



연료유의 탈황기술

석 유자원을 100% 해외에 의존하고 있는 우리나라에서는 석유위기 이후, 에너지원의 탈 석유의 정책에 따라 중질유인 B-C유의 소비가 급속히 감소되어 온 반면, 경질유 제품의 소비는 경제성장에 따른 수송 물동량 및 차량증가 등에 힘입어 크게 증가되어 왔다. 그 결과, 경질유 제품의 소비추세는 <표-1>에 나타난 바와 같이 1983년부터 전체 유류 소비량의 50%를 상회하기 시작하여, '87년에는 69%로 증가하였고, '93년에는 74%를 상회하였다.

한편 환경보전의 중요성이 인식되어 감에 따라, 세계적으로 연료유와 수송용 유류의 유황 함량을 낮추려는 강력한 입법 조치가 취해지고 있

다. 국내에서도 '93년 1월부터 차량용 및 38개 저유황 연료유 공급의 무화 지역에 공급되는 경유의 황함량을 0.4%에서 0.2%로 낮추어 공급하고, B-C유는 '93년 7월부터 수도권 20개 시·군에 황함량을 1.6%에서 1.0%로 낮추어 공급하고 있다. '95년 1월부터 초저황유(0.2% 경유, 1.0% B-C유)의 사용지역을 더욱 확대할 계획이며, 이러한 황함량 규제강화의 추세는 더욱 강화될 전망이다.

이러한 추세와는 달리 생산되는 세계 원유의 상당부분을 점유하고 있는 중동산 원유의 대부분이 중질·고유황 성분으로 구성되어 있어 세계의 원유성상은 점차 중질화 및 고황화되고 있다. 원유의 비중을 나

이인철 · 이득기
한국에너지기술연구소
<전환공정연구팀 · 공학박사>

〈표-1〉 국내 석유수요의 경질화 추이

		1981	1983	1985	1987	1989	1991	1993
석유수요(백만배럴)		180.1	189.3	189.2	210.5	287.1	424.7	564.5
구성비(%)	L P G	2.8	5.2	7.5	10.1	10.6	10.2	10.5
	경질유	46.7	48.8	56.0	61.6	59.0	60.9	63.7
	중질유	50.5	46.0	36.5	28.3	30.4	28.9	25.8

타내는 API기준으로 볼 때, 1970년대 말에 자유세계 평균으로 33.70(아라비아 라이트 수준)이던 것이 계속적으로 감소하여 80년대 중반에는 약 33으로 감소하였고, 1990년에는 32.2(아라비아미디움 수준)에 이르렀으며, 같은 기간 황함량도 1.27%에서 1.45%로 증가되었다.

휘발유, 등유 및 경유와 같은 고급 경질유 제품 수요의 급속한 증가 추세에 반해 원유성상의 중질·고황화 경향은 석유제품 수급구조의 불균형을 야기하게 되었다. 따라서 원유를 단순히 상압증류하여 석유제품을 생산해내는 단순 정제방식의 원유정제로는 이와 같은 석유제품의 수급불균형에 대처할 수 없게 되었으며, 이에 따라 중질유의 경질화 필요성이 자연스럽게 대두되었다. 동시에 석유 소비증가에 따른 황산화물 배출 증가에 따른 저감 대책으로는 저황 연료를 공급하는 방안과 배가스를 처리하는 방법이 있다. 배가스에서 황 및 질소산화물을 제거하려면, 소규모 시설에서는 경제성이 없으므로 국가적인 차원에서 저황 연료를 공

급하는 방법이 더욱 효율적일 수도 있다.

1. 중질유의 물리적 성상

중질유는 일반적으로 API비중이 20 미만이고 유황분의 함량이 2wt% 이상인 석유를 말한다.

원유를 증류한 후 증류잔사로 나오는 상압 혹은 진공잔사유를 비롯하여, 베네수엘라에서 생산되는 중질원유 및 美國과 캐나다에서 주로 생산되는 타르샌드에서 추출되는 천연 아스팔트인 역청 등이 중질유에 해당된다. 특히 잔사유는 아스팔트 분이라고도 하며, 보통 원유를 증류하여 휘발성이 비교적 큰 유분을 제거한 후 남은 잔유를 말한다. 이때 350°C 이상의 온도에서는 석유의 구성 성분이 열분해 되기 때문에, 증류는 보통 350°C 이하의 온도에서 수행한다. 원유를 상압 혹은 진공 증류하여 증류탑 하단에서 얻은 잔사유는 점성이 큰 흑색물질로서, 상압잔사유는 실온에서 보통 액체상태이지만, 진공잔사유는 거의 고체상태에

가깝다. 열분해가 일어나면서 원유로부터 얻어진 잔사유는 보통 피치라고 한다. 이러한 중질유는 비중이 높고, 탄소에 대한 수소의 구성비가 매우 낮으며, 잔류탄소가 많다. 또한 중질유에는 아스팔텐이 많이 존재하며, 일반적으로 바나디움 및 니켈 등의 금속성분과 황 및 질소와 같은 이성질 원자의 함량이 높다.

