

〈韓日技術士合同 Symposium〉

量產重質油의 對策에 따른 新製品 開發實用化에 關한 研究(上)



A Study of physical properties and application to new products from the Heavy Residual Fuel oil as Raw Materials.

金 柱 恒*
姜 好 根**

〈Abstract〉

Heavy Residual Fuel oils is a mixture of reduced crude from crude unit, bottom products from vacuum and/or catalytic cracking unit with distillate to meet the specification and generally used as Heavy Fuel Oil for large combustion engines, boilers, etc...

But this study was made to investigate Heavy Residual Fuel oils for using as industrial raw material and resulted the following possibilities as valuable raw material as well as Heavy Fuel Oil.

- 1) Production of straight asphalt through vacuum distillation unit.
- 2) Using straight asphalt from vacuum distillation unit for manufacturing of Blown Asphalts, Cut Back Asphalts, Emulsified Asphalts and Asphalt Compound, etc...
- 3) Using waxy oil side streams for manufacturing of raw oil to be Lube Oil base stocks through solvent dewaxing.
- 4) Production of lube base oils from dewaxed raw oil through chemical treatments.
- 5) Manufacturing of paraffine wax from slack wax to be produced as by product of dewaxing process.

I. 序 論

'78年 IRAN 政變을契機로 다시 第二次 石油

波動이란 격동이 주어진 우리나라의 Energy 政策은 대체 Energy의 開發을 우선 油類消費가 가장 큰 發電部分에서 有煙炭과 原子力으로, 一般 産業工場은 Energy 效率化의 合理化 추진을

* 化工技術士(燃料 및 潤滑油)

** 化工技術士(化學裝置 및 設備)

기본적 바탕으로, 정부도 경제계획 5차 5개년 계획을 급성장 위주에서 안정위주로 축소함에 힘입어 이제 다시 급속한 經濟成長이 이루어지게 되었다.

그러나 이와같은 脫石油化에도 불구하고 現在 우리나라의 主宗 Energy 는 역시 石油類消費가 總 Energy 消費의 50%이며 또한 總 輸入에 對한 石油輸入 대금 비중이 27%를 상회하게 됨으로서 石油類가 經濟全般에 미치는 영향은 무시하지 못함이 事實이다.

이는 經濟發展과 더불어 이루어지는 運送用油類 消費增加와 더불어 產業構造의 變化로 생각되며 이의 뒷받침은 특히 최근 Energy 消費 構造는 輕質化가 되고 있다는 點이다.

今年度 전반기 國內石油類 供給동향을 살펴보면 中間溜分(揮發油, Naphtha, 輕油, 燈油等)의 輕質油 需要는 急激히 增加한 반면 B-C油와 같은 重質油의 需要는 감소하였다.

따라 國內 精油 5社에서 生産되는 重質油는 生産과잉으로 일부는 輸出을 해야할 立場이 멀지 않음이 예측 思料되는 바이다.

또한 정부가 추진계획하고 있는 燃料공해 대책을 감안할때 中間溜分의 需要增加가 불가피할 것이며 이는 世界的으로 公同된 石油部門의 重質的 對策에 있어 우리나라도 예외는 아닌 것이다.

물론 重質油의 處理方式이란

- (1) 直接 脫硫裝置를 利用하는 法
- (2) 間接 脫硫裝置를 利用하는 法
- (3) 減壓殘油 脫硫裝置(VRDS)를 利用하는 法
- (4) 接觸分解裝置(FCC)를 利用하는 法

等으로 燃料油의 白油化를 製造할 수는 있겠다 하겠지만, 이와같은 精製施設의 高度化에는 막대한 投資가 必要함에, 韓國 실정의 現實을 감안, 量產重質油의 對策에 資源 再活用이라는 側面을 바탕으로 一次 道路鋪裝用 Asphalt 製造를 비롯한 潤滑製造應用 實用化에 目的을 두고 이와 關聯된 石油製品製造에도 尤기적으로 關心을 갖고 試驗研究한 結果를 發表하는 바이다.

