

국내 유통 엔진오일 고온모사증류시험 분석

임영관[†] · 김지연 · 김종렬 · 하중환

한국석유관리원

(2017년 8월 22일 접수, 2017년 9월 5일 심사, 2017년 9월 6일 채택)

The SIMDIST (Simulated Distillation) Analysis of Distributing Engine Oil

Young-Kwan Lim[†], Jiyeon Kim, Jong-Ryeol Kim, and Jong-Han Ha

Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-Do 28115, Korea
(Received August 22, 2017; Revised September 5, 2017; Accepted September 6, 2017)

초 록

자동차용 윤활유가 국내 윤활유 시장의 35%를 차지하고 있으며, 이 중 엔진오일이 자동차용 윤활유의 75%를 차지하고 있다. 운전자와 엔진보호를 위해 유통 엔진오일의 품질이 적절하게 관리되어야 한다. 하지만 KS제품과 합성엔진오일(합성기유가 30% 이상 포함된 제품)은 석유 및 석유대체연료 사업법상 품질관리에서 제외되어 있다. PAO (poly alpha olefin)와 같은 합성오일은 기존 광유보다 내마모성, 바니쉬 조절 및 산화안정도와 같은 특성이 우수한 것으로 알려져 있으며, 이러한 이유로 PAO는 엔진오일, 로터리 스크류, 증장비, 왕복 압축기, 극압장비 등에 많이 사용되어져 왔다. 본 연구에서는 고온모사증류시험(SIMDIST)을 이용하여 광유, PAO, 일정 비율의 PAO가 혼합된 광유시료를 분석하였다. 분석결과, 광유는 브로드란 크로마토그램을 얻은 반면, PAO는 특정한 머무름시간에서 샤프한 피크를 보였다. 또한 점도가 큰 물질은 큰 분자량과 높은 끓는점을 지니 긴 머무름시간을 보였다. 특히 20%의 PAO가 함유된 시료에서 전형적인 광유와 다른 PAO 페턴의 크로마토그램을 보였다. 유통엔진오일 내 PAO 함량을 모니터링하기 위해 국내 판매량이 높은 27종류의 유통엔진오일을 분석한 결과, 모든 제품에서 PAO 함량이 20%보다 낮은 것으로 나타났다. 더욱이 제품명에 PAO라 표현한 제품조차도 PAO 함량이 낮은 것을 보였다. 따라서 합성엔진오일에 대한 적절한 관리 법규가 필요한 것으로 판단된다.

Abstract

The vehicle lubricant occupies upto 35% in a total lubricant market and engine oil occupies upto 77% in the vehicle lubricant market in Korea. A suitable quality management of the circulating engine oil is necessary for driver and engine protection. But, KS and synthetic engine oil products (involved over 30% synthetic oil) are exempt to any quality management under Petroleum and Alternative Fuel Business Act. It is also known that synthetic oils such as PAO (poly alpha olefin) have excellent properties and performance like anti-wear, varnish control and oxidation stability than those of mineral oils. For this reason, PAO has been used for an engine oil, rotary screw and reciprocating compressor in addition to heavy duty and other extreme service applications. In this study, our research group analyzed the chromatogram pattern for the mineral oil, PAO and mineral oil involved a typical ratio of PAO using SIMDIST (simulated distillation). In the SIMDIST chromatogram, the mineral oil showed a broad peak, while PAO showed a sharp typical peak. Also the oil with a large viscosity grade exhibited a long retention time due to the heavy molecular weight and high boiling point. In particular, the blended mineral oil with 20% PAO sample showed a distinctly different pattern compared to that of using the conventional mineral oil. For monitoring PAO contents in distributing engine oils, we analyzed the SIMDIST for 27 kinds of engine oils which were popularly sold in Korea. The analytic results indicate that all kinds of engine oils showed that PAO contents were below 20% in engine oil products. Moreover, the PAO titled product was found to have a small amount of PAO. Thus, we conclude that the related laws for the proper quality management of synthetic oils are needed to be established.