중질유는 연속상인 기름상(Oil phase)에 비휘발성인 수지(Resin) 및 아스팔텐이 분산상으로 되어 있는 콜로이드성 혼합물계라고 할 수 있다. 콜로이드계에서 분산상으로 존재하는 각각의 마이셀(Micelle)은 아스팔텐을 중심으로 구성된 핵심부분에 수지 및 유성분중의 고분자방향족탄화수소 성분이 흡수되어 있는 형태로 이루어져 있다. 각 마이셀 주위를 구성하는 탄화수소들의 수소함량이 인접하고 있는 연속상인 유상 성분의 수소함량과 비슷하게 될 때까지, 마이셀의 고분자 탄화수소 부분에는 수소의 함량이 비교적 높은 다른 탄화수소들이 계속 흡수되어진다. 흡수력이 포화되면 유계는 안정

화된다. 즉 마이셀은 주위의 유상과 물리적인 평형을 이루게 된다. 이같은 물리적 흡수평형은 수소함량이 매우 높은 탄화수소의 첨가 및 온도의 상승과 같은 외부요인에 의하여 깨어질 수 있다.

중질유에 존재하는 아스팔텐은 염화메틸렌(*Methylene chloride*), 사염화탄소, 이황화탄소 및 방향족 탄화수소에 의해 쉽게 용해되지만 노말 펜탄(*n-Pentane*), 노말 헥산(*n-Hexane*) 및 노말 헵탄(*n-Heptane*)과 같은 경질의 파라핀성 탄화수소에는 용해되지 않는다. 그러므로 펜탄 등의 경질탄화수소 용매를 첨가하여 아스팔텐 핵심부분에 흡수되었던 탄화수소화합물을 연속상인 유상으로 용해시켜 유성분으로부터 아스팔텐 성분을 분리할 수 있다.

일반적으로 중질유중에 고비점의 유분이 많고, 아스팔텐 및 수지의 함량이 높으면 이성질 원소 및 금속성분의 함량도 대체로 높게 나타난다. 즉 중질유에 존재하는 탄화수소의 분자량이 클수록 이성질원자의 함량이 증가되며, 아울러 화합물의 방향족성(*Aromaticity*)도 증가한다. 또한 분자량이 클수록 이성질원자는 보다 더 안정한 형태인 이종원자고리계(*Heterocyclic system*)에 많이 존재하게 된다. 특히 황의 경우, 고분자량의 아스팔텐 및 수지에서 주로 나타나는 화합물인 다이벤조사이오펜(*Dibenzothiophene*) 형태로 존재한다. 질소원자의 경우에도 이와

비슷한 배치가 이루어지는 것으로 생각되며, 산소의 경우 시클로계로 존재하거나 여러가지의 기능기로 존재한다.

2. 중질유의 구성 성분

중질유 및 잔사유의 화학적 조성은 이 분야에 대하여 광범위한 연구가 있었음에도 불구하고 다분히 추론적인 면이 많다. 가장 간단한 석유라 할지라도 많은 유기화합물의 복잡한 혼합물이다. 석유의 조성은 유전의 위치나 연료과 더불어 채굴 깊이에 따라 다를 수 있다. 두 유전이 인접되어 있다 할지라도 생산되는 이 원유는 각각 다른 특성을 보이기도 쉽다.

분자의 기준으로 볼 때, 석유에는 탄화수소와 더불어 황, 질소 및 산소의 무기화합물이 포함되어 있으며, 금속성분도 포함되어 있지만 그 양은 상대적으로 적은 편이다. 석유 중의 탄화수소 성분은 경질 파라핀 원유의 경우 약 97% 정도로 높지만, 원유의 특성 및 정제 가공성을 결정하는데 있어 큰 영향을 미치는 것은 황, 질소 및 산소와 같은 비탄화수소 성분이다. 비탄화수소성분 즉, 하나 혹은 그 이상의 황, 산소 또는 질소 원자를 갖는 유기화합물은 농도가 매우 낮더라도 석유의 고비점 유분에 농축되어 나타나는 경향이 있다. 이러한 비탄화수소 화합물은 존재량이 매우 적더라도 최종 석유 제품의 저장성·안정성 등에 부정적인 영향

을 미친다. 또한 이러한 화합물이 존재함으로 인하여 정제과정에서 사용되는 촉매에 대한 피독 및 기계장치의 부식 등이 초래된다. 그러므로 비탄화수소 물질을 많은 양 함유하고 있는 중질원유 및 잔사유를 정제하기 위해서는 이들에 대하여 특별한 대비가 있어야 한다.

수지 및 아스팔텐

수지는 흑적으로부터 흑색의 반고체성 물질로서 아스팔텐보다는 경질이고 유성분보다는 중질인, 두 성분의 중간정도에 해당되는 탄화수소이다. 이러한 중간 성분인 수지가 없다면 아스팔텐은 유분에 용해되어지지 않는다. 아스팔트의 제조에서 이러한 수지는 아스팔텐이 유매체에 녹아들게 하여 안정한 아스팔트를 생성케 하는 역할을 한다. 수지는 아스팔텐보다 점도가 낮고 금속, 황 및 탄소성분 함량이 낮으며, 수소함량이 비교적 높은 편이다. 이러한 수지는 수소화처리, 수소화분해, 열분해 혹은 코크화를 통하여 경질화 될 수 있다.

