



초고점도지수 윤활기유 VHVI BASE OILS

고려대학교 화학과
최 주 환

1. 정 의

초고점도지수(Very High Viscosity Index: VHVI) 윤활기유란 용어는 광유계 기유로부터 유도된 점도지수가 120-150 사이의 기유를 정의하는데 사용된다. 이 기유는 수소화 분해된 기유들이다. Shell사와 BP사는 각각 이들의 독특한 제품들을 정의키 위하여 XHVI(Extra High Viscosity Index)와 LHC(Lavera Hydrocracked)라는 등록상표를 사용한다. 저점도모터오일은 SAE 10W/X 혹은 5W/X 다급 점도유이다.

어려운 시비의 여지가 없다. 그러나 광유계 윤활유는 오늘날 보편적인 통상의 사용에서 가장 값싼 윤활제이며 고품질의 합성윤활유의 개선된 성능 장점을 취할 경우 많은 비용을 지출해야 한다는 것을 소비자들에게 인식시키고 설득해야 한다. 1980년도까지 광유계 윤활유와 값비싼 합성유 혹은 부분 합성유 사이의 선택이 필수적인 것이었다. 예를들면 소매시장에서 전합성 모터오일인 Mobil 1은 고품질의 광유계 제품의 가격보다 거의 2배로 판매되며 Castrol RS 5W/50 전 합성유는 3배의 가격으로 판매되고 있다.

2. 서 론

합성윤활유의 기술적인 장점들은 부정키

근년에 120-150의 점도지수 그리고 톤당 850-1,000\$의 가격을 이루는 매우 안정한 광유계 기유의 유용성에 결과하여 유럽에서

| | U.K. | | Germany | | France | |
|-------------------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | Min. Oil | Synthetic | Min. Oil | Synthetic | Min. Oil | Synthetic |
| Raw material | 45 | 170 | 51 | 170 | 46 | 170 |
| Other costs | 83 | 84 | 163 | 166 | 117 | 119 |
| TOTAL | 128 | 254 | 214 | 336 | 163 | 289 |
| Selling Price (ex. tax) | 298 | 521 | 589 | 881 | 462 | 702 |
| MARGIN | 170 | 247 | 375 | 545 | 299 | 413 |

정제과정으로서 수첨분해공정의 개발과 사용을 확인해 볼 수 있다. 이 광유계 기유를 사용한 윤활유는 현재 자동차 시장과 산업적인 응용분야에서 포리알파올레핀(PAO)와 에스테르계와 같은 합성윤활유들과 경쟁하고 있다.

3. 연료과동과 자동차 엔진오일

1973년에서 1979년 사이의 연료과동(석유과동)은 자동차 산업에서 자동차나 기타 차량의 연비(연료효율) 향상을 위한 길을 찾게 하였다. 미국에서는 CAFE(Corporate Average Fuel Efficiency) 입법화를 추진하게 되었다. 이 법률은 자동차의 연료소모에 있어서의 꾸준한 지속적인 개선을 요구하고 있다. 비록 현재 특별한 과동이 일어나고 오일의 공급과잉등과 같은 경제적, 상업적 압력등이 남아있다 할지라도 연비 향상 노력은 미국, 일본 그리고 유럽에서 계속 지속적으로 추진되고 달성되고 있다.

윤활유가 할 수 있는 주된 기여는 더 낮은 점도에서의 가동 그리고 마찰감소제의 사용으로 내연기관의 마찰감소에 있다. 이러한 부분에 대해서 자동차 산업에서는 lean-burn엔진, 최신의 경량차체, 연료 분사와 터보차지 엔진의 개발등 이들 노력등으로 과거 10년간 많은 발전이 이루어졌다. 승용차와 화물운반용 밴을 위한 동력체제로서 디젤 엔진의 사용은 연비나 배기가스 규제등의 이유로 역시 이러한 개선 발전이 확대되고 있다. 자동차 산업에서 생산라인에서의 로봇트 장비는 저점도 다급오일로 가동하도록 개발되고 설계된 더 단단한 엔진 제작을 가능케 하고 있다.

내연기관 마찰감소와 교류발전기의 일반적인 사용은 더 가볍고 더 값싸고 낮은 힘의 배터리사용을 가능케 하였다. 이러한 경향은 계속적으로 추진될 것이다. 뿐만 아니라 모든 기후조건에서의 시동가능성은 현재

자동차 산업에서의 주된 요구사항이며 이것은 모터오일의 점도를 SAE 5W/30으로 지속적인 감소를 유도할 것으로 기대되고 있다. 상업적인 디젤 SAE 10W/30 그리고 SAE 10W/40 오일 분야에서는 보편화되고 있다. 더 저점도의 다급 기어유의 사용은 역시 증가하고 있다. 최상의 연비를 얻기 위하여 여러가지 면에서 CAFE를 충족시키기 위하여 미국 자동차 산업계는 SAE 5W/30 다급 엔진오일을 사용하고 있으며 추천하고 있다. 그러나 윤활유 시장에서는 이런 사항을 매우 느리게 확인할 수 있다.

미국에서 1986/87년도 신차의 75%가 처음으로 SAE 5W/30 엔진오일이 충전되어 시판되었지만 당장 시장에서는 SAE 5W/30이나 5W/40 엔진오일에 대해서는 판매의 단지 6%밖에 안되었다(1982년도에는 1%). 그러나 저점도유로의 경향은 계속될 것이고 가속화될 것으로 예상된다. 유럽에서는 이러한 경향은 역시 저점도유의 추천 방향으로 강력하게 추진되고 있다. 이러한 경우에 SAE 10W/30이나 10W/40 이러한 사항은 유럽에서의 SAE 20W/50의 최근년 사용과는 매우 먼 거리가 있는 얘기가 되고는 있지만...

4. 윤활유 품질

유럽에서는 특히 독일에서는 도로에서의 고속주행과 터보차지가 보편화 되어있는 환경에서 도로에서의 속도제한이 없다. 윤활유 용기는 작고 충전유의 온도는 상승하기 마련이다. 이런 상황에서 윤활제에서의 효과는 승용차엔진에서의 터보차지의 개발 역사에 의해 질서 정연하게 잘 설명된다. 터보차지 가동온도는 매우 높으며 안정된 상태 가동온도는 160-260°C에 이를 수 있다. 만약 자동차가 지속적인 고속 주행 후 멈춘

다면 몇몇 장치들에서의 온도는 지속적으로 급격히 상승할 수 있으며(열적 충격) 이러한 조건 상태는 장치들의 매우 심한 코오킹 현상을 일으킬 수 있고 그 결과로서 경우에 따라서는 문제가 발생될 수 있다. 최근에 개발된 터보차지의 설계들이 이러한 문제점들을 보완하고 있다고는 하지만 아직까지 대부분의 차량은 문제성 있는 장치를 포함하고 있다. 덧붙여서 지점도유의 사용은 유럽의 도로에서 고속주행의 상황에서 오일의 자연적인 휘발성에 기인한 높은 오일 소비를 초래했다. 최근의 API SG 나 SH 고급 오일은 이들 불리한 조건에서의 일련의 여러가지 문제점들을 낳을 수 있었다. 이들 현대적 터보차지 엔진들이 연비 향상 윤활제에 의해 효과적으로 가동된다면 윤활제 개선 개발이 필요하였을 것으로 관찰된다.

현 시점에서 고온에서 잘 휘발하지 않고 산화안정성이 좋은 저점도 윤활유가 필요하다. 폭스바겐은 이러한 필요성을 인식한 첫 번째 자동차 메이커였으며 이러한 결과로서 폭스바겐 자동차용 모터오일은 DIN 51581 NOACK TEST에 의해 시험되어야 함을 요구하고 있다. 이 시험은 250°C의 온도에서 1시간동안 시험대상 오일의 휘발성을 관찰하는 것을 목적으로 하고있다. 폭스바겐은 저점도유에 대해서 시험 후 15% 미만의 무게 퍼센트 손실을 요구하고 있다.(최근에는 13%로 낮추었지만) 1983년 CCMC는 CCMC 고급 G-3 윤활유 규격에 대해 15% 한계를 채택하였다. 그리고 결과로써 최상급의 모터오일에 대한 일반적으로 채택된 표준이 유럽에서 확립되었다.(CCMC는 최근의 VW 한계치 13%를 아직까지 수용하지 않고 있다.)

CCMC G-3 규격은 단지 저점도 엔진오일들만을 포함하고 있다. 15W/X와 그 이상의 점도의 오일은 전통적인 고점도지수의 광유계 윤활기유로써 제조하기 어렵지 않다. 그러나 G-3(VW 인정) 엔진오일들은 특별한 배합 제조가 필요하다. CCMC G-3

품질의 윤활제를 제조하기 위한 여러가지 배합방법의 접근이 시도되었다. PAO 혹은 PAO/Ester 혼합계 전 합성윤활유와 전통적인 파라핀계 기유를 혼합한 부분 합성윤활유들이 성공적이었으며 오늘날 보편적으로 사용되고 있다. 프랑스 엘프(Elf)사의 Super Synth, Esso사의 Ultra와 Castrol사의 TXT등이 부분 합성유의 예들이다. 반면 가장 잘 알려진 전합성윤활유는 Mobil과 Castrol RS이다. 점도지수 100의 130 SN 윤활기유의 조심스런 선택과 같은 다른 접근이 있었지만 성공적으로 입증되지 못하고 일반적으로 철회, 취소되었다. 마지막으로 접근 시도는 130-150 점도지수를 갖는 VHVI 기유와 전통적인 기존의 VI 100의 윤활기유의 혼합기유의 사용이다. 몇가지 VHVI 윤활기유들은 스스로 NOACK TEST 요구를 필연적으로 만족치 못한다는 것을 표2로부터 볼수 있으나 이들은 훌륭한 NOACK TEST 결과를 보일 수 있는 고점도(350이나 500SN) 윤활기유와 저점도(6cSt 혹은 4cSt) VHVI윤활기유를 혼합할 수 있기에 충분히 좋은 결과를 보이고 있다.

윤활기유의 용해도는 첨가제의 용해는 광유계 기유와 함께 사용하도록 보편적으로 설계되어 있기 때문에 그리고 좋은 용해력의 기유가 기유혼합물에서 청정 분산 첨가제의 효과에 크게 기여한다고 잘 알려져 있기 때문에 중요하다. 이점에서 더욱더 정제된 VHVI 기유와 PAO는 곤란할 수 있다.

