석유제품이 되기까지

●水素化精製法의 종류
●藥品精製法

—대한석유협회 홍보실—

(4) 水素化精製法의 종류

현재 발표되어 있는 수소화정제법 가운데 主要한 것 10여가지에 대해 그 적용되는 油의 종류 /촉매/운전조건 등을 요약하면 아래의 〈표4-1〉과 같다. 이하 4가지 대표적인 방식을 略述한다.

a. 하이드로본方式 / 유니온화이닝方式

이 두가지는 같은 방식인데 연구개발主體가 다른 회사이어서 상이한 명칭이 붙었다. 이 프로세스는 直溜(Straight Run) 또는 分解에 의해 생성되는 휘발유로부터 重質溜出油에 까지 이르는 넓은 沸點범위의 석유제품 제조에 적용된다. 각 原料油에 대한 운전조건은 대체로 다음과 같다.

	반응탑 온도 (℃)	반응탑 압력 (Kg/cm²G)
나프타	290~350	25~40
등유	330~370	30~40
경유	330~400	50~60

Hydrobon방식의 공정도는 〈그림4-1〉에 표시한 바와 같다. 여기서 원료는 순환수소와 함께 반응온도까지 가열되어 反應器로 들어간다. 그곳에서 油는 위로 부터 들어가 아래로 빠져나오는 동안에 촉매와 접촉함으로써 정제반응이 이루어진다. 반응생성물은 냉각된 다음 高壓가스分離器로 넣어져서 수소가 분리된다. 분리된 수소는 압축기로 압축되어 또다시 정제작업에 사용된다.

한편 고압분리기로 수소를 분리시킨 油는 低壓가스分離器에 들어가 아직도 남아있던 수소와 기타 輕質分이 분리된다. 그곳에서 나온 油는 스트립퍼로 보내어져 硫化(黃化)수소 및 輕質탄화수소가 완전히 추출되고 인화점이 필요한 수준으로 조절된다. 스트립퍼에서 추출된 가스는 다량의 유화수소를 포함하고 있으므로 대개의 경우 黃回收장치로 보내어져 황분을 固體로 회수하게 된다. 이 프로세스에서 高壓가스分離器와 低壓가스分離器의 두 단계로 나누어 輕質가스를 분리하는 이유는 고압가스분리기에서 나오는 고농도의 수소를 순환용수소로 이용하기 위한 때문이다. 또 수소를 주성분으로 하는 供給가스는 통상 나프타 改質裝置(Reformer)로부터 공급된다.