아스팔텐(*Asphaltenes*)은 원유를 구성하고 있는 탄화수소 가운데 가장 중질의 고분자물질로서 점도가 높고, 수소함량이 가장 낮은 탄화수소로서 방향족성이 매우 크며 지방족결사슬(*Aliphatic side chain*)을 갖고 있다. 아스팔텐은 외형상 흑갈색으로부터 흑색의 무정형 고체이며, 70°C에서 200°C의 범위에서 불연화

점(Ball softening point)을 가진다. 아스팔텐을 원소분석하여 보면, 탄소에 대한 수소의 무게비가 약 0.086 으로부터 0.11에 해당되어 수소 함량이 매우 낮음을 알 수 있다.

중질유에 존재하는 아스팔텐에는 일반적으로 황, 질소 등의 이성질 원자 및 니켈, 바나듐등과 같은 금속이 함유되어 있다. 아스팔텐중의 바나듐 및 여타의 금속은 포피린과 같이 유기금속성 복합화합물의 형태로 존재하는 것으로 여겨지고 있다. 이와 같이 아스팔텐은 대단히 복잡하고 견고한 격자형의 분자구조로 이루어져 있으므로, 여기에 수소를 첨가한다거나 혹은 황, 질소 또는 금속 등을 제거하는 것은 매우 어렵다.


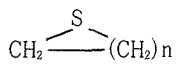
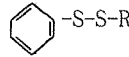

황화합물

석유 중의 비탄화수소 화합물 가운데 황화합물이 가장 중요하다. 황화합물의 함유농도는 원유에 따라 달라지며, 소위 산성원유(Sour crude oil)는 황화수소를 포함하고 있는데, 이 용어는 단순히 황화량이 높은 원유를 지칭하는데 사용된다. 원유 100 갤론당 용해된 황화수소가 0.05ft³ 이상이면 산성원유로 분류된다. 고유황원유의 경우, 황에 대한 원소분석치는 낮게 나타날 수 있으나, 황을 함유한 화합물의 비율은 높다. 예를 들어, 황화량이 5wt% 정도인 원유는 포함된 전체 황량의 약반 정도를

황을 포함한 화합물의 형태로서 보유하고 있다. 또한 유분의 밀도가 높을수록 즉, 고비점 성분이 많을수록 황의 함량도 높게 나타나는 것이 일반적인 경향이다. 따라서 이같은 중질의 고유황 유분의 정제시 황에 대한 특별한 처리가 반드시 필요하다.

원유중의 황화합물은 그 형태가 매우 복잡하며, 일반적으로 열에 불안정한 편이다. 이 황화합물은 정제공정을 거치는 동안 황화수소나 간단한 무기화합물로 생성되면서 깨어진다. 원유 및 원유의 정제과정에서 나타나는 주요 황화합물의 목록을 <표-2>에 나타내었다. 황화합물 중에 산성으로는 부식을 초래하는 화합물이 있다. 황화수소나 머캡탄(Mercapt-

<표-2> 석유중의 황화합물

형 태	구 조 식	비 고
Hydrogen sulfide	H ₂ S	*, **, ***
Mercapans		
Aliphatic	R-SH	*, **, ***
Aromatic	 -SH	***
Sulfides		
Aliphatic	R-S-R	**, ***
Cyclic		**, *** (?)
Disulfides		
		**
Aliphatic	R-S-S-R	***
Aromatic	 -S-S-R	
Polysulfides	R-Sn-R	**, ***
Thophenes and homologs		***

* : In crude oil, ** : In straight run products, *** : In cracked products

ane)과 같은 부식성 화합물은 화학적 처리를 통하여 제거할 수 있다. 또한 비산성 화합물 중에 함유된 황은 수소화처리를 통하여 황화수소의 형태로 제거할 수 있다.

질소화합물

대부분의 원유에서 나타나는 질소화합물의 함량은 낮은 편이며, 보통 0.1wt.%에서 0.9wt.%의 범주에 든다. 질소화합물은 열적으로 매우 안정한 편이다. 탄화수소-질소 화합물에는 몇가지 주요한 형태가 있는데, 이들은 황화합물보다 더욱 복잡하며, 염기성(Basic) 혹은 비염기성(Non-basic) 질소화합물로 분류된다. 비교적 낮은 분자량의 염기성 질소화합물은 회석된 무기산에 의하

여 추출되어지는 것으로서 주로 피리딘 동족체로 구성되어 있다. 이들은 유분의 비점에 관계없이 고루 분포하지만, 중질유분 및 잔사유에 주로 존재하는 경향이 크다. 비염기성 질소화합물은 주로 파이롤(Pyrolle), 인돌(Indole) 및 카바졸(Carbazole) 형태이며, 고비점 유분이나 잔사유에 주로 나타난다. <표-3>에 몇가지 중요한 형태의 질소화합물을 나타내었다.

