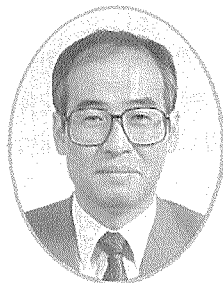




# 석유의 정제와 그 제품의 이용

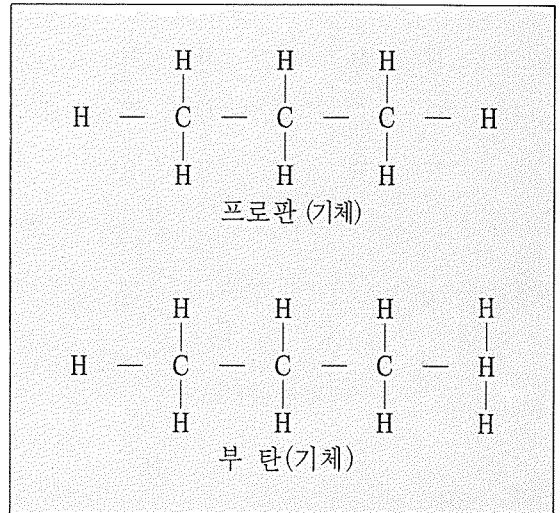
## 원유의 性狀



申世熙  
<중앙대 화공과 교수>

원유는 방대한 탄화수소물질의 혼합체이다. 가스분이 제거된 액상의 원유는 15°C에서 대략 0.78에서 1.0 사이의 비중을 갖는다. 원유를 구성하는 화학물질을 파악하는 것은 원유정제와 그 제품의 용도를 이해하기 위하여 매우 중요하다. 원유의 성상은 각 유전마다 다르고 일정 유전에서도 시일이 경과함에 따라 원유 성분이 변화할 수 있다. 그러나 정유공정에서는 원유의 종류가 다양함에도 불구하고 제품규격(*product specification*)을 일정하게 유지하여야 하는 어려움이 있다.

원유의 주성분인 탄화수소는 대별하여 파라핀(*paraffin*), 올레핀(*olefin*), 나프렌(*naphthene*), 아로마틱(*aromatics*)의 네가지 족으로 구분한다. 파라핀족 물질중에서 가장 간단한 것은 LNG가스의 주성분인 메탄(*methane*)이며 분자식은  $CH_4$ 이다. 파라핀족의 분자식은  $C_nH_{2n+2}$ 로 표시된다. 파라핀족에서 탄소와 탄소가 線形으로 연결된 파라핀을 노말파라핀(*normal-paraffin*)이라고 부르고 탄소가 가지를 친 파라핀을 이소파라핀(*iso-paraffin*)이라고 부른다. 이들 파라핀은 비교적 안정하여 심화된 조건하에서 또는 특정 촉매를 사용하여야만 화학적인 변화를 받는다. 탄소수가 3개, 4개인 파라핀을 각각 프로판(*propane*), 부탄(*butane*)이라고 부르며 이들은 LPG의 주성분이다. 이 두가지 탄화수소들은 대기압, 상온에서는 가스이지만 압력이 높으면 일부는 액체로 존재한다. 상온에서 액상으로 존재하는 파라핀은 탄소수가 5개인 펜탄(*pentane*)부터 시작되며 노말펜탄의 비등점은 대기압에서 36°C이고 이소펜탄의 비등점은 28°C이다. 탄소수가 증가할수록 파라핀의 異性體(*isomer*)는 급격히 증가하며 탄소수가 12개이면 파라핀 이성체는 이론적으로 355개가 존재할 수 있고 원유중에는 여러 종류의 파라핀 이성체들이 포함되어 있다.



올레핀은 파라핀족의 탄소와 탄소간의 연결결합중 한개가 이중결합으로 존재하는 탄화수소로서 일반식은  $C_nH_{2n}$ 으로 표시된다. 이중결합이 한개 형성되기 위하여 파라핀에서 수소 두 원자가 방출되어야 한다. 올레핀은 반응성이 매우 높은 화학물질로서 수소를 첨가하면 파라핀으로 변환한다. 올레핀중 가장 간단한 물질은 탄소수 2개인 에틸렌(*ethylene*)으로서 에탄(*ethane*)을 고온하에서 탈수산화하면 얻어질 수 있다. 보편적으로 석유화학에서 나프사(*naphtha*)를 고온에서 열분해하여 에틸렌을 얻는다. 에틸렌은 반응성이 우수하여 각종 석유화학 제품의 합성원료로 사용되고 중합반응에 의하여 고분자물질 폴리에틸렌을 생산하게 된다. 원유중에 포함된 올레핀은 보편적으로 소량이며 원유가 형성되는 과정에서 고온에 장시간 체류하여 파라핀에서 올레핀이 생성된 것으로 믿어진다. 특히 바위층에서 채취된 셰일오일에는 올레핀의 함량이 매우 높다. 올레핀 함량이 높은 원유에서 분리된 LPG중에는 프로필렌(*propylene*), 부틸렌(*butylene*)등의 올레핀이 함유될 수 있는데 자동차에서 이러한 LPG를 사용할 경우 이 올레핀이 중합하여 분사장치의 노즐을 막을 수도 있다.



