

석유제품이 되기까지

휘발유 ①

- 대한석유협회 홍보실 -

제 3 장 揮發油

1. 揮發油의 종류

휘발유는 여러 종류가 있으며, 용도에 따라 요구되는 性狀이 다르기 때문에 제조방법도 차이가 있는데 大別하면 석유화학용, 나프타, 공업용 휘발유, 자동차용 휘발유, 항공기용 휘발유등으로 분류된다.

일반적으로 나프타는 원유증류장치에서溜出된 나프타를 그대로 쓰거나 수소화 정제하여 제품으로 만든 것을 말한다. 또 공업용 휘발유는 直溜휘발유를 다시 증류하여 沸點범위를 조정한 후 냄새를 제거하고, 부식성을 개량하며, 積質의 생성방지를 위한 약품洗淨등으로 정제한 것을 말한다. 또 연료용 휘발유는 부식성이 없어야 하는등의 취급상 요구되는 품질 외에 내연기관에서 사용할 때 이 상연소를 일으키지 않는(안티노크성이 높은) 성질이 요구된다.

2. 나프타(Naphtha)

나프타란 명칭은 페르사語의 Naft에서 유래되었다. 상압증류장치(원유증류장치)에서 채취하는 휘발유溜分 가운데

에 輕質의 것을 直溜나프타, 重質溜分の 것을 直溜重質나프타라고 부르며, 열분해 접촉분해등의 분해장치에서 생성되는 휘발유溜分을 分解나프타라고 부른다. 그러나 이러한 호칭은 반드시 통일된 것은 아니다.

휘발유를 제조하는 과정에서의 중간제품인 나프타는 최근 국내수요의 증가에 따라 상당량을 해외에서 수입하고 있다.

나프타의 용도는 대부분 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔등을 제조하는 열분해장치의 원료로 쓰인다. 이밖에 암모니아 합성용의 수소를 제조하는 수소제조장치의 원료나 도시가스제조용 원료로도 사용되고 있다.

나프타 제조방법은 매우 간단하며 상압증류장치(원유증류장치)에서溜出되는 나프타分을 그대로 쓰던가, 그렇지 않으면 수소화정제하여 제품으로 만든다. 석유화학, 수소제조, 도시가스등의 프로세스는 모두 나프타를 원료로 하는 분해프로세스이기 때문에 나프타로서는 芳香族分이나 올레핀分이 많은 것은 좋아하지 않으며, 분해나프타나 改質나프타는 제품이 되지 않고 直溜나프타만 그 대상이 된다. 直溜나프타 가운데 重質나프타는 접촉개질장치를 통해 改質나프타가 되며, 휘발유제품의 주성분이 되는데 나프타제품으로는 輕質나프타가 사용되는 일이 많다.

3. 工業用 휘발유 (Industrial Gasoline)

휘발유제품에는 자동차휘발유, 항공기휘발유 외에 공업용 휘발유가 있다. 이것은 고무공업용, 드라이클리닝용, 塗料用, 油脂抽出用, 洗淨用 등에 사용되는 휘발유를 총칭한 것이다. 또 용제로서는 공업용 휘발유 외에 석유화학 공업의 芳香族 용제가 있으며 최근에 급속히 수요가 늘어나고 있다.

공업용 휘발유의 중요한 性狀은 分溜性狀(沸點 범위)으로 일반적으로 좁은 沸點범위가 요구된다. 이밖에 용제로 사용될 경우에는 용해력이 중요하다. 일반적으로 용해력은 芳香族系가 크고, 나프텐, 파라핀系의 순으로 작아진다. 이밖에 부식성이 없고, 화학적으로도 안정도가 높은 성질이 요구된다. 이러한 요구를 만족시키기 위해 공업용 휘발유는 다음과 같이 제조된다. 우선 요구되는 좁은 沸點범위의 溜分을 채취하기 위해 上압증류장치에서 자동차휘발유를 채취하는 경우와 다른 운전조건을 만들던가, 上압증류장치에서 채취된 나프타나 燈油溜分을 다시 증류(Rerun)하여 원하는 溜分을 얻는다. 요구되는 용해력을 갖기 위해서는 여기에 맞는 원유를 선택하던가, 또는 같은 沸點범위의 芳香族溜分을 調査한다. 부식성과 안정성의 요구에 대해서는 휘발유제조와 경우와 마찬가지로 황산이나 가성소다 등의 약품으로 씻거나 수소화정제를 한다.

