

## 초임계 n-Pentane 용매를 이용한 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일의 추출에 관한 연구

백일현 · 김춘호 · 김성현 · 김영일 · 홍성선\*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

\*충북대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 2월 4일 접수, 1993년 8월 23일 채택)

## A Study on the Extraction of Heavy Hydrocarbon Oil from Atmospheric Residues Using Solvent of Supercritical n-Pentane

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

Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungbuk National University, Cheongju, Korea

(Received 4 February 1993; accepted 23 August 1993)

### 요 약

초임계 n-pentane 용매를 사용하여 상압잔사유로부터 고가물질인 중질 탄화수소오일 추출시 조압조건에 따른 추출수율의 변화를 조사하였다. 또한 추출실험후 추출유중 잔존하는 아스팔텐, 금속성분 및 황성분을 분석하였다. 추출수율은 초임계 실험영역에서 압력이 높을수록, 온도가 임계온도 근처에 근접할수록 증가함을 보이고 있으며, 추출유에 함유된 금속성분의 양은 상압잔사유의 금속성분의 양에 비해 현저히 감소되었으나 황성분의 양은 소량 감소하였다.

**Abstract**—Supercritical extraction of residual oil was performed using n-pentane as a supercritical solvent. The amount of asphaltene, metal complex and sulfur contents of extracted oil as well as the oil-extraction yield were investigated during this experiment. Oil-extraction yield was increased as the system pressure was increased and the temperature was approached to the critical temperature of n-pentane. The metal complex content of extracted oil was much decreased when compared with that of residual oil, however, the sulfur content of extracted oil was slightly decreased when compared with that of residual oil.

### 1. 서 론

석유자원의 성상은 점차 악화되어 가는 반면에 소비 구조상 석유제품의 고급화가 요구되고 있으며, 갈수록 심각한 환경문제에 대처하기 위해서는 열악한 성상의 석유잔사유를 고품질 경질유분으로 개질하기 위한 효과적인 공정의 개발이 매우 중요하다. 또한 이와 같은

공정 개발은 석유자원의 효율적인 이용으로 자원이용을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 석유수급의 계절적, 시간적 한계성을 극복함으로써 안정적인 석유제품을 공급할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 원유를 상압증류할 경우 유분의 특성에 따라 9-14 wt%의 LPG, 25-35 wt%의 가솔린, 등유, 경유 등의 증류유와 탑하단으로 35-65 wt% 상압잔사유로 분

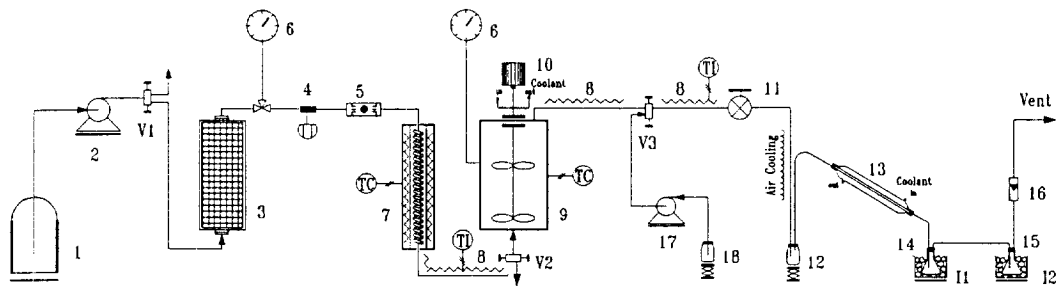


Fig. 1. Flow diagram of experimental apparatus.

- |                       |                             |                      |                            |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 1. n-Pentane cylinder | 7. Preheater                | 13. Water condenser  | 18. Washing bottle         |
| 2. Metering pump      | 8. Heating tape             | 14. Solvent trap(I)  | V1-V2: Valve               |
| 3. Solvent reservoir  | 9. Autoclave                | 15. Solvent trap(II) | I1-I2: Ice bath            |
| 4. Regulator          | 10. Electromagnetic stirrer | 16. Flowmeter        | TI: Temperature indicator  |
| 5. Check valve        | 11. Metering valve          | 17. Chemical pump    | TC: Temperature controller |
| 6. Pressure gauge     | 12. Extracted oil bottle    |                      |                            |

리된다[1]. 상압증류탑에서 증류된 경질유분은 연료유로 직접 사용할 수 있으나, 상압잔사유에는 아스팔텐과 고분자량 탄화수소오일 및 소량의 황과 유기금속화합물들이 포함되어 있어 저급연료로 이용되고 있으므로 이들을 적절히 분리한다면 보다 부가가치 높은 석유제품으로 이용할 수 있다.

이에 따라 석유잔사유로부터 고분자 화합물을 제거한 고부가가치의 오일을 분리하기 위하여 용매추출공정이 이용되어 왔으나, 종래공정은 많은 에너지소비로 인하여 새로운 공정이 요구되는 바, 초임계유체를 이용하여 석유잔사유로부터 중질 탄화수소오일의 분리 및 추출유로부터 용매를 회수하는 공정[2]이 새로운 에너지 절약형 공정으로 대두되었다.

