

석유제품이 되기까지

중질유 분해법 ①

- 대한석유협회 홍보실 -

12. 분해법의 발달

原油속의 沸點이 높은 重質탄화수소를 경질탄화수소로 전환시키는 프로세스를 「분해법」이라 칭한다. 이 분해법에는 ① 고온에서 분해하는 熱分解法 ② 촉매를 사용하는 접촉분해법 ③ 水素氣流下에서 촉매를 사용하는 수소화분해법의 3가지로 대별할 수 있다.

열분해법은 1913년 美國 버튼(Burton)박사가 연구한 200b/d규모의 버튼法장치가 처음으로 공업화 된 것이었다. 그후 자동차공업의 발달로 휘발유 수요가 증가하게 되자, 열분해법이 휘발유 증산방법으로 차츰 개량됨으로써 공업적 발전을 이루었다.

열분해법으로 제조된 휘발유는, 옥탄價가 낮고 검(Gum)질을 생성하며 특유의 악취가 나고, 휘발유 수율이 높지 못하다는 단점이 있으므로 그에 대신하여 접촉분해법이 연구되기 시작했다. 그리고 열분해법은 ① 휘발유제조를 목적으로 하지 않고서 重質油의 점도나 유동점을 저하시키기 위한 비스브레이크킹(Visbreaking), ② 중질유를 분해하여 코크스를 제조하는 코오킹(Coking)등으로 그 주안점이 다르게 활용될 수 있는가 하면, 또한 석유화학공업에서 에틸렌/프로필렌/부타디엔을 제조하는 방법으로서도 그 중요성이 커지고 있다.

다음, 접촉분해법은 1933년 후드리(Houdry)社에서 600b/d규모의 파이롯트·플랜트를 완성한 것이 처음이며, 이어서 1936년에는 후드리社 固定床접촉분해장치가 소코니社

(Socony Vacuum)에서 건설되었다. 이 접촉분해법으로 제조된 분해가솔린은 앞서의 열분해법가솔린과 달라서 옥탄價가 높고 악취 및 Gum질이 적은 등 품질이 좋은 편이다.

그러나 분해반응에 의해 생성된 탄소질이 촉매표면에 침적함으로써 촉매활성이 단시간으로 저하되기 때문에 이를 경제성 있게 재생시키는 문제가 곤란했다. 때문에 이 접촉분해법의 공업화작업은 열분해법에 비해 15년정도 늦어졌다.

이 촉매재생문제는 처음에 고정상반응탑을 교체하는 방법을 썼으나, 그것이 능률성이 나쁘고 불편하였다. 그래서 제2차대전으로 휘발유 수요가 급증하자 美國에서는 연속식 접촉분해장치를 연구, 1940년경부터 각종 이동상식(moving bed)과 유동상식(fluidized bed) 접촉분해장치가 고안되어 운전개시되었다.

한편 水素化분해법은, 1959년에 Socal社의 미국 리치몬드 정유공장에서 1,000b/d규모의 이소·크랙킹 장치를 가동한 것이 처음이며, 주로 미국쪽에서 급속한 발전을 보였다. 그러나 수소화분해법 기술자체(원리)는 1910년 석유자원이 궁핍한 독일에서 연구된 것이다. 즉 타르 및 석탄을 액화하는 방법을 연구하여, 이 제법에 의해 휘발유가 제조됨으로써 발달한 기술이다. 그러나 이 기술은 2차대전후 한때 자취가 사라졌었다. 그후 미국에서 천연가스(LNG 및 파이프라인Gas)사용이 급격히 많아지고 캘리포니아 연안 지역의 대기오염방지대책이 강화됨에 따라 重質油수요가 계속 감소하였으므로, 중질유를 가솔린으로 전환시키는 프

로세스가 요망되었다. 이에 접촉분해법이 그 요망에 활용되었으나, 접촉분해법의 수율에 한도가 있고 이 기술에서 부생되는 분해輕油를 처리하는 문제가 어려운 점이였다.

이에 비해 水素化분해법은 나프타로부터 脫瀝油까지를 광범위하게 처리하여 원료유로 쓸 수 있고, 그렇게 얻어진 제품의 收率도 LPG/가솔린/등유/제트연료유/輕油등 자유로 조정할 수 있다. 뿐만 아니라 그 성상은 올레핀분을 함유하지 않으며, 유동점이 낮고 유황함유율도 매우 낮는데다가 후처리가 필요치 않다는 장점이 있다. 그러므로 감압경유나 분해경유등을 원료로 써서 100% 가솔린으로 변화시킬 수도 있으며, 重質연료유의 收率을 낮추고 싶은 美國의 석유수요구조에 적합한 프로세스이다.

