

중질유 경질화기술의 연구개발 동향

이 자료는 에너지 R & D 1990. 여름호에 실린 한국동력자원연구소의 이득기, 이인철연구원의 논문을 전재한 것이다. <편집자註>

1. 머리말

1970년대에 두번의 석유위기를 겪으면서 세계 각국들은 대체에너지를 개발하여 에너지원중 석유자원에서의 의존도를 낮추는데 주력하여 왔다. 이에 따라, 중질연료유에 대한 수요는 크게 감소되고 있으나, 다른에너지자원으로의 대체가 곤란한 LPG, 나프타, 휘발유 및 등·경유와 같은 고급경질유제품은 화학공업의 기초원료 및 수송연료로서 그 수요가 매우 크게 증가되고 있다. 이러한 석유제품소비의 경질고급화 추세와는 반대로, 생산되는 원유에서의 아스팔텐과 같은 중질유분 및 유황의 함량은 점차 증가되고 있는 경향을 보이고 있다.

석유자원을 전적으로 해외에 의존하고 있는 우리나라에서도 <표-1>에 나타난 바와 같이 경질유대 중질유의 수요비가 1981년에 48대52였으나, 경질유 제품의 소비가 크게 증가됨에 따라 1991년에는 70대30에 이를 것으로 전망되고 있다. 또한, 중질유의 연소시 배출되는 황산화물로 인한 대기오염 및 환경공해 방지를 위해 B-C 油의 황함량에 대한 정부의 규제도 더욱 강화되고 있다. 따라서, 단순 정제방식의 원유정제로는 이같은 극심한 석유제품 수급불균형 및 황함량 규제치에 대처할 수 없게 되었으므로 중질유에 대한 경질화가 필요하게 되었다.

우리나라에 있어서의 중질유 경질화공정은 1985년부터 가동된 호남정유의 Visbreaker가 그 효시였으며, 최근에 이르러 극동석유가 수소화분해 공정 및 Delayed coking 공정을 채택한 경질화공정을 가동하고 있는 상태이다. 단순정제방식으로 조업하고 있는 나머지 정유사들은 고가의 경질저유황원유를 도입하여 경질유제품의 수요증가에 대처하는 한편, 경질화설비의 도입을

<표-1> 국내 석유수요 구조의 경질화 추이

		1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1991
석유수요총량 (백만배럴)		180.1	178.9	189.3	191.0	189.2	200.6	210.5	252.3	271.2
구성비(%)	L P G	2.8	4.0	5.2	6.4	7.5	8.8	10.1	10.3	11.0
	경 질 유	44.9	43.8	46.3	50.2	53.0	55.9	58.5	55.9	60.0
	중 질 유	52.3	52.2	48.5	43.4	39.5	35.3	31.4	33.8	29.0

계획하고 있는 단계이다.

본 고에서는 각종의 중질유 경질화기법에 대한 개략적인 원리, 이를 응용한 주요 공정의 특성 및 최근의 연구개발 동향 등을 검토해보고 앞으로의 연구방향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 중질유의 성상 및 경질화

(1) 중질유의 성상

중질유에 대한 정의는 다소 임의적이지만 중질유라는 용어는 보통 API 비중이 20미만이고 황함량이 2wt% 이상인 오일을 지칭한다. 여기에는 원유를 증류할 때 탑저액으로 생산되는 종래의 잔사유(residual oil)와 더불어 타르샌드 및 세일오일과 같은 새로운 형태의 중질유도 해당된다. 경질유와 비교해 볼 때, 중질유는 황, 질소 및 금속(니켈, 바나듐)등의 비탄화수소 성분 및 중질유분인 아스팔텐의 함량이 높다. 또한, 평균비등점 및 점도가 높고, 탄소에 대한 수소의 비가 낮은 점이 특징이 있다. 일반적으로 중질유의 밀도가 낮을수록 이러한 성상은 <그림-1>에 나타난 바와 같이 더욱 악화된다.

중질유를 구성하는 유성분은 크게 나누어 Oil, resin 및 아스팔텐이며, 보통 연속상인 Oil에 비휘발성인 resin 및 아스팔텐이 분산상으로 존재하는 colloidal 혼합물계를 이루고 있다. 아스팔텐은 원유를 구성하는 탄화수소 가운데 수소함량이 가장 낮은 중질의 물질로서 방향족화도(aromaticity)가 매우 크며, 지방족성결사슬(aliphatic side chain)을 갖고 있다. 이것은 견고한 격자형의 분자구조를 이루고 있으므로 수소를 첨가한다거나 황,

질소 또는 금속을 제거하는등의 경질화는 매우 어려운 편이다. Resin은 아스팔텐 보다는 경질이고 유성분보다는 중질로서 아스팔텐에 비하여 경질화가 비교적 쉬운 탄화수소이다.

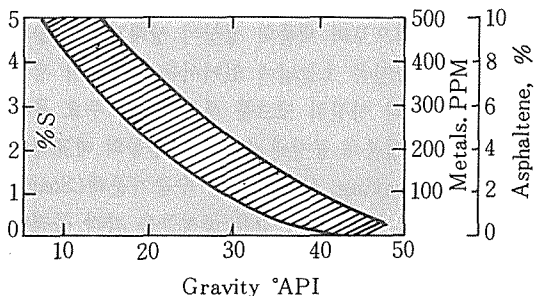
(2) 경질화의 개념

아스팔텐 및 resin과 같은 고분자량 탄화수소 및 불순 이성분물질이 다량 함유되어 있는 중질유의 열악한 성상을 향상시켜 휘발유 및 등·경유와 같은 경질 액체유분을 얻고자하는데 경질화의 목적이 있다. 따라서, 경질화의 의미는 중질유 분자를 분해하여 분자구성 탄소수를 저하시키고, H/C의 비가 경질 액체유의 영역에 해당될 수 있도록 충분히 수소화시키는 것이라 할 수 있다.

