

量產重質油 對策에 따른 新製品 開發·實用化에 關한 研究(下)

A Study of physical properties and application to new products from the Heavy Residual Feul oil as Raw Materials.

金 柱 恒*
姜 好 根**

6. pilot plant

100 Bbl/Day 容量으로 Distillation Column, Stripper, Heat Exchanger, Tray(Distillation Column Bottom Tray는 制外) cooler의 材質은 Killed carbon steel을 使用했고 Main Tower의 實際段數는 30段으로 製作組立하였다.

Heat Exchanger는 實際 pilot plant이므로 流量이 적은 熱交換器는 Double pipe Type으로 流量이 많은 熱交換器는 Shell & Tube Type으로 製作組立했다.

各種 pump類는 process Type을 採擇使用했고, 各種壓力計, 溫度計는 韓國宇進計器社 直視用으로, 流量測定計器는 日本 oval社製 Flow-meter를, Level Indicator 및 Control Valve는 Fisher社 製를 選擇 使用했다.

따라서 重要 process는 Fig. 8과 같으며, 工程의 condition은 塔頂 眞空에는 日本 yamato Scientific社製 Vacuum pump를 使用, 10mmHg의 減壓을 維持시켰고(이때 Flashzone 眞空度 60mmHg, Bottom 眞空度 80mmHg) Feed의 加熱은 cylindrical heater를 使用하였다.

이밖에 全 system의 Control Flow는 自動이 아닌 것은 高溫用 Globe Valve로 手動 Control하였고 Steam Stripping은 3.5kg/cm²의 飽和

蒸氣를 使用했다.

process operation에서 Reflux heat는 Vaporization heat를 利用하여 大部分을 除去하였고 operating Condition이 용이한 Control을 爲하여 小量의 Reflux heat는 Sensible heat를 利用하여 除去하는 方法으로 하였다.

日間 處理量은 約 17.6kl로 時間當 733l로 이 때 Typical products의 용량은 Total 110.7 BPD로서 各各의 Volume은 Table 3과 같으며 개략 pilot Flow Diagram은 Fig. 8과 같다.

Table 3. BPD of products for typical feed stocks

Grade	BPD
LVGO	22.1
SAE 10G VGO	11.1
SAE 30G VGO	23.3
HVGO	4.4
Asphalt (Straight)	49.8

7. 脫瀝試驗(Acid deasphalting)

HVGO oil 中에는 Asphaltene, Carbene, Carboide라고 하는 Hydrocarbon比가 적은 縮合多環權造의 物質이 존재하고 있어 이를 제거하기 爲하여 一次 Conc H₂SO₄ 2.6wt%를 45°C

* 化工技術士(燃料 및 潤滑油)