II. 實 驗

1. 材 料

(1) 湖南精油 高硫黃 重質燃料油 (Heavy Residual Fuel oil, Bunker-C)

項 目	ASTM 試驗法	規 格
引火點 P.M. °F(°C)	D-93	150(66) ↑
比重 °API	D-287	報 告
硫黃 wt, %	D-129 or D1551	4.0 ↓
水分及沈澱物 Vol, %	D-1796	1.0 ↓
粘度 SSF at 122°F	D-88	250 ↓

(2) 雙龍精油 高硫黃 重質燃料油(Bunker-C)

項 目	ASTM 試驗法	規 格
引火點 PM, °C(°F)	D-93	66(150) ↑
比重 °API	D-287	報 告
黃分 wt %	D-1552	4.0 ↓
水分及沈澱物 Vol, %	D-1796	1.0 ↓
粘度 50°C(122°F), Cst (SSF)	D-445	530(250) ↓

(3) (株)油公 高硫黃 重質油(High Sulfur Bunker-C)

項 目	ASTM 試驗法	規 格
比重: °API	D-287	報 告
粘度, 50°C, SFV: Sec	D-88	250 ↓
引火點, PM: °C(°F)	D-93	66(150) ↓
硫黃分 wt, %	D-129 or 2622	4.0 ↓
水分及沈澱物, Vol %	D-1796	1.0 ↓

(4) 京仁 Energy 高硫黃 重質 B-C油

項 目	ASTM 試驗法	規 格
比重 °API	D-287	報 告
粘度 SSF, 50°C	D-4458 D-2161	250 ↓
引火點 PM, °C(°F)	D-93	66(150) ↑
黃分 wt, %	D-1551	4.0 ↓
水分及沈澱物 Vol %	D-1796	1.0 ↓

(5) MEK(Methy Ethyl Ketone)

Grade	Spec
Spec Gr, 20/20°C	0.805~0.809
Malting point, °C	-85.9
Boiling point, °C	79.6
Solubility in Water	35/100(10°C)
Molecular Weight	72.10
Distillation	Below 76°C-None above 82°C-None Between 78°C and 81°C-90 % min

* 輸入品

(6) Toluene

Grade	Spec
Spec Gr, (15.5°C)	0.864~0.874
Melting point, °C	-95
Boiling point, °C	110.8
Solubility in water	0.05/100(16°C)
Molecular weight	92.13

* (株) 油公 製品

(7) Clay (東海白土, A-3)

(8) H₂SO₄ (degree of purity 98%, 市中商品)

(9) NaOH (degree of purity 99%, 輸入品)

2. 實驗機器

- (1) 試料採取器(日本 YOSHIDA 社 Cat No 702)
- (2) Pilot plant (Vacuum Distillation Cap, 100 Bbl/day)
- (3) Vacuum Distillation Apparatus
- (4) ASTM 色度計(日本 YOSHIDA 社 Cat No 903-A, B)
- (5) 動粘度計(Kinematic Viscometer)
日本 YOSHIDA 社 Cat No 恒溫槽 843
Cat No Cannon-Fenske 粘度計 C型
- (6) Penetration Tester
美國 Stan Hope-Seta Limited Cat No 1700 1851 1700/01 1720
- (7) Flash point Tester(Cleveland open Cup)
日本 RIGOSHA 社 Cat No 218(A)
- (8) 流動點試驗器(Pour point Apparatus)
日本 TANAKA Model-Auto

(9) 殘留炭素試驗器(Automatic Carbon Residue Apparatus)

日本 RIGOSHA 社 Model-282

(10) 黃分試驗器(Auto Sulfur Determinator)

日本 HORIBA 社 Model-800

(11) 石油製品銅板腐食試驗器

日本 YOSHIDA 社 型式 CSC-M12T 試驗管法 Cat No 786

(12) Aniline point & Mixed Ariline point Tester

美國 Stan Hope-Seta 社

(13) 比重測定器(Hydrometer)

(14) 金屬分 Tester

美國 DC-Argonplasma Emission Spectrometer

(15) Asphalt 伸度試驗器(Ductility Machine-bitumnous materials)

