

윤 활 기 술

윤활유 첨가제(VI)

최 주 환(이학박사)

8. 페네이트

술폰네이트와 마찬가지로 페네이트들은 제2차 세계대전 기간 중 크랭크 케이스 오일의 청정제로서의 첨가제로서 소개되었다. 비록 간단한 알킬페네이트들이 사용되어 왔지만 대표적이고 전형적인 최근의 제품은 갈슘 혹은 마그네슘의 황화된 알킬페네이트들이다. 이들 제품들은 술폰네이트들에 대해서 사용된 방법과 유사한 기술들로써 높은 산성중화 능력을 위해서 과염기성화된다. 청정제로서의 이들의 작용은 술폰네이트들의 작용과 유사하지만 페네이트들은 특히 황화된 페네이트들은 보편적으로 우수한 부식방지제이며, 산화방지제 역할을 한다. 이들은 디젤엔진들에서 직면하게 되는 온도 조건들과 같이 고온에서 효과적이다. 고도로 과염기성화된 제품은 고유황 연료를 사용하는 선박용 디젤엔진과 철도 기관차용 디젤 엔진에 대해서 요구된다. 이들 기관들에서 고온조건은 오일 용해성 산성물질의 형성을 촉진한다. 산화와 부식 방지는 철도 기관차용 디젤엔진을 위해 특별히 중요하다. 이들 엔진들은 통상 은으로

도금된 피스톤핀이 삽입된 베어링들을 사용하며 이들은 어떤 과염기성 첨가제에 의해서도 부식하는 경향이 있다.

미국 내 페네이트계 첨가제에 대한 전체 생산량은 아마도 약 10억 lb/yr일 것으로 추산되고 있다. 이 생산량에 대한 정확한 양은 현재로서는 알 수 없다. 그러나 술폰네이트 생산량과 비교하여 사용량을 대략적으로 대비할 수 있을 것이다. 미국의 페네이트계 첨가제의 대표적인 생산자들은 Chevron, Amoco, Exxon, Edwin Cooper, Lubrizol 그리고 Texaco사 등이다.

한동안 매년 약 3%의 낮은 페네이트 소비성장 기간이 있었지만 디젤엔진의 사용 증가로 인하여 그 동안 그리고 앞으로 점차 계속 증가할 것으로 기대되고 있다.

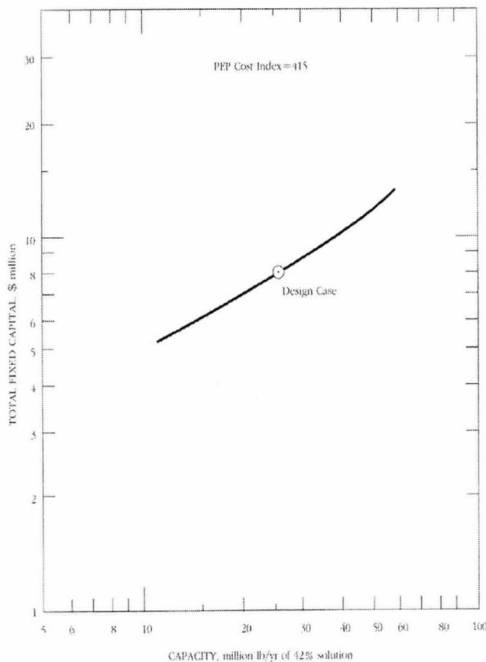
페네이트 첨가제를 제조하기 위해 사용되는 알킬페놀은 보통 9~15개의 탄소 원자를 알킬기의 탄소원자수로서 포함하고 있으며 전형적으로는 노닐 혹은 도데실 페놀(9~10개의 탄소 원자들)이라고 보고되고 있다. 제품들은 20~80%의 실제 작용 구성성분들을 포함하는 오일용액

으로서 취급·처리되고 판매되고 있다. 전형적인 범위는 40~60%사이가 된다. 이러한 오일 용액의 약 7.5% 이상은 윤활유의 성질과 윤활유가 관심의 대상이 되고 있는 서비스 분야에 의존하여 최종 윤활유 제품에 사용되고 있다.

과염기성 칼슘 알킬페네이트 제조에 있어서의 전체 고정자본에 미치는 생산용량의 효과와 생산비에 미치는 가동 수준과 생산용량의 효과를 <그림 7-10>과 <그림 7-11>에 각각 나타냈다.

