

석유제품이 되기까지

● 溶劑抽出法

● 溶劑脫 밀랍法

- 대한석유협회 홍보실 -

(2) 溶劑抽出法の 추출조건

추출조작에서 가장 중요한 조건은 추출온도와 溶劑比이다. 다른 조건을 일정하게 두고 溶劑比를 증가시키면 일반적으로 精製油(라피네이트)의 성상은 개선되지만 收率은 低下한다. 그리고 이때 추출온도를 높이면 용해도가 증대되지만 선택성은 低下한다.

向流抽出塔에서는 탑꼭대기와 밑부분 사이에 일정하게 溫度분포를 취하고, 탑꼭대기의 온도를 높게하여 라피네이트의 품질을 개선하는 동시에 수율향상을 기대한다. 추출에 있어서는 증류와 마찬가지로 還流(리플랙스)가 이용되고, 塔底部에 추출유(익스트랙트)의 일부를 회수함으로써 용제층에 포함된 油分을 분리시키기 때문에 라피네이트의 收率을 높일 수 있다.

(3) 추출장치

유탄유의 추출장치로서는, 초기에 혼합식이 사용되고 그후 서서히 증진되는 탑을 교대하여 다시 효율이 좋은 회전원판탑(RDC)이 사용된다. 그 외의 일부에서는 원심력을 이용해 추출분리하는 포토빌리나크 遠心武抽出裝置도 이용되고 있다. 그 내용은 대략 다음과 같다.

가. 증진탑

증진물로서는 1인치의 라쉬윌링이 일반적으로 사용되며, 1.2m 위치의 증진층을 6~8단으로 겹쳐놓은 증진탑이 사용된다.

나. 회전원판抽出塔(RDC)

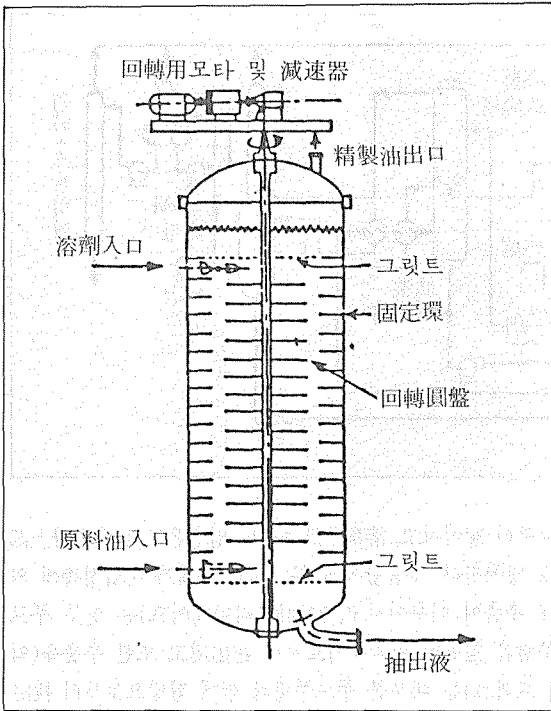
이것은 셀사가 개발한 것으로서 <그림6-3>과 같이 추출탑을 도너츠狀固定圓環으로 몇개의 室로 나누고, 各室에 탑의 중심을 통해 회전축에 고정된 回轉圓板이 있으며 탑꼭대기의 모타로 회전한다. 油와 溶劑는 각실마다 원판회전효과로 잘 접촉되므로 추출조작이 이루어진다. RDC는 증진탑 보다도 넓은 범위에서 효율 좋게 운전할 수 있고 건설비도 낮아서 널리 활용된다.

