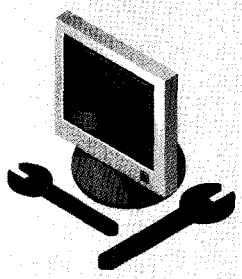
친환경 자동차연료 제조공정과 기술



조성호 현대오일뱅크 품질보증팀 차장

■서론

석유날 산업혁명 이후 인류의 에너지와 화학원료로서 가장 큰 비중을 차지하면서 산업기술의 발전과 함께 진화를 계속 해 왔다. 그 쓰임새는 수송발전용 연료는 물론 건축, 토목, 화학, 의약 등 매우 광범위하지만 시대적으로 수송연료 수요의 급속한 증가로 인해 정유산업의 연료 제조기술 개발은 자동차기술의 발전과 함께 해 왔다.

그러나 최근에는 지구온난화와 같은 환경적 이슈로 자동차 업계가 CO_2와 연비규제에 대응하기 위해 친환경 기술개발에 박차를 가하는 것과 같이 연료분야에서도 자동차의 최신기술 변화에 부합하면서 경제적으로 연료를 생산하여야 하는 어려운 과제에 직면하고 있다. 얼만 전까지 내연기관의 연료는 원유(Crude Oil)로부터 얻어진 석유(Petroleum)계 연료가 대부분이었으나 최근에는 천연가스, 석탄, 바이오매스 등에서 얻어진 석유대체연료가 사용되고 있는 것은 이러한 시대적 환경을 잘 보여주고 있는 것이다.

하이브리드 자동차와 전기자동차 등의 친환경자동차 기술로 내연기관을 기본 개념으로 100년 이상을 발전해 온 자동차 역사가 대전환기를 맞고 있으나, 정유산업은 슈퍼클린 디젤엔진(Super Clean Diesel Engine)과 같은 친환경기술 발전이 내연기관의 사용을 당분간 지속시킬 것으로 보고 이와 더불어 연료기술도 내연기관의 연비향상과 CO_2 감소를 위한 연료품질을 개선할 수 있도록 노력을 계속하고 있다. 이에 여기서는 정유산업의 이해를 돕고자 휘발유(Gasoline)와 경유(Diesel)와 같은 친환경 자동차 연료 제조공정과 그 기술에 대해 간단하게 소개하고자 한다.

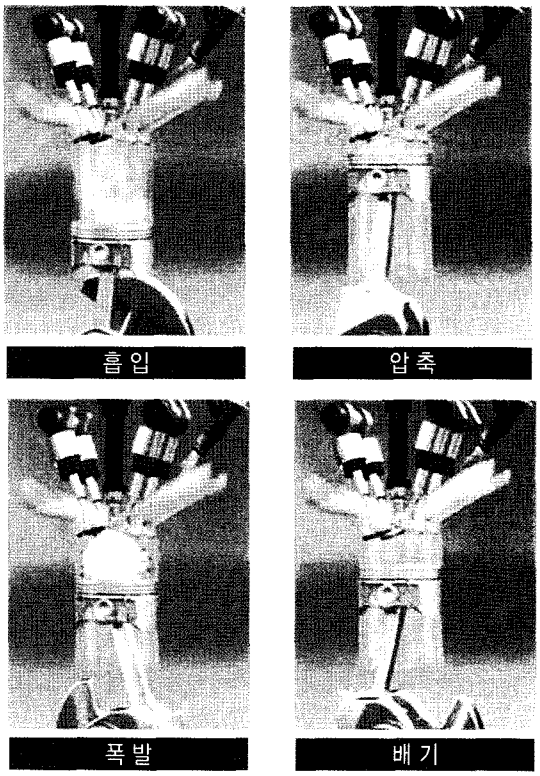
■내연기관의 연료

자동차 내연기관 연료는 탄화수소화합물이 공기 중의 산소와 결합하는 화학반응(연소반응)를 통해 화학에너지가 열에너지와 힘에너지로 전환되면서 동력을 발생할 수 있는 에너지원이다. 따라서 내연기관의 연소가 갖추어야 할 조건은 〈그림1〉과 같은 내연기관에서 가장 이상적인 연소반응(Ideal Combustion)을 이루는 것이다.