초임계 용매가 상업적으로 이용되는 두 가지 특징중 첫째로 초임계 상태에서 높은 용해력 또는 선택적 용해성을 가진 용매를 사용하여 특정물질을 추출하는 것이며, 다른 하나는 초임계 영역에서 큰 용해도 변화를 나타내는 특성을 이용하여 용매와 용질을 분리하는 것이다[3]. 초임계 용매의 특성을 이용하여 석유잔사유로부터 중질 탄화수소오일을 추출하고 추출유로부터 용매를 분리하는 대표적인 공정으로 propane 또는 n-pentane 용매를 이용한 ROSE(Residuum Oil Supercritical Extraction)공정[4]을 들 수 있다.

ROSE 공정은 1954년 Kerr-McGee사가 원유중 추출되지 않은 중질분으로부터 보다 부가가치가 높은 제품을 생성하기 위한 공정으로 개발되어 1959년까지 조업되었다가 그후 경제성 문제로 건설되지 않았다. 그러나 1970년대 오일쇼크후 계속적인 원유가 및 조업비의 상승으로 인하여 1970년대 후반에서 상용화되었다. ROSE 공정은 연속적으로 에너지를 회수하여 에너지 절감 및

잔사유중 아스팔텐, 수지, 중질 탄화수소오일을 순차적으로 분리하여 석유제품의 효율성을 증진시킨 공정으로 낮은 운전비, 다양한 용매의 선정, 최대수율 및 질적으로 향상된 오일을 얻을 수 있고, 다양한 원료를 공정에 이용할 수 있으며, 종래의 용매추출공정에서 쉽게 ROSE 공정으로 전환할 수 있다는 장점을 가지고 있다[5].

본 연구에서는 초임계 n-pentane 용매를 사용하여 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일의 추출실험을 수행하였으며 온도, 압력에 따른 추출수율의 변화를 조사하였다. 이에 따라 (주)유공의 상압잔사유를 시료로 하여 500 cc 용량의 autoclave을 반응기로 한 반연속(semi-continuous) type의 추출장치로 실험을 하였다. 중질 탄화수소오일의 추출특성을 규명하기 위하여, 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향을 관찰하였으며, 추출유중 아스팔텐, 금속성분 및 황성분을 조사하였다.

## 2. 실험

초임계 용매를 이용하여 석유잔사유로부터 중질 탄화수소오일과 아스팔텐을 분리하기 위한 반연속 type의 실험장치는 Fig. 1과 같다. 본 실험장치는 용매공급부, 용매추출부, 분리장치부로 구분할 수 있다.

용매공급부는 추출용매를 일정한 압력으로 용매추출부에 연속적으로 공급하는 장치로써 초임계 유체로 사용된 n-pentane을 고압용 계량펌프(Milton Roy, M/N: MB1-M32-PO51)를 이용하여 내부용량 약 500 cc 정도의 용매저장조에 가압공급하였으며, 가압된 n-pentane은 압력조절기(Tescom, M/N: 26-1024-24)를 이용하여 일정한 압력으로 용매 추출부에 공급하였다. 이 때 용매 저장조의 압력은 HIP Gauge(Ashcroft, M/N: 4.5PG10)

를 이용하여 측정하였으며, 압력조절기와 용매 추출장치 사이에 check valve(HIP, M/N : 30-41HF4-T)를 설치하여 압력조절기에서 갑작스런 압력 감소에 따른 용매 추출장치에 있던 잔사유의 역류를 방지하였다.

용매추출부는 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일을 연속적으로 추출하는 장치로써 500 cc 부피의 autoclave(Autoclave Engineers, M/N : AEOO5AS29 AE)를 주반응장치로 사용하였다. Autoclave의 최대 허용온도와 압력은 온도 649°C 에서 압력 1,337 bar이며, 내부에 self sealing되는 교반장치가 부착되어 있어 고온·고압 실험 장치로 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. 이 때 Heise Gauge의 full scale reading(400 bar)에서  $\pm 0.5\%$ 의 정확도를 나타내었고, autoclave의 온도는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절되었으며, 압력은  $\pm 1$  bar의 범위내에서 조절이 가능하였다.

분리장치부는 추출장치부로부터 유출된 추출물중 오일과 용매를 분리하기 위한 장치로써 autoclave내에서 가압된 기상의 용질과 용매는 고온, 고압용 metering valve(HIP, M/N : 30-11HF4-HT-V)를 통하여 대기압으로 감압하여 추출하였다. Metering valve를 통하여 추출된 용질과 용매를 감압시킬 경우 발생하는 막힘 현상을 방지하기 위해 heating tape(Thermolyne, M/N : TAX 37)를 이용하여 metering valve를 항상  $200^\circ\text{C}$  정도로 가열하였다. Metering valve에서 유출된 추출유는 대부분 일차 오일 bottle에 응축되며, 기화된 n-pentane은 응축기를 지남에 따라 대부분 응축되어 이차 bottle에 모이게 된다.

