

# 석유제품이 되기까지

## ● 윤활유의 정제방식 (계속분)

硫酸洗淨  
 白土精製  
 水素化精製

## ● 윤활유의 배합 및 첨가제

- 대한석유협회 홍보실 -

### 7. 硫酸洗淨法 (윤활유)

가장 오래전 부터 이용되어 온 정제법으로서 현재도 널리 활용된다. 석유에 대한 硫酸의 작용은 매우 복잡한데, 유산의 농도 및 처리온도에 따라 ▲重合 ▲알킬화 ▲슬론화 ▲酸化 ▲抽出 등의 작용을 하게 된다.

#### (1) 硫酸洗淨의 효과

유산세정을 하면 일반적으로 기름의 품질이 개선되는데 그것을 너무 과도하게 세정하면 오히려 품질이 나빠지는 경우도 있다.

처리된 油의 색상은 예외없이 개선되고 점도지수도 약간 향상한다. 잔류탄소분은 감소하고 油의 열안정성 및 저장안정성도 개선된다. 유동점은 다소 상승한다.

#### (2) 洗淨條件

세정작업에서 중요한 요소는 原料油의 성상/유산농도/유산사용량/처리온도/접촉시간 등이다. 유산세정은 일반적으로 색상과 냄새만을 개선시켜도 좋은 보통 윤활유 제조시에 이용되지만, 고급윤활유 가운데 터어빈油 제조에도 활용될 수 있다.

사용되는 유산의 농도는, 윤활유原料油에는 주로 98% 짜리가 쓰이며 매우 높은 수준의 정제도가 필요한 絶緣油등에는 강력한 산화력의 發煙硫酸이 사용된다. 그

리고 처리온도도 중요한데 대체로 유산세정에서 처리 온도를 높이면 산화 및 슬론화 반응은 진척된다. 일반적으로 윤활유는 슬러지를 분리시킬 수 있는 범위의 최저온도까지 처리된다.

유산의 사용량은 색상만을 개선시킬 때는 소량으로 가능하지만 특수한 경우에는 수백Kg/KI씩 사용되기도 한다. 또한 輕質油에 비해 重質油는 더 많은 유산을 세정에 필요로 한다.

#### (3) 洗淨方法

원료유의 水分은 유산의 농도를 낮추므로 미리 제거해 놓을 필요가 있다. 대량으로 유산을 사용할 때는 단번에 全量을 사용하기 보다는 몇회로 나누는 것이 효과적이다. 또한 유산이 충분히 분산되기 전에 소량의 油에 접촉하면 「酸에 의한 변화」를 일으켜 색상이 적갈색으로 劣化한다.

유산과 油의 혼합은 공기취입 또는 기계교반으로 행해진다. 세정한 다음에는 생성된 硫酸슬러지를 될수록 빨리 분리시키는 것이 좋으며, 여기에는 원심분리기와 電氣脫酸法이 쓰인다. 분리된 油(酸油)는 카세이소다를 첨가하여 中和한 다음 湯洗淨하는 경우가 많다.

#### (4) 세정장치

단독식세정법은 오래전 부터 지금까지 사용된다. 단

독식 세정장치는 원통형의 동체부분에 둥그런 底部(밑부분)가 붙은 것으로서 그 내부에 부식을 막기위해 납(鉛)이 발라져 있다. 공기교반을 사용하는 방식이 많은데 硫酸슬러지는 自然靜置로 침강시켜 밑부분으로 放出시킨다.

한편 遠心式세정법에는 샤프레스方式과 트래발方式이 있는데 모두 연속식으로 되어있다. 여기서는 펌프로 넣어드는 原料油에 대해 유산이 比例펌프를 통해 일정량 첨가되어 조개형 혼합기에서 혼합된다. 혼합액은 매분 5,000~15,000회전하는 원심분리기에 의해 유산과 슬러지로 분리된다.

또한 電氣脫酸(electrofining)방식은 전압이 높게 걸린 적극판 사이로 혼합액을 통과시켜 슬러지를 응집침강시키는 것이다.

