

Polybutene 중합공정

정 등 진

1. 서 론

원유에서는 휘발유, 등유, 경유, 벵커-C유 등이 분리되어 주로 열이나 동력에너지원으로 사용되며, 이와 함께 생산되는 납사(naphtha) 유분은 석유화학 원료로서 공급되어 각종 제품생산에 활용되고 있다. 납사분해를 시작하는 석유화학 공업은 각종 화학원료공급과 함께 다양한 중간, 최종제품을 생산하게 되는데, 이 중에서 중합공정은 석유화학 산업을 구성하는 주요 부분으로서 공업적인 측면뿐만 아니라 일상생활에까지 밀접한 영향을 미치고 있다.

중합공정으로 생산되는 제품에는 PE, PP 등의 열가소성 플라스틱, 폴리에스터, 페놀수지 및 에폭시수지 등의 열경화성 수지, BR, SBR, IIR, IR, EPDM 등과 같은 탄성체 고무, polybutene, polybutadiene 등과 같은 반액상 수지 등 다양하게 분포되고 있으며, 그 용도는 사무용품, 물통, 유아용품, 장판재, 의류, 타이어, 기계제품, 건축제품, 운할유 등 주변의 모든 합성수지 제품에 이용되고 있다.

위와같은 각종제품을 생산하는 기술은 기술개발시기, 사용원료, 개발업체, 제품용도 등에 따라 차이가 많으며, 모든 기술이 know-how로서 유지되고 license로서 기술공여를 하게된다. 따라서 국내에서 가동되는 중합공정의 종류도 다양하고, 기술개발 노력도 한창 진행중인데, 촉매개량과 공정개선을 통한 품질개선, 제품의 고기능화, 원가절감 등을 목표로 하고 있으며, 때로는 자체적인 공정개발에 의한 제품개발도 시도되고 있다.

이 중에서 polybutene은 국내에서의 자체적인 기술개발에 의해 가동되는 대표적인 공정으로서, 본고에서는 이에 대한 개발현황, 기술적 사항, 용도 등을 대상으로 간략히 서술하고자 한다.

2. Polybutene 개발현황

Polybutene은 C₄'s 혼합성분을 원료로 하여 얻어지는 반액상 점착성의 투명한 성상을 가지고 있다.

한국에서는 울산석유화학단지(1972년), 여천석유화학단지(1979년)가 가동된 이래 최근 대산단지(1991)가 가동된 시점까지도, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, BTX 등의 기본적인 유분의 활용에만 국한된 생산체계를 가지고 있었으며, 납사분해로부터 발생하는 다량의 기타유분 활용에는 관심이 낮아서 연료로 소모되는 정도에 그치고, 기타유분을 활용한 제품은 고가로 선진국에서 수입되는 모순을 가지고 있었다.

Polybutene도 위와 같은 제품중의 하나이며, 대림산업에서는 1984년부터 C₄ 유분을 활용한 공정개발에 착수하여 약 30억원 연구개발비 투입과 10 년간의 노력끝에 상업적인 생산(연산 12,000톤, 1994년)을 시작하였고 현재는 약 15,000톤 규모로 증설되는 등 괄목할만한 성장을 이루고 있다.

연구개발 추진사항으로는 한국화학연구소와 함께 기본적인 반응조건탐색과 공정변수조사, 용도조사 등에 대해 공동연구를 수행하고, pilot 및 commercial plant 설계,



정동진

- 1971 서울대학교 화학공학과 졸업 (학사)
- 1971 호남정유(주)
- 1976 호남에틸렌(주)
- 1988 대림산업(주)
- 석유화학사업부 이사
- 1995~ 현재 대림산업(주) 대덕연구소 소장, 상무이사

Development of Polybutene Process

대림산업 대덕연구소(Chung, Dong-Jin, Daelim Industrial Co., LTD., Daeduk R & D Center, 217-3 Sinsung-Dong Yusung-Ku, Taejon, Korea)