日本 RIGOSHA 社 model AD-3R

(16) Asphalt 薄膜加熱試驗器

日本 YOSHIDA 社 Cat No 975-T 型式 AELT-4R 4 個架

(17) Saybolt Viscometer

美國 Stan hope-Seta 社製

(18) True boiling point Apparatus

3. 試驗方法

1) 試料의 基準

가) 重油(Bunker-C oils)

湖南精油, 雙龍精油, 京仁 Energy, 油公 各社의 重質 B-C 貯藏 Terminal에서 KSM 2001 方法에 따라 Random Sampling 하여 이를 110°C 로 加熱하고 30 分間 Setting 한 後 상등액만 취해 再加熱(90°C) 100 mesh sieve 를 통과시켜 各社別 混合試料로 定하였으며 이에 따른 Spec 은 Table 1 과 같다. 또한 實用化를 假定한 裝置 Design 材質選擇을 爲하여 Table 1 의 試料를 混合試料로 하여 元素分析(Table 2)하였다.

나) Asphalts

各社別 試料는 pilot plant 塔低로부터 排出되는 Straight Run Asphalt 를 工程상에서 Sampling, 一次 針入度를 檢査하였고 각기 다른 貯藏槽에 150°C 로 유지 貯藏한 것을 KSM 2001 方法에

Table 1. Specification for B-C oils

Item	Grade	Honam	Koco	Ssang Young	Kyung in
Spec Gr, 15/4°C		0.9478~	0.9527~	0.9516~	0.9574~
Sulfur Content, wt% max		0.9581	0.9676	0.9688	0.9896
Viscosity, at 50°C		3.4	3.5	3.5	3.5
(cst) at 100°C		220~312	223~320	220~318	228~231
Flash point, coc, °C		26.2~33.9	27.2~37.8	19.3~37.7	20.1~39.6
Carbon Residue, wt %		136~189	123~189	130~177	102~165
Moist & Sedimentation, Vol % max		7.0~8.6	7.2~9.8	8.2~9.6	7.0~10.0
Pour point °C, max		0.90	0.88	0.95	0.85
Asphaltene(n-heptane Insoluble %) max		12.5	12.5	12.5	10.0
		1.16	2.08	1.38	2.10

Table 2. Typical analysis of metals in Bunker-C oils Unit : PPM

Properties	Results
Cd	16
As	92
Sn	658
P	120
Hg	164
Mn	838
Pb	1,656
Fe	1,800
Mg	734
Cu	696
Ca	1,910
Al	296
Ni	9,980
Ba	9,763
K	50
Na	2,080
Cr	178
Sr	102
V	280

The analysis is reference of data sheet

이하 Random Sampling 하여 混合試料하였으며 또한 綜合試料은 各 社別 貯藏製品을 各各 25% 씩 150°C에서 混合 20分間 교반하여 混合試料로 하였다. 이에 따른 各各의 分析은 Table 4 및 5와 같다.

다) Vacuum Gas oils

各 社別 試料은 pilot plant 各 Side 別로 Cut 되고 溜出되는 各 Grade 別 試料을 工程上에서 一次 Sampling 하여 動粘度를 測定하였고 자기

다른 貯藏槽에 일단 貯藏하였다가 이를 다시 60°C로 加熱, KSM 2001 方法에 依해 Random Sampling 하여 混合試料로 하였다. 綜合試料은 各 社別 貯藏의 各 Grade 別 Waxy oil 을 各各 200ml 비이커에 取해 자기 25% 씩 60°C에서 混合 10分間 교반한 後 混合試料로 하였다. 이에 따른 各各의 分析은 Table 6~10 과 같다.

라) Dewaxed oils

各 社別 各 Grade 別 各各의 綜合試料을 數拾 회에 걸쳐 Dewaxing 한 후 이를 各 Grade 別로 200ml 비이커에 取해 40°C에서 10分間 교반한 後 各各의 混合試料로 하였다. 이에 따른 分析은 Table 11의 A, B, C 및 D와 같다.

마) 藥品精製

各 Grade 別로 Dewaxing 된 oil 을 各 貯藏槽에서 KSM 2001 方法에 依해 Random Sampling 한 후 500ml 비이커에 取해 40°C에서 10分間 교반한 後 各各의 混合試料로 하였다. 이에 따른 各各의 分析은 Table 12의 A-1, B-1, C-1 및 D-1 과 같다.

