

## Continuous feeding system을 이용한 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일 분리

백 일 현 · 김 춘 호 · 김 성 현 · 김 영 일 · 홍 성 선\*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

\*충북대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 2월 26일 접수, 1993년 6월 25일 채택)

### Separation of Deasphalted Oil from Atmospheric Residue Using Continuous Feeding System

Il-Hyun Baek, Choon-Ho Kim, Sung-Hyun Kim, Young-II Kim, and Sung-Sun Hong\*

Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University,  
Cheongju, 360-763, Korea

(Received February 26, 1993, Accepted June 25, 1993)

**요 약 :** 석유 잔사유 중 고부가가치를 가진 윤활기유와 같은 중질 탄화수소를 얻기 위하여 펜탄 용매를 이용하여 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리하였다. 분리실험결과 상압 잔사유의 분리수율은 펜탄 용매의 밀도에 좌우됨을 보였으며, 임계영역에서 증가되었다. 또한 분리오일 중 금속성분은 시료인 상압 잔사유와 비교할 때 많은 양이 제거되었으나, 황성분의 제거율은 상대적으로 낮았다.

**Abstract:** Separation of deasphalted oil from atmospheric residue using n-pentane as a solvent was carried out to obtain the valuable heavy hydrocarbon products that can be used lube base oil. After separation experiments, it is shown that the separation yield of oil from atmospheric residue was dependent on n-pentane density and increased in the critical region of n-pentane. Also, the metal content of separated oil was much lowered when compared with that of atmospheric residue. However, there's slight differences in sulfur removal between above two cases.

#### 1. 서 론

현재 세계 각국은 갈수록 심각한 환경문제에 대처하기 위하여 clean energy 기술개발에 박차를 가하고 있다. 따라서 단순증류시 생산되고 있는 다량의 환경오염물이 함유된 중질유를 저공해성 제품인 경질유로 보다 효과적으로 전환하기 위한 중질유의 경질화 공정개발에 대한 연구가 절실히 요구된다.

일반적으로 중질유는 API 비중이 20 미만이고 황

함량이 2 wt% 이상인 유분을 지칭[1]하는데 대체적으로 석유제품 중에서는 상압 및 감압 잔사유가 이 분류에 속한다. 석유 잔사유는 증류유에 비하여 많은 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속성분을 함유하고 있는 비휘발성 고비점 유분이므로, 이를 경질유로 전환하기 위하여는 고분자 탄화수소를 저분자 탄화수소로 분해시키는 동시에 많은 양의 황, 질소 및 금속성분과 같은 불순물을 제거하여야만 한다. 중질유의 경질화 공정으로 하나는 중질유 중에 포함된 탄소성분을

감소시킴에 따라 경질유로 전환하는 방법과 다른 하나는 수소를 첨가함으로써 중질유를 분해하여 경질유로 전환하는 방법을 들 수 있다. 단위공정으로 보면 전자는 열분해공정, 촉매분해공정, 용매추출공정이며, 후자는 수소처리공정, 수소분해공정으로 분류된다.

이러한 중질유의 경질화공정들은 원료유에 대한 적응성, 고비점 유분들의 액체유로의 전환율, 탈금속화, 이성원소의 제거도, 생산유의 품질 및 수율 등과 같은 측면에서 각각의 공정마다 특징[2]을 가지고 있다. 이들 공정 가운데 용매추출공정은 저분자 탄화수소를 이용하여 석유 잔사유로부터 경질유분을 생산하는 공정으로써 생산된 제품은 고부가가치를 가진 윤활기유 및 경질화 공정의 원료로 이용되고 있다. 한편 용매추출공정의 탐지에서 생산된 아스팔텐은 코크스와 같은 고체연료, 아스팔트 제조시 혼합제, 인공가스 제조용 원료 등[3]으로 이용되고 있다.