Keywords: engine oil, mineral oil, synthetic lubricant, poly alpha olefin (PAO), SIMDIST (simulated distillation)

1. 서 론

국내 윤활유 시장은 해마다 증가되고 있으며, 그중 35%가 자동차용 윤활유로 가장 큰 부분을 차지하고 있으며, 자동차용 윤활유 중 77%가 내연기관용 엔진오일이 차지하고 있다[1]. 엔진오일 역시 국내 외 자동차 시장의 증가에 따라 계속적으로 증가되고 있어 2016년 기

[†] Corresponding Author: Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-Do 28115, Korea
Tel: +82-10-7534-0607 e-mail: yklim92001@yahoo.co.kr

Table 1. API Classification of Lubricant Oil

Group	Saturates		Sulfur	VI*
Group I	< 90%	and/or	> 0.03%	80~120
Group II	> 90%	and	< 0.03%	80~120
Group III	> 90%	and	< 0.03%	> 120
Group IV	Poly alpha olefins (PAO)			
Group V	All others not included above such as naphthenics, PAG*, esters			

* VI : viscosity index, PAG : poly alkylene glycol.

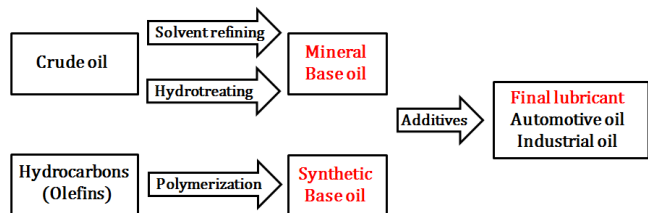


Figure 1. Lubricant production process.

준 475,088 kL의 생산량을 보이고 있다[1].

엔진오일은 윤활기유에 기능성 첨가제를 일정 비율로 혼합하여 제품을 생산하고 있다. 엔진오일의 주성분인 기유는 원유를 정제하여 만든 광유(mineral oil)와 저분자 단위체를 이용해 고분자량의 성분으로 전환한 형태의 합성기유(synthetic base oil)로 구분되며, 합성기유는 일반 광유의 단점을 보완한 다양한 성능(내마모성, 산화안정성 등)과 성능을 지니는 것으로 알려져 있다[2].

일반적으로 합성기유로는 에틸렌(ethylene)이나 1-데센(1-decene)같은 올레핀(olefin) 형태의 단량체(monomer)를 중합시켜 만든 PAO(poly alpha olefin)가 대표적이며, PAO는 윤활유산업 초기 광유의 열악한 산화안정도 등을 보완하는 고성능 윤활기유로 알려져 있다[3,4]. 그 밖의 엔진오일용 합성기유로는 폴리부텐(poly butene), 알킬벤젠(alkyl benzene), 디에스테르(diester), 폴리올 에스테르(polyol ester), 폴리알킬렌글리콜(poly alkylene glycol) 등이 있지만 대부분 사용되지 않는 것으로 알려져 있다[5,6].

Figure 1은 일반적인 윤활유 생산공정을 표현하고 있으며, 원유로부터 기인된 윤활기유에 첨가제를 첨가하여 생산한 일반윤활유와 올레핀으로부터 인위적으로 합성된 합성기유에 첨가제를 첨가하여 생산한 합성윤활유로 구분되어지고 있다.

Table 1은 API (American Petroleum Institute)에서 윤활기유의 성상과 조성(포화탄화수소화합물 함량, 황함량 및 점도지수) 따라 5종류로 구분한 것을 나타내었다[7].

일반적으로 API에서는 Group I~III까지는 광유로, Group IV ~ V는 합성기유로 구분(Group V의 일부는 광유)하고 있으며, 특히 Group IV는 PAO로 한정하고 있다.

하지만 윤활유 시장에서 기유 성능과 함께 첨가제 성능이 좋아져서 Group III에 기능성 첨가제를 혼합하여 기존 합성유의 성능을 발휘하고 있으며, 이로 인해 PAO를 첨가하지 않아도 Group III 기유로부터 생산된 윤활유 제품도 합성유로 홍보, 판매하고 있다[8]. 실제적으로 미국 법원 판례로는 PAO를 사용하지 않고 Group III로 기존 합성유 성능을 확보할 시 합성유란 호칭을 쓸 수 있게 한 예가 있다[9].