2) 分析方法

(1) 共同分析

가) 比重

KSM 2002(原油 및 石油製品의 比重試驗 方法)에 準하여 測定하였다.

나) 動粘度

KSM 2014(石油製品動粘度試驗方法)에 準하여 測定하였으며 粘度計는 Cannon-Fenske 를 使用하였다.

다) 引火點

KSM 2010(石油製品引火點試驗方法)에
準하여 Cleaveland open Cup 開放式
로 測定하였다.

라) 流動點

KSM 2016(石油製品流動點試驗方法)에
準하여 測定하였다.

마) 殘留炭素分

KSM 2017(石油製品殘留炭素分 試驗方
法)에 準하여 Conradson 方法으로 測定
하였다.

(2) B-C oils

가) 黃 分

KSM 2027(原油及石油製品黃分 試驗方
法)에 準하여 日本 Horiba 社製 Model
SLFA-800 Auto Sulfur Determinator
試驗器로 使用 測定하였다.

나) 水分及 沈澱物

ASTM D-1796 試驗方法에 따라 測定하
였다.

다) Asphaltene

ASTM D-3279 試驗方法에 따라 n-hep-
tane 不溶分으로 測定하였다.

라) 粘 度

ASTM D88 試驗方法에 따라 測定하고
ASTM D2161 換算表를 利用하였으
며 試驗器는 Saybolt Viscometer 를 使
用하여 Cst 로 換算하였다.

마) 元素分析

DC-Argon plasma Emission Spectrom-
eter 에 依해 測定하였다.

(3) Asphalts

가) 針入度

KSM 2252(역청材料의 針入度試驗方法)
에 準하여 測定하였다.

나) 伸 度

KSM 2254(역청材料의 伸度試驗方法)에
準하여 測定하였다.

다) 軟化點

KSM 2250(역청재료의 軟化點試驗方法
環球法)에 準하여 測定하였다.

라) 트리크로로에틸렌가용분(Solubility
in Trichloro ethylene)

KSM 2256(역청材料의 트리크로로에틸
렌에 對한 容解度試驗方法)에 準하여 測
定하였다.

마) 박막加熱

KSM 2258(Asphalt 성 材料의 박막加
熱試驗方法)에 準하여 測定하였다.

(4) Waxy oils

가) 色(Color)

KSM 2106(石油製品色試驗方法(ASTM
색도법))에 準하여 測定하였다.

나) 粘度指數

KSM 2014(原油及石油製品의 動粘度試
驗方法及 石油製品 粘度指數計算方法)
에 準하여 算出하였다.

(5) 粗油(Dewaxed oil)及 藥品精製(Base
oil)

가) 色(Color)

KSM 2106(石油製品 色試驗方法
(ASTM색도法)에 準하여 測定하였다.

나) 粘度指數

KSM 2014(原油及石油製品의 動粘度試
驗方法及 石油製品 粘度指數計算方法)에
準하여 算出하였다.

다) 反 應

KSM 2012(石油製品反應試驗方法)에 準
하여 測定하였다.

라) 銅板腐食

KSM 2018(石油製品銅板腐食試驗方法)
에 準하여 測定하였다.

마) 아니린點(Aniline point)

KSM 2053(石油製品의 아니린點 및 混
합아니린點 試驗方法)에 準하여 測定하
였다.

바) 酸價(Acid Value)

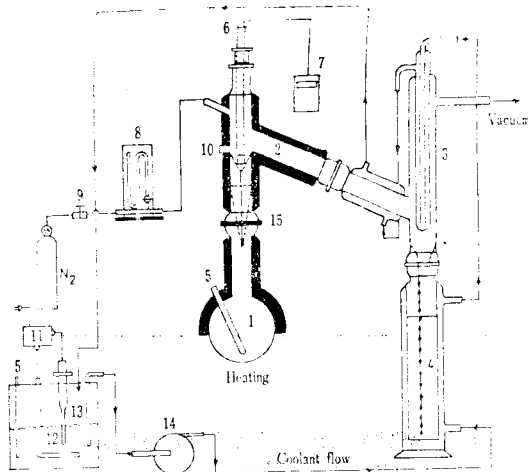
KSM 2024(石油製品中和값試驗方法<지
시약摘定法>)에 準하여 測定하였다.