용매추출공정에서 주로 이용되고 있는 용매는 프로판과 펜탄이나, 펜탄과 프로판을 비교할 때 펜탄은 프로판보다 조업범위가 넓어 운전이 용이하고, 선택성이 높아서 다단공정으로 이용이 용이하며, 비교적 순수한 고연화점 아스팔텐분을 얻을 수 있다는 장점[4]을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 펜탄 용매를 이용하여 상압 잔사유로부터 경질유분인 탈아스팔트오일을 분리하였다. 분리시 온도 및 압력에 따른 분리수율을 조사하였으며, 분리실험 후 분리오일(separated oil) 중 아스팔텐, 금속성분 및 황성분을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

연속장치에서 사용한 시료는 (주)유공에서 생산되고 있는 상압 잔사유이며 이에 대한 성상은 Table 1과 같다. 상압 잔사유 분리시 이용한 용매는 Tedia Co.(HPLC grade) 제품의 펜탄을 사용하였다.

### 2.2. 실험장치

펜탄 용매를 이용하여 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리하기 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 주요장치로는 용매 및 시료공급부, 분리장치부, 회수장치부로 구성되어 있다.

용매 및 시료공급부는 분리용매인 펜탄, 시료인 상압 잔사유를 연속적으로 분리장치부에 공급하기 위하

Table 1. Characterization of Feedstock

	Atmospheric residue	Maltenes <sup>a)</sup>	Asphaltenes <sup>a)</sup>
<u>Properties</u>			
Flash point(°C)	154		
Specific gravity(15/4°C)	0.9929		
Gravity, °API	10.89		
Conradson carbon residue, wt%	14.7		
Pour point, °C	7.5		
Viscosity, cSt	4,409@50°C		
Asphaltenes <sup>a)</sup> , wt%	14.83		
Maltenes <sup>a)</sup> , wt%	85.17		
<u>Elemental analysis<sup>b)</sup></u>			
C, wt%	84.84	85.59	84.94
H, wt%	10.49	10.67	8.00
N, wt%	0.37	0.19	1.08
S, wt%	4.30	3.55	5.98
H/C atomic ratio	1.48	1.50	1.13
V, ppm	150	40	760
Ni, ppm	60	19	290

a) As determined with n-pentane

b) C, H, N, S analysis normalized to 100%

여 계량펌프(Milton Roy, M/N : MB1-M32-PO51, flow rate=46 cc/min max. ; M/N : 92049, flow rate=5 cc/min max.)를 이용하였다. 펌핑된 용매는 내부용량 500cc의 용매저장조에 가압 공급하였으며, 가압된 펜탄은 압력 조절기(Tescom, M/N : 26-1024-24)를 이용하여 일정한 압력으로 분리장치부에 공급하였다. 이때 용매저장조의 압력은 HIP Gauge (Ashcroft, M/N : 4.5PG10)를 이용하여 측정하였다. 용매 및 시료공급부와 분리장치부 사이에 check valve(HIP, M/N : 30-41HF4-T; M/N : 30-41HF2-T)를 각각 설치하여 압력조절기에서의 갑작스런 압력 감소로 인한 분리장치부의 상압 잔사유의 역류를 방지하였다.

분리장치부는 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리하기 위하여 부피 500cc의 Autoclave(Autoclave Engineers, M/N : AEO05AS29 AE)를 주반응장치로 사용하였다. Autoclave의 최대 허용 온도와 압력은 온도 649°C에서 압력 1,337bar이며, 내부에 self sealing 되는 교반장치가 부착되어 있어 고온 및