** 化工技術士(化學裝置 및 設備)

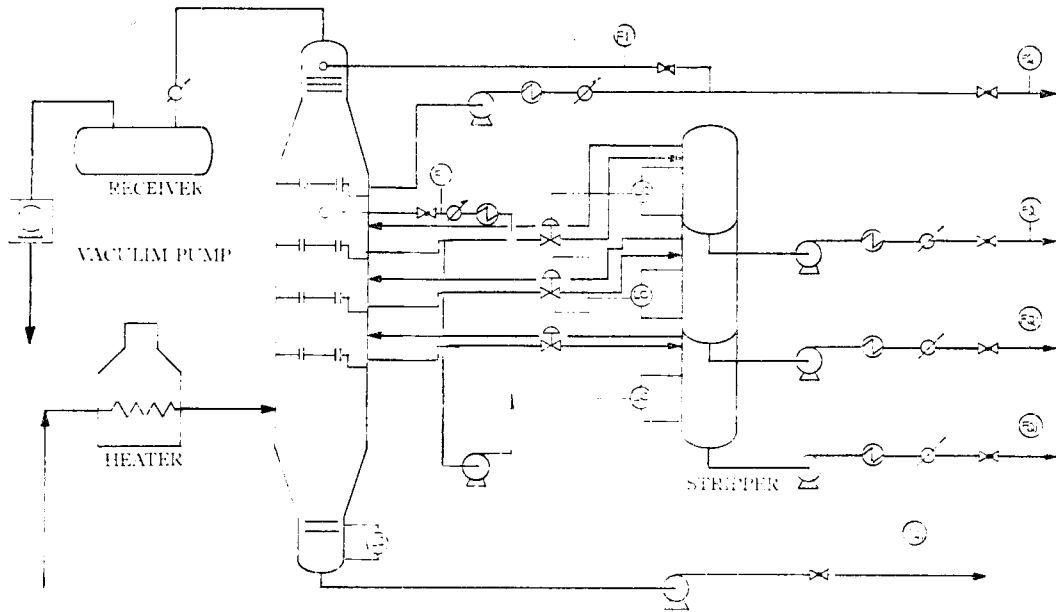


Fig. 8 process Flow Diagram

에서 酸處理(30分間 교반)한 後, 70°C로 유지된 Dry oven에서 12時間 放置한 後 상등액을 取해 46°C로 再冷却, H₂SO₄ 1.6wt%로 Acid Treating(교반시간 約 20分)한 後 80°C로 유지된 Dry Oven에서 10時間 放置 setting시킨 後 Sludge를 제거시킨 상등액을 70°C~100°C에서 clay 5wt%로 Bleaching한 後 계속 加熱 130°C로 유지시키면서 濃過하였다.

8. 溶劑比와 添加量

各 Grade waxy oil에 對한 溶劑添加量은 規定한 Dewaxing 溫度에서 Filter상의 wax cake을 通하는 溶液의 粘度가 一定하게 조절되어야 함에 다음과 같이 溶劑混合比를 設定하여 添加했다.

LVGO	→	1 : 1.8
SAE 10 Grade VGO	→	1 : 2.8
SAE 30 " "	→	1 : 3.0
HVGO	→	1 : 3.6

또한 溶劑希釋比는 LVGO나 SAE 10 Grade VGO는 5回로 나누어 添加하였고 SAE 30 Grade VGO는 2回로 나누어 添加하였으며 HVGO도 2回로 희석 冷却 結晶시켰다.

9. Dewaxing 試驗

各 溜出油의 Waxy oil에 對한 Dewaxing 工程은 크게 다섯가지로 區分하였다.

即 混合, 豫熱, 豫冷(結晶, 生長 過程) Dewaxing 過程, Solvent Recovery System을 거쳐 進行시켰다.

Dewaxing 裝置는 Fig. 9와 같게 하였고 裝置의 中間層에 Dry Ice를 넣어 低溫으로 維持시켰으며 또한 溫度 Control을 爲해 Glass Filter가 附着된 Jacket(φ6.5cm, L25cm)의 外壁에 空氣를 通過시켰다.

또 Jacket 內에 Thermocouple을 挿入하여 Digital Thermometer에 연결하여 溫度를 測定하였다. 이때 實驗도중 Jacket 內部の 溫度는 規定溫度에서 ±2°C의 誤差가 있어 이를 인정하였다.

各 Grade Waxy oil은 規定溫度에서 Solvent (MEK-Toluene)와 充分하게 교반하여 溶解시켰고 이와같이 配合된 溶液의 豫冷은 -21°C의 溫度를 維持시켜 低溫受槽에서 2時間 以上 豫冷하여 Wax의 結晶을 生長시켰다. 豫冷된 各 Grade의 Waxy oil은 미리 冷却된 Jacket에 넣

어 規定條件 溫度로 維持시키면서 濾過, 過程을 行하였다. 이때 濾過는 眞空 pump 를 利用(Vacuum 度 160mmHg)하였다.

탑남된 Dewaxed oil 에는 溶劑가 많이 含有되 있으므로 因하여 이를 回收하는 試驗은 N_2 로 stripping 하여 Solvent 를 回收하였다.

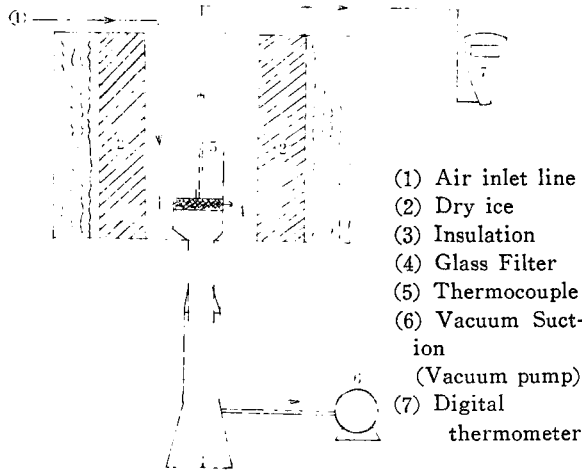


Fig 9. Schematic diagram of dewaxing apparatus

10. 化學精製試驗

Dewaxing 된 各 Grade 의 Dewaxed oil 을 原料로 하였으며 各各의 試驗工程은 다음과 같이 하였다.

