석유제품이 되기까지

●輕油 / 제트燃料油
●水素化精製方式

—대한석유협회 홍보실—

2. 輕 油

(1) 高速디젤엔진用

디젤 · 엔진은 구조상으로 여러 종류가 있다. 回轉數로 분류하면 1分當 800회전 이상을 高速型이라 하고, 250~800 회전을 中速型, 250회전 이하는 低速型으로 구분한다. (* 分當 회전수는 rpm으로 표시함) 800rpm이하의 中速 및 低俗엔진에 사용하는 연료는 重油(B-B)이며, 高速디이젤에는 輕油가 쓰인다. 이러한 엔진용 연료로서의 경유는 다음과 같은 성상이 요구된다.

① 미세한 먼지도 포함되지 않을 것.
② 적당한 沸點범위이며, 필요이상으로 輕質油分을 많이 함유치 않을 것.
③ 粘度가 알맞아야 한다.
④ 黃分이 적어야 한다.
⑤ 세탄價(Cetane)가 높아야 着火性이 좋다.

여기서 세탄價를 측정하려면 규정된 엔진을 사용해야 한다. 그러나 간단히 着火性을 조사하는 방법은 計算해내는 것이다. 즉 50% 溜出溫度와 比重의 수치들로부터 세탄價를 계산할 수 있는 방법인데, 輕油제품에 세탄價 향상제가 첨가되지 않은 경우에는 실제 측정한 세탄價와 거의 일치한다.

(2) 보일러버너用

주택난방용이나 공업용의 小型보일러 그리고 黃分의 나쁜 영향을 피해야 하는 각종 공업용 加熱爐에 사용하는 연료가 輕油이다. 이러한 버너用 경유는 다음과 같은 성상이 요구된다.

① 연료분출구멍을 막히게 할 수 있는 固形物/검質/水分등을 포함치 않을 것.
② 적당한 粘度를 유지할 것.

(3) 機械洗淨用

윤활유나 그리스 등으로 더럽혀진 기계부품을 닦아내는데에 또한 輕油가 사용된다. 이런 경유는

① 불포화탄화수소가 적어야 하며,
② 담점 또는 운점(cloud point)가 낮아야 하고,
③ 물(水分)과의 분리성이 좋은 것이 바람직 하다.

註 : 일반적으로 디젤엔진용 輕油는 Diesel Oil이라 하고, 보일러용 輕油는 Gas Oil로 표기하는 것이 歐美式이다.

航空터빈燃料油의 KS(M－2214)

시험항목 \ 종 류	1 호	2 호	3 호
전산값 mgKOH / g	0.1 이하	0.1 이하	—
방향족탄화수소분 (부피%)	22이하[1]	25이하[1]	22이하[1]
머캡탄 황분(%)	0.003 이하	0.003 이하	0.003 이하
또는 닥터시험	음성(네가티브)	음성(네가티브)	음성(네가티브)
황 분(%)	0.3 이하	0.3 이하	0.3 이하
증류성상(℃)			
10% 유출온도	204 이하	204 이하	—
20% 유출온도	—	—	143 이하
50% 유출온도	보 고	보 고	187 이하
90% 유출온도	보 고	보 고	243 이하
종 말 점	300 이하	300 이하	—
증류잔류량 (부피%)	1.5 이하	1.5 이하	1.5 이하
증류감실량 (부피%)	1.5 이하	1.5 이하	1.5 이하
인 화 점(℃)	38이상	38이상	—
비 중 (15 / 4℃)	0.7753～0.8398	0.7753～0.8398	0.7507～0.8017
증기압(37.8℃)kgf / ㎠(kPa)	—	—	0.211 이하(20.7이하)
석 출 점(℃)	−47이하	−40이하	−50이하
동점도(−20℃) cSt{㎟/s}	8 이하(8 이하)	8 이하(8 이하)	—
진발열량 cal/g(MJ/kg)	10,230이상(42.8이상)	10,230이상(42.8이상)	10,230이상(42.8이상)
연소특성(다음중에서 합격할 것)			
1. 휘 도	45이상	45이상	45이상
2. 연 점	25이상	25이상	25이상
3. 연점 및 나프탈렌분 (부피%)	19이상[2]	18이상[2]	19이상[2]
	3 이하	3 이하	3 이하
동판부식(100℃, 2h)	1 이하	1 이하	1 이하
은판부식[3](50℃, 4h)	1 이하	1 이하	—
열안정도(다음중에서 합격할 것)			
1. A법 압력차mmHg(kPa)	76이하(10.1이하)	76이하(10.1이하)	76이하(10.1이하)
예열기퇴적도	3 미만	3 미만	3 미만
2. B법 압력차 mmHg(kPa)	25이하(3.3 이하)	25이하(3.3 이하)	25이하(3.3 이하)
관퇴적도	3 미만	3 미만	3 미만
현존검 mg/100mℓ	7 이하	7 이하	7 이하
물용해도 : 분리상태	2 이하	2 이하	2 이하
계면상태	1b이하	1b이하	1b이하