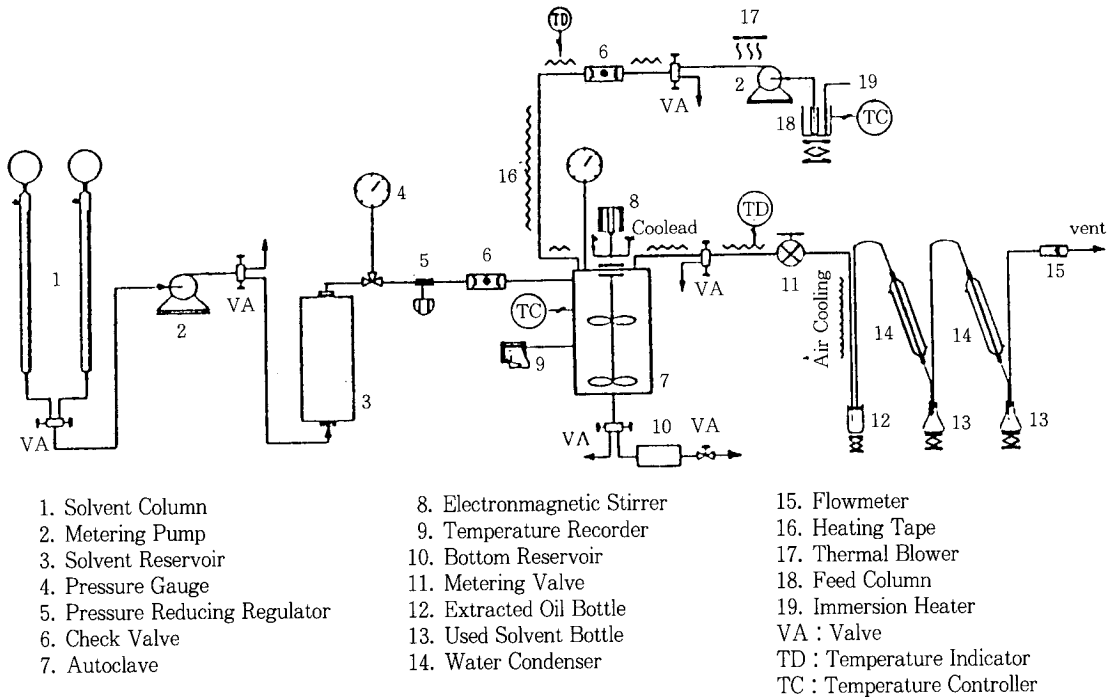


Fig. 1. Experimental apparatus.

고압 실험장치로 적합하다. 시스템 온도는 K-type의 열전대를 이용하여 측정한 후 PID 온도조절기(Eurotherm, M/N : 808/T1/NO/R1/QS/AKMC 205/)로 온도를 조절하였으며, 압력은 Heise Gauge(M/N : CMM 104951)를 이용하여 측정하였다. 이때 Heise Gauge는 full scale reading(400bar)에서  $\pm 0.5\%$ 의 정확도를 나타내었고, Autoclave의 온도는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  조절되었으며, 압력은  $\pm 1\text{bar}$ 의 범위 내에서 조절이 가능하였다.

회수장치부는 metering valve(HIP, M/N : 30-11HF4-HT-V)를 이용하여 가압된 용매와 용질을 대기압으로 감압하여 분리한 후 분리오일 및 용매를 일차 및 이차 bottle에 응축시켜 회수하였다. 이때 metering valve를 통과함에 따라 발생하는 막힘 현상을 방지하기 위해 heating tape(Thermolyne, M/N : TAX37)로 가열하였고, 분리장치부 탐저물질은 탐저 저장조를 이용하여 회수하였다.

### 2.3. 실험방법

상온상태에서 상압 잔사유를 분리하기 위한 온도를 설정한 후 로의 온도와 반응기의 온도가 평형이 이루는 6시간 정도 가열하였다. 반응기를 가열하는 동안

계량펌프를 이용하여 용매를 예비저장조에 200bar 정도로 저장하였다. 이때 반응기와 로가 설정된 온도에 이르면 압력조절기 전후의 밸브를 연 후 서서히 압력조절기를 조절하여 반응기 내의 압력을 올려준다. 설정된 온도 및 압력에 도달하면 고압반응기의 배출밸브를 연 후 metering valve를 서서히 조절하여 용매유량을 조절한다. 압력을 조절하는 동안 상압 잔사유는 실리콘 중탕을 이용하여  $60^\circ\text{C}$ 로 유지하여 유동성 있는 물질로 만든다음 계량펌프 및 three way valve를 이용하여 외부로 펌핑하면서 시료 유량을 설정하였다. 일정한 유량이 조절되면 시료를 분리장치부로 연속적으로 공급한다. 상압 잔사유 분리시 metering valve stem의 tip내에 J-T효과[5]에 의한 icing의 생성에 따른 막힘 현상을 제거하기 위하여 metering valve의 온도를  $200^\circ\text{C}$  유지하였다. 분리장치부로 공급되는 용매 및 상압 잔사유의 측정은 용매 컬럼(solvent column) 및 시료 컬럼(feed column)의 계량 눈금을 이용하였다.