4. 蒸溜試驗

減壓蒸溜는 ASTM 1160 에 依해 “Fig 1”과 같
은 減壓蒸溜試驗裝置를 製作組立 實施하였으며,
Distillation Column 의 理論段數는 1 段으로 Co-
ndenser 에 眞空 pump 를 연결함으로서 減壓을

處理하였고 N₂를 通過시켜 裝置內의 壓力를 一定하게 유지하였다.

또 試料重油는 Crude Source 가 Paraffine Base 나 Mixed Base 로 假定 Wax 가 析出될 것을 豫知, 이의 凝固를 防止하기 爲하여 恒溫槽의 물(30~70°C)을 循環 pump 를 循環시켜 주었으며 이의 모든 蒸溜試驗은 10mmHg 에서 施行하였다.



- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1. Flask | 9. Needle valve |
| 2. distillation column | 10. Cork |
| 3. condenser | 11. Relay |
| 4. receiver | 12. Heater |
| 5. Thermometer | 13. Thermo-regulator |
| 6. Thermocouple(CA) | 14. Circulating pump |
| 7. Digital Thermometer | 15. Foam breaker |
| 8. Vacuum gage | |

Fig 1. Assembly of Vacuum distillation apparatus

5. 減壓蒸溜塔設計

Table 1 의 原料를 各社別로 자기 蒸溜試驗을 通해 Fig 4~7 과 같은 ASTM 蒸溜曲線을 얻었고 다시 이들 各社別 試料를 자기 平均하여 再蒸溜試驗하여 Fig 3 과 같은 各社別 平均 ASTM 蒸溜曲線을 얻었다. 따라 이와같이 보여지는 ASTM 蒸溜曲線은 完만한 Curve 를 나타내 주고 있어 低沸點溜分과 高沸點溜分이 고루 갖추어져 있어 TBP 蒸溜試驗으로부터 Curve for evaluating Lubricants in a B-C oil stock (Fig 2)를 얻을 수 있어 이를 基準으로 pilot plant Main Tower 의 設計를 하였다.