## 8. 白土精製法 (운활유의 마무리 工程)

### (1) 白土

운활유 정제시에 흡착제 및 탈색제로 사용되는 白土는 천연적으로 산출되는 산성백토(=주성분은 시리카 및 알루미늄)를 유산으로 처리하여 활성화 시킨 活性白土이다.

### (2) 白土精製의 효과

백토처리를 하면 油에 포함된 수지질과 아스팔트질의 성분이 백토에 흡착되는 동시에 유황/질소/산소

화합물도 대부분 제거된다. 때문에 색상의 개선/잔류 탄소분의 감축/抗乳化性的 개선/산화안정성의 향상 등의 면에서 기름의 품질이 개선되는 것이다.

### (3) 白土精製法

#### 가. 퍼콜레이션方式(Percolation Process)

30~90메쉬의 粒狀白土를 충전한 槽(탱크)에 油를 통과시켜 불안정물질을 흡착제거하는 것이다. 원료유는 20~100℃의 상태로 넣고 白土는 탈색효과를 보아가면서 바꾸어 준다.

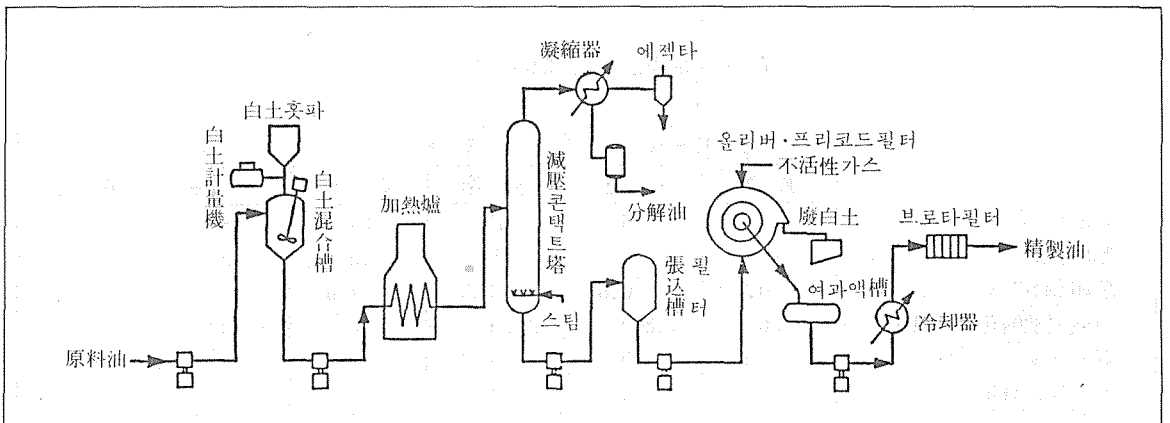
#### 나. 콘택트·필트레이션方式(Contact Filtration Process)

酸油를 中和시키면서 탈색하는 방식이다. 白土는 粒狀活性白土가 사용되며, 여기서 白土로 처리된 油의 성

〈표 6-6〉 白土處理油의 性狀

	터어빈油		웨이브精製油	
	處理前	處理後	處理前	處理後
比重(15/4℃)	0.916	0.915	0.918	0.918
色相(ASTM)	3	2	4	1 ½
粘度(SSU @ 100°F)	508	495	372	364
引火點(℃)	202	210	202	204
中和價	0.03	0.02	0.9	0.06
스틸乳化數	460	35	—	—
殘溜炭素(wt%)	—	—	0.03	0.02

〈그림 6-8〉 白土處理의 장치계통도



상은 <표6-6>과 같으며 그 장치계통도는 <그림 6-8>이다.

공정을 보면, 원료유에 自動秤에 의해 규정량의 백토가 첨가되어 혼합탱크에서 균일하게 혼합된다. 다음에 가열로에서 150~300℃로 가열되어 증류탑으로 들어간다. 그곳에서 갑압하에 스팀을 뿜어줌으로써 輕質分을 제거하고, 그 탑밑부분에서 油와 백토가 고온으로 접촉한다.

