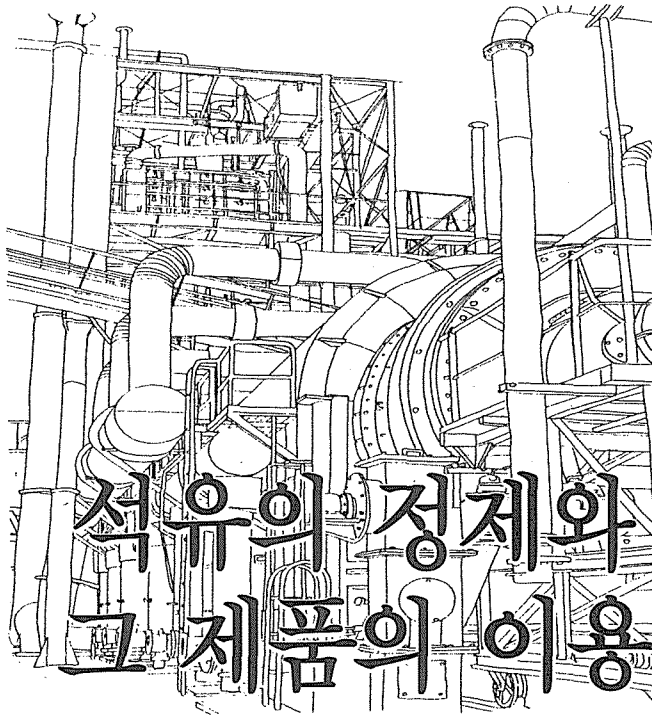
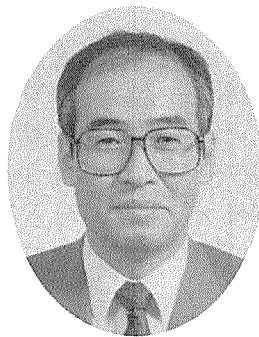


석유 강좌 ⑥



석유의 정제와 그 제품의 이용

수첨처리공정



申世熙
〈중앙대 화공과 교수〉

수첨처리(hydrotreating)공정은 각종 유분을 수소를 사용하여 촉매상에서 반응시켜 품질을 향상시키는 것이다. 수첨은 용제, 중간유, 잔사유, 유탄유에 광범위하게 응용될 수 있다. 잔사유에 대하여는 황을 제거하는 것이 주목적이기 때문에 수첨탈황(hydrodesulfurization, HDS)이라고 부른다.

수첨공정에 의하여 유분의 냄새, 색깔, 안정성, 연소성이 향상될 뿐만 아니라 유분중의 불순물인 황, 질소, 산소, 금속화합물이 제거된다. 또한 유분중의 불안정한 올레핀들도 수소화되어 안정된 탄화수소로 전환된다. 수첨공정에서는 수소의 사용량과 가스의 생성을 최소화하면서 원하는 제품규격을 얻는 것이 공정최적화의 목표이다. 수첨에 의하여 생산되는 제품은 가스의 생성에 의하여 원료보다 무게는 줄지만, 부피는 약간 증가할 수도 있다. 이는 수소첨가에 의하여 제품의 비중이 원료에 비하여 감소하기 때문이다. 석유의 비중은 미국석유회회 (American Petroleum Institute)의 API비중에 의하여 표시하는 것이 보편적이다. 산출식은 $degree\ API = 141.5 / (60\ ^\circ F\ 에서의\ 물에\ 대한\ 비중) - 131.5$ 로 정의되며, 사우디 경질원유의 경우 나프타는 50, 등유는 43, 원유자체는 35 정도의 API 비중값을 갖는다.