하지만 수 많은 분자구조를 가진 연료가 각각의 상이한 기관에서 이상적인 연소를 이루어 낸다는 것은 불가능하다. 특히 연료품질은 한가지 기능을 좋게 하면 어느

다른 기능이 나빠지는 양면성을 가지고 있기 때문에 연료제조에 있어 내연기관의 환경과 연소조건을 미리 예측하고 공정(Process)과 배합(Blending)을 최적화 시키는 것이 가장 중요한 기술이다.

[그림1] 4행정 내연기관의 연소과정



또한 연료가 생산되어 저장되고 자동차연료로서의 역할을 다하여 배기가스로 배출되기까지의 성능을 확보하기 위해서는 많은 기술이 접목되어야 하기 때문에 연료제조는 종합적인 기술이라 할 수 있다.

연료제조기술

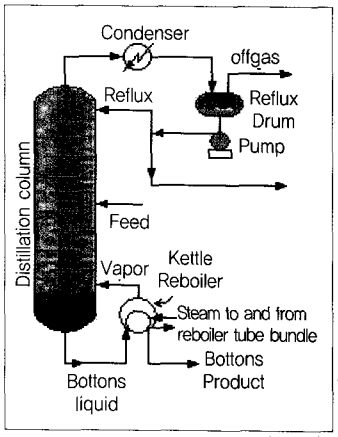
연료를 제조하는 정유공정은 수천 가지의 탄화수소 화합물로 이루어진 원유(Crude Oil)를 여러 물리·화학적 공정을 거쳐서 만들어진다. 일반적인 정유공정은 단위공정의 배열과 조합으로 이루어져 있으나, 좀 더 깊숙이 들어가면 품질과 효율개선을 위해 각 단계마다 독특하고 서로 다른 기술로 이루어져 있으며 이러한 공정들은 서로 양과 질적으로 조화(Harmonization)를 이루어야 한다.

정유정제시설은 아주 큰 투자비와 기간이 소요되기 때문에 공정의 구성과 조합을 결정하는 것은 매우 신중하여야 한다. 공정을 설계하는 단계에서 가장 중요한 것은 연료시장(연료수요)을 예측하고 그 시장의 연료규격에 맞도록 설계하는 것이다. 과거에는 휘발유가 중심이 되었으나, 최근 디젤자동차의 증가로 경유의 수요가 늘어남에 따라 정유공정의 설계기준도 경유생산과 품질기준으로 무게중심이 기울어졌다.

(1) 증류공정기술

석유제품의 원료인 원유는 주성분 탄화수소와 그 밖에 질소(Nitrogen), 유황(Sulfur), 산소(Oxygen), 금속(Metal) 등의 화합물로 이루어진 혼합물이다. 이런 원유를 이용한 연료제조는 가장 먼저 증류공정(Distillation Process)에서부터 시작된다. 원유는 증류공정에 들어가기 전에 수분이나 염류 등을 제거하는 간단한 공정을 거치게 된다.