산소화합물

석유에서의 질소화합물과 같이, 산소화합물은 황화합물보다 복잡한 편이다. 산소화합물은 카르복실산, 페놀 및 크레졸이 대부분이며, 비교적 더 적은 양의 에스테르, 아마이드, 케톤 및 벤조푸란과 같은 비산성 화

합물로 구성되어 있다. 아스팔텐 성분은 산화도가 높은 다수의 산소화합물을 포함하고 있다. 이러한 산소화합물은 산성이므로 원유나 유분으로부터 쉽게 분리할 수 있다.

원유에서의 이같은 산의 총량은 이집트 및 이라크산 원유의 경우 약 0.3%이고, 美國 캘리포니아산 원유의 경우 3% 정도로 대부분의 원유가 이 범주에 든다. 황 및 질소성분은 촉매의 피독에 큰 영향을 주지만, 산소성분은 거의 영향을 미치지 않는다.

금속성분

대부분의 원유는 연소되고 나면 회재(Ash)를 남긴다. 이러한 회재중의 일부는 수용성인 무기염에서 기

<표-3> 석유중의 질소화합물

형 태	대 표 적 인 화 합 물
Basic Nitrogen Compounds	
Pyridines	
Quinolines	
Isoquinolines	
Acridines	
Non-basic Nitrogen Compounds	
Pyroles	
Indoles	
Carbazoles	
Porphrin	

인된 것으로, 이것은 주로 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘의 염화물 혹은 황화물로서 원유유탕액(Crude oil emulsion)의 수상(Water phase)에 용해되어 있다. 이러한 무기염들은 물의 증발 및 세정 혹은 전기장에 의한 유상액의 분쇄와 같은 탈염공정에 의해 제거되며, 원유 중에 함유된 광물의 양은 이러한 탈염공정에 의해 상당량 감소된다.

바나듐, 니켈 및 철 등과 같은 금속들은 복합제, 금속비누 혹은 콜로이드성 현탁액의 형태로서 유용성인 유기금속 화합물로 존재한다. 중질유에 존재하는 아스팔텐에는 일반적으로 황, 질소 등의 이성질 원자 및 니켈, 바나듐 등과 같은 금속이 함유되어 있다. 특히 바나듐의 경우 질소와의 복합화합물로서 아스팔텐 내에서 주로 바나딜(Vanadyl, $V=O^2$)의 형태로 존재한다. 이같은 바나딜은 아스팔텐 분자들의 결합에 큰 작용을 한다. 포피린은 잘 알려진 화합물로서 다양한 형태 및 수의 알킬, 카보닐 및 카복실 치환기를 가지며, 이에 따라 넓은 범위와 분자량 분포를 보인다. 바나듐 및 니켈의 총량에서 약한 정도가 이러한 포피린 복합체들로 구성되어 있으며, 포피린을 이루고 있지 않은 것도 이와 유사한 형태의 분자를 이루고 있을 것으로 보여진다.

잔사유에는 비교적 많은 양의 금속성분이 존재하며 이 금속성분은 아스팔트와 함께 액체 프로판추출에

의하여 침전 제거될 수 있다. 또한 진공증류유에도 약간 양의 금속성분이 나타나는데, 이는 저 분자량의 금속복합체가 증발된 것에 기인한다.

3. 중질유 경질화의 개념

앞서 고찰한 바와 같이, 잔사유 등의 중질유에는 일반적으로 아스팔텐 및 수지와 같은 고분자탄화수소 성분과 더불어 불순 이물질이 다량 함유되어 있다. 경질화의 기본 목표는 중질 잔사유의 이러한 열악한 성상을 향상시켜 이로부터 휘발유 및 중간 증류유와 같은 깨끗한 경질 액체를 얻고자 하는데 있다.

잔사유분에서의 탄소에 대한 수소의 비율은 원유 중에 경질유분에 비하여 매우 낮은 편이다. 따라서 수소가 부족한 상태에 있는 중질잔사유를 보다 가치가 높은 경질유분으로 전환시키기 위해서는 잔사유에 수소를 첨가시키거나 혹은 잔사유로부터 탄소성분을 제거하여야 하며, 이같은 두 방법을 함께 사용하기도 한다.

수소가 부족한 중질의 진공잔사유로부터 정제된 경질액체유 즉, 휘발유 혹은 나프타 그리고 케로젠, 제트유 및 디젤유와 같은 중간증류유를 최대한 얻고자 하는 것이 경질화의 주요 목적이다. 따라서 잔사유를 경질액체유로 전환시키기 위해서는 잔사유 분자를 분해하여 분자구성 탄소수를 저하시키고, H/C의 비율이 경질액체유의 영역에 해당될 수 있

도록 충분히 수소화시켜야 한다.

