

석유제품이 되기까지

- 윤활유제조법 개요
- 溶劑脫瀝法

—대한석유협회 홍보실—

3. 윤활유제조법 개요

(1) 原油종류와 潤滑溜分의 성상

휘발유나 경유등의 연료유를 제조할 때와 마찬가지로, 윤활유 제조시에도 그 재료가 되는 원유가 어떤 종류이냐에 따라 윤활유제품의 성상이 큰 영향을 받는다. 原油 종류에 따라 얻어지는 윤활유溜分의 특색은 다음과 같다.

가. 파라핀계의 원유

구성 탄화수소중 파라핀계의 비율이 가장 많고 특히 重質部分에는 납성분이 많이 함유되어 있다. 이 원유에서 얻어지는 윤활유溜分은 점도지수(V.I.)가 90~105 정도로 높으나 脫납工程의 경비가 소요된다는 결점이 있다.

나. 나프텐계 원유

나프텐 炭化水素가 풍부하게 들어있고 그 殘油로부터는 良貨의 아스팔트가 제조된다. 이 원유에서 얻는 윤활유溜分은 납성분이 적으므로 脫납工程이 생략될 수 있다. (제조경비에 有利) 제조된 윤활유는 淸淨性이 좋고 유동점은 낮다. 또 점도지수가 30~55로 낮고 색상이 나쁘다는 단점도 있다.

다. 混合基원유

위의 파라핀계나 나프텐계의 중간에 처하는 성질로서 일반적 보통원유이다. 종래에는 이 혼합기원유에서는 고급윤활유를 제조할 수 없었으나 溶劑정제법이 발달함에 따라 가능하게 되었다.

(2) 윤활유의 제조공정

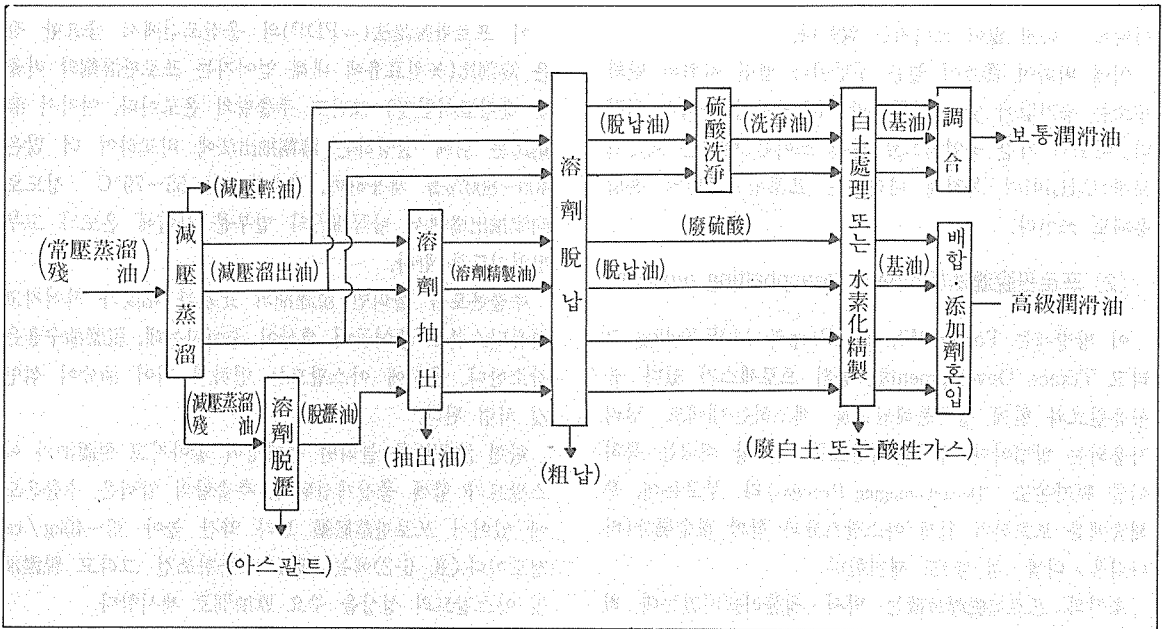
윤활유의 제조방식은 原油의 종류 및 완제품별品質에 따라 여러가지이며, 그러한 각종 공정이 서로 조합되어 제조되기도 한다. 대표적인 공정은 <그림 6-1>과 같다.

