

광유계 윤활기유의 이해



柳 鏞 震

〈雙龍精油 윤활기유판매1과장〉

I. 머리말

현재 사용되고 있는 윤활제에는 수많은 종류가 있으나 크게 나누면 액상의 윤활제와 반고체상의 그리스, 그리고 특수하게 사용되는 기체와 고체윤활제로 나눌 수 있다.

이중에서 가장 많이 사용되는 것이 액상의 광유계 윤활유이며 광유계 윤활유를 구성하고 있는 원료의 약 90%를 차지하는 기본물질인 윤활기유를 이해하는데 도움이 되는 기초적인 사항들에 대해서 서술하였다.

II. 원유의 성분 및 분류

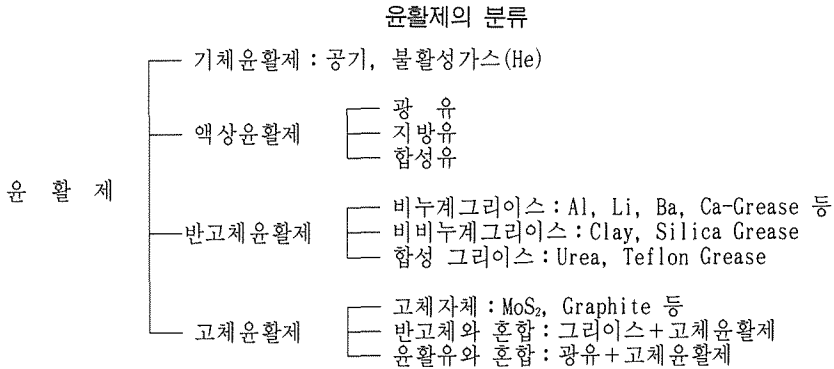
1. 원유의 성분

광유란 원유로부터 만들어지는 기름이다. 원유는 주성분이 탄소와 수소의 화합물(탄화수소화합물)로 되어 있고 소량의 불순물로서 유황, 질소, 산소등을 포함하고 있으며 바나듐, 철, 비소, 니켈과 같은 금속물도 극미량 함유하고 있다.

2. 원유의 종류

원유는 석유의 주성분인 탄화수소의 종류에 따라 파라핀계 원유, 나프텐계 원유, 중간계 원유로 분류된다. 일반적으로 지질연대가 오래된 것일수록 또 유정의 깊이가 깊은 것일수록 파라핀계 탄화수소 함량이 많고 담색이며 비중이 적고 경질유분과 왁스분이 많이 함유되어 있다. 이런 원유를 파라핀계 원유라 한다. 그와 반대로 지질연대가 짧은수록, 유정의 깊이가 얕을수록, 비중이 크고 重質分 및 아스팔트분을 많이 함유하고 있으며 이런 원유를 나프텐계 원유라 한다. 파라핀계 원유와 나프텐계 원유의 중간 성상을 갖고 있는 원유를 중간계원유라 하며 통상 윤활기유는 파라핀계 원유를 원료로 한다.

<표 - 1>



III. 윤활기유의 조성

1. 윤활기유유분 탄화수소 화합물의 종류

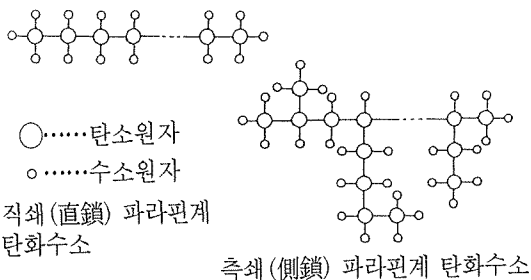
수소첨가개질처리법 (HYDROTREATING PROCESS)의 개발로 그 개념이 약간 수정되었지만 윤활기유유분의 조성은 기본적으로 원유의 조성과의 유사하다고 볼 수 있다. 윤활기유를 구성하고 있는 각각의 탄화수소화합물을 분석하여 그 결과로 윤활기유의 특성을 추정한다는 것은 현재의 분석기술로서는 거의 불가능하나 어떤 공통된 분자구조를 갖고 있는 탄화수소 GROUP에 따라 분류하여 그 함량으로 윤활기유유분의 특성을 추정한다는 것은 어느 정도 가능하다.

일반적으로 윤활기유유분 탄화수소 GROUP은 다음과 같이 분류된다.

(1) 파라핀계 탄화수소화합물

탄소원자가 직쇄상(直鎖狀) 또는 측쇄상(側鎖狀)으로 연결되어있고, 그 탄소원자의 4개의 결합손이 1개씩 탄소원자나 수소원자와 결합되어 있다(이것을 포화탄화수소라 한다).

