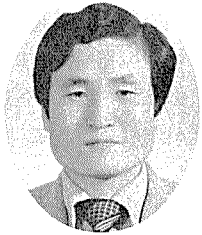


低硫黃化 対策을 위한 「水添脫黃工程」

-Hydrodesulphurization Process-



金 京 林
(工學博士·延世大化工科教授)

I. 머 리 말

大氣汚染이 날로 심각해지고 있으며, 공기가 얼마나 더러운가의 指標가 되고 있는 亞硫酸가스(S-Ox)는 서울의 경우 60年代에 비해 2배 이상 늘어나 市内중심지는 環境基準 0.05PPM을 웃돌고 있는 실정이다. 그 原因은 두말 할 나위도 없이 脫黃되지 않은 油類를 사용하기 때문이다. 따라서 環境汚染을 根本적으로 줄일 수 있는 低硫黃化 対策을 위해서 低硫黃原油의 導入은 물론, 원천적인 脫黃工程인 「水添脫黃工程」에 까지 社會의 關心이 高潮되고 있다.

II. 低硫黃化 対策의 背景

아황산가스의 生物學的인 影響에 관해서는 그 濃度가 1.4~1.7PPM인 空氣중에서 사람이 1시간동안 호흡하면 대부분 죽을 것이며, 이 아황산가스는 기관지염·천식·폐기중등 호흡기질환을 유발하고 토양을 酸性化시켜 植物을 말라죽게 한다고 研究報告되어 있다. 또한 엔진이나 파이프 등 機械配管設備을 腐蝕시키며 심한 경우 벽에 균열을 일으키기도 한다.

그런데 우리나라가 주로 도입해오는 中東產 原油에는 硫黃분이 1.4~2.4Wt%나 함유되어 있으며,

精製過程을 거친 主燃料 벙커C油는 4.5%, 重油는 3.5%, 휘발유도 0.25%나 함유하고 있다. 이를 美國이나 日本에 비교해보면 벙커C油 1.0%, 重油 0.3%, 휘발유 0.05%로서 우리나라가 5~15배 정도로 硫黃분이 많은 燃料를 사용하고 있는 것이다.

政府는 지난 7월 1일부터 「環境保全法」第27條 2의 規定에 의거하여 燃料用 油類의 硫黃含有量 基準을 輕質重油, 重油, 벙커C油의 경우 모두 1.6%이하로 낮추고 輕油도 0.4% 이하로 낮추었다. 물론 이러한 施行措置는 既存 國內5개 精油會社, 특히 新設된 精유공장에 가설된 水添脫黃單位工程의 活用을 다소 의미하지만 一次적으로는 低硫黃原油의 도입이 우선 중요시 되는 實情이다.

그러나 原油의 절반 이상을 中東에서 사오는 현재의 우리 입장으로는 그 輸入先을 低硫黃原油 生産國으로 돌려 해결한다 할지라도 需要가 날로 급증하는 석유제품을 고려할 때 다가오는 80年代 中반기 以後에도 이러한 方法으로만 対策을 계속 강구할 수는 없을 것이다.

85년도를 기준으로 예상하면 우리나라에 필요한 原油는 하루 100만배럴에 이를 것이다. 또한 85년도 이후에는 全量 低硫黃油를 요구할 것이므로 原油의 源泉의 脫黃을 위한 水添脫黃單位工程의 施設이 시급한 과제임에 틀림없다. 日本의 경우 脫黃施設을 67년도에, 그리고 低硫黃燃料油의 減稅制度

를 70년에 실시함으로써 大氣의 아황산가스 함량은 67년의 0.059PPM에서 70년에는 0.043PPM으로, 76년에는 0.025PPM으로 떨어져 쾌적한 환경조성을 이룰 수 있었다.

