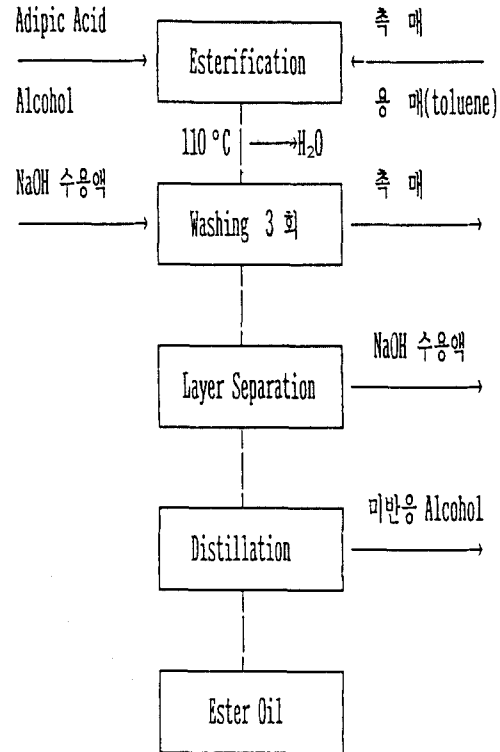
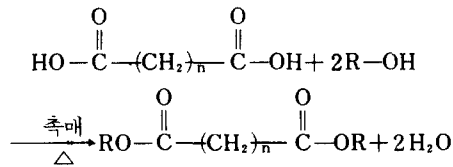


Fig. 8. Ester oil의 제조 block diagram.

본 연구에서는 외제시료의 분석 결과 확인된 adipic acid와 C₁₀~C₁₄ 혼합 alcohol을 원료로 사용하고, 반응촉매로 여러 종류의 산 촉매를 이용하여 각각의 촉매들의 최적 반응 조건을 확립한 후 촉매 상호간의 촉매능을 비교하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다.

Table 2에서 보는 바와 같이 p-toluene sulfonic acid, NaHSO₄ 및 1N-HCl 수용액 등을 촉매로 사용하였을 때 반응온도 110°C에서 4~5시간 반응을 수행하므로써 90% 이상의 수율을 얻을 수 있다.

그러나 1N H₂SO₄ 및 1N HCl 등은 촉매능은 우수

하나 금속반응기를 사용하는 경우 반응기를 부식시키고 촉매가 반응 생성물에 남는 등의 문제가 단점으로 지적되었다.

한편, acid clay (Filtrol #20) 및 IR 210, IR 120 등의 고체산 촉매 및 이온교환 수지 등의 촉매는 반응 온도 110°C 정도에서는 반응이 진행하지 않았으므로 반응온도를 130°C~138°C까지 증가시켜 반응을 수행하였다. 이 촉매들은 촉매의 재사용이 가능하다는 장점은 있으나 수율이 65%~85% 정도로 비교적 낮았으며, 반응온도가 높아짐으로 해서 반응생성물이 산화되어 노란색으로 변색되는 문제가 발생하였다.

각각의 촉매들을 이용하여 합성한 diester oil의 물성은 100°C 동점도가 5.1 cSt 내의, 40°C 동점도는 25cSt 내외의 값을 거의 동일하게 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 diester oil의 실험실적 합성을 통하여 촉매능을 비교, 검토한 결과 p-toluene sulfonic acid를 촉매로 선정하였으며 이를 이용하여 bench 규모 (30ℓ)로 규모확대 실험을 실시하였다.

Table 2. 촉매의 종류에 따른 최적 반응조건

촉매의 종류	촉매의 농도*	반응온도(°C)	반응시간(hr)	수율%
P-TsOH**	4	110	5	92
NaHSO ₄	4	110	4	90
1N-HCl	5(200ml)	110	4	90
1N-H ₂ SO ₄	4(200ml)	110	5	90
IR-210	5	130	4	86
IR-120	5	138	4	85
Filtrol #20	4	130	4	65

* adipic acid와의 무게%

** p-Toluene sulfonic acid

3-2. Diester oil의 bench규모 합성

외제시료의 분석결과와 실험실적 합성결과를 토대로 원료로써 adipic acid와 C₁₀~C₁₄ 혼합 alcohol을 선정하고 촉매로써 p-toluene sulfonic acid를 선정하였다. 이들을 이용하여 diester oil의 bench 규모 합성을 수행하여 92%의 수율로 최종 생성물을 얻었으며 이들의 물성을 분석하여 외제시료와 비교하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 한편 합성된 ester oil의 IR spectrum 및 NMR spectrum을 Fig. 9, 10에 수록하였다.