4. 自動車휘발유 (Motor gasoline)

휘발유가 자동차용 연료로 채용된 당시에는 천연휘발유나 直溜휘발유를 洗淨하여 여기에 4에틸납과 같은 안티노크성 향상제를 첨가하는 정도로 사용되었다. 휘발유 엔진이 진보하면서 압축비가 커져 高能率화됨에 따라 안티노크성에 대한 요구도가 높아지고 또 수요량도 늘어나자 直溜휘발유의 개질로 옥탄價를 높이고 경유의 분해등으로 高옥탄價 휘발유를 제조하여 품질과 수량상의 요구에 대응하게 되었다. 요구되는 性狀은 다음과 같다.

1. 안티노크성

가장 중요한 성질로서 안티노크현상을 일으키지 않는 것이 요구된다. 안티노크성을 나타내는 척도로는 옥탄價가 사용되는데 옥탄價가 높을수록 안티노크성이 좋다는

것을 나타낸다. 다음 표는 여러가지 휘발유의 대표적인 옥탄價를 나타낸 것이다.

4에틸납은 이상연소에 의한 노킹을 방지하는데에 매우 우수한 첨가제이지만, 인체의 신경계통에 유해하다. 국내 정유회사들은 대기오염방지대책의 일환으로 87년 7월부터 1당 납함유량 0.013 l 이하의 無鉛휘발유를 공급하기 시작했다.

현행 국내 자동차용 휘발유는 옥탄價에 따라 1호 RON 95(고급), 2호 RON 91(군용), 3호 RON 88(보통) 및 4호 RON 91(無鉛)이 있다.

자동차용 휘발유 품질기준

	1 호	2 호	3 호	4 호
옥탄가(리서치법)	95이상	91이상	88이상	91이상
색 상	착 색	착 색	착 색	노란색
납(ml/l)	0.3	0.3	0.3	-
납(g/l)	-	-	-	0.013
인(g/l)	-	-	-	0.0013

〈주〉 1, 2, 3호의 납함량은 4 에틸납 기준임.

無鉛휘발유 품질기준은 85년 9월에 확정된 동력자원부 안을 기준으로 86년 11월 석유사업법시행령을 개정, 제정했으며, 86년 12월에 KS규격에 추가되었다.

2. 적당한 휘발성

起動이 용이하게 가속되는 경우에도 충분히 증발하여 실린더에 연료를 공급할 수 있도록 휘발성이 좋아야 한다. 한편 연료펌프등의 연료공급계통의 증기발생이 많으면 순조롭게 연료를 실린더에 보내지기 때문에 輕質分이 많이 지나가는 것도 동시에 요구된다. 휘발유의 휘발성은 증기압과 分溜성상으로 표시된다. 改質등의 정제과정에서는 부탄이나 프로판등의 경질탄화수소가 副生되기 때문에 나머지 경질분은 증류하여 분리시켜야 한다.

5. 揮發油의 性分과 性狀

1. 揮發油의 主成分

화학적으로는 炭素數 4내지 10개의 각종탄화수소의 혼합물이다. 자동차용 휘발유의 調合원료로 사용되는 것은

直溜휘발유, 접촉개질휘발유, 접촉분해휘발유등이 있다. 다음 표는 각종휘발유의 組成을 나타낸 것이다.

各種 휘발유의 組成例

휘 발 유	組 成 (容量%)				옥 탄(리서치)	
	파라핀	나프텐	올레핀	芳香族分	單 味	3cc/gal*
쿠웨이트						
輕質直溜휘발유(對原油收率 10.4%)	85	13	0	2	55	77
重質直溜휘발유(" 10.6%)	72	15	0	13	32	52
全 直 溜휘발유(" 21.0%)	78	14	0	8	44	65
接觸改質휘발유 I	53	0	0	47	85	96
" II	41	0	0	59	95	102
接觸分解휘발유	28	10	40	22	92	98
水素化分解휘발유						
C ₅ ~82°C溜分	82	15	0	3	88	100
82~177°C溜分	47	50	0	3	51	74
異性化휘발유(C ₅ 및 C ₆)	100	0	0	0	82	97
重合휘발유	0	0	100	0	94	99
알킬레이트	100	0	0	0	93	105