다) 포토빌리나크 遠心抽出器

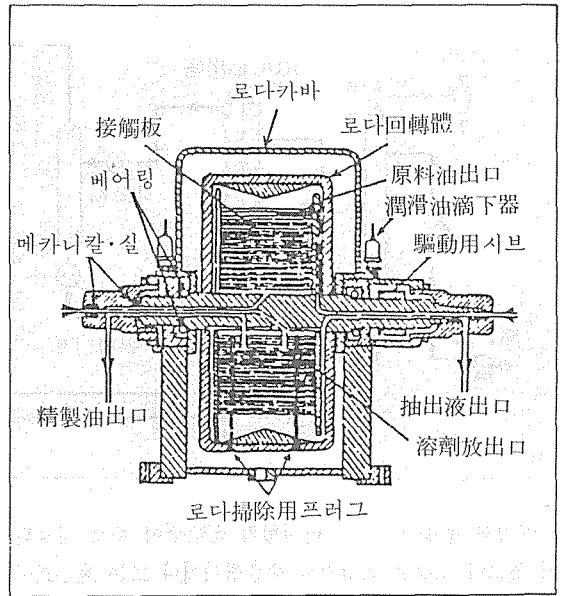
이것은 추출조작시 油와 溶劑와의 접촉효과를 올리는 방법으로 원심력을 이용하는 것이다. 分當 1500~5000회전의 고속도회전 추출기에 용제와 油를 공급하면 원심작용으로 무거운 용제는 內側에서 外側으로 흐르고, 가벼운 油는 역으로 外側에서 內側으로 흐르는데 그 사이에 설치된 몇매의 올림피스板에 의해 油와 용제가 혼합접촉함

註：本稿에서 밀랍=蜜蠟=랍=wax를 뜻하며, 鉛(Pb) = 납으로 표기함.

〈그림 6-3〉 회전원판抽出塔의 구조



〈그림 6-4〉 원심추출기의 구조



으로써 추출되는 것이다.

대체로 추출시간도 짧고 추출기속의 滯油量도 적으므로 油種의 切換이 쉽다. 또한 장치의 설치면적도 크지 않다는 장점이 있으나 塔式에 비하면 건설비가 높다는 단점도 있다. 그 구조는 〈그림 6-4〉와 같다.

(4) 각종추출법(溶劑)

유탄유를 정제할 때 쓰이는 방식은 푸르푸랄法이 가장 많고, 다음에 휘늘法과 듀오솔法(* 앞의 脫瀝法설명에서 언급함)이며 그이외의 방식은 요즘에 거의 쓰이지 않는다. 그 몇가지의 개요는 다음과 같다.

가. 液體亞硫酸法(Edeleanu Process)

용제정제의 초창기 방식인데 주로 등유·경유에 사용되고 유탄유제조에는 간혹 활용될 뿐이다.

나. 니트로벤젠法(Nitrobenzene Extraction Process)

溜出油 및 殘油의 정제시에 이용되는 방법으로서, 底溫度에서 추출해야 하기 때문에 냉동장치가 필요하다.

다. 크로렉스法(Chlorex Extraction Process)

여기에서 抽出이 25~40℃정도로 低溫에서 일어나므로 미리 脫밀랍해 놓을 필요가 있다. 또한 沸點이 높으므로 용제회수에는 減壓下에서 스팀을 뽑어 넣어준다.

라. 휘늘法(Phenol Extraction Process)