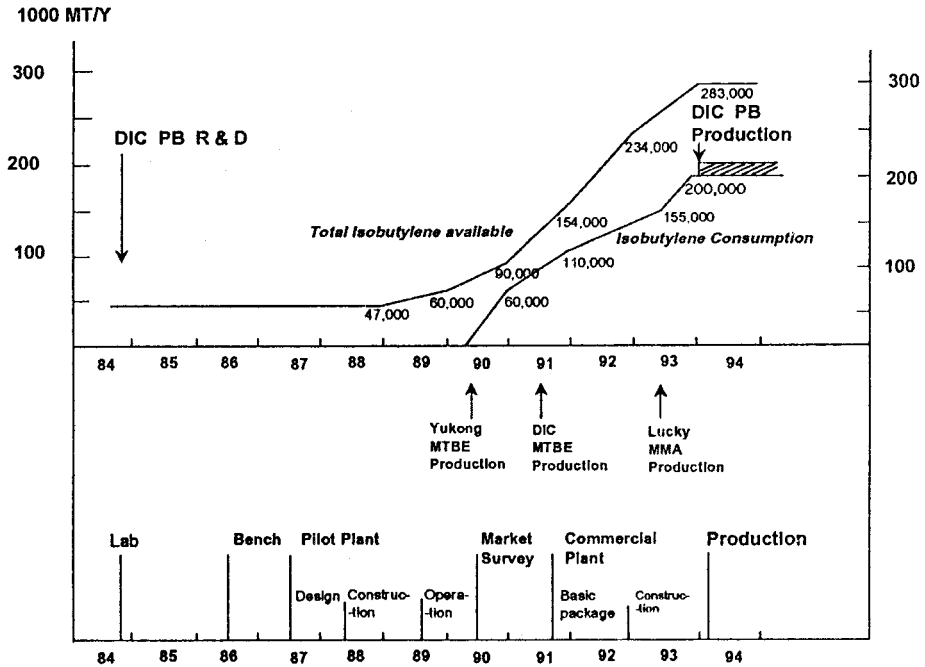


그림 1. Isobutylene supply/consumption balance and R & D progress of polybutene(PB) process.

건설부분에서는 대림엔지니어링이 참여함으로써, 실험실에서 상업화에 이르는 전과정을 효율적으로 진행시키고, 생산기술을 최적화할 수 있었다. 그림 1에는 개발과정과 함께, polybutene 원료 중의 주성분인 이소부틸렌의 연도별 생산량과 활용상태를 나타내고 있다.

그림 2에는 납사분해에 따른 유분발생 체계를 표시하고 있으며, C₄ 혼합유분은 부타디엔과 C₄-raffinate I (혼합잔사유분I)으로 분리된다. C₄-raffinate I에는 각종 유용성분이 함유되어 있는데, 유용성분인 이소부틸렌이 약 40% 내외로 함유되어 있어 이를 그대로 polybutene 제조에 활용하거나 이소부틸렌을 분리하여 IIR, MMA 제조원료로 사용할 수 있으며, butene-1은 PE제조에 공단량체 (comonomer)나 polybutene-1 수지제조에 사용할 수 있다.

그런데 그림 1에 나타난 바와 같이 polybutene 연구개발이 시작된 1984년 시점에서는 이소부틸렌 활용이 전혀 이루어지지 않고 수첨후 LPG로 판매하거나 cracking 원료로 재사용되는 상태였으며, 1990년 이후에 MTBE, MMA 제조에 공급되기 시작하여, 최근 polybutene제조 공정 가동과 함께 그 활용이 증대되고 있다. 이와 같이 국내에서의 C₄ 화합물 활용은 극히 최근의 일이며, 이러한 상태에서 연구개발 과제로서의 polybutene선정과 pilot plant로부터의 상업화 결정은 매우 진취적인 것이었다. 또한 개발과정에서 많은 기술적 난관극복과 정책적 결정을 통해, 현재는 다양한 grade의 제품을 생산하여