註 : 1) 규격의 범위내에 있어도 방향족탄화수소분이 20부피%를 넘는 경우는 출하일로부터 90일 이내에 구입자에게 그 수량, 출하장소 및 방향족탄화수소분을 보고한다.
2) 규격의 범위내에 있어도 연점이 20을 밑도는 때에는 출하일로부터 90일 이내에 구입자에게 그수량, 출하장소, 연점 및 나프탈렌분을 보고한다.
3) 은판부식시험은 당사자간의 협정에 따른다.

3. 제트燃料油

비행기의 제트엔진은 종래의 揮發油엔진과 구조적으로 다르기 때문에 그 사용연료도 근본적으로 달라서, 重質휘발유 또는 燈油溜分이 사용된다.

피스톤式엔진에 쓰이는 航空휘발유(Aviation Gasoline : KS-M 2217 規格)는 반드시 옥탄價가 높아야 하는데, 이에 비해 제트式엔진의 燃料는 옥탄價의 규정수치가 없으며, 比重면에서도 重質인 편이다. 증류성상의 終點(End Point)도 300℃ 정도이며 析出點/방향족탄화수소 함유율/증기압/黃分/검質/發熱量등이 주요한 필요성상이다.

析出點은 제트비행기가 成層圈이나 亞成層圈 같은 높은 高度를 航行하는데에 중요한 규격항목이다. 또 방향족화합물의 부피% 함유량은, 불완전연소에 의한 탄소의 析出과 과열현상 유발을 방지하기 위해 최고한도를 22~25 이하로 규정하고 있다. 그리고 發熱量도 많아야 하는데 KS규격에는 眞발열량이 10,230칼로리/그램當 以上으로 되어 있다.

그런데 제트式엔진의 연료는 나라에 따라 종류별 구분방식이 다르다. 우리나라 KS규격에는 종래에 JetA-1/-JetB/ JP-4/JP-5등 4종류로 규정되어 있었으나 82년 10월부터 ▲1호(JetA-1), ▲2호(Jet A), ▲3호(Jet B)의 3가지로 改定되었다. 그러나 外國規格을 보면 첫째로 狹溜分범위(燈油型)연료로서 ▲Jet A ▲Jet A-1(이 두가지는 美國ASTM中 D1655규격)이 있고, ▲JP-5는 美軍규격인 MIL-T-5624K에 규정되어 있다. 다음 두째번은 廣溜分범위(揮發油型)연료로서 ▲Jet B(ASTM中 D1655규격), ▲JP-4(美軍규격 MIL-T5624K)가 있다.

이러한 제트燃料油(통상5종류)의 공식적인 KS규격상의 공통명칭은 「航空터어빈 燃料油」이다.

4. 燈·輕油/제트油의 제조(槪要)

등유는 그 용도에 따라 요구되는 精製度가 다른데, 램프용/가정난로용/溶劑用은 高度의 정제가 요구되므로, 상압증류공정에서 나온 溜出燈油(등유溜分)을 유산등의 약품으로 洗淨하든가 또는 水素化精製하여 완제품으로 만든다.

한편 動力用 小型발동기 등에 쓰이는 燈油는 그다지 高度精製의 필요성이 없으므로, 상압증류공정에서 나온 등유溜分을 粒狀白土로 여과하고 燈油에 포함되어 있는 불안정한 성분과 水分을 제거함으로써 제품화한다.

