

윤	활	연	구
---	---	---	---

무공해 반합성 윤활기유의 최근동향

이 희 명
(주) 한국 페트로-캐나다기술고문

1. 머리말

현재 사용하고 있는 윤활유는 기유(Base Oil)만을 사용하는 경우가 거의 없고 용도에 따라서 필요한 첨가제(Additive)를 배합(Blending)하여 사용하고 있다. 첨가제를 사용하는 것은 윤활유의 성능을 향상시키기 위해서는 매우 유효한 방법이지만 윤활유 본래의 성능은 기유(Base Oil)의 성능에 따라서 좌우된다고 보아도 과언이 아니다.

최근과 같이 기계 기술의 발전이 빠르게 되고 윤활유의 사용 환경이 매우 가혹하게 되어서 첨가제 배합 기술만으로는 해결하기가 어렵게 되었다. 따라서 윤활에 가장 중요한 역할을 하는 기유 자체의 품질을 향상시키려는 노력이 계속되고 있다.

Petro-Canada에서는 이러한 경향에 맞도록 2단계수소화처리 공법(Two Stage Hydrotreating Process)을 이용해서 고품질 반합성 윤활기유를 생산하고 있다. 이 기유는 점도지수가 높으며 증발성이 낮고 저온 유동성과 열 및 산화안정성이 뛰어난 특색을 지니고 있다. 또한 이 기유는 공해가 없어서 건강에 해롭지 않고 환경을 오염시키지 않는다.

2. 기유 정제법

2-1. 원유의 조성

원유는 탄화수소(Hydrocarbon)가 주체이고 여러가지 성분으로 되어 있는 혼합물이다. 기본적으로는 파라핀(Paraffin)계 탄화수소, 나프텐계(Naphtene) 탄화수소, 방향족(Aromatics)탄화수소로 대별되고 비점(Boiling Point)에 따른 분자량과 탄소수를 가지고 있다.

이 외에는 올레핀(Olefin)계 탄화수소가 있으며 이는 이중 결합이 있는 탄화수소이고 안정성이 좋지 않아서 기유 성분으로는 부적합하다. 또한 일반적으로는 불순물이라고 불리우는 황(Sulfur)화합물, 질소(Nitrogen)화합물, 산소(Oxygen)화합물들이 포함되어 있다.

2-2. 용제 정제 (Solvent Refined)

용제 정제 장치는 용제의 용해력을 이용해서 점도지수가 낮아지는 원인이 되는 방향족분을 원료유 중에서 물리적으로 제거하는 장치이고 정제장치로서는 가장 널리 보급되어 있는 장치이다. 대표적인 추출법으로는 Flural 추출법과 Phenol 추출법이 있다. 용제 추출 후에 유동성을 개량하기 위하여 용제탈납 장치를 이용해서 왁스(Wax)분을 분리하고 마무리 공정으로 백토처리법과 수소 마감처리법(Hydrofinishing)이 있으나 공해 방지의 견지에서 수소마감처리법이 널리 이용되고 있다.

2-3. 수소화 처리법 (HydroTreating Process)

최근 보급되고 있는 기유정제 기술로서는 수소화처리장치가 있으며 이 방법은 고체촉매를 이용하여 고압하에서 방향족등을 화학적으로 수소화분해하여 점도지수가 높은 포화탄화수소로 변환시키는 장치이다.

Petro-Canada에서는 가혹도가 더 심한 수소화처리 단계를 반복하는 2단계 방식을 사용해서 기유를 생산하고 있으며 용제정제 장치에서는 원유의 선택성이 있는데 반해서 수소화처리법은 어떤 원유에서도 일정한 품질의 윤활기유를 생산할수 있는 이점이 있다.

첫단계는 증류 유분을 고온(390°C)과 고압(3000psi)의 가혹한 조건하에서 특수촉매(Ni-W 합금)를 사용해서 수소를 첨가시킴으로 원료유중에 있는 질소, 산소 및 유황을 포함한 불순물을 전부 분해 제거하고 다환방향족(Polycyclic Aromatics)를 단환방향족(Mono-aromatics)과 Cyclo-Paraffins(나프텐 성분)으로 변환시킨다. 이 단계에서 점도지수가 낮은 방향족을 개환 포화하여 점도지수를 증가시킨다.

다음에는 왁스(Wax)분을 제거한 후 다시 2단계수소화처리탑으로 보내어 첫단계보다는 가혹도가 약간 완화된 조건(290°C, 300psi)하에서 먼저와 다른 촉매를 사용하여 수소를 첨가시키면 모든 분자가 포화되어서 구조의 안정성이 최대한으로 증가한다.

여기에서 사용하는 2단계수소화처리 장치를 그림-1에 표시하였고 생산한 수소화처리기유(HydroTreated Paraffins, 이하 HT 기유라 부름)를 질량분석기로 분석하여 용제정제파라핀계(Solvent Refined Paraffins, 이하 SR 기유라 부름), 나프텐계 기유와 표-1에서 비교하여 보았다.

