

석유제품이 되기까지

- 重質油分解중 水素제조법
 - 重合法
 - 알킬化法
- > 휘발유제조법

—대한석유협회의 홍보실—

16. 水素製造法

前號에서 설명한 重質油分解法 가운데 水素化분해방식은, 종래의 휘발유·등유·경유의 脫黃작업에 비해 대단히 많은 水素를 필요로 한다. 그러므로 수소화분해장치를 건설하려면 우선 水素源을 마련하는 문제가 중요한데 改質裝置에서 나오는 한정된 수소원으로 충분히 처리할 수 없기 때문에 수소제조장치를 설치하게 된다. 천연가스 및 석유로부터 수소를 제조해내는 방법은 그 공정 특색에 따라 ▲수증기개질법(Steam Reforming) ▲부분산화법(Partial Oxidation)으로 대별되는 바, 그 개요만을 간단히 살펴보자.

(1) 水蒸氣改質法

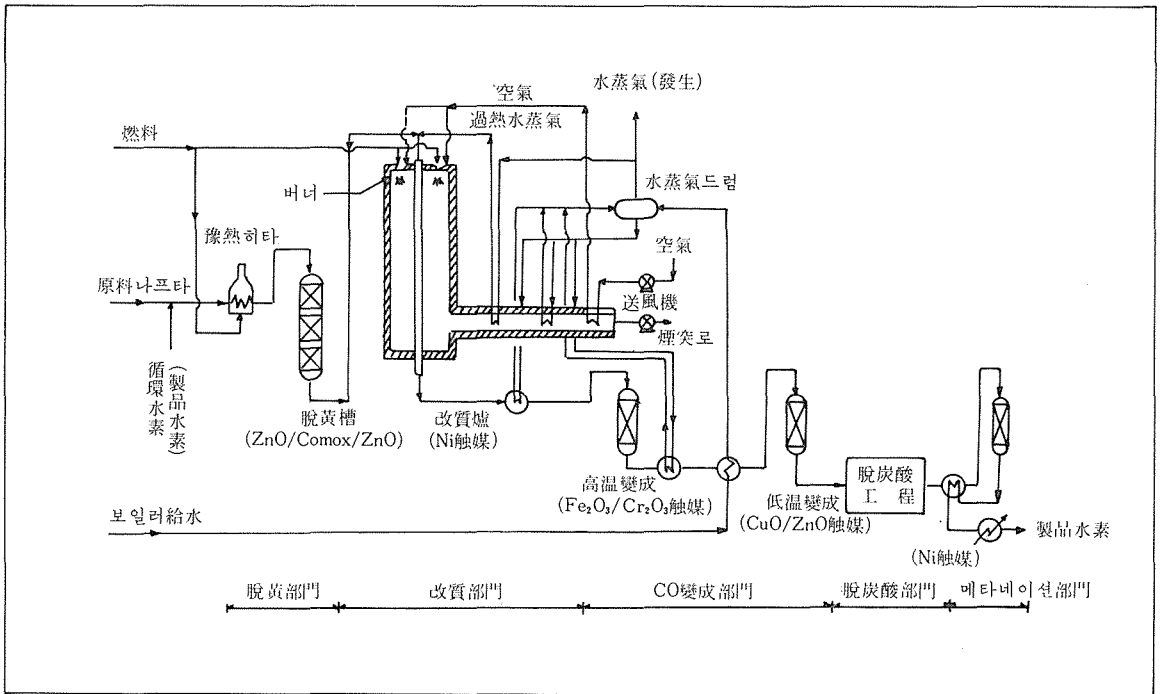
천연가스, LPG, 나프타 등 輕質탄화수소를 니켈촉매상에서 수증기와 접촉반응시켜서, 수소와 탄산가스 그리고 일산화탄소로부터 변화되는 改質가스가 생성된 다음, 일산화탄소 變成 및 탄산가스除去 그리고 메타네이션 등의 공정을 거치면 純度 92~98%의 水素가스가 제조된다.

이 프로세스는 현재 가장 많이 사용된다. 개질반응은 보통 650~900℃에서 마련되는데 이 범위에서의 탄화수소와 수증기의 반응형식은 吸熱반응이며, 이때 반응을 계속시키기 위해 反應管을 외부에서 加熱해줘야 한다. 때문에 특수구조로 된 改質反應爐가 사용되는데, 이 改質爐에 각종 프로세스의 특징이 가장 많이 나타난다. 수증기개질법 工程에는 ▲ICI방식 ▲Topsoe방식 ▲Foster Wheeler방식 ▲Girdler방식 ▲CCC방식 등이 있다.(그림 3-26)에 ICI방식의 계통도를 표시하며, 그 이하 가)~마)는 공정설명이다.