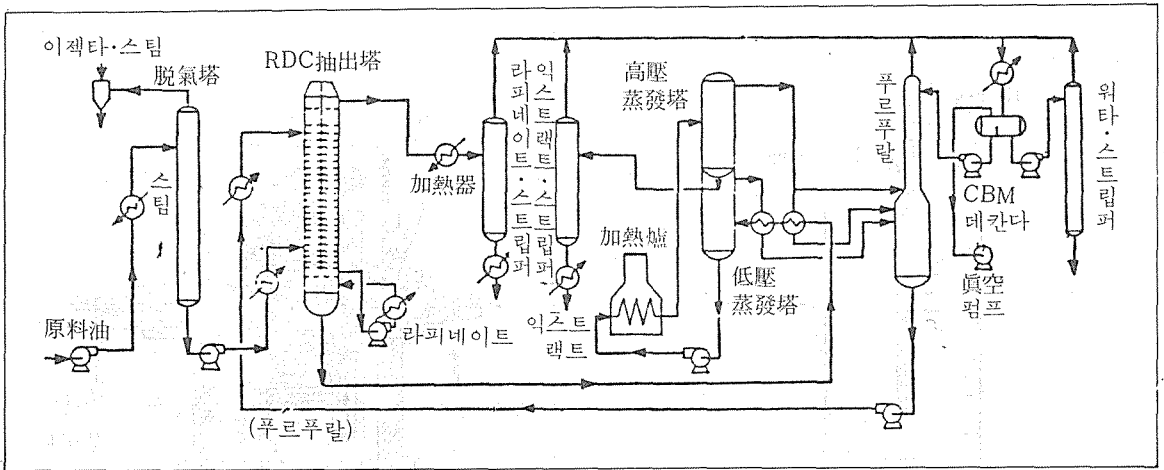
이 방식은 1928년 임페리얼·오일社가 公業화한 다음 여러가지로 개량되어, 현재로는 푸르푸랄法에 붙여서(*그와 함께) 많은 장치가 가동되고 있다. 휘늘은 응고점이 높으므로 물을 첨가하여 응고점을 낮추어 사용된다. 원료유로서는 減壓溜出油 또는 脫瀝油가 투입되며 유출온도는 50~100℃정도이다.

휘늘抽出裝置에서는 원료유가 우선 흡수탑으로 들어가고, 휘늘을 함유한 수증기에 접촉한 휘늘 蒸氣를 흡수한다. 이어서 추출탑에 넣어진 無水휘늘과 向流接觸한다. 추출기에는 플레이트塔과 원심추출기가 많이 사용되고 있다.

마. 푸르푸랄法(Furfural Extraction Process)

1933년 푸르푸랄法에 의한 최초의 유탄유정제장치가 미국 「인디언精油社」에서 건설된 이래, 가장 많이 사용된 이 계통의 방식은 텍사코社의 프로세스이다.

〈그림 6-5〉 푸르푸랄抽出裝置 계통도



여기서 추출장치로는 라시힐링 充填塔이 주로 사용되어 왔으나 요즘은 회전원판 추출탑이거나 또는 遠心式이 쓰인다. 추출온도는 40~120℃이며 대표적인 운전조건 및 성적은 <표6-4>와 같다. 이 장치의 계통도는 <그림6-5>에 표시한다.

푸르푸랄용제로는 산소가 있는데, 고온에서重合되어 슬러지가 생기므로 原料油를 먼저 脱氣塔에서 내포된 공기를 제거한다. 일정온도로 가열된 원료유는 추출탑下部

로부터 넣어지고, 용제푸르푸랄도 일정온도로 추출탑上部로 넣어진다. 추출탑속에서는 油와 용제가 혼합접촉에 의해 추출이 이루어지고, 精製油(라피네이트)는 일부 푸르푸랄을 함유한 탐꼭대기로부터 拔出되고 또한 추출유(익스트랙트)는 대부분 푸르푸랄과 함께 탐밑으로부터 拔出되어 각각의 回收系統으로 보내진다.

용제회수계통에서는 용제푸르푸랄을 내포한 라피네이트 및 익스트랙트가, 각각 加熱爐에서 열이 가해진 후

〈표 6-4〉 푸르푸랄抽出作業의 실적에

原 料 油	輕質潤滑油材	中質潤滑油材	重質潤滑油材
溶劑比	2.7	2.7	3.0
RDC回轉數 (rpm)	30	30	30
塔頂溫度 (℃)	120	120	130
塔底溫度 (℃)	80	85	95
原料油比重 (15/4℃)	0.897	0.920	0.935
原料油粘度 (cSt 210°F)	5.1	14.9	66.6
原料油粘度指數	70	58	79
原料油流動點 (℃)	-20	-20	-7.5
라피네이트收率 (Vol%)	65	68	70
라피네이트比重 (15/4℃)	0.859	0.881	0.907
라피네이트粘度 (cSt @ 210°F)	4.7	11.3	49.4
라피네이트粘度指數	100	95	95
라피네이트流動點 (℃)	-12.5	-12.5	-7.5
익스트랙트比重 (15/4℃)	0.976	1.006	1.025
익스트랙트粘度 (cSt @ 210°F)	7.7	50.3	389