Table 1 Additive Solubility

| Base Oils | Compatibility |
|--------------------|---------------|
| Mineral oil(100VI) | Excellent |
| Alkylated aromatic | Excellent |
| Polyalphaolefin | Fair/Good |
| Dibasic ester | Fair to good |
| Polyol ester | Poor to good |
| VHVI base oil | Fair to good |

Table 2 Volatility Performance of VHVI Base Stocks

| | Hydrocracked VHVI | | | | |
|---------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 100 VI Base Oil | Type 1 | Type 2 | Type 3 | Type 4 |
| Viscosity cSt @100°C | 4 | 3.6 | 4.2 | 3.7 | 4 |
| Viscosity Index | 100 | 129 | 130 | 128 | 130 |
| Pour point, °C | -9 | -28 | -9 | -7 | -57 |
| Noack Volatility wt. % | 30 | 20 | 8 | 17 | 10 |

VHVI기유로 제조되어 시판되고 있는 고급 오일의 예들로는 Shell사의 "TMO"와 BP사의 "Visco Coranda"이다. VHVI기유의 발전은 용매 추출 단계 대신에 정제공정으로서는 수소화 분해공정의 개발 결과이다. 수소화 분해공정은 11-130의 점도지수, 훌륭한 휘발특성 그리고 이례적인 산화안정성을 갖는 기유를 생산하며 슬랙 왁스분은 역시 원료 기유로서 다시 재회전되어 사용될 수 있으며 145-150의 더 높은 점도지수를 낮기 위해 수첨 이성질화된다.

다. 이 결과와 동일한 산화 저항성이 터어 빈유 산화안정도 시험(TOST)에서도 나타났다. 전형적인 기존의 고품질 광유계 기유에 대해서 2,000-3,000 시간의 수명에 대하여 수첨분해된 기유의 전형적인 시간은 4,000시간이상이다.

CCMC G-3 규격과 폭스바겐사의 VW-500 규격에 대한 요구 만족에서 VHVI 수첨분해 기유를 전형적 PAO/Ester 합성유와 부분합성 모터오일과 경쟁할 수 있게 하는 것은 훌륭한 산화안정도와 고온 휘발성에 대한 저항이다.

Table 3 Oxidator BN Results

| | Hrs. to uptake 1L oxygen |
|------------------------|--------------------------|
| Chevron 100N | 22+ |
| Chevron 240N | 22+ |
| Chevron 500N | 22+ |
| Solvent refined 100N | 6-8 |
| Solvent refined 600N | 6-8 |
| Naphthenic base stocks | 2-5 |

캘리포니아 주 Richmond에 있는 Chevron사의 신규 정제 공장에서 수첨분해 윤활기유가 생산되는데 단지 102 VI를 나타낸다. 표3은 윤활기유를 산화촉진제(촉매)와 산화방지제의 혼합물에 섞어서 350°C로 가열하여 산소 흡수력 상승을 시간의 함수로써 측정하는 Chevron 특유의 산화안정도 시험방법에 의한 시험결과를 나타내고 있

5. 다른 분야에의 활용

합성윤활유는 -50°C나 그 이하의 훌륭한 유동점을 나타내어 극저온에서 가동하는 응용분야에 사용하는데 매우 탁월하다. 그러나 많은 다른 분야에서 VHVI 기유는 PAO나 유사 합성유와 기술적으로 경쟁할 수 있다. VHVI윤활기유의 산업적 응용분야는 컴프레셔유, 고점도지수 유압작동유, 기어유 그리고 자동차용 트랜스미션유로 훌륭하다. 모든 경우들에서 운전자들은 합성유에 대해서 가동비 원가를 절감시켜야 한다.

6. VHVI기유의 생산

VHVI기유는 수첨분해 공정에 의해 생산된다. 이 공정은 고온, 고압의 수소화 처리

하는 용제추출 정제 공정의 대체공정이다. 이 수첨분해 공정에서는 개환반응(벤젠고리의 열림)으로 방향족 성분의 포화가 일어나며 고 점도지수 파파린 성분을 주기위해 분해되고 이성질화 한다. 덧붙여서 원유의 선택성에 대한 필요성이 감소한다. 100에서 150 사이 점도지수의 윤활기유가 공정에 의존하여 생산될 수 있다.

비록 세계에는 여러가지의 연료유와 윤활유 수첨분해 시설(공정)이 있지만 VHVI기유를 제조키 위해서는 단지 4가지가 알려져 있으며 그들은 다음과 같다 :

Shell(France, Petit Couronne 소재)

BP(France, Lavera 소재)

Modrica(Yugoslavia, Bosanski Bros 소재)

Union-Fuchs(Germany, Wessling 소재)

VHVI기유는 전통적인 윤활기유와 비교할때 매우 비싸며 PAO(폴리아올레핀)와 같은 합성윤활기유 보다는 훨씬 값싸다. PAO는 실제적으로 모든면에서 매우 우수하다(용해도의 가능한 이례적인 면과 함께). 특히 저온 성질에서 더욱 우수하다. 그러나 이러한 점들이 VHVI기유에서의 잇점들을 감소시킬지 의문이다. VHVI기유의 최근의 가격은 톤당 \$800-1,000 사이에서 변화하며 PAO 기유가격의 절반 정도된다.

(A) Shell*

Shell사는 유럽에서 유일한 윤활기유 전

용 수첨분해공정 장치를 보유하고 있다. France, Petit Couronne 소재 정제공정은 1972년 가동을 시작하여 1977년에 확장하였다. 2단계의 수첨분해 장치에서 두개의 진공증류 장치가 폐쇄 가동으로 공정화 되어있다. 유출유는 진공증류되며 125 점도지수 윤활기유 생산을 위해 탈납 처리된다. 수첨 분해장치는 150 VI이상의 기유 생산을 위해 슬랙왁스를 수첨 이성질화 할 수 있는 공정 역시 첨가되어 있다. 이러한 공정은 Shell사의 고품질의 제품을 생산키 위해 사용되는 공정이다. (* 9장에서 별도로 상세히 설명코져 한다.)

(B) BP

BP사는 윤활기유 수첨 분해장치를 보유하고 있지 않다. BP사 윤활기유 제품(LHC)은 2단계로 생산된다. 이 경우 France, Lavera 소재 연료 전용 수첨 분해 장치에서 진공증류되어 Dunkirk와 Hamburg 소재 BP사의 윤활기유 정제장치에서 탈납 처리된다.

(C) Modrica Union-Fuchs

자세한 이들 공정 및 가동등에 대해서는 알려져 있지 않지만 BP 공정과 유사할 것으로 믿어진다. 유럽에는 윤활기유가 이론적으로 생산될 수 있는 여러개의 연료 수첨 분해장치가 있다. 이들은 아래와 같다. :

Potential Sources of Hydrocracked Stock in W. Europe

| Refinery Location | Company | Feed Capacity(1,000 bpd) |
|------------------------|-------------|--------------------------|
| Porvoo, Finland | Neste OY | 13.5 |
| Godorf, Germany | Shell | 20.0 |
| Gelsenkirchen, Germany | Veba/Pdv | 30.0 |
| Lingen, Germany | Wintershall | 20.0 |
| Vlissingen, Holland | CFP/Dow | 25.0 |
| Tarragona, Spain | Enpetrol | 11.0 |
| Grange, Scotland | BP | 27.0 |
| Shell haven, England | Shell | 16.0 |

위 사항에서 CFP/Dow의 공장은 몇번 VHVI 기유 생산을 위해 고려된 적이 있었던 것으로 그리고 Wintershall사는 충분한 VHVI 공급 생산을 위해 윤활기유 전용 수첨분해 장치의 건성을 검토중에 있음이 확인되고 있다.

7. VHVI 윤활기유 시장

소매시장에서 VHVI계 윤활유는 종종 경쟁적인 가격압력에 직면해 오고 있다. 새로운 품질기준의 확립(CCMC G-3)은 윤활유 제조 회사들로 하여금 새로운 가격 구조로써 신제품을 시장에 출하하게끔 하였다. 물론 Shell사와 BP사는 합성유와 비교하여 그들 제품에 대한 더 낮은 원료비용에 기인한 많은 이익을 취하였다. SAE 5W/X와 SAE 10W/X에 의해 형성된 시장 점유는 성장하고 있으며 특히 독일에서는 가솔린 엔진오일에 대한 소매시장의 거의 40%를 차지하고 있다. VHVI 기유를 사용하는 윤활유 제조사들은 Shell사의 SAE 10W/40 Helix와 같은 중급 윤활유의 제조에 이들을 사용한다.

현재까지 VHVI 기유의 주된 생산공급사인 Shell사와 BP사는 대규모 거래로 이들을 판매치 않고 있으나 소량씩 판매 제공되고 있다. 경쟁 오일사(경쟁 정유사)들에서는 가능한 생산용량은 20-25,000 tpa 범위이다. 일반적으로 Rover, Volkswagen 그리고 Daimler-Benz사와 같은 유럽의 자동차 제조사(OEM)들은 SAE 10W/X Service fill 오일을 강하게 찬성하고 있으며, 정말로 현세대의 연비 향상 자동차는 이러한 윤활유용으로 설계되고 있다.

미국에서의 주행조건은 유럽에서의 주행보다는 상대적으로 더 낮은 주행속도이다. 그러므로 미국의 자동차 제조사들은 CCMC G-3 유형의 품질을 위한 필요성을 느끼지 못하고 있으며 역시 이들의 저점도유에 까지도 CCMC 품질요구 필요성을 느끼지 못한다. 미국에서는 전 합성 및 부분 합성유가 큰 시장을 형성치 못하고 있으며 VHVI 기유 생산 공급자도 현재 존재치 않는다.

SAE 5W/30 엔진오일은 전통적인 기유에 의한 혼합 방법으로 제조되고 있다.

Ford사는 그들의 "International Service Fill Specification"에 NOACK요구를 포함하고 있으나 20% 이하의 제한조건으로서 이 조건은 전통적인 윤활기유의 배합으로써 충족시킬 수 있다.