유럽과 일본의 상황은 앞서 말한 미국수요구조와는 달라서 ① 重質연료유의 신장률이 높고, ② 重質原油를 저렴하게 정제할 수 있다는 점, ③ 가솔린, 燈油, 경유등의 생산수율을 자유롭게 바꿀 수 있다는 점등에 주목하여 유럽과 日本에도 신규설비가 건설되어왔다. 그 이외의 특수한 조건에서는, 나프타收率을 낮추고 LPG收率은 높이기 위해서 이 기술이 활용되기도 한다. 최근에는 저유황유 공급정책이 시행됨에 따라 重油탈황장치에 이 水素化분해기술이 사용가능하다는 점에서 각광을 받는다.

13. 熱分解法

접촉분해법이나 수소화분해법에 비교해서, 열분해법은 그 이용분야가 점차 좁아져 왔다. 가솔린 제조를 목적으로 한 열분해장치는 남은 기존 플랜트에서나 가동하고 있을 뿐으로 신설하는 경우는 거의 없으며, 다만 제품구성을 변화시키려는 목적에서나 사용된다. 이제는 열분해법중 비스브레이킹法和 코오킹법은 널리 알려져 있다. 또한 석유화학원료를 제조해내는 에틸렌分解法은 나프타를 원료로 쓰는 열분해법의 일종인데, 이 기술은 앞으로 날이 갈수록 더욱 중요시 될 것이다.

(1) 열분해법의 내용

이 기술은 氣相/液相/混相등 3가지로 대별되는 바, 특색은 다음과 같다.

〈氣相분해법〉… 경질유의 분해에 유리하며 건설비가 비교적 덜 들고 생성 휘발유의 옥탄價가 높다. 그러나 휘발유에 불포화분이 많아서 불안정하며 分解爐튜브에서 코크

스가 많이 석출된다.

〈液相분해법〉… 분해된 가솔린이 파라피닝으로 비교적 안정되었으며, 가스의 생성량이 적고 연료소비량도 적다. 그러나 생성가솔린의 옥탄價가 낮고, 高壓이기 때문에 건설비가 높다.

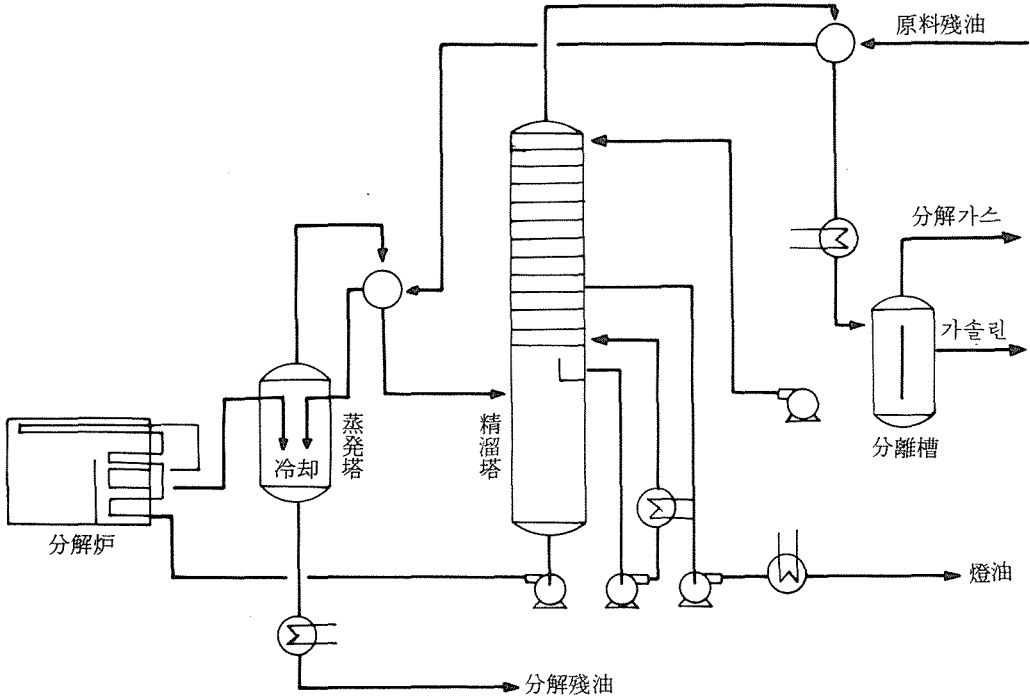
처음으로 공업화 된 버튼법은 液相法으로서, 온도 400℃ 및 압력 4~5kg/cm² 정도로 분해했다. 일본에서는 처음에 다부스식과 크로스식등 대부분 액상열분해이었는데 현재는 이 두가지의 1점을 적당히 취한 混相이 공업적으로 사용되며, 氣相분해법은 에틸렌제조등에 이용되고 있다.

