

석유제품이 되기까지

- 휘발유의 配合과 加鉛
- 無鉛휘발유 제조방식
- 燈油의 특성

—대한석유협회 홍보실—

20. 휘발유의 配合 및 加鉛

휘발유제품을 만들기 위해서는, 앞서 講座에 수차 설명되었듯이 여러방법이 있는데,今回は 配合(*blending)에 의한 제조방식을 살펴본다.

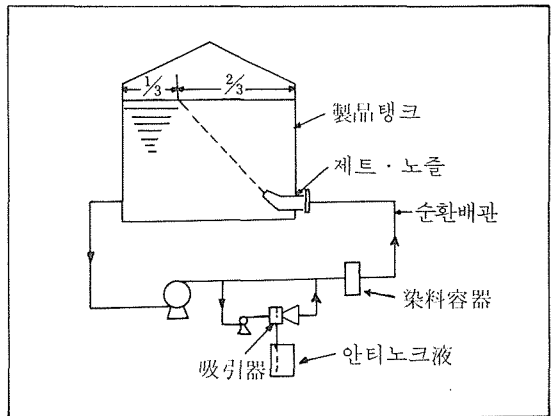
블렌딩하는 원료로서 洗淨휘발유/改質휘발유/分解휘발유 등이 준비되면 그 揮發性과 옥탄價에 알맞는 配合量 비율을 결정하여 所定量을 제품탱크에 넣는다. 다음에, 착색염료 및 필요에 따라 침적물改質劑/산화방지제/金屬不活性化劑/氣化器結晶방지제 등의 첨가제를 소량 넣은 다음 혼합하면 휘발유제품이 되는 것이다.(고급휘발유에는 특히 안티노크劑도 첨가한다).

(1) 組合=블렌딩作業

각종 配合材를 제품용탱크에 넣은 다음, 제트·노즐(*분사장치)로 순환교반시킴으로써 탱크內를 均質이 되도록 한다. 노즐에는 2~3kg/cm²의 압력을 주어 기름을 힘차게 분사시켜서 내부의 기름을 혼합시킨다. 이때 기름의 液位差가 커서 혼합하기 어려우면 분사압력을 높여야

한다. 탱크 속에 있는 석유의1/5내지 1/3을 순환시키면 내부가 균일하게 된다. 분사된 기름은 마찰등에 의해 돌아가는 기름도 잡아끌어 움직이게 하고, 조건에 따라서는 분사량의 약 40배가 교반현상의 主流가 되어 이동한다. 순환량을 탱크內 기름량의 1/4로 하면 교반흐름에는 그것의 40배가 끌려 들어오므로 대체로 탱크內 기름이

〈그림 3-32〉 탱크內 블렌딩 系統圖



평균 10회 정도 강하게 교반되는 것이다. 예를 들어보자면, 8,000kl의 탱크내 기름을 毎時 200kl의 펌프로 순환교반할 때, 약 1시간에 혼합된다.(그림 3-32 참조)

순환교반하는 도중에 吸引氣를 통과시키면서 알킬鉛을 흡입하며, 또한 染料容器에서 염료를 용해·혼입한다. 최근에는 품질향상된 휘발유제품을 능률적으로 만들기 위해 또는 제품용탱크를 절약하기 위해서, 옥탄價분석기로 옥탄價를 측정해 가면서 필요한 만큼의 알킬鉛 및 염료 색소를 주입시키는 방법이 사용되고 있다.*이를 Line-blender 장치라 함) 그러나 鉛의 혼입시는 각별한 주의가 필요하다.

(2) 안티노킹을 위한 加鉛

휘발유車 엔진의 *노킹현상을 방지하며 走行性を 좋게 하려면 그 연료의 옥탄價가 높아야 한다. 최근 87년부터는 옥탄價 향상제로서 高價의 含酸素化合物을 사용하는 無鉛휘발유도 공급되고 있으나, 대기오염/환경보전에 관한 법령규제가 강화되기 이전에는 어느나라에서나 납(鉛)을 극소량 첨가하여 옥탄가를 필요한 정도로 높여왔다. 美國과 日本에서는 加鉛量의 허용기준도 매우 낮았으며 현재 우리나라의 보통휘발유 加鉛許容量은 0.3 g/l (≒1.1 g/gal)이다.