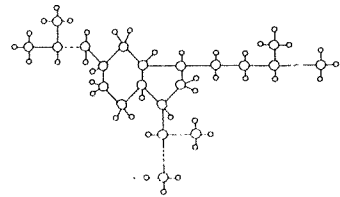
<그림 - 1> 파라핀계 탄화수소



(2) 나프텐계 탄화수소화합물

탄소원자가 환상으로 연결되어있고, 포화 탄화수소 상태로 있다. 환은 1개이상 붙어있는 것도 있고, 또는 그 환에 다른 파라핀계 탄화수소가 연결되어있는 것도 있다.

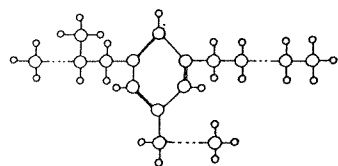
<그림 - 2> 나프텐계 탄화수소



(3) 방향족계 탄화수소화합물

탄소원자가 환상(環狀)으로 연결되어 있으며 그 탄소원자의 4개의 결합손중 2개는 각각 탄소원자나 수소원자와 결합되어 있고 나머지 2개의 결합손은 다른 탄소원자와 2중결합으로 연결되어 있다(이것을 방향족 환이라함). 환은 1개이상 붙어 있는 것도 있고 또는 그 환에 파라핀계 탄화수소나 나프텐계 탄화수소가 붙어 있는 경우도 있다.

<그림 - 3> 방향족계 탄화수소

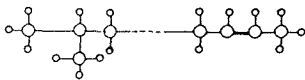


(4) 기타화합물

-올레핀(OLEFIN)系 탄화수소

파라핀系 탄화수소중에서 탄소원자가 서로 2중결합으로 연결되어 있는 부분이 있는 탄화수소이다. 이 형태의 것은 안정성이 좋지 않아서 윤활기유 성분으로는 좋지 않다.

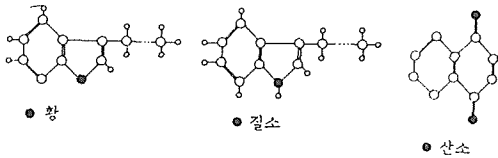
〈그림 - 4〉 올레핀系 탄화수소



-황화합물, 질소화합물, 산소화합물

일반적으로 불순물이라고 불리는 것들로서 황, 질소, 산소 원자가 화합물중의 탄소원자와 결합하여 존재한다.

〈그림 - 5〉 불순물



2. 윤활기유의 조성에 따른 특징

윤활기유는 전술한 바와같이 파라핀系, 나프텐系, 방향족系로 대별되는데 그중의 방향족계는 극히 제한된 용도외에는 사용되지 않으며 일반적으로 파라핀系기유와 나프텐系기유로 대별된다. 파라핀系기유와 나프텐系기유의 특징을 비교하면 다음과 같다.

〈표 - 2〉 윤활기유의 특징비교

	파라핀系기유	나프텐系기유
비 중	낮다	높다
점도지수	높다	낮다
유 동 점	높다	낮다
아닐린점	크다	작다

IV. 윤활기유의 정제법과 기유의 특성

1. 윤활기유 제조법의 변천

윤활기유의 정제는 원료유중에서 윤활유에 적합

한 탄화수소성분을 효율적으로 추출해내는 기술이다. 윤활기유의 정제법은 1900년대 초기까지는 원유를 증류하여 황산처리 정제함으로서 만족할 수 있었으나, 자동차산업의 발달과 함께 자동차 등 내연기관의 사용온도가 높아짐에 따라 황산처리유로는 SLUDGE가 잘생기는 문제가 있었고, 또한 수요의 증가로 수율의 개선이 필요하게 됨에 따라 용제추출법이 개발되었고 뒤따라 수소마무리(HYDROFINISHING)법이 개발되었으며 이어서 파라핀系 원유에 의존하지 않고도 양질의 윤활기유를 얻을 수 있는 방법으로 수소첨가개질(HYDROTREATING)법이 개발되었다.

2. 윤활기유 제조법의 종류

(1) 윤활기유 원료유분의 제조

원유를 처리하여 각종의 제품을 만드는 것을 「제유(REFINING)」라고 하며, 그것은 다시 여러가지 비점(BOILING POINT)을 가지는 탄화수소의 혼합을 그 비점의 차이를 이용하여 일정한 비점 범위를 갖는 유분으로 나누는 「증류」와 이것을 물리화학적으로 처리하여 최종제품을 만드는 「정제공정」으로 나눈다.