표-1. 기유성분

질량분석 % wt

점도(40°C) : 32cSt

	나프텐 기유	SR 기유	HT 기유
Paraffins(Iso & Normal)	12.20	17.74	32.60
Cycloparaffins			
(1-2 Rings)	28.51	39.70	50.33
(3-6 Rings)	17.49	26.70	17.04
Aromatics			
(1-2 Rings)	24.86	13.09	0.03
(3-5 Rings)	6.20	1.28	NIL
Thiophenes	9.10	0.19	NIL
Polar Compounds	1.64	1.30	NIL
Sulfur(ppm)	13400.00	500.00	NIL
Nitrogen(ppm)	160.00	30.00	1.00

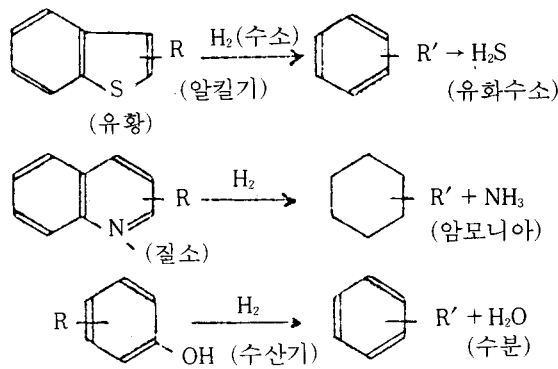
위 표에서 보는바와 같이 HT기유에서는 나프텐성분(Cycloparaffins)이 증가해서 67%까지 차지하게 되고 n-Paraffins, iso-Paraffins, 그리고 cyclo-Paraffins의 혼합물이 되며 방향족과 유황, 질소 및 산소를 포함한 불순물이 완전히 제거 된다. 따라서 HT 기유는 종래의 윤활기유와는 전혀 다른 물리적, 화학적 성질을 나타내게 된다.

2-4. 화학반응과 구조

특수촉매하에서 적절한 운전조건을 유지하면 Cracking, Saturation, Purification 반응등의 조화로 윤활기유로서 부적합한 원료유를 사용해 최상급의 윤활기유를 생산할수 있다. 그 반응을 간단히 기술하면 아래와 같다.

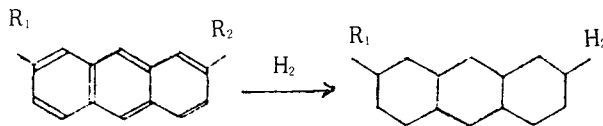
(1) 불순물 제거(Purification)

황(Sulfur), 질소(Nitrogen), 산소(Oxygen)화합물 등의 불순물이 수소와 화학하여 분해되어 제거되는 반응이다.



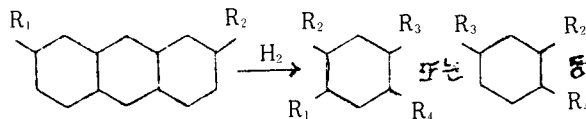
(2) 포화반응(Saturation)

다환방향족 화합물 (Polycyclo Aromatics)의 수소와 포화반응을 거쳐서 나프텐계 탄화수소로 변환하는 반응이다.



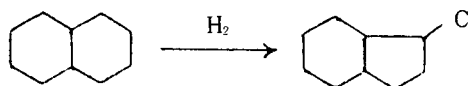
(3) 분해반응(Cracking)

다환화합물이 환(Cyclo ring)이 적은 화합물로 변화되고 동시에 경질과라핀의 분해 생성물로 얻어지는 반응이다.



(4) 이성화 반응(Isomerization)

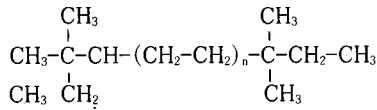
직쇄 탄화수소를 측쇄 탄화수소로 변화시키는 반응이다.



위의 반응등으로 불순물이 완전히 제거되며 불포화물이 완전히 포화물로 변화하는등 분자구조가 재 배치되어 기유의 구성요소 및 Molecular Weight Distribution이 원료유와는 현저히 달라진다.

HT 기유는 n-Paraffins, iso-Paraffins 그리고 cyclo-Paraffins(나프텐계)의 혼합물이 되고, 파라핀의 분자구조는 아래와 같이 표시된다.

Paraffinic

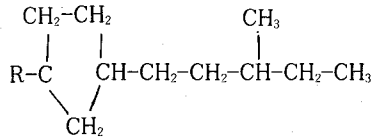


where n = 3 to 10

이 구조의 특성은 분자가 완전히 포화되어서 불포화물이나 올레핀(Olefin) 또는 이중 결합이 완전히 제거되었고 탄소분자는 직쇄형(Normal) 또는 분기형(Iso)으로 배치되어 있다.