최근에는 VHVI윤활기유나 합성기유로 배합 제조된 많은 종류의 SAE 10W/40 다급 디젤 엔진오일의 시장 출하를 볼 수 있다. Volvo사와 Man사와 같은 유럽의 디젤 엔진 제조사(OEM)들은 이들의 고효율 주행 윤반용 엔진을 위해서 이러한 디젤 엔진오일에 대한 관심이 고조되고 있는 경향이다.

8. 요약

VHVI 수첨분해 기유는 자동차와 산업분야에서 시장을 형성하고 있다. VHVI 기유에 대한 응용분야로 큰 시장으로서 산업용 초 고점도지수 유압작동유로의 응용분야가 있긴 하지만 본고에서는 모터오일에 집중하여 설명하였다. 고점도지수 유압작동유는 현재 전통적인 파라핀계 기유에 점도지수 향상제로서 배합, 제조되고 있다. BP사와 Shell사는 윤활유 시장에 VHVI를 배합하여 제조된 이런 유형의 제품을 시판하고 있다. 이런 경우에 초 고점도지수 윤활기유의 사용으로 한가지 잇점을 찾을 수 있다. 생산 원가에 있어서의 제한된 상승에 기인하여 마찰안정도를 향상시키기 위한 점도지수 향상제의 사용에 있어서의 한계가 있다는 점이다. 과연 정말로 Union-Fuchs사는 이런 형태의 응용목적에 위한 분야의 대부분의 그들의 제품에 이러한 VHVI기유를 사용하고 있다.

VHVI기유의 다른 분야로의 응용은 기술적으로 관심은 있으나 그 시장점유율이 매우 낮다. VHVI기유의 주된 생산자인 Shell사와 BP사는 최근 경쟁 윤활유 제조사에 이 VHVI기유를 제공, 공급하고 있다. 이것은 확립된 합성유 시장에 대한 도전이 될 것으로 사료되며 도전이 되어야 한다.

OIL SPECIFICATION :

VW 500 00

(10/66)

Scope :

Covers low friction engine oil for VW/Audigasoline and diesel engines in service. Quality levels are CCMC-G3/D2-API CD/SF. Proportion of unconventional basestock needed to meet the requirements of the specification

Method of Approval :

Test results of API SF/CD and CCMC quality should be presented to VW Central Laboratories along with 20 litres of the finished oil. N.B. Additional testing may be required by VW.

Engine Test Requirements

1. Evidence of API-SF/CD and CCMC-G3/D2 quality levels
2. VW-Diesel(Naturally-aspirated) P-VW 1435

| | |
|---------------------------|-----|
| Overall piston merit, min | 62 |
| Ring sticking | nil |
3. VW 1302(DKA Method-Edition 6/79)

| | |
|-------------------------------------|-----|
| Ring sticking | nil |
| Piston varnish merit, min | 64 |
| Viscosity increase at 100°C, %, max | 40 |
| Ring wear, mg, max | 150 |
| Crankshaft bearing wear, mg, max | 140 |
| Camshaft bearing wear, mg, max | 50 |
| Con-rod bearing wear, mg, max | 40 |
| Oil consumption, g/kW hr, max | 0.4 |
4. DB-M102E-Sludge Test(DKA Method-Edition 12/86-150hrs)

Average sludge rating of candidate oil has to be equal or better than reference oil V110.
5. Cam and Tappet(P-VW 5106)

| | |
|------------------------------|------|
| Scuffing | none |
| Tappet pitting, μ m, max | 20 |
| Cam pitting, μ m, max | 20 |
| Tappet wear, μ m, max | 100 |
| Cam wear, μ m, max | 75 |

Bench Test Requirements

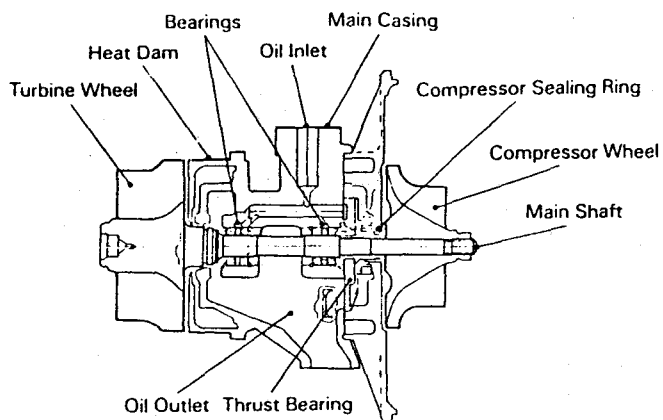
| | |
|--|-----------|
| Apparent Viscosity, CCS. cP ⁽¹⁾ , max | 3500 |
| Viscosity at 150°C, High Shear, cP, min | 3.5 |
| Shear Stability(DIN 51382) | 15 |
| Viscosity Loss, %, max | 9.3 |
| Minimum Viscosity After Shear, cSt | 1.5 |
| Sulphated Ash, wt %, max | 13 |
| Evaporation Loss at 250°C, %, max | must pass |
| Elastomer Compatibility(3 types) | |
| ⁽¹⁾ At -25°C for SAE 5W-XX oils | |
| At -20°C for SAE 10W-XX oils | 0.08 |
| Phosphorus, wt, %, min | |

RELATIVE PERFORMANCE OF SYNTHETIC FLUIDS AND MINERAL OILS

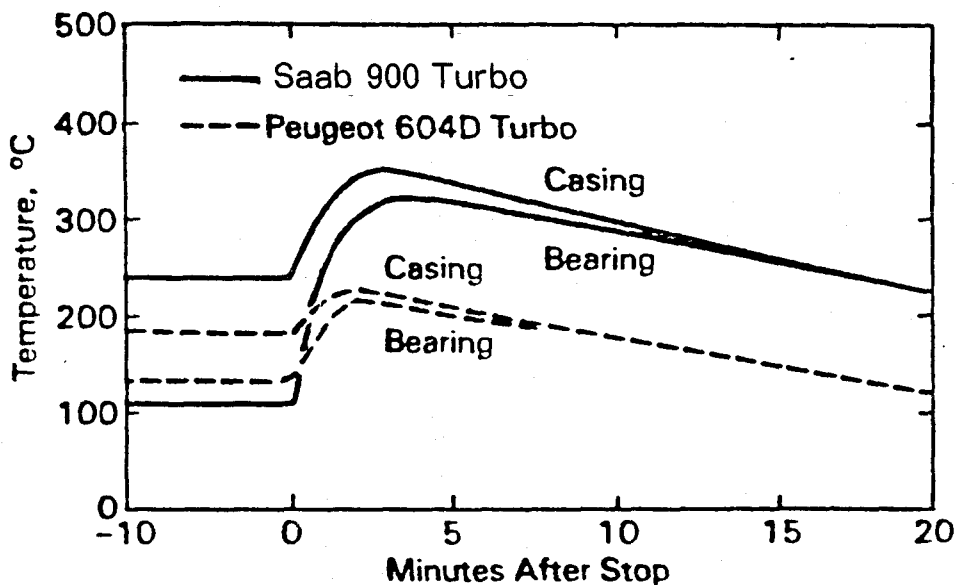
| Typical Properties | Mineral Oil | Polyalpha-olefins | Dibasic Acid Ester | Hindered Polyol Ester | Polyalkylene Glycol | Phosphate Esters | Dialkylated (Cl2) Benzene | Silicone Fluid |
|---|-------------|-------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|------------------|---------------------------|----------------|
| Viscosity-temperature properties (VI) | Fair | Good | Very good | Good | Good | Poor | Fair | Excellent |
| Low-temperature fluidity low pour point | Poor | Good | Good | Good | Good | Fair | Good | Good |
| High-temperature oxidation resistance with inhibitors present | Fair | Very good | Very good | Excellent | Poor | Fair | Fair | Good |
| Compatibility with mineral oils | - | Excellent | Good | Fair | Poor | Fair | Excellent | Poor |
| Low volatility | Fair | Excellent | Excellent | Excellent | Good | Good | Good | Good |
| Effect on most paints and finishes | None | None | Slight | Moderate | Moderate | Considerable | None | Slight |
| Stability in presence of water | Excellent | Excellent | Fair | Fair | Good | Fair | Excellent | Good |
| Antirust properties in presence of inhibitor | Excellent | Excellent | Fair | Fair | Good | Fair | Excellent | Good |
| Additive solubility | Excellent | Excellent | Good | Fair | Fair | Good | Excellent | Poor |
| Elastomer swelling tendency - buna rubber | Light | Nil | Moderate | High | Light | High | Light | Light |

A PLACE FOR VHVI MINERAL BASE OILS?

| TYPICAL PROPERTIES | TYPICAL MINERAL OIL | PAO | DIESTER | POLYOL ESTER | VHVI |
|------------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|
| VISCOSITY INDEX | FAIR | GOOD | V. GOOD | GOOD | GOOD |
| POUR POINT | POOR | GOOD | GOOD | GOOD | GOOD |
| OXIDATION RESISTANCE | FAIR | V. GOOD | V. GOOD | EXCELLENT | EXCELLENT |
| COMPATIBILITY WITH MINERAL OILS | - | EXCELLENT | GOOD | FAIR | FAIR |
| LOW VOLATILITY | FAIR | EXCELLENT | EXCELLENT | EXCELLENT | EXCELLENT |
| ADDITIVE SOLUBILITY | EXCELLENT | GOOD | GOOD | FAIR | FAIR |
| SEAL SWELL | LIGHT | NIL | MODERATE | HIGH | HIGH |
| COST | \$300 | | | | |