① 상압증류공정

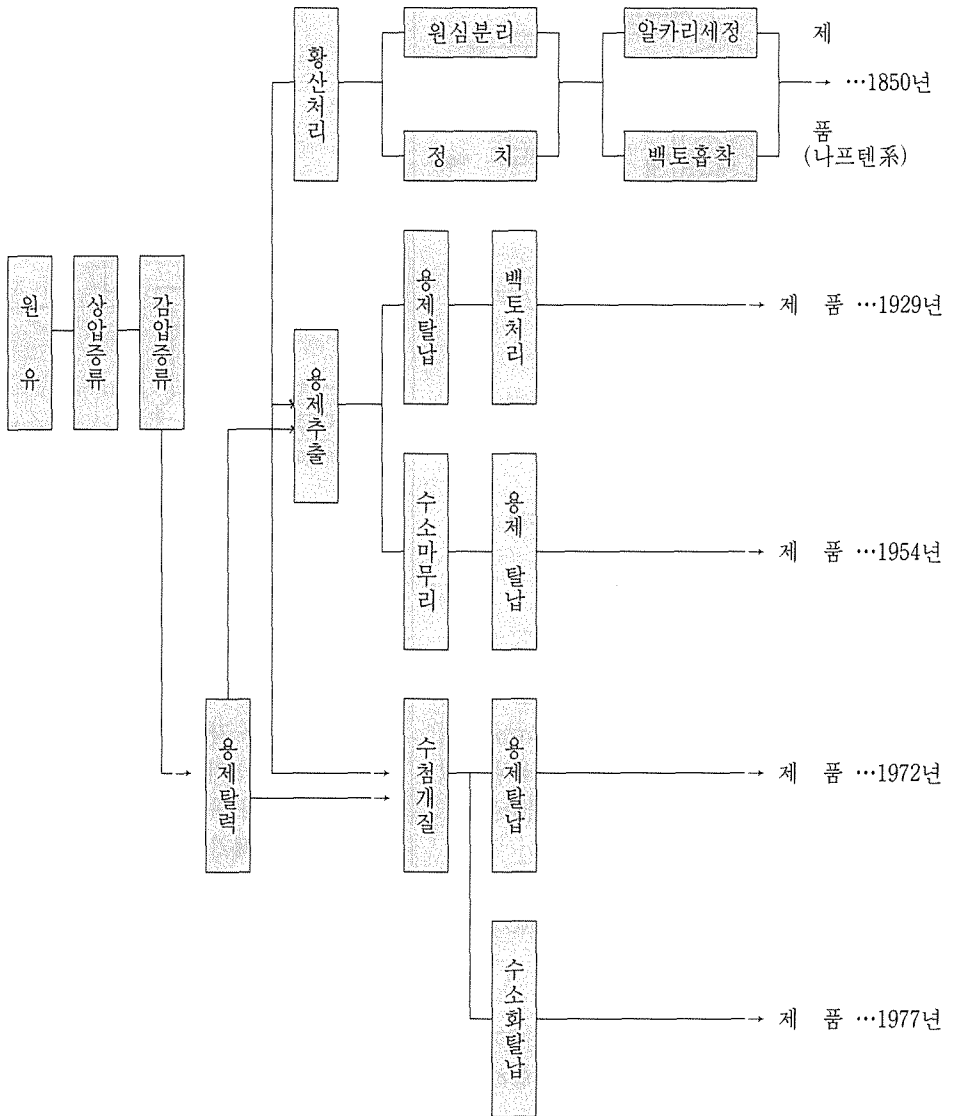
기유제조의 1단계는 원유의 상압증류로부터 시작된다. 원유를 상압증류하여 가솔린유분, 등유유분, 디젤유분 등을 증류하고 나면 상압잔사유(RESIDUE BOTTOM)가 남는다.

② 감압증류공정

상압잔사유와 같은 고비점유분을 계속 증류하기 위하여 대기압상태에서 350°C 이상으로 가열하면 열분해가 발생, 품질의 열화 및 수율의 감소가 일어난다. 따라서 열분해를 막고 비교적 낮은 온도에서 증류가 가능하도록 장치내부를 감압상태로 만들어 상압잔사유로부터 윤활기유에 적당한 증류범위의 유분을 얻기 위한 장치가 감압증류장치이다. 감압증류장치로부터 윤활기유 원료인 MDO(MIDDLE DISTILLATE OIL)와 HDO(HEAVY DISTILLATE OIL) 및 감압잔사유를 얻을 수 있다. 이 공정은 기유의 비점, 인화점 및 후속공정의 수율 등에 중요한 영향을

<그림 - 6>

윤활기유 제조법의 변천



미친다.