이러한 Anti-Knocking劑로 쓰이는 납은 통상 *4에틸鉛(TEL) 또는 *4메틸鉛(TML)이다. 原料휘발유 종류에 따라 효과가 다르겠으나 보통 4에틸鉛을 1.1cc/gal 혼입하여 옥탄價를 3~13정도 上昇시키는 것이 종래의 일반적 경향이었다. 加鉛量과 옥탄價(상승)의 상관계수는 (그림3-33)에 표시된 바와 같다.

*노킹(Knocking) 현상 : 불꽃에 의한 점화방식 엔진에서 正常 회염 앞쪽의 미연소연료(공기혼합gas)가 자연발화하는 수도 있는데, 이때 엔진벽을 두드리는 듯한 폭발소음과 진동이 난다. 연료의 열효율저하/엔진의 마모 및 피스톤손상을 일으킨다.

* 4에틸鉛 : 분자식은 $Pb(C_2H_5)_4$ 로 표기되며, 납과 나트륨의 합금에다 염화에틸을 작용시켜서 만든다. 엔진內 휘발유연소시에 생기는 酸化鉛을 제거하는 첨가제로 사용된다. 毒性이 있으므로 法令에 그 첨가량범위를 규제한다.

tetraethyl lead = TEL

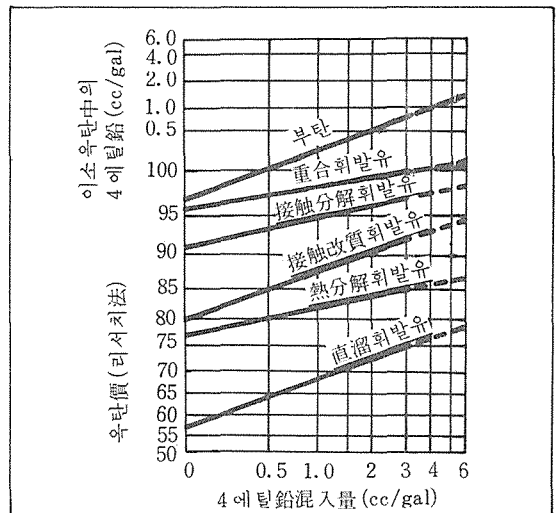
그런데 接觸改質휘발유를 엔진연료로 사용하면 重質溜分에 高옥탄價성분이 집중되어있어, 자동차를 실제 주행시킬 때에 輕溜分만이 먼저 증발하여 그것이 시린더로 공급된다. 이 때 高沸點성분이 늦어지는(늦게 도달) 경우(*"매니홀드의 지연"이라 함)에 노킹현상이 나타날 수 있다.

특히 4에틸鉛은 沸點이 199℃이고 가솔린 속에서 가장 무거운 성분이므로 안티노크劑 「매니홀드의 지연」을 일으키는 결점이 있다. 그래서 실용성능 향상을 위해 沸點110℃인 4메틸鉛을 60年代初부터 사용하기 시작했다. 4메틸鉛(TML)은 가격이 비싼데, 증발하기 쉽기 때문에 「매니홀드의 지연」 현상이 적고 走行옥탄價를 상승시킨다.

* 4메틸鉛 : 휘발유제조시 노킹防止劑의 하나. 芳香族함량이 많은 휘발유에 대해서 그리고 低速走行 옥탄價에 대해서 4에틸鉛 보다도 효과가 크다. 沸點 110℃, 比重은 1.995(20℃), 毒性은 4에틸鉛과 같은 정도이다.

tetramethyl lead = TML

(그림 3 - 33) 加鉛量과 옥탄價의 관계



또한 메틸기와 에틸기가 혼합되어 있는 경우에는 알킬鉛(MAL)이나 또는 TEL과 TML의 혼합물을 사용하는 바, 이는 가격과 성능이라는 兩面에서 유리하기 때문이다. (表3-20)에 각종 알킬鉛의 성상과 分子式을 기록하였다.