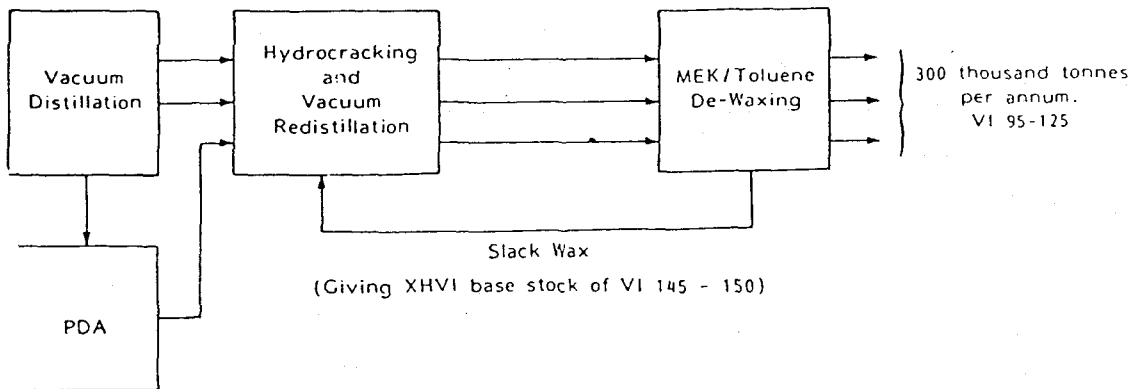


Transverse Section of Turbocharger



Turbocharger Soak Pattern
 Vehicle Stopped Suddenly from 160 Km/Hr Cruise

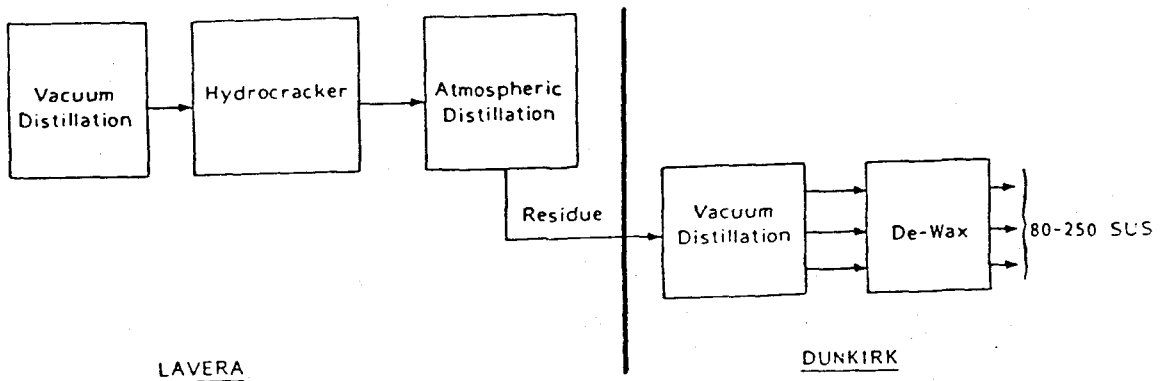
SHELL - PETIT COURONNE



Sample Properties - 150 SUS XHVI

| | |
|--------------------|-------|
| Viscosity at 40°C | 27.0 |
| Viscosity at 100°C | 5.6 |
| VI | 153 |
| Cloud Point | -12°C |
| Pour Point | -15°C |
| Flash Point | 224°C |
| Noack | 138 |

BP - LAVERA HYDROCRACKER (LHC)



Sample Properties - 80 SUS De-Waxed Oil

| | |
|--------------------|-------|
| Viscosity at 40°C | 14.8 |
| Viscosity at 100°C | 3.6 |
| VI | 129 |
| Cloud Point | -20°C |
| Pour Point | -27°C |
| Flash Point | 200°C |
| Noack | 228 |

POTENTIAL SOURCES OF HYDROCRACKED BASE STOCKS IN WESTERN EUROPE

| REFINERY LOCATION | COMPANY | FEED CAPACITY (TBD) |
|------------------------|-------------|------------------------|
| PROVOO, FINLAND | NESTE OY | 13.5 |
| GODORF/FRG | SHELL | 20.0 |
| GELSENHIRCHEN/FRG | VEBU/PdV | 30.0 |
| LINGEN/FRG | WINTERSHALL | 20.0 |
| VLISSINGEN/NETHERLANDS | CFR/DOW | 25.0 |
| TARRAGONA/SPAIN | ENPETROL | 11.0 |
| GRANGEMOUTH/SCOTLAND | BP | 27.0 |
| SHELLHAVEN/ENGLAND | SHELL | 16.0 |

POTENTIAL ADDITIONAL SUPPLY: 880 THOUSAND TONNES PER ANNUM OF VHVI BASE STOCK

CURRENT SUPPLY CAPABILITY: 390 THOUSAND TONNES PER ANNUM OF VHVI BASE STOCK

ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF VHVI BASE STOCKS

| ADVANTAGES | DISADVANTAGES |
|---|--|
| Excellent Oxidation Resistance | only Lower Viscosity Grades |
| Good Volatility Properties | Poor Availability |
| High Viscosity Index | Pour Point only Moderate |
| Low Carbon Forming Tendency | (Higher than some synthetics) |
| Relatively Low Cost-Cheaper than Synthetics | More Expensive than conventional mineral base oils |
| | Can have additive solvancy problems |

SOME USES OF VHVI BASE STOCK

| |
|-------------------------------|
| MOTOR OILS |
| COMPRESSOR OILS |
| HYDRAULIC OILS |
| GEAR OILS |
| TRANSFORMER OILS |
| AUTOMATIC TRANSMISSION FLUIDS |

AVAILABILITY OF VHVI BASE STOCKS

| |
|--|
| Shell from Petit couronne in France |
| BP from Lavera Dunkirk in France (and Hamburg/Germany) |
| MODRICA from Bosanski Brod in Yugoslavia |
| UNION FUCHS from Wesseling in West Germany |

LUBE OIL DEMAND FORECAST
(5Years Ahead)

| | | |
|-----------------------|-----------|-------|
| Free World TOTAL | 1.0% p.a. | (2.5) |
| Free World Automotive | 1.0% p.a. | - |
| USA TOTAL | 1.3% p.a. | (2.0) |
| W. Europe TOTAL | 1.0% p.a. | (2.0) |
| USA Automotive | 0.8% p.a. | - |
| W.Europe Automotive | 0.5% p.a. | - |

() denotes lube oil additive forecast

VHVI OILS—A SUMMARY

| |
|---------------------------------------|
| PERFORMANCE NEAR TO THAT OF PAO/ESTER |
| OEM AND USER DEMAND |
| LOWER COST THAN SYNTHETICS |
| USED IN LOWER VISCOSITY OILS ONLY |
| AVAILABILITY MUCH IMPROVED |

9. 가혹한 수첨처리공정에 의한 VHVI 윤활기유의 제조 및 공정

9.1 요약

HVI(High Viscosity Index)품질이나 더 좋은 품질(VHVI)의 윤활기유를 생산키 위한 수소화 처리공정은 이미 개발되어 상업화 규모로 가동되고 있다. 개발작업은 역시 촉매 최적화, 가동조건의 선택 그리고 제품 품질규격의 발전 향상을 포함하고 있었다. 수첨처리 장치에 대한 투입원료 물질들은 왁스증류물, HVI 기유제조(95이상의 점도지수)를 위한 탈아스트팔트유 그리고 점도지수 145 이상의 VHVI 기유 제조를 위한 슬랙왁스 등이다. 공정은 적절한 수소압력에서 가동되었으며 공정가동조건들은 7년간의 상업적 가동으로 시험공장에서도 확립된 조건들이 거의 확인되었다. 광범위한 제품개발이 이루어졌으며 수소화 처리 기술에 의해서는 적어도 추출공정에 의한 기유에 기초하여 제조된 제품과 최소한 동등한 성능의 제품을 보였다. 그리고 HVI나 VHVI 기유는 여러가지 응용면에서 현저하게 유리한 점들을 보였다. VHVI 윤활기유로 배합 제조된 고품질의 다급 엔진오일들은 합성기유로 제조된 윤활제보다 훨씬 낮은 제조원가로 저온에서 그리고 휘발성등에서 HVI로 제조한 제품에 비해서 현저한 강점등을 보인다. 용제 추출공정과 비교하여 수첨처리공정은 월등히 높은 윤활기유 수율을 나타내었다. Upstream 장치의 설계와 가동은 단순화되었으며 높은 수치의 부산물이 생산되었다. 수첨처리공정은 투입원료물질의 가변성이나 총 제조경비등에서 경제적으로 유리하다. 이것은 다음 몇가지 사항으로 나타났다. 이 공정의 경쟁력은 원료 투입물질의 변화에 대한 상대적인 비민감성(상대적인 feedstock 변화에 대한 가변성)에 의해 증대되고 용제추출공정으로 처리기에 비적합

한 feedstock을 처리할 수 있는 이 공정의 능력 그리고 VHVI 윤활기유등을 생산할 수 있는 능력 등이다.

9.2 서론

1972년 7월 Royal Dutch/Shell 그룹은 용제추출공정을 대신한 가혹한 수소화 처리공정을 사용하여 파라핀계 초고점도지수 윤활기유의 생산을 위한 첫번째 공장을 가동하였다. 프랑스 Shell사의 Petit-Couronne 정유공장에 위치한 이 공정은 고점도지수와 초고점도지수(ASTM D-2770에 따른 95이상 130까지의 점도지수를 갖는 윤활기유) 윤활기유를 년산 70,000톤(70,000 tonnes/year) 생산능력으로 설계되었다.

적용된 수소화 처리공정은 네덜란드, 프랑스 그리고 영국에 있는 쉘그룹의 연구개발 실험실에서 수행된 촉매, 공정과 제품개발을 포함한 주된 연구프로그램의 결과이다. 이 공정을 상업화하기 위한 결정은 가동 경제성과 가동 가변성 그리고 특별한 성능양상을 띠는 제품을 제조하기 위한 능력 등에 기초하였다.

경제성 연구는 고점도지수(HVI) 윤활기유 총 제조경비의 향으로, 수소화 처리공정은 용제추출공정과 경쟁적 단계에서 개발되었다는 것이 나타내고 있다. 달성될 수 있는 윤활기유의 더높은 수율과 더 높은 자본투자비를 상쇄시킬 수 있는 중질 연료 조성 성분들의 저유황, 저점도 부산물로의 전환으로부터 기인한 품질행상 효과 등...

게다가 정제 투입원료물질들에 있어서의 변화가 증대될 가능성이 있는데 투입원료물질이 용제추출공정에 비해 덜 속박된 공정을 수립하는 것이 강한 장점으로 확인되었다. 수소화 처리공정은 역시 130이상의 점도지수를 갖는 고품질의 모터오일을 제조하는데 사용할 수 있는 초고점도지수(VHVI)의 기유를 생산할 수 있는 유일한 가능성을 줄 수 있다.