* : 四에틸鉛添加量

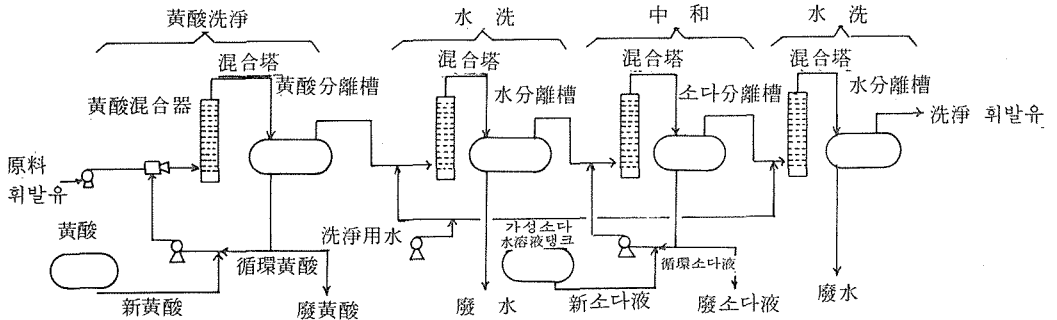
2. 휘발유속의 불순물

황화수소, 마커부탄, 알킬·셀라이드, 티오펜등의 유황 화합물이나 미량의 질소화합물 및 산소화합물이 함유되어 있다. 이들 화합물은 원유속에 함유되어 있는 것도 있지만, 정제과정에서 발생하는 것도 있다. 황화수소나 마커부탄은 악취가 강하고, 금속에 대해 부식성을 갖고 있기 때문에 이 불순물을 무해한 물질로 바꾸거나 제거할 필요가 있다.

6. 황산 세정법

정유산업이 시작된 이래 현재까지 널리 사용되고 있는 것으로 간단한 장치로 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다. 황산은 싼값으로 입수할 수 있고, 유황화합물 뿐만 아니라, 질소화합물등과도 반응하여 제거하는 작용이 있다. 그러나 불飽和 탄화수소와도 반응하여 술폰산을 생성하여 제품收率을 떨어뜨리며, 또 洗淨으로 생기는 廢黃酸 처분에 문제가 있다. 다음 그림은 연속식 황산洗淨장치의

黃酸洗淨法 系統圖



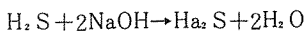
계통도이다.

黃酸은 93~98%의 強黃酸이나 發煙黃酸을 섞어서 사용한다. 충분히 수분을 제거한 常溫의 原料유에 黃酸을 混入하여 혼합탑에서 기름과 황산을 뒤섞어 반응시킨다. 황산과 기름을 섞은 液을 混合탑으로 보내면 좁은 곳과 구부러진 귀퉁이에서 흐름이 급격히 소용돌이치면서 황산이 가느다랗게 분산되어 기름과의 접촉이 이루어진다.

황산과의 접촉이 충분하지 못하면 황산이 효과적으로 사용될 수 없기 때문에 攪拌의 정도를 압력손실로 판정하는데, 보통 cm^2 당 1~2kg의 저항이 걸리도록 설계한다. 접촉시간이 길면 오히려 안정성이 나빠져 收率이 저하되기 때문에 약 1분 이내에 分離槽로 보낸다. 분리조에서는 混合액의 流速이 현저하게 떨어지면서 휘발유보다 비중이 2, 3배인 黃酸은 가라 앉는다. 분리된 황산은 순환 사용되고 일부는 廢黃酸으로 抽出된다. 새 黃酸은 무색투명하지만, 廢黃산은 반응한 불순물을 용해시켜 시꺼먼 粘稠가 늘어난다. 抽出된 휘발유는 미량의 황산방울을 함유하고 있기 때문에 물로 씻은 후에 5~15% 가성소다수 용액으로 중화하여 제거한다. 또 소다분을 제거하기 위해 물로 씻어 뒷마무리를 한다. 황산 및 가성소다의 사용량은 각각 3kg/kl 및 0.3kg/kl 정도이다. 황산세정으로 유황분의 약 30%를 제거할 수 있으며, 다른 유황화합물은 악취와 부식성이 없는 二黃化合物과 같은 물질로 바뀐다. 휘발유속에 남아 있는 二黃化合物등의 유황화합물은 4에틸납의 첨가에 의한 노킹억제효과(加鉛효과라고 한다)를 방해하기 때문에 이를 제거하는 것이 바람직하다. 탈황을 목적으로 하는 경우에는 황산사용량을 늘려 kl당 15kg 정도로 사용할 필요가 있다. 황산洗淨에 의한 제품收率은 약 99.2%이다.