국내에서 유통되고 있는 엔진오일 중 많은 제품이 KS제품과 합성유로 이루어져 있으며, 그 외의 제품(광유 윤활유 제품)에 대해서는

Table 2. Distributing Engine Oil for SIMDIST

Engine Oil	Viscosity	Engine type	Grade
KLXX G1	5W30	Gasoline	synthetic
ZIC A	5W30	Gasoline	synthetic
KLXX GI FEX	5W20	Gasoline	synthetic
ZIC X7	5W30	Gasoline	synthetic
KLXX Da	10W30	Diesel	mineral
SD5000MAX	10W30	Diesel	mineral
Quarts 9000 Future GF-5	5W30	Gasoline	synthetic
ZIC X7	5W30	Diesel	synthetic
KLXX PAO	5W30	G/D*	synthetic
ZIC X7	5W30	Diesel	synthetic
ZIC X5	7.5W30	Gasoline	mineral
Genuine	5W30	Diesel	mineral
KLXX D1 GJ-4	5W30	Diesel	synthetic
ZIC X7000	10W40	Diesel	synthetic
KLXX PAO C3	5W30	Diesel	synthetic
Mobil 1	5W30	G/D	synthetic
S-OIL SEVEN GOLD	5W40	G/D	synthetic
KLXX PAO C3	5W40	G/D	synthetic
Quarts INEO	5W40	G/D	synthetic
Quarts RV	10W30	G/D	mineral
Premium Engine Oil	5W30	Gasoline	mineral
KLXX Turbo RV	10W40	Diesel	synthetic
Mobil 1	5W30	G/D	synthetic
Premium Gasoline Engine Oil	5W20	Gasoline	mineral
Xteer Top	5W40	G/D	synthetic
Premium DPF Diesel Engine Oil	5W30	Diesel	mineral
Optimum LPG Engine Oil	10W30	LPG	mineral

* G/D : Engine oil for gasoline and diesel engine (universal oil).

‘석유 및 석유대체연료사업법’에 따라 정기적으로 품질검사를 받아야 한다. 하지만 정제 광유 함유량이 100분의 70 이상인 것에 대해서만 품질검사 대상으로 정하고 있으며, 산업표준화법 제15조에 따라 인증을 받은 윤활유(KS제품)와 수출물품에 사용하기 위하여 판매하거나 인도하는 석유제품에 대해서는 품질검사 제외 대상으로 하고 있다 [10]. 따라서 품질검사 제외 대상에 대해서는 생산자 외에는 정기적인 품질관리가 이루어지고 있지 않는 상태이다.

본 연구에서는 SIMDIST (simulated distillation)를 이용해 국내 유통

Table 3. SIMDIST Analytic Instrument and Test Conditions

Manufacture	Thermo
Model	Trace GC Ultra
Test Method	ASTM D 2887
Column	10 m × 0.53 mm ID × 0.88 μm
Oven Temp.	Trace GC Ultra Initial; 40 °C, 1 min hold Increase; 15 °C/min to 360 °C, 10 min hold
Detector	FID (370 °C)

되고 있는 엔진오일, 특히 합성유로 광고, 판매되고 있는 제품에 대해 합성기유인 PAO가 실제적으로 함유되어 있는지 여부와 함유정도를 확인하기 위해 모니터링을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 윤활기유 및 PAO

광유 윤활기유(cSt 4, 6, 8)는 S사로부터 제공받았으며, PAO (cSt 4, 6, 8)는 D사로부터 제공받았다.

2.2. 국내 유통 엔진오일

국내 판매량이 높은 유통 엔진오일에 대한 SIMDIST를 분석 모니터링을 위해 27종의 엔진오일 제품을 시중에서 구매하였다. 엔진오일 내 PAO 함유 여부를 확인하기 위해 대부분 합성유로 광고, 판매되는 제품을 구매하였으며, 광유 기반 엔진오일과 차별 정도를 확인하기 위해 일부 제품은 합성유가 광유 기반 엔진오일을 대상 시료로 선정하였다.