(1) Lightest Raw oil (A-1)

Conc H_2SO_4 1.8 wt% 를 약한 Air Bolowing 으로 1次 30°C 에서 Treating 한 후, 室溫에서 10 時間放置 settling 한後, 상등액을 取해 2次 32°C 에서 H_2SO_4 0.8wt% 를 Treating 한後, 68°C 로 유지된 Dry oven 에서 10 時間 방치 settling 시킨 後 sludge 를 제거한 상등액을 取해 바로 약한 Air Blowing 으로 NaOH 0.5 Wt% Sol'n 0.3% 를 Treating 하여 室溫에서 5 時間 settling, 再 상등액을 RPM 30 으로 60°C ~ 80°C 에서 clay 5 Wt% 로 Bleaching, 5분간 교반, 서서히 加熱 하면서 cut Temp 110°C 로 하여 濾過하였다.

(2) Light Raw oil (B-1)

Conc H_2SO_4 2.0wt% 를 약한 Air Blowing 으로 1次 38°C 에서 Treating 한 後, 室溫에서 12 時間 방치 完全히 settling 한 後, 상등액을 取해 2

次 40°C 에서 H_2SO_4 1.2 Wt% 로 再 Acid Treating 하여 80°C 로 유지된 Dry Oven 에서 10 時間 방치 settling 시켜 68°C 로 冷却 5 wt% water washing 한 後, 室溫에서 12 時間 放置 setting 한 후 상등액을 取해 RPM 30 으로 60°C ~ 80°C 로 clay 5% Bleaching 5분간 교반 서서히 加熱 하면서 Cut Temp 125°C 로 하여 濾過하였다.

(3) Medium Raw oil (C-1)

Conc H_2SO_4 2.2 wt % 를 1次 40°C 에서 약한 Air Blowing 으로 교반 Treating 한 後 80°C 로 유지된 Dry oven 에서 10 時間 방치 settling 한 後, 상등액만 取해 45°C 에서 H_2SO_4 1.3 wt % 를 Treating 한 후 室溫에서 20 時間 방치 settling 한 後 再 상등액을 取해 RPM 30 으로 60°C ~ 80°C 로 clay 5 wt % Bleaching 5분간 교반 서서히 加熱 하면서 Cut Temp 130°C 로 하여 濾過하였다.

(4) Heavy Raw oil (D-1)

Conc H_2SO_4 2.4wt% 를 1次 43°C 에서 Treating 한 後(교반시간 30分), 80°C 로 유지된 dry oven 에서 12時 방치 setting 한 後, 상등액을 취해 45°C 에서 1.6wt% H_2SO_4 를 再處理 시킨 후(교반시간 30分) 100°C 로 유지된 dry oven 에서 10 時間 방치, setting 한 후 상등액을 取해 60~80°C 에서 clay 5wt% 로 Bleaching 시킨 후 계속 가열 135°C 에서 Cutting 濾過하였다.

III. 結果的 考察

本研究에서는 重質油를 利用한 新製品開發, 即 straight Asphalt 및 粗油製造 應用에 關한 問題들을 重點으로 다루었으나 試驗을 實施하여 본 結果 原料 B-C oil 에 있어서는 반듯이 高硫黃 重質油가 아니드래도 Table 1 과 같은 一般的인 Spec 條件이라면 AP-3 即 道路鋪裝用 Asphalt 뿐만이 아니라 Blown Asphalts, Cut Back Asphalts, Emulsified Asphalts 製造原料 등을 비롯하여 各種 潤滑粗油及 Acid Treating 結果로 미루어 보아 各種 潤滑油 Base oil, 더 나아가서 Furfural Extraction 및 Hydrofinishing process 에 代入시키므로써 보다 높은 高級 潤滑基油 에도 適用될 수 있다는 것을 알 수 있었고 이와

관련된 보다 폭넓은 關聯石油製品 原料로 利用 可能하다는 點을 究明하였다.

1. 減壓蒸留試驗 結果

國內市販重質 B-C oil의 代表的인 ASTM 蒸留曲線은 이미 Fig 3~7에서 보여지고 나타낸 것과 같이 數拾回에 걸쳐 試驗한 平均溜出量은 50~55%에 達했다.

