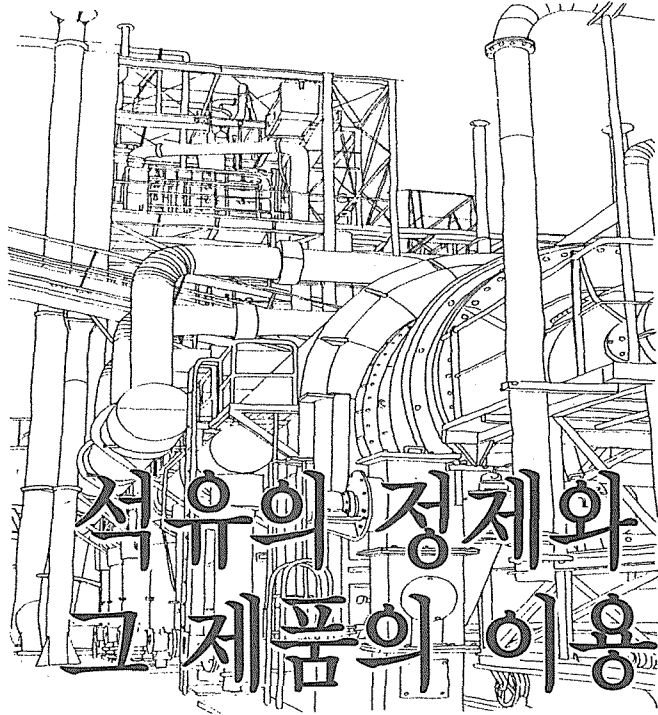
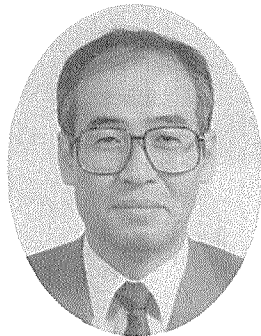


석유강좌 ⑦



석유의 정치와 그 제품의 이용

가솔린 제조공정



申世熙

〈중앙대 화공과 교수〉

세

제 2차대전 이전에는 가솔린의 옥탄가를 증가하기 위하여 납사를 열분해하여 파라핀성분을 분해시키고 남은 아로매틱성분이 높은 가솔린을 사용하였다. 그러나 전쟁중 급증하는 항공기 가솔린 수요를 충족하기 위하여 진공가스오일을 촉매에 의하여 분해하는 촉매분해공정이 1940년 초에 상업화되었다. 1950년대에 이르러 강력한 가솔린 엔진이 출현하면서 이에 부응하는 연료의 옥탄가를 더욱 증가시키기 위한 납사개질(*naphtha reforming*) 또는 촉매개질(*catalytic reforming*) 공정이라고 부르는 신공정이 미국 각 정유사에 의하여 개발되었다. 현대에는 고옥탄가 가솔린의 제조는 촉매분해공정과 납사개질공정에 의하여 대규모로 수행되고 있으며 그밖에 정유공장에서 부산물로 생성되는 탄수소 3~5개의 파라핀 또는 올레핀을 원료로 사용하여 알킬화(*alkylation*) 또는 고분자중합(*polymerization*) 공정에 의하여 고옥탄가 가솔린 혼합물질을 생산하고 있다. 국내에서는 오래전부터 납사개질공정이 가동되고 있고 촉매개질공정은 상업화 준비단계에 있으나 기타의 공정들은 아직 상업화되지 않고 있다. 가솔린의 수요가 높은 미국에서는 원유중의 45% 이상이 촉매개질공정에 의하여 처리되고 있다.