③용제 탈력공정 (SOLVENT DEASPHALTING PROCESS)

비점이 600°C 이상의 유분, 특 100BRIGHT STOCK 이상이 되는 重質유분을 감압증류장치에서 증류하는 것은 열분해등으로 곤란하며, 감압잔사유로부터 아스팔트 및 수지질을 분리시키는 장치가 용제 탈력장치이다. 이것은 경질탄화수소가 重質탄화수소

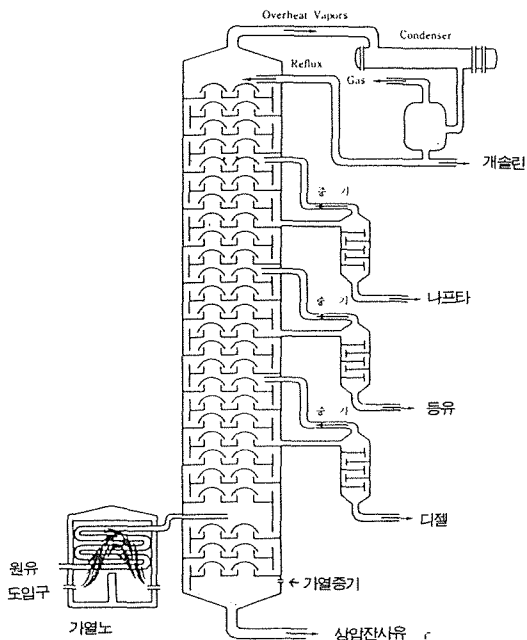
를 용해하는 성질을 이용한 것으로 탈력 용제로 PROPANE이 가장 보편적으로 사용되며 여기서 나오는 윤활기유 원료를 DAO (DEASPHALTED OIL) 이라고 한다.

(2) 윤활기유 정제법의 종류

각종 감압증류분 및 탈력유분 (MDO, HDO, DAO) 에는 다환방향족 탄화수소, 유허분, 질소분, RESIN 분, 금속분등을 함유하고 있어 점도지수가 낮고 산

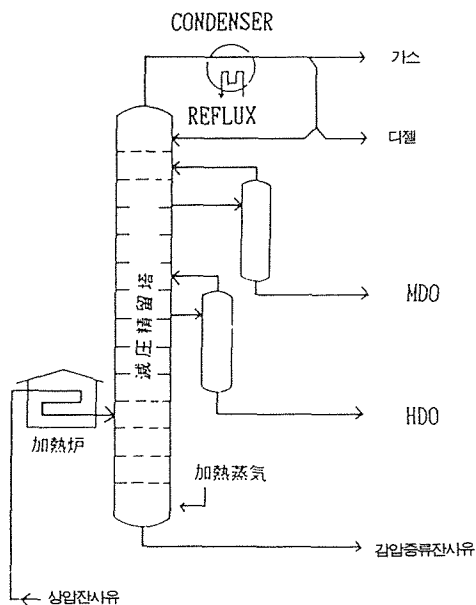
<그림 - 7>

상압증류장치



<그림 - 8>

감압증류장치



화안전성, 열안정성이 나빠 윤활기유로서는 적합하지 않다. 따라서 MDO, HDO, DAO 등을 고급윤활기유로 만드는 정제공정이 필요하며 현재 사용되고 있는 정제법은 크게 다음과 같이 세가지로 분류된다.

- 황산 처리법
- 용제 추출법 (SOLVENT EXTRACTING PROCESS)
- 수소첨가 개질처리법 (HYDRO TREATING PROCESS)