Table 3에서 보면 유탄유의 가장 중요한 기본물성인 100°C 및 40°C 동점도에 있어서 외제시료가 5.091 cSt, 24.77cSt의 측정값을 나타내었고, 본실험에서

Table 3. 합성한 diester oil과 외제시료의 물성분석 결과.

물 성	외제시료	합성 diester oil
T. A. N.	0.024	0.03
100°C 동점도	5.091cSt	5.204cSt
40°C 동점도	24.77 cSt	25.47 cSt
점 도 지 수	138	137
Pour point	-55°C	-55°C
Flash point	125 °C	232°C
A.S.T.M.-color	1 이하	1 이하

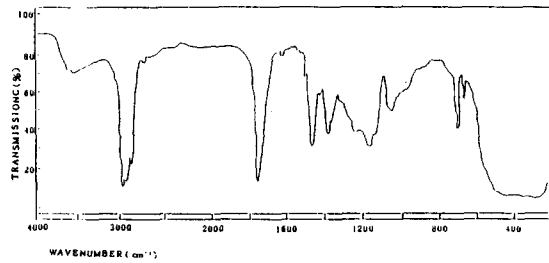


Fig. 9. 합성한 ester oil의 IR spectrum.

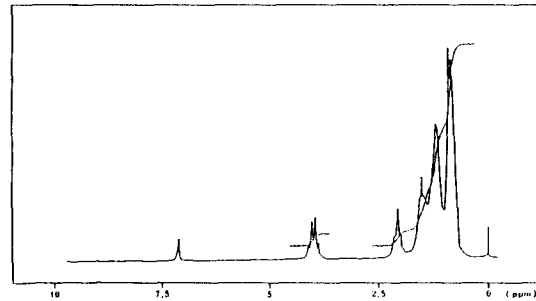


Fig. 10. 합성된 ester oil의 MMR Spectrum.

제조한 diester oil의 경우에는 5.204cSt 및 25.47 cSt를 나타내어 점도에 있어서 상호 유사한 측정값을 나타내었다. 또한 온도-점도 특성인 점도지수(viscosity index)는 외제시료의 경우 138, 합성 diester oil의 경우 137로써 유사하였다.

촉매로 사용된 산의 제거 여부를 알아보기 위해 T. A. N. 값을 측정된 결과 외제시료는 0.024, 합성 diester oil은 0.03으로써 기준치인 0.05 이하의 값을 모두 만족하였다.

저온유동점, 인화점 및 ASTM color의 측정값도 역시 외제시료와 합성 diester oil이 거의 같은 값을 나타내어 본 연구에서 얻어진 diester oil의 물성이 외제시료와 동일함을 확인하였다.

4. 합성유와 광유와의 물성 비교

광유는 원유를 증류, 추출, 탈납 등의 물리적 조작과 수소첨가 등의 간단한 화학 공정을 거쳐 제조되고 있다. 그러나 합성유는 원료를 석유, 석탄, 유지 등에서 얻고 있으나, 광유와 같이 천연의 형태를 그대로 이용하지 않고 화학반응을 거쳐 다른 형태로 변화시켜 제조하므로 광유와 달리 화학구조가 명확한 단일물질 또는 동족체 혼합물로 얻어진다.

윤활유의 사용 가능 상한 온도를 대개 그 오일의 열, 산화 안정성, 점도, 인화점, 증발성 등으로 평가하며, 하한온도는 저온 유동성에 의존한다.¹⁷ 광유의 결정은 사용 가능한 온도 범위가 좁다는 점이며, 이를 첨가제로 극복하고자 하지만 어느 정도 이상은 불가능하며, 이러한 결점을 합성유를 사용함으로써 배제하고자 하는 경향이 강하다. 특히 자동차 엔진 오일로서 1988년 3월에 제정된 API SG급 가솔린 엔진오일의 기유로 외국에서는 합성유 또는 광유와 합성유를 혼합한 반합성유를 많이 사용하는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 광유계 윤활기유와 합성한 합성유의 물성 즉 산화안정성, 열 안정성, 마찰특성 등을 비교하였으며, 다음에 그 결과를 간략히 기술하였다.