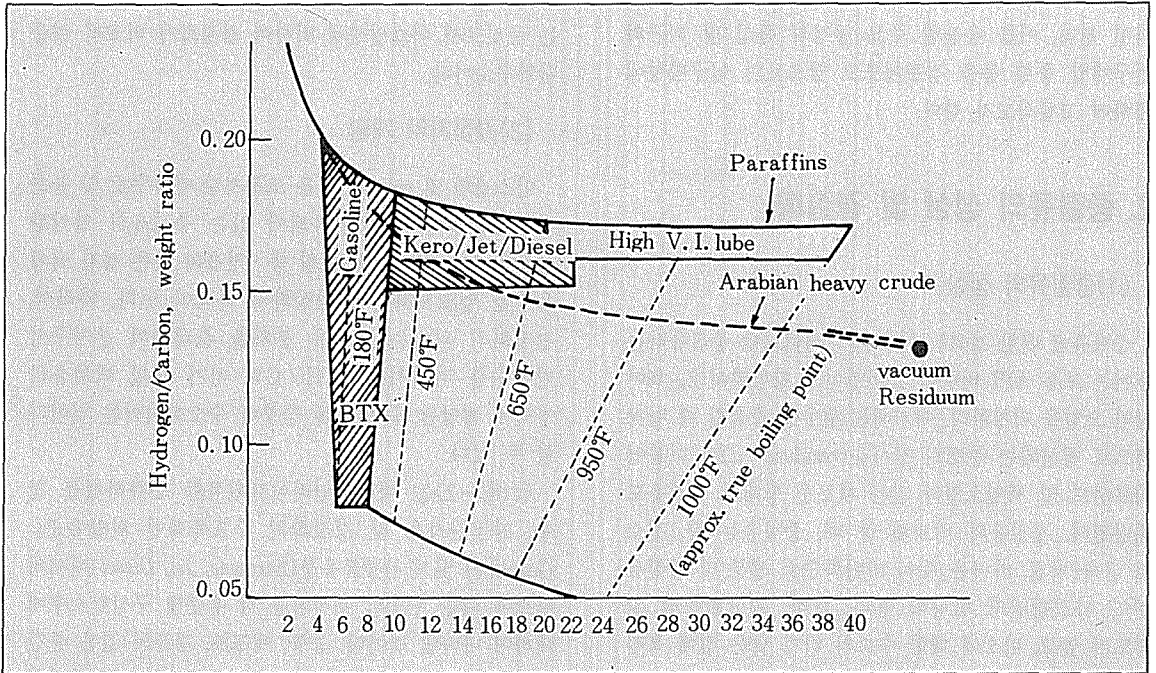
<그림-2>는 아라비안라이트원유를 증류하였을 경우, 진공잔사유 및 경질화의 주요목적인 휘발유분(Gasoline) 및 중간증류유분(Kerosene, Jet, Diesel)에서의 탄소에 대한 수소의 무게비를 각 유분별 구성탄소수에 대하여 나타낸 것이다. 등유, 제트油, 경유와 같은 중간증류유가 주목적 제품인경유, 중간증류유는 방향족탄화수소의 함량이 낮아야 하고 수소함량이 높아야 하므로 중질유분의 분해와 아울러 충분한 수소화가 필요하다. 따라서, 중간증류유의 경우는 이같은 경질화의 개념이 직접적으로 적용될 수 있다. 그러나, 휘발유분이 주목적일 경우, <그림-2>에 나타난 바와 같이, 수소함량이 반드시 높아야 할 필요는 없으며, 다만 중질유분을 분해하여 분자구성 탄소수를 저하시키면 되므로 중간증류유의 경우와는 경질화의 개념에서 다소의 차이가 있다. 이는 수소함량이 높은 이성질 파라핀이나 혹은 수소함량이 낮은 방향족 탄화수소중 어느 것에 의해서도 양호한 옥탄가의 휘발유가 만들어 질 수 있기 때문이다.

지금까지 개발되어 온 중질유의 경질화기법은 매우 다양하며, 이들을 응용하고 있는 기존의 경질화공정들은 중질유에 포함되어 있는 아스팔텐의 처리방식, 수소의 첨가 여부, 관련 분해반응기구 및 반응의 정도, 반응기의 형태 등과 같은 기준에 따라 여러가지 측면에서 구분지어 볼 수 있다. 이 가운데, 중질유중의 탄소원자에 대한 수소원자의 비를 어떠한 방법으로 증가시키는가에 따른 분류, 즉 중질유에 과잉으로 존재하는 탄소성분을 제거함으로써 H/C 원자비를 증가시키는 탄소제

<그림-1> 밀도의 변화에 따른 원유성상의 변화



〈그림 - 2〉 탄소수에 따른 유분별 탄화수소의 수소 / 탄소 무게비



거 공정과 수소를 첨가시킴으로써 H/C 원자비를 증가시키는 수소첨가 공정으로의 분류가 가장 포괄적이며 일반적이다. 탄소제거 공정과 수소첨가 공정에 각각 해당되는 공정들은 촉매의 사용여부에 따라 〈그림-3〉에 나타난 바와 같이 더욱 세분될 수 있다.

