

水素添加 改質工程 潤滑基油의 製品 및 特性

李 斗 遠

(雙龍精油(株)溫山工場 潤滑生産部長)

1. 最新 水素添加 改質工程

雙龍精油는 潤滑基油 生産을 위한 最新工程인 Gulf 特許의 水素添加 改質工程을 採擇, 일본, 캐나다에 이어 世界에서 3 번째로 建設된 工場으로서 國內 需要全量을 輸入에만 依存해 오던 在來式 工程인 溶劑抽出 方式의 潤滑基油를 대신하여, 最高級 品質의 潤滑基油를 國內에 安定的으로 供給할 수 있는 確固한 基盤을 마련하고 지난 5 년여 동안 國內需要에 적극 供給해오고 있다.

一般的으로 볼때 雙龍精油에서 生産·供給하고 있는 潤滑基油는 國內 各 精油社等 潤滑油 配合(製造)会社에 供給되어 用途에 따라 添加劑를 配合하는등, 小包裝 段階를 거쳐 一般需要者에게 販賣되는데, 完製品 潤滑油의 使用은 대략 65% 정도가 自動車에 쓰여지고 있으며 工場等 産業施設에 23%, 선박, 기타 용도로 12% 정도의 사용분포를 보이고 있다.

酸化·熱安定性은 基油의 生命

不純物除去 完璧, 色相 뛰어난

水素添加 改質工程은 在來式 工程인 溶劑抽出 方式과 어떤 差異點을 갖고, 製品의 特性이 어떤 차이를 나타내는 가를 알아보기 위해서는 2 가지 방식에 의한 제품의 장단點을 比較해 보는 것이 바람직하다고 하겠다.

이와 같은 2 가지 방식의 單純比較에 앞서 우선 水素添加 改質方式에 의한 雙龍精油 潤滑基油의 根本的인 特徵을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

첫째 水添改質 工程에서 生産된 製品은 점도

지수가 높고 酸化安定性 및 熱安定性에 뛰어난 우수성을 보이고 있는데 이는 不純物인 잔류탄소, 유황 및 질소분을 완벽하게 제거하여 색상이 뛰어나고 芳香族 성분과 灰分이 제거된 최고급 품질이란 점을 입증하고 있다.

둘째는 潤滑油 完製品을 生産(배합)하는 단계에서 酸化防止劑 및 점도지수 향상제등 첨가제를 配合할때 상승효과가 월등하게 향상되기 때문에 적은 양의 첨가제로 완제품 生産 코스트가 절감된다는 점이다.

세째는 동일한 점도지수를 기준으로 取率을 비교할때 溶劑抽出 方式보다 높은데, 이것은 원료유중 潤滑基油로서 부적합한 성분도 触媒反應에 의해 탄화수소의 구조를 변화시켜 潤滑基油 성분으로 轉換시켜 주기 때문이다.

네째는 운전가혹도(Severity)의 조절로 제품 生産 방식의 變更이 용이하다는 점이다.

다섯째, 溶劑抽出基油는 원유의 종류나 性状에 따라 限定된 製品의 特性이 결정되나 水添 개질공정은 運轉變數의 조절만으로 製品特性은 물론 品質을 일정하게 유지할 수 있다는 점이다.

여섯째, 이와같은 製品 자체의 長點외에 潤滑基油 製造過程에 따라 副生되는 나프타, 경유 등 정제도가 높은 副產物이 生産된다는 점등을 들 수 있다.

