

석유제품이 되기까지

- LPG의 성상과 제조방식
- 黃(S) 회수장치와 원리

- 대한석유협회 홍보실 -

其他石油製品

1. 액화석유가스

(1) LPG의 성상·용도

LPG라는 용어는 액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas)의 약칭으로서 통상 프로판가스와 부탄가스가 LPG에 속한다. 이것은 常溫 및 常壓(1기압 15℃)에서 가스상태이며 적당한 가압상태에서는 액체로 변하는 탄화수소이다.

輕質탄화수소 가운데 상온·상압에서 가스상태인 것들은 다음과 같이 많다.

▲파라핀系탄화수소 :

- 메탄(CH_4 沸點 - 161.5℃)
- 에탄(C_2H_6 沸點 - 88.6℃)
- 프로판(C_3H_8 " - 42.1℃)
- 正부탄(nC_4H_{10} 沸點 - 0.5℃)
- 이소부탄(iC_4H_{10} " - 11.7℃)

▲올레핀系탄화수소 :

- 에틸렌(C_2H_4 沸點 - 103.7℃)
- 프로필렌(C_3H_6 " - 47.7℃)
- 正부틸렌(nC_4H_8 " - 6.3부터 +3.7℃)
- 이소부틸렌(iC_4H_8 " - 6.9℃)

이들 아홉가지 탄화수소중 인위적으로 비교적 쉽게 액화될 수 있는 것은 탄소수가 3~4개인 ·프로판 ·

부탄 ·프로필렌 ·부틸렌이므로 이들 4가지 탄화수소를 액화석유가스 즉 LPG라 한다. 이에 비해 탄소수가 1~2개짜리 탄화수소는 고압상태가 되어도 액화하기 어렵고 특히 메탄은 마이너스 82.5℃ 이하로 냉각되지 않으면 액화하지 않는다. 또한 근년에 냉동기술이 발달하여 메탄을 마이너스 162℃이하로 냉동액화시켜서 운반하는 방법도 연구되었는 바, 액화메탄은 LMG라고 한다. 그러나 일반적으로 메탄 및 에탄은 乾性가스(Dry Gas)라고 칭하여 LPG와는 구별하고 있다.

LPG는 운반할 수 있어 편리하므로 도시가스가 보급되지 못한 농어촌과 산골·지방소도시에 가정연료로 공급될 뿐만아니라 자동차연료 공업용연료 등으로도 수요확산되고 있다. 이처럼 수요가 많은 편이어서 LPG는 정유공장 및 석유화학공장에서 생산되는 것만으로

(표 7-1) 한국의 LPG공급증 수입품 비중

(단위: 千배럴)

	소비량(내수)	수입LPG 비중(%)
1984	12,201	51
85	14,247	47
86	17,585	45
87	21,224	48
88		

는 부족하므로 한국의 경우 50%정도를 수입하는 실정이다. (표 7-1 참조)

LPG의 생산방식은 ①석유정제시 ②석유화학 가동시 ③천연가스로부터 LNG를 분리·회수하는 등 3가지이다. 석유정제장치로 생산하는 방식은 原油속에 포함되어 있는 LPG분을 증류 및 흡수로 분리해내는 경우가 있고, 최근에는 접촉개질/접촉분해/수소화분해 등의 2차설비를 통해 분해반응시켜서 발생된 LPG분을 회수·분리하는 경우가 있다.

한편 천연가스에는 濕性가스(Wet Gas)와 乾性가스(Dry Gas)가 있는데 건성가스는 메탄과 에탄을 주체로 하는 것이므로 여기에서 LPG분을 회수해낼 수가 없다. 그러므로 유전지대에서 原油와 함께 산출되는 습성가스로부터 LPG분을 분리회수하는 방법이 사용된다.