이어서 탑밑부분에서 나온 白土섞인 油는 냉각기에서 온도를 낮춘 다음 여과기에 넣어진다. 이 여과기에는 주로 올리버형 프레코드·필터가 사용된다. 그것은 필터·드럼의 金網위에 케이소우트를 40밀리 정도의 두께로 붙여서 여과하는 것으로서, 프레코드 위에 붙은 白土는 칼로 벗겨져 그 廢白土가 出과로 보내진다. 다음, 올리버·필터를 거쳐 나온 油는 다시 부룻타·필터에서 미량의 백토를 제거한 후, 냉각기로 냉각시켜서 潤滑유 제품탱크로 모이는 것이다.

## 9. 水素化精製法

수소화정제법은 輕質油제조에 널리 사용되지만 潤滑유제조에 응용하기 시작한 것은 1954년 캐나다의 Imperial Oil社가 처음이었다. 지금은 고급 潤滑유 제조사의 마무리공정에서 白土精製法에 대신하여 活用되고 있다.

현재 公업화되어 있는 수소화정제장치는 비교적 潤滑한 조건으로 운전함으로써, 종래의 유산세정 및 백토 처리에 대신하는 公정으로 사용된다. 또한 수소화정제

법을 가혹한 조건으로 운전하면 溶劑精製法에 대신하는 기능을 할 수 있다. 이 두가지 방식중 일반적으로 前者를 水素化마무리法(Hydrofinishing 또는 Mild Hydrotreating)이라 부르며, 後者를 水素化處理法(Hydrotreating 또는 Deep Hydrotreating 또는 Severe Hydrotreating)이라고 구별한다.

이 프로세스는, 물리적 분리조작에 의해 潤滑유로서 바람직하지 않은 불순물을 제거하던 종래의 公정과는 달리 불순한 성분을 改質시킴으로써 品質을 좋게 하는 방법이다. 그리고 品質향상효과 및 水素코스트低減化를 배경으로 하여 앞으로 큰 발전이 기대된다.

### (1) 水素化마무리法(Hydrofinishing)

마무리공정으로서의 수소화정제방식은 백토처리방식에 비해 폐물처리문제가 발생치 않고 운전비도 싼 편이고 더우기 제품수율이 100%에 가깝다는 장점이 있다. 또 수소화정제방식으로 얻어진 油는 <표6-7>에 나타나듯이 白土處理한 것에 비해 그 品質이 同等以上이기 때문에 현재 급속히 보급되고 있는 중이다.

#### 가. 운전조건

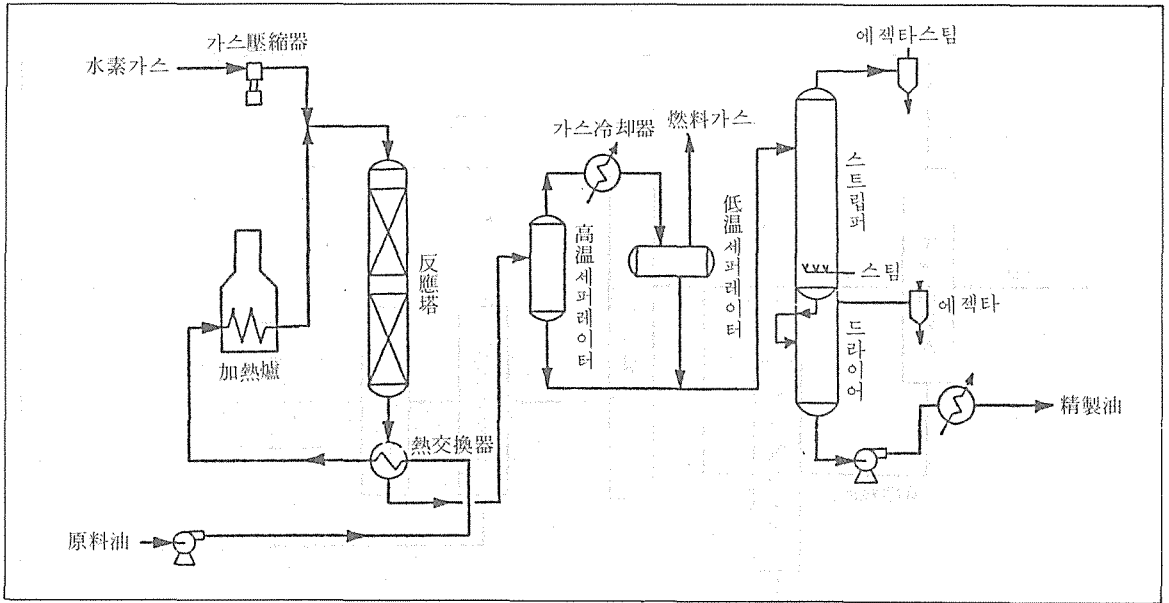
원료유의 性상과 요구되는 品質에 따라 운전조건이 달라진다. 溶劑精製油의 경우에는 탈황이 목적이 아니고, 색상과 산화안정성의 향상이 주목적이므로 潤滑유의 수소화정제시 보다도 반응온도 및 수소가스 등의 조건이 潤滑하다.