2. 潤滑基油 製造工程

원유는 常圧蒸溜工程에서 沸點에 따라 개스분, LPG, 납사, 등유 및 경유가 분리되고, 나머지

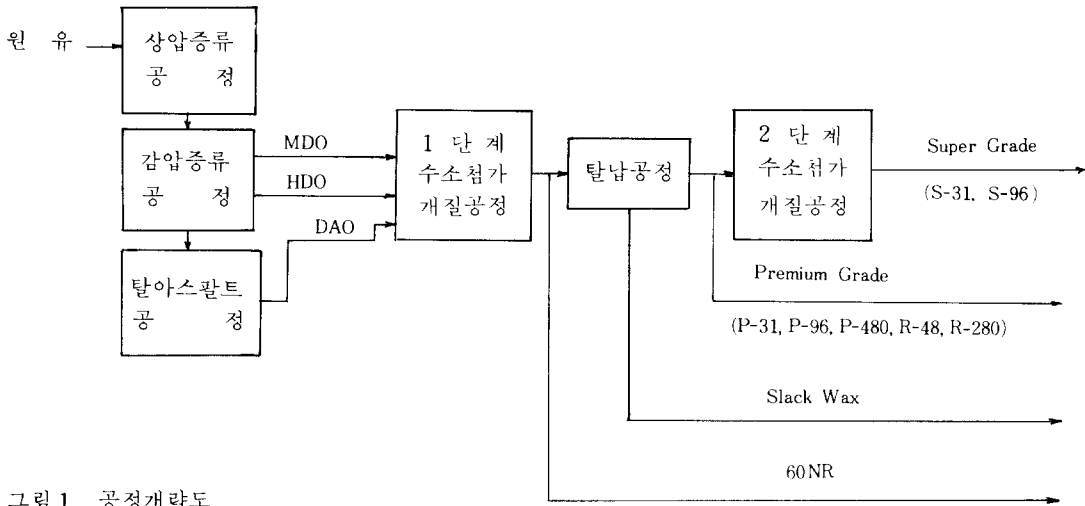


그림 1. 공정개략도

常压残渣油는 減压蒸溜工程으로 보내져 潤滑基油의 원료유인 MDO (Medium Distillate)와 HD O (Heavy Distillate Oil)가 얻어지고, 減压残渣油는 다시 아스팔트 除去工程에서 솔벤트를 이용하여 RDC (Rotating Disc, Contactor) 라는 장치에서 아스팔트가 抽出되고 DAO (Deasphalted Oil)가 생산되며, 이 DAO도 潤滑基油의 원료유로 사용된다.

이들 세 종류의 원료유는 潤滑基油의 종류에 따라 單獨으로 또는 調合된 狀態로 1 단계 水添改質工程에 투입되어 고온고압의 조건에서 특수촉매가 裝入된 반응기에서 수소와 반응하여 潤滑基油에 적합한 性分으로 전환된다. 1 단계 수소첨개질공정을 거친 潤滑基油는 상당량의 Wax 분을 포함하여 常溫에서도 流動성이 거의 없으며, 따라서 脱蠟工程에서 MEK (Methyl-Ethyl-Keton) 溶劑를 使用하여 왁스분을 除去하여 流動성이 개선된 고급潤滑基油가 生産된다. 이 高級潤滑基油의 一部는 다시 2 단계 수소첨개질공정에서 安定性和 色相이 뛰어난 최고급 품질의 潤滑基油가 生産된다.

가. 潤滑基油 水素添加 改質工程

双龍精油는 高級潤滑基油 生産에 적합한 Gulf 사 特許의 水素添加 改質工程을 채택하고 있으며, 이 工程은 고온, 고압의 苛酷한 운전조건

하에서 高價의 特殊 触媒에 의한 복잡한 化学反應등이 요구되는 高도의 技術이 集約된 Process이다.

製品의 種類에 따라 各種 源料油는 水素와 함께 높은 온도, 압력하에서 특수한 触媒가 들어 있는 反應機를 거치게 된다. 이 反應機에서는 水素化分解反應, 水素飽和反應 및 水素化異性化反應등 까다로운 化學反應을 거쳐 유황분, 질소분 등의 불순물이 淸끗히 제거된 高粘度指數 (HV I)의 高級潤滑基油가 제조된다.

포화반응으로 多核芳香族 化合物은 单核나프텐 化合物로 轉換되며, 유황분, 질소분 및 산소등을 포함한 성분도 역시 飽和反應으로 유화수소, 암모니아 및 물로 전환되어 이들 불순물이 제거됨과 동시에 安定한 分子構造의 化合物로 變하게 된다.