4-1. 산화 안정성

모든 종류의 윤활유에서 산화 안정성이 중요한 것은 오일이 산화되는 과정에서 생성되는 산화 생성물이 금속에 대해 유해한 작용을 하며 오일 자체의 점도를 증가시키고, sludge를 생성하므로서 만족 할 만한 윤활 기능이 상실되기 때문이다.

윤활기유의 주성분인 탄화 수소의 경우 산화되면 공기 중의 산소에 의해 과산화물이 되고 이는 열에 불안정하여 알콜이나 케톤 등의 산소화합물로 변한 후 최종적으로 oxy-acids 또는 축합중합물 등의 sludge로 변하게 된다.¹⁸⁻²¹ 이와 같은 윤활유의 산화에 대한 안정성은 일정 온도-일정 시간 동안 일정량의 산소나 공기를 주입하여 산화시킨 후 오일의 물성 변화를 측정하므로서 평가하는 방법이 일반적으로 알려져 있다.²²⁻²⁵

본 연구에서도 이와 같은 방법으로 산화 실험을 실

시하였으며, 실험장치는 다음 Fig. 11과 같다.

산화 안정성 실험에 사용한 시료 오일은 합성 P. A. O.와 diester oil을 8 : 2(무게비)로 혼합한 합성유와 광유인 150N 1st를 사용하였으며, 다음 Table 4에 물성을 비교하였다.

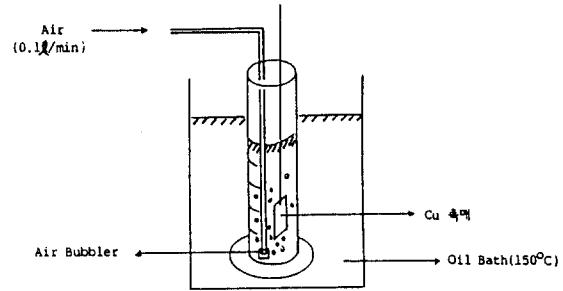


Fig. 11. 산화실험 장치*

*ASTM D 2893의 modification

Table 4. 제조된 합성유 및 광유의 초기물성

종류	종류	합성유 (P.A.O+diester oil)	광유 (150N 1st.)
	동점도	100°C (cSt)	5.565
	40°C (cSt)	28.16	30.46
A. S. T. M. - V. I.		140	98
Pour point (°C)		-55	-12
A. S. T. M. -Color		0.5	1.5
T. A. N.		0.05	0.03

Table 4에서 보는 바와 같이 P. A. O.와 diester oil을 8 : 2로 혼합한 합성유의 초기물성은 100°C 및 40°C 동점도가 5.565cSt, 28.16cSt 로써 5.079cSt, 30.46 cSt인 광유의 동점도와 상호 유사하지만, 점도지수 및 저온유동점은 140 및 -55°C로써 광유의 물성인 98 및 -12°C 보다 우수함을 알 수 있다.

이와 같은 물성을 갖는 합성유와 광유를 산화 실험 장치에 넣고 40°C 동점도, TAN, heptane 불용분 등을 측정, 비교하였다.

4-1-1. 40°C 동점도 변화

다음 Fig. 12에 산화시간 변화에 따른 40°C 동점도 변화를 측정하여 도시하였다.

Fig. 12에서 보면 8시간 경과 후에는 합성유 및 광유의 40°C 동점도가 30.41cSt 및 33.41cSt로써 각각의 초기물성에 대하여 2cSt~3cSt의 상호 유사한 점도의 증가값을 나타내었으나, 16, 24, 48 시간으로