촉매로서는 潤滑유의 경우와 마찬가지로 코발트-몰리브덴-알루미나 등이 사용되는데, 색상의 개선이 주

<표 6-7> 白土處理油와 水素化마무리油의 비교

	SAE-10		SAE-20		SAE-30	
	水素	白土	水素	白土	水素	白土
粘度(Cst @ 100°F)	35	38	75	84	182	200
粘度指數	99	96	94	93	90	89
色相(ASTM)	0.2	0.6	0.6	1.8	1.3	2.7
터어빈油酸化試驗(Hr)	4,750	1,800	2,400	1,500	1,400	1,000
黃(wt%)	0.02	0.15	0.05	0.30	0.11	0.33
窒素分含有量(ppm)	3	2	40	40	130	80

(그림 6-9) 유허유水素化 마무리裝置 계통도



목적이므로 질소화합물을 제거하기에 효과적인 니켈계의 것이 좋다.

나. 장 치

연료유를 수소화정제 할 때와 기술적으로 비슷하므로 自社기술 만으로 이 장치를 건설하는 예가 많다. TEXACO, ESSO, Shell사 등이 이부분의 특허를 갖고 있다.

유허유水素化마무리장치의 계통도는 <그림6-9>와 같다. 이것이 연료유水素化정제장치와 다른 점은 반응탑과 가스液분리부분이다. 유허유의 경우는 반응탑 속에서 대부분 液狀이기 때문에, 연료유의 氣相反應과는 달리 液과 촉매와의 접촉을 잘 해야만 한다. 때문에 반응탑 도중에 단을 설치하여 液을 재분배하는 등의 연구가 필요하다.

또한 반응생성물의 가스液분리에 대해서는, 연료유의 경우 처럼 반응생성물을 底溫까지 냉각하면 유허유점도가 커져서 泡沫狀이 된 가스의 분리가 잘 되지 않으므로, 高壓세퍼레이터에서는 高溫인 채 그대로 가스를 분리하고 분리된 가스를 더욱 냉각시켜 순환사용한다.

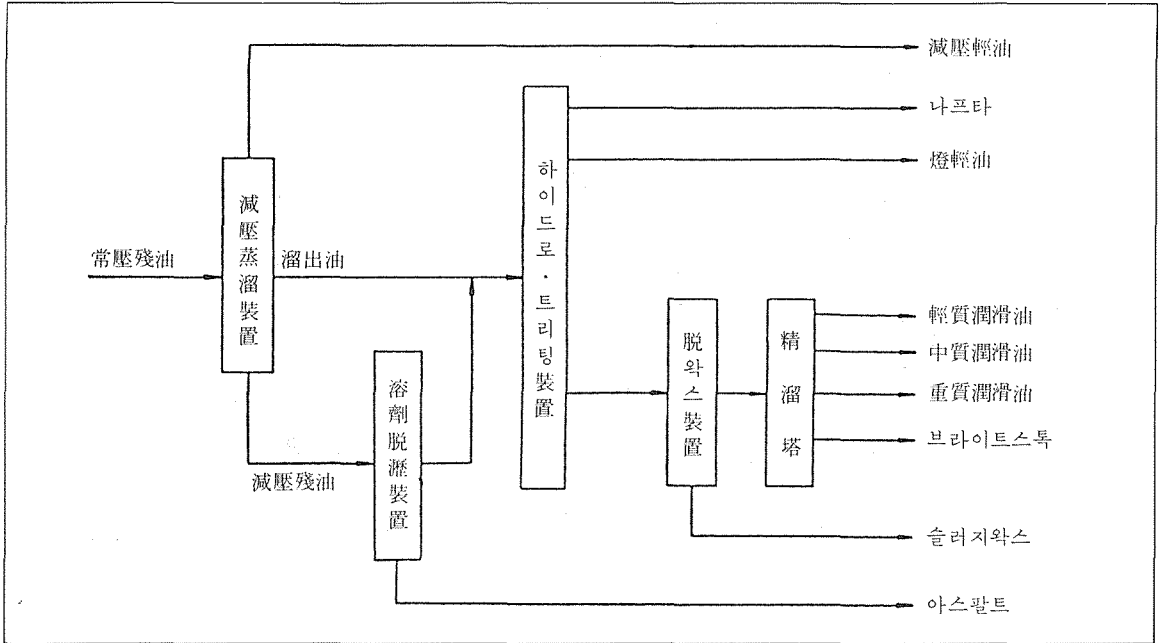
(2) 수소화처리법 (Hydrotreating法)

