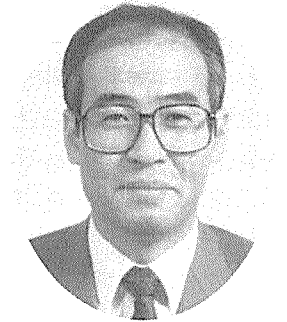


증류 공정

석유의 정제와 그 제품의 이용



申世熙
(중앙대 화공과 교수)

화 학공장에서 높이 솟은 탑은 거의 대부분 증류탑이라고 하여도 과언이 아닐 것이다. 증류공정은 정유공장에서 많은 에너지를 소비하는 공정중의 하나이다. 한마디로 증류공정은 액체 혼합물을 부분적으로 증발하여 발생하는 증기와 액상의 잔유물을 분리하여 회수하는 공정이라고 정의할 수 있다. 시판되는 모든 석유제품은 적어도 한번 이상의 증류공정을 거치게 된다. 초기의 정유공장에서는 등유의 생산이 유일한 목적이었기 때문에 증류공정만을 구비하고 있었다. 그 당시에는 원유를 가열하여 증발시킬 때 처음에 발생하는 가솔린 유분은 너무 휘발성이 강하여 등유

로 사용될 수 없기 때문에 폐기처분되었다. 1800년대에는 다양한 석유제품의 시장은 구성되었으나 증류장치는 비교적 원시적인 回分式 셸증류기(batch shell still)를 사용하고 있었다. 이 장치는 수평한 원통형의 드럼(shell)에 일정량의 원유를 유입한 후 온도를 단계적으로 증가하여 각 단계마다 발생하는 증기를 냉각에 의하여 회수하는 장치이다. 세 증류정도의 유분이 분별생산되었다. 이 때에 증발되고 남는 찌꺼기인 핏치(pitch) 또는 코크(coke)는 shell 벽면에 부착하게 되고 조업이 완료되어 이 핏치를 손으로 제거하는데 많은 시간이 소요되었다. 따라서 장치의 활용도(service

factor)는 약 50%에 불과하였다. 뿐만 아니라 사용된 냉각장치의 비효율성으로 인하여 유분의 분리도 불완전 하였고, shell의 온도가 고온에 접근함에 따라 shell에 잔재하는 중질유분이 열분해(thermal degradation)하여 증류된 유분의 색을 검게하는 현상을 유발하였다. 그 후 1900년 초에 shell still battery라는 연속증류장치가 개발되었는데 이 장치는 shell증류기를 10~12개 직렬로 연결한 것으로서 각 증류기의 온도를 150°C부터 350°C까지 점차적으로 증가하여 증발되는 유분을 각 증류기별로 회수하는 장치이다. 마지막 증류기에서는 잔사유가 액상으로 배출되었다. 각 증류기는 일

정한 온도에 유지되었으며, 가열과 증류기 사이의 원유의 이송을 위한 목적으로 고온의 수증기를 원유에 직접 주입하였는데 그 당시 만하여도 가열된 원유를 이송하는 펌프가 개발되지 않았기 때문이다. 그 후 shell 증류기는 더욱 효과적인 모형으로 개조되었지만 결국 운영비, 장치비가 높고 넓은 공장 부지가 소요됨으로 인하여 1920년부터 pipe still 증류장치로 교체되기 시작하였다. 그러나 shell battery는 한가지 battery limits 라는 용어를 남기고 사라졌는데 이 용어의 의미는 생산공장에 필요한 부지를 의미한다. 우리는 이 장치의 수명이 불과 20년 밖에 지속하지 못한 것에 대하여 경제성 있는 장치의 개발이 중화학공업의 경쟁력을 좌우하는 중요 관건임을 실감할 수 있다. 현대의 원유 증류장치는 그림(1)에 도시한 바와 같다. 이 그림은 상압증류탑(atmospheric pipe still)의 한 형태로서 세 종류의 side stream을 생산하는 공정이다. 좀더 복잡한 증류탑에서는 5개의 side stream을 생산하는 경우도 있고, 원유를 전처리하여 미리 가스성분을 제거한 후에 증류를 수행하는 공정도 국내에 가동되고 있다. 그림 (1)에서 생산되는 유분은 총 6가지로서 가스, 납사(overhead), 등유 또는 제트유(1

번 side stream), 디젤유 또는 난방유(2번 side stream) 중디젤유 또는 가스오일(3번 side stream), 그리고 하단(bottoms)으로 상압잔사유(atmospheric residuum)를 생산할 수 있다. 여기서 가스오일(gas oil)은 일반 디젤유보다 비등점이 비교적 높은 유분을 지칭하며 이 유분은 잔사유에 혼합하여 잔사유의 점도를 낮추어 보일러에서 유동을 원활화하는 유분으로 사용될 수도 있다. 이 경우에 가스오일을 flux로 사용한다고 말한다.