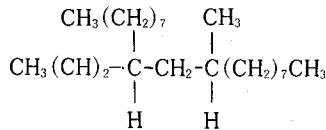
HT기유에서는 나프텐 성분이 SR기유나 나프텐기유보다 증가하게 되고 화학적 성상에 커다란 영향을 주게 된다. 나프텐계의 분자구조는 다음과 같이 표시된다.

Naphthenic



나프텐은 파라핀과 비슷하나 탄소분자가 포화 또는 싸이크로 환(Cyclo Ring)에 결합되어 있다. 따라서 HT 기유는 파라핀 분자구조와 나프텐 분자구조의 혼합물이 되어서 iso-Paraffins이 주성분이 되고 아래의 합성유와 비교해 보면

PAO(Polyalphaolefin)



PAO와 같이 분기도가 높고 서로가 뺨뺨이 겹친 구조가 된다. 이 때문에 화학적으로나 열적으로 매우 안정된 성상을 나타내게 된다.

3. 수소화처리 기유의 특성

윤활유 유분 중에는 원유의 종류에 따라서 차이가 있지만 유황(Sulfur), 질소(Nitrogen), 산소(Oxygen)등을 함유하는 헤테로 화합물(Hetero Compound)이 포함되어 있어서 여러가지 특성에 영향을 준다. 더우기 질소, 산소 화합물과 같은 극성 화합물(Polar Compound)을 미량 포함하여도 항유화성(Demulsibility), 거품특성(Foaming)등 계면화학적 특성에 악영향을 주고 색상(Color)이 나빠지며, 냄새가 나고, 안정성이 낮아지는 원인이 된다. 유분을 수소화 처리하면 모든 불순물이 제거되어서 무색(No Color), 무취(No Ordor)의 기유가 되고 극성화합물(Polar Compound)이 전부 포화(Saturate)되기 때문에 항유화성(Demulsibility)이 표-2에서 다른 기유와 비교한 것 같이 증가하게 되고, 극성(Polarity)이 적어지면 적어질수록 항유화성(Demulsibility)이 개량되고 HT 기유는 매우 우수하게 된다.

표-2. 향유화성 (Demulsibility)

Emulsion Characteristics, ASTM D-1401

점도 CST 40°C	22L.Neutral	100H.Neytral	극성 (Polarity) %
나프텐 기유	* *	29-22-29(60)*	0.6-2.0
SR 기유	35-30-27(30)	35-30-15(30)*	0.5-0.8
SR 기유	41-37- 2(15)	41-39- 1(10)*	0.1-0.3
HT 기유	40-40- 0 (1)	40-40- 0 (5)	NIL

불순물이 완전히 제거되고 방향족이 전부 포화탄화수소가 되어서 분기도가 높으며 꼭짜인 분자구조가 되기 때문에 열적으로 매우 안정된 구조가 되어서 비점(Boiling Point)이 높아진다. 따라서 인화점이나 발화점이 높아져서 작업 안정성에 큰 도움이 된다. 그림-2에서 HT 기유와 SR 기유의 비점을 비교하였다. HT 기유는 SR 기유보다는 비점이 높아져서 휘발성이 적으므로 윤활유로 생산할 때 소비량이 적어진다.

HT 기유는 포화탄화수소로 되어있기 때문에 고온에서 열분해가 쉽게 일어나지 않고 탄소퇴적물이 거의 생성하지 않는다. 이것을 600N 기유에 대해서 Panel Cokes Test을 통해서 시험하여 그 결과를 표-3에서 SR 기유와 비교하여 보았다.

표-3. 600N 기유의 Panel Cokes Test

	퇴적물 무게 (mg)
HT 기유	17.2
HT 기유 (중동산 원유)	13.0
SR 기유	67.1

사용한 계기 : Rosana Model C. Federal Standard Apparatus 3462T.

시 험 조 건 : Panel 온도 293°C

Sump 온도 121°C

4hrs, Continuous Splash

HT 기유에서 생성되는 퇴적물이 SR 기유의 것과 비교하면 75% 감소한다는 것을 알수 있고 이것은 열적으로 매우 안정하다는 것을 알수 있으며 또한 탄화하기 어렵다는 것을 의미한다.

윤활기유의 가장 중요한 특성은 점도지수(Viscosity Index, VI)이고 이것은 점도가 온도에 따라서 변화하는 척도이다. 파라핀 분자의 직쇄구조의 크기(비율)는 점도지수를 향상시키는데 가장 많이 기여하고 있다. 탄소수소 중에 점도지수가 가장 높은것은 직쇄파라핀이고 C₂₀이상의 직쇄파라핀은 상온에서는 고체이며 탈납(Dewax)했을때는 기유중에서 거의 제거된다. 유동점이 0°C 이하에서는 점도지수가 높은 성분은 분기도가 낮은 분기 파라핀(iso-Paraffin)이고 유동점까지의 범위내에서는 직쇄구조의 비율이 높은 분자구조를 소유하고 있어야 한다. 반대로 점도지수를 적게함으로서 점도지수를 향상시킬수 있다. 나프텐기유는 정제도가 높아도 점도지수가 낮은것은 잘 알려져 있는 사실이다. 수소화처리법에서는 불포화물이 완전히 포화되고 방향족이 거의 제거되기 때문에 가장 높은 점도지수를 가지게 된다. 다음 표에 각 기유가 차지할수 있는 점도지수 범위를 방향족의 양을 함수로 비교하여 보았다.