조업조건으로 임펠라의 속도를 250rpm, 펜탄유량을  $2\text{cc}/\text{min}(1.235\text{ g}/\text{min})$ , 시료 주입량을  $0.82\text{cc}/\text{min}(0.814\text{g}/\text{min})$ 하에서 150분 경과 후 분리오일의 양을 계산하였다. 분리오일은  $30^\circ\text{C}$ 의 열풍으로 3~4

시간 가열 후 상온에서 1일을 방치하여 용매를 완전히 날려보낸 후 순수한 오일성분만 정량하였다.

#### 2.4. 시료 및 분리오일의 분석

시료의 분석기기로 비중은 Hydrometer, 잔유탄소는 Auto carbon residue tester(Tanaka, M/N : ACR-5), 유동점은 Auto pour & cloud point tester(ATPEM, M/N : V04704), 동점도는 Auto kinematic viscometer(Schott, M/N : AVS-300), 원소분석은 Elemental analyzer(Leco, M/N : CHN-600), 황분석은 Sulfur analyzer(Tanaka, M/N : RX-500SA), 금속성분 분석은 ICP(Lab Tam, M/N-UV25)로 분석하였다. 또한 분리오일 중 아스팔텐의 함량을 측정하기 위하여 펜탄을 용매로 사용하였다. 분석방법으로 비이커에서 분리오일 : 벤젠 : 펜탄을 1 : 1 : 40 (vol%)[6]으로 혼합 후 초음파 세척기를 이용하여 완전히 용해시킨다. 완전히 용해된 용액 중 불용분을 얻고 이를 정량하여 아스팔텐 함량을 계산하였다.

#### 3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 상압 잔사유 중 고부가가치 오일을 최대한 분리하기 위하여 펜탄 용매를 이용하여 분리 실험을 하였다. 분리실험에서 온도, 압력에 따른 분

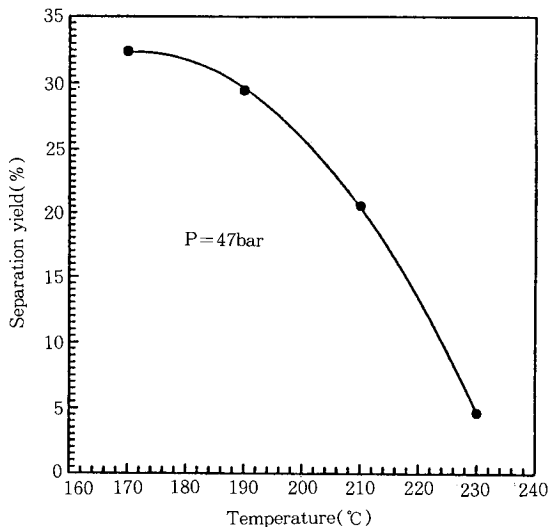


Fig. 2. Effects of temperature on the separation yield at 47bar.

리수율 변화를 조사하기 위하여 47bar에서 온도변화(170, 190, 210, 230°C)와 210°C에서 압력변화(47, 81, 121 bar)에서 조업하였다.