7. 알칼리 洗淨法

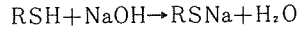
알칼리처리법은 원래 황산洗淨후의 中和에 사용되어 보조적인 수단으로 간주되었다. 그러나 석유속의 산성물질과 반응하여 제거하기 때문에 탈황효과가 현저하며, 단독으로 중요한 정제법이 되고 있다. 석유속의 황화수소는 가성소다와 반응하여 황화소다가 되어 수용액으로 바뀐



黃化 가 성 황 화 물
水素 소 다 소 다

다. 황화수소는 공기와 접촉하여 가성소다가 되면서 공기속의 산소에 의해 산화되어 황산이 생긴다. 유황은 제거하기 어렵고, 부식성이 매우 크며, 안정성이 낮기 때문에 휘발유가 장치에서 나와 탱크로 들어가기 전에 알칼리洗淨으로 황화수소를 제거하는 방법이 취해지고 있다.

일반적으로 상압증류장치에 휘발유의 소다洗淨장치가 붙어있는 것은 바로 이 때문이다. 마커부탄도 가성소다와 반응하여 제거시킨다.



마 커 가 성 마커부 물
부 탄 소 다 타이드

소다농도나 처리온도에도 달렸지만, 탄소수가 6개 이상의 마커부탄은 제거하기 어렵기 때문에, 예를 들면 메타놀에 의해 용해촉진제를 용액에 첨가하여 抽出효과의 향상을 높이고 있다. 이것은 반응하여 생성된 마커부타이드가 용해촉진제에 의해 引張되어 기름보다 용액쪽으로 옮기기 쉽게 되기 때문이다. 소다처리의 약품비는 황산과 비교하여 비싸기 때문에 여러가지 재생법이 고안되고 있다.

1. 가성소다처리법

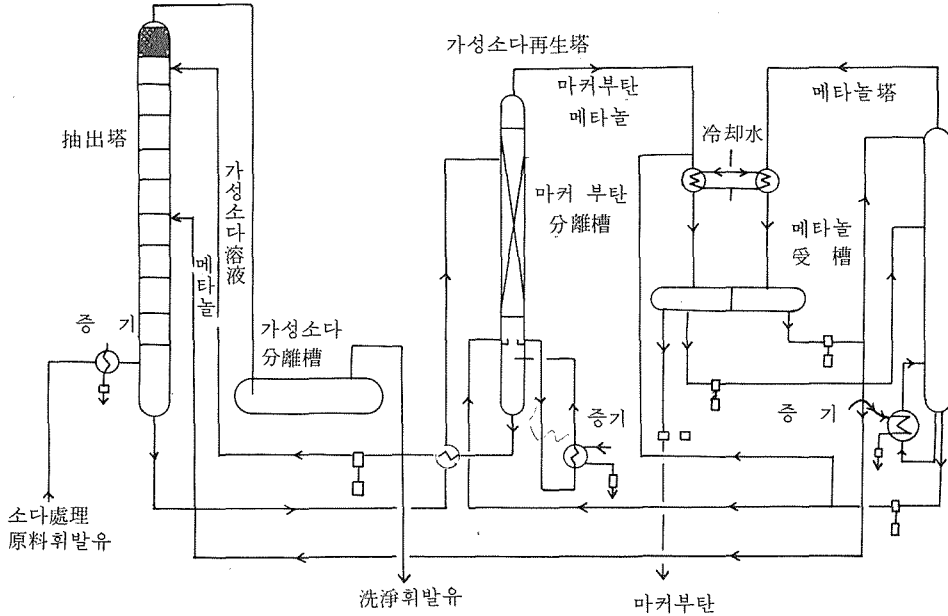
황화수소는 가성소다용액으로 간단히 제거되지만, 생성된 황화소다를 재생하기가 매우 어렵기 때문에 가성소다처리법은 본격적인 처리설비의 약품비를 절약하기 위해 앞서 처리하는 일이 많다. 기름에 농도 5~15%의 가성소다수용액을 섞어 반응시켜 분리조에서 분리한다. 필요에 따라 물로 씻어 과잉 알칼리분을 제거한다. 洗淨은도는 기름의 안정성에 영향을 주지 않는 한, 높은 온도가 좋지만, 휘발유의 경우는 상온에서도 충분히 황화수소를 제거할 수 있다.