3. 중질유 경질화공정

(1) 탄소제거공정

가. 열분해 공정

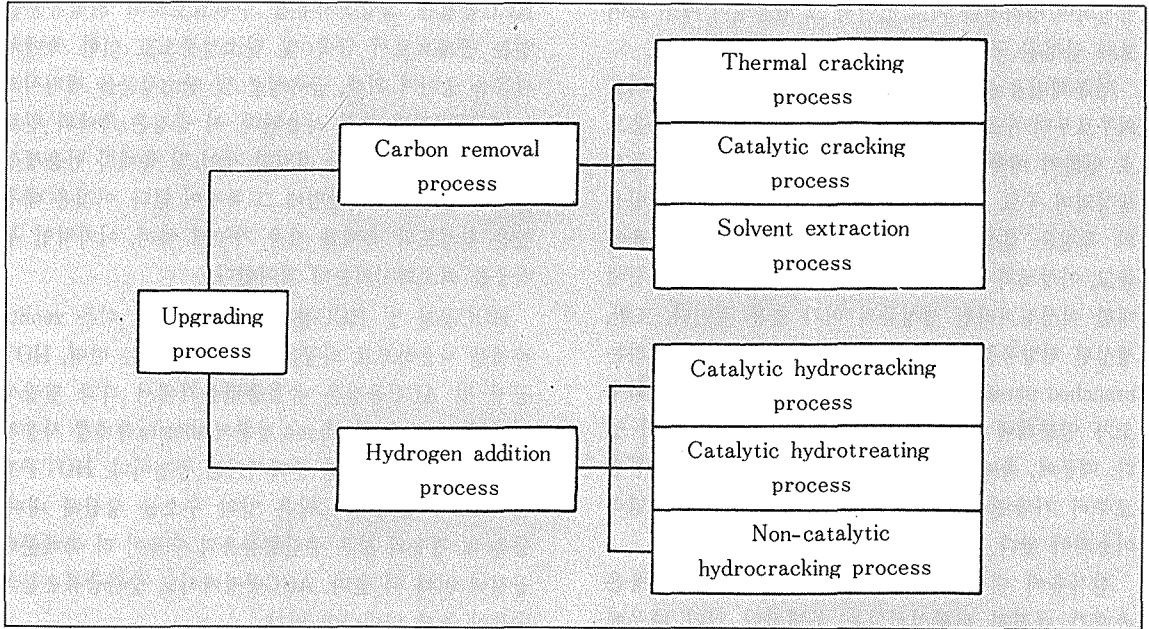
열분해는 약 350℃ 이상의 고온에서 일어나는 흡열반응으로서 고분자량 탄화수소가 탄소-탄소 혹은 탄소-수소 결합의 파괴에 의해 저분자량의 생성물로 전환되는 현상을 말한다.

외부로부터 수소가 공급되지 않고 촉매가 없는 상태에서 일어나는 열분해반응은 자유기(*free radicals*)에 의한 연쇄반응에 의해 진행되며, 반응물중의 수소는 고분자량 탄화수소로부터 저분자량 탄화수소로 옮겨가

는 불균등화(*disproportionation*)반응에 의해 재배치된다. 따라서, 열분해반응의 생성물에는 저분자량의 탄화수소와 더불어 물에는 저분자량의 탄화수소와 더불어 coke나 pitch와 같이 반응물의 분자 보다 분자량이 훨씬더 크고 H/C 원자비가 매우 낮은 물질이 많이 생성된다.

열분해 공정은 1910년대 초반에 개발되어 주로 진공잔사유로부터 가솔린 및 경질액 채유를 얻을 목적으로 이용되어왔다. 그러나, 1940년대 초반에 유동촉매분해공정(*FCC: Fluid Catalytic Cracking*)이 개발되어 보다 안정하고 옥탄가가 높은 가솔린을 중질유분으로부터 얻을 수 있게됨으로써 제품의 성상이 상대적으로 좋지 못한 열분해 공정은 오늘날에 있어서는 잔사유의 생산을 최소화하거나 양질의 코크를 생산하는데 주요 목적을 두고 있다. 열분해 공정에 속하는 공정들의 대표적인 유형은 Visbreaking, Coking 및 수증기분해(*Steam Cracking*) 공정 등이며, 이 같은 공정들은 각각 목적하는 제품의 종류, 코크 혹은 피치의 용도에 따라 반응조건, 반응기 형태 등에 차이가 있다.

〈그림 - 3〉 중질유 경질화공정의 분류



Visbreaking공정은 온화한 반응조건의 열분해 공정으로 여타의 공정에 비해 설비가 간단하여 투자비가 낮다. 반면에, 경질유로의 전환율은 낮은 편이며, 대부분의 경우 중질연료유의 생산을 최소화할 목적으로 사용되고 있다.

Coking공정에 해당되는 열분해 공정들로는 Delayed coking, Fluidcoking, Flexicoking, Dual gasification flexicoking, KKI 및 Cherry-p공정 등이 있다. Delayed coking공정은 널리 상용화되어 있으며, 비교적 낮은 온도에서 반응시간을 24시간정도로 길게 함으로써 코크를 얻는데 유용한 공정이다. Delayed coking공정을 제외한 나머지 코킹 공정들은 주로 유동층 반응기를 사용하므로 반응 체류시간이 짧은 편이며, 생성되는 코크가 각각 특정한 용도로 이용될 수 있도록 설계된 공정이다(Fluid coking : 공정연료, Flexicoking : coke gas, Dual gasification flexicoking : 합성가스, KKI공정 : 철공석 환원제, Cherry-P공정 : 체철용solid binder). 이러한 coking공정 이외에 촉매분해에서 사용되는 상승관반응기(riser cracker)를 모방한 방식의 ART(Asphalt Residual Treating)공정이 있다. 이 공정에서는 촉매 대신에 불활성 고체가 순환되는데, 금속성분 및 코크가

순환 고체표면에 고착되어 제거되면서 원료유가 분해된다.

수증기분해 공정에 해당되는 공정에는 Eureka공정 및 Activ공정이 있다. Eureka공정에서는 반응기인 드럼에서 유분이 과열수증기에 의해 탈거되므로 코크 대신 제철용으로 쓰이는 피치가 생산된다. Activ공정은 제철소에서 필요한 synthetic coking coal을 생산하며, 수증기를 사용하여 유분의 증기압을 500mmHg 이하로 유지시켜 조업하므로 감압하에서 운전되는 Delayed Coking 공정으로 생각할 수 있다.

열분해공정 분야에서는 증류유의 수율 및 코크 품질의 향상을 위하여 다양한 성상의 중질원료유에 대한 전처리기술 및 반응기와 가열기 등의 장치설계 분야에 연구가 계속되고 있다. 또한, 반응기로의 생성물의 환류비, 온도 및 압력 등의 조업 변수를 최적화시키는 연구도 진행되고 있다.