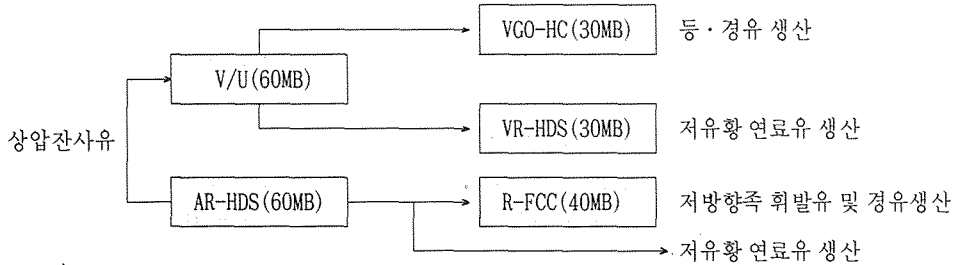
중간증류유가 경질화의 주목적 제품인 경우, 중간증류유는 방향족탄화수소의 함량이 낮아야 하고 수소 함량이 높아야 한다. 그러나, 나프타 즉 휘발유분이 주목적일 경우, 반드시 수소함량이 높아야 할 필요는 없으므로, 중간증류유의 경우와는 다소 다르다. 이는 수소함량이 높은 이성질파라핀이나 혹은 수소함량이 낮은 방향족탄화수소중 어느 것에 의해서도 양호한 옥탄가의 휘발유가 만들어질 수 있기 때문이다. 역으로 이러한 두 성분이 모두 없다면 휘발유의 품질은 불량해진다. 보통 접촉개질, 이성체화 혹은 알킬화와 같은 방법을 휘발유의 품질을 향상시키기 위해 사용한다. 연료유의 탈황·탈질이라고 하면, <표-2>와 <표-3>에 보인 화합물에서 유황과 질소를 유화수소나 암모니아의 형태로 제거하는 것을 말한다. 그러나 유황과 질소를 제거하기 위해서는 수소를 공급하면서 유황 및 질소 화합물을 분해시켜야 되기 때문에 분해반응이 동시에 일어나게 된다. 또한 이성질 분자들은 중질유와 같은 고비점 영역에 많이 포함되어 있으므로 중질유의 경질화가 동시에 일어난다.

4. 국내 정유회사별 경질화 설비 구성 체계

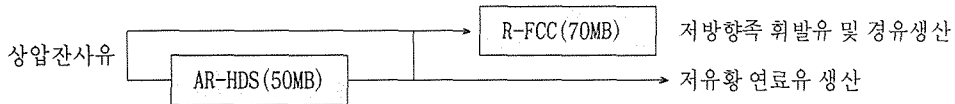
정유공장에서 생산되는 제품중 가장 수요처가 큰 연료유 제품은 기본

〈표-4〉 국내 정유사별 중질유 경질화설비 구성 내역

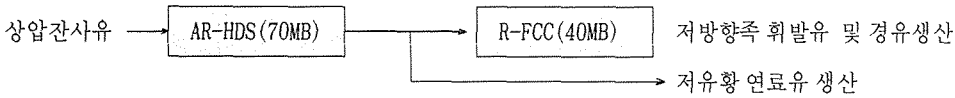
〈유 공〉



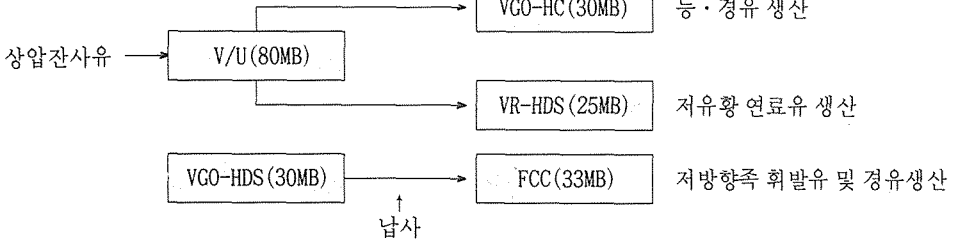
〈해남정유〉



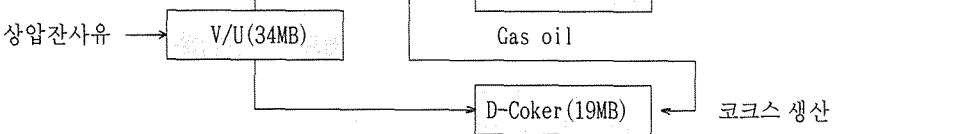
〈한화에너지〉



〈쌍용정유〉



〈현대정유〉



- V/U : Vacuum Distillation Unit
- VGO-HC : Vacuum Gas Oil Hydrocracking Unit
- VR-HDS : Vacuum Residue Hydrodesulfurization Unit
- AR-HDS : Atmospheric Residue Hydrodesulfurization Unit
- FCC : Fluid Catalytic Cracking Unit
- D-Coker : Delayed Coking Unit

적으로 휘발유, 등·경유 및 중유(B-C유)라고 할 수 있다. 중질유 탈황설비가 포함된 경질화공정 체계를 갖추고 있는 정유사에서 생산되는 이 같은 석유제품들은 상압증류탑 직류제품과 수소화분해공정 또는 접촉분해공정과 같은 경질화공정에서 나오는 경질화제품으로 구분할 수 있다. 수소화 분해공정과 같은 촉매수소화공정에서 생산되는 경질화제품의 품질은 상압 증류탑 증류제품에 비하여 거의 모든 면에서 성상이 우수하다. 특히 이와 같은 경질화제품의 황함량은 상압증류탑 직류제품보다 훨씬 적다. 그러므로 정유회사에서는 성상이 비교적 열악한 상압증류탑 직류제품과 보다 우수한 성상의 경질화제품을 혼합함으로써 판매되는 제품의 규격을 허용기준에 맞추어 출하하는 것이 일반적이다.