2.3. 고온모사증류시험 분석

일반 가스크로마토그래피를 이용한 윤활유분석을 할 경우, 일부 고비점 성분이 컬럼을 통과하지 못해 분석결과에 오류를 범할 수 있다. 고온모사증류시험(SIMDIST)은 이러한 고비점 물질에 대한 분석에 적합한 분석시험방법으로 윤활기유, PAO 및 유통 엔진오일에 대한 증류시험 분석을 위해 활용하였으며, 분석장비 및 시험방법은 Table 3과 같다[11].

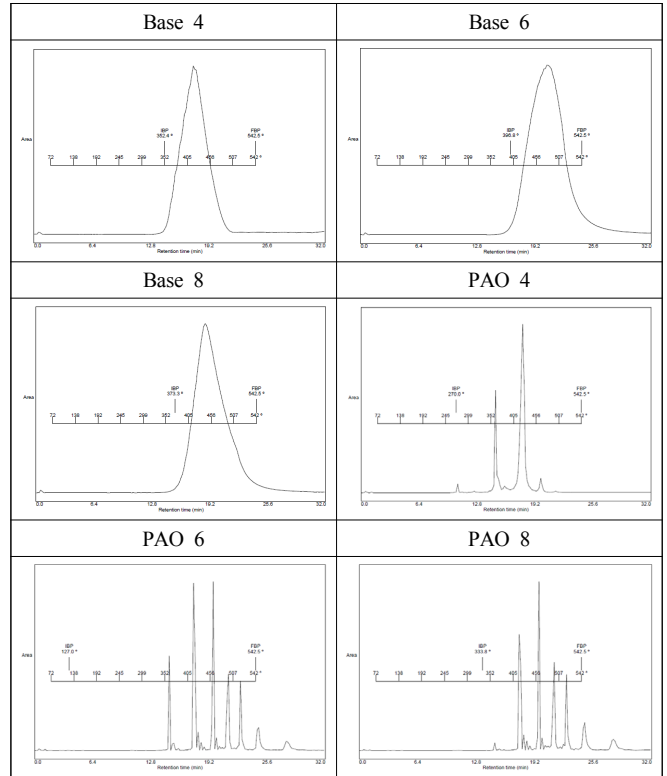
3. 결과 및 고찰

3.1. 윤활기유 및 PAO 분석

윤활유 제품은 일정 점도를 지니는 기유(광유 또는 PAO 등)에 산화안정제, 윤활성향상제, 점도지수향상제, 청정분산제 등 다양한 기능성 첨가제를 일정비율 혼합하여 제품을 제조, 판매한다. 일반적으로 고하중의 엔진일수록 마찰·마모를 저감시키기 위해 고점도 제품을 선택, 사용하게 된다.

윤활유 제품은 일반적으로 고비점(high boiling point) 기유로부터 제조하기 때문에 일반 증류상상시험기(distillation tester)를 이용해 끓는점 분포를 분석하는데 있어 한계가 있으며, 가스크로마토그래피(gas chromatography)를 이용해 구성성분을 분석하는데 있어서도 고비점 물질이 컬럼을 통과하기 힘들어 모든 성분을 분석하는데 있어 한계가 있다. 따라서 고비점 물질인 엔진오일 제품의 끓는점 분포를 분석하기 위해 ASTM D 2887시험방법을 활용한 SIMDIST를 분석하였다.

Figure 2의 분석결과에서 보는 바와 같이 광유는 원유로부터 증류



* number (4, 6, 8) means viscosity grade such as cSt 4, 6, and 8.

Figure 2. SIMDIST pattern of pure mineral base oil and PAO.

된 물질이기 때문에 수백 종류 이상의 분자 혼합물 형태이고, 끓는점 분포가 넓어 SIMDIST에서 broad하게 검출되는 것을 확인할 수 있다. 또한 분자의 크기가 클수록 끓는점이 높아지고, 점도가 증가하기 때문에 동점도(cSt)의 숫자가 높아질수록 머무름시간(retention time)이 길어지는 것을 확인할 수 있다.