나. 촉매분해공정

열분해반응이 자유기에 의한 연쇄반응인것에 비하여 산 촉매(acid catalyst)상에서 일어나는 촉매분해반응은 carbonium ion이 반응중간체 역할을 함으로써 진행된다. Carbonium ion은 반응초기에 존재하는 Olefin과

산촉매에 의하여 제공된 수소이온사이의 상호작용으로 생성되며 양하전을 띠고 있어서 그 반응성이 매우 크며 보다 안정된 구조로 이성체화하려는 경향이 있다.

열분해반응에서와 마찬가지로 촉매분해반응에서도 외부로부터 수소가 공급되지 않으므로 불균등화반응으로 인하여 매우 낮은 H/C원자비의 코크가 부산물로 생성되며 주로 휘발유분의 수율이 높다. 촉매분해 반응의 특징은 생성물중에 C₂ 및 C₄ 탄화수소의 수율이 높고, 이성체화 반응이 많은 양 일어나므로 n-파라핀에 대한 이성질파라핀 생성물의 비가 높은 점이다. 또한, 생성된 휘발유분에는 옥탄가를 향상시키는데 기여하는 branched paraffin, cyclized paraffin 및 방향족 탄화수소가 열분해에 의한 것보다 더 많은 양 포함되어 있다. 때문에, 촉매분해는 1940년대 중반이후 중질중류유로부터 가솔린을 생산하는 중요한 수단으로서 널리 이용되어 왔다.

잔사유에 대한 촉매분해 공정의 직접적인 이용은 촉매가 급격히 비활성화되는 문제점이 있기 때문에 촉매의 활성도를 적정수준으로 유지시키기 위하여 매우 빠른 속도의 촉매교체가 필요하다. 또한, 촉매의 기공구조를 파괴하는 바나듐이나 탈수소화 반응을 촉진시키는 니켈과 같은 유기금속에 대하여 저항성이 큰 촉매가 요구된다.

이와 같은 문제점이 부분적으로 해결되면서 종래의 주요 촉매분해 원료유인 감압경유(VGO)와 더불어 잔사유를 비롯한 중질유를 분리시킬 수 있는 공정이 개발되어왔다. 이러한 촉매분해 공정에는 HOC((Heavy Oil Cracking), RCC((Reduced Crude Oil Conversion) 및 ACC((Allosite Catalytic Cracking)등이 있으며, 반응기 형태, 사용촉매의 종류, 원료, 중질유의 종류 및 촉매 재생장치의 설계 등에서의 차이점으로 각각 특징이 있으나, 기본적인 조업원리는 서로 유사하다.

매우 높은 활성도의 zeolite촉매가 사용되는 HOC 및 RCC공정은 반응시간을 줄이기 위하여 상승관반응기(riser cracker)를 이용하고 있다. HOC공정은 금속 및 아스팔텐의 함량이 높은 상압잔사유의 분해를 주목적으로 하며, 보통 촉매수소화 탈황공정인 HDS공정과 조합되어 HDS공정에 의해 탈황된 잔사유를 원료유로 한다. 이 공정은 촉매 표면에 침착되는 vanadium과 같은 금속성분의 영향을 줄이기 위해 antimony가 주성분인

Phil-AdCA라는 metal passivator를 사용하고 있다. RCC공정은 상압잔사유를 주원료로하여 휘발유분을 얻는 공정으로서 금속 및 탄소성분으로 인한 촉매의 파괴를 줄이기 위해, 금속성분 및 탄소성분을 제거시키는 ART공정과 조합 사용된다. 이 공정은 촉매와 원료유의 반응시간에 대한 정밀한 제어 및 촉매와 반응생성물간의 신속한 분리방법에 그 특징이 있다. 이것은 매우 높은 활성도의 촉매를 사용 가능케 하며, 이차적인 부반응을 최소화시키는데 기여한다.

HOC공정 및 RCC공정이 비활성되기 쉬운 zeolite 촉매를 사용하므로 타공정과 조합운전되는 반면, HOT공정 및 ACC공정은 유동층반응기에서 각각 철광석 입자(Fe₃O₄) 및 allophane 성분의 allosite촉매를 사용하여 직접 상압잔사유를 분해시키는 공정이다. HOT공정은 코크의 발생없이 많은 양의 수소를 생산해 내며, 등유 및 경유와 같은 중간중류유의 수율이 타 촉매분해 공정에 비해 더 높다. ACC공정에서도 중간중류유분의 수율이 높게 나타나고 있다.

이같은 촉매분해공정 분야에서는 탄소의 침착에 의한 촉매의 활성도 저하방지, 촉매재생에 대한 연구 및 금속, 황 및 질소 등 독성물질에 의한 촉매의 내피독성강화와 휘발유 및 경질 중류유의 수율증가를 위한 촉매의 개발 등 촉매분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 공정적 측면에서는 보통의 촉매분해 공정에서의 온도보다 더 높은 반응온도에서 촉매와 Oil의 접촉시간을 더 짧게하여 열분해에 의한 반응량을 가급적 줄임으로써 가스의 발생을 줄이고 경질유의 수율을 높이려는 연구가 진행되고 있다.

다. 용매추출공정

중질유 경질화공정에서의 용매추출법은 용매 탈아스팔트(solvent deasphalting)를 의미하는것으로서 액-액상 추출을 통한 탄소제거 기법이며 원래는 잔사유로부터 윤활기유를 추출하기 위하여 개발되어온 기법이다.

중질원유 및 잔사유중에 함유된 아스팔텐 및 수지는 유분과 더불어 안정한 Colloid계는 n-al-kane계열의 경질 탄화수소용매(보통 C₃-C₆)에 의해 파괴되어, 용해되지 않는 아스팔텐성분이 침전분리되므로, 용매추출은 이같은 원리를 이용한 것이다. 보통 중질원료유에 부피비율로 약 40배 이상되는 n-pen-tane을 첨가하여 아스팔텐을 추출잔류물(raffinate)로서 침전제거시키는 것이

일반적이 방식이다.