(2) LPG 회수법(*생산방식)

이것을 천연가스로부터 회수(생산)할 경우나, 석유정제장치로 제조할 경우나 모두, LPG는 가스와 휘발유분이 혼합된 상태에서 얻어지는 것이다. 따라서 그것을 분리해내는 조치가 필요하고, 아래와 같은 증류조작 및 흡수조작을 행하는 타워(塔)를 통하게 된다.

- 휘발유 스테빌라이저(휘발유와 LPG를 분리하는 탑)

- 압소바(가스속에 포함된 LPG분을 휘발유등의 흡수액을 사용하여, 그 흡수액속에 흡수시켜 회수하는 탑)

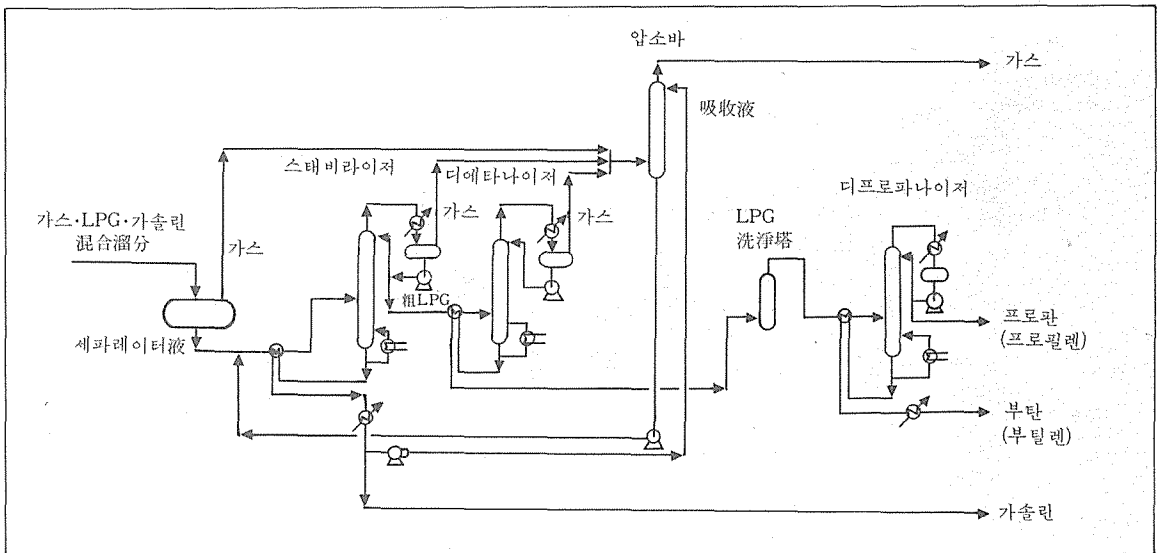
- 디에타나이저(脫에탄탑 = LPG 속의 에탄유분을 제거하는 탑)

- 디프로파나이저(脫프로판탑 = LPG속의 C₃유분과 C₄유분을 분리하는 탑)

이러한 타워들을 사용함으로써 가스와 휘발유와의 혼합상태로부터 LPG를 분리해내는 계통도의 일례는 <그림 7-1>과 같다. 가스/LPG/가솔린이 혼합되어 있는 溜分은 먼저 氣液分離槽(세퍼레이터)에 들어가 가스와 액이 분리된다. 이때 LPG는 가스속에도 액속에도 들어있다. 액은 스테빌라이저를 거치면서 탑꼭대기로부터 가스와 액이 얻어진다. 이 액은 粗LPG(*)라고 불리는 것으로서 그속에는 에탄분도 약간 포함되고, 또한 가스속으로도 LPG분이 약간 빠져나간다. 그리고 탑밑으로부터는 가솔린이 얻어진다.