〈表 3 - 20〉 각종 알킬鉛

	4 에틸鉛	混 合 알 킬 鉛			4 메틸鉛
		3에틸 · 1메틸鉛	2에틸 · 2메틸鉛	1에틸 · 3메틸鉛	
分 子 量	332.46	309.43	295.40	281.38	267.35
鉛 (重量%)	64.06	66.97	70.15	73.64	77.51
沸 點(℃)	199	179	159	137	110
分 子 式	$Pb(C_2H_5)_4$	$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$	$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3Pb(C_2H_5)$	$Pb(CH_3)_4$

알킬鉛은 연소에 의해 酸化鉛을 생성시키므로 이것이 排氣밸브 燒損 및 點火栓의 汚損을 빚어내는 원인이 된다. 그래서 이 酸化鉛을 휘발성이 좋은 할로젠화鉛으로 전환시켜 엔진 연소실로부터 排氣와 함께 제거하기 위해 필수적으로 掃鉛劑인 할로젠分(臭素 및 염소)을 포함하는 노킹防止劑(액체)가 사용되는 것이다.

한편 휘발유 配合과정에서 알킬鉛이 첨가되기 前인 基가솔린(溜分)의 옥탄價가 높을수록 알킬鉛의 효과가 적어지고 또한 加鉛量에도 제한이 있다. 그러므로 옥탄價(리서치法=RON)100 以上으로 만들 때는 「노킹방지助劑」라는 화합물을 사용하기도 한다. 그런 종류로는 「메틸시크로 펜타제닐 · 망간트리카보닐」을 들 수 있는데, 이 化合物은 그 자체가 노킹방지 효과도 있지만, 알킬鉛과 함께 혼입하면 相乘效果가 나타나서 좋다. 그 이외의 여러 가지 금속화합물 및 유기화합물이 노킹방지 효과를 볼 수 있는데 일반적으로는 사용되지 않고 있다.

(3) 排기가스 淨화와 無鉛휘발유

87년 7월부터는 거리의 주유소 가운데 한글로 「무연」이라 쓴 소형간판을 달아놓는 곳들이 나타났다. 이들 주유소에서는 無鉛휘발유도 공급한다는 표시이다.

이른바 無公害휘발유 라고도 불리는 新種연료는 종래의 보통휘발유 보다 옥탄價가 높아 그만큼 생산비도 높지만, 수요확산을 위해 보통(加鉛)과 같은 가격수준으로 책정되었다.

무연휘발유 수요확산을 바램은 환경정책이 근원이다. 즉 대기오염 방지를 목적으로 차량의 排기가스 規制値를 강화하게 되자 그 기준에 통과하려면 新規제작차량에 排기가스淨化장치를 부착하는 수 밖에 당장은 다른 방법이 없었다. 그 장치의 淨化作用은 값비싼白金등의 금속촉매에 의한 것인데, 종래의 휘발유성분중 극소량의 납(鉛)은白金촉매등의 기능을 無化시킨다. 따라서 휘발유車

排기가스淨化裝置의 기능을 유지하여 규제기준에 맞추려면 납이 들어있지 않은 無鉛휘발유를 써야만 하는 것이다.

이러한 환경보전제도의 발전으로 말미암아 日本에서는 1975년 2월부터 無鉛휘발유를 판매개시, 80년대 중반에는 그 사용비율이 95%이상에 달하였다. 美國에서도 이미 1970년에 大氣淨化法이 제정된 다음 1974년초부터 無鉛휘발유를 공급개시 하였다. 그러나 美國에서는 排기가스淨化裝置를 장착한 차량이 약간의 價格差 때문에 종래에 쓰던 加鉛휘발유를 넣는 異常급유(misfueling)현상이 있어서 84년의 無鉛휘발유 사용비율이 40%선으로 낮아지는 추세이었다.