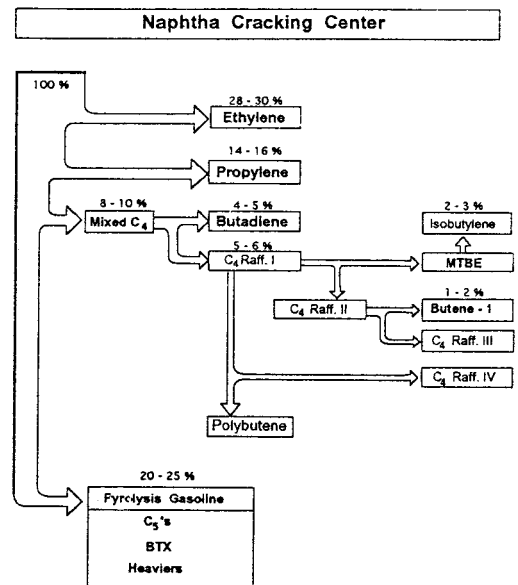


그림 2. 납사분해 유분 체계도.

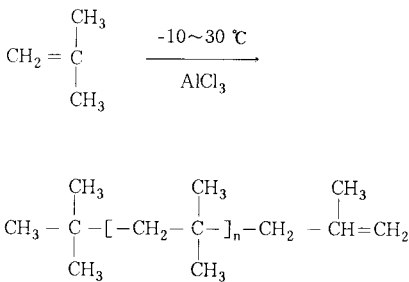
국내의 수요자에 공급중에 있다.

표 1. C₄-raffinate 조성

성분	부계%
이소부틸렌	35-45%
부텐-1	20-25
부텐-2(트랜스)	7-13
부텐-2(시스)	5-10
이소부탄	3-5
부탄	10-15
부타디엔/아세틸렌	0-0.1
H ₂ O	max. 500 ppm
기타	0-2

3. Polybutene의 제조 및 특성

Polybutene은 C₄-raffinate를 원료로 하여 AlCl₃ 촉매 하에서 제조되며, 보통 수평균분자량이 약 300내지 3,000 정도에 이르는 반액상 투명점착성 물질이다. 원료로 사용되는 C₄-raffinate는 표 1과 같은 조성을 가지고 있으며, 이 중에서 이소부틸렌이 거의 선택적으로 반응되고 기타 1, 2-부텐이 약간씩 반응에 참여하게 된다.



Polybutene종류는 분자량크기로 분류되는데, 대표적으로 MW450, MW680, MW730, MW900, MW1400, MW2400 등이 있으며, 주로 반응온도 조절에 의해 분자량 조절이 이루어지고 전체범위 내에서 기타제품도 임의로 생산가능하다.

분자량은 반응온도가 낮을수록 고분자량이 얻어지며, log(MW)와 1/T 사이에는 직선적인 경향을 보이며, 이는 반응이 사슬전이에 의해 나타나는 고분자 중합반응의 일반적 현상과 같다. 그림 3에는 이러한 경향이 잘 나타나 있으며, 반응물 조성이 다른 polyisobutylene이나 IIR (isobutylene isoprene rubber) 제조에서도 같은 기울기(경향)를 보이고 있는데, 같은 온도일지라도 조성에 따라 분자량 크기는 변동되기 때문에 실제생산에서는 여러 가지 변수를 종합적으로 조절하고 있다.

그림 4에서는 생산된 polybutene의 GPC 분자량 분포도의 예를 보이고 있다. 원료, 반응기 운전, 후처리 공정

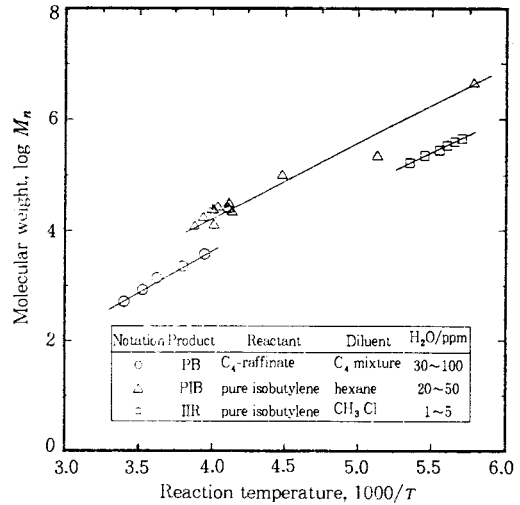


그림 3. 반응온도에 따른 polybutene의 평균분자량.