가) 原料脫黃工程 : 개질촉매가 니켈계이기 때문에 원료속에 유황화합물이 있으면 硫化니켈을 생성시켜서 촉매의 活性을 매우 저하시키게 된다. 따라서 원료를 충분히 脫黃해야하는데 일반적으로 1ppm이하까지로 탈황한다.

탈황방법은 원료중의 황함량 및 그 종류에 따라 다르다. 즉 천연가스 처럼 황분이 적을 때는 活性炭 및 알루미나(alumina=산화알루미늄)등의 吸着劑를 써서 常溫에서 탈황한다. 이때 황분이 많을 경우에는 360~400℃에

〈그림 3-26〉 수증기개질법의 ICI방식 계통도(水素製造法)

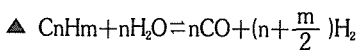


서 酸化亞鉛(ZnO)층을 통해 ZnS(黃化亞鉛)으로서 포착한다. H₂S, RSH, COS, R₂S₂등은 이런 형태로 脫黃되며, 이들이외의 黃化合物은 酸化亞鉛으로 제거시키지 못하므로 水素첨가脫黃방식으로 제거시키게 된다.

즉 코발트-몰리브덴系的 촉매를 써서 水素氣流中에서 黃化合物을 硫化水素(=황화수소)로 변환시킨 다음 산화아연으로 제거하는 방법이 취해진다. 또한 나프타 처럼 黃含量이 많을 경우에는, 原料를 수소와 함께 (ZnO)-(Co-Mo系촉매)-(ZnO)의 순서를 통해, 제1단의 ZnO에서 제거되지 않은 不活性黃을 Co-Mo系촉매로 H₂S로 변화시켜서 최종 단계인 ZnO층에서 제거하는 방식이 일반적이다.(이 방식을 샌드위치 방식이라 한다.)

나) 改質工程 : 原料를 脫黃하여, 니켈촉매가 가득찬 反應管에 수증기와 혼합시켜서 보내면 다음과 같은 반응식에 의해 改質가스가 얻어진다.

즉 기본적으로는, 탄화수소와 수증기로부터 水素 및 일산화탄소를 발생시키는 반응이다.

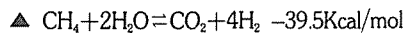
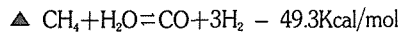


또한 과잉의 스팀이 있을 때는

CO+H₂O=CO₂+H₂의 반응도 진행되어, 이들을 조합시키는

▲ $C_nH_m + 2nH_2O = nCO_2 + (2n + \frac{m}{2}) H_2$ 라는 반응도 이루어질 수 있다.

한편 原料가 메탄보다 重質의 탄화수소일 때는 메탄을 생성하는 분해반응이 급속히 진행되어, 改質工程에서 실제로 이루어지는 反應은 前述한 방식보다도 오히려 신속한 메탄改質反應이 된다.



이때 改質反應을 지배하는 因子는 온도와 압력 그리고 증기/카본의 比率 등이다. 아울러 이 제품수소의 純度를 높이려면 통상적으로 •압력은 낮게 •온도는 높게 •증기/카본比率는 크게하는 편이좋다.

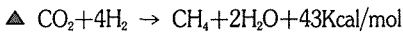
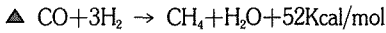
다) 일산화탄소變成工程 : 개질가스중의 水素純度は 약 70%에 불과하다. 이 수소순도를 높이기 위해서



應을 일으킨다. 이것은 發熱반응으로서 低溫일수록 平衡定數가 커지는데, 低溫에서는 반응속도가 늦으므로 활성이 좋은 촉매를 사용해야 한다. 통상적으로 ▲鐵코롬系 촉매(高溫變成, 350~500℃)와 ▲銅亞鉛系촉매(低溫變成, 180~300℃ 저온에서도 활성이 좋은것)를 시리트로 통해서 2단으로 變成을 일으킨다.

라) 脫炭酸工程 : 變成가스는 20%정도의 炭산가스를 함유하고 있으므로 MEA 및 DEA 또는 熱炭酸가리 등의 吸收劑를 사용하여 熱炭酸가스를 흡수제거한다. 炭산가스의 흡수제거는 硫化水素의 흡수제거와 같은 프로세스로 이루어진다.

마) 메타네이션工程 : 脫炭酸공정에서 나온 生成가스中에는 소량의 일산화탄소 및 炭산가스도 포함되어 있으므로 제품수소 용도에 의해 이들 일산화탄소 및 炭산가스를 제거할 필요가 있다. 이 작업은 메타네이션工程을 설치하여 니켈촉매를 써서 다음과 같은 반응에 의해 메탄으로 轉化시킨다.