국내 정유회사의 석유 정제 설비는 상압 증류 설비를 중심으로 단순한 증류정제에 의한 제품생산 위주로 되어 있으며, 석유제품 소비구조

의 급격한 경질화 및 저황화 추세와 더불어 원유의 중질·고황화 경향은 극심한 석유제품 소비구조의 불균형을 야기시키게 되었다. 따라서 원유를 단순히 상업 또는 진공증류하여 석유제품을 생산해 내는 단순정제방식의 원유정제로는 이와 같은 석유제품 수급 불균형에 대처할 수 없게 되었다. 이에 따라 국내 정유업계에서는 잔사유와 같은 중질유에 대한 경질화를 위한 설비투자를 서두르고 있으며, 국내 정유회사에서 도입하였거나 도입을 계획하고 있는 경질화 설비의 종류 및 처리용량을 <표-4>에 나타내었다. 국내 정유회사 가운데 현재 유공과 현대정유가 중질유 경질화 설비를 상업적으로 가동시키고 있으며, 나머지 정유사들은 경질화설비 구성 체계를 확정하고 건설을 추진하고 있다.

유공은 30,000BPSD 규모의 중질유 분해 탈황 시설을 '92년 12월에 완공하고, 금년부터 본격 가동에 들어갔다. 또한 추가로 7,500억원을

투자하여 '96년 10월까지 40,000BPSD의 중질유 분해시설과 60,000BPSD의 탈황시설을 계획하고 있다. 호남정유는 '89년 8월 30,000BPSD의 FCC와 30,000BPSD의 탈황시설 허가를 받았으나, '93년 8월에 70,000BPSD 규모의 중질유 분해시설과 50,000BPSD 규모의 탈황시설로 사업 변경허가를 받았다. 이로써 '96년 초에는 잔사유를 분해하여 경유 및 휘발유 생산이 가능해지고 그 부산물은 카본블랙의 원료로 활용될 예정이다. 한화에너지도 중질유 분해탈황 시설을 계획하여 최근 30,000BPSD 규모의 중질유 분해 탈황 시설을 중질유 분해 40,000BPSD, 중질유 탈황 70,000BPSD로 변경하고 약 9,000억원을 투자하여 '97년까지 완공할 예정이다. 쌍용정유는 '89년 12월 60,000BPSD 규모의 중질유 분해시설 허가를 받아 프랑스 IFP와 기술 도입 계약을 체결하였다.

국내 각 정유회사들에서 <표-4>

<표-5> 원료유종에 따른 탈황공정의 조업조건

원료유	공정조업조건						
	온도(°C)	수소압력(atm)	수소공급량(scf/bbl)	액공간속도(l/hr)	촉매		
					수명(month)	처리량(bbl/lb)	
나프타	300~370	7~31.5	250~1500	5~8	36~48	500~1200	
등유	330~370	10.5~35	500~1500	4~6	36~48	300~600	
경유	340~400	10.5~49	1000~2000	2~6	36~48	200~400	
진공경유	360~400	31.5~56	1000~4000	1~3	36~48	50~350	
잔사유	370~450	52.5~157.5	1500~10,000	0.5~2	12~24	2~50	

에서 보는 바와 같은 중질유 수소화 탈황설비를 비롯한 경질화 설비들이 가동되기 시작하면 대부분의 정유사들은 비교적 값이 저렴한 중질 고품 원유를 도입 정제함으로써 정제수익을 높이고자 할 것이다. 이러한 경우 상압증류탑 직류제품과 경질화제품 사이의 황함량 등과 같은 품질의 차이는 더욱 커지게 될 것이다. 이에 따라, 정유공장에서는 시장으로 출하되는 제품의 품질을 규격에 맞추기 위한 대책으로서 잔사유 탈황단계에서 탈황율을 높이거나 별도의 증류유 탈황공정을 가동시켜야 할 것으로 예상된다. 그러나 정부에 의해 석유제품중 황함량 규제치가 강

화된다면 잔사유 탈황단계에서 탈황율을 높이거나 별도의 증류유 탈황공정을 설치·가동시키는 방안이외에는 저황 경질원유를 도입 정제하지 않는 한 다른 선택의 여지가 없을 것으로 생각된다.

증류유분 탈황공정

일반적으로 상압증류탑에서 직류된 나프타 및 휘발유와 같은 경질유분에서의 황함량은 매우 낮은 편이므로 원유의 성상이 양호한 경우는 별도의 탈황처리가 필요치 않으나, 필요에 따라서 수소화정제공정을 거치면 거의 완벽한 탈황이 가능하다. 열분해 또는 용매추출공정과 같은

수소화처리이외의 중질유 경질화공정에서 생산된 중간 유분에서의 황함량은 비교적 높은 편이므로 황함량을 저감시키기 위해서는 탈황공정을 거쳐야 한다.