混相열분해에서는 분해온도가 450~510℃, 그 이상의 온도에서는 코크스의 생성이 크게 된다. 압력은 경유 및 등유에서 25~30kg/cm²로서 고압일수록 가솔린의 성상이 좋게 되고 코크 및 분해가스의 생성량을 감소시킨다. 또한 열분해반응은 1차반응 및 2차반응으로 나누어진다. 1차반응에서는 분자량이 큰것의 직쇄절단 및 탈수소반응에 의해 분자량이 작은 것을 생성한다. 2차반응에서는 생성 올레핀의 수소화분해, 탈수소반응 및 활성분해물의 중합반응이 일어난다. 또한 축합반응으로 코크스를 생성하는 것도 2차반응으로 생각된다. 따라서 가솔린제조를 목적으로 한 열분해에서는 1차반응을 주로 진척시켜서 2차반응을 억제할 필요가 있다. 그러므로 분해온도 및 분해시간의 조절, 급속냉각, 관내流速을 빠르게 하는등의 방법이 취해진다.

열분해장치는 다종다양한데, 그중의 混相열분해의 일례를 (그림-13)에 표시한다.

열분해반응은 대부분 분해로(爐)를 통과하는 사이에 일어나므로 분해실이 따로 필요치 않고, 짧은 시간내에 분해시키기 위해 분해로 출구는 480~520℃의 고온이며 분해시간은 2~3분이다. 분해시간을 단축시키기 위해 분해로에서 나온 다음 원료유와 혼합하여 급속냉각시킨다. 또한 이렇게하여 가열유의 열량 대부분을 원료잔유중의 輕油유분으로 증발시켜서 아스팔트분을 제거하는데에 사용할 수 있다. 증발탑으로부터는 원료잔유 및 분해유중의 아스팔트분 그리고 코크스등이 비증발분으로, 제거되고, 증발분은 다음 정류탑으로 보내어져 분해가스 및 가솔린과 경질경유등을 얻은 후, 탑밑부분의 중질경유분은 분해로로 보내어진다. 가열로 관벽에서의 코크스 석출을 위한 순속운전가능기간은 3개월정도이며, 코크스 석출량을 적게하기 위해 순환유를 많게 하여 큰변전(Conversion)을 낮춰서 운전시키는 것이 보통이며, 유출경유분해의 경우는 10~17%정도, 잔유를

(그림-13) 열분해장치의 공정도



직접 분해할 경우는 더욱 낮춰서 설계된다. 압력은 가열로 출구가 25~49kg/cm²로서 압력이 낮으면 코크스 석출이 많아진다.

氣相열분해도 (그림-13)과 비슷한 프로세스로서 분해로 출구의 온도는 570~680℃로 높고, 압력은 2~3.5kg/cm²로 오히려 낮은 조건에서 운전된다.

열분해가솔린의 수율 및 옥탄값은 원료유와 반응조건에 따라 크게 변화하지만 대체로 가솔린수율은 30~50%, 옥탄값은 아래표와 같다.

(열분해가솔린의 옥탄값)

원료유	리서치法옥탄가 (單味)	모타법 옥탄가 (單味)
나프텐基系	85~89	71~75
中間基系	76~81	67~69
파라핀基系	66~72	62~65