Ⅲ. 水添脱黄工程

1. 탈황공정의 역사

「수첨탈황공정」이란 固体觸媒 존재하에 水素를 이용하여 석유유분을 처리하면서 석유속의 硫黃을 黃化水素로 轉換除去하는 것을 말한다. 생성된 黃化水素는 가스상으로 工場밖으로 나간다. 그리고 최종적인 脱黃이란 생성된 黃化水素를 아민추출하고 Claus單位工程에서 환류처리하여 硫黃으로 변형제거함을 말한다. 本稿에서는 Claus單位 工程은 제외하고 수첨탈황공정만 略述한다.



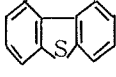
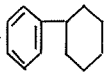
석유속의 유황화물과 水素간의 촉매반응은 오래 전부터 알려졌고 많은 特許의 대상이 되고 있다. 反面에 이 공정의 産業的 發展은 정유공장에서 많은 高圧水素를 필요로 하였으므로 수첨탈황공정은 그 필요한 水素를 생성하는 촉매개질 (Catalytic Reforming) 공정과 병행해서 발전되었다.

本工程은 50년대초에 美国에서 사용되기 시작했고, 後에 유럽에서 일반화되면서 既存 황산처리에 의한 脱黃工程을 대신했다. 그 理由는 황산처리공정이 精油能力의 擴大에 따라 공장자체에 많은 양금과 腐蝕을 생성하여 문제를 야기시켰기 때문이다.

2. 脱黄反応

수첨탈황공정에서 일어나는 몇가지 대표적 반응은<表1>에 나타난 바와 같다.

(表1) 石油속의 유황화물의 몇가지 대표적인 分子들의 수첨분해반응

형 태	반 응	ΔH (Kcal/mole)
Mercaptan	$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	-17
Sulfides	$R-S-R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$	-28
Thiophane	 + 2 H ₂ → C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-29
Thiophene	 + 4 H ₂ → C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-67
Dibenzothiophene	 + 5 H ₂ →  + H ₂ S	5

이 반응들은 모두 發熱反應이며 상용하는 운전조건에서 熱力學的으로 완결된다. 이 여러 分子들의 반응성은 서로 다르다. 즉 Mercaptan속의 硫黃이 공명상태에 있는 Thiophene 혹은 Dibenzothiophene의 硫黃보다 除去하기 쉽다.

한가지 첨부할 사실은 水添脱黃工程은 水素로 觸媒處理하는 것이기 때문에 석유속의 여러 다른 H-eteroatoms 즉 질소, 산소를 암모니아, 물로 除去하는 반응도 同時에 일어날 수 있고 또한 金屬性 분도 제거할 수가 있다. 질소화물을 除去하는 반응을 HDN(수첨탈질소화반응)이라 하고, 금속성분을 제거하는 것은 HDM(수첨탈금속반응)이라 한다.

3. 觸 媒

수첨탈황공정(HDS) 도중에 일어나는 여러 반응을 조사해보면 固体 不均一 觸媒가 작용하는 반응 분위기가 규정된다. 이 반응분위기에는 탄화수소, 수소, 황화수소가 일련 들어 있고 또 암모니아, 물이 조금의 양으로 들어있다.

그러한 분위기에서는 전위금속, 귀금속 및 이들의 산화물들이 다소 빠르게 유황화물로 변형된다. 실제로 넓은 표면적을 가지는 알루미늄 지지체 위에 元素 週期律表의 VI족과 VIII족의 금속유황화물이 가장 많이 사용되는 촉매의 형태이다.

가장 흔히 사용되는 脱黃觸媒의 특징은 <表2>에 나타난 바와 같다.

코발트-몰리브덴族 촉매가 脱黃에 있어서 가장 좋은 活性을 보여주고, 니켈-몰리브덴 觸媒는 탈질소에 좋은 반응성을 보여준다. 니켈-텅스텐 觸媒는 가격과 그 特性으로 말미암아 특히 Dibenzothiophene같은 방향족유황화물의 수첨탈황반응에 사용된다.