粗LPG는 이어서 디에타나이저로 넣어져서 그곳에서 에탄분을 가스상태로 탑꼭대기에서 제거한다. 이 때 LPG분의 일부는 가스속으로 옮겨진다. (*녹아든다) 이처럼 세퍼레이터·가스/스테빌라이저·가스/디에타나이저·가스등에는 LPG분이 약간 혼입된다. 그래서 이 두 가스를 압소바에 통과시키면서 흡수액(휘발유)

<그림 7-1> LPG회수 계통도



을 사용하여 가스속의 LPG분을 그 휘발유에 흡수시킨다. LPG를 흡수한 휘발유(가솔린)은 다시 스테비라이저로 돌려보내진다.

다음, 압소바出口의 가스는 LPG분을 조금밖에 포함하지 않은 가스로 된다. 디에타나이저 탑밑으로부터는 LPG가 얻어진다. (즉 프로판/부탄/부틸렌/프로필렌 등 4가지가 얻어진다.) 이것들을 洗淨塔을 통해 유황분 따위의 불순물을 제거한 다음, 디프로파나이저를 거치면서 프로판/프로필렌溜分과 부탄/부틸렌溜分の 두가지로 구분한다. LPG의 洗淨작업에는 보통 가성소다 및 아민이 사용된다.

그러한 회수방법은 LPG회수(제조)의 일례인데 실제로는 그 일부과정을 생략하기도 하며 또는 몇가지를 배합시키는 방식도 자주 활용된다. 최근에는 나프타를 원료로 넣어서 수소분해방식으로 LPG를 제조하는 기술이 개발되었다.

2. 硫 黃

수소화탈황장치에서 제거된 기름속의 유황분은 유화수소 형태로 그 장치에서 발생한 off gas속에 혼입된다. 통상적으로 이 off gas는 가열로(爐)등에 연료로 쓰이는데, 유화수소함유량이 많으면 연소배가스 속의 아황산가스 농도가 증가하게 되므로 off gas로부터 유

화수소를 제거해내야 한다. 그런 이유에서 수소화탈황장치를 설치할 때는 가스속의 유화수소를 제거하는 부대설비를 갖춘다.

유화수소(황화수소)나 탄산가스 따위의 산성성분을 가스로부터 제거하는 방식은 오래전부터 공업화되어 있으며, 그 프로세스 종류도 많지만 보통 乾式탈황법과 濕式탈황법의 두가지로 대별한다. 석유정제에서는 유화수소를 습식탈황법으로 분리한 후, 고체촉매층을 통해 유화수소를 직접산화시킴으로써 單體硫黃을 회수하는 방식이 널리 채용되고 있다.

(1) 건식탈황법

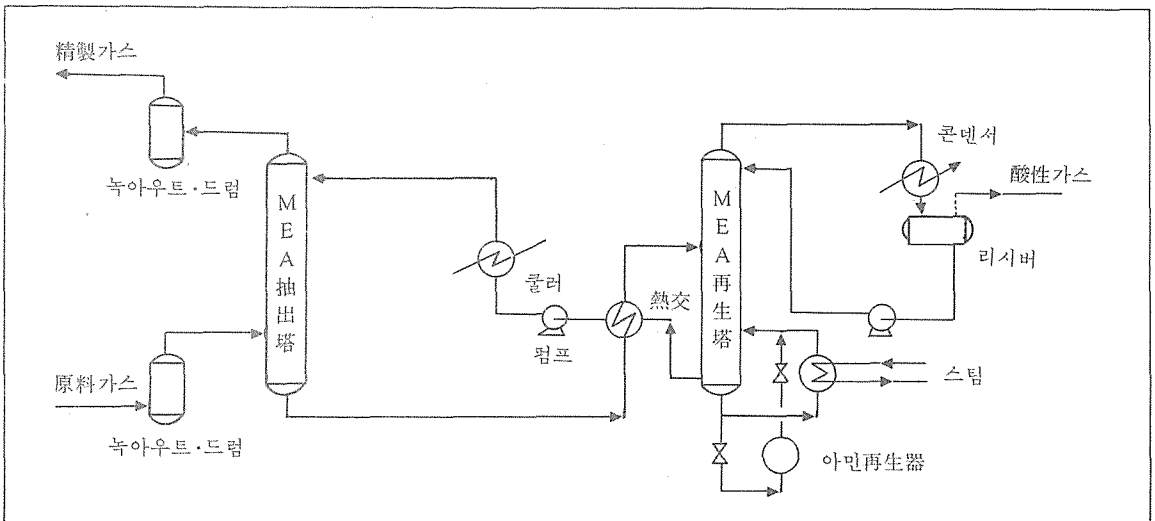
이 방식은 옛날부터 가스사업등에서 널리 쓰인 것이다. 거의 완전하게 탈황되고, 장치의 설계/보수유지/운전가동이 쉽다는 利點이 있는 반면에 장치가 차지하는 소요부지가 커야하고, 탈황제의 바꾸어넣기/재생/廢劑속에 들어있는 유산의 회수 등으로 비용이 많이 든다는 결점이 있다.