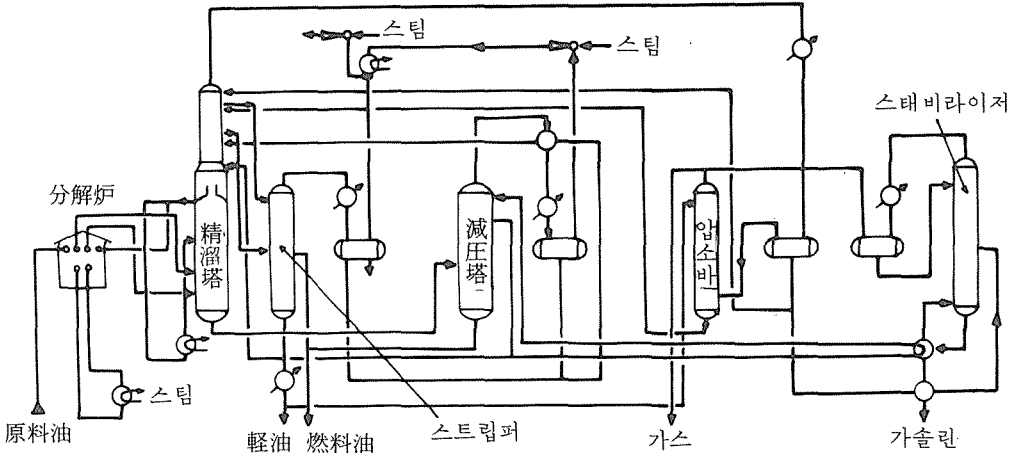
(2) 비스브레이킹法

가솔린을 제조하려는 목적이 아니고, 重質油의 점도를 낮추거나 경유를 제조할 목적의 비스브레이킹法은 본질적으로 상술한 열분해의 일종인데, 단지 가솔린제조를 목적으로 할 경우에는 달리 상압증류잔유나 감압증류잔유등의 重質油를 그대로 분해하는 것인 바 온화한 조건에서 운전된다. 이 방법은 미국에서보다 유동점이 낮은 경유를 많이 소비하는 유럽에서 널리 활용되어 왔다. 비스브레이킹에 사용되는 장치의 일례를 (그림 3-14)에 표시했다. 여기서 잔유분해로 출구의 온도는 500~520℃, 유출경유분해로 출구의 온도는 530~565℃이며 반응실의 압력은 12~25kg/cm²정도이다.

(3) 코오킹法

코오킹法도 비스브레이킹法과 마찬가지로 코크스의 생성이 많은 重質油를 분해하기 위한 장치이다. 비스브레이

〈그림-14〉 콤비네이션 비스브레이킹법



킹법이 코오크 석출을 억제하려고 온화한 조건으로 운전됨에 비하여, 코오킹법은 코크스를 적극 생성시켜 생성된 코크스를 제거하기 위해 고안된 장치이다.

코크스의 생성은 액상열분해시간을 길게 함으로써 가능한데, 분해로 속에서 코크스를 석출하기에는 장시간운전이 불가능하게 되므로 코크스를 석출하기 위한 반응시간은 코오크·드럼의 체류시간을 길게함으로써 얻어진다. 그래서 준연속식 코오커(Coker)의 공정도도 〈그림3-13〉 열분해법에서의 증발탑에 대신하여 코오크·드럼 2기를 설치하고, 코오크·드럼에서도 분해를 진척시키기 위한 냉각유 도입은 하지 않는다는 점이 다를 뿐 큰 차이는 없다.

준연속식에서는 코오크·드럼에 생성되는 코크스는 교대로 드럼을 바꾸어서 채취해낸다. 이러한 분해코크스 채취의 1회 사이클은 대체로 48시간이다. 이 준연속식 코오킹법에는 탈탄소법/딜레이드·코오킹법/로오프레사·코오킹법(uop)등이 있는데 그 일례를 〈그림-15〉에 표시한다.