슈탑에 가서 대부분의 푸르푸랄이 분리된다. 이어서 스트리핑탑에서 減壓下에 스팀을 넣어 미량으로 녹아있는 푸르푸랄을 제거함으로써 라피네이트 및 익스트랙트를 얻는다. 후릿슈탑에서 분리된 푸르푸랄은 응축기에서 액화하여 푸르푸랄의 탱크로 모아진다.

스트리핑탑頂에서 나온 스팀을 품은 푸르푸랄은 응축시킨 다음, CBM탱크에서 液相平衡에 의해 푸르푸랄層과 水層으로 나누어진다. 그래서 푸르푸랄層은 푸르푸랄탑에 공급되고 水層은 워터·스트리핑탑에 공급되며, 共沸關係를 이용해 최종적으로는 無水푸르푸랄과 水로 분리됨으로써 回收된 푸르푸랄이 순환사용된다.

6. 溶劑脫밀랍法

밀랍성분이 많이 함유된 原油로부터 潤滑유를 제조해 내면, 그곳에서 나온 減壓溜出油는 일반적으로 밀랍을 함유함으로써 潤滑유의 유동성이 나빠지기 때문에 밀랍성분을 제거하는 것이다.

脫밀랍技術로서는 오래전부터 프레스脫밀랍法이 쓰여왔다. 이 방식은 비교적 점도가 낮은 溜出油(스핀들油級)를 그대로 생각하고 휘타·프레스에 의해 밀랍을 여과하는 것이다. 여기서 脫밀랍油의 收率도 낮고 또 점도가 높은 潤滑유제조에는 사용할 수 없으므로 지금은 거의 사용되지 않는다.

1930년대부터는 溶劑에 의한 脫밀랍法이 발달하였는바, 에틸레이프法 / 바리졸法 / S-N法 / 프로판法 / MEK法 / 尿素法등이 공업화되었으나 현재는 MEK法이 많이 쓰이며 때때로 프로판法과 尿素法이 사용된다. 이 3가지 방식의 개요는 다음과 같다.

(1) MEK法 (MEK Dewaxing Process)

가. 溶劑

이 방식은 脫밀랍溶劑로서 MEK(메틸·에틸·케톤)와 벤젠 / 톨루엔의 혼합용제 또는 아세톤 / 벤젠 / 톨루엔의 혼합용제가 사용된다.

일반적으로 MEK나 아세톤 같은 케톤類는 밀랍을 용해시키지 않으며 또한 低溫에서 油를 그다지 용해하지 않는다. 한편 벤젠이나 톨루엔등이 방향족系용제는 油를 잘 용해함은 물론 밀랍도 잘 용해한다.

이처럼 서로 다른 성질인 두가지의 용제를 적당히 혼합하여 脫밀랍溫度에서 油를 잘 용해시키고 동시에, 밀랍을 잘 結晶시키는 성질의 혼합용제를 만들어서 脫밀랍溶劑로 사용하는 것이다.

나. 운전조건

溶劑脫밀랍作業에서 중요한 운전요소는 용제의 조성(*케톤系와 芳香族系와 비율) / 溶劑比 / 냉각온도 / 냉각속도 / 여과속도이다. 대표적 운전조건은 <표6-5>에 기록하며 각 요소의 설명을 첨가한다.

①용제의 조성: 케톤系용제의 비율을 많게하면 냉각온도가 높아지고 여과속도가 나쁘다는 利點있으나 아주 많아지면 오일·세퍼레이션(*脫밀랍溫度에서 용제로부터 油가 분리되는 현상)이 일어나므로 그 분리가 없을 범위에서 가장 높은 비율의 케톤이 사용되는 바, MEK의 경우는 45~50%이고 아세톤의 경우는 30~35%정도가 혼합물이다. 한편 방향족系용제로서 벤젠만을 쓰면 融點이 높아 냉각하는 동안에 結晶되기때문에 용점이 낮은 톨루엔을 併用한다.