PAO의 경우, 광유와 다르게 올레핀의 중합반응으로 생성되기 때문에 특정분자량을 지니며, 그로 인해 성분이 광유보다 적기 때문에 성분들이 sharp하게 검출되는 것을 확인할 수 있다. PAO도 광유와 마찬가지로 점도가 높아질수록 머무름시간이 길어지는 것을 확인할 수 있었으며, SIMDIST 크로마토그램(chromatogram) 분석 결과, 중간점도의 제품(PAO 6)은 낮은 점도의 제품(PAO 4)과 높은 점도의 제품(PAO 8)의 혼합으로부터 제조되는 것으로 판단된다.

3.2. 윤활기유 및 PAO 혼합 시료 분석

앞서 순수한 광유와 PAO의 SIMDIST 분석 후, 광유에 PAO를 일정한 비율로 혼합한 뒤, SIMDIST를 분석하였다.

Figure 3의 분석결과에서 보는 바와 같이, 광유에 합성기유인 PAO가 함유될 경우, PAO 혼합비율이 높아질수록 sharp한 PAO 특정피크가 증가됨을 쉽게 확인할 수 있다. 또한 PAO가 20%만 혼입되어도, PAO의 혼입여부를 SIMDIST를 통해 충분히 확인이 가능할 수 있을 정도로 sharp한 PAO의 특정 피크가 검출됨을 볼 수 있다.

3.3. 국내 유통 엔진오일 제품 SIMDIST 분석

순수한 윤활기유 및 PAO가 일정 비율 혼합된 윤활기유에 대한 SIMDIST 분석 후, 국내 유통 중인 엔진오일 제품 중에 판매량이 높은

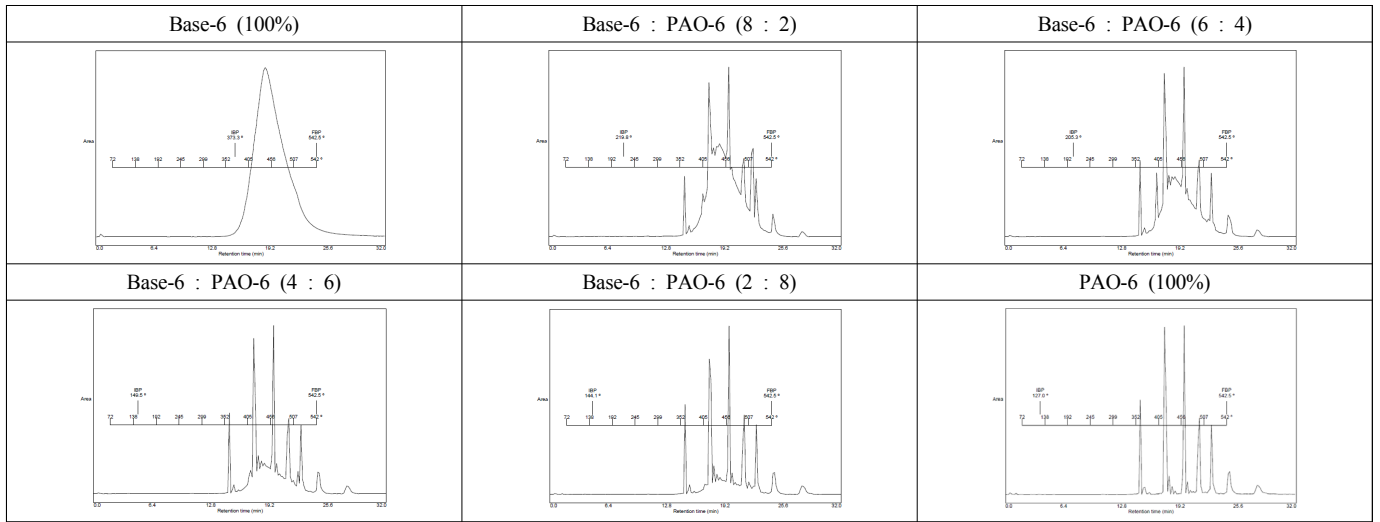


Figure 3. SIMDIST analysis for mineral base oil blended with PAO.