Cracking의 始作溫度는 平均 289~300°C였고 蒸溜殘渣는 針入도가 68~150에 達했으며 軟化點은 平均 38~50으로 比較的 軟質 Asphalt였다.

또한 溜出油는 20~30%까지는 淡黃分이었으며 以後 溜出의 增加에 따라서 色相은 漸次 濃綠色으로 變하여 갔고 Wax의 含量도 많았다.

따라 國內 重質油는 比較的 Paraffine 基에 屬하여 있음을 豫測할 수가 있었으며 보다 폭넓은 關聯石油製品 原料로 利用研究가치가 可能하다는 點을 示唆하였다.

2. pilot plant operation

TBP 蒸溜試驗으로부터 얻어진 curve for evaluating lubricants in a B-C oil stock을 기준으로 數拾回에 걸쳐 반복 運轉한 結果 Feed에 따라 Flashzone 溫度 control은 360°C~395°C로 유지되어야 했으며 塔頂溫度를 낮추고 各 side 溜出油의 規定된 Spec을 맞추기 爲한 目的에 따라 Reflux는 Sensible 및 Vaporization heat를 利用하여 Reflux heat를 除去하였고 Reflux量은 約 1~1.5GPM이었다.

가) Asphalts

Straight Run Asphalt의 yield는 43~48%에 達했으며 各社別 Feed를 利用한 pilot plant operation의 結果 代表 分析값은 Table 5에서 보는 바와 같이 比較的 軟質이었으며 各社別 混合 Asphalt의 試驗分析값(Table 4)은 良好한 良質의 道路鋪裝用 AP-3 製品임을 確認할 수가 있어

Table 4. Typical AP-3 Asphalts properties

The Sort of test	Results
penetration. 25°C, 100g, 5sec	96
Flash point. coc, °C	276
Ductility. 25°C 5cm/min, cm	140
softening point. °C	50
Solubility in Trichloro ethylene. %	99.35
Ductility, after thin-film Oven test. cm	140
Retained penetration, after thin-film oven Test. %	74
Spec Gr. (25°C)	1.0236

Table 5. Typical Asphalts properties As Each Company

Test Item	Grade			
	Homan	Koco	Ssang Yang	Kyung In
Penetration. 25°C, 100g, 5sec	120	94	130	95
Flash point. coc °C	284	296	260	300
Ductility. 25°C 5cm/min, cm	120	138	105	140
Softening point, °C	—	—	—	—
Solubility in Trichloro ethylene. %	98.40	99.80	99.22	99.53
Ductility, after thin-film oven test. cm	120	138	100	140
Retained penetration, after thin-film oven test. %	73	74	76	77
Spec Gr. (25°C)	1.0246	1.0324	1.0475	1.0385

이는 他種 Asphalt 製造 原料로도 使用함에 可能性을 보여주었다.

나) 溜出油

Maine Tower 各 溜出油인 Waxy oil의 收率과 cut溫度에 있어서 各社別 Feed에 對한 綜合結果는 LVGO인 경우 yield가 13~21%였고

Stream cut 溫度는 175~265°C, SAE 10 Grade VGO 인 경우 yield 가 8~12%였고 Stream Cut 溫度는 280~295°C, SAE 30 Grade VGO 인 경우 yield 가 17~21%였고 Stream Cut 溫度는 324~352°C, HVGO 인 경우 yield 가 2.5~4.2 %였고, Stream Cut 溫度는 359~370°C 로써 各溜出油의 溫度를 Control 하기는 一定한 주기가 반복되지 않고 있어 比較的 쉬운일은 아니었으나 이는 各社別 重質重油 製造生産工程의 多變化

에 따른 Feed 의 物理的 組成에 기인된 것으로 시인된다.