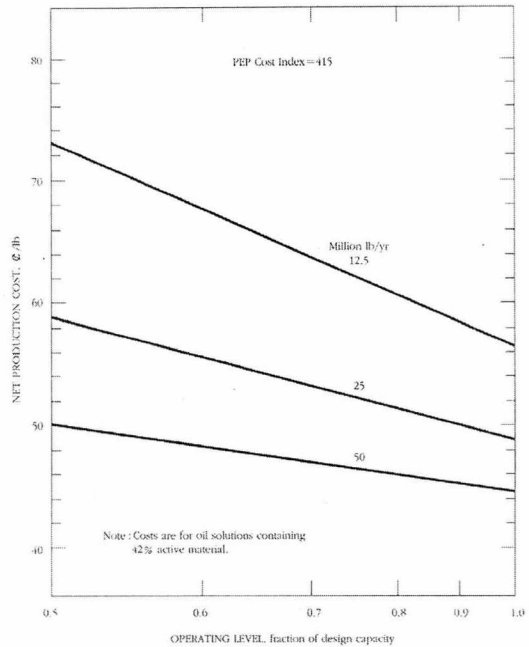
<그림 7-10>

MANUFACTURE OF OVERBASED CALCIUM ALKYLPHENATE EFFECT OF PLANT CAPACITY ON TOTAL FIXED CAPITAL



<그림 7-11>

MANUFACTURE OF OVERBASED CALCIUM ALKYLPHENATE EFFECT OF OPERATING LEVEL AND PLANT CAPACITY ON PRODUCTION COST



1) 특허검토

윤활유 첨가제를 위한 알킬페네이트의 제조에 관한 특허들은 앞서의 “특허 정보분석”란의 표에 잘 정리해 놓았다. 거의 모든 특허들은 Ca 혹은 Mg과염기성 황화된 알킬페네이트에 대한 것이다. 단지 몇 가지 예외 사항과 함께 본서에서는 지면 관계상 알킬페놀 단독에 기초한 특허들에 대한 검토 요약에 한정하여 검토하기로 하였다.

변형된 알킬페놀 혹은 Alkenylthiophosphonic Acids, Alkenyl Succinic Acids 그리고 다른 산

성화합물들과 같은 다른 화합물들과 알킬페놀의 혼합물들에 기초한 유사한 공정들에 대한 많은 다른 특허들이 있다. 질소원자를 포함하는 페네이트는 Mannich 염기들로서 제조될 수 있지만 본서에서는 이들을 포함하지 않기로 하였다. Mannich 염기들은 알킬페놀 혹은 페놀 설파이드와 포름알데히드와 아민을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

간단하게 단순화한 일반적인 형태로 과염기성 제품에 대한 기본적인 기초적인 공정은 두 가지 주된 반응 공정으로 이루어지는데 그 중 한 가지는 알킬페놀 혹은 알킬페놀 설파이드를 알칼리토 금속의 산화물 혹은 수산화물으로써 중화시키는 반응공정이고 다른 한가지는 과염기성 제품을 형성하기 위해 어떤 과량의 여분의 알칼리토 금속 화합물을 Carbonating 시키는 공정이다. 실제로 세부적인 자세한 공정 상에서의 많은 변화들이 가능한데 이러한 공정상의 변화들은 다음과 같은 몇 가지 사항들을 포함한다. 사용되는 반응물들의 조성, 이들 서로간의 비율, 이들이 첨가되는 순서와 단계 수 그리고 생성물을 정제하기 위해 사용되는 방법들이다. "특허 정보 분석"에서의 대부분의 특허들은 어떤 근본적인 새로운 공정보다는 오히려 이들 공정 상의 변화들을 주로 다루고 있다.

일반적으로 이들 특허들의 언급된 주된 대상 주제들은 공정 개선, 예를 들면 점도를 감소시키고 필터 정제능력을 개선시키는 등 내부식성과 산화안정성과 같은 제품특성들을 개선시키기 위한 그리고 높은 알칼리성 보존 혹은 Total Base Number(TBN)를 얻기 위한 것들이다.

반응 혼합물에서의 중요한 구성 성분은 알칼리토 금속 화합물과 알킬페놀의 공통용매이다. 이것은 특히 Mg계 생성물들에 대해서 중요하다. 이전의 몇가지 특허들에 따르면 Mg금속은 알코올레이트를 형성하기 위해 메탄올에 용해시켰으나 Mg금속은 값이 비싸다.