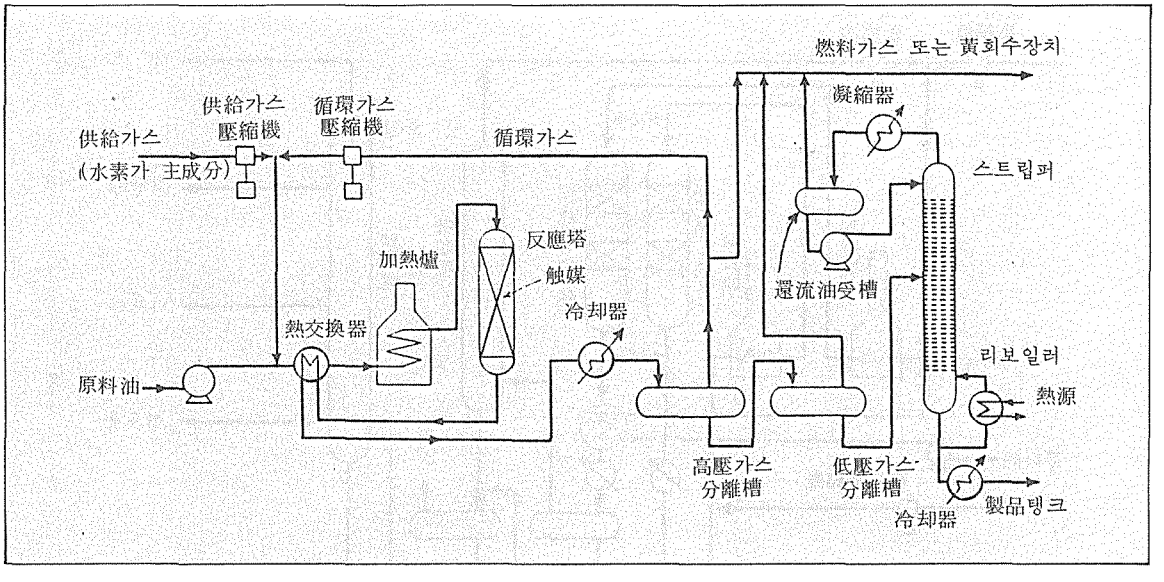
b. 트리클水素化 脫黃방식

이 프로세스의 원료로는 분해 또는 直溜의 輕質溜分이 주로 쓰이지만 燈油나 윤활유溜分도 原料油로 쓰일 수 있다. 제품의 탈황효과는 80~95%정도이다.〈표4-2〉는

〈표 4-1〉 水素化精製法의 종류

名 稱	개 발 회 사	原 料 油	触 媒	反應温度 (℃)	反應壓力 (氣壓)	液 空 間 速 度
Autofining	The British Petroleum Co.	燈 油	Co-Mo系	370~425	8~16	2~5
Diesulforming	Husky Oil Co.	改質用原料	Mo系	315-425	24~40	0.5~5
Gulf HDS	Gulf Res. & Dev. Co.	原油, 重油		425~454	40~80	0.5~2
Gulfining	同 上	溜 出 油	Co-Mo系			
Hydrodesulfurization	Asland Oil Co.	中質溜出油	〃	〃	16~24	2~8
〃	The M. W. Kellogg	改質用原料	〃	<415	〃	〃
〃		나프타, 接触				
	Phillips Petroleum Co.	分解循環油	〃	〃	〃	〃
〃	Standard Oil Co.	溜 出 油	〃	〃	〃	〃
〃	Sun Oil Co.	潤 滑 油	〃	〃	〃	〃
Hydrofining	Esso Res. & Eng. Co.	溜 出 油	〃	〃	〃	〃
Hydrogen Treating	Sinclair Refining Co.	나 프 타	〃	<425	4~64	0.5~16
Trickle Hydrodesulfurization	Shell Dev., Co.	輕 油	Co-Mo系	350~390	24~60	1.3~3.6
Hydrobon	Universal Oil Products Co.	溜 出 油	〃	<425	<80	
Unionfining	Union Oil Co. of Calif.	溜 出 油	〃	<425	<80	
Vapor-Phase Hydrodesulfurization	Shell Dev. Co.	溜出油, 接触分解나프타	W-Ni 硫化物	<370	40~66	

〈그림 4-1〉 Hydrobon방식의 水素化精製法



分解輕油와 直溜輕由를 탈황할 때의 사례이다. 이Trickle 거의 비슷하다.
Hydrodesulfurization 방식은 사실상 Unionfinning 방식과

〈표 4-2〉 트리클水素化脫黃方式의 사례

Feed Stock	WTI原油를 접촉분해하여 얻은 分解輕油		Kuwait原油를 直溜처리한 重質輕油	
	原 料	生成物	原 料	生成物
收 率 (Vol%)	100	101.3	100	100.7
比 重	0.887	0.870	0.860	0.844
황 분 (Wt%)	1.08	0.04	1.58	0.14
질소분 (Wt%)	0.019	0.010	0.012	0.007
디 젤 指 數	32	36	56	64
휘발유(<233℃) 수율(Wt%)	13.5	117.5	-	-

c. 걸프HDS方式

中壓상태로 水素를 첨가시킴으로써 高黃原油 또는 증류된 殘油를 효과적으로 脫黃하여 품질향상을 기하는 동시에 수소화분해반응으로 인해 輕質油수율을 높일 수 있는 프로세스이다.