이 그림에 나타나듯이 6~7 공정을 거치는 바, 그것은

- ① 減壓蒸溜法
- ② 용제脫瀝法
- ③ 용제抽出法
- ④ 용제脫납法
- ⑤ 硫酸法淨法
- ⑥ 白土處理法
- ⑦ 수소화정제법 등이다.

앞에서 언급되었듯이, 일반적 공정에서는 감압증류장치를 통해 윤활유 原料로 취한 감압증류殘油(3~4종)에서, SAE-50정도와 브라이드스톡 같은 高粘度윤활유原料가 溶劑脫瀝장치에 의해 얻어진다. 그것이 다시 윤활유원료로서 가벼운 쪽으로부터 70페르, SAE-10, SAE-20, SAE-

〈그림 6 - 1〉 윤활유 제조공정(일반적例)



30, SAE-50, 브라이드스톡 등의 各溜分으로 만들어진다.

고급윤활유의 경우는 이들 原料油에 포함되어있는 芳香族(아로마틱)과 나프텐 炭化水素를 용제추출장치에서 제거하며, 또한 유동성을 좋게 하기 위해 용제탈납장치에서 납성분을 분리한 다음 白土處理로 마감작업을 한다.

최근에는 마감공정에서, 운전경비가 싸고 폐기물처리가 필요없는 수소화정제법이 주로 사용된다. 아울러 高度의 수소화정제를 하면서, 종래 활용되던 용제추출장치를 채택하거나 고급윤활유를 제조할 수 있는 프로세스도 개발되었다. 그래서 각급점도별로 또한 각정제도별로 基油(베이스 오일)를 적당히 배합함으로써 점도를 맞추고, 각제품용도에 알맞는 각 증절가제를 넣어 고급윤활유가 제조된다.

한편 일반 보통급윤활유는 점도지수가 높을 필요가 없고, 그외 다른 성상들도 그다지 높게하지 않아도 된다. 따라서 용제탈납장치에서 납성분을 제거한 다음, 유산세정과 백토처리를 하면 基油가 만들어진다. 또한 첨가제를 넣지 않는 방식도 많으며 점도를 맞추기 위한 배합으로서 제품화 된다.

4. 溶劑脫瀝法

감압증류殘油 가운데는 통상 아스팔트 狀물질이 함유되어 있어서, 브라이드스톡 같은 高粘度윤활유원료 및 접촉분해原料油를 제조할 때 이 아스팔트狀물질을 제거해야 한다.(=脫瀝作業)

脫아스팔트 방법에는 ·減壓蒸溜 ·白土에 의한 흡착 ·硫酸處理 등이 있다. 이중 감압증류방식은 아스팔트分을 함유하지 않는 高粘度油를 분리해내기 위해 高溫度 및 高眞空이 필요하다. 그리고 백토나 유산처리방식에서는 백토 또는 유산의 소비량이 많아지므로 세가지방식 어느것이든 경제적이지 못하다. 뿐만아니라 통상적 용제추출법으로는 아스팔트를 효과적으로 분리할 수 없으므로 프로판등의 輕質炭化수소를 용제로 하는 방법만이 쓰인다.

(1) 脫瀝溶劑

일반적으로 메탄, 에탄, 프로판 등의 輕質炭化수소는 아스팔트를 분리해내기에 모두 효과적이다. 그러나 메탄과 에탄은 아스팔트 분리성이 좋지만 油에 대한 용해성

이 부족하므로 脫瀝油의 수율 및 점도가 낮아지고, 또한 증기압이 매우 높아서 高壓에 견디내는 機器가 필요한 까닭에 그다지 많이 쓰이지는 않는다.

이에 비하여 沸點이 높은 부탄이나 헵탄 따위의 탄화수소는 증기압이 낮아서 좋지만 아스팔트의 분리가 어렵다. 때문에 가장 공업적으로 많이 쓰이는 방법은 液化프로판(C_3H_8)이며 목적에 따라서는 프로판-부탄의 혼합용제도 쓰인다.