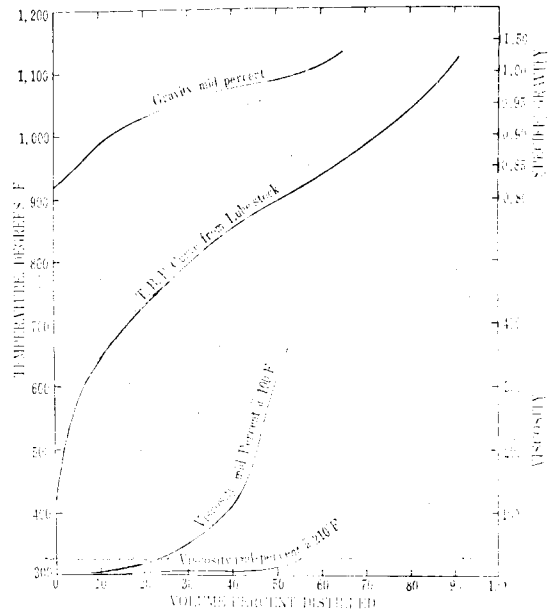


Fig 2. Curves for Evaluating Lubricants in a B-C Oil Stock

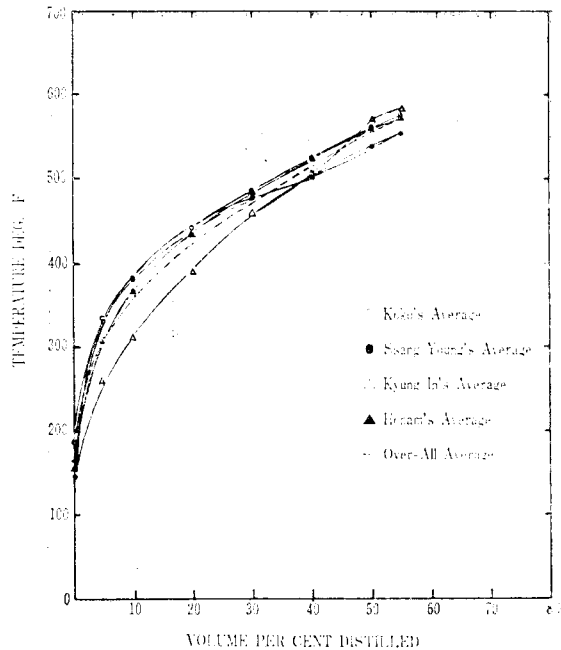


Fig 3. Typical ASTM Distillation Curve of Each Company

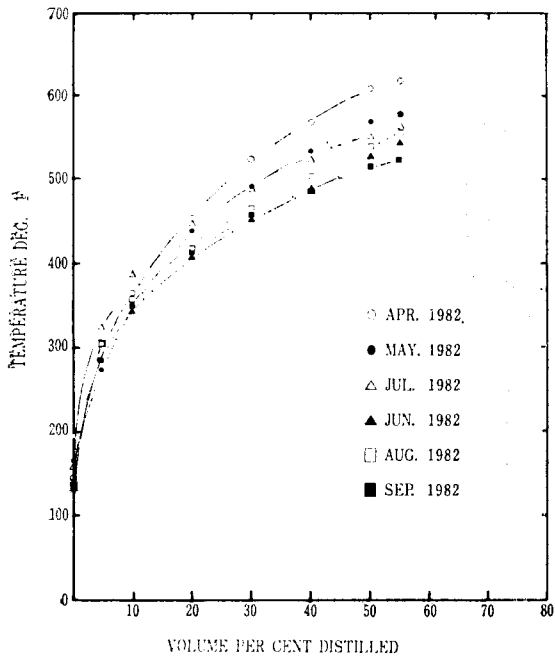


Fig 4. ASTM Distillation Curve of Honam B.C. Oils (1)

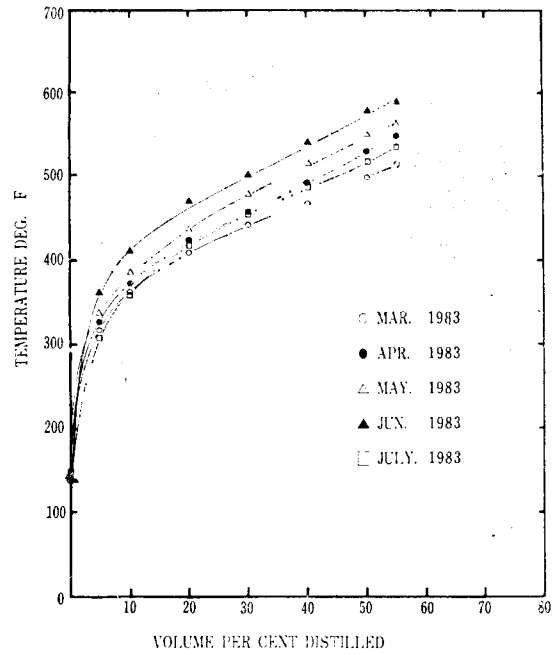


Fig 5. ASTM Distillation Curve of Ssang Young B.C. Oils

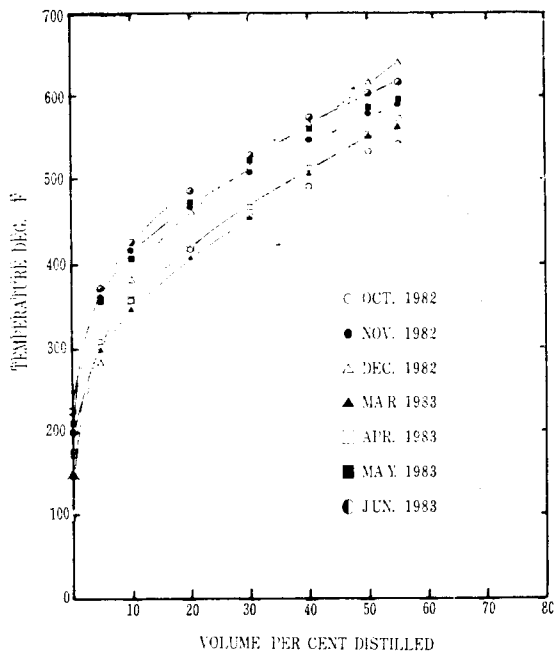


Fig 4. ASTM Distillation Curve of Honam B.C. Oils (2)