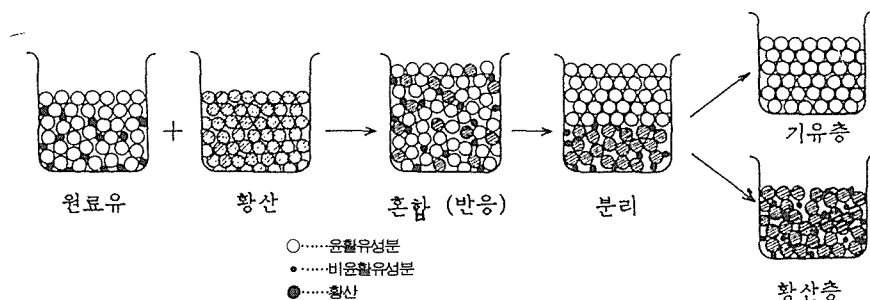
① 황산처리법

황산처리법은 나프텐산 원유로부터 윤활기유를 제조하는 방법으로 농황산과 원료유를 혼합하여 정

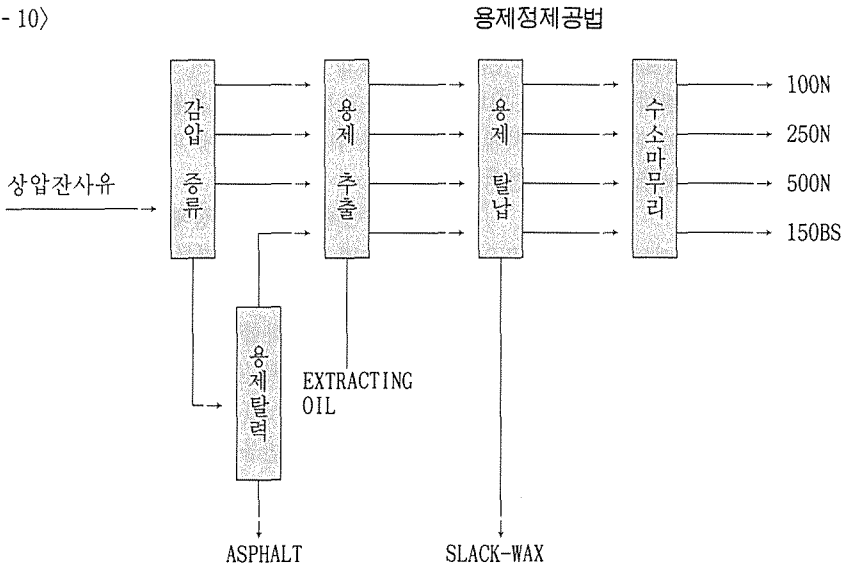
치후 원심분리에 의해 황산 SLUDGE(폐황산)와 기름을 분리한 후 가성소다 수용액으로 중화하거나 백토로 처리하여, 기름중에 있는 용융성(油溶性)의 생성분이나 기타 유해물질(수분, 나프텐산, 페놀류, 비누류) 등을 제거하는 정제 방법이다. 이 방법은 원유중에 불순물을 제거할 뿐 탄화수소에는 거의 변화를 주지 않으므로 제품의 품질이 원유의 증류에 따라 정해지고 그 이상의 좋은 품질로 정제할 수가 없다. 최근 황산 SLUDGE, 폐백토의 처리가 공해문제로 중요시 됨에 따라 이 방법은 특수한 경우 외에는 사용되지 않고 있다.

<그림 - 9>

황산처리법



〈그림 - 10〉



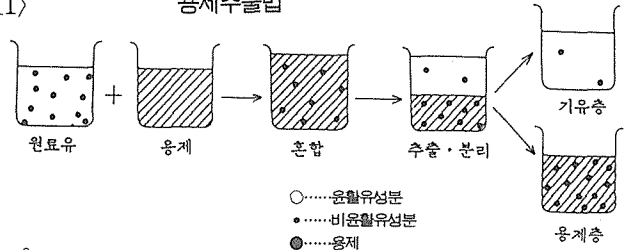
②용제추출(SOLVENT EXTRACTING)/수소마무리법(HYDROFINISHING)

현재 고급윤활유기유 제조법으로서 가장 많이 채용되고 있는 일반적인 방법이며 정제 공정은 다음과 같다.

이 방법은 파라핀계 원유 또는 중간계 원유로부터 고점도지수기유를 제조하는 방법이다. 용제추출법은 윤활유성분으로 바람직스럽지 않는 성분(多環방향족분, 多環나프텐분, 황화합물등)을 용제에 대한 용해도차이를 이용하여 추출 제거하는 방법이다. 용

〈그림 - 11〉

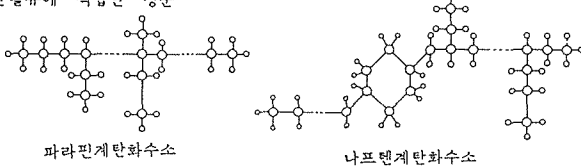
용제추출법



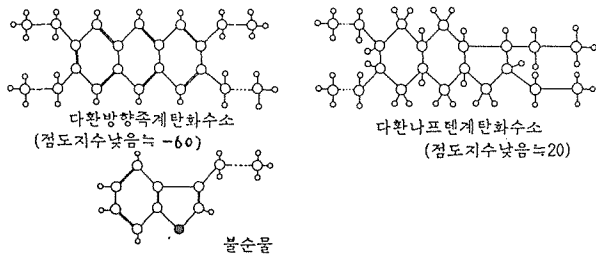
〈그림 - 12〉

윤활유기유성분

윤활유에 적합한 성분



윤활유로서 적합치 않은 성분



제로서 FULFURAL, PENOL등을 들 수 있으나 FULFURAL이 많이 사용되고 있으며, 최근에는NMP를 사용한 용제추출 공정이 개발되어 사용되고 있다.

용제 정제방법은 나프텐系의 원유를 사용시에는 수율이 나빠지므로 윤활기유 제조시 원유의 선택이 굉장히 중요하다.