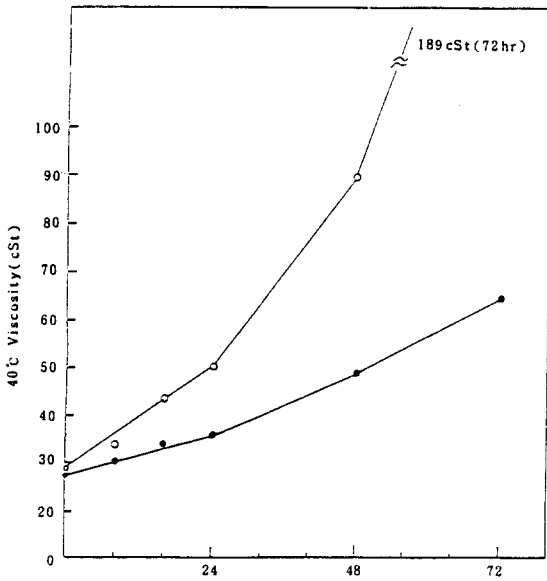


Fig. 12. 산화 시간변화에 따른 40°C 동점도의 변화.
○ 광 유 ● 합성유

시간이 경과함에 따라 광유의 동점도가 합성유의 경우보다 점차 큰 폭으로 증가하여 48시간이 경과하면 광유가 초기물성에 대하여 약 3배의 점도증가를 나타내고 동점도는 91.21cSt를 나타내는 반면 합성유의 경우에는 약 1.7배의 점도 증가값을 나타내고 48.63cSt의 값을 나타내었다.

72시간 경과 후에는 광유의 경우 40°C 동점도가 189cSt로써 광유의 초기물성인 30.46cSt에 비해 약 6배 이상의 점도 증가값을 나타내었고, 합성유의 경우에는 64.77cSt로써 합성유의 초기물성에 비해 단지 2.2배의 증가를 나타내었다.

이로써 산화 시간의 경과에 따른 40°C 동점도의 증가현상을 비교하여 보면 본 연구에서 제조한 합성유가 기존의 광유계 윤활유에 비해 우수한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

4-1-2. T.A.N. (total acid number)의 변화

산화안정도 시험의 두번째 실험으로 산화 시간의 경과에 따른 합성유 및 광유의 T.A.N.의 변화를 8, 16, 24, 48, 72시간 경과때마다 측정하여 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 광유 및 합성유의 초기 T.A.N. 값은 0.03 및 0.05로써 상호 유사한 값을 나

타내었으나 시간이 경과함에 따라 광유의 T.A.N. 증가경향이 합성유의 경우보다 크게 나타났다. 즉 24시간 경과 후 합성유의 T.A.N. 값은 9.74를 나타낸 반면 광유는 12.67을 나타내었고, 48시간 경과 후에는 합성유의 T.A.N. 값이 16.44, 광유의 경우에는 25.21로써 24시간의 경우에 대한 T.A.N. 값의 편차보다 약간 더 큰 편차를 나타내고 있음을 알 수 있다. 72시간 경과 후에는 이 편차가 좀 더 증가하여 합성유가 23.79의 측정 값을 광유가 32.77의 측정값을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 제조한 합성유는 시간에 따른 T.A.N. 값의 변화에서도 광유에 비해 소폭의 증가경향을 나타내었으며, 이로써 기존의 광유계 윤활유보다 우수한 성능을 갖고 있음을 확인하였다.

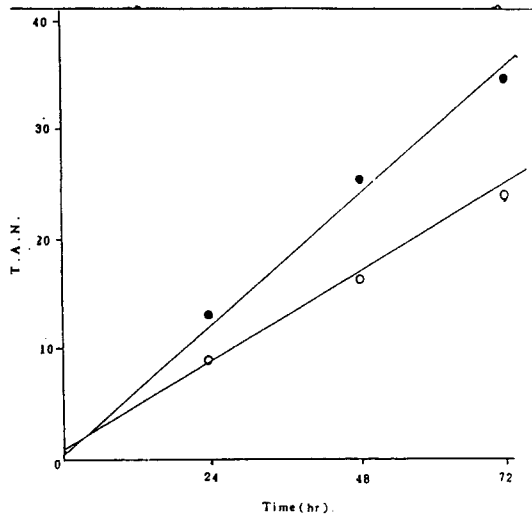


Fig. 13. T.A.N.(total acid number)의 변화
○ 광 유 ● 합성유

4-1-3. Heptane insoluble sludge의 측정

시간이 16, 24, 48, 72 시간 등으로 경과함에 따라 광유 및 합성유의 heptane insoluble sludge의 양을 측정하여 비교한 결과를 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 14에서 보는 바와 같이 합성유의 경우에는 heptane insoluble %가 24시간 경과 후 약 0.25%, 48시간 경과 후 0.6%, 72시간 경과 후 약 0.9%로써 시간의 경과에 따른 sludge의 생성이 72시간 경과후에도 1% 미만의 값을 나타내어 sludge의 생성속도가 매우 완만함을 보여주고 있다.