건식의 탈황반응原理는 다음과 같다.

- 흡수반응 : $2Fe_2O_3 + 6H_2S \rightarrow 2Fe_2SO_3 + 6H_2O$
- 재생반응 : $2FeSO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6S$
- 전체로서는 : $2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$

(2) 습식탈황법

〈그림 7-2〉 가보틀(MEA)法



가. 中和法 :

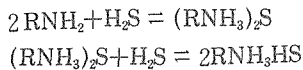
탄화수소가 산성임을 이용, 알칼리성의 흡수액으로 추출·제거하는 방식인데, 아래와 같은 프로세스에서 순도 높은 H₂S 상태로 회수되는 것이다.

- 배큘·카보네이트法(탄산소다 水溶液)
- 보링法(가스狀암모니아)
- 가보톨法(에타놀아민水溶液)
- 아디프法(아지프溶液)

여기서, 카보톨法은 에타놀아민法이라고도 칭하는데 에타놀아민類를 흡수액으로 사용하기 때문이다. 그 프로세스는 <그림 7-2>와 같다.

이 방식은 안전성 및 CO₂등에 대한 선택성이 좋으며, 지·에타놀아민 作業에 가장 효과적이다. 사용되는 흡수액은 15~20%의 아민水溶液이다. 즉 흡수된 H₂S(유화수소)는 가열됨에 따라 스트리핑되고, 液은 재생된다. 이 흡수는 보통 高壓下에서 이루어지는데, 常壓을 減壓하는것 만으로도 일부 재생이 이루어진다. 반응 원리는 아래와 같다.

· 모노에타놀아민의 반응 :



한편 아디프法은 <그림 7-3>에 표시한 프로세스이다. 이 방식은 로얄·더치·셀社가 개발한 有機溶劑를 사

용하는 탈황법이다. 흡수액은 “ADIP용액”이라 불리는 특수약품의 水溶液알칼리용액으로서, 주성분은 지·이소프로파놀아민이다. 흡수된 유화수소는 가보톨法과 같이 가열함으로써 스트리핑이 된다.

이 방법은 탄산가스와 공존할 경우에 선택성이 있다는 점, 티오칼보닐 / 二硫化탄소 / 머켈탄 등의 유기유황도 동시제거된다는 점이 특징이지만 조업비가 높다. 그러나 脫硫精製가스인 H₂S를 1ppm이하로 까지 낮추는 것도 가능하다.