이 방법은 마무리공정으로 백토처리법과 HYDR-OFINISHING 법이 있으나 최근에는 공해 방지의 관점 및 수율면에서 훨씬 유리한 HYDROFINISHING 법이 널리 이용되고 있다. HYDROFINISHING으로 불순물인 유황화합물, 질소화합물, 산소화합물 등이 수소와의 반응에 의해 분해제거되므로 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- 유황 함유량의 저하
- 잔류 탄소분의 저하
- 색상과 색상안정성의 향상

③수소첨가 개질(HYDROTREATING) 법

이 공정은 고온고압의 가혹한 운전조건하에서 특수촉매를 사용하여 수소를 첨가 시킴으로서 원료유 중에서 윤활기유로 부적합한 성분을 적합한 성분으로 만들거나, 불순물을 제거함으로써 양질의 윤활기유를 얻을 수 있는 방법이다.

황산처리법이나 용제추출법이 원유의 선택성을 가지고 있는데 반해서 수소첨가 개질법은 어떤 계의 원유로부터도 고급 윤활유를 제조할 수 있다는 것이 특징이다. 이 방법에 의한 정제공정도는 다음과 같다.

· 수소첨가 개질공정에서 일어나는 반응을 크게 나누면 다음의 4가지를 생각할 수 있다.

1) 불순물 제거(PURIFICATION) - 불순물인 황, 질소, 산소 화합물의 황, 질소, 산소 등 비탄화수소 성분이 수소와 분해되어 제거되는 반응

2) 포화반응(SATURATION) - 방향족 화합물이 수소와 포화반응을 거쳐 나프텐계 탄화수소로 변화되는 반응

3) 분해반응(CRACKING) - 多環화합물이 단환화물로 변화되는 반응

4) 이성화반응(ISOMERIZATION) - 直鎖 탄화수소 화합물을 側鎖 탄화수소 화합물로 변화시키는 반응

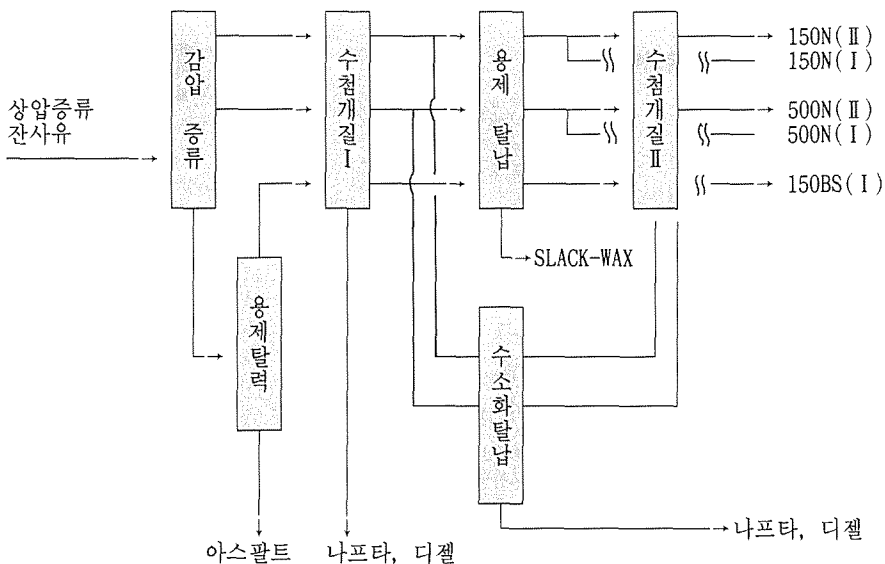
· 수소첨가 개질공정은 용제추출공정에 비해 다음과 같은 이점이 있다.

1) 운전성이 용이하다 - 운전가혹도의 조절로 제품생산방식의 변경이 용이하다.

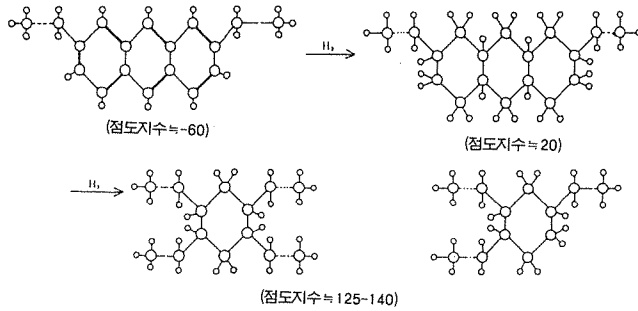
2) 윤활기유의 수율이 높다 - 용제추출방식으로는

수소첨가개질 공정

<그림 - 13>



〈그림 - 14〉 수소첨가 개질공정에서 일어나는 반응예



제거해야 할 축합방향족성분등을 본 공정에서는 촉매반응에 의해 양질의 윤활기유 성분으로 전환시켜주기 때문이다.

3) 원유에 대한 제약이 크게 받지 않고, 다양한 종류와 품질의 제품생산이 가능하다.