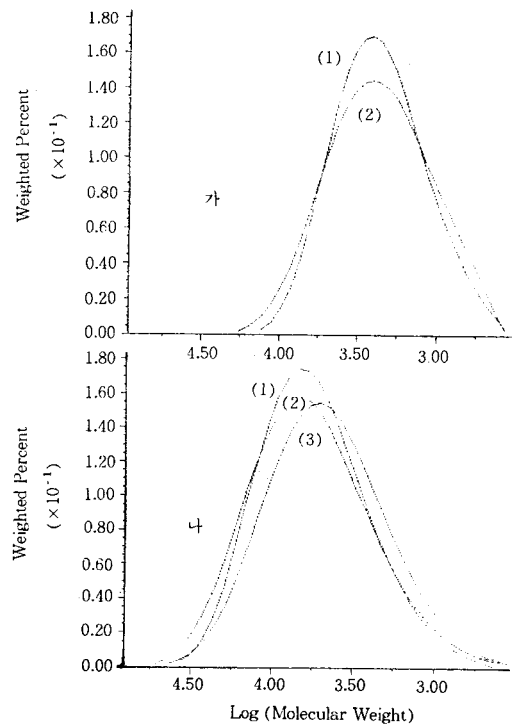


그림 4. Polybutene 분자량분포(GPC chromatogram) 비교.

- | | |
|------------------|------------------|
| 가. MW 1400 grade | 나. MW 2300 grade |
| (1) 대림 제품 | (1) 대림 제품 |
| (2) 미국 A사 | (2) 일본 A사 |
| | (3) 일본 B사 |

등에 따라 분자량 분포도는 넓어질 수 있으며 이는 최종용도의 품질관리를 복잡하게 하는 측면이 있을 수 있다. 대림 polybutene은 기존 maker의 경우보다 분자량 분포가 현저히 좁으며, 보다 균일하고 안정된 물성을 제공하

게 된다.

그림 5는 제조공정의 개략도를 나타내고 있다. 반응원료인 C₄-raffinate I는 수분이나 촉매독 성분제거 등의 전처리 과정을 거쳐 반응기에 도입되며, 일정한 상태로 조제된 AlCl₃ 촉매도 운반매체를 통해 반응기에 공급된다. 제조기술마다 촉매공급 방식이나 반응기형태, 운전방식이 약간씩 다르며, 또한 후처리 공정구성에 차이가 많다. 본 공정에서도 기존 기술과의 차이점이 많으며, 이러한 차이점은 특히 등 자료만으로는 파악하기 어려웠으나, 최근 대립 polybutene 가동과 함께 부분적으로 실제자료 공개가 이루어짐으로써 유추 비교되고 있는 상황이다.

후공정에서는 반응된 polybutene 혼합물에서 우선 촉매성분을 완전히 제거하고 몇단계 세정과정을 거친 다음, 미반응형태의 C₄ 잔사유분과 부생된 저비점 유분을 분리

하여, 최종 제품인 polybutene을 회수하여 품질분석후 종류별로 저장 판매하게 된다.

Polybutene 물성은 표 2와 같으며, 분자량 크기별로 제품 grade가 구분되는데, 대립에서는 수요자의 요구에 따라 분자량 크기 300내지 3,000 범위내에서 450, 680, 730, 920, 1020, 1420, 2450 등으로 구분생산하게 되며, 각각의 물성은 크게 물리적 물성, 화학적 물성 및 전기적 물성으로 대별되고 용도에 따라서 품질관리 기준이 달라지게 된다.