수첨공정은 그림에 도시한 바와 같다. 원료유분은 수소를 다량 함유하는 처리가스(treat gas)와 혼합되어 가압조건하에서 반응시킨다. 반응이 완료된 액, 기체혼합물은 냉각되어 분리기(separator)에서 수소와 탄화수소 1~4개 정도의 가스는 위로 올라가고 액상의 물질은 stripper를 통과하여 제품으로 배출된다. 분리기의 상단으로 배출되는 가스중에는 유분중의 황이 수소와 반응하여 형성된 황화수소(H_2S)가 포함되어 있기 때문에 이를 recycle scrubber에서 제거한다. 이 물질이 반응기에 순환될 경우 촉매의 활성(activity)을 저하한다. 그러나 황화수소의 생성이 비교적 적으면 이 장치를 생략할 수도 있다.

황화수소의 제거는 보편적으로 알칼리용액을 사용하여 황화수소를 선택적으로 흡수시키는 방법을 사용한다.

순환된 가스의 일부는 다른 사용처로 이송하는데, 이를 화학공장에서는 purge시킨다고 말한다. 그리고 나머지 가스는 압축기를 사용하여 반응기 입구로 순환시킨다. 반응기의 형태는 내부에 촉매입자를 쌓은 충전층반응기(packed-bed reactor)이며 촉매는 탈황이 주목적이면 코발트-몰리브덴을 다공성 알루미나 위에 담지(support)한것을 사용하고 원료중의 올레핀과 같은 불포화 탄화수소를 수소화하는 것이 중요목적이면 니켈-몰리브덴 또는 니켈-텅스텐 촉매를 사용하기도 한다.

수첨처리공정에서는 수소를 소모하기 때문에 정유공장에서 수소의 공급은 매우 중요하다. 대규모로 수소가 생산되는 공정은 나프타개질공정과 석유화학 원료를 생산하는 첫 단계인 나프타분해(naphtha cracking)공정이다. 나프타분해공정은 나프타를 수증기와 혼합하여 820°C 정도의 고온에서 열분해하여 에틸렌, 프로필렌 등의 석유화학 원료를 생산하는 중요한 공정이다. 이 공정은 수증기 분해(steam cracking)공정이라고 부르기도 한다. 이때 주로 나프타중의 파라핀 성분이 열분해되어 올레핀이 생성되는 과정에서 수소가 발생한다. 수소를 첨가하는 중질유 개질공정에서는 상당량의 수소를 사용하기 때문에 수소제조시설을 따로 설치하여야 한다. 수소는 탄화수소물질을 니켈촉매상에서 수증기와 반응하여 수소와 일산화탄소가 생성되는 수증기 개질공정(steam reforming)에 의하여 얻어진다. 여기서 탄화수소는 메탄부터 나프타 까지 어느 것을 사용하여도 무방하지만 경제성은 메탄쪽이 유리하다. 수소를 다량 소비하는 공정중의 하나는 요소비료를 생산하기 위한 암모니아 합성공정인데, 국내에서는 과거에 나프타를 사용하여 수소를 제조하였으나 산유국에서 천연가스로부터 얻어지는 값싼 수소를 사용하는 합

성공정때문에 현재는 경쟁력을 거의 상실하였다. 그러나 소규모로 수소를 필요로 하는 화학공장에서는 아직도 나프타에서 수소를 생산하기도 한다.

수첨처리공정에서 사용되는 처리가스중의 수소농도는 약 70~80% 정도가 보편적이나, 이 농도를 높이면 반응기의 크기를 축소할 수 있고 반응압력을 낮출 수 있는 잇점이 있다. 따라서 수소의 농축을 위한 공정이 상업화되어 있는데, 대표적인 것은 *pressure swing adsorption (PSA)* 공정이다. 이 공정을 사용하면 99.99% 정도의 고순도 수소를 얻을 수 있다.