이들 반응은 통상적으로 200~400℃에서 이루어진다. 메타네이션은 3~4배의 水素를 소비할 뿐만 아니라 發

〈表 3-11〉 水蒸氣改質法의 각공정 Gas組成(例)

(1) 原料가스의 組成(Vol%)

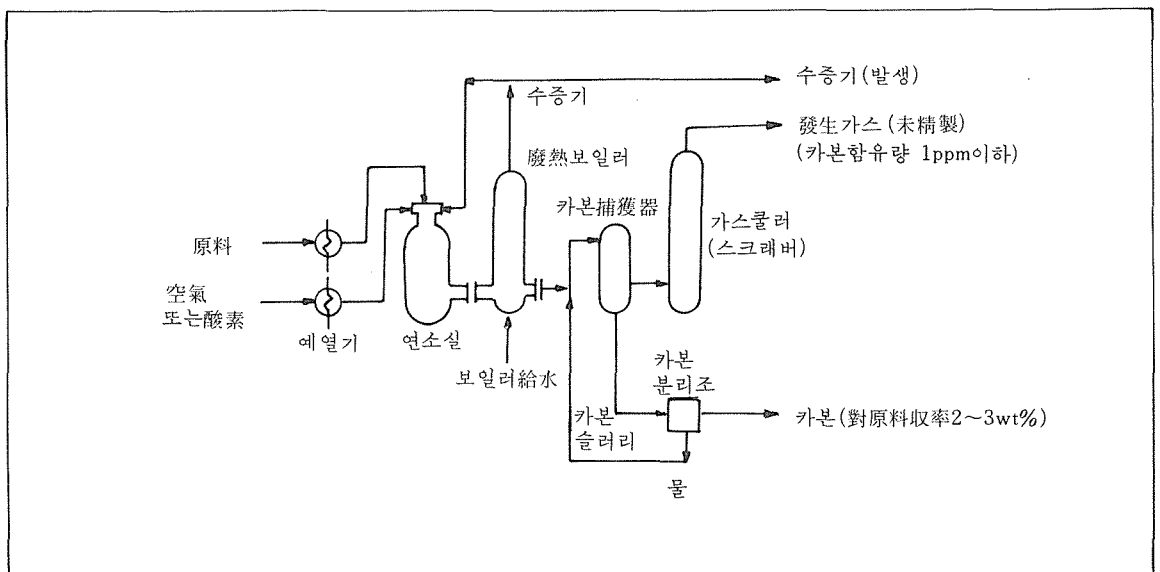
H ₂	10
CH ₄	2
C ₂ H ₆	13
C ₃ H ₈	44
C ₄ H ₁₀	27
C ₅ H ₁₂	2
H ₂ S	2
NH ₃	5ppm
COS	3ppm

(2) 各工程 出口의 가스組成(Vol%)

	改質	CO變成	脫炭酸	메타네이션
H ₂	70.2	72.5	92.33	92
CO	9.2	0.9	1.15	} 5ppm
CO ₂	15.1	21.5	0.05	
CH ₄	5.5	5.1	6.47	8

熱反應이라는 점에서 그다지 바람직한 반응형식이 아니므로, 가능한 限 일산화탄소變成工程 및 脫炭酸工程에서 일산화탄소와 炭산가스를 제거하는 편이 좋다.

〈그림 3-27〉 部分酸化法의 Shell방식(*수소제조법)

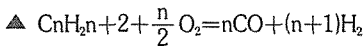


(2) 部分酸化法

水素제조를 위한 부분산화법이라 함은 산소첨가한 原料일부를 연소시켜서(그 내부에서) 개질반응지속에 필요한 熱量을 보충하는 방법을 말한다.

앞서의 수증기개질법에서는 사용가능 原料가 나프타 뿐이었지만, 이 부분산화법의 원료는 이용범위가 넓어서 천연가스와 나프타로부터 重質燃料이나 原油까지 사용 가능하다. 그러나 산소를 사용하기 위해 별도의 산소발생장치가 필요하기 때문에 값싸게 산소를 얻을 수 있는 공장을 제외하고는 건설비가 올라가는 결점이 있다.

이 방식은 수증기와 혼합된 에멀전狀態의 原料油가 열기에서 예열된 다음 연소실에 들어가 특수설계 버너에 의해 다음과 같이 부분연소함으로써 일산화탄소와 수소와의 混合가스로 되는 것이다.