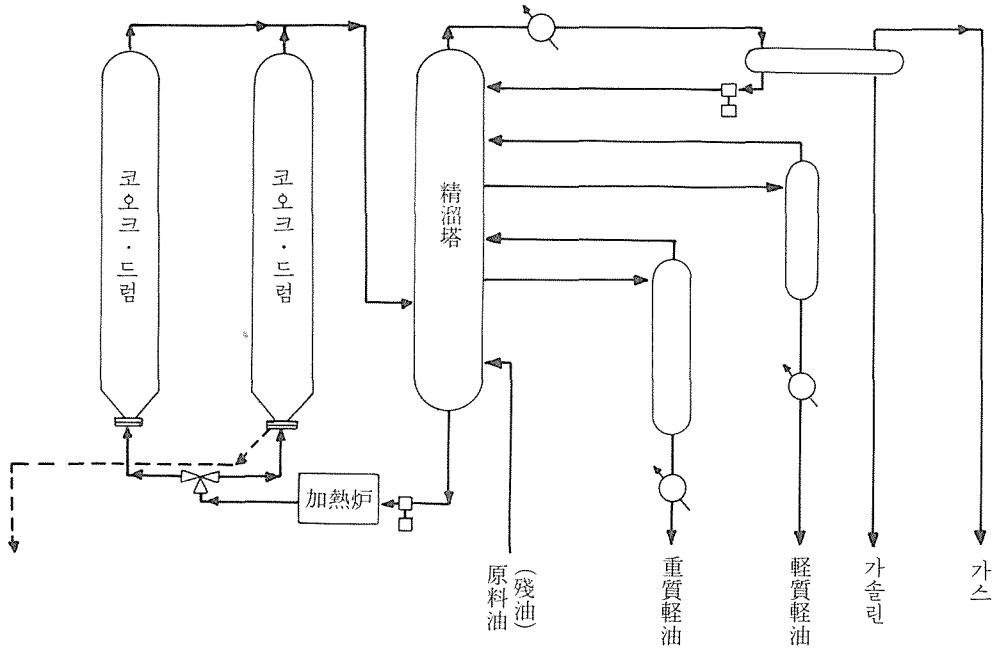
코크스의 채취는 종전에 기계식으로 했으나 요즘은 고압수(85kg/cm²)를 분사하여 비교적 간단히 처리한다. 그 운전조건과 생성유 수율의 일례를 〈표3-5〉에 표시했다. 생성된 코오커·가솔린은 개질장치의 원료로 되고, 경유는 접촉분해원료로서 또한 코크스는 보일러연료 또는 석탄코크스와 달리 회분이 적으므로 카이본 전극(電極)의 제조원료로서 귀중하다.

이상의 半連續식코오커에 대신하여 流動床기술을 응용한 완전연동식 코오커가 ER&E社에서 1949~55년에 걸쳐 개발되었다. 그 장치의 개략공정도는 〈그림 3-16〉이다. 코크스입자가 유동하고 있는 반응탑에 원료유가 넣어지고, 분해생성된 코크스는 그 입자 주위에 침적한다. 또한 생성

〈표-5〉 코오커의 운전조건 (예)

① 운전조건			
● 가열로출구온도 : 480~520℃			
● 코오크·드럼 온도 : 430~450℃			
● 코오크·드럼 압력 : 0.75~5.0kg/cm ² G			
② 수율 및 생성유의 성상			
		상압진유	감압진유
● 원료유	Wt%	100	100
	API	15.7	10.0
	잔류탄소 (콘라드슨법)	10.8	21.6
● 가솔린	Vol %	20.0	23.8
	옥탄가 (F-1)	64.7	61.7
● 경유	Vol %	61.4	46.7
	API °	27.5	27.0
	잔류탄소 (〃)	0.15	0.15
● 가스	Wt %	5.8	8.0
● 코크스	Wt %	22.3	33.4

〈그림 - 15〉 딜레이드 코오킹 장치



가스와 가솔린 및 경유분은 반응탑 상부의 사이클론에서 코크스 입자를 제거·분리시킨 다음, 상부의 정류탑에서 분류되고 탑 밑부분의 油는 순환된다. 코크스가 부착된 코크스 입자는 잔존유분을 스트립퍼에서 제거한 후에 「U벤」 통해 연소실로 들어가는데 여기에서는 아래측으로 공기를 보내 유동상태에서 일부코크스를 연소시킨다. 코크스입자는 고온이 되어 반응탑으로 이동하고 반응탑의 반응열을 공급한다. 연소된 코크스의 양은 생성코크스의 약 5%이며 나머지는 제품으로 채취된다. 반응압력은

거의 常壓이고 반응온도는 480~560℃, 연소온도는 590~650℃이다.

重質油의 분해처리방법은 대기오염 방지대책에 관련되어 최근 또다시 각광을 받고 있다. 즉 분해를 이루어내는 것만 촉진시켜서 Gas狀탄화수소를 많이 채취하는 Gas化法과, 분해를 어느정도 취하여 輕質탄화수소를 많이 채취하는 방법이 있다. 이번 10月號에는 「13. 열분해법」을 소개하였는바, 다음 11月號에는 「14. 접촉분해법」을 게재한다. □

〈계 속〉

□ 石油圖書案内 □

精油設備高度化 Handbook

— 大韓石油協會 企劃部 —