가. 특 색

보다 가혹한 조건으로 수소화정제작업을 함에 따라, 종래의 고급유허유정제시에 불가결하던 용제추출방식을 채용하지 않고서 고급유허유 제조를 가능케 한 획기적인 프로세스이다. 이러한 Deep Hydrotreating 방식에서는 10W/20이나 20W/40 따위의 점도지수가 높은 멀티·그레이드(多級)油도 高수율로 제조할 수 있다. 따라서 가까운 장래에 용제추출법+水素化마무리法(또는 白土處理法)으로 대체될 듯 하다. 그러나 종래의 Hydrofinishing방식에 비하면 수소 소비량이 많으므로 수소제조장치가 필요하고, 그 이외에 촉매수명이나 적절한 첨가제 선정등이 검토되어야 한다는 문제점도 있다.

이 프로세스에는 Gulf社방식, IFP社방식등이 있는데 실제 工業용으로 사용된 것은 1945년 日本에 건설한 Gulf Hydrotreating(8500b/d)가 세계최초이다.<그림 6-10>은 하이드로·트리팅方式을 채택하였을 때의 유허유정제공정도이다. 앞의 <그림 6-1: 일반적인 유허유 제조공정>과 비교하면 알 수 있듯이 용제추출과 水素化마무리(또는 백토처리)라는 두가지 공정에 대신하여 하이드로·트리팅을 하고 있으므로 결국 생산공정중