용매추출공정에는 MDS(*Solvent Deasphalting Process for Pretreating*), ROSE(*Residuum Oil Supercritical Extraction*) 및 Demex공정이 있다. MDS공정은 기존의 용매탈아스팔트(SAD)공정을 개선시킨 공정이며, ROSE 공정이나 Demex공정은 초임계조건하에서 용매를 회수하므로 용매 탈아스팔트공정에 비하여 경제적이다. 이 가운데, Demex공정은 탈금속능력이 좋으므로 금속성분의 함량이 높은 잔사유를 처리하는 데 적합하며, 선택성이 좋지않은 용매를 이용하므로 비교적 많은 양의 유분을 회수할 수 있다.

(2)수소첨가공정

가. 촉매 수소화분해 공정

수소화 분해반응에서는 자유기나 Carbonium ion 및 이러한 반응중간체를 생성케하는 olefin 파편들이 높은 수소분압하에서 빠르게 수소화되므로 반응중간체를 간의 중합 및 축합반응과 촉매표면에 흡착된 olefin 분자의 후속적인 탈수소화 반응이 억제된다. 그러므로, 열분해나 촉매분해반응에 비해 코크의 생성량은 더 적은 편이다.

일반적으로 수소화분해에는 수소화 (*hydrogenation*) 및 산(*acidic*)성분을 함께 갖는 이중기능 촉매(*dual functional catalysts*)가 사용된다. 이러한 촉매의 두 성분에 의해 촉진되는 반응은 크게 다르며, 수소화분해 반응의 종류 및 생성물은 두 성분 각각의 기여비율에 따라 크게 좌우된다.

산성분이 수소화성분보다 비교적 강한 이중기능 촉매는 주로 감압경유와 같은 증류유, 용매추출 공정에서 나오는 탈아스팔트유(DAO) 및 수소화처리된 중질유와 같이 이성분 물질이 비교적 저감된 oil의 수소화분해에 사용된다. 이 같은 촉매는 silica alumina와 같은 산성담체에 수소화성분으로서 Ni, W 및 Co등을 담지시켜 황처리한 것이다. 이 경우, 수소화분해반응 기구는 산촉매에 의한 분해반응 기구에 수소화반응이 중첩된 것과 유사하다. 앞서 고찰한 산 촉매분해에서와 마찬가지로, 분해는 촉매의 산성분에서 carbonium ion기구조 일어나며 이성체화반응이 많은 양이 일어난다.

열악한 성상의 중질 잔사유에 대한 수소화분해에 직접 사용되어지는 촉매는 비산촉매 혹은 약산 촉매로

서 수소화성분이 비교적 강한 촉매이다. 이 촉매는 금속, 황 및 질소와 같은 이성분물질에 의한 촉매의 피독을 가급적 줄이기 위해 γ -alumina와 같은 저산성 담체에 Ni, Co 및 Mo 등의 황화금속이나 Pt, Pd와 같은 귀금속을 수소화성분으로 담지시킨 것이다. 이 경우, 반응은 주로 수소화성분에서 진행되며 직접적인 가수분해(*hydrogenolysis*)에 의해 분해가 일어나고 이성체화 반응은 거의 없다.

중질 잔사유의 수소화분해에서 이러한 촉매의 주요 역할은 수소의 불균등화로 수소부족상태에 있는 중질유분에 수소를 공급하고, 이로써 중질유분의 탄소화를 방지하며, 이 다환 방향족화합물을 부분적으로 수소화시켜 이들은 분해될 수 있는 물질로 전환시키는 데 있다. 일반적으로 중질 잔사유의 수소화분해에는 증류유의 수소화분해에서 보다 더 큰 기공의 촉매가 사용되며 더 높은 반응온도가 요구된다.

촉매 수소화분해 공정은 1930년대 초반에 개발되어 매우 빠른 속도의 기술적 진보를 보여왔다. 이 공정의 발달은 경질제품으로의 석유수유의 증대 및 촉매개질로부터 다량의 수소를 저렴하게 얻을 수 있게된 점에 기인한 바가 크며, 기술적인 진보는 주로 촉매 및 반응기의 개발측면에서 주도되어 왔다.

원료유가 감압경유와 같은 증류유인 수소화분해 공정은 세계적으로 널리 상업화 되어있다. 그러나 중질잔사유에 대한 수소화분해 공정은 그다지 상업화되어 있지는 않으며, 이는 촉매의 비활성화로 인하여 상압잔사유와 같이 많은 양의 금속 및 asphaltene을 포함하고 있는 유분에 대한 직접 적용이 곤란하기 때문이다. 이들 공정에 주로 사용되고 있는 반응기는 고정층(*fixed bed*), 팽창층(*ebullated bed*) 및 이동층(*moving bed*) 반응기이다. 팽창층이나 이동층반응기는 반응도중 Coke 및 금속성분이 고착으로 인한 반응기내 Plugging 유발의 극복, 비활성화된 촉매의 연속적인 교체 및 반응기내 반응온도의 등온성 유지와 같은 측면에서 고정층반응기에서의 문제점을 크게 향상시킨 것이다.

중질 잔사유에 대한 많은 수의 촉매 수소화분해 공정이 있으나, 거의가 실험단계에 있는 공정이며, 사용촉매, 반응기 및 조업조건 등에 차이가 있다.

ABC공정(*Asphaltic Bottom Cracking*)은 용매 탈아스팔트 공정(SDA : *Solvent Deasphaltene*)과 조합 사용

된다. SDA공정의 부산물인 아스팔텐 성분의 중질유분을 반응기로 순환시켜 이를 분해함과 동시에 금속성분을 제거시키므로 이 공정은 분해기능 및 처리기능이 복합된 촉매 수소화전환 공정이라 할 수 있다. 이 공정에는 ABC 촉매로 명명된 촉매가 증진된 고정층반응기가 사용되고 있으며, ABC촉매는 Mg-Si담체에 Co-Mo 금속을 담지시킨 촉매로서 황 및 금속함량이 높은 중질유에 대해서도 좋은 활성도를 갖는 것으로 알려져 있다.

H-Oil공정 및 LC-fining공정은 상업화된 공정이며, 증류유의 수소화분해에 사용되는 것과 같은 이중기능촉매가 사용되고 있다. 그러나, 고정층반응기 대신 비활성화된 촉매를 조업중에 교환하여 줄 수 있는 팽창층반응기가 사용되고 있으며, 상업화의 배경에는 탁월한 조업 성능을 가진 팽창층 반응기의 개발이 공헌한 바가 크다.