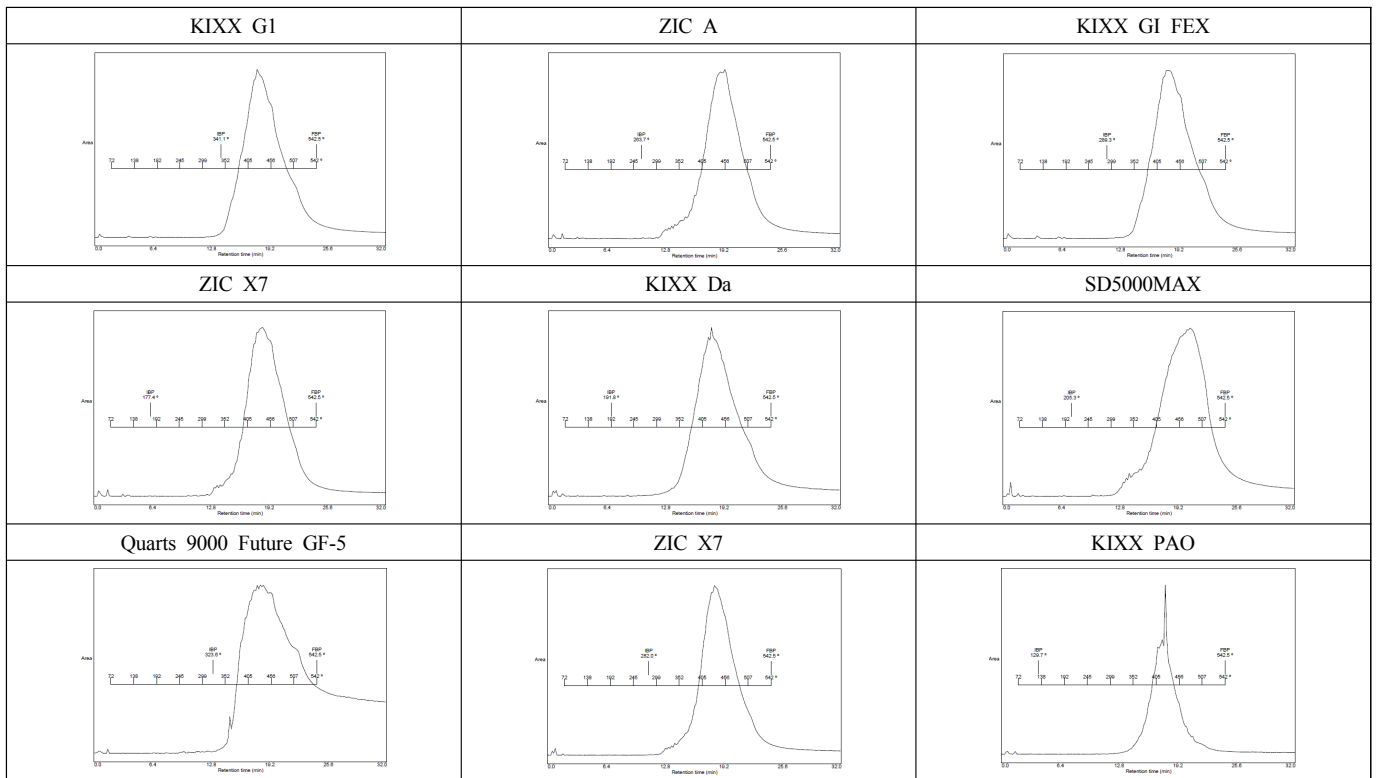


Figure 4. SIMDIST analysis for distributed engine oil in Korea.