〈그림 6-10〉 하이드로·트리팅方式의 윤활유 정제과정

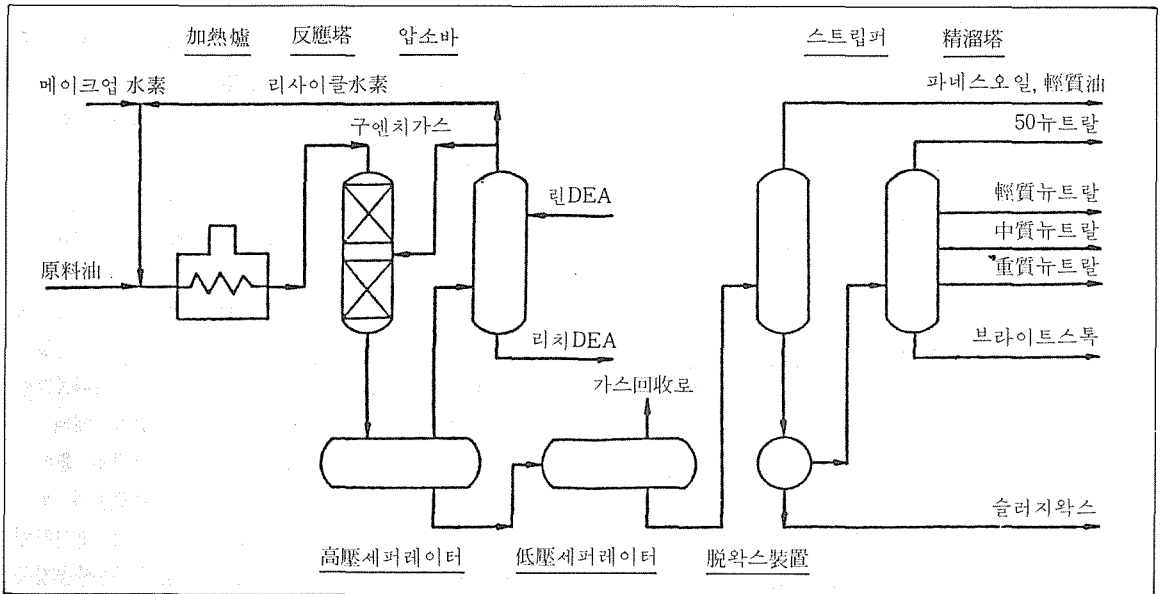


한단계가 줄어든 것이다. 또한, 최종공정으로서의 Hydrofinishing은 남겨두고 組成向上專門의 하이드로·트리팅을 설치하는 것도 있다.

나. 프로세스 설명

〈그림6-11〉은 걸프·하이드로·트리팅의 공정을 표시한 것이다. 여기서 원료유는 메이크업水素 및 리사이

〈그림 6-11〉 걸프·하이드로·트리팅 공



클수소와 함께 반응탑에 들어가고 그곳에서 점도지수의 개량/탈색/탈황/탈질소/잔류탄소분의 감축/탈금속 등이 이루어진다. 리액터-에플엔드는 세파레이터에서 수素리치가스를 제거한 후 스트립퍼에 넣어서 그곳에서 분해생성된 輕質油가 분리된다. 스트립퍼塔底油는 왁스를 제거한 후 감압증류시켜서 여러종류의 점도가 다른 윤활유베이스·오일(\*潤滑基油)를 얻는다. 이 프로세스는 원료유나 운전조건을 바꾸어줌에 따라 점도지수 95부터 140까지의 광범위한 제품을 제조할 수 있다. 또한 종래의 방식 보다 윤활유 수율이 높고 아울러 高價値의 副製品이 얻어진다. <표6-8>은 쿠웨이트 原油로 원료유를 처리할 때의 수율과 성상이다.

<표 6-8> 하이드로·트리팅法(Kuwait Stock)

1) 收率(Vol%)

過 酷 度	中程度	高 度
C <sub>3</sub> ~C <sub>5</sub>	1.3	2.2
C <sub>6</sub> ~파네스오일	26.3	57.1
輕質潤滑油	12.0	—
輕質뉴트랄	—	16.4
中質뉴트랄	17.6	21.1
重質뉴트랄	29.6	12.0
브라이트스톡	10.4	—
슬러지왁스(油分 4%)	12.0	7.8
計	109.2	116.6

2) 性 狀

		原 料 油	輕質뉴트랄	中質뉴트랄	重質뉴트랄	브라이트스톡
中程度 의 過酷度	比重 API°	18.5	31.5	32.0	31.0	29.0
	粘度 SUS 100°F (210°F)	(118)	75	150	500	(150)
	粘度指數	—	105	105	105	105
	流動點 °F	95	—	5	5	5
	色度 ASTM 유니온	—	L 0.5	L 0.5	2	4
高度의 過酷度	比重 API°	18.0	35.5	35.5	35.0	—
	粘度 SUS 100°F (210°F)	(225)	75	150	400	—
	粘度指數	—	105	130	125	—
	流動點 °F	95	0	5	5	—
	色度 ASTM 유니온	—	L 0.5	L 0.5	L 0.5	—

10. 윤활유의 配合

상술한 각제조공정에 의해 제조된 潤滑基油(베이스·오일)은 정제도 및 점도별로 탱크에 넣어지고, 제품규격에 맞추어 2~3종의 基油를 혼합함으로써 점도를 배합해내고, 그보다 더 고급의 윤활유를 제조하려면 여기에 다 몇종류의 첨가제를 가하여 최종제품이 된다.

(1) 配合方法

연료유에 있어서 휘발유나 중유를 배합하는 것과 마찬가지로 윤활유 배합도 탱크속의 배합과, 연속자동배합기를 사용하는 라인·블렌딩의 두가지이다.