	점도지수(V.I)	방향족성분(%)
나프텐 기유	0-50	30-45%
SR 기유	80-98	9-20%
HT 기유	95-110	0.0-1%

V.I. 110 이상은 HT 기유의 첨가 효과가 뛰어나기 때문에 점도지수 향상제(V.I. Improver)를 가해서 용이하게 얻을수 있다.

나프텐기유는 왁스분을 포함하고 있지 않기 때문에 저온특성이 우수한 기유이다. 그러나 공급량이 부족하기 때문에 그 대치품의 요구가 증가하고 있고 HT 기유는 불순물이 거의 제거되고 불포화물이 포화탄화수소로 변화하면서 합성유 PAO와 같이 분기도가 높고 밀집된 구조를 가지기 때문에 저온유동성(Pour Point)이 좋아진다. 아래 표에서 각 기유의 저온특성을 비교하여 보았다.

표-4. 유동성(Pour Point)

점도 CST, 40°C	22L.Neutral	100H.Neutral	460 B. Stock
나프텐 기유	-40°C	-22°C	-12°C
SR 기유	-18°C	-15°C	-12°C
HT 기유	-18°C	-15°C	-12°C

HT 기유와 SR 기유는 저온특성이 동등하나 HT 기유는 유동점강하제(Pour Point Depressant)의 첨가 효과가 좋기 때문에 유동점을 -40°C 이하로 쉽게 내릴수 있다. 산화안정성을 좌우하는 요인은 방향족과 유황성분이며 정제도를 높이면 자연 산화방지제인 유황성분이 제거되기 때문에 산화에 대해서 약해지지 않는다는 염려를 하게 된다. HT 기유의 특징은 각종의 첨가제를 잘 용해시키고 첨가효과가 뛰어나게 나타나는 것이다. Rotary Bomb Oxidation Test(RBOT)를 사용하여 산화방지제(Antioxidant)를 용해한 HT 기유와 SR 기유의 산화시간을 그림-3에서 비교하였다. HT 기유는 산화방지능력이 SR 기유보다는 뛰어나고 점도가 높을수록 산화안정성이 향상된다는 것을 알수 있다. 또한 산화시간(Oxidation Time)은 포함되어 있는 방향족의 양에 따라 변화하고 표-5에 표시되어 있는것과 같이 방향족 성분을 거의 제거한 HT 기유는 SR 기유 보다는 산화시간이 약 2배 길어진다는 것을 알수 있다.

표-5. 산화안정성(Oxidation Resistance)

RBOT.....ASTM D-272 결과 (분)

점도 CST, 40C	22	100	460	방향족(%)
나프텐 기유	*	60	45	30-45
SR 기유	200-300	200-300	300-350	9-20
HT 기유	375	435	435	0.5

(0.5% DBPC Present)

* 10CST 40°C 나프텐 기유..... 95분

Turbine Oxidation Stability Test(TOST)에서도 같은 현상을 관찰할수 있고 SR기유는 산화시간(TAN 이 2.0될때까지) 이 보통 2,000-3,000시간 걸리지만 HT 기유에서는 4,000시간 이상이 되는 것이 보통이다.

지금까지는 단일 산화방지제의 경우를 고찰하였으나 다음은 혼합산화방지제의 경우를 고찰하여 보았다. 두개의 산화방지제를 혼합하여 전체농도 0.5wt%로 유지하면서 산화방지제 비율(A과 B)을 변경하면서 점도와 TAN의 변화량을 1P-48Test를 통해서 측정하였다. 사용한 조건은 200°C에서 24시간이었고 이들 결과를 그림-4와 5에서 비교하였다. SR 기유와 나프텐 기유에서는 혼합산화방지제의 첨가효과는 전혀 나타나지 않았으나 HT 기유에서는 비율이 90 : 10에서 50 : 50사이에서는 첨가효과가 현저하게 나타났고 점도, TAN등이 이 범위내에서는 지극히 소량 변동하였다. 다시말하자면 산화는 전혀 생기지 않았다. 이는 HT 기유가 화학성분이 다른 기유와는 다르고 산화기구도 전혀 다르다는 것을 의미한다.

4. 보건과 환경

4-1 건강

HT 기유는 순도가 높기 때문에 약간의 부가적 처리만 하면 식품가공품이나 가정용 제품에 사용할 수 있다. 이 기유는 몸무게의 5mg/kg(rat, oral)이상의 수준까지 독성이 없으며 이것은 69kg(1591b)의 몸무게의 사람이 287mg(10oz)를 섭취할수 있는 양과 동등하다는 것을 의미한다. 채래식 윤활기유에서 인체와 동물에 발암성이 있는 것으로 알려진 것은 다환방향족(Polynuclear Aromatics, PNA)이고 그중에서도 잘 알려진 것은 Benzoalpha-pyrene이다. 이들 물질은 HT 공정에서 완전히 제거되었고 샘플을 분석한 결과를 다음 표에 표시하였다.