[그림2] 증류공정



증류공정은 〈그림 2〉과 같이 열을 가해 증류탑에서 혼합물인 원유의 끓는 점(Boiling Point)의

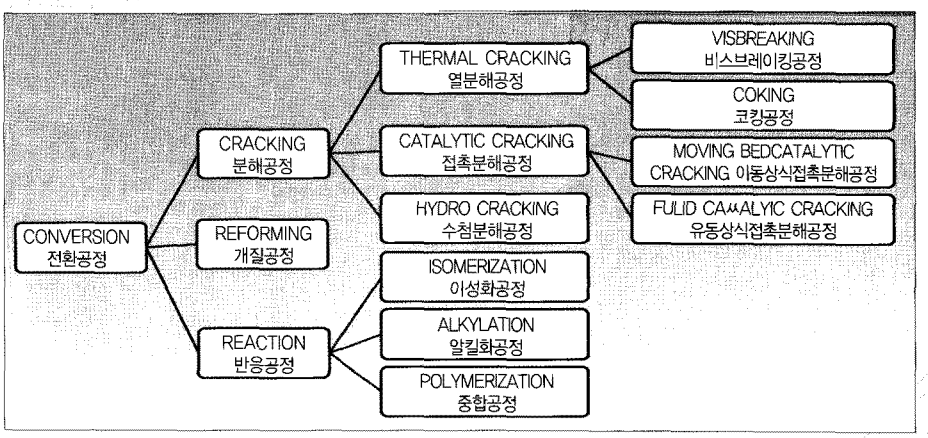
차이를 이용하여 분리하는 가장 기본적인 물리적 정제공정이다. 증류공정에는 대기압 상태에서 분리하는 상압증류와 대기압 이하에서 분리하는 감압증류로 나뉘어진다. 이러한 분리공정을 반복하여 LPG, 납사, 경질유, 중질유, 아스팔트 등의 중간제품이 얻어지게 된다.

증류공정에서의 핵심기술은 분리도(Separation Efficiency)를 높여 일차적으로 순도가 높은 제품을 얻는 것이다. 이를 위해 증류과정에서 저비점 탄화수소 혼합물에 수증기를 불어넣어 분리하는 스트리퍼(Stripper)공정이나, 나프타 성분에 용해되어 있는 증기압이 높은 가스성분을 제거하는 스테빌라이저(Stabilizer)공정이 이용된다. 증류과정에서 가장 중요한 기술은 부가가치가 높은 경질유분을 안정적으로 분리하기 위한 증류탑의 설계와 공정운전기술이다.

(2) 전환공정기술

증류공정을 통해 얻어진 중간제품은 연료성능을 높이기 위한 전환공정(Conversion Process)을 거치게 된다. 전환공정은 석유의 주성분인 탄화수소의 분자구조를 변화시키는 과정으로 화학적 정제공정이다. 전환공정의 종류는 〈그림3〉과 같이 주로 분해, 개질, 반응공정으로 나뉘어진다.

[그림3] 전환공정의 종류



이러한 전환공정은 화학적 반응을 통해 증류공정에서 만들어진 탄화수소 분해과정을 통해 중질유의 일부를 경질유로 전환하는 등의 품질이나 환경기준을 만족시키며 부가가치를 높일 수 있는 공정들로 정유공정에서 핵심적인 고도화 공정이라고 할 수 있다.

(3) 정제공정기술

넓은 의미에서의 정제(refinement)는 증류공정과 전환공정을 포함하지만 여기에서의 정제는 좁은 의미의 정제(purification)를 말한다. 전환공정을 거친 제품이더라도 불순물이나 불용성분을 가지고 있기 때문에 이러한 성분을 정제과정을 통해 제거하게 된다.

이 과정에서 대표적인 불순물인 황화합물을 비롯하여 질소화합물, 산소화합물, 방향족화합물 등 환경이나 사용상 유해물질 들은 제거하거나 무해한 물질로 전환시킨다. 정제공정에서 사용되는 기술로는 산,알카리를 이용한 화학적정제, 흡착물질을 이용한 흡착분리, 용제를 이용한 용제추출, 머캡탄(Mercatane) 황화합물을 전환시키는 메록스(Merox), 수소를 첨가하여 촉매반응을 통해 황성분을 제거하는 수첨탈황(Hydrotreating) 등이 있다.

최근에는 불용분 뿐만 아니라 연료의 사용성을 높이기

위해 겨울철 경유 또는 윤활기유의 파라핀성분을 제거하는 탈납(Dewaxing) 공정기술이 사용되기도 한다.

(4) 촉매기술

앞서 말한 전환공정과 정제공정에서는 대부분 화학반응을 위해 촉매(Catalyst)를 사용한다. 촉매란 화학반응에 첨가하여 열역학적으로 가능한 화학반응을 가속시켜 주면서 자신은 변하지 않는 물질로 대부분의 유기물질은 촉매반응에 의해서 만들어지기 때문에 석유화학공장에서는 촉매기술을 예술로 표현할 정도로 촉매발전과 함께 해 왔다.