輕油제조도 역시 黃分과 불안정한 성분을 제거하기 위해 상압증류공정에서 나온 輕油溜分을 등유와 거의 비슷한 방법으로 정제하여 제품화한다. 그리고 제트燃料(=航空터어빈燃料油)의 제조시에는 정제된 重質휘발유 및 燈油에 첨가제를 더하여 배합한다. 제트燃料는 그 종류(용도)에 따라 燈油溜分 단독으로 또는 휘발유溜分과 燈油溜分을 적당히 배합한 것을 基材로 하여 만들어진다.

5. 石油의 水素化精製方式

근년에는 석유의 수소화처리기술이 대단히 발달했다. 그 主原因은

① 需要者로부터 低黃分연료의 요구가 많아졌고,

② 새로 발견되는 油田에서 생산된 原油들은 黃分함량이 높은 것이 많고,

③ 나프타改質裝置(Reformer)가 발달함에 따라 副生되는 水素가스를 값싸게 이용할 수 있게 되었다는 점 등이다.

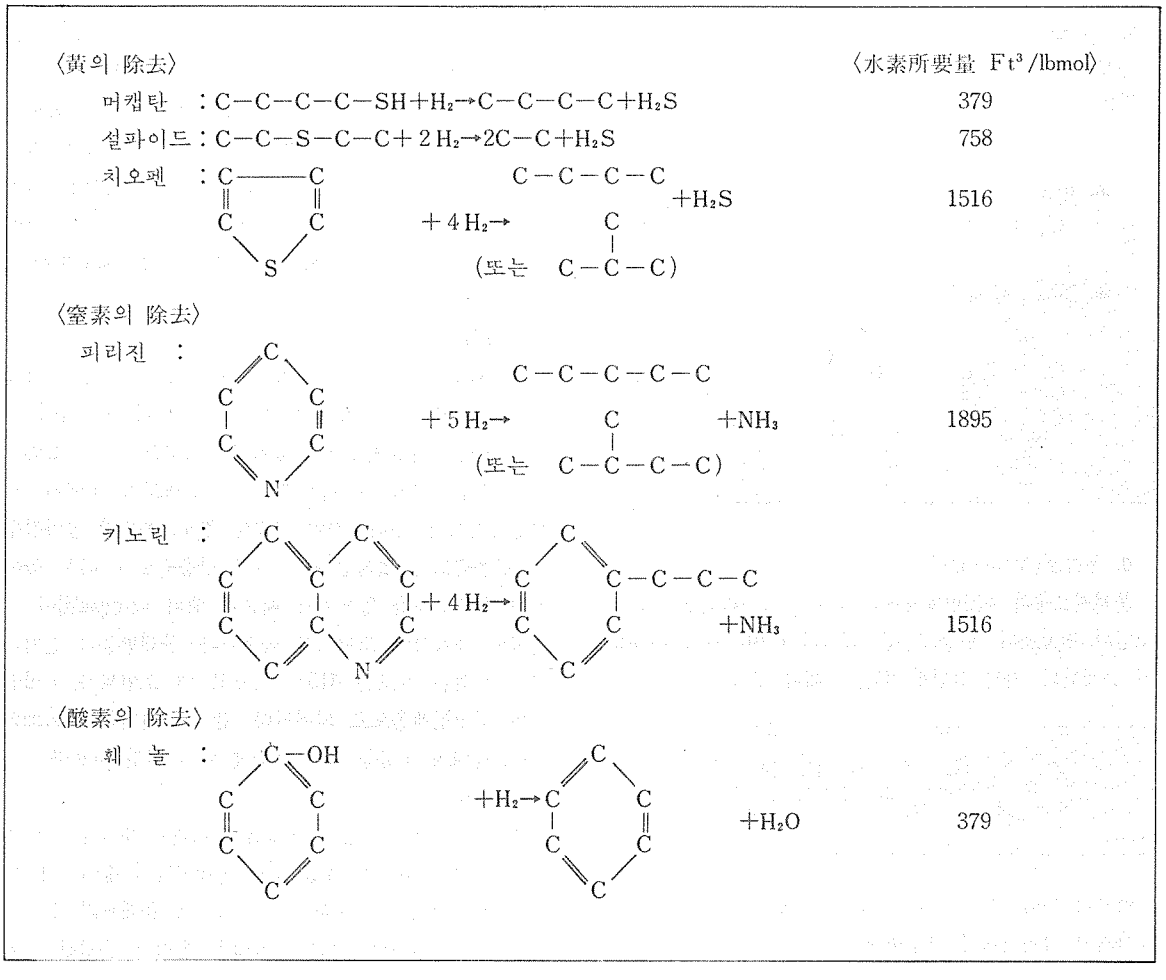
原油는 불순물들(有機黃/산소화합물/질소화합물)을 내포하고 있으므로, 이러한 有害成分은 정제할 때 裝置를 부식시키는 원인이 되기도 하며, 또한 제품의 품질을 저하시키기도 한다.