To be continued

27개 제품에 대해 SIMDIST 분석을 실시하였다. 이들 제품은 합성유로 홍보, 판매되고 있는 제품이 18개, 합성유로 표기되지 않은 제품이 9개로 합성유와 광유 기반 윤활유 제품에 대한 SIMDIST 패턴 분석과 함께 앞서 설명했듯이 합성기유가 20% 이상 혼입되어야 품질검사 대상에서 제외되는데, 합성유로 홍보, 판매되고 있는 제품이 실제적으로 PAO 함유 정도를 확인하기 위해 실시하였다.

Figure 4는 국내 유통 중인 27개 엔진오일에 대한 SIMDIST 분석결과를 보여주고 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 PAO의 sharp한 피

크들이 거의 분석되지 않고, 광유 특유의 broad한 피크들이 분석되었기 때문에 모든 27개 제품에 대해서 PAO가 거의 첨가되지 않음을 알 수 있다. Figure 3에서 광유에 PAO를 20% 혼합한 시료(Base-6 : PAO-6 (8 : 2))의 SIMDIST 결과에서 PAO의 sharp한 피크들이 뚜렷하게 구분됨을 확인함으로써, 기유에 20%의 PAO만 혼합되어도 충분히 SIMDIST 확인이 가능한 것을 볼 수 있었지만, 실제적으로 유통되고 있는 제품들 중 몇 개는 제품명에서 PAO를 명시하였지만, 광유 기반 PAO 함량이 20%가 안 됨을 볼 수 있다.