이에 따른 物理的 試驗分析은 Table 6~10과 같으며 이를 再평가하면 試驗室法에 準하여 이미 예지했듯이 LVGO, SAE 10G VGO 에 있어서는 淡黃色이였고, SAE 30 G VGO 을 비롯하여 HVGO 는 色相變化가 濃綠色으로 나타내 주었으며 이에 따라 Wax 의 含量도 많아 比較的 paraffine 基임을 증명하였고 潤滑油製造原料로

Table 6. Typical properties of Mixed Base for Eash Company Vacuum gas oils

Test Item	Result Grade	LVGO (A)	SAE 10G VGO (B)	SAE 30G VGO (C)	HVGO (D)
Spec. Gr. 15/4°C		0.8827	0.9021	0.9215	0.9432
Color. ASTM		1.5	2.5	7.5	—
Viscosity. at 40°C		9.59	26.41	154.44	—
cst 50°C		—	—	—	184
100°C		2.5	4.5	12.5	22.0
pour point. °C		12.5	15.0	22.5	27.5
Flash point. °C, coc		150	205	220	252
Viscosity Index		78	68	61	52

Table 7. Typical properties of LVGO Waxy oils

Test Item	Grade	Honam	Koco	SSang yong	Kyung-in
* Spec Gr. 15/4°C		0.8784	0.8789	0.8887	0.8832
Color ASTM		L1.5~L2.5	L1.5~L2.5	L1.5~L2.5	L1.5~D3
* Viscosity at 40°C		9.48	9.66	10.18	9.68
cst 100°C		2.5	2.5	2.6	2.5
pour point. °C max		10	12.5	12.5	12.5
Flash point. °C coc		140~157	148~155	138~148	150~158
* VI		82	75	79	75
* Carbon Residue wt. %		0.98	0.89	0.93	0.92

* Average Data sheet

Table 8. Typical properties of SAE 10 Grade VGO Waxy oils

Test Item	Grade	Honam	Koco	Ssang yong	Kyung in
* Spec Gr. 15/4°C		0.9036	0.9083	0.8968	0.9013
Color. ASTM		L25~D3	2.5~D3	2.5~D3	L2.5~D3
* Viscosity. at 40°C		26.5	28.67	25.81	24.7
cst 100°C		4.5	4.7	4.5	4.3
pour point. °C max		+15	+17.5	+20	+15
Flash point. °C coc		198~210	196~210	198~200	194~200
* V.I		67	68	75	62
* Carbon Residue. wt %		1.04	1.08	1.03	1.08

* Average Data Sheet

Table 9. Typical properties of SAE 30 Grade VGO Waxy oils

Test Item	Grade	Honam	Koco	Ssang yong	Kyung in
* Spec Gr. 15/4°C		0.9283	0.9193	0.9144	0.9243
Color. ASTM		6.5~D7.5	6.5~D7.5	6.5~D7.5	6.5~D7.5
* Viscosity. at 40°C		146.56	167.54	143.92	126.32
* cst 100°C		12.05	13.20	12.48	11.48
pour point. °C		17.5	20.0	20.0	15.0
* Flash point. °C		210~230	210~232	200~230	198~230
* V. I		60	62	63	60
* Carbon Residue. wt %		1.12	1.08	1.10	1.11

* Average Data Sheet

Table 10. Typical properties of HVGO Waxy oils

Test Item	Grade	Honam	Koco	Ssang yong	Kyung in
* Spec Gr. 15/4°C		0.9429	0.9420	0.9390	0.9432
Color. ASTM		—	0.8	—	0.8
* Viscosity. at 50°C		160	181	163	203
cst 100°C		21	22	21	23
pour point. °C		22.5	30.0	25.0	20.0
Flash point. °C		244~260	240~250	240~244	242~256
* V.I		55	5±	55	46
* Carbon Residue. wt %		1.38	1.24	1.36	1.24

* Average Data Sheet

씨의 경제적 가치가 있다는 점을 시사하였다.

%, 處理 Temp 45~48°C가 가장 이상적이였다.

3. 脫 瀝

Flashzone 段으로 부터의 Vaporizing 된 塔上 段液에는 徑質 Asphalt 나 Resin 이 含有되어 있어 이를 除去하는 目的으로 H₂SO₄ 精製法을 代入 하여 본 結果 높은 溫度에서의 粘度變化는 平均 2 Sec 가 하강하였으며 따라 比重도 0.01(15/4°C 때) 하강하였다. 色相改良은 初期에는 ASTM 5를 나타내었으나 24時間이 경과후 부터 漸次的으로 濃綠色으로 變하여 갔다.

이는 HVGO 의 初期 外觀으로서의 色相이 黑濃綠色에서 濃綠色으로 變했다는 點은 HVGO 중에 포함되어 있는 Asphalt 質이 H₂SO₄ 反應으로서 除去되었다는 試驗확인 結果임을 알 수 있었다.

또한 黃酸의 使用量이 增加에 따라서 色相 및 精製度가 顯著히 向上하였으나 收率이 急激히 低下하였다.