즉 黃化合物은 일반연료유에서 악취와 부식성으로 나타나고, 연소시에는 有害가스를 발생시킨다. 또한 휘발유에서는 黃分이 加鉛効果를 저해하는가 하면, 輕油에 있어서도 黃分은 세탄價를 저하시키게 된다. 그리고 질소화합물은 부식성/乳化促進/色相 및 산화안정성의 劣化/검質형성促進 등의 원인이 된다.

이러한 불순물을 제거하기 위해 종래에는 유산洗淨 및 알칼리洗淨이 널리 활용되어 왔다. 그러나 이들 약품洗淨에 의한 정제는 減耗量이 많을 뿐만아니라 약품비와 인건비도 늘어나는 결점이 있다. 뿐만 아니라 슬러지를 폐기처분하는 것도 문제가 되므로, 이들 약품洗淨法은 시대가 지나버린 舊式 프로세스로 되었으며, 현재는 燈油 및 輕油를 정제할 때 대부분은 水素化精製方式이 채택되고 있다.

(1) 反應메커니즘

〈別圖〉 황 · 질소 · 산소의 有機化合반응



수소화정제에는 後述하는 바와 같이, 여러가지 프로세스가 있으나, 原理的으로는 거의 같아서 즉 촉매가 있는 곳에서 고온 · 고압으로 水素와 반응시킴으로써 수소첨가 反應을 일으키는 것이다. 다시 말해 수소가 석유의 分子에 접촉하면 原料油성상/사용촉매/반응조건 등에 따라 脫黃/脫窒素/脫酸素/脫할로겐 및 올레핀의 飽和 따위의 반응이 일어나며, 그외에도 芳香族에 의한 나프텐의 生成/금속화합물의 이탈/탄화수소의 분해등 다종다양한 반응이 일어난다.

a 황 · 질소 · 산소의 有機化合物

이것들은 탄소에 直結한 상태로서의 S(황 : Sulfur), N(질소 : Nitrogen), O(산소 : Oxygen)인데 통상적인 방법으로는 여간해서 取하기 어려운 것이지만, 水素와 반응함으로써 각각 S는 硫化(黃化)水素로, N은 암모니아로, O는 물의 형태로 되어 採取된다.

즉 탄소에 직결한 有害元素는 *스트리핑 등에 의해 간단히 제거되는 小化合物 형태로 변하는 것이다. 이러한 反應例의 일반적인 경우와, 이에 소요되는 理論的水素量을 표시하면 別圖와 같다.

b. 할로겐化合物

할로겐化合物은 수소처리反應으로는 완전분해되지 않

註 : Stripping : 液中의 輕質分을 분리하고 引火點을 높여서 증류성상을 개선하는 작업.

으나, 일부만은 분해되어 물에 용해될 수 있는 無機鹽類로 변화한다. 즉 $R-Cl+H_2 \rightarrow RH+HCl$로 된다.

c. 올레핀

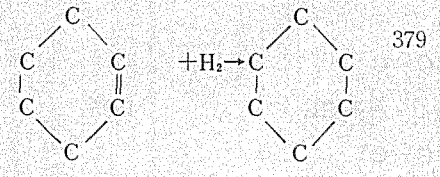
올레핀은 水素에 의해 포화됨으로써 그에 상당하는 飽和炭化水素로 된다.

▲ 鎖狀올레핀 :

$$C=C-R+H_2 \rightarrow C-C-R \qquad 379$$

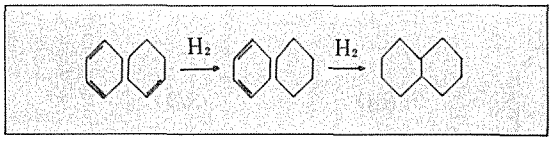
(또는 異性体)

▲ 環狀올레핀 :



d. 芳香族(Aromatics)

분해원료중의 多環방향족에다 수소를 첨가하려면 고온·고압이 필요하다. 반응계통은 복잡하며 여러가지 中間體가 존재한다. 가장 간단한 例는 아래와 같다.