초임계 유체를 이용한 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일을 추출하기 위한 실험절차는 다음과 같다. 상온에서 100 g의 상압잔사유를 반응기에 넣은 후 로의 온도와 반응기의 온도가 평형에 이르는 6시간 정도 가열하였다. 반응기를 가열하는 동안 용매를 계량펌프로 공급하여 예비 저장조에 200 bar 정도로 저장한다. 이 때 반응기와 로가 설정된 온도에 이르면 압력조절기 전후의 밸브를 연 후 서서히 압력조절기를 조절하여 반응기내의 압력을 올려준다. 설정된 온도 및 압력에 도달되면 고압반응기의 배출밸브를 연 후 metering valve를 서서히 열다가 기화된 추출물이 나오면서부터 더욱 미세한 조절을 하여 반응기내에 유량을 조절한다. 추출시 metering valve stem의 tip내에 아스팔텐의 응고 및 J-T 효과[6, 7]에 의한 icing의 생성에 따른 막힘현상을 제거하기 위하여 metering valve의 온도를  $200^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, metering valve의 stem을 조심스럽게

Table 1. Characterization of feedstock

|  | Atmospheric residue       | Maltenes <sup>a)</sup> | Asphaltenes <sup>a)</sup> |
|--|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| <b>Properties</b>                        |                           |                        |                           |
| Flash point( $^\circ\text{C}$ )          | 154                       |                        |                           |
| Specific gravity(15/4 $^\circ\text{C}$ ) | 0.9929                    |                        |                           |
| Gravity, $^\circ\text{API}$              | 10.89                     |                        |                           |
| Conradson carbon residue, wt%            | 14.7                      |                        |                           |
| Pour point, $^\circ\text{C}$             | 7.5                       |                        |                           |
| Viscosity, cSt                           | 4,409@50 $^\circ\text{C}$ |                        |                           |
| Asphaltenes <sup>a)</sup> , wt%          | 14.83                     |                        |                           |
| Maltenes <sup>a)</sup> , wt%             | 85.17                     |                        |                           |
| <b>Elemental analysis<sup>b)</sup></b>   |                           |                        |                           |
| 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                       |

<sup>a)</sup>As determined with n-pentane

<sup>b)</sup>C, H, N, S analysis normalized to 100%

조절하여 유량을 조성하므로써 아스팔텐의 유출을 방지하였다. 작업은 1시간 동안 유출된 용매에 따른 평균추출량을 기준으로 하여 측정하였다. 추출물중 용매는  $30^\circ\text{C}$ 의 열풍으로 3-4시간 가열후 상온에서 1일을 방치하여 용매를 완전히 날려 보낸 후 순수한 오일성분만 정량을 하였다. 최종적으로 추출된 오일중 아스팔텐을 분리하여 정확한 오일의 양을 측정하였다. 실험이 일회 끝날 때마다 metering valve내의 이물질들을 제거하기 위하여 chemical pump를 이용하여 세척하였다.

본 연구에서 사용한 시료는 (주)유공에서 생산된 상압잔사유로써 성상은 Table 1과 같으며, 추출용매는 Tedia Co.(HPLC grade)의 n-pentane을 사용하였다.

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.

본 실험에서 추출유중 아스팔텐의 함량을 측정하기 위하여 n-pentane을 용매로 사용하였다. 분석방법은 추출유 1 g을 aluminum crucible( $1.2 \pm 0.5$  g)에 넣어 정확히 정량한 후 비이커에서 추출유 : 벤젠 : n-pentane을

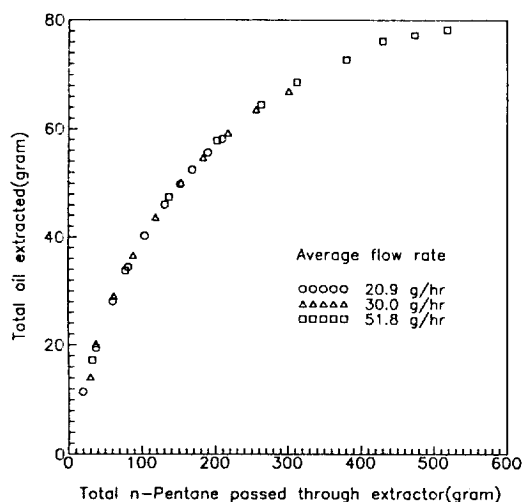


Fig. 2. The extraction yield of atmospheric residue (100 g input) as a function of average flow rate at 210°C, 79 bar.