따라 黃酸量의 最適條件은 黃酸使用量 4~5wt

4. MEK 와 Toluene 의 混合溶劑

本研究試驗에서는 MEK 量보다 Toluene 量이 많으면 Dewaxed oil 의 희망 流動點과 濾過溫度와의 差(Spread Value)는 크게 되고 또 Wax 의 結晶도 針相으로 되어 濾過率이 감소함을 알 수 있었고 Wax 가 溶解하고 있고 母液의 粘度가 높을수록 Wax 의 結晶이 작아 짐을 알 수 있었다.

(1) 溶劑希釋比(Dilution Solvent Ratio)

LVGO 와 같은 Light 溜出油인 경우는 Wax 의 結晶이 크므로 濾過率은 좋게 되지만 Slack Wax 中에 油分이 많게 되어 Dewaxing oil 의 收率이 減少하게 되며 HVGO 와 같은 Heavy 溜出油인 경우는 Micro Wax 가 含有되어 있어 結晶도 크게 하고 濾過率도 좋게 하게 하기 爲해서는 大量의 溶劑가 必要하며 또 한번에 希釋시켜 冷却結晶 시킴이 最適임을 알 수 있었다.

가) LVGO (A)

MEK 58 : Toluene 42로 混合溶劑物로 하여

Waxy oil에 대해 1次 상온에서 1:0.8로 希釋한 後 54°C로 加熱 교반하여 溶解시키고 趁 趁히 冷却하여 10°C에서 남아있는 溶劑中 같은 溫度를 갖는 25%의 量을 希釋시켰으며 0°C에서 25%를 -10°C에서 25%, 그리고 최종적으로 -16°C에서 完全 希釋한 後 -21°C까지 冷却시켜 濾過한 結果의 物性은 Table 11-A와 같다

이의 Dewaxing 工程은 實驗 9항의 Dewaxing 工程으로 실시하였으며 濾過상태는 실험시작 約 3分정도 경과 후에 거의 油分이 除去된 cake상 을 갖고 있었으며 상기 希釋過程을 比較하기 爲하여 3단계의 希釋過程을 갖는 별도의 실험을 실시하였으나 탈납시간에 있어서 5단계의 過程보다 約 2分정도 빠름을 알수 있었으나 收率이 낮아짐을 確認할 수 있었다.

나) SAE 10 Grade VGO(B)

MEK 58 : Toluene 42으로 混合溶劑物로 하여 Waxy oil에 對해 1次 상온에서 1:1로 希釋한 後 55°C로 加熱 교반하여 용해시키고 趁 趁히 냉 각하여 10°C에서 남아 있는 溶劑中 같은 溫度를 갖는 25%量을 希釋시켰으며 0°C에서 25%를, -10°C에서 25%, 그리고 최종적으로 -16°C에서 完全希釋한 後 -21°C로 冷却시켜 濾過하였다. 이의 Dewaxing 公정은 實驗9항의 탈납 公정으로 실시하였으며 여과상태는 실험 시작 約 10分정도 경과후에 거의 油分이 除去된 cake상 을 갖고 있었으며 40분간 계속 濾過한 後의 탈납유에 對한 여러가지 物성을 測定한 結果는 Table 11-B와 같고, 또한 상기 希釋過程을 比較

하기 爲해 3단계의 希釋過程을 갖는 별도의 試驗을 실시하였으나 탈납시간에 있어서 5단계의 과정보다 約 3分정도 빠름을 알수 있었으나 收率 이 적은 것은 確認할 수 있었다.

다) SAE 30 Grade VGO(C)

MEK 55 : Toluene 45으로 混合溶劑物로 하여 Waxy oil에 對해 1次 상온에서 1:2.5로 希釋하여 56°C로 加熱 용해시켰으며 -10°C까지 冷却시켜 남아있는 용제를 같은 溫度에서 希釋하고 -21°C에서 탈납하는 2회의 회석과정을 택하여 濾過하였다.

이때 Dewaxing 時間은 18분이 소요되었으며 油分이 完全 除去된 時間도 1時間이 소요되었으며 탈납후의 Wax의 상태는 Sponge상이었다.

이러한 結果는 Wax가 적당한 크기로 成長되지 않은 것으로 판단되어 比較試驗을 爲해 waxy oil에 少量의 溶劑混合物를 상온에서 希釋하여 55°C에서 용해시켜 탈납한 결과 SAE 10 Grade VGO와 같은 約 10分 정도의 濾過시간을 보여 주었다.