이때 반응가스는 물에 의해 직접急冷되고, 동시에 연소할 때 발생한 카본이 洗淨제거되어 일산화탄소變成工程으로 보내진다. 그 이후는 水蒸氣改質法과 같은 공정을 거쳐 水素가스가 제조되는 것이다. 이 부분산화법工程에는 ▲Shell방식 ▲Texaco방식 ▲Topsoe-SBA방식 ▲BASF방식등이 있는바, Shell방식의 계통을 (그림3-27)에 제시하였다.

17. *重合法(*合成휘발유製造法)

휘발유 제조기술이 熱分解·接觸分解·改質裝置 등으로 발달되어감으로써 이에 따르는 副生가스의 量도 급격히 증가하게 되었다. 이러한 精油(공장)가스는 반응성이 풍부한 올레핀類를 많이 함유하고 있으므로, 그것이 분해될 때 생긴 작은 分子들을 재결합하면 휘발유로 만들어진다. 이렇게 만든 휘발유를 合成휘발유라고 하는 바, 側鎖에 분자구조를 많이 갖고 있으므로 옥탄價가 높다. 그래서 第2차세계대전중에 공평창하는 航空機用휘발유를 공급하기 위해 ▲重合 ▲알킬레이션 ▲異性化등의 방법이 경제성을 도외시하면서 발전되어 왔다.

註) 重合 : polymerization = 1종류 또는 2종류 이상의 모노머(單量體)가 서로 결합하여 보다 큰 分子를 형성하는 화학반응을 뜻한다

그러다가 전쟁후에는 航空기의 主流가 제트·엔진機로 이행되었던 까닭에 航空휘발유(*피스톤식엔진用)수요가 크게 줄어들자 휘발유 合成法의 발달도 한물 지나갔다. 그러나 美國에서는 최근 自動車用휘발유의 옥탄價 경쟁이 심해지고 특히 高壓縮比엔진(*실린더內的 분사연료 압축비율)이 힘찬 馬力を 얻는다는 점에 맞추어, sensitivity가 작은 휘발유를 제조하기 위해 戰時중에 썼던 合成휘발유 제조장치들을 다시 활용하는 바, 알킬레이션裝置등이 그 낡은 장치들 대신에 새로운 대형규모로 잇따라 건설되었다.

註) sensitivity : 리서치法 옥탄價로부터 모타法옥탄價를 이끌어내는 수치로서, 측정조건에 따른 옥탄價 변화의 목표로 쓰인다. 일반적으로 파라핀계는 센시티브티가 작고, 올레핀계와 아로마틱계(방향족)는 센시티브티가 크다.

合成휘발유를 제조하기 위한 重合기술에는 ▲熱重合방식과 ▲接觸重合방식(촉매사용)이 있는데, 前者의 휘발유는 옥탄價가 낮으므로 1940년대부터 제대로 활용되지 않았다. 重合방식으로 제조하는 휘발유의 原料로는, 자동차용에 알맞는 것이 부탄가스(C₄H₁₀)와 그보다 輕質인 가스인데, 부타디엔(C₄H₆)만은 工程에서 촉매에다 코크스를 발생시키므로 좋지 않다.

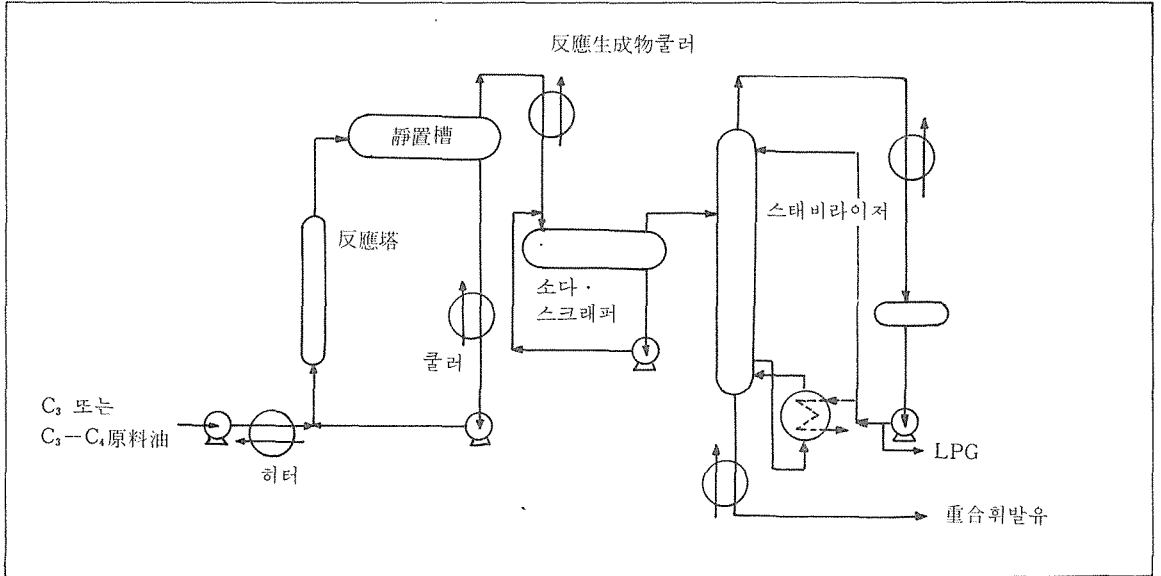
다음에, 촉매를 쓰는 接觸重合방식의 휘발유는 알킬레이션方式의 휘발유에 비교하면 다음과 같은 저열한 면이 있다.