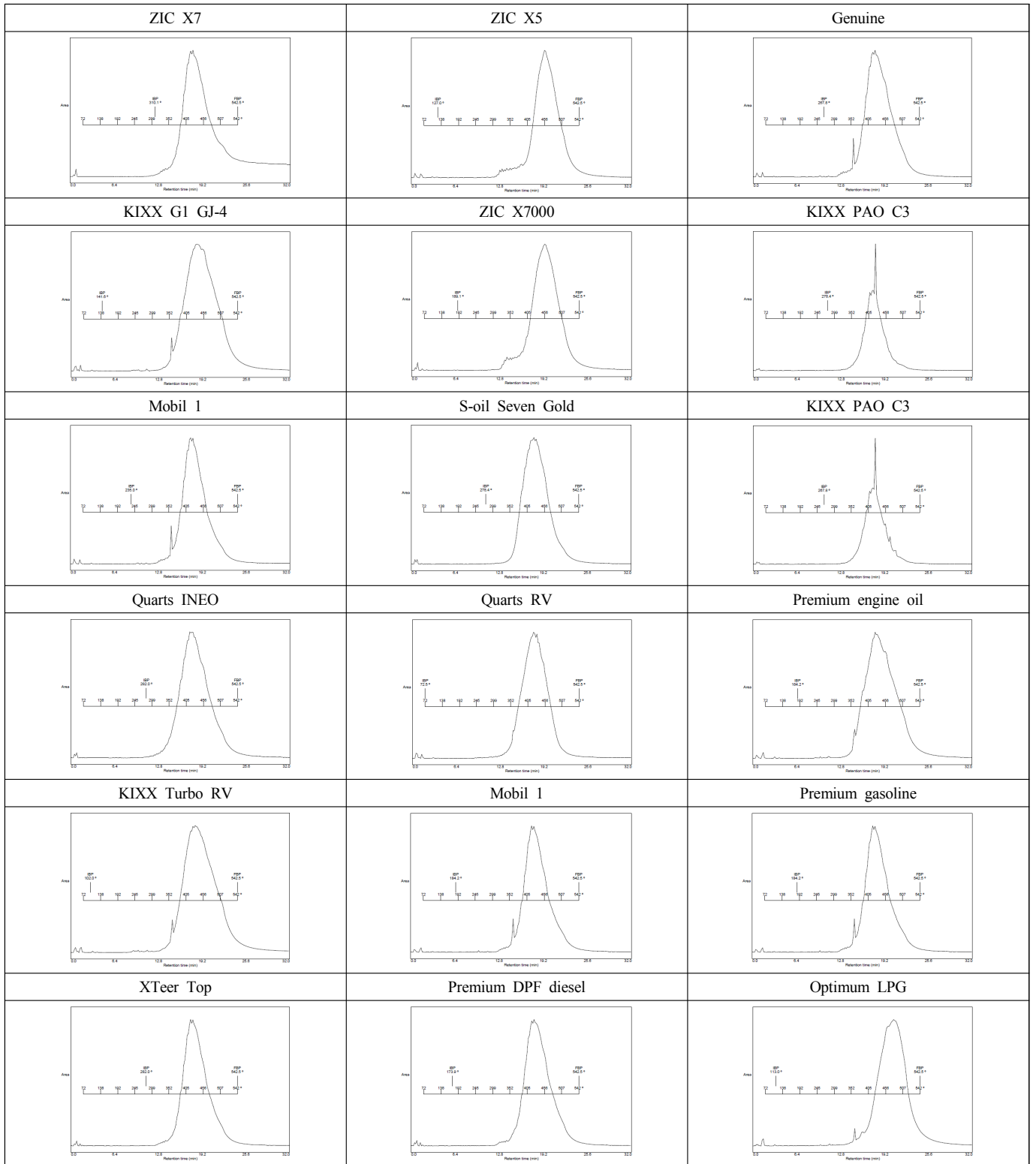


Figure 4. Continued.

4. 결 론

국내 유통유 시장 중 자동차용 엔진오일이 차지하는 비중이 가장 높다. 자동차용 엔진오일의 품질확인을 위해 품질검사가 이루어져야

하지만, 석유 및 석유대체연료사업법에서는 정제 광유 함유량이 100분의 70 이상인 것에 대해서만 품질검사 대상으로 정하고 있어, 실제 유통되고 있는 합성유와 KS제품에 대한 품질확인이 이루어지고 있지 않는 상태이다.

본 연구에서는 SIMDIST를 이용하여 광유, PAO에 대한 분석 및 광유에 일정 비율의 PAO를 혼합하여 SIMDIST 크로마토그램 패턴을 분석한 후, 국내 판매량이 높은 엔진오일 제품 27개를 대상으로 SIMIST를 분석하였다. 분석결과, 합성유로 광고, 판매되고 있는 제품에서 PAO가 20% 이하로 혼합되고 있는 것을 확인하였으며, 제품명에 PAO를 명시한 제품조차도 PAO 함유량이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

따라서 기존 관련 법규 등의 개정 등을 통해 품질검사 및 관리가 이루어지고 있지 않는 윤활유 제품의 적절한 품질관리가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

References

1. Korea Lubricating Oil Industries Association, <http://www.kloia.or.kr>.
2. Z. A. Wang and Z. R. Zhou, An investigation of fretting behaviour of several synthetic base oil, *Wear*, **267**, 1399-1404 (2009).
3. S. Jiang, S. Li, L. Liu, L. Wang, and N. Mominou, The tribological properties and tribochemical analysis of blends of poly alpha-olefins with neopentyl polyol esters, *Tribol. Int.*, **86**, 42-51 (2015).
4. M. Kano, Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil, *Tribol. Int.*, **39**, 1682-1685 (2006).
5. H. Hamaguchi, Progress and prospect of lubricant technologies, *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **61**(10), 665-672 (2016).
6. J. C. J. Bart, E. Gucciard, and S. Cavallaro, Lubricants: Properties and characteristics, *Biolubricants*, pp. 24-73, Woodhead Publishing, UK (2013).
7. A. Adhvaryu, S. Z. Erhan, S. K. Sahoo, and I. D. Singh, Thermo-oxidative stability studies on some new generation API group II and III base oil, *Fuel*, **81**, 785-791 (2002).
8. J. Sander, When do synthetic lubricants make sense?, Lubrication Engineers, Inc., KS, USA (2012).
9. Porsche Club of America, 'Synthetic' as the word relates to motor oil, <http://www.pca.org/news/2015-11-02/Synthetic-word-relates-motor-oil>.
10. Ministry of Trade, Industry and Energy of Korea, Enforcement Rule of Petroleum and Alternative Fuel Business Act, Article 28, Section 1.
11. ASTM D 2887, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.