사실 여기서 촉매기술에 대해 논하기란 지면상의 제약으로 어렵기 때문에 생략하겠다. 다만 연료제조에 있어 품질기준의 한계 대부분을 촉매기술을 통해 풀어 왔으며, 정유공정에서는 신기술 촉매의 활성(Activity), 선택도(Selectivity), 수명(Life)을 평가하고 활용하는 기술에 중점을 맞추고 있다.

(5) 배합기술

물리 또는 화학적 공정을 통해 얻어진 제품들은 최종적으로 시장에 판매되기 위하여 배합(Blending)과정을 거치게 된다. 이 과정은 단순해 보이지만 칵테일을 만드는 것과 같이 높은 기술과 경험이 필요한 단계로 생산자들의 노하우라 할 수 있다.

이 배합과정에서는 원유정제를 통해 얻어진 석유제품 이외에 외부로부터 들여온 제품을 혼합하기도 한다. 최근 바이오에탄올(Bio Ethanol) 또는 바이오디젤(Bio Diesel)과 같은 신재생연료의 혼합을 통해 더욱 환경친화적으로 발전하고 있다.

이 과정에서 자동차의 사용성에 문제가 없고 연료성능을 극대화하는 배합기술이 요구된다. 배합과정에서 중요한 기술 중 하나가 첨가제(Additives)를 이용한 후처리기술이다.

(6) 첨가제기술

증류, 전환, 정제공정을 거쳐 만들어진 연료는 기본적인 기능을 발휘하는데 문제는 없다. 그러나 수송이나 저장 그리고 내연기관의 사용과정에서 연료에 요구되는 특별한 기능을 추가하기 위하여 화학물질인 첨가제를 투입하는 과정을 거쳐야 한다. 첨가제란 석유제품에 미량을 첨가하여 품질을 보완하거나 개선시켜 새로운 성능을 부여할 목적으로 첨가하는 여러 가지 화학물질을 말한다.

최근에는 자동차 내연기관이 첨단정밀화 되면서 연료에 아주 민감하고 특수한 기능을 요구함에 따라 자동차용 연료첨가제 기술 또한 연료제조에 있어 매우 중요한 기술이 되었다. 자동차연료 첨가제 의 종류는 매우 많지만 대표적인 것들에는 아래와 같다.

①산화방지제(Anti-Oxidant) : 석유계 연료의 주성분인 탄화수소는 저장 또는 연소 중 중합반응(Polymerization)에 의해 검(Gum)상의 물질이 생성되어 내연기관에 여러 가지 문제점을 야기 시킨다. 이는 특히 분해가솔린에서 올레핀(Olefin)의 함량이 많으면 검상 물질의 생성이 용이해지는데, 이러한 검물질의 생성을 방지하기 위하여 산화방지제를 첨가하는데 주로 휘발유와 항공유(Aviation Fuel)에 사용되는데 저장안정성(Storage Stability)을 개선하는데 중점을 두고 있다.

그러나 최근에는 경유도 디젤엔진이 CRDI방식을 채택하면서 연료레일의 후단 온도가 150℃에 가까이 이르면서 고온고압의 열악한 조건에 노출되고 안정성이 취약한 바이오디젤이 혼합되면서 디젤연료의 산화안정성도 중요해지면서 열안정성

(Thermal Stability)을 유지하기 위한 첨가제가 사용되기도 한다. 산화안정제에는 Aromatic diamines과 Alkylphenols 등의 물질이 주로 사용되며, 첨가량은 가솔린과 경유의 성상에 따라 5~100ppm 가량이 첨가되고 있다.