납사개질공정에서는 백금촉매가 사용된다. 촉매는 중량으로 약 0.3%의 백금과 0.3%의 레니움(*rhenium*)을 고순도 알루미나상에 담지한 것인데 백금이 주 촉매이고 레니움은 조촉매이다. 초기의 개질공정에서는 백금만을 사용하였으나 그후 레니움을 첨가하면 촉매의 수명이 연장되는 것을 발견하여 현재에는 백금레니움 촉매를 보편적으로 사용한다. 납사개질공정의 공정도는 수첨처리공정과 유사하다. 원료는 수첨처리된 납사이며, 반응기는 3~4개를 직렬로 연결하고 각 반응기 입구에서 유입되는 원료의 온도를 적절히 조절한다. 개질반응중 납사중의 납센 성분은 급격히 아로매틱으로 탈수소화하고 노말파라핀

은 이소파라핀으로 이성화된다. 이 두가지 반응이 납사의 옥탄가를 증가시킨다. 납센중 6각형납센은 아로매틱으로 거의 전량 전환하지만 5각형 납센은 일부는 아로매틱으로 전환하고 일부는 파라핀으로 전환한다. 따라서 납사원료의 선정시 납센중의 6각형 납센 함량이 중요하다. 파라핀은 수소화분해(*hydrocracking*) 반응에 의하여 가스가 형성되고 일부는 고리화(*cyclization*)하여 아로매틱으로 전환될 수도 있다. 수소화분해반응에 의한 가스의 형성은 납사의 수율을 저하시키며 따라서 납사중의 파라핀의 함량이 높을수록 수율이 낮다. 납센의 탈수소화에 의하여 개질공정에서는 수소가 생성되며 생성되는 수소의 일부는 반응기 입구로 순환시키며 잔여분은 수소를 사용하는 수첨처리공정에서 사용된다. 수소를 반응기로 순환시키지 않으면 촉매는 즉시 활성이 저하된다. 개질공정의 반응기 입구온도는 약 500°C, 압력은 7~35기압에서 조업된다. 반응압력이 낮은 공정에서는 아로매틱의 수율이 증가하나 촉매의 비활성화(*deactivation*)가 급격하여 촉매를 연속적으로 재생하여야 한다. 따라서 저압공정과 고압공정은 반응기 형태가 완전히 다르다. 석유화학의 원료인 벤젠, 톨루엔, 자일렌은 주로 저압공정에 의하여 생산되며 이 공정은 국내에도 두 종류가 가동되고 있다.

정유공장에서 사용되는 촉매는 대별하여 두가지로 분류된다. 금속(*metal*)촉매와 산성(*acidic*)촉매이다. 금속촉매는 일반적으로 수소화 또는 탈수소화반응을 촉진하고 산성촉매는 분해, 이성화, 알킬화, 고분자 중합반응들을 촉진한다. 여기서 산성이라는 용어가 황산과 같은 액체를 연상할 수 있으나 고체물질도 산성을 나타낼 수 있다. 대표적인 것은 촉매분해공정에서 사용되는 강산성의 제올라이트(*zeolite*) 촉매로서 실리카(*silica*)와 알루미나를 원료로 사용하여 합성된 결정체 물질이다. 천연에서 발견되는 다공성의 제올라이트는 흡착제로 사용될 수 있으나 촉매로는 사용될 수 없다. 합성 제올라이트촉매는 분해능력이 매우