1:1:40(vol%)[8]으로 혼합후 초음파 세척기를 이용하여 완전히 용해시킨다. 용액을 기공이 0.45  $\mu\text{m}$ 인 membrane filter paper(Millipore Co.)를 장착한 가압여과 장치를 이용하여 각 용매의 불용분을 얻고 이를 약한 열풍으로 충분히 건조시켜 무게를 측정하여 아스팔텐의 함량을 계산하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 상압잔사유 이용을 극대화하기 위하여 n-pentane의 임계상태(196.6°C, 33.3 bar) 이상인 초임계 영역에서 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일을 추출하기 위한 실험을 수행하였다. 추출실험은 온도, 압력의 변화에 따른 추출되는 오일의 양을 조사하기 위하여, 압력범위는 47 bar, 80 bar 영역(77, 81 bar), 120 bar 영역(118, 121 bar), 온도범위는 210, 230, 250°C에서 수행하였다.

본 실험을 수행하기에 앞서 사용하는 용매 유량의 변화가 오일의 추출수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 나타난 결과와 같이 사용된 용매 유량이 20.9, 30.0, 51.8 g/hr로 변화되어도 단위 용매당 추출된 추출유의 양은 일정함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 위에 사용된 용매 유량 영역에 포함되는 27.1-44.6 g/hr에서 상압잔사유의 추출실험을 수행하였다.

일반적으로 추출수율은 시간에 따른 함수로 표기되지만 본 연구에서는 추출수율을 소비된 용매의 함수로

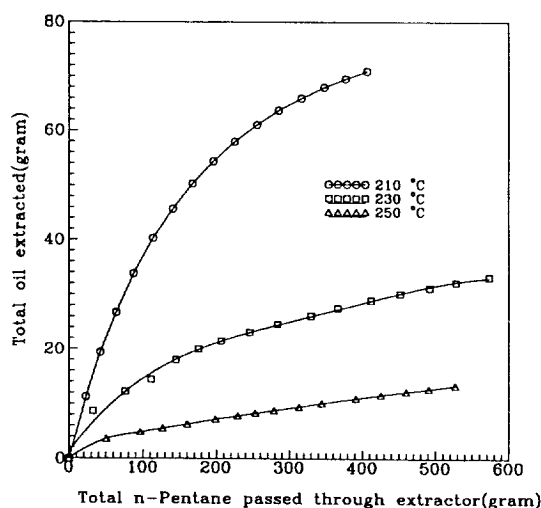


Fig. 3. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of temperature at 47 bar.

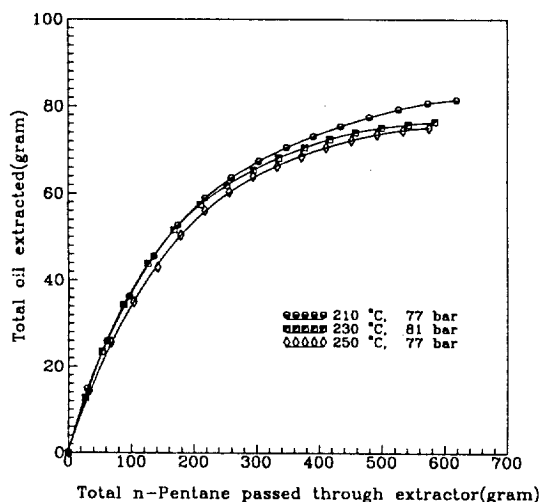


Fig. 4. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of temperature at near 80 bar region.

나타내었다. 이는 반연속 장치를 이용하여 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일 추출시 중질 탄화수소오일에 대한 n-pentane의 용해도가 높아 시간의 경과에 따른 추출되는 오일의 양이 급격히 감소함에 따라 용매 유량에 영향을 미치지 때문에 단위시간당 용매 유량은 일정하지 않기 때문이다.

일정한 또는 비슷한 압력에서 상압잔사유의 추출수율에 미치는 온도의 영향을 Fig. 3-5에 나타내었다. Fig. 3

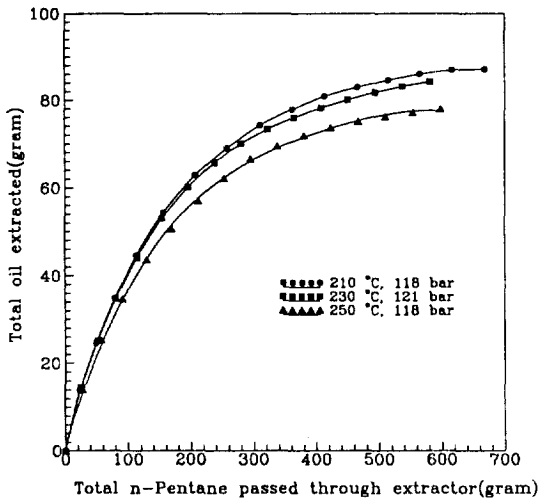


Fig. 5. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of temperature at near 120 bar region.