- ① 알킬레이션方式에 비해, 同一量의 올레핀으로 제조된 휘발유량이 1/2.5정도로 적다.

〈表 3-12〉 실용화된 重合法과 그 촉매 (*合成휘발유 製造法)

프로세스	개발 특허권자	使用 촉媒
硫酸法 { 低溫 高溫	Shell	H ₂ SO ₄
Polyco	Kellogg	피로콘酸銅을 粒狀木炭과 混合
Solid Phosphoric Acid	UOP	磷酸을 시리카 珪煤土로 固形化
California	CRC	粉碎石英表面에 正磷酸의 薄膜을 形成
Bulk Acid	CRC	液体磷酸

〈그림 3-28〉 Bulk Acid Polymerization法 (*重合法の 인산축매方式)



② 알킬레이션 방식에 비해, 옥탄가가 낮고(*리서치法 單味로 95~97 정도임). sensitivity는 12~14정도 로 接觸分解方式의 휘발유 보다도 그것이 크다는 점에서 美國지역은 이를 옥탄價 上昇劑로 사용치 않는다.

③ 올레핀分 함유량이 많으므로 安定的인 휘발유로 만들려면 水素첨가 과정이 또 필요하다.

위의 3가지 理由로 인해 美國에서는 지난10여년간 接觸重合방식의 휘발유제조장치가 거의 신설되지 않았다.

〈表3-12〉에는 실제 工場에 건설된 重合法휘발유제조 장치의 例를 제시한다. 이 방식에서의 촉매는 ▲硫酸·인산·인산의 金屬鹽·合成시리카·알루미나 등의 酸型 觸媒 ▲酸化알루미나를 비롯한 Fredel-crafts型 촉매의 2종류로 大別된다. (*後者は 대체로 巨大한 重合反應에 쓰이지만 휘발유제조에는 보통 사용되지 않는다) 또한 이들 촉매는 사용형태에 따라 固形촉매 및 液狀촉매로 구분된다.

〈그림3-28〉에는 後者型的 액체인산(촉매)을 그대로 순환사용하는 CRC社의 Bulk Acid방식을 공정도로 제시한다. 여기서는 原料油와 순환액체인산축매가 소형 반응탑 속에서 긴밀히 접촉되어 重合反應이 이루어진다. 그리고

반응생성물은 *세틀러(settler, 靜置탱크)에서 액체인산과 분리된 다음 동반되는 인산을 제거하기 위해 소다(soda)로 洗淨되고, 이어서 *스테빌라이저에서 증기압이 조정됨으로써 휘발유제품으로 된다.

註) 靜置탱크 : 액체속에 포함된 固體粒子나 不溶性液滴을 비중差로 침강분리하기 위해 靜置하거나 그 흐름 속도를 낮추는 탱크

〈表 3-13〉 重合방식 揮發油의 性狀

① 比重 : API°		59.5	
② 蒸溜性狀 : ASTM °F	(IBP(초류점)	132	
	10%	206	
	50%	271	
	90%	372	
	(EP(중류점)	439	
③ 옥탄價 :	리서치法	單味	96.8
		3 CC/gal	101
	모타法	單味	82.5
		2 CC/gal	86.0

이 경우, 액체촉매를 사용하기 위해 촉매를 析出하며, 첨가하기 쉬우므로 운전중 연속적으로 첨가할 수 있고 장치비용도 圓形촉매 사용에 비해 경제적이다. 또한 액체인산을 多量으로 순환사용하기 위한 반응탑의 온도제어도 용이하다.