多核나프텐 化合物은 다시 单核나프텐 化合物로 분해되며, Normal-파라핀구조의 化合物은 iso-파라핀구조로 전환된다.

이런 여러단계의 복잡한 반응을 거치며, 원료유종의 潤滑基油로서 不適合한 分子構造는 水添改質反應으로 潤滑基油로서의 適合한 流動特性을 갖는 单核나프텐 구조 및 iso-파라핀 구조의 炭化水素로 전환시켜줌으로써 在來式의 溶劑抽出法에 비해 潤滑基油의 收率은 10-50%가 더 높다.

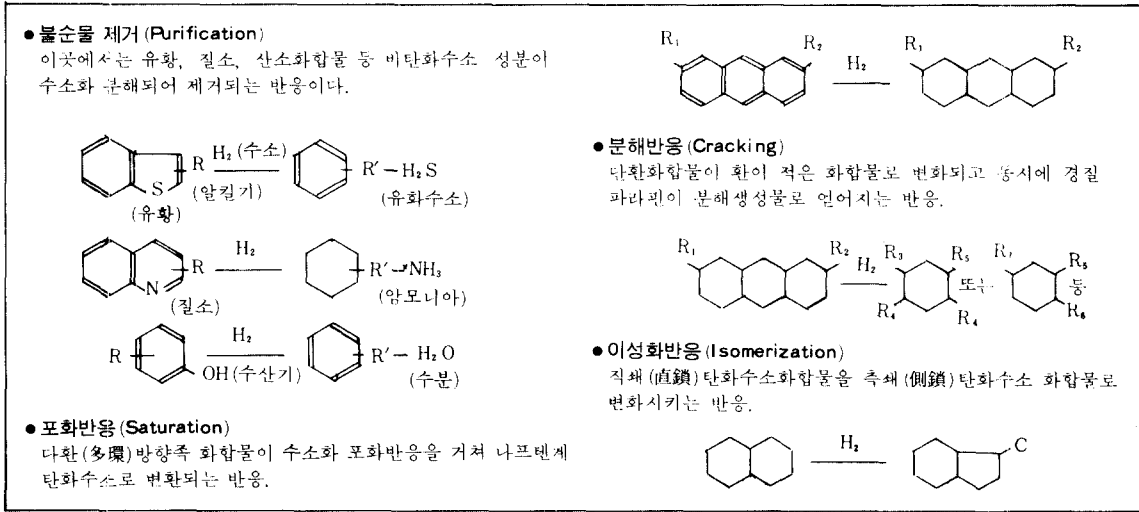


그림 2. 潤滑基油 改質工程

일반적인 潤滑基油 水素添加 改質工程의 반응 조건은 아래와 같다.

- 압 력 : 2,000-3,000psia
- 온 도 : 600-800° F
- 액공간속도 : 0.25-1.5 Vol/Hr/Vol
- 수소순환량 : 3,000-8,000SCFB

수소첨가 개질에 의한 Saturation 反應을 促進시키기 위해서는 원료유의 성상에 따라 적합한 運轉條件의 선택이 중요하다.

일반적으로 触媒溫度를 증가시키에 따라, 液空間速度를 낮게 함에 따라서 또한 水素分壓을 높게 유지함에 따라서 Saturation 반응은 活性化된다.

그러나 무엇보다도 優秀한 性能을 가진 触媒가 선택되어야 함은 물론이다.

그림 3과 그림 4는 각각 아로마틱의 飽和反應에 미치는 触媒, 액 공간속도 및 触媒溫度의 영향과 수소분압의 영향을 나타내주고 있다.

그림 5는 原料油의 性狀에 따라 얻어지는 潤滑基油의 性狀變化를 보여준다.