<표 6-5> MEK脫밀랍裝置 작업실예

조 건	原料油	輕質모타 油 溜 分	中質모타 油 溜 分	重質모타 油 溜 分
原料油 점도(SUS)	250 (37.8℃)	77 (98.9℃)	205 (98.9℃)	
작업조건				
溶劑比	1.7	2.2	3.2	
여과온도(℃)	-11	-9	-4	
여과속도(kℓ/H/m ²)	0.26	0.17	0.11	
脫밀랍油 :				
收率(Vol%)	90	91	92	
流動點(℃)	-11	-9	-4	
粗밀랍 :				
收率(Vol%)	10	9	8	
油分(Vol%)	5	8	12	

②溶劑比: 이것은 脫밀랍휠타에 걸리는 용액(油+溶劑)의 점도가 어느原料油에 대해서나 거의 일정하게 되도록 용제를 가하는 비율을 말한다. 용제비는, 점도가 높

은 원료유일수록 큰 용제비를 필요로 한다. 또한 용제비가 너무 커지면 휠타에서의 여과시간이 오래 걸리고 냉각이나 용제회수공정에서 경비가 많이 들게된다. 반대로 용제비가 너무 작아지면 휠타여과가 불량해지고 油와 밀랍의 분리도 불충분해진다.

溶劑는 1차용제와 2차용제로 나누어 原料油에 가해지는데 1차용제는 밀랍이 결정생성할 때 여과에 알맞는 크기로 결정될 수 있도록 용액점도를 조절하며, 그후에 첨가되는 2차용제는 적절한 여과시의 점도를 맞추기 위한 것이다.

③냉각온도: 脫밀랍油의 유동점에 의해 정해진, 목표 유동점 보다 약간 낮은 온도까지 냉각할 필요가 있다.

④여과작업: 여기서 중요한 것은 휠타에 들어붙는 왁스·케이크의 두께를 일정하게 유지하는 일이다. 그것이 너무 얇으면 여과속도가 나빠지고 너무 두꺼우면 골드·워시(*케이크 위에서부터 왁스中에 함유된 油分을 씻어 버리기 위해 용제를 가하는 작업)의 효과가 오르지 못해

脫밀랍油의 수율이 떨어진다.