상압증류탑의 온도는 원유가 주입되는 하단 부근에서는 340~380°C 정도이고 상단부근에서는 나프타의 종말 비등점(end point)인 200°C 정도로 유지되며 하단에서 상단으로 이동할수록 온도는 점차 감소한다. 탑하단에서는 고온의 수증기를 유입하여 잔사유가 탑의 내벽에 부착하는 것을 방지하며 또한 잔사유 중의 경질유분을 증발시키는 열을 공급한다. 만약 생산하려는 납사의 종말 비등점을 낮추려면 탑상단의 온도를 그에 따라 하향 조절하여야 한다. 각 side stream은 stripper를 통과하면서 수증기를 사용하여 잔존하는 경질유분을 증발시킨후 냉각하여 직접 제품화하거나 또는 다음 처리공정으로 이송시킨다. 탑의 상단으로 유출되는 증기는 일단 냉각되어

distillate drum에서 액상과 기상으로 분리된다. 기상의 물질은 주로 탄소수 1-4개인 가스이고 이 유분은 가스회수(light ends recovery)공정으로 이송되어 LPG성분을 분리하고 남은 메탄, 에탄은 정유공장에서 연료로 사용된다. distillate drum에서 액상으로 존재하는 물질은 납사유분과 물이다. 물은 납사보다 비중이 높아서 drum의 하단으로 용이하게 배출된다. 생성되는 납사는 일부는 탑으로 회전시키고 일부는 납사처리공정으로 이송한다. 탑으로 회전되는 액상의 유분을 증류공정에서 일반적으로 reflux라고 부르는데 상압증류탑에는 그림(1)의 상단 왼쪽에 표시한 다른(pumparound) reflux를 설치하는 것이 보편적이다. 이 pumparound reflux는 여러 개가 설치될 수도 있고 생략할 수도 있다. 이러한 reflux를 설치하는 이유는 탑상단 쪽의 열을 외부로 방출하여 그 부근의 탑온도를 강하시키기 위한 것이다. 탑내부에서 일어나는 현상은 원유가 주입되는 feed point를 기준으로 하여 상부(rectifying section)와 하부(stripping section)로 구분하여 설명할 수 있다. 즉 furnace를 통과한 원유는 충분히 가열되어 상압잔사유보다 비등점이 낮은 유분들은 거의 전부 증기가 되어 상승하고 잔사유는 액상으로 feed point

상온의 원유는 furnace로 유입되기 전에 네군데에서 서로 상이한 온도조건하에 있는 스팀과 교차하면서 열교환이 이루어져 예열된다.

밑으로 하강한다. 상부로 올라가는 증기는 pumpback reflux에 의하여 탑으로 회전되어 하강하는 액상의 유분과 접촉하여 증기중의 중질유분은 액상으로 이동하고 액상중의 경질유분은 증기로 이동한다. 반면에 feed point의 하부에서는 유입된 steam이 잔사유중의 경질유분을 증발시킨다. 이와같은 현상이 연속적으로 일어나서 定常 상태(steady-state)에 도달하면 탑의 온도가 일정한 분포로 유지된다. 다음에는 그림에서 원유의 이동경로를 고려하자. 상온의 원유는 furnace로 유입되기 전에 네군데에서 서로 상이한 온도조건하에 있는 stream과 교차하면서 열교환이 이루어져 예열(preheat)된다. 그런데 교차하는 stream의 온도는 낮은쪽에서 높은쪽으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이와같은 방법을 사용하는 것은 에너지 효율을 증대시키기 위한 것이다. 그리고 원유는 탈염공정을 거치는데 이 공정에서는 소량의 물을 원유에 첨가하여 염분을 물에 용해시키고 고전압을 걸어주면 원유중에 분산된 미세한 물입자들이 서로 응결되어 염분이 물과 함께 용이

하게 제거된다. 탈염도는 약 95% 정도이다. 정유공장에서는 각종 원유에 대하여 가능한 일정한 비등점범위의 유분을 생산하여야 하기 때문에 원유분석(crude assay) 데이터에 의거하여 증류탑의 최적 조건을 선정하여야 한다.

이 부분에 대한 국내기술은 과거 10년간 많은 발전을 하였으나 아직도 개선할 여지가 있는 것으로 사료된다. 공정이 전산화되어 방대한 현장데이터를 전산기에 입력시킬 수 있는 현 시점에서 증류탑 최적화는 우선 기존공정에 대한 정밀한 데이터 분석에서부터 출발하여야 한다.

진공증류탑(vacuum pipe still)은 대별하여 윤활基油(lube base stock)를 생산하는 것과 연료용 진공가스오일(vacuum gas oil)을 생산하는 것으로 구분할 수 있다. 상압증류탑에서는 비등점 380°C 이상의 유분을 분리할 수 없는데 그 이유는 대기압에서 이 온도 이상이 되면 유분이 분해하여 가스의 생성이 과다하기 때문이다. 따라서 0.18기압 정도의 진공증류에 의하여 비등점 범위 340-570°C 인 진공가스오일을 분리한다. 진공

증류탑의 원리는 상압탑과 유사하나 고압의 수증기를 사용하여 두 단계 steam jet ejector라는 장치를 사용하여 탑내의 진공을 형성하는 것이 큰 차이점이다. 감압증류탑에 원료로 사용되는 상압잔사유를 reduced crude라고 부르고 증류된 유분이, 예를 들어서, 세 종류이면 輕(light), 中(medium), 重(heavy) 진공가스오일 등으로 구분한다. 경우에 따라 한 종류의 가스오일만을 생산할 수도 있다. 탑의 하단으로 배출되는 비등점 570°C 이상인 유분은 감압잔사유(vacuum residuum)라고 부르며 이 유분은 상온에서 아스팔트처럼 딱딱하다. 윤활기유용 진공증류는 오래전부터 국내에서 가동되었고 연료용 진공증류는 중질유개질공정이 도입됨에 따라 건설이 비교적 최근에 이루어지고 있다. 여기서 생산되는 진공가스오일은 수소화 분해공정(hydrocracking)에 의하여 분해하면 납사와 등유, 디젤유등의 중간유(middistillate)를 생산할 수 있다. 이 공정은 현재 국내에서 가동되고 있다. 또한 촉매분해공정을 사용하면 기술린을 생산할 수 있다. ♣

〈그림〉 상압증류탑 개략도