나. MEK Dewaxing 工程

1 단계 水素添加 改質工程에서 제조된 潤滑基油는 상당량의 왁스(Wax)분을 함유하고 있

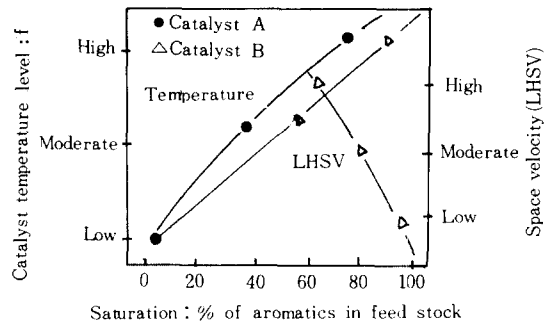


그림 3. 飽和反應에 미치는 촉매, 액공간속도 및 촉매온도의 영향

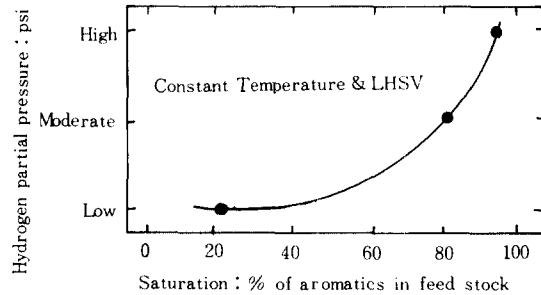


그림 4. 飽和反應에 미치는 수소분압의 영향

기 때문에 流動點이 높아 저온에서는 使用될수 없으므로 潤滑基油의 低溫特性을 향상시키기 위

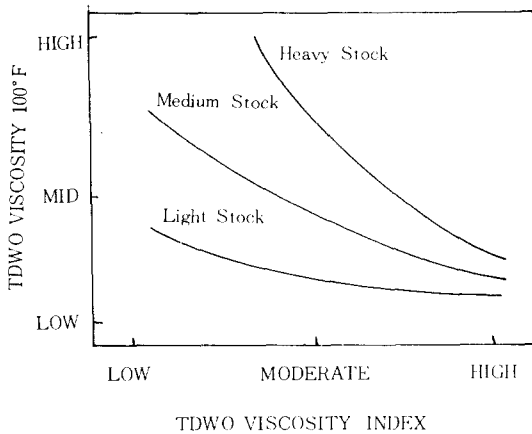


그림 5. 潤滑基油의 性狀变化

해서는 Wax의 除去가 필요하다.

왁스분 제거에는 MEK, Propane, Dichloroethane-Methylene Chloride 등의 溶劑가 사용되며 雙龍精油는 MEK-Toluene을 溶劑로 사용하는 Taxaco 特許의 MEK 脫蠟工程을 채택하고 있다. 이 工程에서는 MEK와 Toluene을 혼합한 용제를 사용하여 영하 26℃까지 冷却시켜 Wax분을 結晶化 시킨후 眞空濾過機에서 分離, 除去시켜 潤滑基油의 流動點을 향상시키고 副産物로서 Slack Wax 제품이 얻어진다.

왁스제거에 사용되는 溶劑인 MEK는 오일만을 選擇적으로 溶解시켜 저온에서 왁스의 석출을 유도하지만 濃度가 너무 높으면 오일과 용제의 상분리(Phase Separation)을 일으키며, Toluene은 오일과 Wax에 모두 좋은 용제로서 저

온에서 混合溶液의 粘度를 낮게 유지해준다.

따라서 유종에 따라 적절한 용제의 配合가 매우 重要하다.

또한 溶劑의 조성분 아니라 溶劑의 混合比 (Solvent Ratio) 및 주입위치와 最適 冷却速度 (Chilling Rate)의 유지등이 매우 重要한 變數가 되고 있다.

다. 2段階 水素添加 改質工程

왁스가 除去된 潤滑基油製品은 高度의 精製가 요구되는 特性에 맞추어 나시 特殊觸媒가 들어있는 2단계 水素添加反應機에서 수소와 반응시켜 色相과 熱 및 紫外線에 대한 安定性을 향상시켜 最高級 漸滑基油 製品으로 생산된다.