2. 유니솔法

마커부탄의 용해도를 높이기 위해 용해촉진제로서 메타놀을 첨가해서 抽出하는 방법이 있다. 輕質直溜휘발유속의 유황분의 약 95%를 제거할 수 있다. 다음은 유니솔법의 계통도이다.

황화수소를 제거하기 위해 소다로 예비세정된 휘발유를 추출탑의 아래쪽으로 끌어들인다. 추출탑의 위쪽에서 原料유에 대해 15%의 가성알칼리용액이 注入되어 탑안

유니솔法 系統圖



을 흘러내려가는 동안에 마커부탄을 추출한다. 메타놀은 휘발유에도 용해되기 때문에 손실을 방지하기 위해 추출탑의 中段에서 注入하여 탑꼭대기에서 아래쪽으로 흐르는 알칼리용액으로 회수한다. 추출탑 꼭대기에서 흘러나오는 탈황된 휘발유는 물로 씻어서 마지막 손질을 한다.

추출탑 밑에서 마커부탄을 抽出한 알칼리용액을 뽑아내서 소다재생탑으로 보낸다. 재생탑의 탑 밑에서 리보일러로 가열하여 마커부탄 및 메타놀을 제거하고 알칼리용액을 재생한다.

재생액은 순환사용된다. 마커부탄과 메타놀의 혼합물에 물을 가하면 메타놀만 물에 용해되고 마커부탄이 분리됨으로써 제거한다. 메타놀을 함유한 물은 메타놀精溜塔에서 증류되어 탑꼭대기에서 메타놀을 회수한다. 메타놀은 순환사용되며, 메타놀탑의 밑바닥에서 나온 물은 소다재생탑에서 溜出되는 메타놀용액의 회색이나 가스 알칼리액의 농도조절에 사용된다.

마커부탄을 제거하는데 사용되는 증기량이 많고, 메타놀의 손실도 크기 때문에 최근에 건설되는 것은 별로 없다.

3. 슬루타이저法

가성칼리에 용해촉진제인 이소부틸칼리를 첨가한 수용액을 써서 마커부탄을 제거한다. 알칼리용액의 재생은 증기에 의한 가열로 이루어진다.

4. 에어·슬루타이저法

용해촉진제로서 프로피온酸, 酪酸, 크레졸을 함유한 가성칼리 수용액으로 마커부탄을 제거한다. 마커부탄을 함유한 알칼리용액은 약 섭씨 60°로 가열하여 동반된 휘발유분을 제거한 후 재생탑의 밑바닥에서 공기를 다량으로 보내 마커부탄을 직접산화하여 二硫化物을 만든다. 재생탑에서 흘러나온 알칼리용액에, 원료유의 1~2%에 상당하는 휘발유를 넣어 二硫化物을 용해제거하여 재생을 마친다. 2황화물을 함유한 휘발유는 접촉개질이나 접촉분해 원료유에 섞어 처분한다. 또 추출탑에 공기를 불어넣어 마커부탄을 2황화물로 바꾸는 방법(스위트닝法)도 채용되고 있다. 이 경우에는 재생계통이 없는 장치는 간단하며, 2황화물을 함유한 휘발유처분문제도 해소한다.

5. 탄닌 · 솔투타이저法

용해촉진제로 페놀을 사용하며, 또 알칼리용액을 재생할 때에 공기를 불어넣어 마커부탄의 산화반응이 촉진되도록 소량의 탄닌을 첨가한 용액을 사용한다.

6. 듀얼레이어法

가성알칼리수용액에 크레졸을 넣은 듀얼레이어溶劑로 마커부탄을 추출하는 방법이다. 원료유에 대해 3% 정도의 듀얼레이어용제를 섞어 추출한 후 電氣沈降器로 보낸다. 침강기내에서는 液이 3층으로 나뉜다. 윗층은 洗淨油

로 뽑아내서 물로 씻어 끝마무리를 한다. 중간층은 불순물을 함유한 소다용액층에서 뽑아내 폐기한다. 아래층은 사용하지 않은 소다용액으로 새 소다용액을 넣어 순환 사용한다.

7. 기 타

용해촉진제로서 脂肪酸의 鹽을 사용하는 마커부풀法이나 마커부탄을 추출한 가성알칼리용액을 특수한 電解槽에 들어와 電解될 때 陽極에서 발생하는 산소로 마커부탄을 2황화물로 산화시키는 방법등이 있다.☒

