

윤 활 연 구

합성윤활유

한국과학기술연구원 기전연구부
최 주 환

1. 서 론

본고는 차세대에 자동차용 윤활유, 산업적 응용분야에서 석유계 윤활유를 대체하며 급격한 성장이 기대되는 3가지 주된 합성 윤활(기)유에 대한 기술적, 경제적인 측면에서의 정보를 4회에 걸쳐서 기술코져한다. 여기서의 3가지 합성윤활유는 다음과 같다.

선형 알파 올레핀 올리고머(Linear Alpha Olefin Oligomers)
네오 폴리올 에스테르(Neopolyol Esters)
Dibasic Acid Esters

위의 3가지 일반적인 유형들 각각으로부터 제조된 다음과 같은 대표적인 제품들에 대한 기술적인, 경제적인 측면을 기술하기로 하겠다.

Hydrogenated Decene-1 Oligomer
Technical Pentaerythritol Esters
Di-Tridecyl Adipate

본 기술적, 경제적 측면에서의 각종 정보 자료들은 아래에 기술한 곳들에서 수집, 분석된 것들을 밝혀둔다.

Air Products & Chemicals, Inc.
Allied Chemical Corp.
Bray Oil Company
Celanese Chemical Co.
Chevron Chemical Co.
Continental Oil Co.
Corken International Corp.
E.I. Du Pont de Nemours & Company, Inc.
Emery Industries Inc.
Ethyl Corp.
Gulf Oil Corp.
Hatco Chemical Corp.
Hercules Inc.
IMC Chemical Group, Inc.
Mobil Oil Corp.
Pfaudler Co.
Sprout Waldron-Koppers
Stauffer Chemical Co.
U.S. Air Force
U.S. Army
U.S. Navy

2. 요 약

합성윤활유*는 30년간에 걸쳐서 사용되어오고

있으며, 제트엔진, 항공기 그리고 터어빈이 장착, 운전되는 장비들에 사용을 위해 이미 오래전부터 개발, 사용되고 있다. 이들 합성윤활유들은 석유계 윤활유들이 온도 제한성 때문에 작용할 수 없는 극한 지역에서 그 가치가 입증되었으며 수많은 가혹하고 정밀한 분야에 대한 응용등에서도 역시 그 가치가 입증되었다. 표 2.1은 석유계 윤활기유, 본고에서는 거론치 않고 있는 여러가지 합성기유를 포함한 여러가지 합성기유의 성질과 윤활특성등을 비교, 설명해 놓았다.

註)* 윤활유란 윤활기유(80-90%)에다 윤활유 첨가제(10-20%)를 섞은 것이다.

합성 윤활기유 생산공정에 대한 기술적, 경제적 측면에서의 비교

본고에서는 아래 3가지의 합성 윤활기유의 생산을 위한 공정 설계와 경제성 검토등을 피력하기로 하였다.

- (1) Linear alpha olefin oligomers(LAEO), 특히 hydrogenated decene-1 oligomer.
- (2) Technical pentaerythritol과 valeric, heptanoic 그리고 pelargonic acids의 혼합물과의 반응에 의해 생성된 Neopolyol esters.
- (3) Tridecyl alcohol과 adipic acid와의 반응에 의한 Di-tridecyl adipate

LAEO 공정설계와 경제성 검토는 3,500만 파운드/년(16,000 MT/년) 공장을 기준으로 하였다. 이용량은 Gulf의 500만 갤론/년 oligomer 공장과 대략 일치된다. technical pentaerythritol ester와 di-tridecyl adipate 각각에 대한 공정설계 및 경제성 검토는 각각 1,000만 파운드/년(4,500 MT/년) 생산을 기준하였다. 1,000만 파운드/년 용량은 각 ester 유형의 윤활기유에 대한 전체 연간 미국내에서의 소비량의 약 25-50%와 일치되는 양이며 신규공장을 위한 전형적인 용량이다. 다음은 이들 생산공장에 대

한 자본투자, 생산원가(생산비) 그리고 풀 가동시의 제품단가등에 대하여 위 3가지 합성윤활기유 공정을 비교해 놓았다. 본고에서의 제품단가** 단위인 달러/갤론 표시는 센트/파운드 표시보다도 훨씬 더 유용하므로 이들 윤활기유들은 단위 부피 기준 달러로 판매된다.

