

석유제품이 되기까지

- 重油의 종류
- 重油의 脫黃法概要

- 대한석유협회 홍보실 -

1. 重油의 종류

석유제품 10여가지중 총수요에서 가장 소비량이 많은 품목이 重油이다. 그리고 산업부문 에너지源 가운데서도 石炭을 앞서는 主宗연료가 되고 있다. 석탄류에 대체되어 重油가 보일러연료로 쓰이게 되는 것은 주로 石油價格과의 경쟁면도 있지만, 다음과 같은 利點이 있기 때문이다.

- ① 액체이므로 저장·수송이 편리하다.
- ② 석탄에 비해 열효율이 좋다.
- ③ 불붙이기가 간단하고, 완전연소하기 쉬우며, 매연도 적은 편이다.
- ④ 석탄에 비해 발열량이 크다.
- ⑤ 작업인력이 석탄보다 덜 들고 연소조절이 간단하다.
- ⑥ 사용량등 측정과 기록이 정확할 수 있다.

일반적으로 重油라 부르는 제품은, 석유사업법 品質基準에서 그 粘度差에 따라 ▲A重油(20 센티스토크 以下) ▲B重油(50 센티스토크 以下) ▲C重油(50 센티스토크 以上)로 구분된다. 이때 구분기준이 되는 動粘度의 측정온도는 50℃이다. A重油는 주로 小·中型디젤엔진의 연료로 쓰이며, B重油는 中·大型디젤엔진과 각종

공업용爐(보일러)연료로, 또 C重油는 주로 화력발전소의 보일러 및 제강공장平爐 따위의 加熱爐연료로 사용된다.

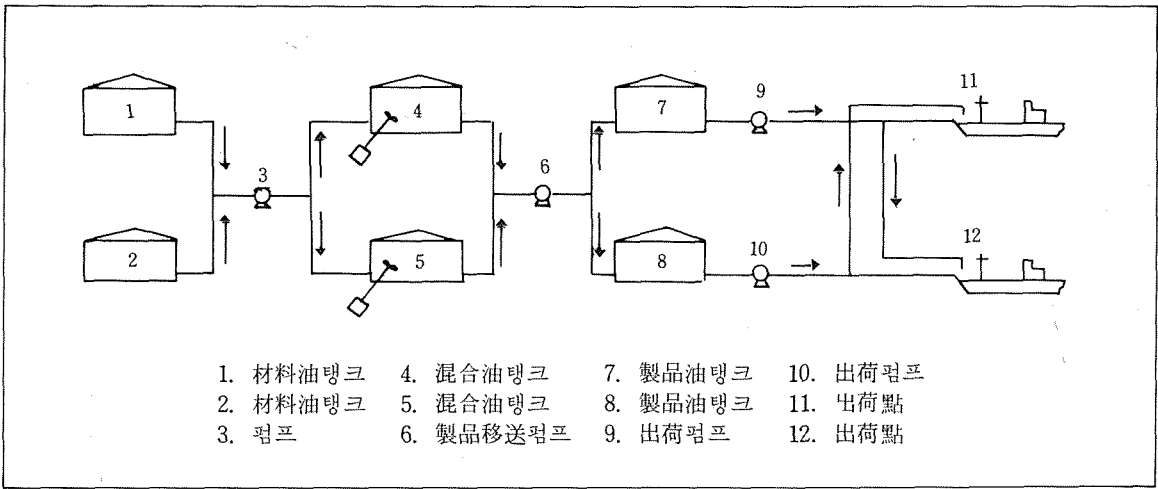
각종 重油에 요구되는 품질성상은 주로 粘度/黃分/流動點/殘溜炭素分등이다. 디젤엔진의 연료로 사용되는 A및B重油는 연료분사 노출에 탄소질이 침착되지 않도록 잔류탄소분이 적게 포함될것이 특히 요구된다. 또한 製鋼用·도자기용·유리제조용에 쓰이는 重油제품은 무엇보다도 黃分함량이 적어야만 한다.