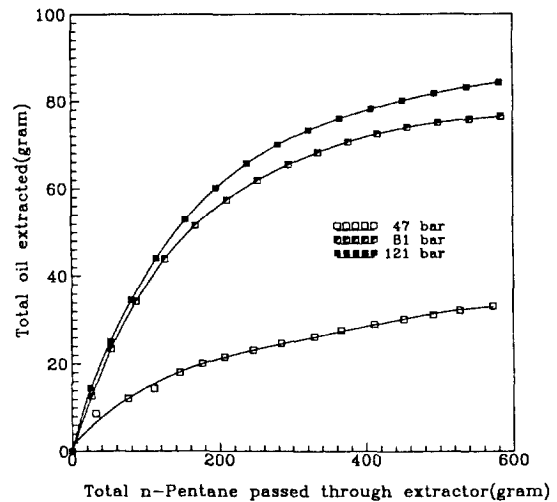


Fig. 7. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of pressure at 230 °C.

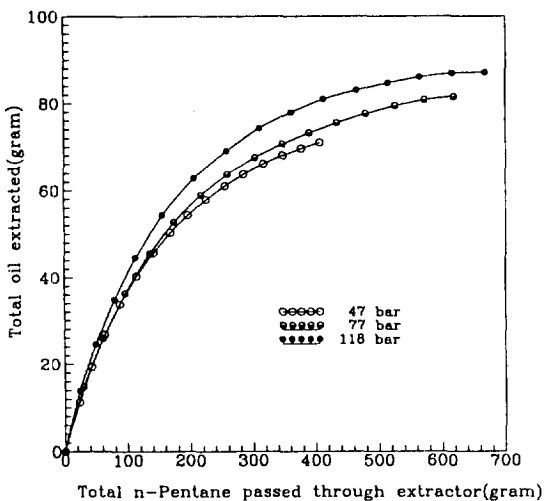


Fig. 6. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of pressure at 210 °C.

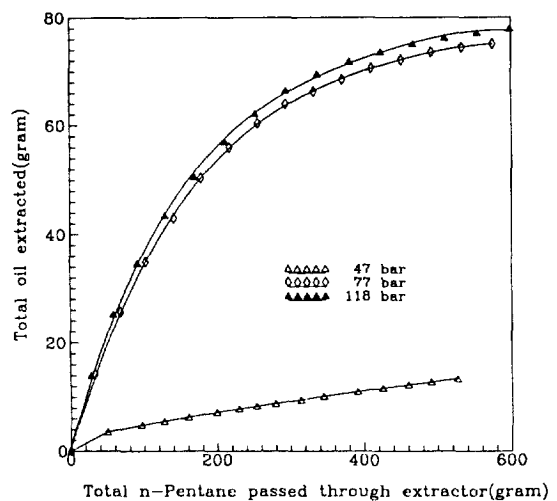


Fig. 8. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of pressure at 250 °C.

은 47 bar에서 온도변화에 따른 추출수율로써, 추출수율은 온도가 증가함에 따라 급격한 감소를 보이고 있으나, Fig. 7 및 8과 같이 80 bar 영역 및 120 bar 영역에서의 온도변화에 따른 추출수율은 온도가 증가함에 따라 큰 차이가 없을 것을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 임계압력 근방(47 bar)과 임계압력 이상의 고압(80 bar 및 120 bar 영역)에서의 n-pentane 용매의 밀도와 증질 탄화수소오일의 증기압 변화로써 설명할 수 있다. 첫째,

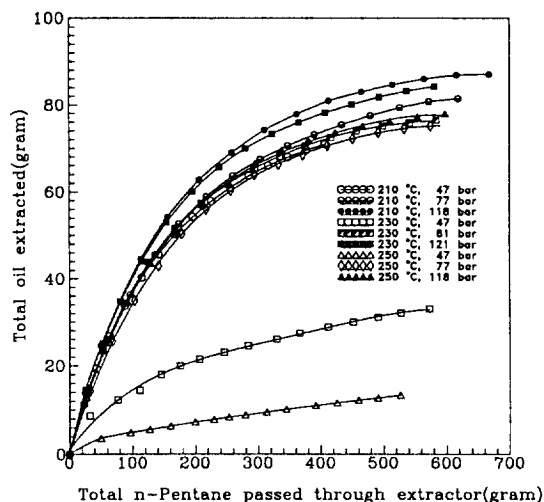
임계영역에서 추출수율을 증가시키는 중요한 인자는 밀도, 점도, 확산계수[9]와 같은 물리적 특성인 것으로 설명될 수 있으나, Long과 Fan[10]의 실험결과와 같이 초임계 상태에서 회분식 장치를 이용한 n-pentane과 감압잔사유의 평형용해도 측정 결과는 밀도의 변화에 따라 크게 좌우됨을 보이고 있듯이, 본 연구에서도 상압잔사유의 추출수율을 n-pentane 용매의 초임계 상태에서 실험 수행시 밀도에 크게 영향을 받는 것으로 판단되며