註)** 제품단가=생산비에다 전체 자본금에 대한 25% 회수비를 합한 것임(세전).

이들 3가지 합성윤활기유들에 대해서 자동차용 crankcase 윤활제가 추후 10년에 걸쳐서 가장 큰 성장 정도를 보일 것이다. 자동차용으로의 이들 3가지 합성기유들의 성능은 대략적으로 같으므로 제품단가는 산업 성장율을 지배하게 될 것이라는 사실을 가정해 보는 것은 필연적이다. 이러한 근거하에 linear alpha olefin oligomer(LAEO)는 가장 큰 성장을 보일 것이며 그다음 dibasic acid esters와 neopolyol esters가 될 것이다. 이들 3가지 합성기유 각각에 대한 제조를 위한 경제성과 공정 검토는 다음에 기술하겠으며 이들 3가지 생산공정 각각에 대한 경제성 검토는 표 2.2에 요약하였다.

Hydrogenated Decene-1 Oligomer (LAEO)

이 생산공정에 대한 개략적 한계 투자금액은 250만 달러이다. 제품단가(요구되는 460만 달러의 전체 고정자본에 근거하여 세전 25%/년 자본 회수금을 포함)는 46.1 센트/파운드이며, 2.95달러/갤론과 동일하다.(이것은 decene-1에 기준하였다. 1Decene-1은 2개의 회전 반응기에서 연속적으로 BF₃-부탄올 착물의 존재하에서 43°C, 50psig(3.4atm)에서 계속적으로 올리고머화 된다. 반응기로부터 유출되는 생성물은 BF₃(그리고 그것의 착물), decene-1/decane 혼합물 그리고 decene-1의 dimer를 제거기 위하여 한개의 distillation column과 두개의 wiped-film evaporators에서 정제된다. decene-1은 distillation column에서 더 정제되어 올리고머

화를 위해 재순환된다. 불포화 올리고머 혼합물 (trimers, tetramers 그리고 pentamers)은 니켈-on-kieselguhr 촉매로 충전된 column에서 200°C, 335psig(22.8atm)에서 계속적으로 수소화되며 미반응 수소를 제거키 위해 연소시킨 후 냉각시킨다. 이 수소화된 올리고머 혼합물이 바로 생성제품이다. decene-1(98.6wt% decene에 1.4wt% decane) 원료를 기준한 수소화된 올리고머 생성물의 수율은 87.6wt%이다. 이 생산공정은 "B"급의 신뢰성이 주어진다.

Technical Pentaerythritol Esters (Neopolyol Esters)

생산 공정에 관한 한계투자와 전체 고정자본 투자는 각각 200만 달러 및 340만 달러이다. 에스테르 제품 혼합물은 technical pentaerythritol과 3가지 short-chain fatty acids인 25 mol%의 valeric, 50 mol% heptanoic 그리고 25 mol% pelargonic acids의 혼합물과의 반응으로 얻어진다. 이러한 3가지 산의 혼합물의 가격은 55.2센트/파운드이다. 나중의 2가지 산은 전체 원료 가격의 거의 70%를 차지한다. 이 에스테르 혼합물의 제품원가는 전체 고정자본에 근거한 세전 25%/년 자본회수, 89.6 센트/파운드 혹은 7.45 달러/갤론이다. technical pentaerythritol과 산 혼합물은 220°C와 대기압하에서 회전젓개가 달린 반응기에서 에스테르화 된다. 이때 Paratoluene sulfonic acid가 촉매로 사용된다. 에스테르의 정제는 연속적이다. Wiped-film evaporator에서 반응 혼합물로부터 회수된 여분의 산들은 에스테르화를 위해 재순환된다. 에스테르 생성원은 잔류산을 제거키 위해 수용액 상태의 라임 슬러리와 반응하며 물을 제거키 위해 가열되며 미반응 라임과 다른 고형물을 제거키 위해 필터로 걸러낸다. 필터로 걸러진 에스테르 생성원은 2차 wiped-film evaporator에서 기화시켜 정제되어 에스테르 제품으로서 응축된다. 생성물 수율은 이론적으로 95%이다. 본 생산공정은 "C+급" 신뢰성이 부여된다. 에스테르화 공정은 이미 확립된 공정이나 불확실한