담지촉매를 사용할 경우 일어나게 되는 비활성화 문제를 극복하기 위하여 촉매 작용이 있는 물질을 첨가제(additives)로 투입 사용하고, 반응 후 이를 회수치 않고 버리는 형식의 공정이 개발되어 오고 있다. 이와 같은 공정들로는 VCC(VEBA Combi Cracking), Canmet, HFC(Hydrocracking with Fine Catalysts) 및 M-coke공정 등이 있다.

VCC공정은 원료유에 대한 액상상태의 수소화분해 단계 및 기상상태의 수소화 처리 단계의 두 단계로 구성되어 있는데, 첫번째의 수소화분해 단계만 있는 공정을 VLC(VEBA LQ-Cracking)공정이라 한다. 여기에는 미세분말 형태의 Bayer mass(Alumina 제조공장의 폐기물)가 촉매를 대신하여 사용된다.

VCC공정과 같은 개념인 Canmet공정은 촉매대용으로 철 혹은 다른 금속염에 피복된 미분석탄을 첨가제로 사용하고 있다. 이 공정은 원료유에 대한 적응성이 좋으며, 조업비가 저렴하고 수소의 활용이 효율적인 것으로 알려져 있다.

HFC공정은 미세분말 촉매를 이용한 현탁층(suspended bed)반응기를 사용하며 이 경우 촉매는 HDS공정에서 사용되어 비활성화된 촉매가 재사용된다. 수소화처리 공정에서 비활성화된 HDS촉매에는 코크, 바나듐 및 니켈 등이 고착되어 있으므로 이들에 의한 촉매작용 효과를 고려한 것이다.

M-Coke공정은 열분해 및 촉매분해를 조합한 공정으로 볼 수 있다. 이 공정은 원료유에 쉽게 분산되거나 용해될 수 있으면서 촉매활성을 가진 금속화합물을 첨가하여 반응도중 자체적으로 촉매가 생성되게 하는 방식을 취하고 있다. 첨가되는 금속화합물은 보통 Molybdenum 이며 이것과 원료유중 일부의 코크 전구체(coke precursor)로부터 생성된 물질이 촉매작용을 하게 된다. 이와같은 촉매 수소화분해 공정 이외에도 Residue HC공정이 있다.

잔사유에 대한 촉매 수소화분해 공정에서는 주로 촉매분야에서의 연구 개발이 주도되고 있으며, 가스 및 코크의 생성억제, 금속성분에 의한 활성의 저하의 최소화등의 측면에서 촉매의 조성 및 형상 등에서 변화가 시도되고 있다.

나. 촉매 수소화처리 공정

촉매 수소화처리반응은 고온 및 고압의 촉매하에서 파인으로 존재하는 수소에 의한 선택적인 수소화반응이며, 금속, 황, 질소 및 산소와 같은 이성질 원자가 결합된 탄소원자에 연결되어 있는 분자의 사슬 및 고리가 국부적으로 끊어짐으로써 불순이성질원자들이 제거된다. 이러한 분자의 절단은 수소가 첨가됨으로써 이루어지며, 황, 질소 및 산소는 각각 황화수소, 암모니아 및 물의 형태로 생성 되어진다. 한편, 바나듐, 니켈과 같은 금속성분은 황화합물 형태로 전환되면서 촉매의 기공 표면에 고착 제거된다.

일반적으로 어떤 촉매이든 간에 수소화 반응에 사용될 수 있는 촉매는 수소화 탈황을 비롯한 촉매 수소화 처리에 사용될 수 있으며 γ -alumina와 같은 약산성 담체에 수소화기능이 있는 Co, Mo, Ni 및 W 등의 황화금속촉매가 주로 사용된다. Co/Mo촉매는 주로 탈황에 적합하며, Ni/Mo촉매는 탈질소에 적합한 것으로 알려져 있다.

촉매 수소화처리 공정은 특히 일본에서 주로 중질원료유의 탈황을 위해 사용되어 왔으며, 잔사유가 촉매분해나 코킹공정의 원료유로 사용될 수 있도록 잔사유중에 함유된 황, 질소 및 금속성분을 제거하는데 응용되고 있다. 근래에 이르러, 촉매 수소화처리 공정은 이성분 물질의 제거를 위한 단순한 treating mode로부터 촉매 및 조업조건을 변화시킴으로써 중질유분의 분해도 동시에 수행하는 방식으로 전환을 추구하고 있다. 그러나,

대부분의 공정이 고정층반응기를 이용하고 있으므로 이같은 분해공정으로의 운전방식의 전환은 효과적이지 못하며, 전환율은 약 40%정도에 지나지 않는다.

촉매 수소화처리 공정에는 이동층반응기를 이용한 HDM(Hydrodemetallization)공정 및 고정층반응기의 Residue HDS공정과 RDS(Residue Desulfurization)공정 등이 있다.

HDM공정은 촉매를 주기적으로 재생하여 사용하며, 다른 잔사유 수소화처리 공정에서보다 조업온도 및 공간속도가 높고, 압력은 낮은 편이다. 이 공정은 중질유의 수소화 탈금속을 주목적으로 하는 공정이지만, 이동층반응기를 이용하고 있으므로 중질유분의 분해도 동시에 수행된다.

Residue HDS공정은 상업화되어 있으며 상압잔사유를 탈황하여 저유황연료유의 생산을 목적으로 한다.

RDS공정은 상압잔사유의 탈황에 사용되는 공정이며, 같은 부류로서 VRDS(Vacuum Residue Desulfurization)공정은 진공잔사유에 대한 탈황공정이다. 이 공정은 탈황과 더불어 금속, 질소 및 아스팔텐의 함량을 저감시키며, 잔사유의 일부가 경질증류유로 전환되기도 한다. RDS 및 VRDS공정은 잔사유중에 포함된 고분자량의 황화합물을 처리할 수 있고 많은 양의 금속성분에 대한 저항성을 향상시키기 위해 graded catalyst system을 사용하고 있다.