Petit-Couronne 공장의 최초의 가동은 성공적으로 진행되었다. 그리고 개발 프로그램으로부터의 기대들이 확인되었다. 그리고 1973년 4월 점도지수 130의 광유계 윤활기유로부터 배합 제조된 고품질의 10W/40의 모터오일이 시장에 소개되었다. 상업적 공장 가동으로 인한 훌륭한 최초의 경험은 HVI 기유에 대한 광범위한 응용을 위한 그리고 공정 경제성 개선을 위한 개발을 확실히 하고 계속되게 하였다. 동시에 Petit-Couronne 정유공장의 생산능력을 년산 300,000톤(300,000 tonnes/year)으로 증대시키기 위한 두번째 증설을 결정하게 되었다. 증설된 시설은 1977년 4월 가동에 들어가서 수소화 처리된 윤활기유는 성공적으로 수출시장에 선보였으며 개발방향은 고품질의 엔진오일과 특수산업유 제조에 대한 VHVI 기유의 응용으로 확대되었다.

9.3 가혹한 수첨처리공정의 기술

Royal Dutch/Shell Group에 의해 개발되어 1972년 France Petit-Couronne에서 상용 가동된 공정에서는 그간의 전통적인 전례공정에서 사용된 용제추출공정이 폐쇄가동으로써 왁스증류분, 탈 아스팔트 진공 증류 잔사물(DAO) 그리고 downstream 탈납 공정에서 재순환된 슬랙왁스를 가공처리하는 수첨처리공정으로 대체된다. 왁스 증류물/DAO 출발 원료물질로부터 HVI 윤활기유를 생산하기 위해 요구되는 품질개선의 정도는 바람직스럽지 못한 성분의 추출 대신 촉매 변환에 의해 달성된다. 그러므로 이 공정은 더 좋은 수율과 더 큰 가동유연성의 예상기대를 준다. 이들 목적들이 달성되는 정도는 사용되는 촉매, 적용하는 가동조건들 그리고 요구되는 제품규격들에 의존하게 된다.

9.3.1 가혹한 수첨처리공정에서 일어나는

반응들

용제 추출공정에 의한 HVI(High Viscosity Index) 윤활기유의 제조는 좋지못한 점도거동을 보이는 그리고 윤활기유 사용시 발생할 수 있는 원치않는 화학적 반응성에 기여하는 화합물들의 선택적인 제거에 의해 달성된다. 반면 촉매 변환공정의 강한 장점은 이들 화합물들을 수용 가능한 윤활기유 성분들로 변환시키고(높은 수치의 더 가벼운 성분들의 부수적인 생산과 함께) 이미 기존 기유로서 받아들여질 수 있는 화합물의 품질을 향상시킬 수 있는 능력에 있다. 후자의 공정에 의한 가능성은 추출공정에 의해 얻기 어려운 성질들을 갖는 기유의 생산을 가능케 한다.

출발원료물질의 점도성질(점도지수에서의 증가로)의 개선과 그것의 화학적 안정도(열안정도와 산화안정도)를 개선시키는 변환반응들을 헤테로-원자의 제거를 포함하고 있다.

첫째, 수첨분해반응, 주로 포화된 고리의 개환을 보이는 다환 방향족의 탈알킬화 반응과 치환되어 있는 결사슬들의 분해

둘째, 수소첨가반응, 출발원료물질에 포함되어 있거나 혹은 공정반응 도중 형성되는 방향족 구조들에서 한개 혹은 더 이상의 방향족 벤젠고리들을 포화시키는 반응

윤활기유 끓는점 범위에서 끓는 기유로서 적합한 조성성분들의 손실에 의해 발생하는 점도감소에도 불구하고 점도지수와 화학적 안정성에서의 바람직한 개선방향을 낳는 이들 반응들은 HVI 기유의 제조를 위해 가장 중요하다. 슬랙왁스로부터 VHVI 기유의 생산에 대해서는 수첨분해 그리고 수첨 이성질화 반응들은 높은 녹는점 때문에 윤활기유 조성성분으로 부적합한 노말-과 유사한 노말 파라핀 성분들의 변환을 이루어낸다.

9.3.2 변환 촉매의 선택

윤활기유들의 품질향상을 위한 반응 효율

성에 대한 고찰은 이중 작용의 수첨처리 촉매의 사용을 제시하였다. 촉매는 방향족 수소첨가반응 그리고 탈황, 탈질소 반응과 같은 금속-촉매화 반응들을 촉진시켜야 하며 황성분에 대한 저항성이 있어야 한다. 예를 들면, 탈 알킬화 반응과 같은 산-촉매 반응들 그리고 슬랙왁스 전환을 위한 이중작용 수첨 이성질화 반응들에 대한 적합한 활성이 역시 요구된다. 적당한 촉매들은 알루미늄 나 혹은 실리카/알루미나 운반지지체 위에 니켈, 코발트, 텅스텐 그리고 몰리브덴의 황화물들의 혼합물들로 이루어져 있다. 그리고 산촉진제가 첨가된다. 촉매 활성에 대한 이들 요구들에 덧붙여서 상용촉매는 충분한 기계적 강도를 보유하여야 하며 그리고 재생이 가능하여야 한다. 그리고 공정 순환기간에 걸쳐서 시종일관된 제품의 생산을 하도록 충분한 안정도를 보여야 한다. 가혹한 수첨처리를 위한 촉매는 공정에서 탄력성을 가져야 한다(사용의 탄력성을 말함). 다시 말해서 동일한 장치에서 HVI 기유를 생산키 위한 여러가지 원유들로부터 증류물이나 DAO(탈아스팔트 진공 잔사물)을 처리하고 145 이상의 점도지수를 보이는 VHVI 기유로 슬랙왁스 원료물질의 전환등과 같이 가변운용 즉 탄력적인 운용성을 나타내어야 한다. 그림1에 보인 촉매A와 B는 HVI 생산을 위해서는 매우 유사하지만 VHVI 제조에 대해서는 현저히 다르다.

9.3.3 공정 최적화

최종 배합에서 수용할 수 있는 성능을 보증하기 위해 탈납 수소화 처리된 제품의 다음과 같은 물리 및 화학적 성질들이 조절되어야 한다.:점도, 점도지수, 인화점, 유동점, 방향족 성분양, 광선에 대한 안정도 그리고 산화안정도.

주어진 원유에 대해서 이들 요구사항들을 만족시키기 위해 정유 기술자들에게 유용한 설계 및 가동인자들은 다음과 같다.:촉매의

선택, 출발원료 물질의 점도, 수소의 부분압 그리고 공간속도, 가동온도와 수소화 처리된 제품의 유분을 위해 적용된 증류 유출온도 등이다.

촉매, 수소기체의 공간속도(LHSV)와 압력은 활성, 선택성 그리고 공정에서의 안정도의 가장 좋은 조화를 주기 위해 선택되어진다. 그리고 제품의 품질을 조절키 위해 유용한 인자들은 출발원료물질의 점도, 가동온도 그리고 증류 유출온도이다.

가동온도(반응온도)는 생성물위 점도지수와 화학적 성질들을 조절하게 하며 화학적 성질들의 부가적인 조절을 하도록 한다. 공정은 2단계의 수첨처리 가동의 가능성을 포함한다. 더높은 온도에서의 1단계 가동은 수첨분해와 수첨반응에 의한 주된 전환단계를 이룩, 완성한다. 1단계에서는 점도지수 수준과 최종 생성물의 수율을 필수적으로 결정 정의하는 단계이다. 좀더 온화한 조건 아래에서 가동하는 2단계 즉 수첨반응이 우세하게 나타나는 단계는 최종 생성물에서 방향족 유형들의 분포에 영향을 미치며 전체 방향족 양의 조절을 하도록 할 수 있다. 윤활기유 최종 생성물의 요구되는 정도와 인화점은 뒤이어 있게될 재증류 단계에서 적용케 될 분별 유출온도에 의해 조절된다. 수첨처리공정 가동기간 동안 점도감소의 지식과 함께 올바른 출발원료물질의 점도 선택은 최대 수율에서 최종 생성물의 인화점과 점도 규격을 준다. 물론 최종 기유제품의 유동점은 뒤이어 일어나는 탈납공정에 의해 조절된다. 가혹한 수첨처리 공정은 천연적인 급하는 작용을 띠고 있는 성분들을 제거하는 경향이 있다. 종종 응용된 공정기술은 특별히 필요한 수정된 작용을 이룩하기 위해 여러각도로 변형 개발되어왔다. 이러한 조사연구의 일환이 수첨처리된 기유의 구성성분을 특징지우기 위한 분석방법들의 개발이었다.

자외선 분광학에 기초한 특징적인 방법은

수첨처리된 기유들에 존재하는 방향족 성분들의 유형들을 구분한다. 이런 방법의 사용은 새로운 출발원료물질들이 공정에 투입되어 처리코져 할때 적절한 생성물 품질을 위해 적용될 가동조건의 빠른 지시를 줄 뿐만 아니라 공정가동 조절이 용이하게 한다. 촉매와 반응기 유형의 현명한 선택에 의해서 100-150 bar(10-15 MPa) 사이의 수소분압에서 그리고 350-420°C 사이의 수첨처리 온도 조건에서 모든 등급을 위한 생성 제품 품질요구를 만족시킨다는 것은 가능하다. 이들 조건들 아래에서 촉매는 좋은 안정도를 나타낸다.

9.4 Petit-Couronne 정유공장에 적용된 공정(France) 실례

확장된 France Petit-Couronne 윤활기유 공장은 HVI(점도지수 95이상)기유와 VHVI(점도지수 145이상)기유를 합하여 연간 300,000 tonnes/year의 생산량을 갖고 있다. 이 공정은 3가지의 주된 부분들로 구성되어 있는데 그것은 다음과 같다.:(a) 출발물질 준비부분 (b) 수첨처리 장치/재증류 장치 그리고 (c) 탈납장치

첫째, 출발원료물질 준비단계는 고진공 증류장치(HVU)와 프로판 탈아스팔트 장치(PDU)로 구성되어 있다. HVU는 상압 증류 잔류물로부터 100°C에서 5-6 cSt(mm²/s) 점도를 갖는 스피들유, 왁스 증류물과 14-15 cSt 점도의 중급 기계유 왁스 증류물을 생산키 위해 가동된다. 이들 유분들의 점도들은 대응되는 최종생성물이 최대의 수율에서 점도와 인화점 규격을 충족시킬 수 있도록 생산될 수 있도록 보증키 위해 선택되어진다. 이런 목적을 위해 한가지 혹은 이상의 중간 증류물들을 HVU로부터 유출할 수 있다. HVU로부터의 진공증류 잔류물은 bright stock 생산을 위해 요구되는 점도의 탈아스팔트된 오일의 생산을 위해

PDU에서 프로판으로 추출된다. 이들 3가지 출발원료들은 최종 HVI윤활기유 등급을 생산키 위해 차단된 폐쇄 가동 형태로 된 수첨처리 장치에서 처리된다. 그림3에 나타난 수첨처리 장치에서는 액체원료 투입물은 고압에서 수소가 많은 가스와 함께 혼합된다. 그리고 반응온도로 가열되어 고정상 반응지역을 통과한다. 반응기에서 유출된 오일은 냉각되고 수소가 풍부한 가스는 분리되어 재회전 사용된다. 반응기에서 생성된 황화수소 기체를 포함하고 있는 액체 유출물은 기체성분을 분해 분리하는 work-up section으로 보내지며 황화수소등 기체는 저압에서 정화하여 제거되고 다음 steam과 함께 stripping에 의해 제거된다.