영역은 에스테르화 시간, 온도 그리고 촉매(촉매는 공정설계에서 사용되는 에스테르화 온도에 실제적으로 큰 영향을 미친다.) 가능성이 있는 기타 불확실한 영역은 연속적인 정제과정이다. 아직까지도 batch 정제 방식이 광범위하게 사용되고 있다.

Di-tridecyl Adipate (Dibasic Acid Ester)

본 생산 공정에 대한 개략적 한계 투자는 190만 달러이다. 전체 고정 자본 투자는 대략 280만 달러가 된다. 원료물질은 아디프산(adipic acid)과 tridecyl alcohol이며 각각 40.5센트/파운드와 33센트/파운드이다. 제품원가(전체 고정자본에 근거 25%/년 자본회수금 포함, 세전)는 62.6센트/파운드 혹은 4.75달러/갤론. 아디프산과 트리데실 알코올은 180°C, 대기압하에서 젓개가 달린 반응기에서 batch 규모로 에스테르화 한다. 이때 paratoluene sulfonic acid가 촉매로 사용된다. 에스테르의 정제는 연속적이다. 여분의 트리데실 알코올은 wiped-film evaporator에서 반응 혼합물로부터 회수되어 에스테르화를 위해 재순환된다. 잔류산을 제거키 위해 에스테르 생성원은 소다수와 반응시키며 수분을 제거키 위해 가열하며 고형물을 제거키 위해 필터로 걸러낸다. 필터로 걸러낸 에스테르 생성원은 2차 wiped-film evaporator에서 기화에 의해 정제되어 에스테르 제품으로 응축된다. 제품 수득율은 이론적으로 95%이다.

3. 합성 윤활기유 산업동향

가솔린 엔진을 위한 자동차용 합성 윤활유

오늘날 판매되고 있는 자동차용 합성 윤활기유를 석유계 기유와 혼합한 부분 합성윤활유는 가솔린 엔진용 윤활유 시장을 위한 것이다. 이러한 자동차용 합성 윤활유는 높은 가격(고급 다급 점도의 석유계 윤활유 가격의 4배 이상)이지만 더 긴 교환주기, 개선된 주행거리, 높고 낮은 온도 모두에서(높은 점도지수) 훌륭한 윤활특성을 보이고 있다. 석유계 윤활유와 비교해서 합성 윤활

유는 훌륭한 고유의 열안정성과 월등한 청정성과 분산성 때문에 더욱 더 긴 교환주기를 준다. 이러한 성질들은 연장된 교환기간을 통하여 낮은 기화손실과 감소된 슬러지 형성을 나타낸다. 추운날씨에서 사용되는 합성 윤활유는 점도증가나 여분의 윤활유 감소없이 정상적인 엔진 가동 온도보다도 더 높은 온도에서 사용될 수 있다. 저온 시동과 극압성능과 내마모를 위해 Zinc dithiophosphate(Zn-DTP) 첨가제가 혼합된 등급 혹은 다급 점도용 석유계 crankcase용 윤활유는 역시 Zn-DTP가 기화성 윤활유를 초래하고 촉매 변환기의 촉매를 오염시킨다는 결점을 갖는다. 미국에서 인기를 얻고있는 4기통 가솔린 엔진은 0°F와 같은 저온에서 시동과 주행에 여러가지 어려운 점이 있다. 다급 점도용 석유계 윤활유는 정상적이거나 더 높은 엔진가동 온도에서 여분의 증발감량과 마모증가등 2가지 결점을 가지고 있다. 이러한 어려운 점들은 적절한 합성 윤활유에서는 일어나지 않는다. 사실상 5W-20의 점도와 -35°F와 같은 저온에서의 시동성은 미국에서 광범위하게 사용되는 합성유의 주된 특징이다. 앞으로 여러해 안에 crankcase유는 대부분 위에 나타난 이유들 때문에 현재의 10W30이나 10W40 범위에서 5W20이나 7.5W20의 점도범위를 갖일 것이다. 합성유의 사용은 디젤 자동차 시장과 함께 성장하게 될 것이다. 현재의 윤활유 첨가제 기술과 더불어 디젤 연료 연소 매연은 내마모 첨가제인(Zinc dithiophosphate)의 성능을 저하시키며 crankcase유를 교환함으로써 최대 3,000마일에서 제거되어야 한다.