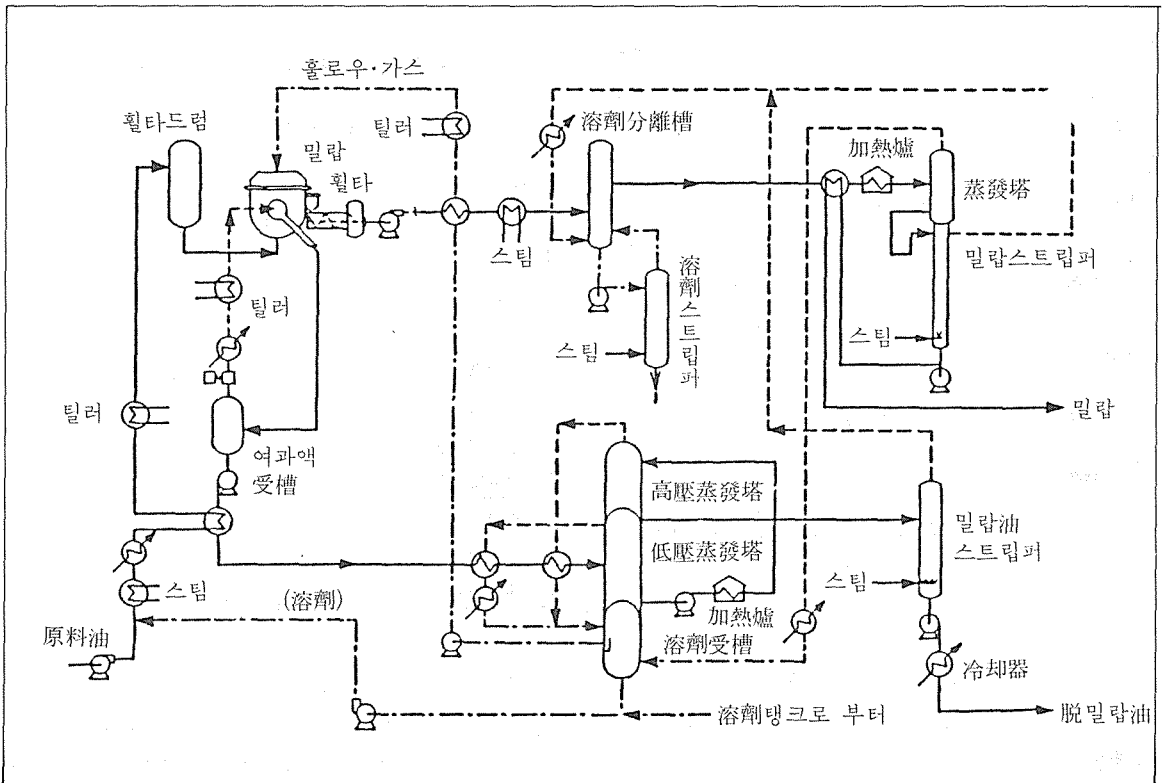
그 두께는 휠타·드럼의 회전속도/眞空度/여과布의 상태/ 왁스結晶의 크기 등에도 의하지만 무엇보다도 중요한 점은 휠타에 공급되는 固體分(왁스)과 액체分(油+溶劑)의 비율이다.

다.MEK脫밀랍法의 공정

<그림6-6>에 이 장치의 계통도를 표시한다. 여기서의 공정은 결정이 된 밀랍의 여과공정, 원료유와 용제 및 Flow-gas의 냉각공정, 용제회수공정의 3가지이다.

①냉각공정: 먼저 원료유에 규정량의 용제일부가 가해져 스팀으로 가열된 油와 용제는 균일한 상태로 혼합된다. 냉각기에서 常溫으로 냉각된 후 二重管式 열교환기에 들어가 그곳에서 低溫의 脫밀랍油와 열교환으로 냉각된 다음, 암모니아나 프로판등 冷媒에 의해 섭씨 영하20내지 30도의 脫밀랍溫度로까지 냉각되어 휠타가 들어있는 드럼으로 보내진다. 최근에는 高速교반작업과 Shock-Chilling

<그림 6-6> MEK脫밀랍裝置 계통도



을 이용하는 晶出槽도 있다.

油和 용제와의 혼합액은 냉각기출구에서 왁스가 결정되기 시작하고, 冷媒와의 열교환기出口에서는 밀랍분이 완전결정된다. 1차용제는 가열기와 냉각기의 入口 및 出口에 가해지는 2차용제는 냉매와의 열교환기 入口·出口에 가해진다. 油和 溶劑의 혼합액이 二重管式 열교환기 및 필터(※냉매와의 열교환기)의 튜브內部를 통하는데 그 튜브의 벽에 석출된 왁스가 부착되면 열교환효율이 떨어진다. 또한 그 튜브內部가 막히게 되므로 튜브內에 스크래퍼라는 장치를 넣어 항상 모타회전으로 왁스가 들어붙는 것을 방지하고 있다.

그 외의 2차용제, 골드·워시용 溶劑, 휠타에서 왁스를 떨어내기 위한 부로우·가스도 각각 脱밀랍溫度로 까지 냉각된다.

②여과과정: 結晶이 된 밀랍분을 함유한 油和 溶劑와의 혼합액은 탱크로부터 휠타로 들어보내진다. 휠타는 <그림6-7>과 같은 구조로서 회전드럼이 主體이다. 회전드럼 표면에는 여과布가 둘러진 드럼의 약 절반정도가 油·溶劑혼합액에 담겨져있다. 또한 드럼은 어느 범위내에서 회전수를 변경할 수 있다. 드럼內部는 減壓이 되어있고 油分 및 溶劑는 여과布를 통해 드럼속으로 흡입됨으로써 밀랍분이 여과布에 부착된다.