이는 精度가 높을수록 Wax의 結晶이 작고 많은 量의 溶劑를 한번에 希釋하는 것이 濾過速度를 빨리하는 조건임을 알수 있었다. 이에 따른 탈납유의 여러가지 物성은 Table 11-C와 같다.

라) HVGO(D)

MEK 55 : Toluene 45의 混合溶劑物로 하여 Waxy oil에 對해 1次 상온에서 1:3으로 希釋하여 56°C로 加熱 용해시켰으며 -10°C까지 冷

Table 11. Typical properties of dexwaxed oils

Test Item	Result Grade	A	B	C	D
Spec Gr, 15/4°C		0.8813	0.8993	0.9193	0.9422
Color, ASTM		2.5L	4.0L	7.0D	—
Viscosity, at 40°C		11.05	30.66	172.28	459.95
cst 100°C		2.7	4.8	13.0	22.64
Pour point, °C		-15.0	-15.0	-12.5	-12.5
Flash point, °C, COC		150	204	220	250
Viscosity Index		71	60	54	46
Aniline point, °C		68	67	67	49
Reaction,		Neutral	Neutral	Neutral	Neutral
Corrosion to Copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a	1a	1a
T.A.N., mg KOH/g		0.12	0.22	0.26	0.42

却시켜 남아있는 용제를 같은 溫度에서 希釋하고 -21°C 에서 탈납하는 2회의 회석과정을 택하였다. 이때 Dewaxing 時間은 20분이 소요되었으며 油分이 完全 除去된 時間은 1時間 5분이 소요되었고 탈납 後의 Wax의 상태는 Sponge 상이었다.

이러한 結果는 SAE 30 Grade VGO와 같은 상태로서는 Wax가 적당한 크기로 成長되지 않는 것이라고 판단되어 比較試驗을 爲해 Way oil 全量에 溶劑混合物를 상온에서 希釋하여 55°C 에서 용해시켜 탈납한 결과 良好한 濾過時間을 갖어다 주었다. 따라 SAE 30 Grade 以上の 粘度를 갖는 것은 Wax의 結晶이 작고 많은 量의 溶劑를 한번에 希釋하는 것이 濾過速度를 빨리하는 것이라는 것을 증명할 수가 있었다.

이에 따른 탈납유의 여러가지 물성은 Table 11-D와 같다.

5. 化學精製

Dewaxed oil의 주성분은 주로 飽和炭化水素

로서 이는 黃酸과의 作用을 하지 않는 것이며 다만 Dewaxed oil 中에 포함되어진 디오레핀, 올리핀, 共芳香族 등이 不飽和炭化水素 혹은 酸素, 窒素, 黃 등의 不純物을 포함하는 化合物과 여러가지로 作用 重縮合反應으로 沈澱物을 生成시켜 潤滑油로서 바람직하지 못한 不用物質을 除去시켰으며 Acid Treating에 있어 H_2SO_4 의 量은 1회보다 2회로 分割處理하는 것이 精製效果를 증진시켰으며 白土處理 溫度는 높을수록 良好하였으나 140°C 以上에서는 空氣露出下에서 空氣酸化로 인한 着色이 甚하여져 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 가 가장 良好한 Bleaching 方法으로 나타났으며 粘度의 種類, 酸의 增量處理에 따라서 각기 다른 效果의 精製度를 나타내었지만 yield가 좋지않고 安定度가 좋지못한 점으로 보아 酸의 量은 5% 미만이 良好한 것으로 試驗研究를 通하여 알았다. 또한 平均 yield는 87% 이상이었다. 이에 따른 試驗結果는 Table 12(A-1, B-1, C-1 및 D-1)로 比較的 安定된 LVI 潤滑油 Base로서 使用 可能함을 示唆하였다.