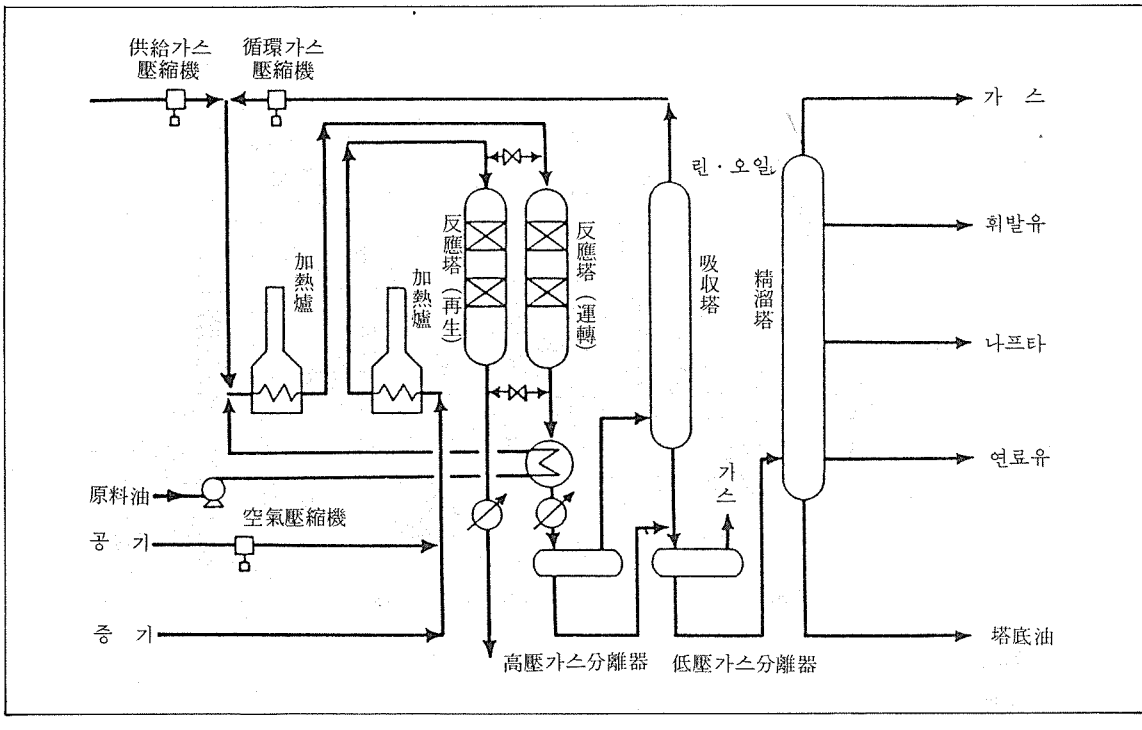
사용되는 촉매는 일종의 粗粒금속촉매인데, 금속의 被毒에 대해 저항성이 강하여 재생시킬 경우 촉매수명은 2년 이상으로 추정된다. 이 방식의 공정계통도는 〈그림 4-2〉에 표시한 바와 같고, 반응탑 2개를 서로 위치를 바꾸어 설치·사용할 수도 있다. 그 이외에는 다른 방식의 프로세스와 거의 비슷하다. 이 방식의 시험공장 가동성적을 〈표4-3〉에 표시한다.

d. Autofining 방식

비점범위 240℃까지의 直溜分을 원료로 사용하여 정제처리 할 수 있다. 이 방식은 외부로부터 수소를 보급해주지 않는 것이 특색이다. 기본이 되는 반응형식은 原料속의 나프텐系탄화수소에다 脫水素반응을 시켜 발생하는 水素가스의 일부로 하여금 원료속의 황분을 유화수소로 轉化시키는 것이며, 나머지 수소는 순환사용한다. 이때 발생하는 수소가스의 농도는 80Vol%정도이다.