3. 潤滑基油 生産製品

雙龍精油가 生産하고 있는 高級潤滑基油는 精製度에 따라 最高級基油 (Super Grade)와 高級基油 (Premium Grade)로 나누어지며, 나시 粘度에 따라 最高級基油는 S-31과 S-96의 2종으로, 高級基油는 P-31, P-96 및 P-480 3종등 모두 5종을 생산하고 있다.

이들 高級潤滑基油 外에 普通潤滑基油로서 R-48 및 R-280을 生産하고 있다. 60NR은 高級基油 工程의 副産物로서 스프링유로 사용되고 있고, 왁스는 왁스除去 工程에서 副産物로 生産되며 왁스粒子 結晶에 따라 크리스탈 왁스 (Crystalline Wax)와 마이크로 크리스탈왁스 (Microcrystalline Wax)의 2종으로 구분된다.

表 1. 윤활기유 제품규격

제 품 구 분	점 도, CST	점도 지수 (VI)	
슈퍼 (Super Grade)	S-31	29.5±1.5 (40℃)	98이상
	S-96	96.2±1.8 (40℃)	"
고급 (Premium Grade)	P-31	29.5±1.5 (40℃)	"
	P-96	96.2±1.8 (40℃)	"
	P-480	31.8±1.1 (100℃)	"
보통 (Regular Grade)	R-48	47.5±7.5 (40℃)	75~85
	R-280	19.0±2 (100℃)	70~75

크리스탈 왁스는 精製 후 주로 양초와 코팅용으로 사용되며 마이크로 크리스탈 왁스는 일부가 防錆油로서 사용된다.

4. 水添改質基油의 品質

苛酷한 반응조건 아래서 水素添加 改質法으로 製造되는 潤滑基油는 溶劑抽出法으로 製造되는 潤滑基油에 비해 表2에서 보는 바와 같이 粘度指數가 높고 色相이 우수하며 精製度가 뛰어나 질소, 유황분 등의 불순물이 매우 적다.

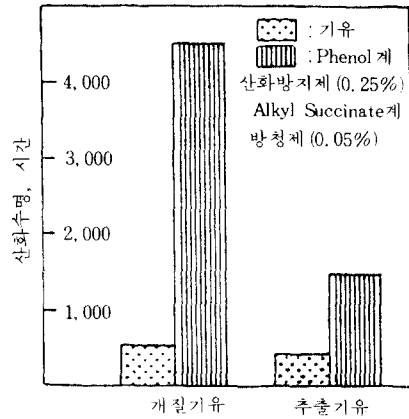
한편 水添改質基油는 수첨개질반응에 의해 아로마틱成分 및 불포화成分이 극히 적어서 酸化 및 熱安定性이 매우 우수하다. 케솔계 酸化防止劑 0.25%를 添加한 개질基油의 산화수명은 溶劑抽出基油에 비해 약 4배 정도 긴것을 알 수 있다.

또한 완제품의 酸化安定性 비교시험에서도 시간에 따른 全酸価의 증가는 溶劑抽出基油에 비해 매우 작게 나타나 酸化防止劑의 첨가효과가 뛰어난 것을 알 수 있다.

基油中の 극성 불순물인 S, N, O, C-C 不飽和物은 添加劑 효과를 減少시키는 주요원인이 되고 있다. 수첨개질基油는 高純度로 정제되어 있기 때문에 添加劑의 첨가효과가 뛰어나다. 아민계 산화방지제(PNA) 1% 첨가후의 유황함량에 따른 酸化安定性 試驗結果, 유황함량이 10 ppm 정도로 낮은 水素添加改質基油가 3,000 내지 10,000ppm의 유황성분을 포함한 溶劑抽出基油에 비해 安定性이 매우 큰 것을 알 수 있다.