#### 3.1. 분리수율의 온도 및 압력에 대한 영향

일정압력(47bar)에서 상압 잔사유의 분리수율에 미치는 온도의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 이때 분리수율(separation yield)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{분리수율} = \frac{\text{단위용매 당 분리된 오일의 양(g)}}{\text{단위용매 당 소비된 상압 잔사유의 양(g)}}$$

그림에서 보는 바와 같이 분리수율은 온도가 낮을수록 증가하는 경향을 보이고 있으며, 펜탄 용매의 임계점(196.6°C, 33.3bar) 이상인 230°C에서는 급격한 분리수율 감소를 보이고 있다. 이와 같은 현상의 예측은 밀도, 점도, 확산계수 등과 같은 물리적 특성의 변화로 설명되고 있으나[7], Long과 Fan[8]의 실험결과와 같이 회분식장치를 이용한 펜탄 용매와 석유 잔사유의 평형용해도 측정 실험결과는 밀도의 변화에 따라 크게 좌우됨을 보이고 있어, 본 연구에서도 펜탄 용매를 이용하여 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일 분리시 분리수율을 예측하기 위하여 BWR 상태 방정식으로 펜탄의 밀도를 계산[9]하여 Table 2에 나타내었다. 그 결과 47 bar에서 온도증가에 따른 분리수율 감소는 Table 2에서 보는 바와 같이 온도증가에 따라 펜탄의 밀도가 감소하기 때문이다. 즉, 용매의 밀도 감소는 분리상의 용질의 분자와 작용할 확률을 감소시킴에 따라 용해도를 감소시키기 때문이다 [10]. 또한 230°C에서 급격한 분리수율 감소는 급격히 펜탄의 밀도 감소에 따른 현상이라 볼 수 있다.

Table 2. Density of n-Pentane at Experimental Condition Conducted in Extraction of Deasphaltd Oil from Atmospheric Residues

(Unit : g/cm<sup>3</sup>)

Temp. (°C)	170	190	210	230
Pressure (bar)				
47	0.4456	0.4187	0.2723	0.1723
81	—	—	0.3976	—
121	—	—	0.4376	—

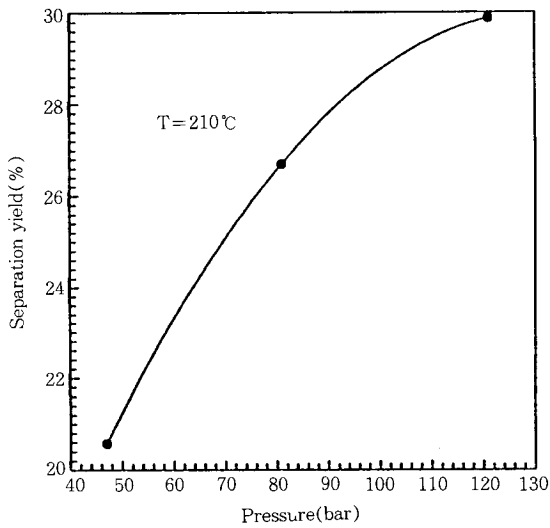


Fig. 3. Effects of pressure on the separation yield at 210°C.

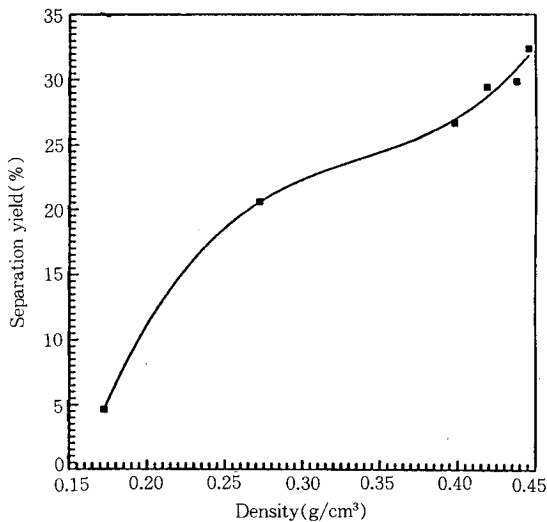


Fig. 4. Effects of n-pentane density on the separation yield.

일정온도(210°C)에서 상압 잔사유의 분리수율에 미치는 압력의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서는 압력이 증가함에 따라 분리수율은 증가함을 보이고 있는데 이는 Table 2에서 보는 바와 같이 압력 증가에 따라 펜탄의 밀도가 증가하기 때문이다. 분리수율 증가폭은 81bar에서 121bar로 증가할 때보다 47bar에서 81bar 증가 때 증가함을 보이고 있는데 이는 펜탄의 밀도 증가폭이 81 bar에서 121 bar로

증가할 때보다 47 bar에서 81 bar 증가할 때 매우 크기 때문이라 판단된다.