사용되는 촉매는 알루미나를 担體로 하는 코발트·몰리브덴으로서 산화물의 比는 1 : 5이다. 그 스타일은 2

〈그림 4-2〉 Gulf-HDS방식의 水素化精製法

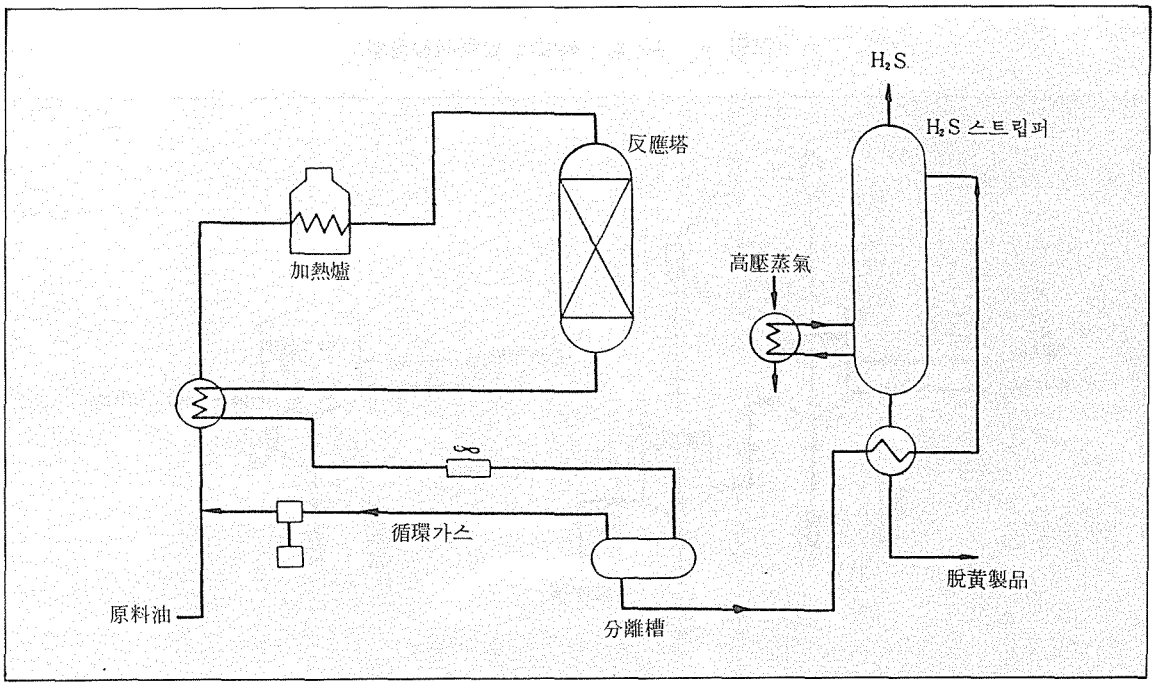


~4멧슈의 球狀이거나 또는 錠劑型이다. 원료종류에 따라 다르지만, 촉매의 活性지속은 200~1,000시간정도이며 再生시킨다면 4년이상도 사용가능하다. 공정계통도를 〈그림4-3〉에 표시한다

〈표 4-3〉 걸프-HDS方式의 시험가동 성적

	쿠웨이트原油		쿠웨이트原油減壓蒸留殘油		
	原 料	生 成 物	原 料	生 成 物	
				케 이 스 1	케 이 스 2
HDS 收率, 對張込油 wt%					
드라이가스		4.65		1.5	6.4
脫프로판液生成物		89.63		91.7	82.7
触媒上의 카본		3.92		2.4	6.4
除去된 黃分		2.15		3.8	5.1
合 計		99.72		99.4	100.6
水素消費, SCF/Bbl原料油		499		650	1,140
原料油 및 生成物 性狀					
收 率 Vol.%		96.0		101.8	99.3
脫黃率 %		82.5		69.9	92.5
比 重	0.872	0.814	1.031	0.929	0.859
黃 分 wt%	2.61	0.46	5.45	1.64	0.41
殘 炭 wt%	5.3	0.06	19.8	8.43	1.09

〈그림 4-3〉 Autofining방식의 水素化精製法



6. 藥品精製法

본 강좌의 弟4章에서는 燈油/輕油/제트燃料油의 특색과 제조법개요, 수소화정제법을 설명했는데 이번에는 그것들을 藥品으로 정제하는 프로세스를 살펴본다.

등유·경유를 종전에는 약품정제법으로 精油(Refining)하여 왔다. 그러나 근래에는 앞서 정리한 水素化精製法 기술이 발달하게 되자 약품정제법은 현대식 정유공장에서 거의 쓰이지 않게 되었다.

石油類를 정제하는 약품종류는 硫酸/알카리類/금속산화물과 알카리溶液/액체亞硫酸/白土등이다. 휘발유를 제조하는 정제법은 이미 第3章에서 詳述하였으므로 여기서는 燈·輕油의 약품정제법만 略述한다. 위에 열거한 약품들은 등유정제시에 주로 사용되는 것이며, 輕油정제시에는 통상 白土로 처리하는 것만으로 마감된다.