탄화수소	농도(ppm)	발암성
단환방향족(Mono-aromatics)	3,000-12,000	음성
2환방향족(Diaromatic)	200-900	음성
3환방향족(Triaromatic)	100이하	음성
PAN-Group A	0.9-2.5	음성
PAN-Group B*	0.2-1.1	양성
Benzo(a) Pyrene	0.02-0.10	양성

* Group B : Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo(k)fluoranthene
Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3,-c,d)Pyrene

발암물질(Carcinogen)이 1000ppm이상 포함하고 있는 물질을 발암성이라고 부른다. 위 표에서 보는바와 같이 HT 기유는 1000ppm 보다 천배나 적은 0.02-1ppm의 미량을 포함하고 있기 때문에 발암성은 없고 다음 규격에 의하여 위험성이 없는 물질로 분류되어 있다.

* U.S Hazard Communication Standard(29 CFR 1910.1200)

* Canada's Hazardous Product Act (WHMIS)

또한 HT 기유는 독립된 제3의 시험소에서 USFDA Test에 의해서 독성시험을 하였고 그 결과를 다음에 표시하였다.

Test Species	Test Mode	Test Type	Concentration	Conclusion
Rabbit	Oral	LD 50	>5000mg/kg	Non-toxic in all Practical situations
Rabbit	Dermal	LD 50	>2000mg/kg	Non-toxic in all Practical situations

Test Species	Test Mode	Test Duration	Test Score	Conclusion
Rabbit	Eye	72Hr	0	Non-Irritating
Rabbit	Skin	72Hr	0	Non-Irritating

사용한 동물은 토끼였고 눈, 구강, 피부등에 대한 독성은 전혀 관찰할수 없었다. 1986년에 Petro-Canada의 모든 제품에 대한 독성시험(Toxicological Test)을 실행한 결과, HT 기유는 modified Ames Test로 시험했을 때 발암성이 전혀 없는것으로 나타났다. 또한 HT 160N(M/H)에 대한 동물시험을 실시한 결과도 발암성이 전혀 없는것으로 나타났다.

OECD Test Guidelines 401, 403 그리고 404에 의하여 피부와 구강에 대한 독성을 시험했을때는 피부 또는 눈의 자극성에 있어서 WHIMS 기준에 훨씬 미치지 못하기 때문에 Class D₂ Subdivision B로 분류되었다. 따라서 WHIMS 규격에 의해서 “Non-Controlled”로 분류되어있다.

4-2. 환경

HT 기유는 냄새가 없고 증기압이 낮아서 작업중에 기계에서 새어나오는 경우가 적다. 따라서 냄새가 나지않고 미스트가 없는 쾌적한 작업 분위기를 조성할수 있다. HT 기유는 생물학적 시험(Bio-assay Test)을 한 결과 환경적으로 독성이 없는것으로 판명되었다.

Test Species	Test Duration	Test Type	Concentration	Conclusion
Ceriodaphnia Dubia	48 Hours	LC50	>100,000mg/L	Non-Hazardous
Mysid Shrimp	96 Hours	LC50	>100,000mg/L	Non-Hazardous
Rainbow Trout	96 Hours	LC50	>100,000mg/L	Non-Hazardous

생선이 살고 있는 물에 HT 기유를 혼합하여도 100,000mg/L 이상 까지는 생선이 생존하는데 아무 지장이 없었다.

HT 공정에서 방향족을 1% 이하로 제거했기 때문에 PCBs(Polychlorinated Biphenyls)를 전혀 포함하고 있지 않다. PCBs는 변압기유등에서 발생하는 발암성 물질이고 HT 기유는 사용중에 열적분해가 일어나서 열화물이 생성하게 되는데 이 속에 방향족은 전혀 포함되어 있지 않아서 토질이나 수질 오염이 없다. 일반 광유를 사용한 윤활유는 생분해성(Biodegradable)이 매우 느려서 해양 오염의 원천이 되고 있다. 일반적으로 포화탄화수소는 방향족 보다는 생분해성이 매우 빠르고 HT 공정에서 방향족은 완전히 포화탄화수소가 되기 때문에HT 기유는 방향족을 다량 포함하고 있는 SR 기유보다는 생분해율(Biodegradable rate)이 높아서 해양오염을 감소시킬수 있다.