註) stabilizer : 原料가솔린중에 포함된, Butane보다 가벼운 탄화수소를 追出함으로써 가솔린의 증기압을 낮추어 안정화시키는 증류장치

重合法으로 제조된 휘발유의 性狀(일레)은 <表3-13>과 같다.(이 경우의 原料는 프로필렌 - 부틸렌을 혼합한 올레핀임)

18. * 알킬레이션법

알킬化(alkylation)반응이란, 어떤 탄화수소에다 올레핀系 탄화수소를 알킬基(alkyl group)로 부가시키는 반응을 말한다. 휘발유제조에서는 주로 이소부탄에다 부틸렌을 부가시킴으로써 이소옥탄 중심의 알킬레이트(휘발유配合材)를 제조하는 방식을 알킬레이션이라 부른다. 이러한 알킬化반응은 석유화학공업에서도 많이 사용되고 있다.

註) alkylation process : ① 이소부탄에 부탄 및 프로필렌등 올레핀을 촉매로 써서 반응시킴으로써 高옥탄價인 휘발유配合材(alkylate)를 제조하는 방법

② 芳香族탄화수소를 올레핀을 사용하여 알킬化하는 반응

알킬化 반응에는 重合반응과 마찬가지로 ▲熱알킬레이션法과 ▲接觸알킬레이션法의 2가지가 있는 바, 熱에 의한 방식은 同時에 重合反應도 일어나므로 실용화되지 못하였고, 工業化된 것은 모두 촉매접촉에 의한 알킬레이션法이다.

현재 가장 많이 사용되는 알킬化촉매는 硫酸과 弗化水素(HF)이다. 硫酸촉매사용방식은 ER & E社와 TDC社(Texaco Dev. Corp)의 공동연구로 개발되어 1939년 Humble Oil社의 베이타운工場에 최초로 건설되었다. 다음, 弗化水素를 촉매로 사용하는 알킬레이션方式은 필립石油社와 uop社가 공동개발, 1942년에 시운전되었다.

알킬레이션裝置는 개질장치(reformer)에 비해 건설비와 운전비가 높지만, 自動車휘발유 제조시의 調合(blending)用으로서는 <表3-14>에 나타나듯이 改質휘발유(reformate)

<表 3-14> 알킬레이트와 改質휘발유의 옥탄價 비교(例)

옥탄價3cc/gal	알킬레이트	改質휘발유
리서치法	103	103
모타法	104	94
Modified Borderline法		
2,000 RPM	108	103
3,600RPM	106	103
Modified Uniontown法	107	103

보다도 走行옥탄價(MON)가 높기 때문에 차량휘발유의 sensitivity를 조절해주는 주요재료로 사용되고 있다. 특히 미국에서는 차량휘발유 소비비중이 높아서 휘발유제조방식중 알킬레이션裝置의 활용이 매우높다.<表3-15 참조>

알킬레이션에 쓰이는 원료는 接觸分解장치에서 나온 부탄-부텐溜分이 主流이다. 이 원료중에 포함된 올레핀 및 이소부탄 以外の 탄화수소는 회석제로 쓰인다.

이소파라핀 對 올레핀의 比率는 부틸렌의 경우 부피로 보아 약1.5배, 프로필렌의 경우는 1.3배이어서 接觸分解裝置에서 나온 가스 그대로는 組成的으로 이소부탄이 부족하다. 따라서 그 대책으로서는, 再蒸溜하여 과잉인 부텐을 제거하는 방식이 있다. 즉, ①直溜휘발유나 改質휘발유로부터 이소부탄을 蒸溜에 의해 분리함으로써 더해 주기도 하며 ②正부탄을 *異性化(isomerrization)하여 부족한 이소부탄을 포족하는 방법이 활용된다. 그리고 水素化分解裝置에서 나온 부탄溜分은 이소부탄이 풍부하므로 알킬레이션 原料로서 좋다.

註) 異性化 : 어느 화합물의 화학구조를 변화시켜서 異性體로 만드는 반응

<表 3-15> 美國의 알킬레이션裝置能力 추이

(單位: 千배럴 / 日)

1963	504	1969	680
1964	530	1970	748
1965	550	1971	不明
1966	550	1972	不明
1967	595	1973	849
1968	647	1974	869

한편 부틸렌 이외의 올레핀분, 프로필렌 및 아밀렌은 ① 차량휘발유로 사용하기에는 그 생성물이 부틸렌과 비교할때 輕質 또는 重質로 되어 옥탄價가 低下되고 ② 장치의 촉매손실등 운전비가 높아지는 결점이 있다. 따라서 종래에는 부틸렌이 주로 사용되어 왔다. 그러나 美國에서는 알킬레이트(alkylate)의 絶對量을 증대시키기 위해 原料올레핀의 범위가 넘차 넓어져서 프로필렌과 아밀렌 등도 쓰이게 되었다. 이와 관련된 가동중의 주요 프로세스는 <表3-16>에 제시하였으며, <그림3-29>에는 알킬레이션

法の 硫酸촉매방식을, <그림3-30>에는 역시 同法の 弗化水素촉매방식을 工程圖로 제시하였다.