4. 運轉條件의 選定

脱黃工程에서 운전조건의 變數란 壓力, 溫度, 觸媒의 量, 휘드리의 유량, 水素의 유량을 말한다. 脱黃工程의 經濟的인 運轉을 얻기 위해서는 이러한

□ 特 輯 : 低油價와 脫公害

운전조건들을 따로 分離 선정할 수는 없다. 脫黃反應이란 觸媒의 表面에서 일어나는 것이므로 水素분압의 영향, 피드 공간속도(Liquid Hourly Space Velocity)의 영향, 水素분압과 공간속도간의 最適化, 溫度의 영향 및 재순환율의 영향을 고려하여 탈황할 피드별 운전조건이 決定되는데 <表3>에 나타난 바와 같다.

5. 에너지 節約政策에 대한 水添 脫黃工程의 適用

A. 觸媒의 改良

지난 10余年동안 活性, 送択性, 安定性에 있어 質이 좋은 촉매가 꾸준히 開發되었다. 촉매의 改良으로 말미암아 반응조의 溫度가 20℃ 이상이나 낮아

<表2> 수첨탈황觸媒

▲金屬化合物의 特性	▲進行되는 反應		
	HDS	HDM	HDN
Sulfided Co-Mo-Al ₂ O ₃	××××	××	×
Sulfided Ni-Mo-Al ₂ O ₃	×××	×××	××
Sulfided Ni-W-Al ₂ O ₃	××	××	××××

註: ×표가 많을수록 反應活性이 좋음.

▲典型的인 化學造成	
CoO or NiO	2~4Wt%
MoO ₃	12~15Wt%

▲構造的 特性	
표면적	150~320m ² / g
기공율	35~65cc / 100g

<表3> 여러 다른 피드에 따른 수첨탈황공정(HDS Process)의 대표적인 운전조건

피드	끓는점 범위(℃)	생성물의 유향	수소분압 (기압)	공간속도	온도(℃)	운행기간 (月)
휘발유	70~170	1PPM	5~8	5~8	330~370	36~48
등유	160~240	50~100PPM	8~12	4~6	330~370	36~48
Light Gas Oil	240~350	0.1~0.2Wt%	10~20	4~6	340~400	36~48
Heavy Gas Oil	300~380	0.1~0.3Wt%	20~30	2~4	350~400	36~48
Vacuum Gas Oil	350~550	0.2~0.4Wt%	25~40	1~3	360~400	36~48

지면서 많은 燃料節約과 운전기간의 延長이 도모될 수 있다. 또 処理容量을 2배 즉 필요한 觸媒의 量을 半 이상으로 줄인다는지 수소분압도 상당히 줄일 수 있다. 이렇게 되면 새로운 單位工程의 경우 投資資金과 運轉資金에 있어 많은 利益을 도모할 수 있다. 特記할 사실은 觸媒科學 技術의 발전으로 固體觸媒의 價格은 固定不變하고 있는 상태이다.

고려하는 것이 필수적이다.

▼ 아부다비에 있는 수첨탈황공장



B. 工程度의 改良

촉매의 개량은 새로운 費用支出 없이도 좀더 經濟的인 운전조건에서 工程을 運行시킬 수 있는 반면에 公正도의 改良은 투자자금의 큰 負擔을 가져다 준다. 수첨탈황공정의 경우 公正도의 개선은 주로 가장 좋은 熱回收를 하기 위한 燃料節約에 目標을 둔다. 이러한 觀點에서 에너지節約을 기대하려면 분리된 單位工程을 총괄하는 完備한 工程度를

Ⅳ. 国内에서의 水添脱黄工程의 定着

우리가 国内에 유치할 脱黄工場은 크게 세 單位로 구성되어 있는데 그것은 ① 水素製造工程 ② 水添脱黄工程 ③ 硫黄回收工程이다.

수첨탈황공정은 많은 水素를 필요로 하므로 觸媒改質工程과 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 많은 水素를 改質工程에서 구할수 있고 또한 암모니아와 메타놀의 대부분이 나프타 크래킹에 의해 생성되는 水素에서 구해지듯이 나프타 크래킹으로 필요한 水素를 生成할 수 있다.