휘발유 및 등·경유와 같은 증류유의 비점범위가 약 340°C 이하로서 비점범위가 약 340°C 이상인 중질잔사유의 경우보다 황함량이 훨씬 낮은 편이다. 상압증류탑에서 생산된 경유분의 경우 황함량은 대개의 경우 1.0~2.0wt.%(쿠웨이트원유의 상압증류 직류 경유분인 경우, 1.58 wt.%)이다. 이와 같은 증류유분에 함유된 황분은 표-5에 나타난 바와 같은 일반적인 조건의 증류유 탈황

〈표-6〉 탈황시설 및 황제조시설 현황 (93. 7 현재)

		유 공	호 유	한 화	쌍 응	현 대
등·경유 탈황시설(천 배럴/일)	Unit 1	5.0	10.0	6.0	21.0	12.0
	Unit 2	7.0	15.0	30.0	30.0	-
	Unit 3	15.0	40.0	-	-	-
	Unit 4	35.0	-	-	-	-
	계	62.0	65.0	36.0	51.0	12.0
황제조시설 (톤/일)	Unit 1	82	14	35	50	180
	Unit 2	-	100	-	50	-
	Unit 3	-	-	-	100	-
	계	82	114	35	200	180

〈표-7〉 시설별 건설 및 운전비용

	접촉개질시설	FCC	중질유분해시설
건 설 비 용	3.5	5.0	8.0
운 전 비 용	4.5	4.0	10.0

*제품 1배럴 생산시 상압증류장치의 비율을 1로 기준

공정에서 80~95% 정도로 탈황되며, 휘발유의 원료로 사용되는 납사의 경우는 거의 완벽한 탈황이 가능하다.

중질유에 대한 경질화공정 체계에 열분해 또는 촉매분해공정이 존재한다면 이와 같은 공정들에서 나오는 Coker gas oil (CGO)이나 FCC light cycle oil (LCO) 등의 경질 증류유분도 경우에 따라서는 상압증류 직류유분과 마찬가지로 증류유분 탈황공정을 거쳐야 한다. 일반적인 중질유 경질화공정 체계에서는 탈황처리된 증질유가 FCC 원료유로 사용되므로

FCC에서 생산되는 증류유분의 황함량은 상압증류탑 직류유분에서보다 낮은 것이 보통이다. 그러나 FCC에서 생산되는 증류유분중에는 상압증류탑 직류 유분에 비하여 탈황이 매우 어려운 성분들이 훨씬 더 많이 존재하는데 이는 주로 Light cycle oil에 존재하는 디벤조사이오펜(Dibenzothiophene) 및 알킬기로 치환된 디벤조사이오펜 유도체들인 것으로 밝혀졌다. 따라서 FCC에서 생산되는 증류유분을 탈황하고자 할 때, 경유중의 황함량 규제치가 0.05wt.% 이하로 하향되는 경우 이와같이 탈

황이 어려운 성분들에서의 황분을 탈황시켜야 한다. 이를 위해서는 증류유 탈황공정에서의 반응조건 극심도를 더 높여야 하는데, 비점범위 315°C이상 유분에서의 황함량이 1.6wt.%정도 되는 FCC light cycle oil의 경우, 반응온도를 415°C 정도까지 높여야만 제품중 황함량을 0.05wt.%까지 저감시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 표-5에 나타낸 바와 같은 증류유 탈황조건을 참작하여 보면 반응온도를 415°C까지 올림으로써 유발되는 운전비의 상승을 그다지 크지 않을 것으로 생각된다.

〈표-8〉 중질유 경질화 설비의 투자비 및 생산가동비('93 기준)

공정처리 유종 규모	AR-HDS				VR-HDS		VGO-HC 30MB	R-FCC 30MB	경유 탈황 30MB	납사 탈황 30MB
	AH/AL		AH		AH/AL	AH				
	30MB	60MB	30MB	60MB	30MB	30MB				
원료 유향함량	3.8wt. %		4.37wt. %		4.8wt. %					
제품 유향 (탈 황 율)	0.5wt. % (87%)		0.5wt. % (89%)		1.0wt. % (80%)					
투 자 비 (억 원)	2,100	3,700	2,600	4,700	2,900	3,600	3,000	2,000	800	200
생산비용(\$/BBL) 고정비										
-감 가 상 각	3.41	3.00	3.22	3.81	4.71	5.84	4.87	3.25	1.30	0.32
-지 급 이 자	3.98	3.50	4.92	4.45	5.49	6.82	5.68	3.79	1.52	0.38
소 계	7.39	6.50	9.14	8.26	10.20	12.66	10.55	7.04	2.82	0.70
변동비										
-운 전 비	3.03	3.03	3.77	3.77	3.99	5.00	4.09	1.23	0.97	0.26
-유 지 보 수 비	0.66	0.58	0.82	0.74	0.92	1.14	0.95	0.63	0.25	0.06
-인 건 비	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.03	0.02
소 계	3.77	3.69	4.67	4.59	4.99	6.22	5.12	1.94	1.25	0.34
비용 총계	11.16	10.19	13.81	12.85	15.19	18.88	15.67	8.98	4.07	1.04

-AH/AL : Arabian Heavy 50% + Arabian Light 50% 기준 ;

AH : Arabian Heavy 기준

-전 공정 투자비에서 부지매입 및 정지비는 제외됨.