첨가제

자동차용 합성 윤활유가 시장에 처음 선을 보였을 때 몇몇 윤활유 제조업자들은 한 회사로부터 합성기유를 사고 타회사로부터 석유계 윤활제를 위해 사용되는 첨가제를 별도로 구입하여 이들을 서로 혼합하여 합성윤활유로서 제조 판매하였다. 이 초기의 혼합 방식의 사용으로인해 초래되는 윤활성능의 결합으로 엔진의 과잉 마모를

초래케 되었다. 그러므로 윤활유 제조자들은 개선된 마모특성과 다른 바람직한 특성들을 달성기 위하여 합성기유에 첨가제를 배합하는 방법을 배우게 되었다. 첨가제는 윤활유의 20%를 이룬다. 합성윤활유로부터 가장 좋은 전체적 성능 특성을 얻기 위해서 첨가제는 사용되는 특별한 기유를 위해 잘 맞춰 제조되어야 한다. 그리고 윤활유 배합 기술자들은 석유계 윤활제에서의 첨가제에 대한 이전 경험에만 의존해서는 안되고 매우 조심스럽게 첨가제의 배합에 신경을 써야한다. 첨가제와 합성기유의 배합은 경험과 과학의 조화이다. 윤활유 첨가제 배합과 그 기술은 독점적이고 비밀스러운 사항이므로 본고에서는 가장 보편적으로 사용되는 첨가제 몇몇과 그들의 특성에 대해서만 간단하게 기술하고 더 보편적인 몇가지 첨가제에 대한 사항들을 아래에 기술하였다.

위의 사항에 덧붙여서 유동점 강하제, 항 유화제 등 몇가지 첨가제 종류가 더있다. 모든 첨가제들이 합성윤활유 배합에 사용되지는 않는다. 합성기유의 독특한 성질의 결과로서 점도지수향상제나 유동점 강하제 없이 몇가지 합성유를 제조하는 것이 가능하다. 그리고 몇가지 첨가제들은 제거될 수 있고 상대적으로 낮은 농도로 사용될 수 있어서 합성유에서의 첨가제의 배합비율이 20% 미만이 될 수도 있다.

제트 항공기 엔진용 윤활유

고온 안정성, 낮은 휘발성, 낮은 유동점 그리고 높은 점도지수와 같은 요구성질들의 조화가 군용, 상업용, 항공기 제트 터빈 엔진 그리고 산업용 제트 터빈용 윤활유로서 유일하게 dibasic acid esters와 neopolyol esters의 사용을 낳았다. 미 공군과 해군은 항공기 터빈 엔진용 윤활유에 대해서 각기 다른 규격을 사용한다. 미 해군에서는 이미 항공기용 터빈 윤활유를 위한 기유로서 더좋은 고온 성질뿐만 아니라 만족스러운 저온성질들을 갖기 때문에 neopolyol esters를 사용한다. 미 공군의 규격요구사항은 그들의 월등한 저온성질들 때문에 dibasic acid esters

로 만든 윤활유들로서 만족된다. 그러나 더 높은 온도에서의 요구사항이 더 많으므로 neopolyol esters의 월등히 우수한 고온 성질들 때문에 di-basic acid ester에 neopolyol esters를 혼합하

여 사용하는 것이 필요하다. 1980년대 초반까지 미 공군은 neopolyol esters기유를 사용한 윤활유만을 사용하였을 것으로 추정되어진다.