그러나 광유의 경우 16시간 경과 후 sludge의 양이

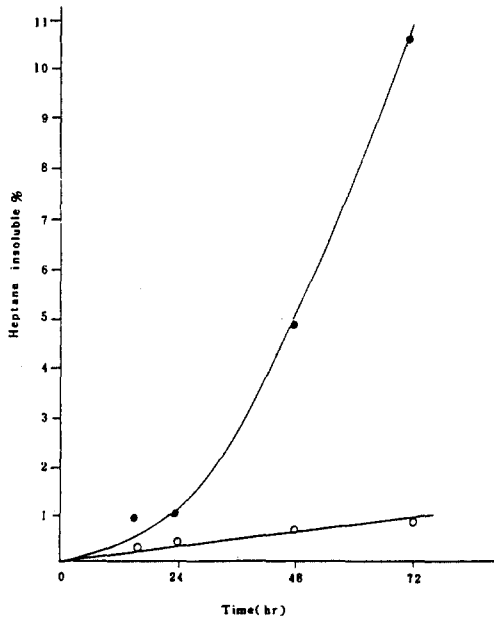


Fig. 14. heptane insoluble sludge의 변화

○ 광유 ● 합성유

거의 1%의 값을 나타내었고, 24시간 경과 후 부터는 급격하게 증가하여 48시간 경과 후에는 약 5%, 72시간 경과 후에는 10% 이상의 heptane insoluble sludge가 생성되었다. 이 결과로부터 본 실험에서 제조한 합성유는 광유에 비해 sludge의 생성이 매우 적어 우수한 산화안정성을 가짐을 알 수 있었다.

4-2. 열 안정성

열에 대한 안정성을 상호 비교하기 위하여 광유와 본 실험에서 제조한 합성유의 T.G.A.를 분석하여 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15에서 보면 B곡선인 광유의 경우 190°C~200°C 부근에서부터 열분해가 시작되어 330°C 근처에서 완전히 열분해가 이루어졌으나, A곡선인 합성유의 경우에는 220°C~230°C 부근에서부터 열분해가 시작되어 400°C가 되어야 비로소 열에 의한 분해가 완전히 이루어졌음을 알 수 있다.

예로써 300°C에서 보면 광유의 경우 약 50% 정도가 열에 의해 분해되었으나 합성유의 경우에는 약 15% 정도만이 열에 의해 분해된 것으로 나타났다.

따라서 T.G.A.의 분석결과 본 실험에서 제조한 합성유는 광유에 비하여 열안정성이 우수한 것으로 확인되었다.

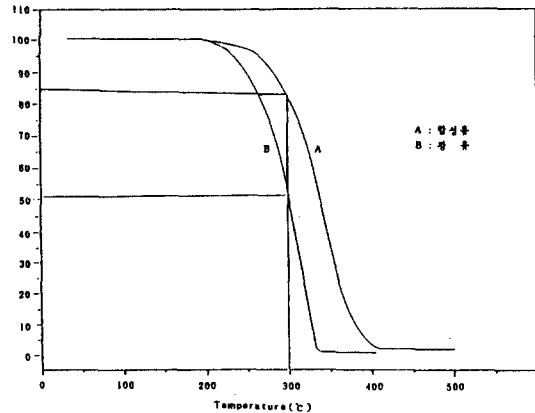


Fig. 15. 열에 대한 안정성 비교 (T.G.A)

4-3. 마찰 특성 비교

합성유와 광유의 마찰 특성을 비교하기 위해 Camelion-Plint사의 High Speed 4-Ball Machine을 사용하여 ASTM D2266의 방법에 준하여 4-Ball wear scar를 측정하였다. 그 결과는 다음 Table 5와 같다.

Table 5. Wear Scar 측정 결과

시료	광유	P.A.O		Ester oil	
		합성	외제	합성	외제
Wear Scar (mm)	0.630	0.600	0.515	0.660	0.740

Table 5에서 보는 바와 같이 wear scar 측정치는 광유의 경우 0.630mm이며, 합성유 중 P.A.O의 경우 0.5~0.6mm, ester oil은 0.6~0.7mm로 광유와 유사한 측정치를 나타내었다. 이로서 합성유가 산화안정도는 광유에 비해 월등히 우수한 물성을 가지나 마찰 특성은 광유와 유사한 수준임을 알 수 있었다.