(2) 프로판脫瀝法(Propane Deasphalting process)

이 방법에는 Foster Wheeler Corp와 M.W.Kellgg 그리고 Texace Development社 등의 프로세스가 있다. 유효유원료와 함께 접촉분해원료를 제조하는데도 널리 사용되는 방법이다. 접촉분해원료를 제조할 때에는 특히 이를 脫카본法 (Decarboning Process)라 부르는데, 분해촉매를 보호하기 위해 아스팔트분과 함께 重金屬分(바나듐·니켈·철 等)도 제거한다.

초기의 프로판脫瀝裝置는 믹서·세틀러식이었는데 최근에는 邪魔板塔(Baffle Tower) 또는 회전원판탑(Rotating Disc Contactor=RDC式)이 사용되고 있다.

가. PDP의 운전조건

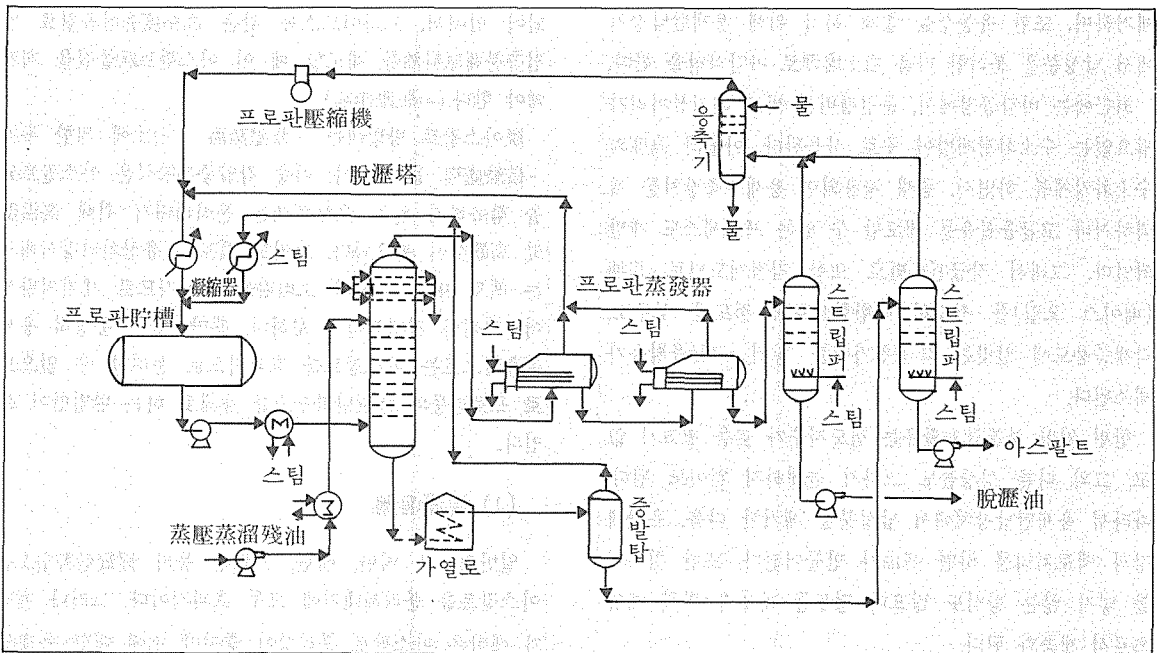
이 프로판脫瀝法(=PDP)의 운전조건에서 중요한 점은 溶劑比(*원료유에 대해 얻어지는 프로판溶劑의 비율을 용량표시한것) 그리고 추출탑의 온도이다. 여기서 溶劑比는 뒤에 설명하는 溶劑抽出法에 비교하여 더 많은 400~800%를 채용하며, 추출온도는 55~75°C 정도로 向流抽出塔에서 탑꼭대기와 밑부분 사이에 온도가 고루 펼쳐지도록 한다.

추출온도를 올리면 脫瀝油의 比重과 粘度가 적어지고 잔류탄소분도 줄어들어 색상이 좋아지는데, 脫瀝油수율은 감소한다. 동시에 아스팔트는 연하게 되어 油分이 섞인 것 처럼 된다.

한편 溶劑比를 늘리면 선택성이 좋아지고 脫瀝油와 아스팔트가 함께 품질개선된다. 추출탑의 압력은 추출온도에 있어서 프로판蒸氣壓 보다 약간 높아 35~40kg/cm 정도이다.(표 6-2)에는 대표적 운전조건 그리고 脫瀝油 및 아스팔트의 성상을 주요 原油別로 제시한다.