韓國은 공급개시 6개월만인 87년12월실적으로 보아 휘발유소비량中 無鉛휘발유가 8.8%를 차지하였으나 88년부터는 淨化장차車의 新모델 공급확대에 따라 수요신장이 커질 것으로 기대된다. 한편, 공급개시에 앞서 石油事業法시행규칙상의 「석유제품 品質基準」에 無鉛휘발유가 추가 제정되었는 바, 規格値중 종래의 加鉛보통(3號)쪽과 다른점은 ▲옥탄가 : 리서치法 RON91以上, 모타法MON83 以上(이 수준은 종래의 加鉛휘발유2號 즉 軍納用과 동일함) ▲色相 : 노랑색 ▲鉛(pb) 함량 : 0.013 g/l 以下는 0.0122ml/l ▲인(P)의 함량 : 0.0013g/l 以下の 4개 항목이다.

무연휘발유 제조방식은 여러가지가 있고 특히 최근에는 효율성 높은 新設備들의 개발이 잇따르고 있는데 간단한 概要는 다음과 같다.

일반적으로 몇가지의 기술린基材에다 옥탄價向上劑를 첨가하는 방식과, 정제된 輕質溜分을 접촉개질장치에서 炭化水素組成比를 높여 高옥탄으로 전환시키는 방식이 사용된다.

가솔린基材가 되는 것은 LSR(輕質直溜가솔린)을 비롯하여 各工程別로 高 옥탄價를 갖는 改質가솔린, 접촉분해가솔린, 수소화분해가솔린, 알킬레이트, 異性화가솔린등

◇ 가솔린基材別 옥탄價 및 組成의 例

	옥탄價 (RON)	방향족 (Vol %)	올레핀 (Vol %)
輕質直溜가솔린	60~80	0~2	0
改質가솔린	88~100	40~60	0
接觸分解가솔린	90~93	10~20	30~55
水素化分解가솔린	85정도	10	0
알킬레이트	96	0	0
異性化가솔린	80정도	0	0

註：日石 Review 83.8月號

이며, 各 精油社의 설비특성 및 경제성에 의해 적절한 방식이 채택된다. 이들 가솔린 基材別 옥탄價 및 炭化水素組成의 例는(別表)에 보듯이 改質가솔린은 비교적 芳香族함량이 높은 편이다.

옥탄價향상제로 쓰이는 含酸素化合物은 MTBE, TBA, TAME 등이 있으며 MMT는 重金屬함유로 인해 美國에서 79년 10월 사용금지 되었다. 가장 많이 사용되는 것은 MTBE (*메타놀과 이소부틸렌을 원료로 合成함. Methyl Tertiary Butyl Ether)로서, 이것은 排氣가스에도 별다른 영향을 주지 않으나 원료인 이소부틸렌의 공급에 難點이 있기 때문에 量的으로 부족한 실정이다. MTBE는 대체로 RON117 정도이며 美國환경보호청(EPA)에서는 최대 11Vol%까지 그 혼합율을 허용하고 있다.

〈옥탄價向上劑 添加法〉

既存型 Reformate를 基材로 하여 부탄, 석유화학副産物 및 옥탄價向上劑를 첨가하여 제조한다. 옥탄價向上劑로서 MTBE를 10~15%정도 첨가하면 옥탄價를 15~20%정도 높일 수 있다. 加鉛휘발유에 비해 MTBE저장탱크, 入出荷 및 調合시설등이 추가된다.

한편 가솔린基材를 생산하는 방법에는 接觸改質法 이외에도 接觸分解방식, 水素化分解방식, 理性化방식, 알킬화방식등이 있는데 水素化分解工程에서는 改質가솔린뿐만 아니라, 芳香族함량이 적은 편인 Hydro Crackate(*水添分解油)도 생산된다.