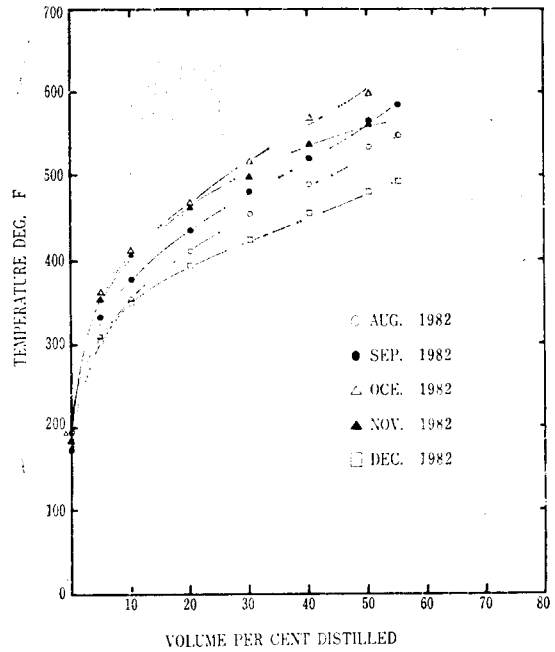


Fig 6. ASTM Distillation Curve of KOCO B.C. Oils (1)

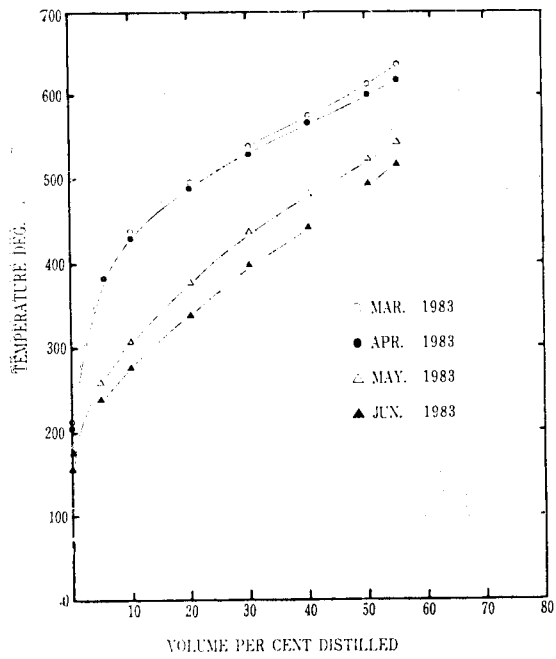


Fig 6. ASTM Distillation Curve of KOCO B.C. Oils (2)

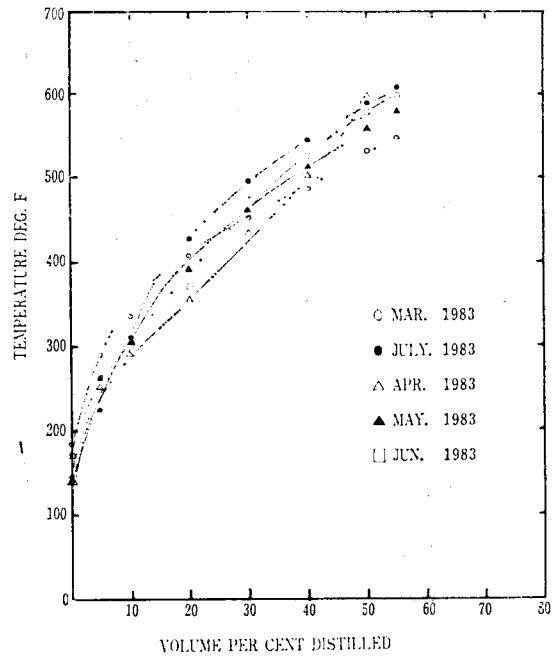


Fig 7. ASTM Distillation Curve of Kyung In B.C. Oils