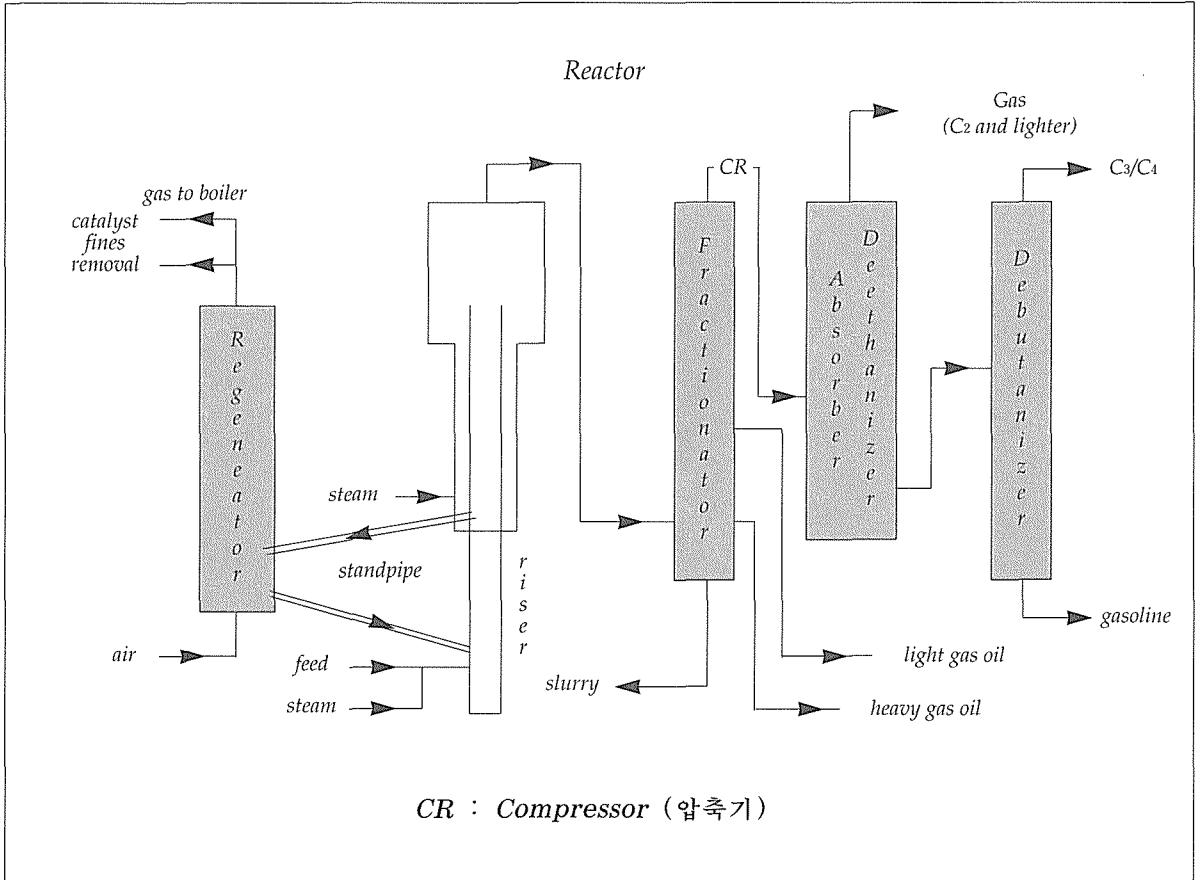
강하여 0.1초이내에 감압가스오일을 분해할 수 있다. 납사개질공정에서 사용되는 촉매는 백금의 금속성분과 약산성인 알루미늄이 서로 조합된 촉매이다. 납사개질공정에서는 촉매의 산도(acidity)를 더욱 증대시키기 위하여 소량의 염소물질을 원료납사와 같이 투입한다.

촉매분해공정은 비등점 315~560°C인 가스오일을 원료로 사용하여 제올라이트 촉매상에서 반응시켜 가솔린을 얻는 공정이다. 이 공정은 그림에 도시한 바와 같다. 이 공정에서 사용되는 반응기는 流動層(fluidized bed) 반응기로서 고체촉매를 사용하는 기체반응에 사용되는 특수한 형태의 반응기이다. 따라서 촉매분해공정을 fluidized catalytic cracker(FCC)라고 칭한다. 가열된 원료는 수증기와 혼합하여 riser라고 불리는 관을 따라 상승하면서 촉매입자에 의하여 경질유로 분해된다. 여기서 촉매입자는 재생기(regenerator)에서 standpipe을 통하여 투입된다. riser에서 상승하는 기화된 유분과 수증기는 촉매입자를 10~20m/초의 속도로 이송하면서 분해반응이 완료된다. 이때에 촉매입자상에는 탄소물질이 축적되어 촉매의 활성이 급격히 저하되기 때문에 사용된 촉매는 standpipe을 통하여 재생기로 이송한다. 재생기에서는 공기에 의하여 촉매상의 탄소물질을 연소하여 촉매의 성능을 회복시킨다. 따라서 재생기는 연소열에 의하여 고온에 유지될 수 있으며 고온상태의 촉매를 riser로 순환하여 분해반응에 필요한 에너지를 공급하게 된다. 이와같은 반응기 시스템은 에너지효율이 양호한 heat balanced system이다. 즉 반응에 필요한 에너지가 원료자체에서 공급되어 외부에서의 에너지 공급을 최소화한다. 분해된 유분은 상압증류장치와 유사한 fractionator에서 분리되어 상단으로는 가솔린과 이보다 비등점이 낮은 유분을 배출시키고, light 가스오일과 heavy 가스오일을 생산한다. 이들 가스오일은 cat cycle oil이라고 칭하는데 이들을 원료에 다시 혼합하여 재분해하면 거의 전량