다음에 수첨공정의 효과를 각 유분별로 살펴보기로 하자. *virgin* 나프타를 290°C, 24기압 정도에서 원료투입량과 처리가스량을 적절히 조절하여 수첨처리하면 황의 함량이 5 ppm 이하로 떨어진다. 처리된 나프타는 나프타개질공정에 의하여 고옥탄가 가솔린 혼합성분으로 제품화된다. 만약 처리된 나프타중의 황의 함량이 높으면 나프타개질공정에서 역효과를 나타낸다. 분해나프타(*cracked naphtha*)는 중질유분을 수소를 사용하지 않는 열분해 또는 촉매 분해공정에 의하여 얻어지는 나프타인데 이 나프타는 올레핀을 포함하여 가솔린에 혼합하면 검(*gum*) 이 형성되어 분사장치를 막고, 오래 저장할 때 침전물이 형성되는 안정성(*stability*)이 저하되며 엔진에 찌꺼기를 남긴다.

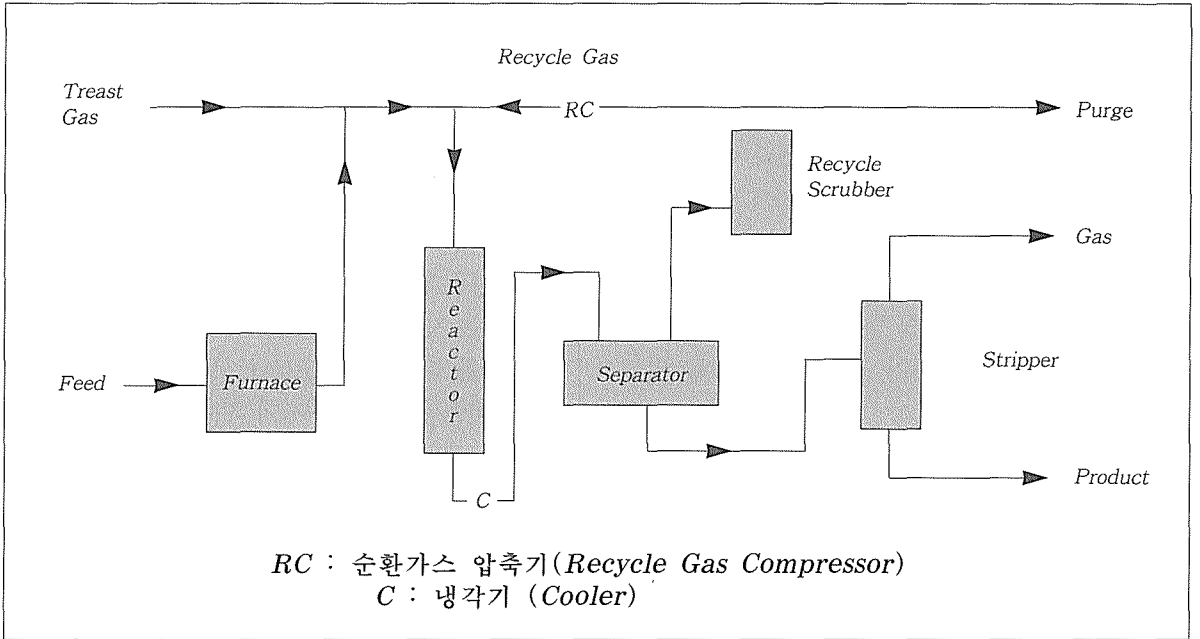
수첨에 의하여 이러한 단점들이 모두 향상된다. 등유를 수첨처리하면 탈황에 의하여 부식을 방지하고 색깔이 투명해지고, 냄새가 없어지는 효과를 얻을 수 있다. 그러나 보편적인 수첨에 의하여 등유의 검댕형성은 줄어들지 않는다.