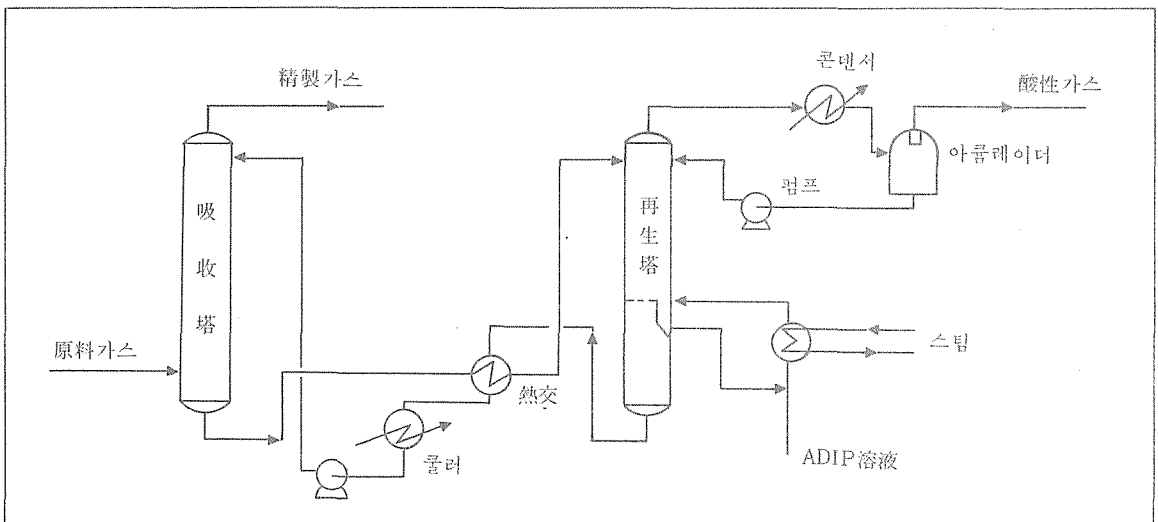
나. 酸化法

알칼리성水溶液을 흡수액의 주체로 하고, H₂S를 硫化알칼리 또는 水硫化알칼리로서 흡수한다. 이를 산화제에 의해 원소유황으로 산화하는 한편 환원형으로 된 산화제는 공기산화등에 의해 중전의 상태로 돌려놓는다. 그래서 전체적으로는 산화제가 촉매적인 작용을 하게된다.

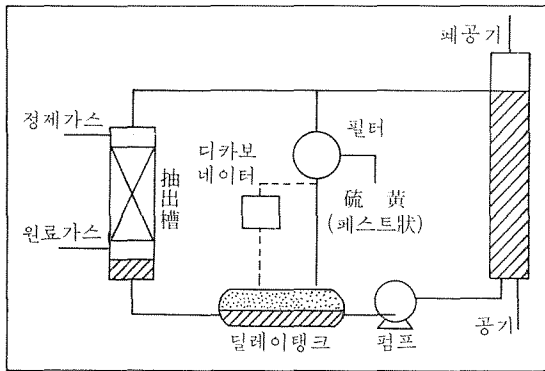
- 니켈鹽法 : 암모니아水(니켈鹽)
- 三菱化成法 : 탄산소다水(하이드로키논)
- 스트레이트포드法 : 탄산소다水(안드라키논디술포산소다, 마나딘酸소다)

<그림 7-4>에 스트레이트포드法을 표시한다. 이 방식은 英國의 노드웨스트·가스局과 크레이톤·아널린社가 공동개발한 유기촉매를 사용하는 탈황법이다. 흡

<그림 7-3> ADIP法

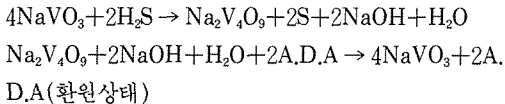


(그림 7-4) 스트레이트포드식 유황회수장치

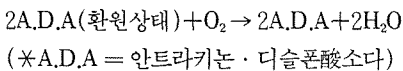


수액은 3~5%의 탄산소다水溶液이다, 산화촉매로서 2, 6 또는 2,7-안트라키논디술포나트 0.03mol / l(0.88%) 가한 것이므로, 반응촉진을 위해 바나딘나트 2.5g / l도 첨가시키게 된다. 흡수된 유황수소는 용액속에 산화되어 元素硫黃이 되어 나오고 그것이 여과된다. 환원된 촉매는 공기에 의해 산화됨으로써 再生된다. 탈황율은 90~98%정도. 그 반응원리는 다음과 같다.