HT 기유는 순도가 높고 99%이상 포화탄화수소로 구성되어 있기 때문에 사용후에 재생유로 손쉽게 재 정제하여 사용할수 있다. 물론 환경에 미치는 영향은 첫번째 보다는 떨어지지만 다른 재생유 보다는 훨씬 우수하다. 또한 연료로 사용했을때도 발암물질이 제거되었기 때문에 대기오염의 염려가 없다. HT 기유를 사용한 윤활유는 순도가 높고 열 및 산화안정성이 뛰어나기 때문에 수명이 다른 윤활유 보다는 길어서 장기간 사용할수 있다. 따라서 자주 급유할 필요성이 없어지고 폐유의 도수가 훨씬 줄어 들으므로 환경 오염문제에 큰 도움이 된다.

5. 결 론

가혹한 2단계 수소화처리 공정(Severe Two Stage Hydrotreating Process)에서는 수소와 촉매를 이용하여 적절한 정제장치 운전조건을 구하면 합성유에 가까운 고품질 기유(Base Oil)를 인공적으로

11. API, Petroleum Process Stream Terms Included in the Chemical Substances Inventory Under the Toxic Substances Control Act(TSCA), 1983.
12. API, Acute Toxicity Tests, Paraffinic Oil API Study 78-9, 78-10, 79-4.
13. NIOSH, The Industrial Environment- Its Evaluation and Control, 1973.
14. Petro-Canada Inc. Petro-Canada Report on Modified Ames Tests of Petroleum Basestocks, 1986.