〈Catalytic Reforming(接觸改質法)〉

Light Straight Run(輕質直溜分)을 원료로 하여 Hydrotreater 에서 脫黃처리한 다음, 改質장치(Reformer)에서 수소와 함께 加溫특수촉매反應을 시키면 RON92~100정도의 芳香族함유 Reformate가 된다, 이 高옥탄改質油를 基

材로 여기에서 부탄·나프타·既存型 Reformate, 석유화학副産物등을 브렌딩하여 規格品の 無鉛가솔린을 제조하는 것이다.

종래 加鉛휘발유 시설에 비해 Naphtha Hydrotreater, Catalytic Reformer, 저장탱크, 動力 및 부대시설등이 추가된다. 이 방식의 無鉛휘발유는 방향족이 50%정도이다. (*加鉛휘발유 普通級은 30~35%, 加鉛휘발유高級은 40~45%, MTBE첨가의 無鉛휘발유는 40%정도로 알려졌다.)

(4) 각종 添加劑

휘발유 제조시에는 검(gum)狀물질이 생성되는 것을 방지하려고 酸化防止劑를 첨가한다. 또 구리(銅)표면을 不活性化시키는 金屬不活性化劑, 엔진內에서 납성분에 의한 트러블을 방지하기 위한 堆積物改質劑, 排出色淨化裝置가 붙은 차장에서 발생하는 汚水を 순화하려는 淨淨劑, 부식을 막는 腐蝕防止劑, 결빙을 막는 氷結防止劑등이 첨가된다. 그리고 휘발유 종류를 구별하기 위해 着色을 하는데, 韓國에서는 대체로 ▲고급휘발유는 밝은赤色 ▲보통휘발유는 靑銅色 ▲무연휘발유는 黃色이다.

第 4 章 燈 油 · 輕 油 · 제 트 燃 料 油

本誌에 연재중인 이 石油講座는, 그동안 석유제품이 만들어지기까지의 工程原理나 裝置特性 등을 간략히 정리 하여 왔는 바, ▲제1장 : 概況 ▲제2장 : 蒸溜(distillation) ▲제3장 : 휘발유(Gasoline)를 다루었다. 제3장에서는 나프타/工業휘발유/自動車用휘발유의 용도와 제조방식을 비롯해서 ▲洗淨法 ▲스위팅닝(Sweetening) ▲脫黃法 ▲改質方法(reforming) ▲輕質제품을 제조하기 위한 重質油分解法의 여러가지 ▲水素제조법 ▲重合法/알킬화法/異性化法 ▲휘발유調合 및 加鉛 등 20個 항목에 걸쳐 살펴 보았다.

앞으로는 ●제4장에서 燈油/輕油/제트연료유를 취급하고 ●제5장 : 重油 ●제6장 : 윤활유 ●제7장 : 기타 석유제품(LPG/黃/아스팔트/ 파라핀/그리이스)의 순서로 記述한다.

1. 燈油(Kerosene)

(1) 램프 用

석유가 발견된 초기에는 석유의 용도가 다만 램프(燈火)연료 뿐이었으므로 그 以外의 다른 溜分은 폐기되어 버려졌다. 그후 산업이 발달함에 따라 石油의 여러용도가 개발되었으며, 이제는 램프에 쓰이는 석유는 석유제품중 아주 적은 비율에 상당하는 燈油에 지나지 않을 뿐이다. 램프에는 燈芯(연소심지 : 요즘은 유리섬유질)에 빨려서 등유가 스며들어 올라오는 것, 그리고 熱에 의해 등유가 氣化가스로 변해지면서 연소되는 두가지 방식이 대표적이다.

심지식 램프에서는 그 연료인 등유에 요구되는 성상이 다음과 같다.

- ①初期光度가 크고 동시에 그것이 계속되어야 한다.
- ②램프의 바람막이 유리병이 하얗게 또는 검게 그을려 지지 않을 것.
- ③약취나 검은 연기가 나지 않을 것.
- ④심지의 끝이 쫄아들어버리지 않을 것

이러한 점을 만족시키려면, 파라핀系로서 芳香族성분이 적으며 黃分과 가스質을 포함치 않도록 고도로 정제한 것이 바람직하다.