2. 重油제조를 위한 배합

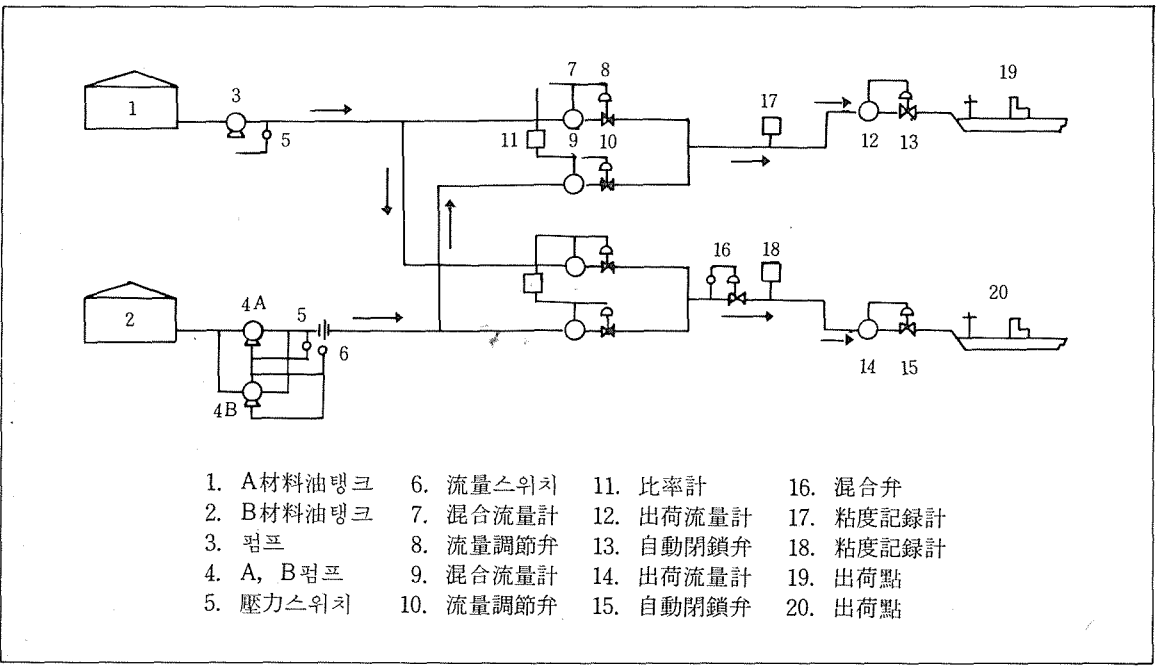
점도 뿐 아니라 황분·잔류탄소·유동점등 여러 요구 성상이 각기 다른 A/B/C重油들은, 모두 상압증류잔유/감압증류잔유/탈황중유 등을 燈油溜分이나 또는 輕油溜分으로부터 희석하여 각각 용도에 맞추어 규격대로 배합시키는 것이다. 물론 기본재료인 原油를 선택하는 차이에 따라 여러가지 다른 성질의 材料油(原料油=feed stock)를 얻게 된다.

최근에는 석유제품 종류가 많아지고 경우에 따라서는 실수요자들이 독자적規格을 만들어 그러한 제품을 생산·공급해달라는 주문도 발생한다. 그래서 이렇게 다양한 주문규격에 맞추어 제품을 출하하기 위해, 重油제조시의 配合방법이 종래의 탱크配合에서 최근에는 半製品탱크로부터 나오는 石油를 配管內에서 배합하여 직접출하토록

〈그림 5-1〉 重油제조시의 탱크配合方式



〈그림 5-2〉 라인·브렌딩方式의 重油제조시 配合



하는 라인·브렌딩方式이 많이 사용된다.

종래의 탱크配合방식에서는 〈그림 5-1〉과 같이 우선 配合탱크에 材料油를 必要한만큼 넣고 순환펌프나 교반 기계로 수시간 혼합한 다음 이것을 제품탱크로 보낸다.

이 방법은 材料油이동 및 혼합까지 과정에 10수시간이나 필요하므로 적어도 한번 생산작업(1개루트)에 혼합탱크 2개 이상이 사용된다. 그러나 配管内混合(line-blending)에서는 이동시간만으로 혼합시키는 만큼 시간절약이 된

다. 더우기 라인·브랜딩 되어있는 重油제품을 그대로 出荷시킬 수 있는 점도 유리하다. 또 생산되는 제품 품질도 거의 규격 그대로 정확히 맞출 수 있다. 따라서 최근에는 컴퓨터를 활용한 電子式 디지털·브랜딩도 개발되었다.