表2. 높은 점도지수 및 정제도

구분	용제추출기유	수소첨가개질기유
점도지수	낮 다	높 다
잔류탄소분	많 음	적 음
유황분	많음(10,000 ppm 이상)	극소(10ppm 이하)
질소분	많음(1,000ppm)	극소(5 ppm 이하)
방향족성분	많 음	극 소
불포화분	많 음	적 음
색상	진 함	연 함



※ 시험법: 터어빈유 산화시험 (JIS K2515)

그림 6. 산화방지제 첨가효과비교

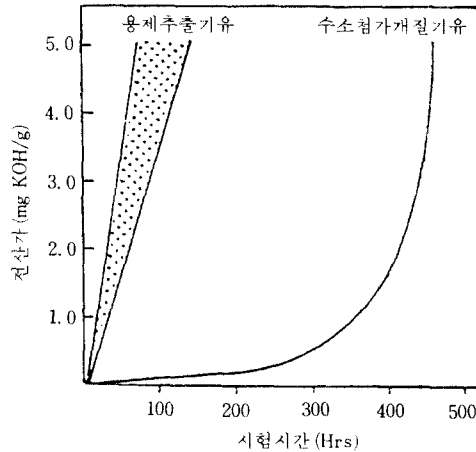


그림 7. 완제품의 산화 안정성 비교

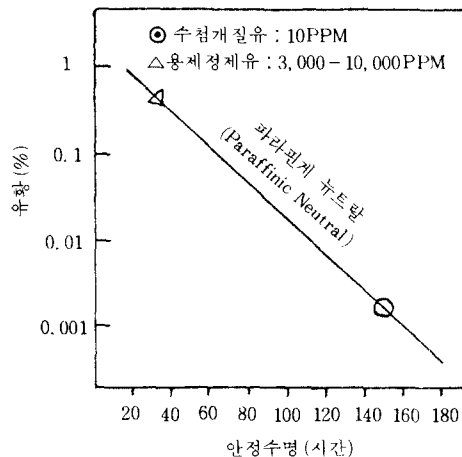


그림 8. 유황함량에 의한 산화안정성 비교

自動車工業의 발달은 물론 경제발전에 따른 高度産業化로 정밀한 産業機械施設의 안전조업과 값비싼 기계장치의 수명연장등을 위해 高級潤滑油의 需要增加는 필수적이다. 최신기술의 水素添加改質基油로 生産된 高級潤滑油의 性能은 溶劑抽出基油로 生産된 潤滑油에 비해 다음의 몇가지 표에서도 월등하게 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

水添加改質基油에 의한 엔진오일은 少量의 添加劑 주입으로도 우수한 성능을 發揮하며 美軍規格 및 캐터필러(Caterpillar)사 규격에도 모두 合格한 것이 이를 잘 설명해 주고 있다. <表 3>

기어오일(Gear Oil)의 가장 중요한 性能은 酸化安定性으로서 TOST(Thermal Oxidation Stability Test) 시험에서 水添加改質基油는 粘度

表 3. 엔진오일 성능비교

시 험 항 목	용제추출기유	수침개질기유	MIL-L-46152 미군규격
점도증가율, 40시간 100°F, %	33	7	400Max
Sludge 생성률 (10=Perfect)	9.4	9.0	8.5Min.
Varnish 생성률(%)	8.1	8.3	8.0Min.
Groove Filling	16	6	30 Max.
Bearing 감량, mg	39.1	31.9	40 Max.

增加率이 작고 不溶成分 생성이 훨씬 적어 酸化安定性이 우수한 것으로 나타났다. <表 4>

터빈오일은 각종 回転機械의 베어링(Bearing)에 사용되는 대표적인 潤滑油로 酸化安定性, 防錆性 및 泡粒防止性이 양호해야 되며 高温에서 사용되기 때문에 특히 酸化安定性이 우수해야 한다. <表 5>

表 4. 기어오일의 성능 비교

시 험 항 목	용제추출기유	수침개질기유	MIL-L-2105B 미군규격
점도증가율 210°F, %	15	7	100Max.
펜탄불용성분, Wt %	0.66	0.14	30Max.
벤젠불용성분, Wt %	0.40	0.07	2.0Max.

表 5. 터빈오일 성능비교

산화 안정성 시험 (Acid No. 2 소요시간)		
침가제 (산화방지제) 농도	용제추출기유	수침개질기유
0.1 %	1,480	3,190
0.25 %	2,150	4,460
0.50 %	2,340	5,000이상