②엔진청정제(Detergent) : 엔진세정제는 연소에 의해 흡·배기계통 및 연소실 내부에 침적되는 미연소탄소분(Unburned Carbon)과 같은 퇴적물(Deposit)의 생성을 억제하거나 제거하기 위한 첨가제로 Polybutene amines 이나 Polyether amines 등이 사용되고 있다. 가솔린엔진의 경우에는 흡기밸브퇴적물(Intake Valve Deposit)과 연소실퇴적물(Combustion Chamber Deposit)의 제거에 중점을 두고 디젤엔진의 경우에는 연료분사노즐(Fuel Injection Nozzle)의 청정성을 유지하는데 중점을 두고 있다. 엔진청정제 첨가는 엔진계통을 세정해 주는 효과로 엔진의 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 유해가스의 배출량도 감소시키는 효과가 있다. 최근에는 엔진성능을 향상하고 연비와 배기가스 규제를 만족하기 위해 연료분사방식이 직접분사(Direct Injection)방식을 주로 채택하고 고압화되면서 분사노즐의 구멍크기 (Injector Hole Size)는 더욱 미세해지면서 퇴적물이 노즐구멍을 막아 연료분사형태(Fuel Spray Pattern)을 교란시켜 비정상연소를 일으켜 자동차의 출력저하 및 매연증가를 유발하기 때문에 엔진의 청정성능은 더욱 중요해지고 있다. 엔진청정기술은 최신엔진기술을 반영한 연료의 표준화된 청정성능 평가기술을 개발하는 것과 다양한 원료구성에 따른 새로운 개념의 합성 청정제를 개발하는데 주력하고 있다.

③옥탄가향상제(Octane Improver) : 옥탄가향상제는 가솔린의 옥탄가를 향상시켜 가솔린엔진의 노킹을 방지하기 위한 목적으로 사용되기 때문에 노킹방지제(Anti-knock Additive)로 구분되기도 한다. 과거에는 납을 주성분으로 하는 TEL(tetra-ethyl lead)이 사용되었으나, 유해성으로 인해 사용이 금지되면서 납(Lead) 성분이 없는 무연가솔린(Unleaded Gasoline)을 사용하게 되었다. 일부 국가에서는 망간(Manganese) 성분의 옥탄가향상제를 사용하고 있으나, 국내에서는 함산소기재(Oxygenate fuel)인 MTBE(methyl tertiary butyl ether)를 혼합하는 등의 가솔린의 구성성분 자체를 조작하는 배합기술을 적용하고 있다.

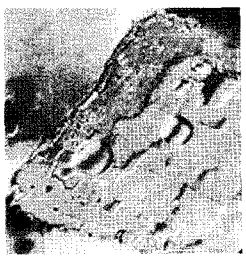
④세탄가향상제(Cetane Imprver) : 세탄가향상제는 디젤연료가 연소실에 분무될 때 분무와 점화간격을 감소시키는 능력을 표시하는 세탄가를 높이는데 사용된다. 세탄가는 세탄(Cetane)과 헵탄(Heptamethylnonane)의 세탄가를 각각 100과 15로 정의하여 경유의 점화지연정도를 비교한 값이다. Alkyl nitrates, Ether nitrate, Nitroso 화합물 등이 세탄가 향상능력이 있으며, 최근에는 경제적인 2-Ethyl hexyl nitrate가 주로 사용되고 있다. 세탄가는 경유의 기초유분에 따라 다르지만 일반적으로 세탄가 향상제 500ppm 첨가에 3 정도의 세탄가가, 1000ppm 첨가에 5 정도의 세탄가가 향상된다.

⑤연소향상제(Combustion Enhancers) : 연소향상제는 디젤엔진 내에서 연소과정에 촉매효과를 갖는 첨가제들이다. 과거에는 바륨, 칼슘, 망간 및 철과 같은 금속을 포함하는 유기금속화합물들이 가장 효과적인 연소향상제로 알려지면서 매연방지 첨가제로 널리 사용되었으나 독성이 문제가 되어 사용이 중지되었다. 유럽에서는 연료 중에 촉매(연소향상제)를 넣어 PM(particulate matter)과 질소산화물(NOx)을 제거하는 기술이 선보이기도 하였으나, 최근에는 경유차량의 DOC(Diesel Oxidation Catalyst), DPF(Diesel Particulate Filter), SCR(Selective Catalytic Reduction) 등의 배기가스 후처리장치 기술이 발전하면서 촉매의 기능을 보호하거나 돕는 방향으로 기술개발이 이루어지고 있다.