표 3에는 polybutene 용도별 분야를 표시하였으며, 점도특성이 주로 요구되는 산업용스트레치필름, 테이프, 실링컴파운드 등과 화학적 특성이 요구되는 2-사이클렌진 오일, 자동차등의 내연기관 윤활유첨가제, 금속가공유 등, 전기적 특성이 요구되는 전기절연유, 통신케이블용

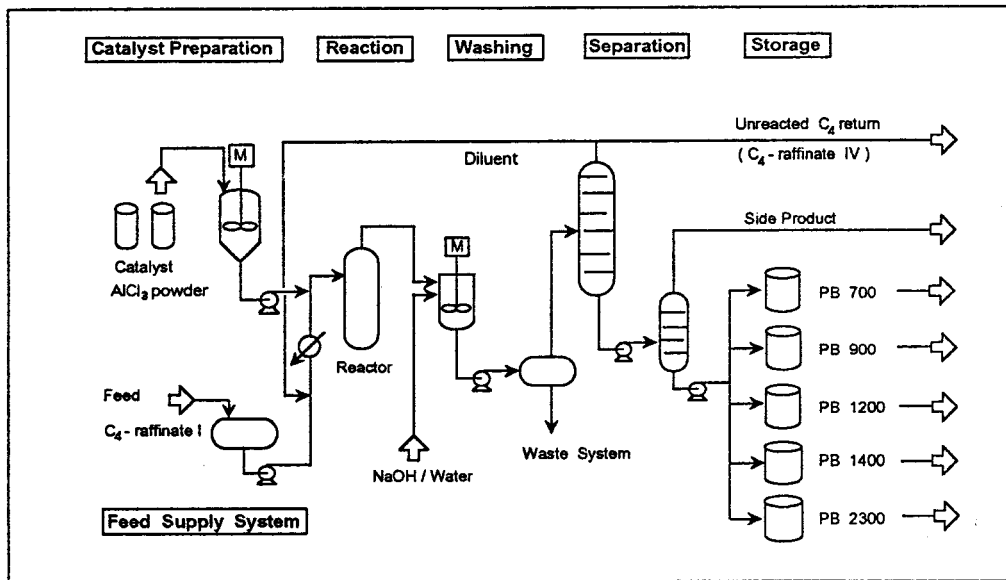


그림 5. Simple diagram of polybutene process.

표 2. Polybutene의 기본적 물성

Item	Unit	Method	Product Specification					
MW	No. avg.	ASTMD3592	680	730	920	1020	1420	2450
Viscosity	CSt, 98.9℃	ASTMD445	84	105	220	300	850	4800
Flash point	COC, ℃	ASTMD92	170	180	190	200	220	240
Pour point	℃	ASTMD97	-13	-13	-9	-5	5	17
Sp. Gr	25/25(℃)	ASTMD1963	.874	.880	.887	.890	.899	.905
Color	APHA	ASTMD1209	30	30	30	30	30	30
Loss, heating	wt%	KSC2101	1.5	1.0	0.64	0.5	0.2	0.2
Acid value	mg KOH/g	ASTMD974	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total Sulfur	ppm	ASTMD2785	1	1	1	1	1	1
Power factor	%, 80 ℃	ASTMD924	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005
Resistivity	Ωcm, 80 ℃	ASTMD257, x10 ¹⁵	1	1	2	2	2	2
Dielectric C	80 ℃	ASTMD924	2.16	2.16	2.18	2.18	2.19	2.20
Breakdown	kV/2.5 mm	ASTMD149	40	40	40	50	50	50

표 3. Polybutene 성질과 용도

성 질	용 도
Transparent viscous	산업용접착제, wrap film, 스트레치필름, 테이프
Reactive terminal bond	윤활유첨가제 제조등
Electrical insulating	통신케이블 충전제, 절연합침유
Water repellent	방수코팅, 지붕마감제
Non drying, non hardening	실란트, 건축용 caulking제
Compatability	plastics 연화제, 코팅연화제
No carbon residue	metal 가공유, 콤프레서 오일, 2- 사이클렌진오일 등

컴파운드 등의 분야와 기타 프라스틱연화제 등으로도 다양하게 사용된다. 각 분야별 용도특성에 따라 분자량크기가 일차적인 검토대상이 되며, 이는 polybutene이 viscous liquid 성질을 갖고 있기 때문에 유사용도라고 하여도 사용되는 분자량크기는 매우 다양하다.