Fig. 4는 조업조건에서 상압 잔사유의 분리수율에 미치는 밀도의 영향을 나타내었다. 분리수율은 펜탄 용매의 밀도가 증가함에 따라 증가하였으며, 임계영역(47 bar at 210°C, density=0.2723)에서 분리수율 증가를 보이고 있다. 이는 Hwang[11]의 실험에서 프로판 용매를 이용하여 bitumen-derived liquid로부터 경질유분 추출시 임계영역에서 분리수율이 증가함을 보이고 있듯이, 임계영역에서 용매의 물리적 특성은 액체의 밀도와 가까와 매우 높은 력을 가지며, 확산계수가 액체에 비해 매우 크므로 물질 전달속도를 향상시키며, 기체와 가까운 점도를 가지므로 고체가 침전시 침강속도를 향상시켜 주는 장점[12]으로 인하여 분리수율을 증가시키기 때문이라 판단된다. 또한 펜탄 용매의 밀도 0.1723 이하에서 급격한 분리수율 감소와 같은 현상을 이용하면 다단 분리공정 조업시 최종적으로 용매를 분리오일로부터 제거한 후 열교환기를 이용하여 열을 회수함으로써 에너지를 절약[13]할 수 있다.

3. 2. 분리오일 중 아스팔텐, 금속성분 및 황성분의 함량

아스팔텐은 알킬 결사슬(alkyl side chain) 형태를 가진 응축된 다핵 방향족(condensed polynuclear aromatic ring)으로 구성된 화합물로서 작은 계는 방향족고리가 6개 정도이며 큰 계에서는 15~20정도를 가진다[14]. 이와 같이 고분자 화합물인 아스팔텐은 분리공정 중 열을 가하게 되면 점차적으로 탄소의 함량이 증가된 carbene과 carboide 물질로 변하다가 최종적으로 코크스를 생성한다. 생성된 코크스는 촉매분해공정시 촉매의 기공에 침적되어 촉매의 활성도를 급격히 저하시킨다[15]. 그러므로 석유 잔사유를 효과적으로 개

Table 3. The Asphaltene Contents(wt%) for Deasphalted Oil from Atmospheric Residue with n-Pentane at Experimental Conditions

Pressure (bar)	Temp. (°C)			
	170	190	210	230
47	2.61	1.82	1.01	0.37
81	-	-	1.69	-
121	-	-	2.31	-

Table 4. Elemental Analysis in Extracted Oil from Atmospheric Residue

Conditions	170°C	190°C	210°C		
	47bar	47bar	47bar	81bar	121bar
V+Ni, ppm	76	63	49	58	72
Demetallization, wt%	63.81	70.00	76.67	72.38	65.71
S <sup>a</sup> , wt%	3.46	3.39	3.24	3.35	3.43
Desulfurization, wt%	19.53	21.16	24.65	22.09	20.23

a) C, H, N, S analysis normalized to 100%

질하기 위하여는 분리오일에 함유하고 있는 아스팔텐 함량이 낮아야 한다.

Table 3은 실험영역에서 아스팔텐의 함량을 나타내고 있다. 실험영역에서 아스팔텐 함량은 압력이 증가하고 온도가 낮을수록 증가함을 보이고 있다. 이는 분리수율 증가는 고분자 화합물인 아스팔텐에 대한 용해도를 증가시키기 때문이다.

상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리 후 분리오일을 다른 공정의 원료로 이용시 중금속 및 황의 함량이 낮아야 한다. 상압 잔사유 중 다량이 함유되어 있는 바나디움 및 니켈과 같은 금속성분은 촉매에 존재하는 활성점을 피독시킴으로써 촉매의 비활성화[16]를 야기시킨다. 이에 따라 중질유 경질화 공정에서는 금속제거 공정으로 금속성분을 제거한 후 공정의 원료로 사용한다. 또한 석유 잔사유 중에 함유되어 있는 황은 대부분은 thiophene 형태의 화합물로서 황과 탄소가 단일결합으로 된 heterocyclic ring을 이루고 있다. 증류유 중 황성분이 존재하게 되면 연소시 황산화물이 대기중에 배출되어 인체에 지대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 수분과 결합하여 산성비를 만든다.