액체 유출 생성물은 진공상태에서 가동되는 재증류장치(RDU)로 보내진다. RDU에서는 가벼운 수첨분해된 생성물들은 한가지 이상의 overhead product stream에서 제거되며 적절한 점도와 인화점의 왁스 윤활기유 유분은 bottom product로서 유출되어 탈납을 위해 이전의 저장장치로 보내진다. 위의 RDU로부터의 overhead 유분들은 나프타/등유 유분, 상압 가스오일(경유) 유분 그리고 진공 잔류 증류물로 분리된다. bottom product로 유출된 왁스 윤활기유는 전통적인 MEK-톨루엔탈납장치(MDU)에서 탈납된다.

이 장치로부터의 슬랙왁스 혼합물은 탈납처리 후 145이상의 점도지수의 기유를 생산키 위해 HTU/RDU에서 재처리된다. 앞서의 RDU로부터의 overhead product는 매우 낮은 황성분과 방향족 성분의 250-350°C의 가스오일(경유)를 포함한다.

9.5 Petit-Couronne 정유공장에서의 수첨분해 공정의 가동경험(1972-1978)

다음에 기술된 공정과정들은 고압, 고온(425°C)에서 가동되도록 설계되었으며 합

금으로 제작된 장치에 적절하며 1972년에 HTU의 가동과정은 정상이었다.

HVI 생산을 위해 1972년 여름동안 장치의 시험가동과정에서 공정 운전조건들은 거의 촉매활성(온도요구특성)과 선택성(유탄기유 수율)에 대하여 시험공장 실험에 기초하여 예상된 사항들을 그대로 따른다는 것이 확인되었다.

일정한 공간속도에서 반응온도에 의한 품질관리 관계는 선형으로 즉 비례한다는 것이 밝혀졌으며 투입출발물질의 변화에서도 4시간 안에 규격 합격 생성물이 유출될 수 있었으며 추출공정 장치에서보다도 점도등급과 관련된 사항에 더 많은 문제점들은 없었다. VHVI 가동시험에서 130의 점도지수의 유탄기유들은 증류 유출물과 DAO 출발물질로부터 성공적으로 생산되었다. 이러한 장치 가동과 그 다음의 공정가동동안 HTU의 좋은 가동성에 대한 첫번째 좋은 인상이 확인되었다. 촉매 재활성화(촉매재생)은 기대 안쪽이었으며 12개월 기간이상 동안의 가동이 실현되었다. 일반적으로 공정은 촉매 재활성화와 계획된 검사와 유지보수 때문에 Shut-down된다.

바스라 원유를 기준으로 정상적으로 공정 설계되었다 할지라도 공정의 탄력적인 운용을 확립키 위해 카타르 대륙봉 원유, 이란산 경질 원유 그리고 아라비안 경질 원유등에서도 공정 가동이 이루어졌다. 이들에 대한 공정 가동 결과 이미 바스라 원유에 대해서 확립된 시험공장과 상용공장에서의 결과들 사이의 훌륭한 상호관계가 확인되었다. 즉 두가지의 가동결과 그 결과들은 좋은 일치를 보였다. 게다가 Grand-Couronne와 Amsterdam에 있는 Shell 연구실에서 공정개발후 그 결과 145이상의 점도지수를 갖는 초고점도지수 유탄기유는 나중에 상용건설된 Petit-Couronne 공정 장치에서 확증, 확인된 조건아래에서 슬랙왁스의 수첨이성질화에 의해 제조될 수 있었다. 확증적

인 상업적 가동이 이루어져서 최소한 145이상의 점도지수를 갖는 기유의 정상적인 생산이 시작되었다. 여러가지 경우들에서 steam-methane reformer로부터의 정상적인 수소공급은 차단되고 HTU는 촉매 reformer로부터 생성되는 수소가스로 가동된다. 결과적으로 반응기안에서의 수소분압은 감소하였다. 공정의 탄력적인 운용은 비록 몇가지는 되지않더라도 그들 다른 투입출발원료로부터 유탄기유를 계속적으로 생산할 수 있는 공정의 능력에 의해 설명될 수 있다.

이러한 경험들에서 적절히 감소된 분압에서의 가동이 적절치 못한 촉매 재생없이 제한된 시간동안 허용될 수 있었다는 사실이 역시 나타났다.

* 일반적인 가동경험결과

공장의 축적된 가동 최적화 동안 수용할 수 있는 DAO는 bright stock이 추출공정에 의해 생산될 수 있을때 요구되는 것보다 30-50% 더 낮은 용매 비율로써 비슷한 수율로 PDU에서 생산될 수 있었다는 사실이 확립되었다. MDU에서의 수첨처리된 출발 투입물질의 처리는 동등한 용매 추출된 왁스 라피네이트들에서의 가동과 비슷하다.

9.6 제품품질

Royal Dutch/Shell 그룹에서 제품개발과 배합된 유탄제들의 제품품질은 어떤 배합에서의 기유들은 정의된 제품 성능 수준을 준다. 즉 나타낸다는 개념에 기초를 두고있다. 새로운 제조공정으로부터 좋다고 인정된 유탄기유들은 모든 유형의 최종제품 범위에 걸쳐서 전체적인 평가계획에 상정된다. 그러므로 유탄기유를 위한 새로운 생산공정의 성공적인 채택은 선택되고 정의될 제품규격들(이들 규격들은 공정 조절을 위해 실질적인 것이된다.)은 균일한 제품을 보증하고 광범위한 유탄제품들의 성능적 요구사항들

을 만족시키기에 적절하다는 사항을 요구해야 한다.

이들 규격들을 정의하기 위해 제품 성능을 지배하는 이들 인자들이 먼저 확인되어야 한다. 어떤 주어진 원유에 대해서 용매 추출 그것은 물리적 분리이기 때문에 화학적 조성이 적절히 유지되는 제품을 낳는다. 점도, 점도지수 혹은 굴절율과 같은 물리적 성질들의 측정은 품질인자들이 특징지워졌을 때 제품품질의 연속성을 보증하기에 충분하다. 이와 대조적으로 수첨처리공정은 증류물과 DAO 투입출발물질에서의 현저한 화학적 변화를 초래한다.

이러한 사실은 이들 화학적 변화들이 윤활기유의 물리적, 화학적 거동에서 전통적 용제추출과 수첨처리 기유들 사이에서 관찰되는 차이를 잘 설명하고 있기 때문에 중요한 특징이다. 예를들면, 다른 화학적 조성 그러므로 다른 성능들을 가지면서 동일한 점도지수를 보이는 윤활기유를 생산한다는 것은 가능하다. 그래서 이러한 개발의 착수로부터 윤활유 규격은 더 복잡하고 정교한 것이 되어야 하며 수첨처리의 가혹도의 측정으로써 점도지수는 제품 품질을 보증하기 위해서 충분하다는 것이 인식되었다. 목표는 광범위한 제품들을 배합 생산기 위해 사용할 수 있는 범위의 윤활기유를 생산하는데 있다. 윤활유 조성에 관한 정보들이 개발되었는데 가장 중요하고 현저하다고 발견된 조성적 인자는 방향족 성분의 유형과 양이다.

많은 제품의 평가 프로그램 결과 수첨처리된 기유는 용매추출된 기유에 기초한 제품과 비교될만한 성능을 갖는 최종 윤활제품을 생산할 수 있다. 이들 평가를 진행하는 동안 몇가지 제품 성능면에서의 장점들이 확인되어 왔는데 일례로는 폭넓은 원유들로부터 고품질의 터어빈유를 제조하기 위한 현저한 가능성이 그것이다.

일차적으로 전술한 내용은 HVI 윤활기유

의 제조에 응용된다. 이 HVI 윤활기유는 복잡한 조성적 구조를 갖는다. VHVI 윤활기유들은 우세하게 파라핀 성분이 많은 더 좁은 범위의 탄화수소 유형으로 구성되어 있다. 이러한 이유때문에 물리적 성질들에 기초한 더 고전적 유형의 제품규격은 윤활기유 품질을 보장하기에 충분함을 보인다.

수첨처리된 HVI 기유들은 프랑스에서 가솔린과 디젤 엔진 크랭크 케이스 유를 포함한 광범위한 윤활제 그리고 터어빈유등을 포함한 여러가지 산업용 윤활유의 제조를 위해 1973년 이래 성공적으로 사용되어오고 있다. 1977년부터는 수출도 되고 있다.

VHVI 윤활기유는 다급 엔진오일의 제조를 위한 배합에서 특별한 장점들을 보이고 있다. 다급성질을 갖는 윤활유는 단지 한정된 양의 점도지수 향상제와 함께 혹은 이들이 없이 제조될 수 있다. 그리고 예외적인 마찰 안정도와 휘발성질들을 나타낸다. 이들 윤활기유에 의해 제조된 현재의 선두 자동차 산업 규격들을 만족시키는 고급 품질의 10W/40 모터오일이 최근 몇년동안 프랑스에서 성공적으로 시판되고 있다. 최근에는 이러한 유형의 윤활기유는 연비 향상의 장점을 갖는 오일의 생산을 위한 한가지 접근으로서 저점도 다급 엔진오일을 제조기 위해 배합하는데 사용되고 있다. 그러한 배합에서 폴리알파올레핀과 에스테르들과 같은 합성 윤활기유 성분들에 매우 훌륭한 저온점도와 휘발성질에 전체적으로 부합되지는 않지만 VHVI 윤활기유는 이들 측면에서 HVI 윤활기유에 대하여 현저한 잇점을 준다. 그리고 합성윤활기유보다 훨씬 낮은 원가를 보인다.