· 흡수반응 :

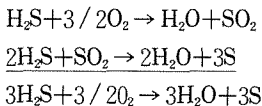


· 산화반응 :



(3) 유황의 제조

석유정제에서는 탄화수소가스로 부터 분리된 유황수소는 더욱 산화하여 단체유황을 제조하는 것이 보통이다. 화학적으로는 유황수소의 산화에 의한 元素硫黃의 생성이 아래와 같은 반응식으로 표시된다.



그러므로, 유황수소를 효율 좋게 산화하여 元素硫黃으로 만들려면, 유황수소와 亞硫酸가스와의 비율이 2 : 1이 되도록 유황수소 일부를 연소시키는 것이 좋다.

이들 반응은 발열반응이며 될수록 低温인 편이 좋다. 반등속도를 빠르게 하려면 촉매가 필요한데 통상 250~350℃

가 반응온도이다.

이런 반응에 의한 유황제조방식은 1883년 C. F클라우스가 개발한 것이므로 클라우스법이라고도 한다. 현재의 클라우스법은 후세사람들이 많이 개량한 것이다. 초기의 이 방식은 上記 여러반응들을 한번에 촉매상에서 일어나도록 한 것인데, 이때 單體硫黃 회수율은 70~80%이었다. 그후, 반응을 廢熱보일러연소실과 촉매상으로 나누어 일어나도록 개량되었는 바, 최근 모델은 촉매상을 2~3단으로 만들어 유황회수율이 92% 이상으로 높아진 것이다.

여기에 쓰이는 촉매는 보오키사이드 또는 알루미늄이다.

(4) 硫黃회수 프로세스

(그림 7-5)는 요즘 채택되고 있는 3단식 유황회수장치의 계통도이다. 여기서 원료인 硫黃水素는 주연소실로 보내져 그 1/3만큼을 연소시키기에 필요한 공기를 공급해주어 연소시킨다. 다음에 연소가스는 유황응축기(페열보일러)로 냉각되고, 일부 생성된 유황은 液狀으로 회수되는 동시에 발생열을 제거하기 위해 수증기를 발생시킨다.

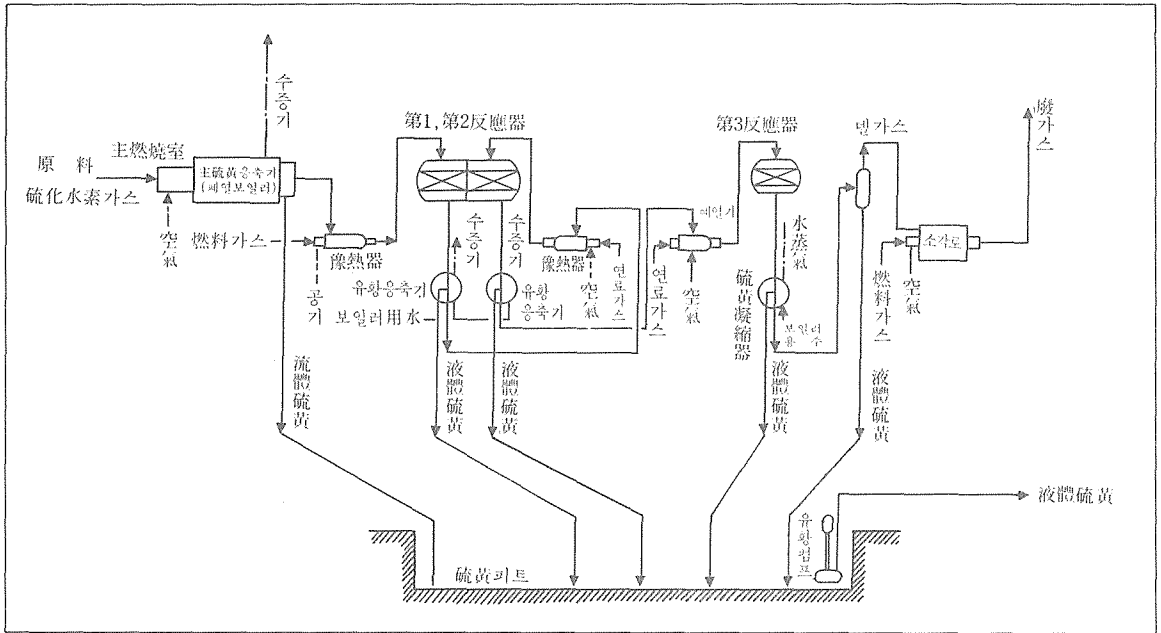
유황응축기로 부터 나오는 가스는 반응기에 보내져 촉매층을 통해 유황수소와 亞硫酸가스의 반응이 촉진됨으로써 遊離硫黃을 생성한다. 이 과정을 3단계로 나누어 행하며, 반응기에 들어가는 가스는 각단계 마다 설치된 예열기로 예열되고, 반응기를 벗어난 가스는 유황응축기를 통해 수증기를 발생시킨다. 끝으로 반응되지 않고 남은 가스(*대부분 질소와 수증기인데, 극히 소량의 유황수소와 亞硫酸가스가 2 : 1의 비율로 존재하여 이를 델가스라고 한다.)는 소각로에서 소각한 후 무해한 가스로서 大氣에 배출한다.