(1) 硫酸洗浄法

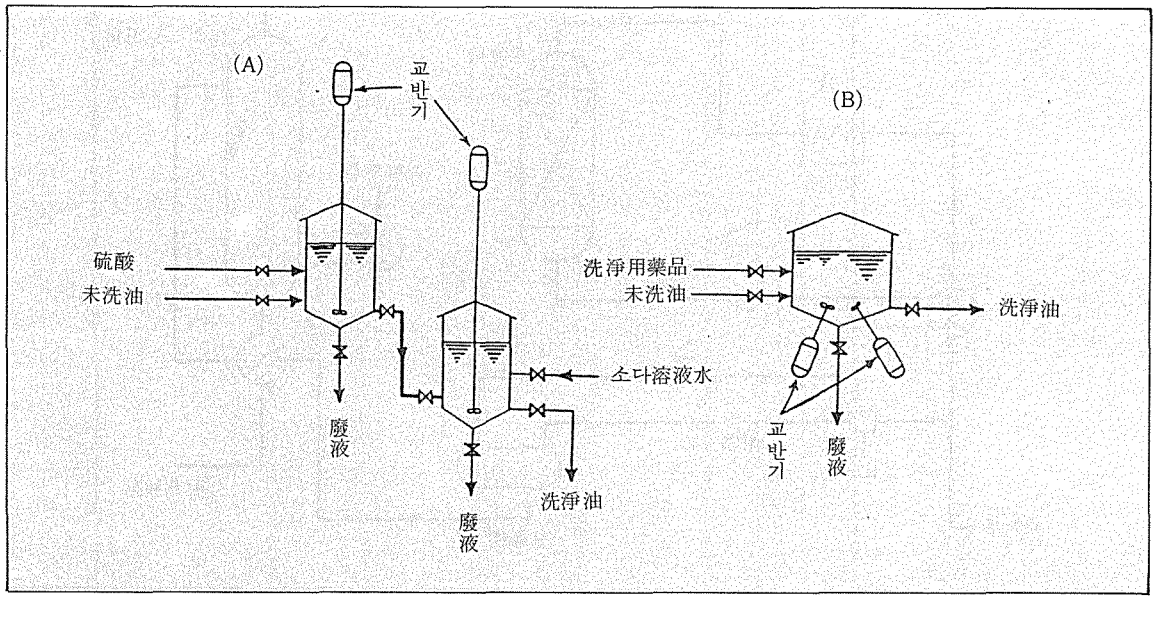
석유류에 대한 硫酸의 작용은 매우 복잡하다. 芳香族탄화수소는 슬흔化되고, 불포화탄화수소의 일부는 重合현상을 일으켜 硫酸중에 들어간다. 또한 질소화합물은 硫酸과 화합하며, 유황화합물/樹脂質/산소화합물의 일부는 硫酸중에 용해되든가 또는 침전된다. 이러한 화학적·물리적 상호작용에 의해 石油成分탄화수소의 일부 및 불순물이 硫酸으로 제거되는 것이므로, 유산을 사용하는 약품정제법을 쓰면 슬러지가 생길 수 밖에 없으며, 제품수율도 약간 감소하게 된다.

유산을 사용하는 세정장치는 휘발유 세정시와 마찬가지로 連續洗浄裝置도 쓰이지만, 대개의 경우 단독세정장치가 사용된다. 등/경유의 단독세정장치의 일례를 표시하면 〈그림4-4〉와 같다, 여기서 洗浄槽는 「보통세정조」라고 불리는데 밑부분이 둥근 원통형容器이다. 洗浄槽에는 鉛(납)의 內張이 시행되고,

통의 윗면에 붙은 모타의 프로펠라가 교반시키든가 또는 밑부분에서 공기를 불어넣어 교반시킨다.

유산세정 할 경우 아직 세정하지 않은 未洗油를 이 세정조에 넣은 다음 이것에 유산을 더해주어 교반함으로써 油와 硫酸을 충분히 접촉시킨다. 그 다음 靜置된 油와 유산을 분리시켜 廢硫酸은 밑부분으로 내보낸다. 유산으로 세정작업이 끝난 油는 두번째의 세정조로 옮겨서, 水洗하였어도 남아있는 유산분을 제거하고 이어서 알칼리로 殘餘分의 酸을 中和시키고 다시 水洗하여 마감한다. 특히 색상을 좋게하려면 이를 다시 白土로 처리한다.

〈그림 4 - 4〉 燈·輕油의 단독세정장치



또한 〈그림4-4〉의 (B)처럼 1개의 세정조에서 硫酸洗淨과 水洗淨 그리고 알칼리洗淨을 하는 것도 있다. 유산세정에는 보통 93%짜리 硫酸이 사용된다, 그러나 原料油속에 방향족과 황분이 많이 포함된 경우와, 高度의 정제가 특히 요구되는 경우에는 發煙硫酸을 혼합사용도 한다.