9.7 가혹한 수첨처리공정에서의 부산물

가혹한 수첨처리공정이 전형적인 HVI 윤활기유 생산을 위해 사용되어졌을 때 각종 원유들에 대해서 요구되는 윤활기유 보다

낮은 끓는점을 갖는 제품 수율은 수첨처리 장치에 유입되는 양에 기초하여 20-30wt. % 사이에서 변화하고 있다고 설명되고 있다. 이러한 RDU overhead stream의 개략적인 조성은 나프타와 등유, 25% : 가스오일 (경유 : 250-370°C), 35% : 진공증류 잔류물(370-510°C), 25%이다. 나프타, 등유 그리고 가스오일은 정상적으로 대응되는 상압 직류제품 유출분과 함께 혼합되며 진공증류 잔사물은 연료유를 위한 배합 성분으로서 사용되거나 분해를 위한 투입출발원료물질로서 사용된다. 슬랙왁스로부터 윤활기유를 제조하는 동안 생산된 가스오일(220-350°C)은 매우 낮은 질소, 황, 방향족 함량에 의해 구별된다(표1을 참조).

9.8 가혹한 수첨처리공정과 용제추출공정의 비교

변환공정에 대해서 기대될 수 있는 것처럼 가혹한 수첨처리공정은 추출공정과 비교하여 동등한 품질의 기유의 더높은 수율을 얻게한다(그림 4 참조). 대표적인 중동산 원유에 대해서 상압 잔류물에서의 윤활기유의 수율은 70% 이상이다(그림 5와 6 참조). 윤활기유들에 대한 더낮은 요구는 전체 정유 가동 가변성을 증대시키고 윤활기유 공장의 상등분을 즉 높은 끓는점에서의 유출물들을 취급하기 위한 분리 문제점들을 감소시킨다. 윤활기유 공장에서도 고 진공장치와 탈아스팔트 장치는 모두 그 규모가 더 작다. 게다가 HVI 수준에서의 윤활기유들의 생산에 대해서는 수첨처리공정동안 왁스 성분의 무시할 수 있는 전체 생산이 있기 때문에 더 낮은 왁스 유출물과 DAO 주입량은 용제 탈납 장치에서 제거될 왁스의 양에서의 감소를 직접적으로 유도한다. 그 결과로써 그 장치의 식히는 그리고 슬랙왁스 재생부분의 크기는 역시 감소될 수 있다. 더높은 수율의 이들 직접적인 결과들에 더

불어서 변화하는 투입원료물질들로부터 윤활기유들의 생산을 위한 수첨처리 공정의 가변성은 여러가지 더이상의 잇점들을 이끌어낸다. 용매 추출공정에 대해서 추출대상 투입물의 폭은 라피네이트 수율의 손실을 피하기 위해 한정되어야 한다. 전통적인 공정에서 보통의 윤활유 제품의 최적 제조를 위해 3가지 증류 유분들과 탈아스팔트 기유가 추출장치에서 유출되어야 한다는 것으로 나타났다. 수첨처리공정에 대해서 더 광범위한 끓는점의 유분들이 선택성의 손실 없이 처리될 수 있으며 결과적으로 증류유분들의 수는 두가지로 감소된다. 이러한 사실은 고 진공장치의 설계와 가동을 단순화시킬뿐만 아니라 어떤 주어진 등급에 대해서는 down stream 장치로 연결된다. 그것은 요구되는 중간 탱크양을 감소시킨다. 더 중질의 투입원료물질의 사용은 자연적으로 원유로부터의 윤활기유 수율을 증가시킨다. 반면 더높은 아스팔트 양(Conradson 잔류탄소에 의해 결정된)의 DAO를 처리하는 가능성은 상대적으로 높은 수율로 그리고 낮은 용제 회수로 탈아스팔트 장치를 가동케한다.

윤활기유 공장 가동에서의 탄력적인 가변성과 결과적으로 올 잇점과 같은 중요한 측면은 생산능력에 대한 투입출발물질 원래의 영향에서의 변화정도이다. 시험가동공장 시험과 상업적인 가동으로의 수첨공정공정에 대해서 그러한 투입 원유의 영향은 추출공장에 대해서 보다는 덜하다. 바스라, 카타르 대륙봉 원유, 쿠웨이트, 아부다비, 이란산 중질 및 경질원유, 아라비안 중질 및 경질 원유를 포함한 중동산 원유에 대해서 수첨처리 장치의 생산용량에 의해 제한되는 것처럼 동일한 조성의 기유의 생산은 10% 이상 변하지 않는다. 수첨처리공정의 이와같은 처리의 다양성은 추출장치에 대해서 부적절하거나 비경제적인 원유들로부터 윤활기유를 생산할 수 있는 가능성을 주고있다.

이와같은 상황에서 그러한 원유들은 시험공장에서 성공적으로 처리되었다. 수첨처리공정과 추출공정 사이의 현저한 차이는 부산물의 성질에 있다. 수첨처리 공정은 두가지 방향으로 증질원료 조성들을 품질향상 시킨다. 첫번째 방향으로 수첨처리공정은 최종 유틸기유 생산에서 370°C 이하에서 끓는 30-40wt.% 성분을 생산한다. 게다가 매우 낮은 황성분과 감소된 점도를 나타내는 증질 수첨 처리된 부산물들은 품질 고급화를 이끈다(표2를 참조).

HVI 품질 수준으로 생산되는 유틸기유에 대한 폭넓은 수요적 요구가 있기 때문에 물론 수첨처리공정은 이러한 품질수준에서 경쟁적이어야 한다는 것은 없어서는 안될 필수적 사항이다. VHVI 유틸기유의 생산은 여분으로 고려될 수 있다. 점도지수 145 이상의 유틸기유의 생산을 위한 슬랙왁스 재순환의 기술에 의해서 이와같은 고품질의 유틸기유는 수첨처리 장치와 탈납장치의 용량으로 잉여증가분의 경비로 생산될 수 있다. HVI 유틸기유 1톤당 가능한 슬랙왁스는 부가적인 0.15톤의 VHVI 유틸기유의 생산을 낸다. 상압 잔류물에서의 유틸기유의 총수율은 30%로 증가한다. 이들 잇점들은 비용을 들이지 않고는 얻어지지 않는다. 더 복잡한 처리공정은 더높은 자본과 가동경비를 초래한다. 그것은 촉매 reforming으로부터 가능한 make-gas가 불충분한 수소의 제조를 위해 공급해야할 필요성에 의해 복잡성이 증가하며 황 회수장치, 공정수 취급장치(냉각수) 등에 의한, 뿐만 아니라 수첨처리장치/재증류 공장의 조절관리가 더 요구된다는 것 등이다.

교대조마다 1-2명 이상의 가동인원이 필요하고 제품 품질관리는 부가적인 시판 성능품질 요구사항에 의해서 더 복잡해진다. 다음장에서 보게 될것과 같이 수첨처리공정은 대부분의 경우에 선호하는 공정이다.

9.9 용제 추출공정과 수첨 처리공정 사이의 경제적 측면에서의 비교

상대적인 공정 경제성 연구를 위한 기본적인 사항을 확립키 위해 다음과 같은 가정들을 먼저 서술한다. 여기서 VHVI 유틸기유 제조는 포함되지 않는다.

- HVI 유틸기유의 생산능력을 200,000톤/년 기준
- 유틸기유 제조공장을 위한 분리된 수소제조장치(Steam-methane reformer)와 황회수장치
- 주된 생성물로서의 <370°C 부산물 그리고 증질 연료로서의 >370°C 부산물의 평가
- Furfural 추출공정을 이용하고 마지막 수첨처리 과정이 없는 Shell사에서 설계된 유틸기유 제조공장에 기초한 용제추출공정 기준

수첨처리공정에 대한 공장 자본투자비는 20-30% 더높다는 것이 밝혀졌다. 그러나 분리된 수소제조 및 황회수장치가 요구되지 않을때 자본투자는 용제추출공정의 그것과 비교될 수 있다(즉, 자본투자면에서 비교할 수 있을 정도로 적다). 고정자본투자비는 더큰 유지 및 가동비와 인건비 요구를 보이는 수첨처리공정의 경우가 훨씬 더높다. 반면 가동경비는 비슷하다(표3을 참조).

총 탄화수소 비용은 품질향상 효과 때문에 수첨처리공정에 대해서 더 저렴하다. 자본비용(고정과 유동 가동 경비와 탄화수소 경비)을 고려에 넣어 계산된 전체 총 제조비는 황 잉여분과 가스오일과 잔여연료 사이의 차이에 의존하게 될뿐만 아니라 조사된 변수범위에 걸쳐서 수첨처리공정은 더 매력적인 것으로 나타났다.

VHVI 기유는 역시 슬랙왁스로부터 제조될 수 있을때 단지 여분의 증가된 자본투자는 HTU와 MDU에 필요하다. 초래된 부가

적인 경비는 HVI 기유 대신에 145 점도지수의 윤활기유의 사용에 부수적으로 따르는 품질고급화를 계산에 넣을때 쉽게 회복된다. 그리고 이들 VHVI 기유의 총 제조경비가 합성윤활기유에 비해 매우 저렴하다. 따라서 그 결과로서 가산된 VHVI 제조는 수첨처리공정의 경제적 잇점을 더욱더 개선 증가시키게 될것이다.

9.10 가혹한 수첨처리공정의 전망

공정 경제성에 있어서의 개선이 촉매 개발의 결과로서 기대될 수 있다하더라도 획기적인 변화는 금명간 기대되지는 않는다. 공정의 잇점들은 수첨처리장치의 가동 확실성과 제품품질의 균일성 및 일관성 때문에 잘 확립될 수 있다.

윤활기유 생산을 위한 원유 투입의 최소화 증질 연료 성분의 생산을 피해야 되고

원유 연결(원유 가변성과 관련된)된 윤활기유 생산에 미치는 효과를 최소화 하여야 한다는것 높은 수율로 품질을 변화시킬 수 있는 투입원료물질로부터 일정한 품질로 윤활기유를 생산하기 위한 공정 능력이 명확하여야 한다.