가. 탱크內 배합

각 基油를 계산된 비율대로 配合탱크에 넣고 공기 또는 프로펠라로 교반시켜 혼합한다. 첨가제를 가할 때는 드럼통으로부터 핏트로 퍼올린 基油로 묻어지게 하여 배합탱크에 넣는다. 배합하여 성상을 확인한 다음 윤활유제품탱크로 옮긴다.

나. 라인·블렌딩

基油와 첨가제는 각기 탱크에서 적당온도로 가열시켜 놓고 따로따로의 펌프로 자동배합기에 넣는다. 각 펌프의 출구에는 유량조절기가 붙어 있어서 基油와 첨가제의 배합비율이 이 조절기로 셋트된다. 油와 첨가제의 혼합은 펌프출구의 配管內 및 포모제나이저에 의해 이루어진다. 포모제나이저는 고속으로 회전하는 원판인데

여기에 油와 첨가제의 혼합액이 넣어져서, 원심력으로 얇은 막을 만들어 진공상태가 되므로 脫水되는 동시에 혼합도 완전하게 된다. 이렇게 균일하게 혼합되고 脫水된 윤활유는 냉각된 제품탱크로 보내진다. 基油와 첨가제들은 3~4가지 성분을 배합할 수 있다.

### (2) 첨가제

요즘의 윤활유는 매우 가혹한 사용조건에도 대응키 위해 윤활성능만이 아니라 냉각/청정/부품보호 등의 성능이 요구된다. 상술한 바의 각 정제공정의 정제도를 더욱 높임으로써 이러한 성능을 만들어낼 수 있다. 그러나 경제성이 문제이므로 윤활유 용도에 맞추어 요구 성능이 각기 다른 여러종류의 첨가제를 가하여 여러종류의 윤활유제품을 만드는 것이다.

#### 가. 油性첨가제 및 極壓첨가제

油性첨가제에는 脂肪酸, 비누, 에스테르 등이 있다. 이것은 금속마찰면에 강한 油膜을 형성함으로써 금속간의 마찰을 감소시킨다. 한편 극압첨가제에는 염소, 유황, 인의 화합물이 사용되며 高荷重으로 접촉하는 금속면에 습윤을 만들어주어 금속에 흔적이 남는 것을 방지한다.

#### 나. 유동점강하제

이 첨가제는 왁스분이 결정하는 것을 방지함으로써 유통점을 낮추어 준다. 염소화비누와 나프탈렌의 축합물이 사용된다.

#### 다. 점도지수향상제

점도지수(VI)가 溶劑精製에 의해 만들어진 것 보다 높아야 할 때 이것이 쓰이는데 VI100 이상의 것도 가능하다. 이런 첨가제는 폴리이소부틸렌, 폴리알킬메타아크리레이트등의 고분자화합물이 주이다.

#### 라. 산화방지제 및 부식방지제

윤활유는 엔진내부 등 공기가 있는 고온의 분위기에 오랫동안 견디어야 하므로 산화 및 분해되어 슬러지가 생기는 것을 막기 위해 통상적으로 부식방지제와 組合시켜서 사용된다. 이러한 첨가제로서는 芳香族아민, 靛吩화합물 인이나 유황등의 유기금속화합물이 사용된다.

#### 마. 淸淨劑

엔진내부에서 油가 산화하여 생기는 카아본 및 슬러지가 실린드 등의 금속면에 부착되지 않도록 油中에 분산·현탁시켜 놓는 작용을 하는 첨가제이다. 여기에는 칼슘, 바리움의 유황화합물, 그리고 靛吩화합물이 사용된다.

#### 바. 淸泡劑

터어빈油 처럼 공기와 격렬하게 교반되는 油는 泡立에 의해 油의 공급이 끊어지고 흔적을 남기는 원인이 된다. 이를 방지하기 위해 실리콘油(합성규소수지)를 가하여 界面張力을 크게 함으로써 泡의 발생을 억제하는 것이다. <계속>

\*다음호에는 LPG제조에 대해 설명한다.

### □ 石油圖書案内 □

The Petroleum Industry  
in Korea  
1988

— 大韓石油協會 —