Characteristics of Lubricant Additives

Additive Class	Function	Commercial Examples
Detergents	Reduce and prevent high temperature deposits in internal combustion(IC) engines.	Calcium sulfonates, phenates, salicylates, naphthenates.
Dispersants	Reduce and prevent low temperature deposits from stop-and-go driving in IC engines.	polybutene succinimides, succinate esters.
Corrosion inhibitors	Prevent corrosion of non-ferrous metal components by acidic contaminants in the lube oil.	Zinc dithiophosphate(ZnDTP) zinc dithiocarbamates.
Antioxidants	Prevent or minimize oil oxidation (acid and viscosity builduo).	Hindered phenolics, phenyl alpha-naphthylamine, ZnDTP.
Extreme pressure/ antiwear additives	Prevent or minimize destructive metal-to-metal contact under boundary lubrication conditions.	S/P esters, chloro-sulfurized wax, tricresyl phosphate, ZnDTP
Viscosity index(VI) improvers	Minimize changes in lube oil viscosity with temperature.	Alkyl methacrylates, olefin copolymers.

극한지용 엔진 윤활유

자동차 crankcase에 합성윤활유들의 사용은 미 육군이 극한지용 윤활유를 개발기 위해 윤활유 공급자와 함께 연구를 진행하고 있었던 1960년대에 관심을 얻기 시작하였다. 극한지에서의 요구규격은 linear alpha olefin oligomers나 ester 유형의(neopolyol ester 혹은 dibasic acid esters) 기유들로서 제조된 합성윤활유들에 의해서만 만족되어진다. 미 육군의 시험결과 이들 합성윤활유들은 가솔린과 디젤 엔진 crankcases에서 뿐만아니라 연중 가동되는 유압작동유나 강력 transmission유로 작동하는데 석유계 윤활제에 비해서 월등히 우수함을 보였다. 미 육군의 발표된 규격은 가솔린과 디젤 엔진 모두의 crankcase 윤활을 위해 적절하고 4°C-54°C 사이의 온도영역에서 적절하며 전천후 4계절 transmission유로서 극한 사용을 위해 적당한 단급 엔진오일에 적용된다. 이 규격에는 적어도 한개의 공급자인 Gulf사의 oligomer기유 Universal 엔진/트랜스미션 윤활유가 만족되어 왔다. Crankcase 용도를 위한 미 육군 규격에 합당한 오일에 기초한 소비자 시장을 위한 윤활유들은 현재 가능하다. 그러한 윤활유들로서는 3가지가 있는데 하나는 Conoco의 Polar Start DN-600(dialkyl benzene계)이며 또 한가지는 Emery사의 Frigid Go(dibasic acid ester계)이며 그리고 나머지 한가지는 Chevron의 Sub-Zero Fluid(linear alpha olefin oligomers계)이다. 이들 합성유들에 대해서는 더 좋은 가스 연비, 교환주기의 연장, 감소된 마모가 이루어졌다.

산업 분야에의 응용

산업적 응용분야에서의 합성윤활유들의 사용은 성장하고 있으며 자동차 분야에서의 응용에서 두 번째 비율로 계속될 것으로 기대된다. 위에서 기술되어진 바와 같은 이유로 이들 합성윤활유들은 이미 장착된 제트 터어빈들에 사용되어졌으며 제트 항공기용 엔진들에 사용되어진다. reciprocating과 rotary(sliding vane, screw) 콤푸레

서에 대해서 dibasic acid ester계 윤활제의 고온 성질, 산화안정성, demulsibility 그리고 antifoaming 성질들 때문에 사용이 증가하고 있으며 다른 예로는 oven chain 윤활유로서의 사용이다.