등유의 검댕형성은 *smoke point*라는 표준화된 측정법에 의하여 정량화된다. 검댕형성은 등유중의 아로매틱 함량이 높은 것에 기인한다. 따라서 검댕을 줄이려면 등유중의 아로매틱을 수소화하여 납센으로 전환하여야 하는데 이 반응은 고성능 수소화촉매를

사용하여 반응압력을 50 기압 이상으로 유지하여야 가능하기 때문에 수반되는 공정가가 현저히 상승한다. 가정용 난방유와 디젤유를 수첨하면 탈황에 의하여 부식이 방지되고, 냄새가 제거되며 안정성이 향상된다. 유분을 밀폐된 용기에 담아 연소한 후 남는 탄소량을 측정하면 *Conradson carbon residue (CCR)*라고 부르는 측정치를 얻는다. 수첨한 난방유는 이 값이 낮아져 연소성이 향상됨을 알 수 있다. 난방유와 같은 경질유분에서는 CCR 값이 일반적으로 매우 낮지만, 잔사유에서는 이 값이 높고 각종 개질반응의 공정가를 상승시키는 중요한 요소이다. 두 가지 서로 다른 난방유를 혼합하여 CCR 값을 측정하면 혼합물의 값이 혼합전 두 유분보다 저하되는 현상이 일어날 수 있다. 이와같은 현상은 유분중의 구성물질들의 섞일 때 배타(*incom patibility*) 현상이 일어나기 때문이다. 그러나 수첨처리를 하면 배타 현상을 줄일 수도 있다. 디젤유에서 수첨처리만으로는 디젤엔진의 성능을 거의 향상시키지 않는다. 디젤유에서는 가솔린의 옥탄가에 해당하는 것이 세탄(*Cetane*)가인데, 이값은 디젤유중의 아로매틱 성분이 증가하면 낮아진다. 즉 아로매틱의 함량이 높으면 디젤유의 품질이 저하된다. 디젤유의 세탄값을 증가시키려면 아로매틱을 수소화하여 납센으로 전환하는 고성능 촉매가 필요하고 반응기의 압력을 현저히 증가하여야 한다. 앞으로 이 분야에 대한 국내 정유업체의 지속적인 관심이 필요할 것으로 사료된다.

수첨은 상압잔사유의 경우 저유황연료를 생산하기 위한 목적으로 수행되며 현재 국내에서 가동되고 있다. 선진국에서도 탈황공정은 정부의 환경오염 규제에 의하여 개발이 시작되었다. 탈황율은 원유에 따라 차이가 심한데 380°C, 100기압의 압력에서도 탈황율이 60% 정도인 경우도 있다. 촉매는 조업중 급격히 활성이 저하되어 일정한 탈황율을 유지하려면 반응기의 온도를 지속적으로 증가하여야 한다. 예를 들어 사우디 중질원유와 경질원유를 비교하면 촉매

<그림> 수첨처리공정 개략도



의 수명은 두배 정도 차이가 난다. 그리고 경질유분의 수첨처리와는 달리 촉매는 사용후 재생이 불가능하여 폐기처분 한다. 탈황 반응온도는 비교적 높기 때문에 잔사유중의 일부가 가스로 또는 경질유로 전환하여 수율은 상당히 저하된다. 그러나 경질유로의 전환은 제품의 가치를 높게 되어 기존 장치에서 좀더 심화된 반응조건을 사용하여 경질유분을 다량 생산하는 수소화 전환공정(hydroconversion)이 선진국에서 사용되고 있다.

국내에서도 이러한 조업방법을 검토할 필요가 있다고 사료된다. 감압 가스오일의 경우 일단 수첨처리하여 촉매분해공정의 원료로 사용하면 나프타로의

전환이 증가하고, 촉매상에 탄소물질의 축적이 저하되어 조업성(operability)을 향상시킨다. 감압가스오일의 수첨은 상압잔사유보다는 비교적 용이하다. 감압잔사유는 상온에서 아스팔트처럼 견고한 고체물질이며 수첨에 의하여 처리하려면 너무 공정가가 높기 때문에 수소화 전환공정에 의하여 좀더 경질의 유분으로 전환하던가 또는 탄화공정에 의하여 코크를 분리하는 것이 경제적이다. 감압잔사유의 수소화 전환공정은 현재 선진국에서 개발이 완료된 상태이며 원유값이 상승하면 본격적인 상업화가 시도될 것으로 예상된다. ♪