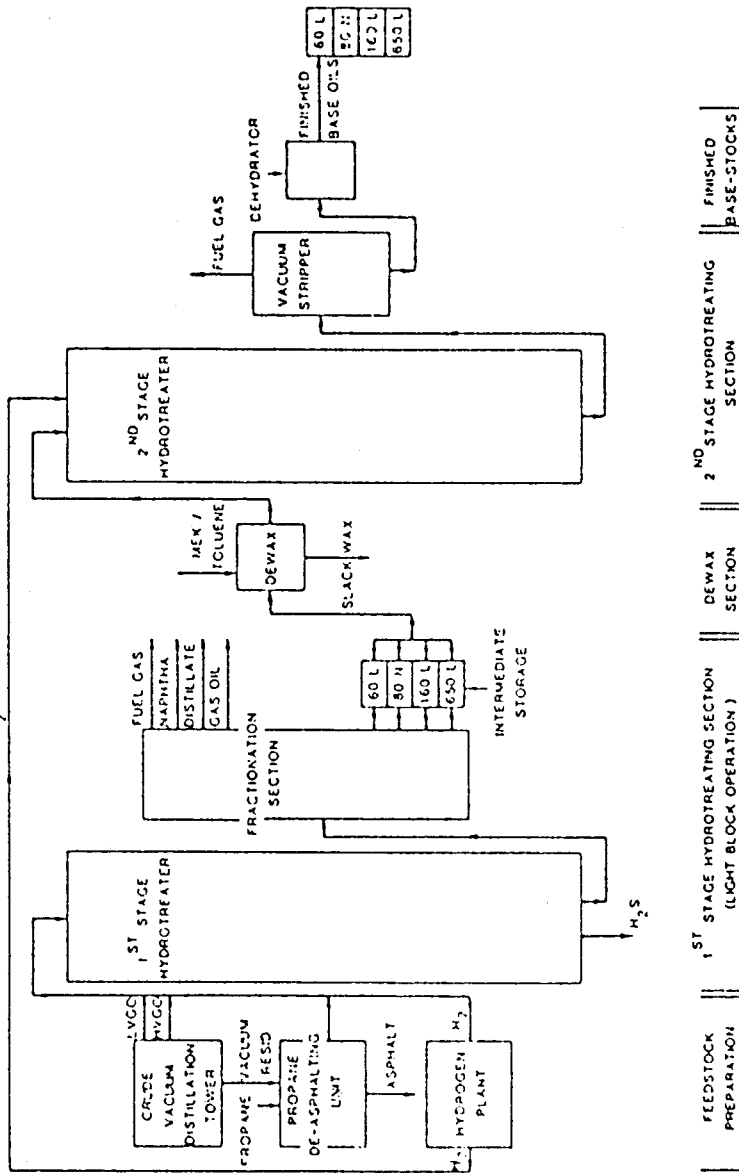


그림 1. 2단계 수소화처리 공정

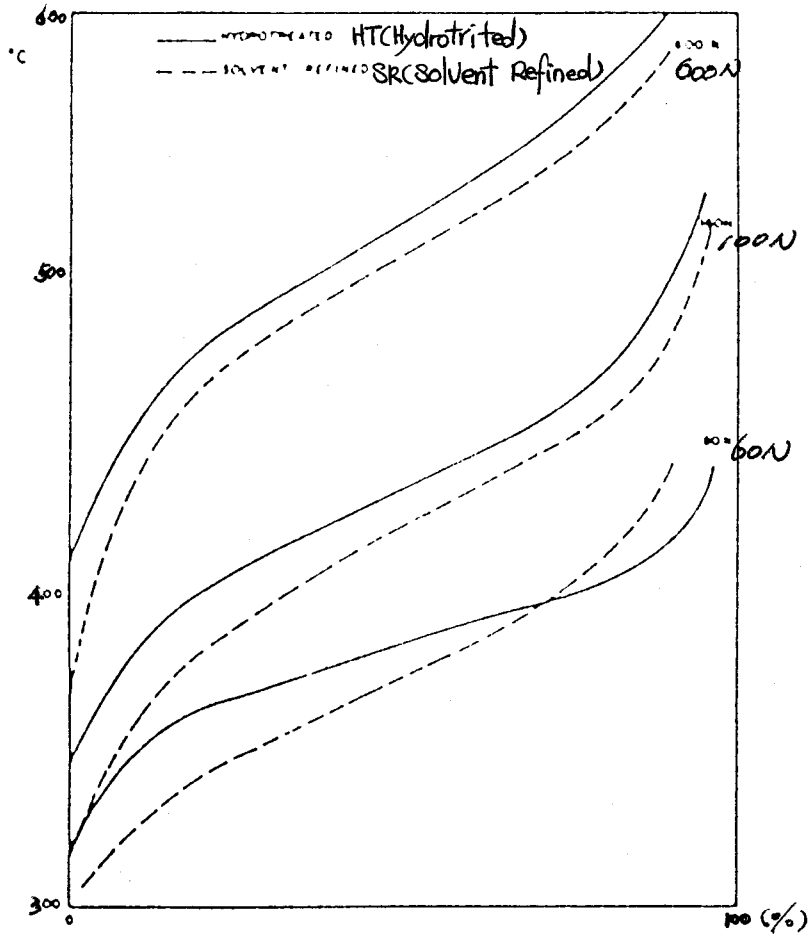


그림2. HT 기유와 SR 기유의 증류 특성

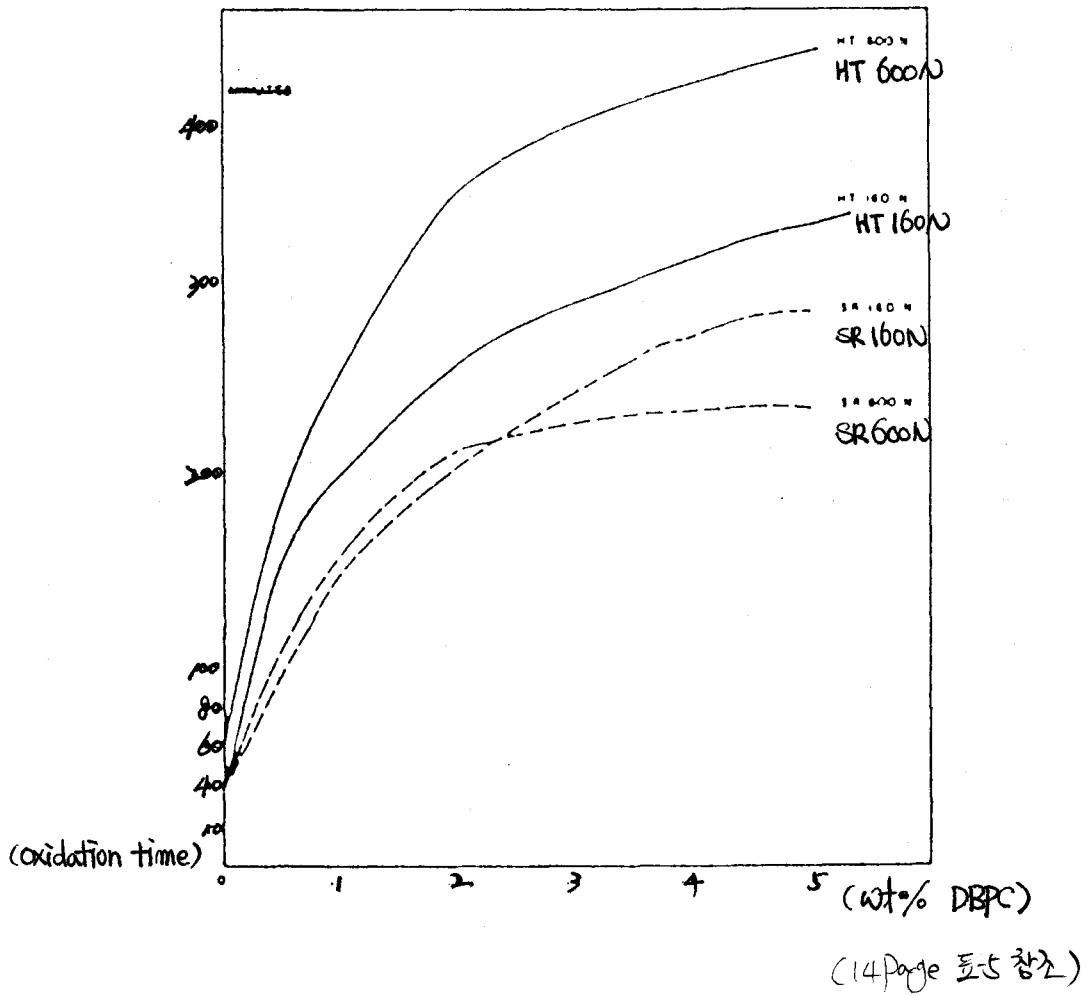


그림 3. HT 기유와 SR 기유의 산화안정성 비교 (Rotary Bomb Oxidation Test)