硫酸촉매방식의 경우는 反應槽속에 몇개의 반응실이 구분되어 그 각 반응실마다 攪拌機가 설치되어 있다. 알킬레이션反應에서는 1分子의 이소부탄에 1分子의 부틸렌이 부가되는 것이 理想的이므로 2分子의 부틸렌이 부가됨을 방지할 필요가 있다. 때문에 反應帶域에서는 이소부틸렌의 농도가 높아야하며 부틸렌의 농도는 낮아야하므로, 高純度의 이소부탄이 脫이소부탄塔에서 지나치게 순환사용된다.

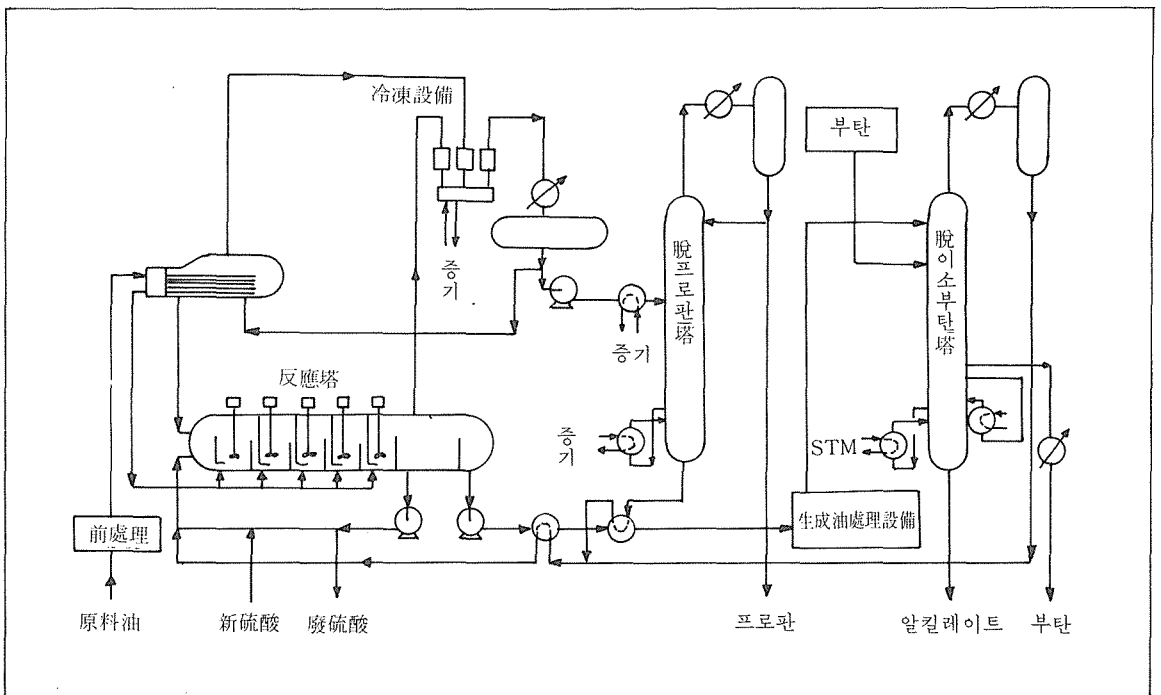
알킬화반응은 발열반응이어서 반응이 진행됨에 따라 熱을 발생하고, 그 反應熱을 제거하기 위해서는 反應槽의 압력을 조절하여 原料가스가 일부증발 되도록 고안되어 있다. 이때 반응생성물은 硫酸分離槽에서 유산을 분리하고, 분리된 유산은 일부가 廢硫酸으로 빠져나가며 일부는 순환사용된다.