이보다 더욱 복잡한 多環방향족일 때는 中間體가 보다 많아져서 평형관계가 복잡하다. 燈油/輕油/潤滑油에 있어서는 수소화정제함으로써 방향족을 飽和시키면 품질이 향상된다.

e. 金屬

油中의 금속은 보통 有機금속화합물 형태로 존재한다. 이를 제거하는 메커니즘은 명확하지 않으나, 분해된 금속이 흡착 또는 화학반응에 의해 촉매상에 남겨지는 것으로 해석된다. 그러나 이때 금속이 촉매상에 축적되면 촉매수명이 짧아지는 原因의 하나가 된다.

(2) 反應條件

수소화정제의 반응조건은 原料油의 沸點이 높아지고 分子量이 커질수록 가혹한 조건으로 된다. 그리고 沸點과 分子量이 같은 경우에는 分解를 받는(분해되는) 原料쪽이 더욱 가혹한 반응조건을 필요로 하게 된다.

따라서 直溜나프타를 수소화정제하는 편이 가장 쉬우며, 그 다음으로는 分解나프타/燈油/輕油/分解輕油의 순서로 그것을 수소정제 할 때의 반응조건이 더욱 가혹해(까다로와)진다. 그리고 물론 *殘渣油의 수소첨가脫黃이 가장 가혹한 힘든 조건이며 이에 필요한 비용도 가장 많이 든다. 이러한 水素化精製작업의 반응조건중 가장 중요한 요소는 온도/압력/水素와 油의 비율/촉매에 대한 原料油의 단위시간別 투입량(* 이것은 통상 「液空間속도」라 함)등이다.

a. 温度

수소화정제반응은 그 형식상 發熱反應이고 열을 방출하지 않으면 反應器의 온도가 입구쪽 보다 출구쪽이 높아지게 된다. 수소화정제에 있어서 반응온도는 보통 260℃가 최저한도이며 그 이하에서는 반응속도가 늦어지므로 비실용적이다. 여타조건이 일정할 경우, 온도가 높아질수록 반응속도는 빨라진다. 그러나 반응속도가 너무 높아지면 분해반응을 일으키기 때문에 液의 收率(yield)이 저하하며 촉매상에 코크스가 축적된다. 분해반응이 일어나기 시작하는 온도는 415℃ 이므로 이 포인트가 발열반응의 최고한계온도로 되어있다. 단, 이 한계는 原料油의 종류, 촉매의 종류등 여러 조건에 따라 약간 다르다.

b. 壓力

촉매의 수명과 제품의 품질을 고려하여 압력정도가 결정된다. 보통 압력이 높을 수록 촉매수명이 길어진다. 또한 高壓下에서는 질소의 제거 그리고 올레핀의 포화가 현저하게 촉진된다. 따라서 압력을 올려서 운전하는 편이 유리한데 그러려면 장치건설비 및 운전비에 제약을 받게 된다. 결국 운전목적에 따라 압력이 달라지지만 일반적으로 15~70氣壓정도의 압력이 채용되고 있다.

c. 水素循環量

수소화정제공정에서 水素의 역할은 ① 반응에 필요한 수소를 공급한다는 것 ② 촉매상에 코크스가 축적됨을 억제한다는 것이다. 따라서 반응기로 보내지는 水素量은 반응에만 필요한 理論上의 量보다 훨씬 많아지게 된다.

註 : 잔사유 또는 殘油 = residue 또는 bottom oil 또는 residual oil 이라 함 : 석유증류탑 低部에서 抜出되는 重質溜分으로서 ▲ 常壓殘油 ▲ 減壓殘油 ▲ 分解殘油의 3가지가 있다. 重油, 윤활유, 分解油 제조의 材料가 된다.