유황회수율은 2단반응의 경우 92~96%, 3단반응일 때는 97~98% 이상이다. 또 重油水素化탈황장치에 부착된 설비일 경우는 회수유황량이 많으므로 델가스속의 未回收유황분을 적게 하기 위해 3단식의 반응방식을 채택한다.

회수된 유황은 액체상태로 제품화(상품화)되는데 그 순도는 99.9% 이상을 얻게 된다.

현재 사용되는 프로세스는 그 기본이 클라우스방식인 바, 파슨즈 / 판아메리칸 / 가들러 / 포스터틸라 / 콤프

〈그림 7-5〉 3단식 유황회수장치 계통도



리모/와테社 등 歐美各社가 그 노우하우와 특허를 갖고 있다.

중전에 유황회수장치의 능력이 적었을 때에는 델가스가 인시나레이터라는 廢가스소각로에서 소각하여 그대로 大氣放出되었다. 그러나 그 장치능력이 증대됨에 따라 점차 델가스를 처리할 필요가 생겨, 低溫클라우스法(예를들면 IFP法)이라던가 酸化法(예를들면 Wellman-Lood法) 그리고 환원법(예를들면 SCOT法) 또는 석고법(예를들면 사라브레드 101)등의 방식이 채용되고 있다. (*석고=합수황산칼슘의 결정)

(5) 유황의 수급

重油탈황장치가 잇따라 가동됨에 따라 석유정제에 의한 회수유황은 현재 공급과잉상태로서 이러한 경향

은 신규수요에 대한 개척·창출이 없으면 날로 더할 것으로 보인다.

유황의 최대용도는 硫酸工業으로서 非鐵金屬/硫化鑛業界的 보호라는 정책적 이유로 말미암아, 單體硫黃은 주로 硫酸 이외의 需要에 제공되고 있는 실정이다. 즉 단체유황은 二硫化炭素/필프/나일론 등의 제조원료로서 또한 약품으로서 사용되지만 그 양은 사소한 정도이다.

석유정제에서는 앞으로 重油增加와 低硫黃化의 촉진이라는 양면에서 유황회수량이 대폭 늘어날 터 이므로, 유황의 새로운 수요창출이 당면과제의 하나로 대두되고 있다. <계속>

*다음호에는 아스팔트의 종류와 제조배합방식 그리고 파라핀·왁스와 구리스에 대해 알아본다.

작은불씨 크게보고 화재요인 제거하자.