⑥부식방지제(Corrosion Inhibitor) : 연료의 수송시 파이프라인을 보호하고 경유에 녹이 오염되어 수송계통에서 필터의 막힘을 방지하거나 자동차 내연기관의 연료계통의 부식을 방지하기 위하여 부식방지제를 첨가한다. 부식방지제에는 Alkenyl succinic acid, Alkyl orthophosporic acid, Alkyl phosphoric acid, Aryl sulphonic acid 등과 같은 에스테르나 아민염들이 사용된다.

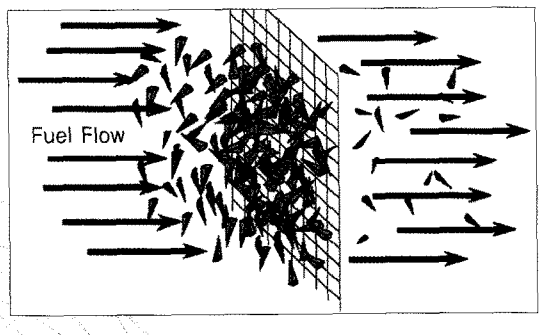
⑦저온유동성향상제(Cold Flow Improver) : 경유는 동절기에 기온이 내려가면 경유중의 파라핀 성분이 입자화 되어 왁스가 석출되면서 뿌옇게 흐려지기 시작하고, 점차 기온이 더 내려가면 왁스가 자라면서 비중이 커져 밑으로 가라앉아 왁스만 바닥에 쌓이고 위 부분은 투명한 경유층이 생긴다. 바닥에 쌓인 왁스가 연료관을 통하여 자동차의 엔진에 공급되다가 필터나 밸브를 막으면 경유가 더 이상 흐를 수 없게 되어 동절기 경유의 운전성 문제가 발생하게 된다.

[그림4] 유동성향상제에 따른 왁스결정 비교



유동성향상제 첨가전

유동성향상제 첨가후



이러한 문제를 해결하기 위하여 저온유동성향상제를 사용하여〈그림4〉와 같이 왁스입자의 크기와 형태를 조작하여 필터를 통과할 수 있도록 하고 동시에 왁스입자의 침전이 일어나지 않도록 하는 첨가제를 사용한다.

위에서 열거한 첨가제 이외에도 윤활성 향상제, 결빙방지제(Anti-Icing Agent), 정전기방지제(Antistatic Agent), 거품방지제(Antifoaming Agent), 미생물방지제(Biocide), 금속불활성제(Metal Deactivator) 등 다른 첨가제들도 많이 있다.

■ 결론

지금까지 친환경 자동차 연료의 제조공정과 기술에 대하여 대략적으로 정리해 보았다. 그러나 서론에서 밝힌 바와 같이 지구온난화 문제로 자동차의 CO_2배출 및 연비규제는 계속 강화될 것이며 미래 자동차 시장은 하이브리드 자동차와 연료전지 자동차와 같은 친환경자동차로 모두 바뀔 것이다.

이는 장기적으로 석유계 연료의 수요감소를 의미하는 것으로 정유산업도 새로운 에너지 공급산업으로의 전환이 필요한 상황임을 인식하고, 바이오연료, 수소연료, 태양광발전 등 신재생에너지 기술개발에 참여하거나 고부가가치 석유화학 산업으로의 변신을 꾀하여야 한다. 하지만 그러기까지는 적지 않은 시간이 필요할 것이다. 석유는 그 때까지 자동차연료로서 역할을 다 할 것이 제조공정과 생산기술은 계속 발전해 나갈 것이다.

마지막으로 이 글이 자동차연료 생산제조 공정과 기술을 이해하는데 조금이나마 도움이 되었으면 하는 바램이다.

참고문헌
1. Refining Process Handbook, Surinder Parkash, 2003
2. 촉매공정, 서울대학교 유공연구실, 2003
3. F&L World Conference, 2006-2009
4. http://en.wikimedia.org