가솔린보다 비등점이 낮은 유분으로 전환되기 때문에 이러한 명칭을 갖게된다. 이들 가스오일은 수소의 부족으로 인하여 직접 제품화하기는 어렵지만 virgin 가스오일에 혼합하거나 또는 수첨처리하여 제품화될 수 있다. 가솔린과 이보다 비등점이 낮은 유분은 일단 압축하여 수소, 메탄, 에탄, 에틸렌 등의 가스분을 분리한다. 이 가스분을 C_2^- (C_2 minus)라고 부른다. 그 다음에 debutanizer에서 가솔린과 LPG성분을 분리한다. 이 때에 분리되는 C_3/C_4 의 LPG유분은 수소가 첨가되는 다른 공정과는 달리 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀을 함유하고 있기 때문에 직접 시판할 수 없고 수소화공정을 거치거나 또는 다른 전환공정을 사용하여 가솔린으로 만들어 제품화할 수 있다. C_5 유분의 일부는 가솔린에 포함되고 일부는 LPG에 포함된다. 그런데 LPG에 C_5 유분이 포함되는 것은 제품의 품질을 저하하기 때문에 보통 debutanizer 다음에 depropanizer를 설치하여 이 종류장치의 상단으로는 주성분이 C_3 이고 소량의 C_4 를 함유하는 LPG제품을 생산하고 하단으로 주성분 C_4 이고 소량의 C_5 유분을 함유하는 제품을 생산한다. 이와같은 가스 회수장치들을 light ends recovery system이라고 부른다. 촉매분해공정에서 생산되는 가솔린은 옥탄가는 높지만 올레핀의 함량이 높기 때문에 그 자체를 엔진에 사용하는 것은 문제가 있을 수 있다.

최근 10년간 촉매분해공정에서 사용되는 촉매는 괄목할 성장을 이룩하였다. 원래 이 공정에서 사용되는 원료인 진공가스오일은 미리 수첨처리하여 원료중의 질소성분, 금속성분, CCR성분을 최대한 제거하였다. 필자가 미국의 정유연구소에서 근무한 1983년 말경에 선진국의 촉매분해공정의 원료는 진공가스오일에 약간의 상압잔사유를 혼합한 것을 시도하고 있었다. 상압잔사유를 원료로 사용하지 못한 중요원인은 유분의 분해시 원료중의 금속성분이 촉매상에 축적하여 분해 반응에 역효과를 주기 때문이었다. 그 후 금속에 강인한 촉매들이 개발되어 현재는 잔사유

〈그림〉 촉매분해공정 개략도



의 촉매분해공정이 상업화되고 있고 이 분야의 촉매 개발은 지속될 것으로 예상된다. 국내에서도 선진국의 기술만을 도입할 것이 아니라 이러한 분야의 연구에 관심을 갖는 것도 바람직한 것으로 사료된다.

촉매분해공정 또는 기타의 공정에서 생산되는 가스분을 원료로 사용하여 가솔린혼합물을 생산하는 공정으로서 대표적인 것이 알킬화공정이다. 이 공정은 이소부텐과 부틸렌을 황산을 촉매로 사용하여 결

합하여 옥탄가가 매우 높은 탄소수 8개인 이소옥탄을 제조하는 공정이다. 미국에서는 하루에 22,000 톤이 이 공정에 의하여 생산되고 있다. 그 밖에 C₃/C₄ 올레핀을 인산촉매를 사용하여 가솔린 비등점범위의 유분으로 중합하는 중합공정도 상업화되어 있다. 앞으로 국내의 가솔린 수요가 증가하면 이들 공정들도 고려의 대상이 될 수 있을 것으로 사료된다. ♪