나. PDP의 공정

〈그림 6-2〉 프로판 脫瀝裝置 계통도



이 공정의 계통도는 <그림 6-2>와 같다. 원료유는 가열되거나 냉각되어 일정온도로 추출탑상부에 공급되며, 용제의 液化프로판도 일정온도로 塔下部에 공급된다. 그런데 油와 프로판 사이에 比重差가 있으므로 가벼운 프로판과 塔內를 상승하고 프로판에 녹지 않는 아스팔트는 하강한다.

<표 6-2> 프로판 脫瀝作業例

	이라크原油	美일리노이油
原料殘油		
比重 (15 / 15°C)	1,021	0.975
粘度 (SSU @98.9°C)	4,880	1,760
殘溜炭素分 (wt%)	19.7	13.4
溶劑比	9.9	8.0
脫瀝油		
収率 (Vol%)	34.1	50.7
比重 (15 / 15°C)	0.932	0.914
粘度 (SSU @98.9°C)	179	190
殘溜炭素分 (wt%)	2.4	1.4
아스팔트		
収率 (Vol%)	65.9	49.3
比重 (15 / 15°C)	1,064	1,030
軟化點 (°C)	63	63

塔內에는 배플·플레이트(Baffle Tower의 경우)가 있는 바, 이것에 의해 프로판과 아스팔트분이 잘 혼합접촉되며 아스팔트중에 함유된 油分은 프로판에 용해되어 탑내를 상승하여간다. 추출탑 꼭대기부분에서는 다량의 프로판에 용해가 脫瀝油가 拔出되고, 추출탑 밑부분에서는 프로판을 함유한 아스팔트가 拔出되어 그 두가지가 함께 용제회수계통으로 들어간다.

추출탑에서 나온 脫瀝油-프로판 混合液은 高壓 및 低壓蒸發器에서 스팀加熱 됨으로써 대부분의 프로판이 증발분리되고, 그 나머지 소량의 프로판은 스트리핑탑에서 스팀을 집어넣어 완전제거됨으로써 탑밑부분으로부터 脫瀝油를 얻는다.

추출탑底部에서 발출된 아스팔트는 대체로 等量의 프로판을 함유한다. 그래서 가열로로 덩겨진 후랏탑에서 加壓상태로 프로판을 대부분 분리하고, 나머지는 스트리

핑탑에서 제거하여 脫瀝아스팔트를 얻는다. 脫瀝아스팔트는 대단히 高粘度이므로 취급을 쉽게 하기 위해 輕油등으로 희석(점도를 낮춰서) 原油제조시의 배합용으로도 사용한다.

한편 脫瀝油와, 加壓下에서 아스팔트로부터 회수된 가스상태의 프로판은 응축기에서 냉각되면 液化프로판으로 변하여 그것이 프로판탱크로 돌아온다. 스트리핑탑 꼭대기로부터 나온 스팀상태의 프로판蒸氣는 우선 냉각하여 물을 제거하고 프로판은 가스상태로 콤퓨레사에서 압축, 加壓한 채로 응축기를 통과하면 液化프로판으로서 프로판탱크로 돌아와 순환사용되는 것이다.

그런데 SAE-50級の 윤활유原料油는 감압증류에 의해 채취하기 보다는 프로판脫瀝 방식으로 취하는 것이 유리하다. 그러므로 추출탑은 2단으로 만들어 1단째에서는 SAE-50급을, 2단째에서는 브라이드·스톡을 취하는 방식의 2段프로판脫瀝도 활용된다.

(3) 듀오솔法 (Duosol Extraction Process)

이 방법은 Max.B.Miller社가 개발한 것으로서 脫아스팔트 및 용제추출작업을 동시에 한다는 특색이 있다.

가. 듀오솔溶劑

듀오솔法은 프로판 따위의 파라핀溶劑(* 파라핀系의 油를 잘 용해하는 溶劑), 그리고 케놀이나 크레졸 따위의 방향족溶劑라는 서로 용해되기 어려운 두가지溶劑를 병용한다. 공업적으로 쓰이는 장치에서는 ▲파라핀溶劑로서는 프로판을 사용하고 ▲방향족용제로서는 케놀과 크레졸의 혼합물 즉 케놀 20~80%짜리가 사용된다. 이 혼합물(셀렉트) 속에 수분이 많으면 정제된 기름의 색상이 나빠지므로 추출유를 乳化시켜 水分을 적게 만들어야 한다.