이러한 촉매 수소화처리 공정에서는 중질유중의 금속, 황 및 질소성분에 의한 촉매피독의 최소화를 위한 촉매기공의 크기, 가공의 크기분포, 촉매입자 크기 및 형상, 촉매물질 등의 촉매분야에서의 연구 및 반응기 설계분야에서의 연구가 계속되고 있다.

다. 무촉매 수소화분해 공정

촉매를 사용하지 않고 중질유에 수소를 첨가시켜 분해하는 무촉매 수소화분해에는 수소화 비스브레이킹(hydrovisbreaking), 수소공여용매 분해(donor solvent hydrocracking) 및 수소화 열분해(hydrolysis)가 있다.

단순한 열분해의 경우, 주로 수소의 부족으로 인해 자유기들 간의 축합반응이 유발되어 고분자량 화합물 및 코크가 생성되므로, 수소나 수소공급원을 반응물에 첨가함으로써 이를 억제할 필요가 있다. 이같은 측면에서, 이 기법은 비활성화가 문제시되는 촉매를 사용하지

않으면서, 종래의 단순한 열분해에 의한 경질화 방법에 수소화기능을 추가함으로써 다량의 기체 및 코크의 발생과 같은 열분해에서의 문제점을 어느정도 개선시키 고자 한 것이다.

수소화 비스브레이킹이나 수소공여용매 분해는 2차 세계대전 이전의 석탄액화 기술에 그 연원을 두고 있다. 조업조건 측면에서 볼때, 이들 기법은 슬러리상이 수소화분해 공정이라 할 수 있다. 수소화 비스브레이킹의 기본개념은 온도 및 압력이 상승되면 유부에서의 수소의 용해도가 증가된다는 것이다. 수소화 비스브레이킹공정은 촉매 수소화분해공정에서와 비슷한 반응온도 및 반응시간으로 조업되며, 단순한 visbreaking공정에서 보다 전환율이 높게 나타난다.

수소공여용매 분해는 증질원료유에 수소공여용매를 혼합하고 이를 가열함으로써 진행된다. 수소공여용매는 비교적 안정한 아로마틱 혹은 아스팔텐 자유기에 수소를 공여할 수 있도록 반응성이 충분하고 활성이 매우 큰 위치에 수소를 보유하고 있어야 하며, 방향족 화합물 및 아스팔텐 구조에서의 수소보다 더 반응성이 커야만 한다. 일반적으로 수소공여용매로서 우선적으로 사용되는 탄화수소는 cycloparaffin 및 아로마틱기가 융합된 혼성분자의 화합물이며, Tetralin이 가장 좋은 용매이다. 공여용매는 반응시 탈수소화되어 분해반응에 사용되는 수소자유기를 공급하게 된다. 반응생성물은 증류를 거쳐 수소공여용매로부터 분리되며 회수된 용매는 수소화반응을 거친 후 다시 사용된다. DSV(Donor Solvent Hydrovisbreaking)공정 및 DRB(Donor Refined Bitumen)공정이 여기에 해당되는 공정들이다.

수소화열분해(hydrolysis)는 수소화 비스브레이킹, 촉매 수소화분해 및 수소공여용매분해와 같은 액상의 수소화분해와는 반대되는 개념이다. 액상 수소화분해에서는 연속상인 유상에 수소가 분산되어 있거나 용해된 상태로 존재하며, 고체인 촉매는 유상에 분산되어 있다. 액상 수소화분해는 500℃미만의 온도, 100bar이상의 압력 및 0.5-2h의 LHSV정도에서 진행되는 데 비하여 수소화열분해는 보통 500℃이상의 온도와 100bar 이하의 압력에서 진행되며, 반응체류 시간은 몇 초에 불과하다. 수소화열분해 공정으로는 Dynacracking공정을 들 수 있다. 이 공정은 단일 유동층반응기에 원료유의 수소화분해, 생성유의 탈거 및 코크의 가스화로 구분

되는 3가지의 반응영역을 가지고 있으며, 가스화 영역에서는 수소화분해 영역에서 생성된 Cake를 H₂가스로 전환시킬 수 있다. 이 공정은 조업방식을 변화시킴으로써 생산되는 제품의 종류를 폭 넓게 바꿀 수 있는 점이 특징이다.

4. 공정의 비교 및 개발 방향

(1) 공정의 비교

중질유 경질화공정은 잔사유를 비롯한 열악한 성상의 중질유로부터 경질화 및 성상개선을 통하여 불순 이물질의 제거된 양호한 품질의 경질 액체유를 얻고자 하는데 기본적인 목적을 두고 있으며, 각 경질화 공정에서 고려되어야 할 측면은 대체로 다음과 같다.

- 경질 액체유의 수율 및 품질
- 경질유제품의 생산 수율변화에 대한 유연성
- 부산물의 발생정도 및 이의 효율적 이용여부
- 다양한 원료유에 대한 공정의 적용성
- 수소 소비의 효율성
- 반응조건의 극심도
- 공정의 소비에너지 및 투자비의 정도

지금까지 많은 공정이 다양하게 개발되어왔으나, 어느 하나의 공정만으로 이와같은 요건을 모두 충족시키기는 어려운 실정이며, 기존의 각 공정에는 상대적인 장단점 및 나름대로의 특징이 있다. 그러므로, 중질유의 경질화는 보통 두 종류 이상의 개별공정이 서로의 단점을 보완하는 형태로 조합된 공정에서 수행되고 있다.

중질유의 경질화공정을 경질화 기법별로 CCR(

Conradson Carbon Residue)의 전환율, 500℃+유분의 전환율, 탈금속화도 및 황, 질소 등의 이성질원자의 제거도와 같은 기본적인 경질화 항목 이외에 금속성분 등이 고농도로 함유된 불량한 성상의 원료유에 대한 공정의 적용성 및 경질화 제품간의 수율변화에 대한 유연성 측면에서의 비교결과는 <표-2>에 나타낸 바와 같다.