수소제조비가 상대적으로 낮은 수첨처리공정의 경제적 잇점은 두드러지게 될것이다. 수첨처리된 HVI 기유에서의 제품개발 연구에서 윤활유 제조 배합법에 대한 이들 윤활기유들의 적합성이 줄곧 확립되어오고 있다.

미래 앞으로의 연구는 수첨윤활기유의 특별한 측면에서의 개발 방향으로 진행될 것이다. 고도의 파라핀계 VHVI 윤활기유들의 개발은 아직까지 초기단계이며 이들 윤활기유들은 현저히 낮은 생산원가로써 합성기유 성분이 보이는 잇점들을 나눌 수 있기 때문에 지속적으로 추구되어야 할 것이다.

생활의 지혜

■ 겨울철 세차요령

눈이나 빙판길에 뿌려지는 염화칼슘등 화공약품은 차체를 녹슬게 한다. 그런데 겨울철에 차를 직접 세차하기란 힘든 일이다. 또 엄동설한에 더러워진 차체를 찬물로 닦아내기란 여간 어려운 일이 아니다. 따라서 겨울 세차는 뜨거운 물이나 스팀, 고압 세차기를 써서 차를 닦아주는 전문세차장에 의뢰하는 것이 좋다.

겨울 세차시 주의해야 할 일은 세차가 끝난 후 시동을 켜놓고 히터를 틀어 실내를 완전히 말려 주어야 한다. 이렇게 하지 않으면 창문틀 등에 조금씩 남아있던 물기가 얼어서 아침에 문이 열리지 않게 된다. 또 열쇠 구멍에 흘러 들어간 물이 얼어서 문을 열 수 없게 되는 경우도 발생한다. 따라서 겨울철에 세차할 때에는 열쇠 구멍을 테이프 등으로 가린 후 하는 것이 좋다.

TABLE I

Properties of gas oils produced during slack wax processing

| Boiling range(°C) | Viscosity at 100°C (cSt, mm ² /s) | Pour point(°C) | Aniline point(°C) | Sulphur content (mg/kg) |
|-------------------|--|----------------|-------------------|-------------------------|
| 220–250 | 0.83 | –52 | 80.2 | <5 |
| 250–275 | 1.11 | –42 | 87.4 | <5 |
| 275–350 | 1.80 | –15 | 100.2 | 30 |

TABLE II

Upgrading effect of hydrotreatment

| Stream | Hydrotreatment | | | Solvent extraction | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------|--|-----------------------------|---------------|--|
| | Quantity (tonne/tonne lube) | Sulphur (%wt) | Viscosity at 100°C (cSt(mm ² /s)) | Quantity (tonne/tonne lube) | Sulphur (%wt) | Viscosity at 100°C (cSt(mm ² /s)) |
| Atmospheric residue intake | 3.9 | 3.0 | 150 | 6.5 | 3.0 | 150 |
| Heavy fuel components produced | 2.6 | 2.9 | 110 | 5.5 | 3.3 | 180 |
| Distillates <370°C produced | 0.3 | <0.1 | – | 0.0 | – | – |

TABLE III

Utility consumptions per tonne HVI lube oil(feedstock:atmospheric residue)

| Process | Steam (tonne) | Electricity (MJ) | Cooling water(m ³) | Fuel (tonne) | Catalyst, chemicals (S) |
|---|---------------|------------------|--------------------------------|--------------|-------------------------|
| Severe hydrotreatment (incl hydrogen manufacture) | 2.4 | 1100 | 110 | 0.38 | 4.3 |
| Solvent extraction(furfural solvent) | 2.6 | 730 | 135 | 0.32 | 6.6 |

Lower heating value of 40 MJ/kg for fuel.

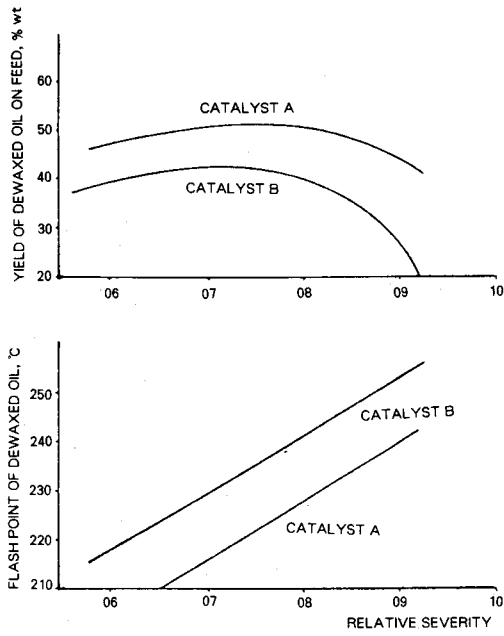


Fig 1 Production of VHVl base oil(6mm²/s at 100°C from slack wax:effects of severity and catalyst.

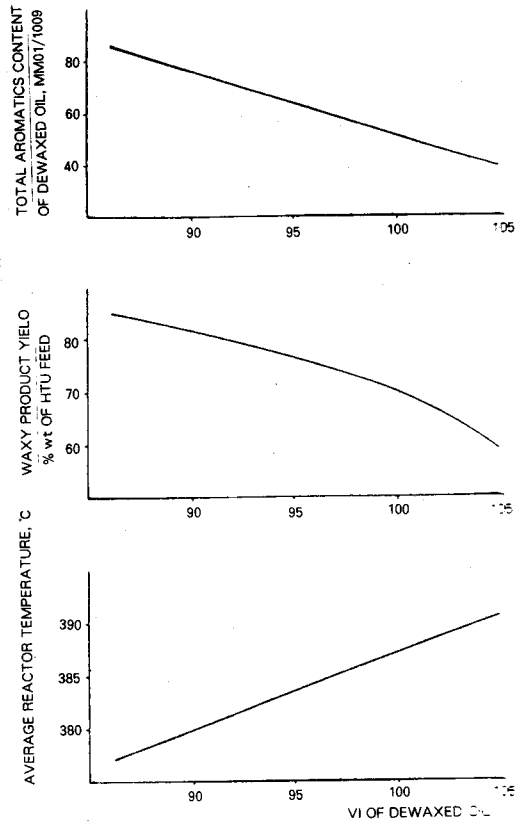


Fig 2 Production of 350 neutral from Middle East waxy distillate:effect of hydrotreatment severity.

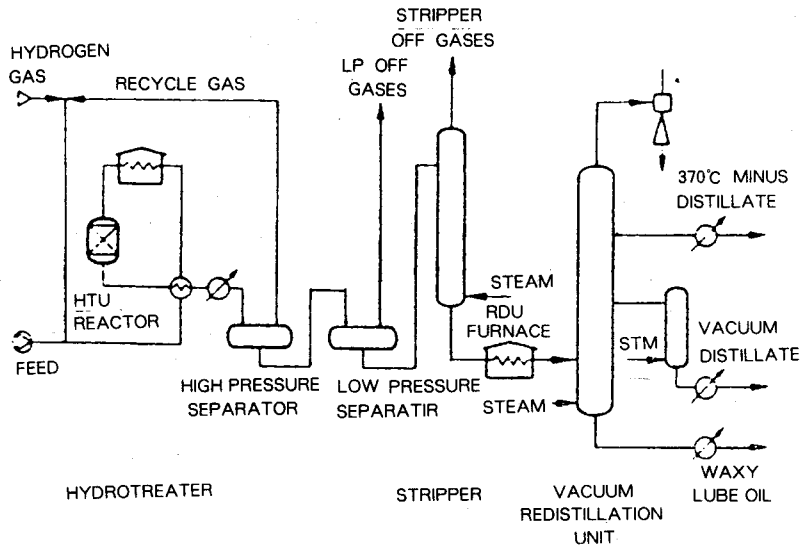


Fig 3 Severe hydrotreatment unit for lube oil:simplified flow scheme.

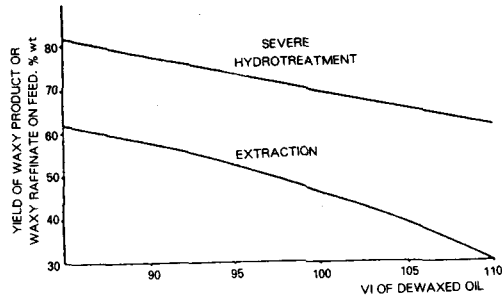


Fig 4 Processing MMO waxy distillate ex Middle East crude (14.7mm²/s at 100°C): comparison of extraction and hydrotreatment

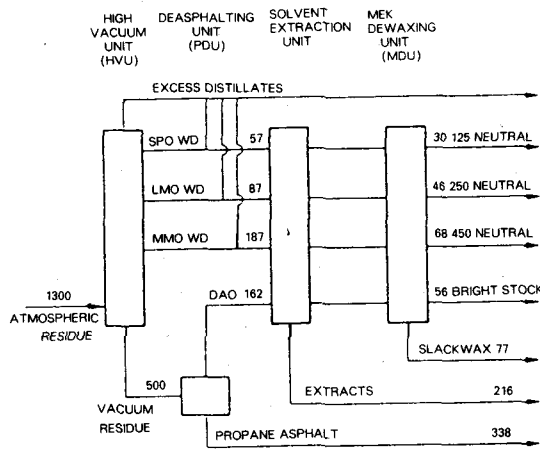


Fig 5 Schematic diagram of extraction-based lube oil plant (flows: 10³ tonnes/year).

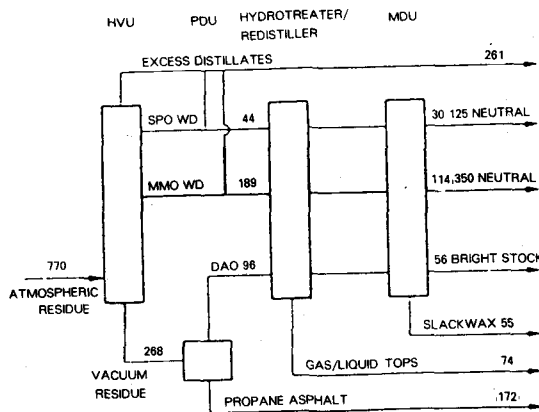


Fig 6 Schematic diagram of hydrotreatment-based lube oil plant (flows: 10³ tonnes/year)