나. DEP의 운전조건

추출장치에는 多段向流式인 믹서·세틀러를 사용하며, 원료유에는 殘油 또는 溜出油 어느것이든 좋다. 추출온도는 40~65°C位, 溶劑比는 원료유 1에 대해 溶劑4 정도이며, 溶劑의 내역은 셀러트1에 대해 프로판4의 비율이다.

5. 溶劑抽出法

석유의 용제추출법에 의한 정제방식은 휘발유나 등유·경유 제조시에도 많이 사용된다. 또한 윤활유제조에 있어서도 산업기계와 내연기관들이 발달함에 따라 점도지수가 높은 윤활유가 요구되었는데, 이러한 고급윤활유는 거의 모두 용제추출법의 공정을 거쳐 제조된다.

즉 감압증류에서 얻어진 溜出油와 脫瀝油 속에는 점도지수(V.I)가 낮은 나프텐나 방향족계의 성분이 있으므로 용도에 맞추어 이런 성분을 제거한다. 용제추출 공정에서는 원료유 속의 나프텐 및 방향족계의 低粘度指數 성분을 용제로 용해하는 한편, 점도지수가 높은 성분인 파라핀분은 용해하지 않음으로써 분리가 쉬워지는데 운전조건에 따라 점도지수 85~110정도의 精製油를 제조할 수 있다.

(1) 추출용제의 종류와 성질

추출(Extraction)에 쓰이는 용제는 다음과 같은 특성을 갖춰야 한다.

- ① 선택성이 좋을 것
- ② 추출해내야 할 成分에 대한 용해력이 클 것
- ③ 용제와 油의 比重差가 클 것
- ④ 회수하기 쉬운 것
- ⑤ 界面張力이 작고, 2液相으로 쉽게 분리될 것
- ⑥ 油에 대한 용해온도가 높을 것
- ⑦ 가격이 싸고 구입하기 쉬운 것
- ⑧ 毒性和 腐食性이 적을 것

그러나 이러한 성질을 모두 갖춘 溶劑는 없으므로 어느정도 조건을 만족시키는 것이 사용된다.

통상적으로 석유공업의 溶劑로서는

· 푸르푸랄 · 웨놀 · 크레졸酸 · 니트로벤젠
液體亞硫酸(SO₂) · 크로렉스 · 아닐린 등이 사용된다.

특히 윤활유 정제시에는 · 푸르푸랄法 · 웨놀法 · 듀오솔法이 널리 쓰인다. 이들 각 용제의 성상은 <표 6-3>에 정리하였으며 주요특성은 아래와 같다.

가. 液體亞硫酸(SO₂)

증기압이 높다는 점과, 高分子탄화수소에 대한 용해도가 적다는 점이 단점이다. 그러나 선택성은 가장 좋고, 回收가 쉬우면서 液相과의 분리성도 좋다.

나. 니트로벤젠

방향족에 대한 용해도가 가장 크고, 파라핀계 원료유를 처리하기에 적합하다. 그러나 沸點이 높아서 회수가 어렵고, 또한 용해도가 크기 때문에 低溫에서 추출해야 하며 냉동설비가 필요하다.

다. 크로렉스(지그롤로·제틸·에테르)

응고점이 낮고 선택성과 용해도도 좋지만, 회수동안에 분해하여 염산이 생기는 단점도 있다.

라. 웨놀

선택성이 비교적 좋고 용해도는 푸르푸랄과 비슷하지만 니트로벤젠 및 크로렉스 보다는 못하다. 추출온도는 50~90°C로 비교적 높고, 함유된 油의 처리도 가능하다.