5. 결 론

승용차용 엔진오일로 사용되는 ester oil은 분석결과 diester oil의 형태로써 adipic acid와 C₁₀~C₁₄ alcohol을 원료로 사용하였음을 확인한 후 외제시료와 동일한 물성을 갖는 오일을 제조하였다.

분석에 의해 확인된 원료를 사용하고 촉매로써 p-toluene sulfonic acid, NaHSO₄, HCl, H₂SO₄, IR-210, IR120, Filtrol # 20등을 이용하여 esterification반응을 수행하였다. 촉매 상호간의 촉매능을 비교하고 금속반응기와의 부식성을 고려하여 p-toluene sulfonic acid를 촉매로 선정하여 30l의 bench 규모

확대 실험을 수행함으로써 100℃ 동점도가 5.204cSt, 40℃ 동점도가 25.47cSt인 diester oil을 제조하였다.

이는 외제시료의 물성인 100℃ 동점도가 5.091cSt, 40℃ 동점도가 24.77 cSt와 상호 유사한 물성을 갖는 것으로 판명되었다. 한편 본 실험에서 제조한 합성유로써 저점도 등급의 P. A. O.와 diester oil 각각은 점도, 점도지수, 저온유동점, 인화점 등의 윤활유의 물리적 물성뿐만 아니라 ASTM-color, T. A. N. 등의 화학적 물성 등도 외제시료와 손색이 없음을 확인하였고, P. A. O.와 diester oil을 8 : 2 (무게비)로 혼합한 합성유도 역시 윤활유의 기본물성을 만족하는 것으로 확인되었다.

특히 본 실험에서 수행한 열 및 산화안정성의 측정 결과로 40℃ 동점도의 변화, T. A. N. 값의 변화, heptane insoluble의 변화, T. G. A. 분석결과 등에서 나타난 것처럼 본 실험에서 제조한 합성유는 광유에 비해 열 및 산화안정성이 우수한 것으로 나타났으며, 최고급 승용차용 engine oil의 기유(base oil)로 사용하는 경우 광유제에 비해 월등히 뛰어난 performance를 가짐을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조한 합성유는 여러가지 첨가제와의 혼련을 통하여 승용차용 엔진오일 제조나 항공기용 윤활유 및 기타 특수 윤활유 제조에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 日本油脂(株) Catalog, "NISSAN-UNISTER" (1985)
2. 平野二郎, 油化學, 22, 695(1973)
3. 平野二郎, 潤滑, 23(1), 30(1978)
4. 李仲鏞, 精密化學, 통권 15, 29(1990)
5. Yoshihito Kamoma, Petrotech, 8(5), 443(1985)
6. Syozo Matsushita, 潤滑, 32(2), 87(1987)
7. G.van der Waal, J.Syn.Lub., 1(4), 280(1985)
8. N.O.V. Sonntag, J.Am.Oil.Chem.Soc., 56, 75/A(1979)
9. 門磨義仁, フレグランス ジャーナル 62,30,(1983)
10. 日特開 昭 57-40444
11. 日特開 昭 58-35495
12. 日特開 昭 57-175145
13. 日特開 昭 55-46375
14. Europ. Chem. News, May 28, 13(1984)
15. V.F. Hirsinger, Fette Seifen Anstrichmittel., 82, 385(1980)
16. H.Fineberg, J.Am.Oil.Chem. Soc., 56, 805A(1979)
17. Toshio Sakurai "石油製品添加劑" 2nd ed. 幸書房
18. A.Bondi "Physical Chemistry of Lubrication Oils" Reinhold(1951)
19. 櫻井俊男, 岡部平入郎, "潤滑. 潤滑劑"
20. W.T. Stewart, F.A. Stuart, "Advances in Petroleum chemistry and Refining, vol.7, Lubricating Oil Additives" Interscience(1963)
21. C.E. Frank, Chem.Rev. 46,155(1950)
22. S.M. Hsu, "Review of Laboratory Bench Tests in Assessing the Performance of Automotive Crankcase Oils", Lubri.Eng., 37(12), 722(1981)
23. U.S. Patent 3, 941. 834, Amoco Chemicals Co., 1976
24. R.Cecil, "High Temperature Thickening of Motor Oils" J.of Inst.of Petroleum, 59, 201(1973)
25. Manufacturing Standards MC/BJ 10-1 Ford Motor Co., Dearbonn, Michigan