4) 윤활기유의 품질이 뛰어나고, 용도가 넓다-불순물은 거의 완벽하게 제거할 수 있어 점도지수가 높고 산화안정성 및 열안정성이 뛰어난 제품의 생산이 가능하기 때문이다.

5) 부산물에 의한 부가가치가 높다-즉 고품질의 LIGHT 유분을 얻을 수 있어 SOLVENT, SPINDLE 유등 다양한 용도로 사용된다.

〈표 - 3〉 용제추출/수소첨가개질기유 성상비교

	용제추출기유	수소첨가개질기유
유 황 분	많음(10,000ppm이상)	극소(10ppm 이하)
질 소 분	많음(1,000ppm)	극소(5ppm 이하)
방향족성분	많음	극소
색 상	진함	연함

(3) 탈납 공정 (DEWAXING PROCESS)

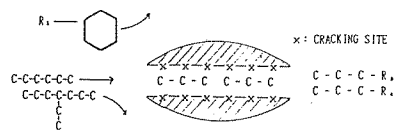
점도지수가 높은 파라핀계 윤활기유의 원료유중에는 통상 왁스분을 많이 포함하고 있어 상온에서도 왁스분이 석출되어 유동성이 나빠므로 이를 제거할 필요가 있다. 이 왁스분은 윤활기유 유분과 동일 비점 범위내에 있는 것이 많기 때문에 증류에 의해 제거가 곤란하며 별도의 탈납공정이 필요하다. 탈납방법은 용제를 이용한 용제탈납공정과 최근에 개발된 촉매를 이용한 수소화 탈납공정이 있다.

① 용제 탈납공정

윤활유 유분을 특정한 용제에 용해/냉각시킴으로써 왁스분을 석출시켜 여과를 통하여 제거하는 방법이다. 이 용제 탈납공정에 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 것은 MEK-TOLUENE의 혼합용제이다. MEK(METHY ETHYL KETONE) 용제는 왁스분을 잘 용해시키지 않으며 저온에서는 OIL도 잘 용해시키지 않는다. 또 TOLUENE은 OIL을 잘 용해시키며 왁스도 상당히 용해시킨다. 이 두개의 용제를 균형 있게 혼합하면 일정한 온도(탈납온도)에서 OIL을 잘 용해시키고 왁스를 용해시키지 않는 혼합용제를 만들 수 있으며 이 용제를 이용하여 왁스성분을 추출 결정화하여 여과분리하는 방법이다. 여기서는 부산물로서 양초등의 원료가 되는 SLACK WAX가 생산된다.

② 수소화 탈납공정

용제탈납공정은 냉각, 용제회수, 여과 등 공정이 복잡하며 비용이 많이 드는 처리법이다. 이에비해 수소화 탈납공정은 운전 및 처리유의 성상조절이 용이하고 수율이 높아서 경제적이며 또한 용제탈납공(그림 - 15) CATALYTIC DEWAXING의 촉매역할



정으로는 생산이 불가능한 저유동점의 윤활기유를 얻을 수 있다. MOBIL CO에 의해 개발되어 흔히 MLDW(MOBIL LUBE DEWAXING) 공정이라 부르며, 이 공정의 원리는 일정한 세공경(細孔徑)이 있는 제올라이트 촉매를 이용하여 WAX의 주성분인 직쇄형 탄화수소 화합물만을 선택적으로 수소화 분해시킴에 따라 OIL의 유동점을 낮추는 탈납방법이다.

MLDW 공정은 운전조건에 따라 용제탈납기유와 동등한 유동점(-12.5~-15°C)인 기유를 얻을 수 있고 반응온도를 높임에 따라 유동점 -45°C 정도의 기유를 용이하게 제조할 수 있다. 한편 점도지수가 높

은 직쇄형 탄화수소가 선택적으로 분해됨으로서 처리유의 점도지수는 용제 탈납유보다 5~10 낮아진다.

(4) 이단계 수소첨가개질공정

고도의 정제를 요구하는 제품은 왁스를 제거한 후 다시 2단계 수소첨가개질공정으로 보내져 1단계 수소첨가개질공정보다 가혹도가 완화된 조건에서 수소와 반응시켜 방향족 성분 및 불순물을 거의 완전하게 제거함으로써 안정성 및 색상을 더욱 향상시킨다. 여기서 생산된 제품을 식품용 유동파라핀 등의 원료로서 사용되기도 한다.