**Table 2. Density of n-pentane at experimental condition conducted in extraction of heavy hydrocarbon oil from atmospheric residues**

|               |  | (Unit : g/cm <sup>3</sup> ) |        |        |
|---------------|--|-----------------------------|--------|--------|
| Temp.(°C)     |  | 210                         | 230    | 250    |
| Pressure(bar) |  |                             |        |        |
| 47            |  | 0.2723                      | 0.1723 | 0.1309 |
| 77            |  | 0.3917                      |        | 0.2788 |
| 81            |  |                             | 0.3450 |        |
| 118           |  | 0.4354                      |        | 0.3658 |
| 121           |  |                             | 0.4050 |        |

이를 설명하기 위하여 BWR 상태방정식을 이용한 n-pentane의 밀도를 계산하여 Table 2에 나타내었다[11]. 따라서 47 bar에서 온도 증가에 따른 급격한 추출수를 감소는 Table 2에서 보는 바와 같이 n-pentane 용매의 밀도 감소 때문이라 판단된다. 즉, 용매의 밀도 감소는 추출상의 용질의 분자와 작용할 수 있는 확률을 감소시켜 용해도를 감소시키기 때문이다[2]. 둘째, 고압(80 bar 및 120 bar 영역)영역에서는 온도상승에 따른 중질 탄화수소오일의 증기압 상승은 용매의 밀도 감소에 따른 용해력 감소를 보완하기 때문에 추출수를 상승효과를 보이고 있다[12]. 따라서 고압영역에서는 온도상승에 따른 n-pentane 용매의 밀도 감소폭에 비교하여 낮은 추출수를 감소폭을 보이고 있는 것은 중질 탄화수소오일의 증기압 상승효과 때문이라 판단된다.

일정한 온도에서 추출수율에 미치는 압력의 영향을 Fig. 6-8에 나타내었다. Fig. 6은 210°C에서 압력변화에 따른 추출수율로써 압력이 증가함에 따라 추출수율은 큰 차이를 보이고 있지 않다. Fig. 7-8은 230°C 및 250°C에서 압력변화에 따른 추출수율로써, 추출수율은 80 bar 영역에서 120 bar 영역으로 압력이 증가할 때 큰 차이를 보이고 있지 않으나 47 bar에서 80 bar 영역으로 압력이 증가함에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 230°C에서 압력을 47 bar에서 81 bar로 증가시 밀도 증가폭은 250°C에서 압력을 47 bar에서 77 bar로 증가때보다 1.17배 증가하고 있으나, 추출수율은 0.73배(500 g의 n-pentane 용매소비시) 감소하고 있다. 이는 Fig. 3에서 설명한 것과 같이 임계압력(47 bar)에서 온도 증가에 따른 n-pentane 용매의 밀도감소의 영향으로 급격히 추출수율이 감소하고 있으나, 고압(Fig. 4와 5)에서는 온도 증가(n-pentane 밀도의 감소)함에 따른 중질 탄화수소오일의 증기압 상승으로 상호 상쇄작용에 의하여 추출수율 감소폭이 작으므로, 상대적으로 n-pentane 용매의 밀도 증가폭에 대한 추출수율은 역전현상을 보이고 있다. 전체적으로 Fig. 6과



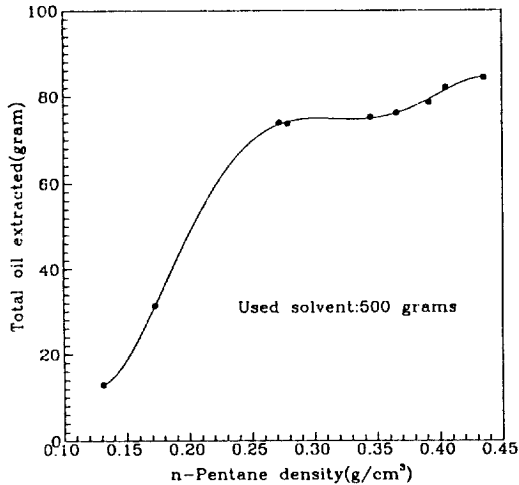
**Fig. 9. Extraction yield for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane at experimental conditions.**

7 및 8을 비교할 때 일정온도에서 압력을 47 bar에서 80 bar 영역으로 증가시 추출수율은 210°C에서는 차이를 보이고 있지 않으나 230°C 및 250°C에서는 큰 차이를 보이고 있는데, 이와 같은 현상은 초임계영역에서 온도를 210°C에서 230°C 및 250°C로 증가시 상거동이 액-액과 같은(liquid-liquid-like) 추출영역에서 기-액과 같은(vapor-liquid-like) 추출영역으로 이동하기 때문이다[13].