Table 12. Typical properties of Chemical treated dewaxed oils

Test Item	Result Grade	A-1	B-1	C-1	D-1
Spec Gr, 15/4°C		0.8764	0.8975	0.9184	0.9410
Color, ASTM		1.0L	2.0L	4.0L	4.0D
Viscosity, at 40°C		9.61	27.03	142.7	279.93
cst 100°C		2.50	4.54	11.85	17.48
Pour point, °C		-15.0	-15.0	-12.5	-12.5
Flash point, °C, COC		150	202	220	248
Viscosity Index		77	66	60	54
Aniline point, °C		75	73	72	68
Reaction.		Neutral	Neutral	Neutral	Neutral
Corrosion to Copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a	1a	1a
T.A.N., mg KOH/g		0.09	0.11	0.14	0.14

IV. 結 論

本 研究에서는 國產 重質油를 利用하여 道路 鋪裝用 Asphalt 뿐만이 아니라 潤滑粗油 나아가서는 이와 關聯된 石油製品 製造 開發의 可能性이 示唆되었다.

1) 石油系 Asphalt 製造는 아직도 國內 道路

鋪裝率이 '84 前期를 基準으로 할때 全 國土에 43%밖에 미치지 못하고 있고

2) 潤滑粗油는 海外로부터 輸入되고 있는 量이 年間 約 300KL('82年 514KL, '83年 305KL)에 達하고 있을 뿐만이 아니라 아직도 國內 LVI 市場性은 約 35%라 하는 向後 10年間の 지속성이 豫測됨에

3) 重質油 잉여로 인한 分解設備 등 他 Ener-

gy 部門에서의 追加投資 초래 등을 감안한 종합적인 費用反映에

4) 資源再活用 및 省 Energy 의 開發이라는 點에서 잉여 重質油의 處理 方案은 供給과잉인 重質油의 經濟的 가치 再評價에 代替 Energy 로 研究開發 活用함으로써 부존자원이 없는 國家産業에도 기여할 수 있는 點이 資源節約 면에서 經濟性 높은 새로운 工程開發이 아닌가 思料된다.

5) 다만 諸問題點이라는 것은 潤滑粗油를 原料로 하여 보통 潤滑油를 製造함에 排出되는 酸 Sludge 廢白土의 公害物質을 有效적절하게 活用하는 問題가 깊은 研究 과제라 생각된다.

따라서 本 研究에서는 全般的인 試驗을 심도 있게 다루지 못한 아쉬움이 있으나 더욱 많은 研究가 進行되어 여러가지 問題點들을 改善시켜야 할 줄로 안다.

參 考 文 獻

- 1) Nelson. W.L., "Petroleum Refinery Engineering", Mc Graw-Hill (1958).
- 2) D.Q. Kern., "Process Heat Transfer" Mc Graw-Hill (1950)
- 3) "石油製品의 規格과 品質", 大韓石油協會(1982). p. 157~229, 295~472
- 4) "石油化學工業" (株) 寶晉齋(1974), p. 13~103
- 5) "低硫黃燃料油 供給對象事業者教育" 仁川直轄市(保健社會局 1982. 2).
- 6) "(日刊)建設會報" 大韓建設協會('84. 1~'84. 7)
- 7) "Statistical year book of Foreign Trade", Office of Customs Administration, ('82', 83, 12月號)
- 8) 金柱恒 "技術士誌 (51) Vol 15, No. 4 Dec('51, '82)
- 9) 飯島博, 日本燃協誌 47(491), 181(1968)
- 10) "石油精製技術價覽" 日本産業圖書(1972), p. 40-68
- 11) Hydrocarbon Processing 53, (9), 188(1974)
- 12) Graham, A.W., Hydrocarbon Processing 51, (8), 87(1972)
- 13) "燃料と環境" 日本 燃料及燃燒社(1979)
- 14) "石油價覽", 日本石油(株), (1972), p. 225~316, 365~424
- 15) "潤滑油と 그리스" 日本三共出版(株)(1974), p. 8~238
- 16) "潤滑・潤滑劑" 日刊工業新聞社(1966), p. 40~53, 175~201
- 17) "新しい工業材料の科學" 潤滑と潤滑劑 p. 25~74 日本金原出版(株) (1970)
- 18) "潤滑管理" Vol 11, No. 1, (財)韓國油化檢査所 (1984)
- 19) "石油協會報誌" 2月~12月 大韓石油協會(1983)
- 20) Hydrocarbon processing, Vol 49, No. 9 (1970)
- 21) Petrotech Vol 1, No. 12, (1978)
- 22) 末澤, 河材, 化學工學, 25, 524 (1961).
- 23) Othmer, D.F.R.D Beattie: Ind, Eng chem., 53, 799(1961)
- 24) Burrows, G.: "Molecular distillation" Oxford univ. press (1960); 中川: "眞空蒸留", 日本日刊工業新聞社(1964)