-R-FCC 공정 투자비 및 생산비용에서 LCO처리, C3/C4 올레핀 처리, 열병합시설은 제외됨. 포함되는 경우, 투자비 1,000억원, 생산비용 4.22\$/BBL(고정비 : 3.51, 변동비 : 0.71) 추가됨.

국내 정유회사에 설치되어 있는 등·경유 탈황시설 현황을 표-6에 나타내었다. 현재 우리나라에서 가동중인 등·경유 탈황 능력은 총 230,000BPSD로서, 각 정유사가 채택하고 있는 공정은 대동 소이하 며 탈황율은 95%정도이다. 현재의 시설 능력으로 등유는 150ppm 이하로, 경유는 0.2% 이하의 황 함량 제품을 생산할 수 있을 것으로 생각되며, '96년의 규제치를 맞출 수 있는 시설을 갖춘 정유사도 있다. 또한 표-8에 나타난 바와 같이 증류유 탈황공정의 운전비는 중질잔사유 탈 황공정의 운전비에 비하여 크게 낮은 것을 알 수 있다. 그러므로 증류 유 제품중 황 함량 규제치 0.1wt. %까지의 탈황비용은 탈황공정의 조 업조건 변수에 의존된다기 보다는 통상의 조업조건하에서 처리되어야 하는 탈황공정에의 원료의 질과 직 접 비례된다고 할 수 있다.

잔사유 직접 탈황공정

상압 및 감압잔사유에 대한 직접 탈황공정의 경우 휘발유, 등유 및 경 유와 같은 증류유와 탈 아스팔트유 등에 대한 증류유/간접 탈황공정에 비하여 매우 가혹한 공정조건이 필 요하다. 이는 중질잔사유가 아스팔 텐, 바나디움 및 니켈과 같이 촉매의 반응활성을 저하시키고 수명을 단축 시키는 불순성분을 다량 포함하고 있을 뿐만 아니라, 중질유분에 존재 하는 황 및 질소는 그 함량이 높고,

또한 증류유의 경우보다 탈황/탈질 되기 어려운 형태의 화합물로 존재 하기 때문이다. 그러므로 <표-5>에 보인 바와 같이 반응온도 및 압력 등 에서 증류유에 대한 탈황공정의 경 우보다 훨씬 더 가혹한 조건이 요구 되며, 수소 소모량도 많은 편이다. 또한 투자비 및 운전비용도 막대하 며, 처리되는 원료유의 성상이 고유 황 중질유일수록 이러한 비용들도 더욱 증가된다.

국내 대부분의 정유회사에서 계획 된 중질유 경질화체계는 <표-4>에 보인 바와 같이 상압 및 감압잔사유 에 대한 직접 탈황공정으로 채택되 어 있으며, 상압잔사유 탈황공정에서 생산된 탈황중질유는 다음 단계 인 FCC공정의 원료유로 투입되는 체계로 구성되어 있다.

5. 경질화시설 투자비 및 생산 가동비

경질화 시설별 건설 및 운전비용을 상압증류장치와 비교했을때 상대적 인 비용을 <표-7>에 나타내었다. 경 질화 시설에 소요되는 투자비는 상 압증류 장치의 3.5~8배 운전비에서 는 4~10배 정도 비싼 막대한 투자가 필요한 공정임을 알 수 있다.

<표-5>에 나타난 바와 같이, 국내 정유사들의 중질유 경질화설비 구성 내용을 종합하여 보면 중질원료유의 탈황설비로서 상압잔사유 및 진공잔 사유 탈황공정이 있고, 석유제품 탈

황설비로서 경유 및 나프타 탈황공 정이 있다. 또한 탈황된 중질원료유 를 분해하여 고품질의 등·경유 및 휘발유의 생산을 각각 목적으로 하는 진공경유 수소화분해공정 및 접 촉분해공정이 있다. 이러한 경질화 설비들의 투자비 및 생산비용은 <표-8>에 나타내었다. 이표에 나타난 투 자비에는 부지매입 및 정지비는 포 함되어 있지 않다. 30MBSD 규모의 공정일 경우 국내 정유사들이 대부분 채택하고 있는 상압잔사유 분해 시설과 FCC시설을 건설하는데 5,000~6,000억원의 막대한 자금이 소요됨을 알 수 있다. 등·경유를 탈 황하려면 800억원 정도의 추가 투자 비가 소요됨을 알 수 있다.

6. 맺는말

연료유의 탈황 기술의 원리 및 투 자비용을 검토해 보았다. 대부분의 정유시설이 그렇듯이 탈황시설의 건 설에는 막대한 투자비가 소요되며, 전부 외국의 기술을 도입하여 건설 되고 있는 형편이다. 지금부터라도 도입된 기술의 완벽한 소화와 핵심 요소기술의 개발을 추진하여, 중질 단계부터는 우리 기술로 중질유 분 해·탈황 시설이 건설될 수 있기를 바란다. ●

<에너지관리공단,

에너지와 환경, 1994에서>