그리하여, 硫酸分離槽로부터 나온 未反應가스를 포함한 알킬레이트는 가성소다液과 물로 洗淨한 다음 脫이소부

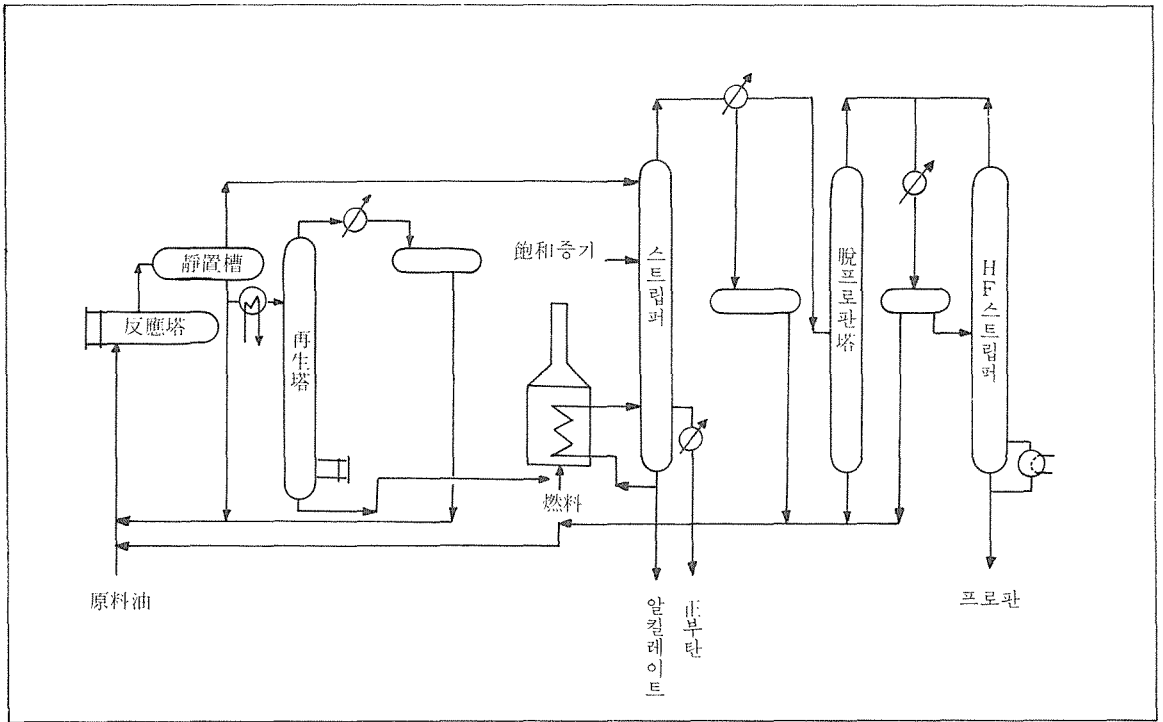
<表 3 - 16> 알킬레이션法の 실제예

프로세스名	개발·특허권사	觸 媒
Cascade Sulfuric	M. W. Kellogg	H ₂ SO ₄
DIP Alkylation	Phillips Petro.	AlCl ₃ -HCl
Effluent Refrigeration	Stratford Eng.	H ₂ SO ₄
HF	Phillips Petro.	HF
HF	UOP	HF

<그림 3 - 29> 알킬레이션法の 硫酸촉매방식



〈그림 3-30〉 알킬레이션법의 弗化水素촉매방식 工程圖



탄塔으로 들어가 탑꼭대기로부터 이소부탄이 회수되며, 그 탑 밑부분으로 알킬레이트가 나온다.

이 방식에서 촉매로서의 硫酸은 98% 짜리가 사용되며 반응조에서의 촉매접촉시간은 20~30분이 되도록 조절한다. 硫酸의 소비량은 알킬레이트 1kl당 5~14kg이었고, 농도92%짜리 廢酸은 다른 목적에 사용된다.

다음으로, 弗化水素촉매방식을 살펴보면 앞의 硫酸촉매 방식에 비교할 때 沸點이 19.4℃로 낮고, *폴리머(polymer) 중의 酸이 간단하게 분리·회수될 수 있어서 酸소비량이 적으며, 따라서 廢酸의 처리문제도 적다. 또한 硫酸촉매 방식에서는 반응온도가 낮으므로 深冷設備가 필요하지만 弗化水素촉매방식에서는 水冷却만으로도 충분한데, 다만 毒性面에서 그 취급시에 주의가 필요하다는 短點이 있다. 알킬레이트의 性狀例는 〈表3-17〉에 제시되어 있다.

註) polymer : 1종 또는 그 이상 종류의 모노머(單量體)가 2개 이상 화학적으로 결합(重合)함으로써 생성되는 化合物로서, 보통은 비교적 分子량이 큰것을 말한다.

〈表 3-17〉 알킬레이트의 性狀(例)

原 料 油	C ₃ -+C ₄ -	C ₅ -	
알킬레이트의 性狀	比重 API°	71.1	70.1
	RVP, kg/cm ²	0.35	0.33
	蒸溜曲線 (ASTM) °F		
	IBP	113	118
	10%	170	187
	20%	188	207
	50%	213	220
	70%	221	224
90%	253	236	
EP	375	268	
리서치法옥탄價	單味 3cc/gal	93.8	96.0
		105.0	107.8
모-타法옥탄價	單味 3cc/gal	91.7	94.0
		106.5	108.3

다음 2月號에는 19. 휘발유제조의 異性化法 20. 휘발유의 調合 및 加鉛을 게재한다. 〈계속〉