본 연구의 실험영역에서 조업조건에 따른 추출수율을 Fig. 9에 종합적으로 나타내고 있다. 실험영역에서 추출수율은 압력이 높을수록 또는 온도가 임계온도에 근접할수록 증가함을 보이고 있다. 일반적인 분리공정에서 조업비용은 일정압력에서 온도를 조절할 때보다 일정온도에서 압력을 조절할 때 높다는 것을 고려할 때[14], 임계압력(47 bar)에서 온도의 조절은 상압잔사유로부터 아스팔텐, 수지 및 오일을 분획할 수 있는 조업영역으로 이용할 수 있다[2]. 또한 n-pentane 용매 소비량이 증가함에 따라 초기에는 급격한 추출수율을 보이고 있으나 시간이 흐름에 따라 완만함을 보이고 있다. 이는 반응속장치를 이용한 추출실험에서 반응기내에 충전된 일정한 시료를 연속적으로 추출함에 따라 반응기에 남아 있는 경질유분이 급격히 줄어들기 때문이다. 조업조건에서 소비된 용매에 따른 추출수율을 다항식으로 계산 후 500 g의 n-pentane을 소비하였을 때 n-pentane 용매의 밀도와 추출수율의 관계를 Fig. 10에 나타내었다. 추출수율은 밀도의 증가에 따라 증가하고 있는데, 이는 용매의 밀도 증가는 상압잔사유에 대한 n-pentane 용

**Table 3. The asphaltene contents for extracted oil from atmospheric residues with n-pentane at experimental conditions**

| Variable                 | 210°C  |        |         | 230°C  |        |         | 250°C  |        |         |
|--------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
|                          | 47 bar | 77 bar | 118 bar | 47 bar | 81 bar | 121 bar | 47 bar | 77 bar | 118 bar |
| Asphaltene contents, wt% | 1.64   | 3.16   | 5.14    | 0.98   | 2.92   | 4.64    | 0.37   | 2.11   | 3.82    |

**Fig. 10. Extraction yields for 100 grams of atmospheric residue with n-pentane as a function of density.**

매의 용해도를 증가시켜 추출수율을 증가시키기 때문이다[10]. 조업영역에서 용매의 밀도가 0.27 이상에서는 높은 추출수율은 보이고 있으나, 0.27 이하에서는 밀도 감소폭에 비하여 상대적으로 급격히 추출수율 감소를 보이고 있다[13].

아스팔텐은 저분자량인 방향족-나프타 탄화수소가 축합 및 탈수소화에 의하여 형성된 비교적 낮은 수소함량을 가진 고분자량 방향족 탄화수소로써 산소, 황, 질소(보통 10 wt% 미만)와 같은 이성원자를 작용기(functional group)로 하는 극성화합물[15]로써 경질화 공정중 열을 가하게 되면 코크스화 되어 반응기에 부착되므로 더욱 더 국부가열을 야기시킴에 따라 코크스의 생성을 촉진시키는 한편, 생성된 코크스 촉매분해공정시 촉매기공을 막으므로 촉매의 활성도를 저하시킨다[16]. 그러므로 잔사유를 효과적으로 개질하기 위하여는 추출유에 함유하고 있는 아스팔텐의 함량은 낮아야 한다.

실험영역에서 추출유중 아스팔텐 함량을 Table 3에 나타내었다. 아스팔텐 함량은 압력이 높고 온도가 낮을수록, 즉 상압잔사유의 추출수율이 증가함에 따라 증가함을 보이고 있다. 추출유는 77 bar 이상에서는 2 wt% 이상의 아스팔텐을 함유하고 있으나, 47 bar에서 온도에 따라 1.64-0.37 wt%의 고급유를 얻을 수 있었다.

**Table 4. Elemental analysis in extracted oil from atmospheric residues**

| Variables             | 210°C  |         | 230°C  |         | 250°C  |         |
|-----------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
|                       | 77 bar | 118 bar | 81 bar | 121 bar | 77 bar | 118 bar |
| V + Ni, ppm           | 85     | 110     | 85     | 110     | 55     | 90      |
| Demetallization, wt%  | 59.52  | 47.62   | 59.52  | 47.62   | 73.81  | 57.14   |
| S <sup>a)</sup> , wt% | 3.85   | 3.96    | 3.84   | 3.94    | 3.68   | 3.83    |
| Desulfurization, wt%  | 10.47  | 7.91    | 10.70  | 8.37    | 14.42  | 10.93   |

<sup>a)</sup>C, H, N, S analysis normalized to 100%

상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일 추출시 추출유중 금속성분 및 황성분의 함량은 제품의 품질을 좌우하므로 매우 중요하다. 일반적으로 잔사유중 함유하고 있는 미량의 중금속은 대부분 유기금속화합물인 포피린(porphyrin) 착물로 존재하며 일부분은 free metal로 존재한다. 촉매분해공정시 유기금속화합물은 직접적으로 화학흡착에 의한 피독현상과 촉매입구에 침적되어 촉매의 활성도를 저하시킨다. 특히 연료중 바나듐의 존재는 고온가스터빈의 경우 터빈 로타(rotor)에 회재가 침적되어 유로에 이상을 주며, 연소시 로의 벽에 고착되어 부식에 의한 피해는 더욱 심각하다[17]. 증류유중 황성분이 존재하게 되면 연소시 배출되는 유황산화물이 대기중에 존재하여 인체에 지대한 영향을 미칠 뿐만 아니라 수분과 결합하여 산성비를 만든다.