이렇게 부착된 밀랍은 드럼의 회전에 의해 油·溶劑層으로부터 떨어지면 上부분에서 溶劑를 첨가(※골드·워시작업)하여, 밀랍분에 포함되어 있는 脱밀랍油가 드럼속으로 회수된다. 洗淨이 끝난 왁스·케이크는 冷부로우·가스에 의해 여과布로부터 벗겨져서 스크롤에 따라 탱크로 보내진다. 그리하여 여과공정에 의해 原料油와 용제와의 혼합액은 脱밀랍油·溶劑 및 왁스·용제로 분리되어 각각 회수계통으로 가는 것이다.

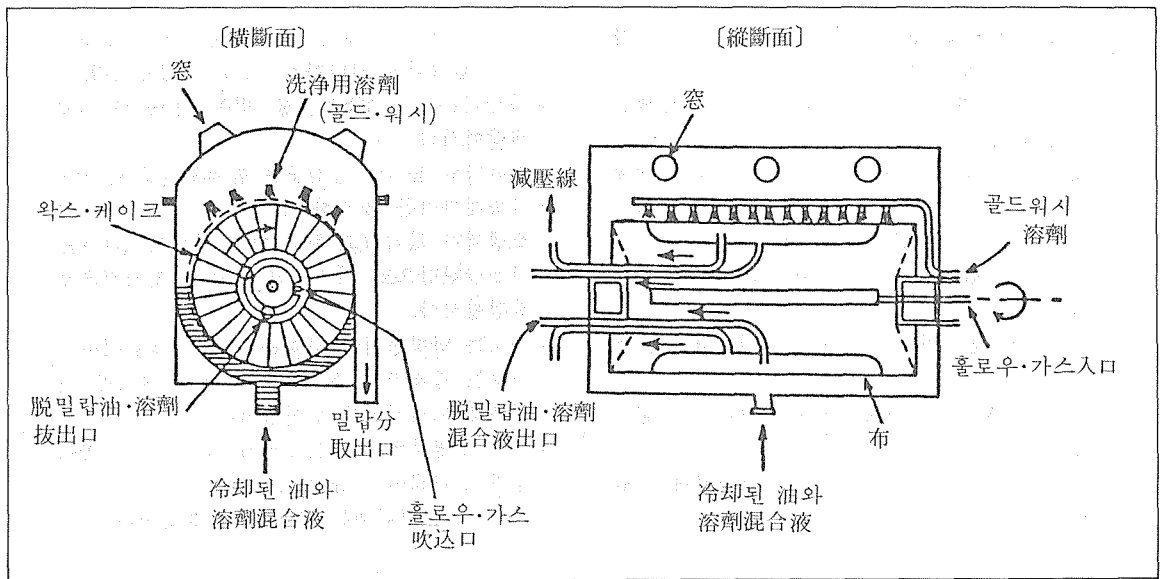
③용제회수과정: 脱밀랍油, 왁스의 용제혼합액은 열교환으로 따스해지고 加熱爐에서 가열된 후 후랏슈탑으로 넣어지면 대부분의 용제가 회수된 다음 마지막으로 스트리핑탑에서 스팀을 뿜어주어 미량의 용제를 追出한 脱밀랍油와 슬러지·왁스(粗밀랍)을 얻게된다.

라. 脱油作業

脱밀랍油의 수율을 높이기 위해서는 리펄핑이라는 작업이 행해진다. 이는 앞의 설명에 나타난 여과작업으로 얻은 粗밀랍에다가 다시 용제를 가해 휠타를 거쳐 왁스·케이크중에 함유된 脱밀랍油를 회수하는 방법이다.