<표 6-3> 각종 용제의 성상

	沸點(°C)	融點(°C)	比 重	比熱(btu/lb)	潛熱(btu/lb)	물에 대한 溶解度(%)
푸 르 푸 랄	162	- 365	1.162	0.416	194	8.5 @25°C
크 레 졸	185~204	-	1.045	0.53	180	2.5 "
웨 놀	183	41	1.072	0.56	206	9.0 "
프 로 판	-42	-	0.51	0.6	183	微量 "
유 황	-10	-76	1.45	0.32	167	19.0@0°C
크 로 렉 스	178	-52	1.222	0.37	115	1.1 @25°C
니 트로 벤 젠	211	6	1.207	0.34	142	0.2 "
벤 젠	79	5.5	0.805	0.41	170	0.07 "
제 티 렌글리콜	245	-11.5	1.112	-	-	8 "
스 루 포 란	285	27.6	1.266	0.36	-	-

체놀은 화학적으로 안정되어 回收도 용이하다. 다만 응고점이 높고 毒性이 있다는 것이 단점이 있다. 보통 물을 첨가함으로써 선택성과 용해도를 조절한다.

마. 푸르푸랄

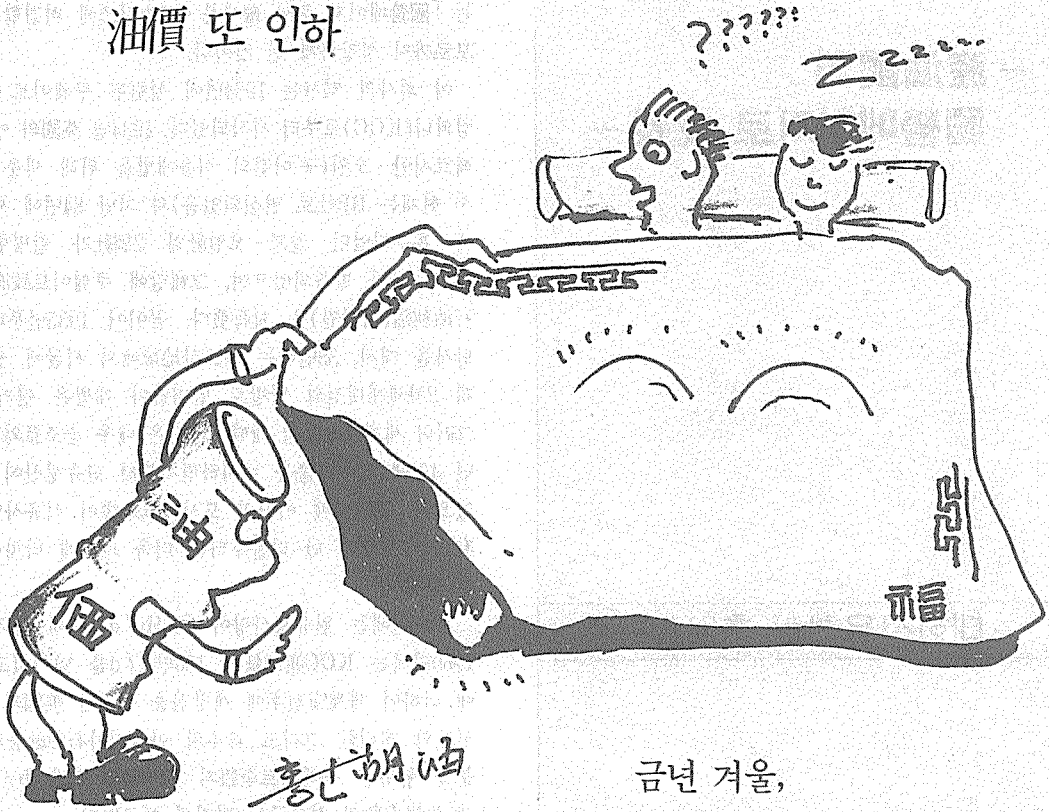
80~120°C에서 선택성이 효과적이며 용해도 또한 크고 체놀보다 우수하다는 利點을 갖고 있다. 더우기 比重이 크고 표면장력은 작으므로 추출분리가 쉽다.

또한 응고점이 낮아서 常溫으로 등유 및 경유를 추출하는 것 부터 高溫에서 브라이드스톡을 추출하기 까지 광범위하게 이용된다. 그러나 푸르푸랄은 비교적 불안정한 물질이기 때문에 高溫에서는 重合되어 슬러지가 생기기 쉽다는 점을 유의해야 한다.<계속>

* 다음 12月號에는 運轉油 溶劑油出法에서의 (2) 油出條件 (3) 추출장치 (4) 각종추출방식 그리고 이어서 運轉油 溶劑脫離法의 여러종류를 소개한다.

석유만경

油價 또 인하



금년 겨울,
등 뜨시고 배부르겠슈!