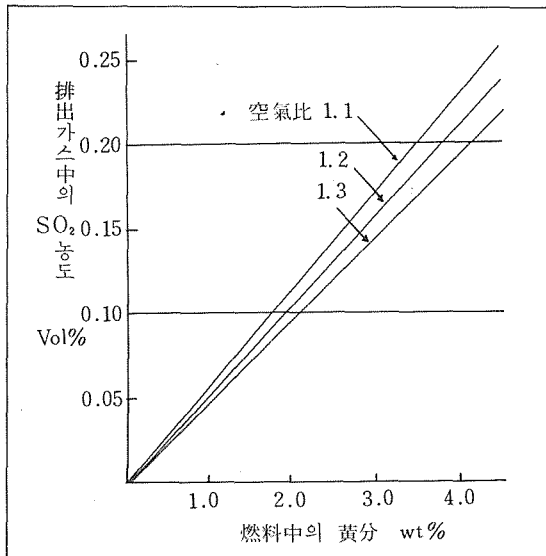
〈그림 5-2〉의 라인·브랜딩 配合方式에서는, 수송선박(19번)으로 출하하기 위한 自動開止弁(13번)이 열리면 壓力스위치(5번)에 의해 자동적으로 펌프(3번과 4번A)가 시동된다. 이 방식의 작업계통 설명은 생략하지만, 탱크配合방식에 비할때의 장점은 다음으로 요약된다.

- ① 탱크와 펌프의 수가 절감된다.
- ② 혼합과 移送시간이 단축되므로 갑작스런 출하도 가능하다.
- ③ 특수한 혼합비율(별도규격)이라도 즉시 대응생산할 수 있다.
- ④ 조작이 간편하여 작업원이 절감된다.
- ⑤ 정확히 배합될 수 있으므로 규격에 맞는 제품이 빨리 출하된다.

3. 아황산가스로 인한 공해성

重油속에 함유된 黃分은 연소시에 아황산가스(SO₂)로 변화되어 大氣에 배출된다.

〈그림 5-3〉 燃料油中の 黃分과 排出가스 亞黃酸가스 農度와의 관계



이 경우 배출가스 속에 SO₂농도는 연료에 함유된 黃分수준에 비례한다. (그림5-3 참조) 이렇게 배출되는 SO₂는 대기오염 원인의 하나가 될 수 있으므로, 인구와 밀이나 공장집중지대에서는 폐수/매연/소음등과 마찬가지로 SO₂배출량이 법적규제를 받고 있다. (그림5-3 참조) 그 외에도 질소산화물(NO_x)의 배출이 공해발생 원인으로 역시 규제되고 있으므로 탈황과 함께 脫硝(탈질소)對策도 강구되어 있다.

〈表 5-1〉 휘발유 및 LPG사용 승용차의 排氣가스 許容基準(한국)

	종 전	개정(87.7부터)
일산화탄소(g/km)	18	2.11
탄화수소(g/km)	2.8	0.25
질소산화물(g/km)	2.5	0.62

◆ 自動車에 의한 탄화수소 및 질소산화물 排出量(서울)

(단위: 천톤/1년)

구 분	HC	NO _x
산업, 발전, 난방	9.0(22%)	30.8(24%)
운 수	31.2(78%)	97.6(76%)
계	40.2(100%)	128.4(100%)

〈資料〉 환경청

4. 重油의 저황화방법

1. 輕質油를 혼합한다.

重油는 일반적으로 常壓또는 減壓 蒸溜時의 殘油(bottom oil)에다가 燈油나 輕油를 혼합하여 제조한다. 이때 燈/輕油는 그 殘油에 비해 黃分함량이 적으므로 등/경유 제품이 많이 생성되는 輕質原油(고급)를 원료유로 사용함으로써 등/경유 혼합량을 많게 하여주면 제조되는 重油의 黃分함량이 낮아진다. 그러나 이 방법은 輕質原油의 수입이 곤란해지거나 또는 등/경유의 수요가 많아질 때는 사용하기 어렵다.

2. 低黃原油를 원료유로 사용한다.

현재 원유수입국에서 널리 쓰이는 방법은 원유를 低黃

분의 것으로 수입하여 원료유로 사용(증류)함으로써 低黃分重油제품을 제조해내는 것이다. 黃分함량 1% 이하의 것을 低黃原油라 하는데 상대적으로 高價이며, 대규모 原油輸出國들의 원유는 대체로 低黃이 아니다.(※ 수출국이 아닌 美國·캐나다原油가 低黃이며, 아프리카地方의 원유들은 대체로 低黃이지만 수출량이 많지 못하다.) 중동이나 동남아에서도 低黃原油가 생산되지만 小量이다.

특히 東南亞産원유는 低黃이지만 대체로 重質쪽이어서 附加價値가 높은 「白油」의 생산收率이 낮아지며, 流動點이 높다는 것도 문제된다. 요즘은 中共産 低黃原油가 주목을 받는데 이것 역시 重質原油라는 점이 단점이다.