이 세정의 처리조건은 통상 35~55℃에서 93%硫酸 10~40kg/kℓ을 사용하여 약 30~40분간 교반시킨다, 그러나 原料油가 방향족과 황분을 다량 함유한 때에는 유산세정만으로 이를 제거하기에 불충분하므로 액체亞硫酸을 사용해 에텔레아누法으로 처리할 수도 있는데, 최근에는 수소화정제법으로 처리하는 것이 대부분이다.

(2) 알카리洗淨法

전술한 바와 같이, 硫酸洗淨法을 사용하는 정제의 목적은 화학적으로 불안정하고 바람직하지 못한 성분을 분리하자는 것인데, 유산自體가 결코 완전한 정제약품은 아니다. 즉 경제적인 사용량의 범위내에서는 유화수소/有機酸/머캡탄 같은 산성불순물을 제거하는 효과는 그닥 크지 못하다. 하지만 油와 酸과의 반응으로 생성되는 독성의 아황산가스/술혼酸/알킬설페이드 등의 生成物 이외에 극히 소량이지만 硫酸자체도 油속에 남겨진다. 그런데 이들 油속에 남겨진 불순물은, 가성소다水溶液 같은 알카리로 中和시키면 니트리움鹽으로 알카리溶液에 용해됨으로 불순물이 제거된다.

이와같이 알카리洗淨法을 硫酸洗淨작업과 병용해 사용할 때는 원칙적으로 알카리洗淨작업 전후에 水洗淨을 한다. 硫酸洗淨후에 油속에는 遊離硫酸이 현탁되어 있으므로 水洗法으로 이를 제거하지 않으면 알카리의 사용량이 부당하게 增加한다.

세정작업에 쓰이는 알카리로는 가장 저렴한 가성소다가 자주 사용된다. 알카리洗淨은 硫酸洗淨時에 함께 병용되는 이외에도, 未洗淨油가 低黃油일 경우에는 알카리洗淨 단독작업이 가능하며 또한 이 경우 닥터洗淨作業만으로 마감할 때도 있다.

(3) 에텔레아누法

이 방식은 방향족탄화수소가 풍부한 燈油의 연소성을 개선하기 위해 루마니아에서 공업화한 것이다. 즉 등유溜分속의 불포화탄화수소 및 방향족탄화수소를 低温에서 액체亞硫酸을 사용해 추출 제거하는 방법이다.

방향족탄화수소 및 불포화탄화수소는 액체亞硫酸에 용해되는데 포화탄화수소는 그것에 용해되지 않는 성질을 활용하는 것이다.

에텔레아누法 의 처리공정을 보면, 우선 減壓槽속에서 수분과 가스분을 분리시킨 原料燈油를 냉각하여 추출탑으로 넣는다. 그곳 탑꼭대기에서 向流的으로 강하하는 低温의 액체亞硫酸과 혼합하고, 방향족탄화수소 및 불포화탄화수소는 亞硫酸으로 추출되어 탑밑부분으로 나가게 된다. 한편 정제된 油는 탑꼭대기 부분으로부터 抜出되는것이다.

(4) 白土로 처리하는 精製方式

석유류는 일반적으로 水洗후에도 소량의 水分을 油中에 보유하고 있다. 이러한 水分을 제거하려면 많은 白土가 사용되며 이때 동시에 착색물질/질소화합물/유황화합물의 일부도 선택적으로 白土에 흡착된다.

燈油·輕油는 白土로 처리함으로써 脫水/中和/脫色…따위가 이루어지는데, 유산세정을 한 다음 즉시로 白土處理 하는 것이 효과적이다. 이 경우 처리온도는 常温이며 白土의 첨가량은 3.5kg/kℓ 정도이다. 白土중의 水分은 흡착작용에 큰 영향을 미치므로 충분히 건조한 白土를 사용토록 한다. 脫水만을 목표로 할 때는 粒狀白土를 固定床으로 설치하여 油를 통과시킨다. 그 외에 岩鹽이나 沪紙가 白土 대신에 쓰이기도 한다. 〈계속〉

* 다음 5月號에는 「第5章 重油」에서 그 종류와 배합방법, 公害性과 低硫黃化방법 등을 게재한다.