유황회수工程은 최종적인 脱黄을 의미하며, 탈황공정에 의해 생성되는 많은 量의 黄化水素를 硫黄으로 變形除去하는 Claus 單位工程을 말한다. 여기서 생성되는 많은 硫黄은 国内 비료공업등 化学工業의 原料로 쓰며 純度 좋은 硫黄의 国産代替의 功効효과가 있을 수 있다.

国内誘致가 가능한 水添脱黄法 가운데는 UOP법 (Universal Oil Product), IFP법 (Institut Francais du Petrole), Gulf법, Isomax법, H-Oil법 등이 있다. 하루 5만배럴의 디젤·오일을 脱黄하는 工場을 지을 경우 그 費用은 위에서 설명한 세가지 單位工程을 묶어서 약 1억 7천만달러에서 2억 1천만달러가 소요된다. 이 엄청난 費用

은 國際借款에 의하든지 혹은 은행융자에 의해 一次的으로 부담되겠지만, 결국은 実需要者線에 있는 소비자의 부담으로 환산되어질 것 같다. 이러한 관점에서 水添脱黄工程은 国内에 큰 무리없이 정착되어져야 될것이다.

Ⅴ. 맺는말

1985년을 분기점으로 수첨탈황시설을 점차로 運轉稼動한다면 시설공사기간 3년을 감안하여 내년도 1982년에는 建設工事が 시작되어야 될것이다. 이러한 시점에서 잠정적으로는 低硫黄 原油를 도입하여 근본적으로는 수첨탈황시설에 의한 원천적인 脱黄을 지향하여야 될것이다. 水添脱黄工程을 가장 경제적인 방법으로 国内에 運行하게 하기 위해서는 모든 原油를 産油国別로 분리하고 그 처리할 피드의 物理化学的 성질의 완벽한 검토와 脱黄觸媒의 완벽한 지식을 기초로 한 운전조건들의 最適化가 뒤따라야 될것이다. 그리고 병행하여 촉매의 개량과 수첨탈황공정도의 개선이 계속 연구되어야 할것이다. 원천적이며 直接脱黄인 水添脱黄工程이야말로 工業立国을 기대하는 우리나라 전역에 걸친 大氣 汚染度를 현저히 改善하여 쾌적한 환경을 제공할 것이다.*

“廢棄 가스는 태우는 것이 아니라 利用하는 것이다”

油田개발 분야에서 가장 불만찬 施設에서 현재 英國의 研究陣들과 企業조직은 큰 協同작업을 벌이고 있다. 이 일이 순조롭게 잘 진행이 되면 1985년까지는 北海油田에서 버려지는 廢棄개스를 태워버리느라 파이프 끝에서 불기둥을 내뿜는 풍경도 사라질 것이다. 영국 정부는 지금까지 多量의 煤煙과 함께 쓸모없이 태워 없애고 있는 가스를 전부 회수할 수 있는 이 계획을 전적으로 支援하기로 결정했기 때문이다.

가스는 파이프를 통해 스코틀랜드의 터미널에 보내어져 여기서 처리되고 분해되어 영국내에 있는 石油化学工場 및 天然가스 파이프라인에 보내질 예정이다.

이 새 가스 파이프라인은 영국의 現가스供給量의 약 30%를 10년간 공급해 줄 수 있을 것이다.

精油工場이나 油田施設内에서는 지금까지 불기둥을 흔히 볼 수 있었고 주위 사람들도 그것을 예사로 여겨왔다. 밤이고 낮이고 귀중한 에너지가 그런 식으로 浪費되

어 온 셈이다. 그 이유는 최근 몇 년동안에 석유값이 터무니없이 치솟아 오르기 전까지는 이런 廢棄가스를 회수해서 돈으로 바꾸는 일이란 取支가 맞지 않는 사업이 었기 때문이다.

새 계획의 管理는 英國石油会社 (BP) 및 英國가스公社 (BGC) 가 맡게 된다. 그밖에 여러 회사들이 파이프, 陸地시설, 分解처리 및 轉送 등 분야에서 참여하기로 되어 있다.

(英國産業NEWS 7月号에서)