〈表 5-2〉 低黃油 국내공급을 추이

(단위 : %)

	1981	1983	1985	1987	1988
저 유 황 輕油	5	35	64	77	80
저유황 B-C油	8	33	49	59	63

〈表 5-3〉 世界の 原油매장량 구성(黃分기준)

(단위 : %)

	고 유 황	저 유 황	計
輕質 원유	25	20	45
重質 원유	45	10	55
計	70	30	100

3. 금속산화물로 重油脫黃한다.

일반적으로 금속산화물이 안정된 黃化物(=硫化物)을 만든다는 원리를 이용하는 것인데, Shell社의 特許방법은 나트륨과 칼륨의 水酸化물을 사용하거나 또는 퍼라이트를 사용한다. 그러나 이를 重油의 脫黃용으로 직접 공업화하기에는 脫黃劑의 소모, 재생관란, 油의 분리가 나쁘다는 문제점을 안고 있다.

4. 박테리아를 이용하는 脫黃

석유중의 황분을 박테리아에 의해 黃化水素나 硫酸鹽으로 변화시켜서 제거하는 방법이다. 아직 연구가 계속되고 있는데, 실용화하기에는 세균학적으로도 화학공학적으로도 해결하여야 할 점이 많다.

5. 水素를 첨가하여 脫黃한다.

重油를 탈황하는 방법은 上述한 것 이외에도 방사선을 쏘이는 방법과 미생물에 의한 방법, 熱水에 의한 방법도 발표되었으나 모두들 아직 실용화단계는 아니다. 현재로서는 촉매접촉수소화脫黃法이 가장 효과적인 기술로서 각국이 채택하고 있다.

水素化脫黃方式를 직접식과 간접식으로 대별된다. 간접식은 직접식에 비해 탈황효과가 높지 않으나, 기술적으로 완성된 만큼 안정된 탈황이 가능하다. 원유가격이 주로 황분함량 과다에 따라 차이가 나므로, 간접식을 사용하면, 高黃分원유에서 증류된 重油를 탈황할 때 中黃分원유의 가격을 억제하는 효과가 있다. 마찬가지로 中黃分원유에서 정제된 重油를 脫黃처리 할 때는 역시 그보다 고급이며 高價인 低黃分原油의 가격을 억제시키는 효과를 연출하게 된다. 뿐만아니라 減壓殘油를 아스팔트의 材料(= 아스콘의 原料)로 대량소비 시킬 수 있는 상황에서는 간접탈황법의 탈황율을 대폭 높여줄 수 있으므로, 이런 경우에 더욱 효과적인 低黃分化手段이 된다.

6. 경제성 높은 排煙脫黃法

이 방법은 乾式과 濕式의 두가지인데 여러 탈황법중 가장 경제성이 높다고 알려졌다. 乾式배연탈황법은, 高煙究에 의한 排煙의 확산과 관련되는 기술이라는 점에서 重油를 대량소비하는 지역에 설치하는 것이 적당하다. 이에 반해 濕式배연탈황법은 설비가 콤팩트 할수록 좋으므로 重油의 대량소비지역이 아닌 곳에 어울린다. 排煙脫黃이란 원리적으로 단순하여 그동안 여러가지 工程圖가 개발되었으며 앞으로도 더 널리 채용될 것으로 보인다.

7. 原油를 水素化로 탈황하는 방법

石油가스로 부터 적은 경비로 水素를 얻을 수 있는 產油地에서는 그곳 원유를 원유단계에서 직접 水素化處理로 탈황하는 것이 경제적이다. 다만 그러한 수소첨가 탈황장치의 건설비가 막대하고, 原料油의 各溜分성질에 알맞은 촉매를 선택하기 어렵다는 문제 때문에 原油제품을 水素化脫黃하는 방법에 비해 그 개발연구 진도가 늦어지고 있다.

5. 重油의 수소화탈황법 3가지

원유를 증류정제처리 할 때 최하부에서 생성되는 殘油

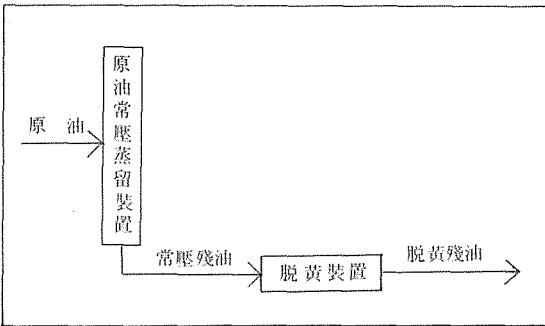
(residual oil)를 水素化방법으로 탈황하는 기술은, 輕質 제품을 수소탈황 할 경우에 비해 다음과 같은 점이 다르며, 바로 이런 것이 殘油의 수소화처리에서 기술상의 문제점이 된다.