제품 생산용량

세가지 합성윤활기유들에 대한 미국내 생산용량은 표 3.1에 나타난 것과 같이 linear alpha olefin oligomers는 1,500-2,000만 갤론/년, neopolyol esters는 2,600만 갤론/년 그리고 dibasic acid esters에 대해서는 3,000만 갤론/년으로 추정되어진다. neopolyol esters와 dibasic acid esters에 대한 생산량의 일부는 유동적이다. 왜냐하면 같은 생산장치로 일반적으로 두가지 유형을 모두 생산할 수 있기 때문이다. 덧붙여서 esters는 가끔 예를들면 plasticizers와 같은 다른 최종 사용을 위해 제조되어진다.

산업동향-일본

일본에서의 합성윤활유 시장은 230만m³(600백만 갤론)이라고 추정되어지며 합성윤활유에 있어서의 일본시장은 두가지 이유 때문에 미국시장과 비교하여 제약점이 있다.

- 군사적 응용의 부재
- 극한 온도지역들의 부재 즉, 일본에서의 온도분포는 미국에서의 그것보다 크고 넓지 못하다.

합성윤활유 생산제한에 한계가 있어 일본에서는 거의 전적으로 수입에 의존한다. 그러나 자동차와 산업적 응용 분야에 대한 합성윤활유에 관한 관심이 고조되고 있다. 3가지 합성윤활기유에 대한 일본에서의 생산능력은 표 3.2에 나타내었다. 다른 동아시아 국가들에서의 합성유 생산 흔적은 없다.

산업동향-유럽

유럽에서의 산업동향에 관한 자료는 불가능하나 한가지 산업정보로는 구 소련(USSR)은 세계로 사용하기에 적당한 higher fatty acids을 얻

기 위한 파라핀의 산화로부터 가능한 저렴한 short-chain fatty acids의 잉여분을 가지고 있다는 것이다. 이들 short-chain(C₄-C₁₆) acid는 neopolyol esters를 제조하는데 사용된다. Acids는 원료물질 비용의 80%를 차지하며 미국에서의 생산 비용의 63% 이상을 차지하기 때문에 유럽에서 이들 acids에 대한 더 낮은 비용은 neopolyl esters에 대한 더 낮은 판매가를 초래한다. 이 사실은 유럽에서 neopolyol esters가 linear alpha olefin oligomers 보다 더 낮은 가격으로 판매되고 있다는 다른 산업 자료로부터의 정보와 일치하며 이 사실은 미국에서의 가격 상황과는 정반대이다.

표 3.1 미국에서의 합성 윤활기유 생산용량

합성기유의 종류 및 생산회사	백만 갤론/년
Linear alpha olefin oligomers	
Bray	9
Gulf	0.5
Millmaster	0.5
Mobil	5-10
계	15-20
Neopolyol esters	
Emery	6
Hatco	5
Hercules	5
Mobil	2
PVO	3
Stauffer	5
계	26
Dibasic acid esters	
Emery	6
Hatco	10
PVO	3
Rohm & Haas	6
Tenneco	5
계	30
총 계	71-76

표 3.2 일본에서의 합성윤활기유 생산 용량

합성기유의 종류 및 제조회사	천 갤론/년(MT)
Linear alpha olefin oligomers	
Lion Fat & Oil	115.0 / (360)
Neopolyol esters	
Nippon Fat & Oil	424.0 / (1,600)
Ajinomoto	4.8 / (18)
New Japan Chemical	8.0 / (30)
Asahi Denka Kogyo	2.7 / (10)
Dibasic acid esters	
New Japan Chemical	
DOA	285.0 / (1,000)
DOS	44.0 / (150)
DOZ	17.4 / (60)
Daichi Chemical Industry	
DOA	570.0 / (2,000)
DOS	8.8 / (30)
DOZ	23.0 / (80)
Sanken Chemical	
DOA	1,000.0 / (3,500)
DOS	29.0 / (100)
DOZ	5.8 / (20)
Mitsubishi Monsanto Chemical	
DOA	570 / (2,000)

* DOA : dioctyl(di-2-ethylhexyl) adipate
 DOS : dioctyl(di-2-ethylhexyl) sebacate
 DOZ : dioctyl(di-2-ethylhexyl) azelate