최근의 특허들은 메탄올 혹은 메톡시 에탄올 (methyl Cellosolve®)에 서스펜션시킨 MgO의 사용을 기술하고 있다. 에틸렌 글리콜은 역시 공통 용매로서 사용된다. 금속메톡시 에탄올 용액 혹은 서스펜TUS은 과염기성 생성물을 제조하기 위해 CaCO₃로써 Carbonate 시킨다.

거의 모든 특허들은 질소 혹은 이산화탄소 분위기 하에서 진행되는 반응에서 질소 기체는 H₂S, 물 혹은 메톡시 에탄올 혹은 에틸렌 글리콜과 같은 용매들과 같은 부산물들을 Stripping Out 시키기 위해 반응기 내의 내용물의 혼합물 속으로 불어넣어진다.

Texaco 특허에서 기체의 흐름 속도는 혼합물들의 점도 조절에서 중요하다고 지적하고 있다. Ca 알콕시 알콕사이드를 이용한 Ca 알킬페네이트의 과염기성화 동안 그리고 뒤이어 일어나는 Stripping 단계 동안 질소 기체 흐름 속도는 반응 혼합물에 대하여 0.25~0.6 sc/gal이어야 한다. 이 때 가수 분해 단계 동안은 질소 기체 흐름 속도는 0.1~0.2 sc/gal이어야 한다.

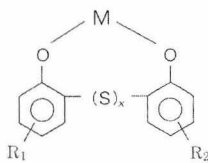
과염기성 페네이트에 대하여 정상적인 페네이트에 대해 요구되는 것 이상으로 과량의 알칼리토 금속의 산화물의 사용을 지적하고 있다. 그러나 Maruzen Oil사의 특허는 만약 과량의 알킬페놀이 사용된다면 고도로 과염기성화된

제품은 간단한 공정에 의해서 제조될 수 있다는 점을 주장하고 있다. 에틸렌 글리콜은 공통 용매로서 사용된다. 이 공정은 상업적으로 이용되고 있으며, 본서에서의 평가를 위해 기초가 되고 있다.

“특허 정보 분석”의 표에서 대부분의 특허들은 화학 반응 공정 단계들을 강조하고 있다. 황화된 제품에 대한 모든 공정은 H₂S 제거를 위한 Stripping Step을 요구하고 있으며 이는 보편적으로 batch를 통하여 질소 기체를 불어넣음으로써 해결된다. 거의 모든 공정들은 휘발성 용매들의 제거를 위한 증류 공정과 고체 불순물의 제거를 위한 필터 장치를 포함하고 있다.

2) 화학

윤활유 첨가제로서 사용되는 페네이트들은 전형적으로 황화된 Ca 혹은 Mg 알킬 페네이트들이다. 이 페네이트들은 다음과 같은 가정적 구조로 나타낼 수 있다 :



여기서 M은 Ca 혹은 Mg이며 R₁과 R₂는 동일하거나 다른 알킬기들이다. 이들은 보통 9~15개의 탄소 원자들을 포함하고 있으며, x는 1~5사이의 정수이다. 대부분 보편적으로 알킬기들은 Nony- 혹은 Dodecylphenol에서의 알킬기의 탄소 원자 수와 대응된다. 위에서 보여진 구조식은 각 페놀이 1개의 금속 원자와 반응할 때,

정상적인 페네이트에 대한 것이다.

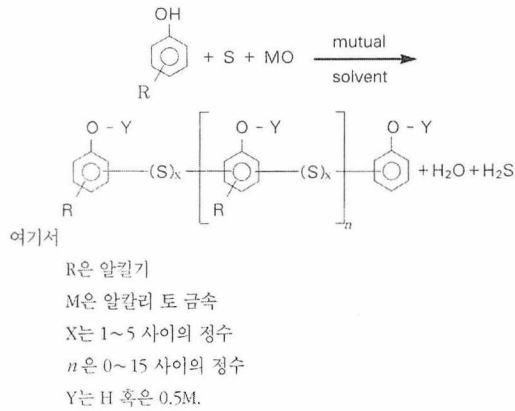
“과염기성”페네이트들은 정상적인 산의 양보다 더 큰 양을 중화시킬 수 있는 능력을 이들 페네이트에 부여하기 위해서 콜로이드성 수산화물의 분산물들 혹은 Carbonate입자들(예를 들면 Ca(OH)₂ 혹은 CaCO₃)을 섞어 혼합한다. 이들 페네이트는 높은 알칼리성 저장 혹은 높은 “TBN”값을 갖는다. TBN은 산의 양이며 시료1그램에 있는 모든 염기성 조성 성분들을 중화시키기 위해 요구되는 KOH의 밀리그램 수로써 표현된다. 과염기성과 TBN_s에 관한 더 많은 정보는 앞서 6장의 숄포네이트에 주어져 있으니 참고하기 바란다.