본 연구에서 사용한 시료 중 금속성분 함량은 V, Ni이 가장 많이 함유하고 있어 분리오일 중 금속 제거율을 V, Ni의 변화로, 황성분은 C, H, N, S을 100 wt%로 계산 후 황 제거율을 나타내었다.

Table 4는 분리오일 중 금속성분 및 황성분의 함량을 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 분리오일 중 금속성분은 63~76wt%로 높은 제거율을 보이고 있으나, 황성분은 19~24wt%로 제거율이 낮다. 이는 시료 중 금속성분은 아스팔텐에, 황성분은 몰텐에 대부

분 존재하기 때문이다. 시료인 상압 잔사유는 그룹 화합물로 아스팔텐, 수지 및 오일로 구성되어 있으며, 본 연구에서 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일 분리는 시료 중 아스팔텐을 제거한 몰텐(수지+오일)성분을 분리하기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상압 잔사유로부터 탈아스팔트오일을 분리하기 위하여 47bar, 230°C에서 온도 및 압력의 영향에 대하여 조사하였다. 또한 분리실험 후 분리오일 중 아스팔텐, 금속 및 황성분을 분석하였다.

1. 조업영역 내에서 분리수율은 압력이 높고 온도가 낮을수록 즉, 용매의 밀도 증가에 따라 증가하고 있다. 이때 밀도 증가는 펜탄 용매와 상압 잔사유 중 경질 유분과의 친화력을 증가시켜 분리수율을 상승시키기 때문이다.

2. 조업영역 내에서 분리수율은 임계영역에서 상승하고 있는데, 이는 임계영역에서는 다른 영역보다 분리수율을 상승시키는 물리적 성질이 증가하기 때문이라 판단된다.

3. 분리오일 중 아스팔텐 함량은 분리수율이 증가함에 따라 증가함을 보이고 있다. 또한 금속성분은 많은 양이 제거되었으나 황성분의 제거량은 낮음을 보이고 있다.

#### 참고문헌

1. B. Schuetze and H. Hoffman, *Hydrocarbon Processing*, **65**, 75 (1984).
2. 이득기, 이인철, 석유와 윤활, **9**, 68 (1992).
3. 川眞田直之, *ケミカル.エンジニセリグ*, **43** (1985).
4. J. A. Gearhart and L. Garwin, *The Oil and Gas Journal*, **74**, 63 (1976).
5. 백일현, 이금배, 화학공업과 기술, **8**, 68 (1990).
6. M. Hasan, M.N. Siddiqui, and M. Arab, *Fuel*, **67**, 1131 (1988).
7. M. E. Paulaitis, V. J. Krukonis, and R.C. Reid, *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179 (1983).
8. J. Long and Y. Fan, *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing section)*, **5**, 1 (1989).
9. K. E. Starling, "Fluid thermodynamic properties

- for light petroleum systems”, Gulf Publishing Co., Houston, Texas, USA(1973).
10. 백일현, 김춘호, 김성현, 김영일, 홍성선, 에너지공학, 2, 68 (1993).
  11. J. Hwang, Ph. D. Dissertation, University of Utah, UT, USA (1992).
  12. M. A. McHugh and V. J. Krukoni, “Supercritical Fluid Extraction”, Butterworth Publishers, Stoneham, MA, USA (1986).
  13. R. E. Leonard, U.S. Pat. 4, 290, 880 (1981).
  14. J. G. Speight and S.E. Moschopedis, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 24, 910 (1979).
  15. J. G. Speight, “The Chemistry and Technology of Petroleum”, Marcel Dekker, Inc., N.Y., USA (1980).
  16. P. W. Tamm, H. F. Harnsberger, and A. G. Bridge, *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 262 (1981).