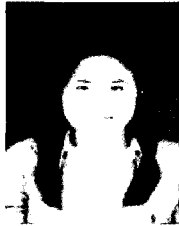


자동차 연료 내 황 함량 규제와 수침 탈황기술의 발달

Hydrodesulfurization Technology Development to Meet Fuel Sulfur Regulation



유재욱 / Jae Wook Ryu
SK 주식회사 / SK Corporation



신지선 / Jee Sun Shin
SK 주식회사 / SK Corporation



박철우 / Cheol Woo Park
SK 주식회사 / SK Corporation

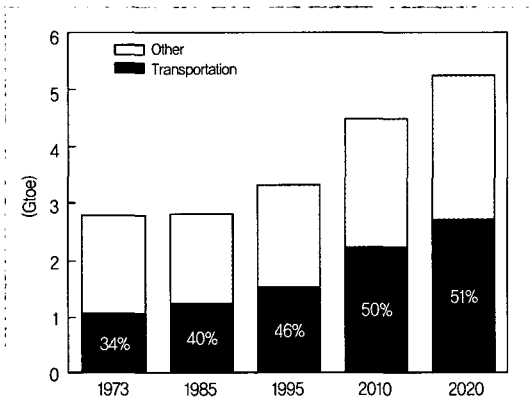


김명준 / Myung Jun Kim
SK 주식회사 / SK Corporation

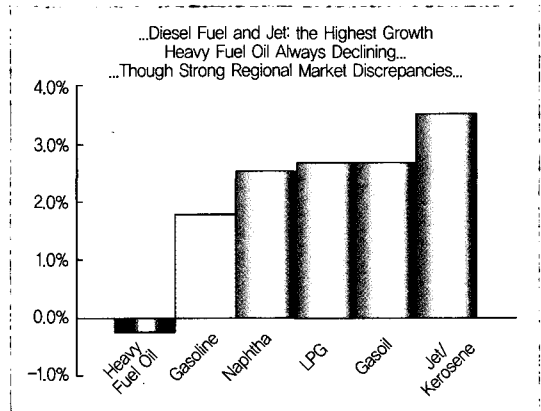
1. 서론

원유정제를 통하여 생산되는 연산제품 중에서 휘발유, 경유와 같은 수송용 연료(Transport Fuel)와 가정용 및 산업용으로 쓰이는 비 수송용 연료(Non-transport Fuel)를 합치면 통상적으로 전체 원유 처리 물량의 75~80%정도에 해당한다. 최근 들어서 휘

발유, 경유와 같은 수송용 연료로 사용되는 비율이 지속적으로 증가되고 있으며 <그림 1>에서 전망한 바와 같이 2010년 이후에는 절반을 웃돌 것으로 보인다. 특히, 수송용 연료 중에 항공등유와 경유(Gas Oil)제품의 수요 증가율은 상대적으로 높았으며 이와 같은 추세는 앞으로도 지속될 것으로 보인다<그림 2>. ^{(1), (2)}



<그림 1> World Oil Market에서의 수송용 연료 점유율 예측⁽¹⁾



<그림 2> 각 유종별 수요 증가율 비교⁽²⁾

한편, 1970년 후반부터는 자동차 배기가스로부터의 환경보호에 대한 인식이 저변에서 확산되고 유럽을 중심으로 납 성분이 포함된 유연휘발유가 무연휘발유로 대체되는 등 1990년대에 들어서면서 황 함량 규제 강화 추세가 본격화되기 시작하였다. 유럽의 휘발유/경유 품질 동향을 정리한 <표 1>에서 알 수 있듯이 1996년 이후로 황 함량이 500ppm에서 4~5년을 간격으로 강화되어 2008~2009년에는 10ppm 이하의 Sulfur-free 수준으로 낮아질 예정이다. 지금도 독일을 비롯한 일부 유럽 국가의 경우에 한하여 황 함량 10ppm 이하의 Sulfur-free 자동차 연료가 시판되고 있다.

<표 1> 유럽 자동차 연료 품질 규제 동향

(A) 휘발유

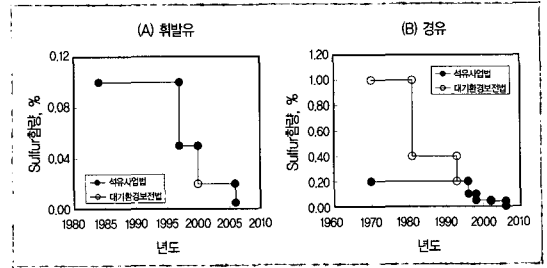
	1996	2000	2005	*2009
Sulfur, Wppm	Max. 500	Max. 150	Max. 50	Max. 10
Benzene, wt%	Max. 5	Max. 1	Max. 1	?
Aromatics, wt%	NS	Max. 42	Max. 35	?
Olefins, wt%	NS	Max. 18	Max. 18	?

NS : Not Specified

(B) 경유

	1996	2000	2005	*2009
Sulfur, Wppm	Max. 500	Max. 350	Max. 50	Max. 10
Cetane (Index)	Min. 49	Min. 51	Min. 51	?
Polyaromatics, wt%	NS	Max. 11	Max. 11	?
Specific Gravity	Max. 0.86	Max. 0.845	Max. 0.845	?
T95% Max °C	370	370	360	?