비록 특허들에 기술된 자세한 공정들이 광범위하게 변한다 할지라도 과염기성 페네이트들을 위한 일반화된 반응들은 다음과 같다 :

- 알칼리 토금속의 산화물 혹은 수산화물은 알콕시 알카놀, Dihydric 알코올, 혹은 지방산 알코올과 같은 공통 용매의 존재하에서 황화된 알킬페놀과 반응한다. 알킬페놀은 광유계 오일에 용해된다.
- 부산물 H₂S와 과량의 용매는 제거된다.
- 반응 생성물은 가수 분해되며 과염기성 생성물을 생성키 위해 Carbonation 된다.
- 최종 생성물은 오일로써 묻혀져서 필터되며 휘발성 물질들은 증류에 의해 제거된다.

공정의 세부적인 사항은 원료 물질에 있어서의 차이와 요구되는 제품 특성에 따라 변화된다. 공정 조건들의 조심스러운 조절은 결화, 과잉 점도, 좋지못한 필터 혹은 낮은 알칼리성과 같은 문제점들을 피하는데 매우 중요하다.

알킬페놀, 알칼리 토 금속 염기 그리고 황의 반응은 다음과 같다.



여기서 H/0.5M의 비율은 반응하는 알킬페놀에 대한 M의 비율에 비례한다.

이 구조식은 매우 잉여반적이고 단순화된 방법으로 반응을 표현하고 있다. 실제 반응들과 생성물들은 분명히 더욱 더 복잡하다. 생성물은 위에 설명된 구조를 갖는 단일 화합물이 아니고 무한한 조성의 혼합물들이다. 예를 들면, 각 페놀 분자와 관련한 금속의 양에 있어서 혹은 황 성분의 양에 있어서의 변화가 있거나 전혀 다른 화합물들 혹은 배열존재가 있을 경우 등이 그것이다.

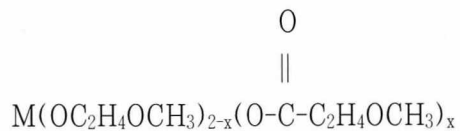
적당한 온도에서 적절한 시간 동안 일어나는 반응에 대해서 알킬페놀에 대한 공통 용매 그리고 금속 산화물 혹은 수산화물은 존재해야 한다. 이 때, 공통 용매들의 예로서는 다음과 같은 것들이 포함된다: monohydric alcohols, dihydric alcohols 혹은 glycols 그리고 alkoxy alkanols 특히 methoxyethanol 그리고 일반적으로 cellosolves[®]로 알려진 ethoxy ethanol, 6 개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 글리콜들이

사용되지만 에틸렌 글리콜은 그것이 효과적이고 비용이 낮기 때문에 정상적으로 지적되고 있다. 용매는 생성물과 묽힘 오일보다 더 휘발성이어야 하고 증류에 의해 제거될 수 있어야 한다는 것이 바람직하다.

메톡시에탄올과 같은 알콕시 알카놀이 공통 용매로서 사용될 때, 금속은 보편적으로 Ca 혹은 Mg 중간체를 형성하기 위해 용매에 용해되어진다. 그리고 이것은 알킬페놀과 다른 반응물들의 오일 용액에 첨가된다. 금속 산화물은 다음과 같은 유형의 화합물을 형성하기 위해 용매와 반응한다 :



여기서 용매는 메톡시에탄올 그리고 M은 전형적으로 Mg 혹은 Ca이다. 금속 알콕시-알콕사이드-카보네이트 착물을 형성하기 위해 금속 중간체를 CO₂로 처리하는 것 역시 가능하다:



여기서 x는 0.5~1.5 사이의 수이다.

알콕시 알콕사이드-카보네이트 착물은 알킬페놀 용액에 첨가되며 만약 황화된 생성물이 요구된다면 본질적인 황이 혼합물에 첨가된다. 알콕시 알카놀이 용매로서 사용될 때, 물이나 증기에 의한 가수 분해 반응은 금속 수산화물이나 카보네이트의 콜로이드성 입자를 형성하기 위해 일반적으로 사용되며 Recovery를 용매를 유리시킨다. (끝)