금속, 황 및 질소와 같은 이성질원자의 함량이 높은 원료유에 대한 공정의 적용성 측면에서 볼때, 촉매를 사용하지 않은 공정이 유리하며, 촉매와 함께 수소가 사용되는 공정이 단순한 촉매분해 공정보다 더 유리하다. 이는 이성질원자에 의한 피독으로 촉매가 비활성화 되는데 그 연유가 있다. 탄소성분인 CCR은 촉매를 사용한 수소첨가공정에 의해서만 전환되어지며, 나머지 공정에서는 코크 혹은 피치 등의 부산물로 유출된다. 주로 아스팔텐성분으로 구성된 100℃+유분의 액체유로의 전환은 용매추출 공정을 제외한 모든 공정에서 이루어질 수 있다. 금속성분의 제거나 황 및 질소의 제거와 같은 성상개선 측면에서의 경질화는 촉매 수소화공정에서 가장 양호하게 이루어지며, 따라서 촉매 수소화공정의 생성물품질이 우수하다. 또한, 촉매 수소화공정이 생성물간의 수율분포 측면에서 유연성이 큰 것으로 나타나고 있다. 이는 촉매의 반응 활성화도 및 반응조건에서의 변화가 용이한것에 기인하며, 목적하는 제품의 생산수율을 최대로 할 수 있음을 의미한다.

CCR 및 500℃+유분의 전환율, 즉 중질유분을 보다 경질인 유분으로 전환시키고자 하는 경질화의 기본적 측면에서 볼때, 촉매수소화분해 공정이 가장 우수한

<표-2> 경질화 기법별 경질화성능의 비교

	불량한 성상의 원료유에 대한 적용성	기본적 경질화 항목				생성품 수율 분포의 유연성
		CCR*1 전환율	500℃ 유분의 액체유전환율	탈금속화도	이성질원자의 제거도	
탄소제거 공정	열분해	◎	○	◎	◎	○
	촉매분해	○	○	◎	○	◎
	용매추출	◎	○	○	◎	○
수소첨가 공정	촉매수소화분해	◎	◎	◎	◎	◎
	촉매수소화처리	◎	◎	◎	◎	◎
	무촉매수소화분해	◎	◎	◎	◎	◎

* 1 CCR : Conradson Carbon Residue

◎ : 우수 ◎ : 대체로 양호 ○ : 불량

공정이다. 그러나, 불량한 성상의 원료유에 대한 적응성 및 이성질원자의 제거 측면에서 보완이 필요하다.

(2) 공정개발 방향

장기적으로 볼 때, 석유자원은 양적으로 한정된 상황에 처하게 될 것이며, 이에 따라 대체에너지 분야에서 상당한 발전이 있을 것으로 전망된다. 따라서, 한정된 량의 원유로부터 어떻게 효과적으로 경질액체유를 얻어 낼 것인가가 중요해진다. 원유의 전반적인 질적 저하로 성상이 양호한 원유에 대한 선택이 거의 불가능할 것이므로, 원유의 성상에 관계없이 원유로부터 많은 양의 경질유를 확보할 수 있으며, 잔사유에 더욱 많은 양이 존재하게 될 불순 물질을 제거할 수 있는 공정의 개발이 필수적이다.

이러한 측면에서, 잔사유에 포함된 금속, 황 및 질소 등 이성분물질을 제거하고 동시에 CCR 및 아스팔텐을 비롯한 중질유분을 효과적으로 분해할 수 있는 이중기능의 공정으로서, 촉매 수소화처리 및 촉매수소화분해가 복합된 촉매 수소화전환공정(Catalytic Hydroconversion Process)의 개발이 매우 중요하다.

이러한 촉매 수소화전환 공정의 형태로 볼 수 있는 대표적인 공정으로는 HDM공정 및 ABC공정 등을 들 수 있으나, 거의가 초기 개발단계에 있으며, 촉매, 반응기 형태 및 반응조건 등의 분야에서 개발의 여지가 많다. 특히, 이같은 공정개발에서 가장 중요한 것은 금속, 황, 및 질소성분에 대한 피독저항성이 크고 이들을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 중질유분도 분해할 수 있는 촉매의 개발에 있다.

석유제품 소비구조의 급격한 경질 고급화 및 원유의 중질화 추세와 고유가 시대의 도래에 대한 전망 등에 비추어 석유자원을 전적으로 해외에 의존하고 있는 우리나라의 경우 중질유의 경질화기술에 대한 연구개발이 시급히 요청되고 있다.

중질유 경질화공정들은 대체로 열분해, 촉매분해, 용매추출, 촉매 수소화분해, 촉매수소화처리 및 무촉매 수소화분해 등과 같은 경질화 기술을 응용하여 다양하게 발전되어 왔으며, 개개의 경질화 기술을 응용하는 데 있어 반응장치의 형태, 촉매, 조업조건 등에서 나름대로의 특징을 갖고 있다. 이러한 경질화 기술에는 중질 원료유에 대한 공정의 적응성, 중질유분의 전환율, 제품의 품질 및 제품간 수율분포에서의 유연성 등에서 각각 고유의 기술적 제한성이 있으므로 기술적인 보완이 요구되고 있다.

경질화의 기술적 특성상, 열악한 성상의 중질유로부터 고급 경질유를 최대한 확보하기 위해서는 수소 및 촉매의 사용이 불가피하며, 이러한 측면에서 중질유분에 대한 분해 및 불순 이물질의 제거를 동시에 수행할 수 있는 촉매 수소화전환 기술의 개발이 필요하다. 촉매 수소화전환 기술의 개발에서 가장 중요한 점은 금속, 황 및 질소에 대한 피독저항성 및 이들에 대한 제거기능과 고비점 유분의 분해성능이 보다 향상된 촉매의 개발에 있다. 이와 아울러, 공정적 응용을 위해 수소화 전환 반응에 대한 특성연구 및 이러한 반응이 효과적으로 수행되기에 적절한 형태의 반응기 개발이 요구된다.♣

5. 맺는말

**부존자원 적다말고
낭비풍조 반성하자**