아울러 油分이 적은 良質의 왁스를 제조하기 위해서는 왁스·후랙스튜션이라는 작업이 시행된다. 이것은 粗밀랍에 용제를 가하여 따스하게 용해시킨 다음 냉각함으로써

<그림 6-7> 脱밀랍眞空여과기 구조



써 再結晶이 되풀이된 油分을 제거, 왁스의 純度를 높이는 방법이다.

(2) 프로판 脫밀랍法 (Propane Dewaxing Process)

밀랍분이 액화프로판에 거의 녹지 않는다는 점, 또 프로판이 증발할 때 대량의 증발열을 빼앗는다는 점 등 두가지 특성을 활용하는 것이 이 방식이다. 윤활유의 프로판溶液으로부터 프로판을 일부 증발시켜 생기는 低溫에 의해, 油中の 밀랍分을 결정시켜서 脫밀랍하는 自己冷媒方式이다. 이는 보통 프로판脫瀝法과 아울러 사용된다.

원료유는 약80℃ 15kg / Cmg의 加壓下에 약3배량의 프로판이 첨가된 후 壓力을 낮춰, 프로판일부를 증발시킨 혼합액을 냉각시킨다. 적정온도까지 냉각된 헨타에 의해 脫밀랍油와 왁스로 나누어진다. 이때 여과온도를 필요유

동점 보다 20~25℃ 정도 낮게 할 필요가 있다는 것이 단점이다. 이 단점을 보충키 위해 용제에 프로필렌-아세톤을 사용하는 시도가 연구되고 있다.

(3) 尿素脫 밀랍法 (Urea Dewaxing Process)

원료유와 尿素를 상온에서 반응시켜 油中の 正과라핀 炭化水素를 尿素부가물로서 여과함으로써 脫밀랍油를 얻는 방법이다. 이때 노소부가물은 분해되고 尿素가 회수되어 순환사용된다.

상온에서 脫밀랍 할 수 있음은 큰 利點이며, 노소가 正과라핀에만 반응하므로 특수한 原料油이어야만 이용할 수 있다. <계속> *다음호에는 윤활유제조의 계속으로 • 7. 硫酸洗淨法 • 8. 白土精製法 • 9. 水素化精製法을 게재한다.

□ 에너지절약 지혜 □

연탄을 아끼는 요령

적어도 일년에 한번 이상 사용전·후에 청소 합시다.(연탄절약 10~20%)

연도와 굴뚝도 청소를 해야 불이 잘 피고, 가스 냄새가 안납니다.

- 연소공기량을 잘 조절하여 미연소탄 발생을 막읍시다.
- 연소통(화덕)이 깨지거나 금이 간 것은 교체 합시다.
- 쓰지 않는 방의 밸브는 잠급시다. (기온 급강하시는 밸브를 조금 열어야 함: 동결, 동파 예방)
- 배관속의 공기방출을 자주해야 난방효과가 좋아 집니다.
- 노출된 배관은 보온을 해야 방열손실이 없어 집니다.
- 보일러속의 더러운 물은 가끔 배수시켜야 합니다.

- 매월 연탄사용량을 기록하여 연료비 분석을 해봅시다.
- 재래식 온돌을 표준온돌로 개량하면 연탄이 20% 절약되고 연탄가스사고도 예방됩니다.
- 아궁이는 열, KS허가를 받은 우량화덕으로 개량합시다.
- 방바닥의 틈이나 금간곳은 틈메우기를 합시다.
- 굴뚝개자리를 청소하고, 굴뚝을 보온하면 가스냄새가 없어지고 한층 방이 따뜻해 집니다.
- 가스발견탄으로 가스누설 여부를 정기적으로 점검합시다.
- 난로는 난방면적에 알맞은 것을 선택합시다.
- 난로는 수평으로 설치하고 연통의 굴곡부 아래부분에 개자리를 설치합시다.
- 연통 수평부의 길이는 2m가 알맞고 바깥쪽이 높게 설치해야 좋습니다.
- 타다 남은 연탄재는 한번 더 사용합시다.