때문에 외부에서 도입되는 水素의 몇배나 되는 水素가스를 내부에서 순환시킨다. 이 순환량이 적으면 수소의 分壓이 저하되고 脫黃率도 저하하는데, 반대로 순환량이 너무 과도해도 脫黃率이 떨어진다. 왜냐하면 반응기 속에서 촉매와 油의 접촉하는 시간이 줄어들기 때문이다. 또한 수소순환량을 너무 많게 하는 것은 압축기를 비롯해 다른 여러 장치들이 커야하므로 非경제적이다. 실제 장치들은 보통 200~2000SCF/Bbl의 범위로 운전되고 있다.

d. 液空間速度(LHSV)

반응온도와 「액공간속도」 사이에는 어느 정도 互關性이 있다. 原料張込量을 줄여서 액공간속도를 느리게 하면, 마치 반응온도를 올린것과 같은 효과가 일어난다. 즉 액공간속도를 느리게 한다는 것은 그것만으로 반응조건의 가혹도를 더해주는 셈이 되므로, 질소제거와 같이 비교적 반응이 늦은 것에 대해서는 특히 효과가 있다. 그러나 너무 액공간속도를 느리게 하면 油의 분해현상이 일어날 뿐만 아니라 촉매상에 코크스가 축적하는 원인이 된다.

(3) 觸媒

수소화정제에 쓰이는 대부분의 촉매는 硝酸코발트 및 몰리브덴酸 암몬을 알루미나에 흡착시켜서 550°~600℃에서 焼成시킨 다음 粒狀이나 錠劑로 만든것이다. 그 밖에 Ni-Mo계통의 촉매도 널리 이용되는데 이것은 수소화정제 반응중에 活性이 높은 硫化物로 변하는 특징이 있다. 공간속도를 줄이고 반응온도를 높여서 작업조건을 가혹하게 하면 油의 분해로 인해 생기는 코크스와 타르狀이 촉매에 많이 부착하게 되어 活性이 저하한다.

촉매는 보통 특수한 조건에서 운전되는 경우가 아니라면 수명이 1,000시간 이상이다. 이 촉매의 再生작업은, 반응탑으로 증기와 공기 또는 不活性가스와 공기의 혼합가스를 보내어 촉매층 온도를 최고 560℃정도로 조절하면서 촉매상의 코크스를 연소시키는 것이다. 재생되는 시간은 대체로 48시간 이내이고, 再生작업을 반복하면 적어도 2년간은 사용할 수 있다. 촉매의 활성이 저하되는 원인에는 앞서의 코크스堆積에 의한 것 以外에도 原料油 속에 포함되었던 금속이 촉매상에 축적함으로써 야기되는 것이 있다. 이때의 금속에 의한 촉매의 被毒은 항구적이어서 간단히 再生시킬 수가 없다. 〈계속〉

* 다음 4月號에는 (4) 水素化精製法의 종류 6. 薬品精製法을 게재한다.

□공산권석유개발동향□

中共 Tarim분지 探査再開

中共, Tarim분지의 Taklamakan 사막(面積 35萬㎢)에서 3개의 대규모 油田·가스田이 발견되었으며 同地域 추정매장량이 2,050億배럴에 이른다는 중공측 주장이 다소 과장된 것으로 서방전문가들에게는 받아들여지고 있으나, 최근 중공측에 기술지원을 하였던 美國側의 지질학자들은 Tarim분지가 세계최대규모의 石油埋藏量地域이 될 가능성도 있다고 말하고 있어 주목을 끌고 있다.

Taklamakan 사막은 探査에 있어 中共이 外國의 參與를 꺼리고 있는 지역중의 하나다. 日本의 C. Itoh社는 合作探査콘소시엄을 통한 探査費 재원증대를 제시하였으나 中共側은 이 제안을 권고안 정도로 받아들이고 있는데 최종 결정은 3月에 있을 예정이다. 한편, BP社, Chevron社, Conoco社등 서방 운영권자들도 同地域 探査參與에 큰 관심을 보이고 있다.

Taklamakan사막의 探査開發을 위해서는 엄청난 財源이 필요한데 전문가들의 추정은, Tarim분지의 初期開發事業費를 약 12年에 걸쳐 60億달러로 보고 있다. 이것은 同地域이 오지이기 때문에 原油輸出을 위해 파키스탄을 경유하는 파이프라인(1,250㎞)의 건설등이 필요하기 때문인데, 여기에는 통과지역인 인도와 파기스탄의 國境紛爭과 양국의 미묘한 정치적 문제등으로 어려움이 따를 것으로 보인다.