본 연구에서 사용한 시료중 금속성분 함량은 V, Ni가 가장 많이 함유하고 있어 추출유중 금속 제거율[18]을 V, Ni의 변화로, 황성분은 C, H, N, S을 100 wt%로 계산후 황 제거율을 나타내었다.

Table 4는 추출유에 함유하고 있는 금속성분 및 황성분의 함량을 나타낸 도표이다. 실험영역에서 금속 및 황 제거율은 온도가 높을수록, 압력이 낮을수록 증가함을 보이고 있다. 이는 추출유에 함유하고 있는 아스팔텐의 함유정도에 비례하기 때문이다. 추출유중 금속 제거율은 47-73 wt%로 높은 제거율을 보이고 있으나, 황 제거율은 7-14 wt%로 낮은 제거율을 보이고 있다. 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 상압잔사유중 금속성분은 아스팔텐에 대부분 함유하고 있으나 황성분은 몰텐(수지+오일)성분에 대부분 함유하고 있기 때문이다.

다. 즉, 초임계 용매를 이용하여 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일 추출은 상압잔사유중 아스팔텐성분을 제거한 몰텐성분을 추출하기 때문이다. 이와 같이 용매추출 방법에 의한 상압잔사유로부터 경질유분으로 분리시 금속성분은 대부분 제거되어 경질화 공정의 원료로 이용시 HDM 공정을 부가적으로 설치할 필요가 없으므로 장치비를 절약할 수 있다.

#### 4. 결 론

n-Pentane 용매를 사용하여 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일의 추출조건을 조사하기 위하여 500 cc의 autoclave를 주반응장치로 하여 초임계상태인 조업압력 47-121 bar, 온도 210-250°C 에서 추출실험한 결과는 다음과 같다.

(1) 실험범위에서 추출수율은 압력이 높을수록, 온도가 임계온도에 근접할수록 증가함을 보이고 있다. 이는 초임계 영역에서 물리적 특성의 변화중 밀도의 영향에 의해 좌우됨을 보이고 있다.

(2) 실험범위에서 일정압력에서 온도증가에 따른 추출수율 변화폭은 임계압력에서는 n-pentane 용매의 밀도에 의하여 좌우되나, 고압에서는 n-pentane 용매의 밀도와 중질 탄화수소오일의 증기압에 의하여 좌우됨을 보이고 있다.

(3) 실험범위에서 추출수율은 임계압력(47 bar)에서 온도 증가에 따라 급격한 차이를 보이고 있다. 이와 같은 현상을 이용하면 상압잔사유로부터 중질 탄화수소오일을 추출할 수 있는 조업조건으로 이용할 수 있다.

(4) 추출유중 금속성분, 황성분의 함량을 분석한 결과 금속성분은 많은 양이 제거되었으나, 황성분의 제거율은 매우 낮다. 이는 시료중 금속성분은 아스팔텐성분에 대부분 존재하지만, 황성분은 몰텐성분에 대부분 존재하기 때문이다.

#### 참고문헌

1. Crude Oil Assay Handbook, HPI Consultants Inc., Austin(1987).
2. Leonard, R. E.: U.S. Pat. 4,290,880(1981).
3. 川眞田直之: 케미칼·엔지니어링, 43(1985).
4. Vermilion, W. L. and Gearhart, J. A.: *Hydrocarbon Processing*, **62**, 89(1983).
5. Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *The Oil and Gas Journal*, **74**, 63(1976).
6. 백일현, 이금배: 화학공업과 기술, **8**(2), 68(1990).
7. 이금배, 백일현: 대한기계학회지, **30**(5), 460(1990).
8. Hasan, M. U., Siddiqui, M. N. and Arab, M.: *Fuel*, **67**, 1307(1988).
9. Paulaitis, M. E., Krukonis, V. J. and Reid, R. C.: *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179(1983).
10. Long, J. and Fan, Y.: *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing section)*, **5**(1), 1(1989).
11. Starling, K. E.: "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum System", Gulf Publishing Co., Houston, Texas, USA(1973).
12. Fattori, M., Bulley, N. R. and Meisen, A.: *JAOCs*, **65**(6), 968(1983).
13. Deo, M. D., Hwang, J. C. and Hanson, F. V.: *Fuel*, **71**, 1519(1992).
14. Peter, S. and Brunner, G.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 746(1978).
15. Hasan, M. U., Siddiqui, M. N. and Arab, M.: *Fuel*, **67**, 1131(1988).
16. Speight, J. G.: "The Desulfurization of Heavy Oils and Residua", Marcel Dekker, Inc., N. Y.(1981).
17. Speight, J. G.: "The Chemistry and Technology of Petroleum", Marcel Dekker, Inc., N. Y.(1981).
18. Coombs, D. M. and Willers, G. P.: U. S. Pat. 4,482, 453(1984).