% Viscosity Increase

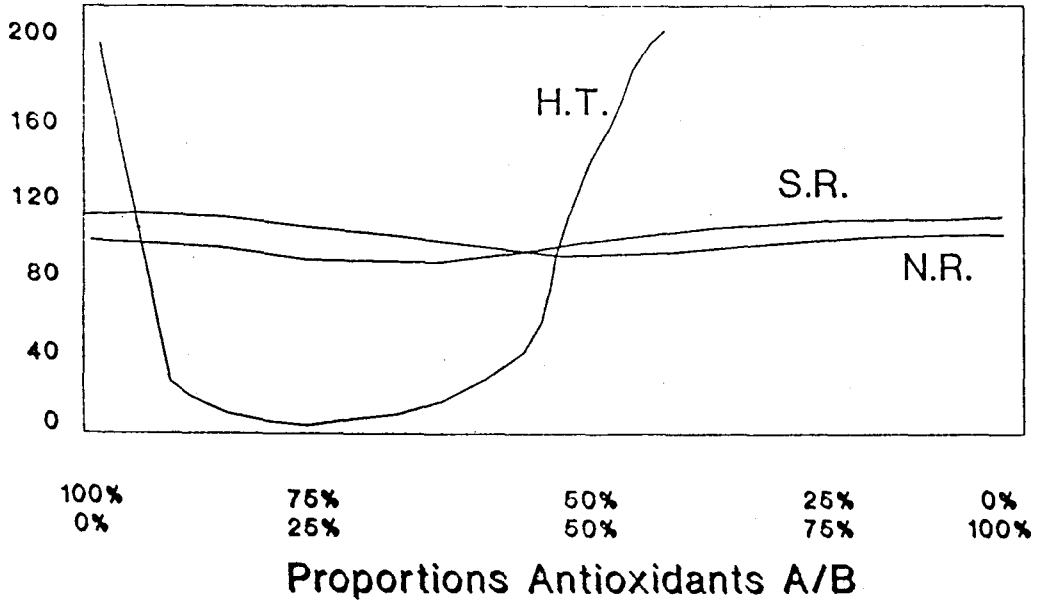


그림 4. 혼합산화방지제의 산화안정성(IP-48 Test, 200°C, 24hrs)-점도변화

T.A.N.

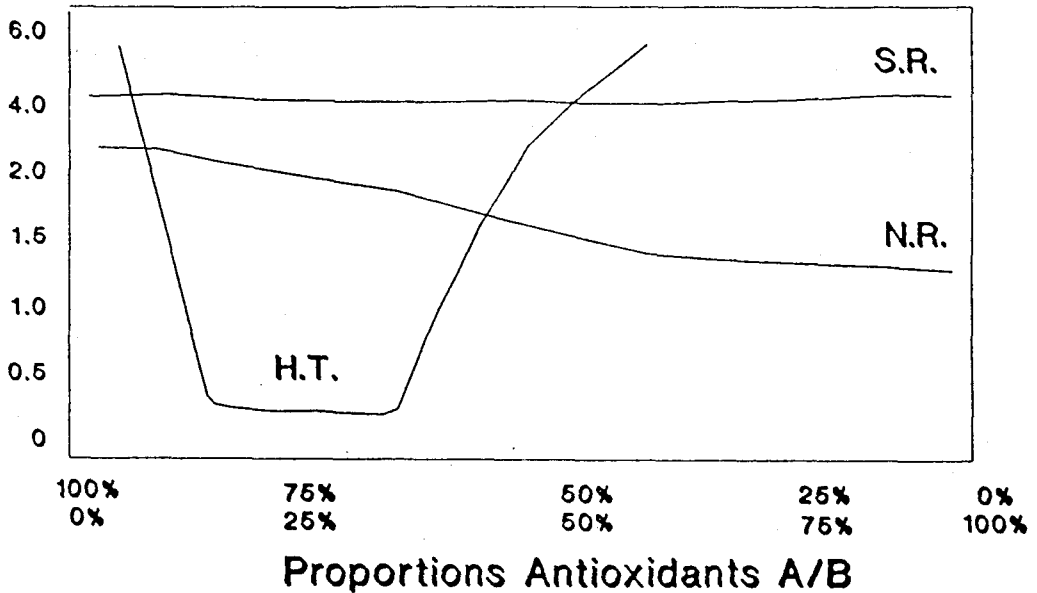


그림 5. 혼합산화방지제의 산화안정성(IP-48 Test, 200°C, 24hrs)-전산가 변화