프탈렌(naphthalene)이고 핵이 세개 붙어있는 물질로서 가장 간단한 분자식은  $C_{14}H_{10}$ 인 안트라센(anthracene)과 페난트렌(phenanthrene)이다. 이들 물질들은 모두 상온에서 고체이며 多核 아로매틱(polynuclear aromatics)으로서 연소시 탄화되어 검댕을 형성하는 주범이다.

그밖에 원유중에 포함된 불순물로서 황화합물, 질소화합물, 산소화합물이 있다. 산소화합물을 제외하고 이들은 모두 연소시 환경오염을 유발하게 된다. 원유중의 황함량은 중량으로 0.1~7wt%정도이며 비등점의 증가에 따라 머캡탄(mercaptan), 설파이드(sulphide), 디오피(thiophene), 벤조디오피(benzothiophene)의 황화합물들로 존재한다. 예를들면 비등점이 150°C이하인 油分에서는 머캡탄이 지배적이며 강렬한 양파 냄새가 난다. 일반적으로 가솔린이나 윤활유중에 포함된 황은 부식을 유발하고 악취를 나게 한다. 원유중의 질소 함량은 0.01~0.9wt% 정도이며 비등점 400°C이상의 油分에서 발견된다. 질소화합물은 비등점의 증가에 따라 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 파이롤(pyrrole), 카바졸(carbazole)로 존재한다. 이들은 고대동물의 단백질에서 유래한 것으로 믿어진다. 원유중의 산소함량은 0.06~0.4wt%정도이다. 그 외에도 원유중에는 니켈, 바나듐, 철등의 금속화합물이 소량 포함되어 있다. 기름보일러 벽면에 붙어 있는 검댕중에는 이들 금속물질의 농도가 높아서 유효금속을 회수하는 공정도 국내에 실용화되어 있다.

원유를 구성하는 탄화수소의 종류는 제품의 품질에 큰 영향을 준다. 몇가지 예를 들어보기로 하자. 비등점 28~180°C사이의 납사 유분은 탄소수 5~10인 탄화수소를 포함하며 가솔린으로 사용될 수 있다. 가솔린의 질은 옥탄가로서 결정되는데 옥탄가는 아로매틱 화합물이 가장 높고 납센은 낮으며 파라핀중 노말 파라핀은 낮고 이소파라핀은 노말보다 높다. 따라서 납

사중의 납센을 탈수소화하여 아로매틱으로 전환하고 노말파라핀을 이소파라핀으로 이성화(isomerization)하여 고옥탄가 가솔린을 생산할 수 있다. 이러한 목적으로 수행되는 납사개질공정(naphtha reforming)은 정유공정의 핵심공정중의 하나이다. 비등점 150~260°C사이의 유분은 탄소수 9~15인 탄화수소를 포함하며 輕油(kerosene)로 사용될 수 있다. 경유의 중요 품질기준은 연소시 그을음의 발생인데 파라핀에 비하여 납센과 특히 아로매틱은 그을음이 심하여 품질을 저하하는 요소가 된다.

비등점이 높은 유분에서는 구성 화합물이 수천개에 달하여 그 성분과 품질의 관련이 명확하지 않을 수가 있으나 일반적인 경향을 판단하는 기준은 구성성분에 근거한다. 우리들이 사용하는 왁스를 형성하는 물질은 탄소수 20~57사이의 노말파라핀이다. 왁스중에는 이소파라핀이 소량 포함될 수 있는데 이소파라핀의 함량이 높을수록—동일한 함량의 경우 이소파라핀의 탄소수가 많을 수록—왁스의 용점(melting point)이 낮고 용매중에서 왁스의 용해도(solubility)가 증가한다. 윤활유(lube oil)는 탄소수 22이상(비등점 380°C 이상)의 유분으로서 각 탄화수소족의 혼합물로 구성된다. 납센과 아로매틱의 함량이 높은 윤활유는 가열하면 급히 얇어지고 냉각하면 급히 두꺼워진다. 이와같은 현상은 온도증가에 따른 점도(viscosity)의 감소가 심하기 때문에 일어나는 현상이다. 반면에 파라핀이 주성분인 윤활유는 온도에 따른 점도의 변화가 완만하다. 따라서 윤활유를 제조하기 위하여서는 파라핀의 함량이 높은 원유를 사용하던가 또는 정유공정에서 납센, 아로매틱을 파라핀으로 전환하던가 또는 전환이 어려우면 이들 물질들을 추출(extraction)하여야 한다. 상업용 윤활유공정은 이러한 원리에 입각하여 운용되고 있다. ♣