- ① 殘油는 탈황작용을 하는 촉매의 활성을 저하시키는 금속화합물을 다량 함유한다.
- ② 殘油는 탈황작용에서 장해요인이 되는 아스팔텐成分을 함유한다.
- ③ 殘油는 고도로 방향족화된 巨大分子를 함유하여 반응의 *사이프본을 석출하는 경우가 많다.

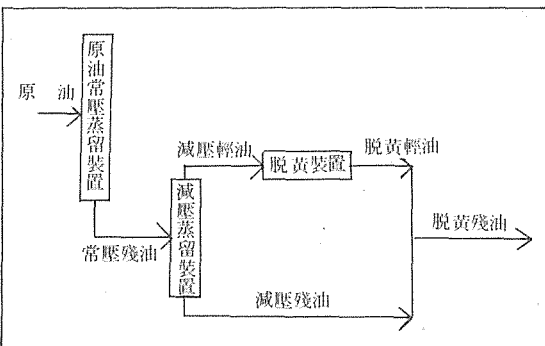
이러한 기술문제를 해결하면서 개발된 重油의 탈황 기술에는 ① 직접탈황법 ② 간접탈황법 ③ 중간탈황법의 3가지가 실용화되었다. (그림5-4, 5-5, 5-6 참조)

◎ 직접탈황법은 상압증류 또는 감압증류처리에서 유출생성된 殘油를 그대로 직접 탈황하는 것인데, 상술한 바의 문제점을 해결키 위해 성능이 우수한 촉매가 필요하며 설비운영조건도 가혹해야 한다. 이때 반응탑 구조에도 특수한 고안이 있어야 한다.

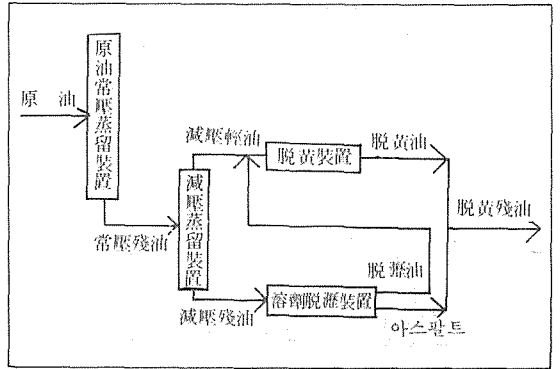
〈그림 5-4〉 直接重油脫黃계통도



〈그림 5-5〉 간접증류탈황系統圖



〈그림 5-6〉 重油脫黃의 中間方法 계통도



◎ 간접탈황법은 상압증류에서 나온 殘油를 감압증류 장치에서 재증류 시킴으로써 잔유속의 문제되는 성분 즉 아스팔텐 / 금속화합물 / 巨大分子 등 무거운 성분을 분리해낸다. 이 때 나오는 減壓輕油를 탈황하여 그 탈황된 감압증류에다 감압증류시의 殘油(*감압잔유)를 배합하면 黃分이 낮아진 重油제품으로 되는 것이다. 이렇게 감압장치를 거친 다음에 감압증류를 탈황하므로 간접방식이라 한다.

◎ 중간탈황법은 직접식과 간접식을 절충한 것으로서 上記간접식 공정에서처럼 감압증류장치에서 재차증류시 분리된 減壓殘油를 다시 溶劑脫瀝裝置로 처리하여 준다. 즉 감압잔유 속의 油分을 프로판이나 부탄 등의 용제로 용해시킴으로써 脫瀝油로 채취하고, 이를 다시 재차증류시에 나온 減壓輕油와 적당한 비율로 혼합하면 黃分含量이 줄어드는 방식이다. 여기서 脫瀝油는 아스팔텐이 거의 함유되어 있지 않으므로 脫黃작업은 간접방법과 같은 정도의 운전조건에서 할 수 있다. 그런 조건에서도 溶劑脫瀝裝置의 殘油와 재배합된 重油제품은 황분함량이 간접탈황법에서의 그것보다도 적은 편이다.

다음 7月號에는 直接脫黃法과 間接脫黃法의 구체적인 내용을 살펴보기로 한다. ☐