표 4에는 polybutene과 유사한 명칭의 제품을 비교하고 있다. 간단히 말하면 polybutene은 polyisobutylene과는 같은 구조를 가지고 있으나, 일정한 분자량을 얻기 위해서 반응원료와 반응온도에 차이를 둔 것에 해당되며, 이에 따라 물질성상이 반액상에서 고무상까지 분포되게 된다.

또한 polybutene-1은 사용원료가 butene-1으로써 Ziegler Natta계 촉매를 사용하여 얻어지는 고입체규칙성, 고분자량 중합체이며, 용도는 주로 배관용 파이프제조에 이용된다.

4. 기술 개발의 의미 및 효과

지금까지 많은 중합공정이 국내에서 가동되고 있기는 하나, 거의 모든 생산기술이 해외에서 그대로 도입되고, 공정개선, 품질관리 시장전개까지도 license에 의존되고 있는 것이 현실임을 볼때, 실험실적 연구에서 pilot 공정 시험, 시장 적용 및 기업화 생산에 이르렀다는 것은 매우 의미가 있다. 약 9년간 30억원의 연구 개발비와 약 100억원의 공장 건설비 투입의 배경에는 기업으로서의 기술 개발에 대한 사명감과 믿음이 자리잡고 있다.

특히 석유화학 공정으로서 기업과 연구소 그리고 엔지니어링사 간의 유기적인 개발체제를 통하여 상업화를 성공적으로 마치고, 국내의 백여개 업체에 각제품을 원활히 공급함으로써 국내기업의 생산지원과 함께 경쟁력을 높

표 4. Polybutene 유사제품의 성상

	Polybutene [PB]	Polyisobutylene [PIB]	Polybutene-1 [PB-1]
물질 성상	반액상	고무상	고체
수평균분자량	500-3,000	10,000-1,000,000	500,000-1,000,000
반응 주성분	isobutylene	isobutylene	butene-1
함량, %	20-45	100	100
기본구조	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
반응온도, °C	-10~30	-90~-10	30~100
촉매	AlCl ₃ , BF ₃	AlCl ₃	Ziegler Natta
주용도	접착제, 절연제 jelly compound 윤활유첨가제	탄성체 chewing gum	냉난방 파이프 음용수관 고압배관

인 것은 보다 더 의미있다고 볼 수 있겠다. 이러한 것을 반영하는 실질적인 지표로서, 대립 polybutene의 생산판대량이 94년 3,500톤, 95년 7,000톤, 96년 11,000톤 정도로 급속히 증가하고 있으며, 이에 생산설비를 연산 15,000톤 규모로 확장 중에 있다.

또한 세계적으로도 polybutene 수요량이 증가추세에 있으며, 석유화학 부산물을 활용하여 부가가치를 높이는 기술로서 인식되고 있는 상황에서, 해외에서의 기술협력에 대한 꾸준한 접촉이 진행되고 있으며, 공정개발에 대한 경험축적과 자체설계능력의 인정으로 새로운 개발과제의 상업화 시도가 매우 긍정적으로 검토될 수 있는 것도 빼놓을 수 없는 소득이 되고 있다.

5. 결 론

국내에 가동되는 중합공정이 많기는 하나 대부분이 기술도입에 의한 것으로서, 국내에서의 자체적인 기술개발에 의한 것은 매우 적다. 특히 석유화학 공정기술의 하나로서 그동안 사소한 기술까지 선진국에 의존하던 과거에 비해 향후 국내에서의 자체적인 공정개발은 매우 의미가 있다. 최근 한층 고조되기 시작한 기술보호주의 및 기술이전 회피, 동남아 등의 세계 각지역에서의 대규모적인 석유화학 관련산업 투자에 대비하여, 산업경쟁력을 높일 수 있는 계기로서도 본 연구개발은 충분한 역할을 하고 있다고 보여진다.