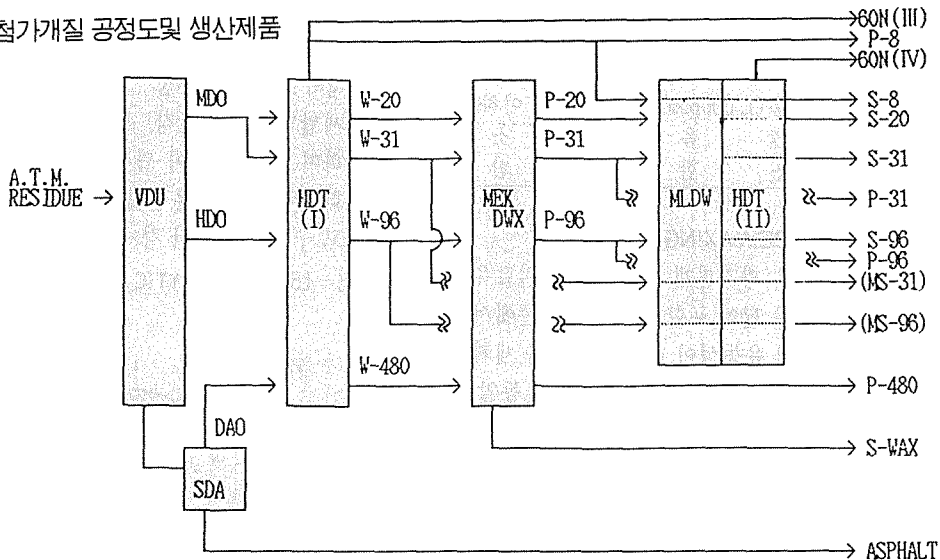
<표-4>

각종기유의 성상비교예

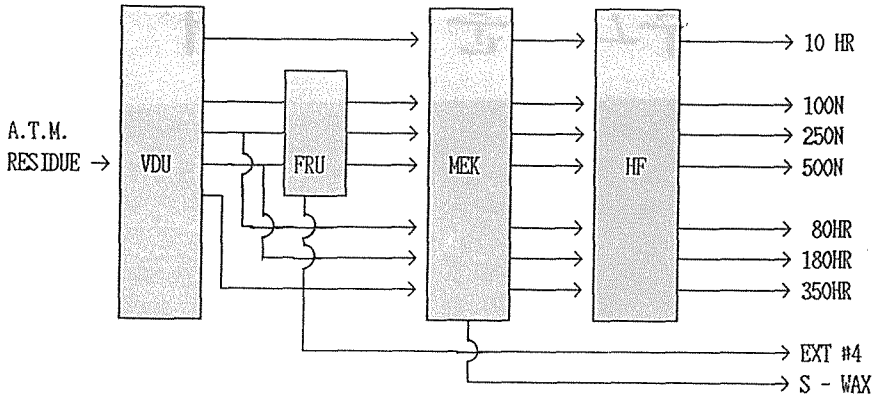
		파라핀계 윤활기유			나프텐계윤활기유	
		용 제 탈 납	수소화 탈납			
			통상유동점유	극저유동점유		
유 동 점	°C	-15.0	-15.0	-45.0	-32.5	
비 중	15/4 °C	0.8860	0.8712	0.8737	0.8978	
인 화 점	COC °C	262	260	254	236	
점 도	40 °C	100.3	90.11	106.6	95.84	
	100 °C	11.14	11.04	11.13	9.104	
V I		96	106	93	56	
아 닐 린 점		°C	110.0	121.9	122.9	96.1

3. 국내기유 제조시설및 공정도

(1) 수소첨가개질 공정도및 생산제품



(2) 용재추출/수소마무리 공정도및 생산제품



■ 시사용어 ■

탄 소 세

지구温暖化 방지, CO₂ 배출에 부과... EC 첫 도입합의

지구의 온난화방지를 위해 이산화탄소(CO₂)를 배출하는 석유 석탄등 각종 에너지 사용량에 따라 부과하는 세금을 말한다.

지난해 12월 EC(유럽공동체)에너지환경각료회의에서 탄소세도입방침이 처음 합의됐다. 또 최근 폐막된 리우환경회의에서도 이문제가 공식논의돼 입장이 각각 다른 세계각국의 비상한 관심의 대상이 되고 있다.

EC가 제안한 탄소세 과세액은 오는 93년부터 원유 1배럴에 3달러를 부과하고 오는 2000년까지는 부과액을 매년 1달러씩 인상하는 것으로 되어있다.

따라서 2000년이 되면 1배럴에 10달러의 탄소세를 징수한다는 내용이다.

이같은 EC의 제안에 대해 우선 美國과 產油國들이 크게 반발하고 있다. 석유와 석탄등 화석에너지 사용비중이 높은 우리나라도 그 여파를 감안, 성급한 탄소세도입에 반대입장을 보이고 있다.

한편 지난달 사우디아라비아는 원유 1배럴에 3달러의 탄소세를 부과하지는 제안에 반발, 원유수출가격을 3달러정도 올리겠다고 선언해 최근 세계 油價 오름세를 야기시키기도 했다.