한편 氣化가스식 램프에서는 燈油가 予熱器로 인해 氣化되어 그 가스가 연소되는 것이므로 精製度가 그닥 고도화하지 않아도 가능하며, 약간 방향족성분을 포함하는 편이 오히려 光輝度가 높다. 그 이외 특수용으로서 信號用등유가 있다. 이것은 철도기차나 선박에서 신호등에 쓰이는 것으로서, 일반 램프用 보다 훨씬 引火性이 높아야 하며 특히 고도로 정제된 것이어야만 한다. 아울러 黃분이 적어야 함은 물론 탄화수소 成分은 파라핀系가 많은 쪽이 좋다. 뿐만 아니라 上芯力(심지의 오르내림)이 나빠지지 않도록 *曇點(담점 = Cloud point)이 될수록 낮지 않으면 안된다.

(2) 가정 暖房用

*cloud point : 담점 또는 운점의 양쪽으로 번역되어 사용된다. 액체연료를 냉각하였을 때 파라핀이나 다른 固體가 析出 또는 분리되어 혼탁하게 흐려지기 시작하는 溫度를 말한다.

등유는 석유스토브(등유난로), 석유콘로(등유풍로), 목욕탕물 덥히는 舊式湯水器등 가정용 연료로 많이 사용된다. 불과 얼마전 까지만 해도(1950年代-30余年前) 가정용연료에는 숯이나 장작, 석탄이 주로 사용되고 60年代 후반에 가서야 石油(등유)가 가정에도 활용되었으며, 최근 80年代에 들어서야 都市가스와 電氣가 가정용으로도 脚光을 받게 되었다.

그러나 가스(프로판 및 부탄의 LPG/都市가스인 LNG = 액화천연가스)나 電氣는 편리하기는 하지만 高價라는 단점이 있으므로 결국 편의성 및 低價라는 점에서 단연 燈油가 가정용연료의 중심이 되었다. 최근에는 포타블(移動型) 燈油스토브가 일반화되어 있고, 이 보다는 더 쾌적한 난방장치인 住宅別 센트랄·히팅·시스템(中央集中暖房式)의 加熱버너에도 쓰인다. 가정 난방용으로서 필요한 燈油의 특성은 그 연소기가 심지식이나 氣化式이나에 따라 앞서 램프用에서 본 바와 같다.

(3) 動力用

등유를 사용하는 內燃機關은, 始動時의 연소실에 처음 火力을 붙여주는 방식에 따라 *燒玉着火式엔진 그리고 電氣着火式엔진으로 구분된다. 燒玉着火式은 일종의 디젤·엔진으로서 주로 中·小型 漁船에 장착되어 있다.(그 연료는 등유도 쓰이지만 輕油가 더많은 편이다.)

한편 電氣着火式엔진은 農業用 發動機가 중심인데 모두 水冷式으로서 압축비는 약 4정도이다.

이러한 動力엔진에 쓰이는 등유는 램프用 같은 高度의 정제가 필요치 않고, 沸點(boiling point : 끓는점)도 320℃ 정도까지 높은 것이 포함되어도 상관없다. 다만 파라핀系 등유는 옥탄價가 부족하므로, 보통 나프텐系인 *未洗油가 사용된다.

(4) 溶劑用

등유는 또한 溶劑로서도 널리 활용된다. 이 경우 溶解力을 좋게 하기 위해서는 芳香族성분이 많은 것이 바람직하며, 공업용휘발유와 마찬가지로 沸點범위가 좁은 것이 특징이다. 溶劑用등유로서는 ①페인트 및 바니시(Varnish : 윤활유/油藥)의 稀釋劑 ②살충제 및 농약의 溶劑 ③ 기계부품의 洗淨劑등으로 대별된다. <계속>