국내의 경우도 미국과 유럽, 일본의 품질변화 추세를 맞추어 휘발유/경유의 황 함량이 <그림 3>과 같이 강화되어 왔으며 2010년 이후에는 미국/유럽 수준의 황 함량 규제가 적용될 전망이다.⁽³⁾



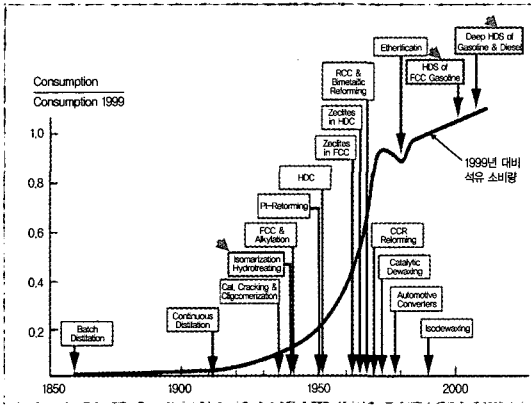
<그림 3> 국내 자동차 연료 황 함량 규제 변화 동향

이와 같은 자동차 연료의 황 함량 규제 강화는 자동차 배기가스 배출 기준 강화와 밀접한 관련이 있다는 것은 관련업계 종사자들에게는 이미 널리 알려져 있는 사실이다.⁽⁴⁾ 따라서 본 서술에서는 자동차 연료 중의 황 함량 규제 강화에 대한 보편적인 대응 수단인 수첨 탈황 공정기술에 대해 살펴 보고 지난 수년간 활발히 수행되어 온 정유/촉매업계의 탈황반응 연구 성과를 토대로 Sulfur-free 연료 생산을 목표로 한 초심도 수첨 탈황기술의 특징을 살펴보고자 한다.

2. 수첨 탈황 공정기술 발달 과정

정유분야의 공정기술은 1860년대 Batch Type 증류 공정 기술의 출현 이후 150년 동안 많은 기술들이 등장했으며 안정성, 편리성, 경제성 및 친환경성과 지역/국가별 여건 등을 고려하여 필요에 따라서 다양한 모습으로 발달해 왔다. 오늘날의 자동차 연료를 비롯한 석유제품의 80% 이상은 150여년의 공정기술 개발 과정 속에서 핵심적 역할을 담당해 온 정유 촉매기술과 매우 깊은 연관을 갖고 있다. 수첨 탈황 공정기술도 촉매기술이 중심이 되어 발달해 온 정유공정 기술의 대표적인 예에 속한다.⁽⁵⁾

<그림 4>는 정유분야의 주요 공정기술의 발달 과정을 연대별로 나타낸 것이며, 화살표로 표시한 바



(그림 4) 정유분야 공정기술 발달과정⁶⁾

와 같이 본 서술에서 중점적으로 다루고자 하는 수첨 탈황 공정기술은 1차 대전이 끝난 직후 석유소비 가 급속히 증가하기 시작하던 1940년대에 상업적으로 적용되기 시작하였으며 지금은 세계 어느 정유공장에 가더라도 볼 수 있는 매우 보편화된 촉매공정 기술이 되었다. 그러나 최근 들어 자동차 연료의 황 함량 규격이 10ppm 이하의 Sulfur-free 수준으로 급속히 강화되면서 과거와 달리 단순히 촉매 교체만으로는 대응이 불가능해짐에 따라 관련업계에서는 “Deep HDS (Deep Hydrodesulfurization) 반응 특성”에 대한 연구를 통해 초심도 탈황을 위한 기술개발을 활발하게 진행하여 왔다.

최초로 수첨 탈황공정을 위해 개발되었던 탈황촉매는 원소주기 Group VI에 속한 몰리브덴을 Base Metal로 하여 제조되었고 몰리브덴은 현재도 가장 널리 사용되는 수첨 탈황촉매의 Base Metal 중의 하나이다. 1940년대 이후 수첨탈황 공정에서 상업화되어 사용되고 있는 탈황 촉매의 Base Metal은 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)이며 통상적으로 전체 촉매 무게의 10~20%를 차지한다. 또 다른 Base Metal로는 Group VIII에 속하는 코발트(Co)와 니켈(Ni)이 있으며 통상 2 ~ 7% 범위에서 몰리브덴과 함께 감마 알

루미나와 같은 다공성 지지체(Support)에 담지되어 사용된다. 따라서 오늘날 사용되고 있는 대부분의 탈황 촉매 조성은 Co와 Mo, Ni과 Mo 또는 Ni과 W 등의 조합으로 구성되어 있다.

현재까지 많은 연구자들의 부단한 노력에도 불구하고 수첨 탈황 촉매에 사용되고 있는 Base Metal은 앞서 언급한 금속성분 외에는 새롭게 상업 적용된 예가 아직 없다. 수첨 탈황촉매의 Base Metal은 전혀 변하지 않았지만 Support 합성법의 개선, 불소(F), 붕소(B), 규소(Si) 등의 첨가물 도입 및 촉매 제조방법 개선을 통해 촉매의 탈황 성능은 조금씩 개선되어 왔다.⁶⁾

한편, 1980년대 부터 유럽을 중심으로 탈황 반응기작 및 촉매 활성점에 대한 규명과 같은 탈황촉매에 대한 기초연구가 활발하게 수행되기 시작하였고 황 함량 규제가 500ppm 수준으로 강화되었던 1990년대 중반 이후 심도탈황에 대한 연구로 이어져서 1990년대 후반부터 분석기술들의 발달과 함께 촉매 및 심도 탈황반응의 특성을 분자수준에서 접근하기 시작하였다.

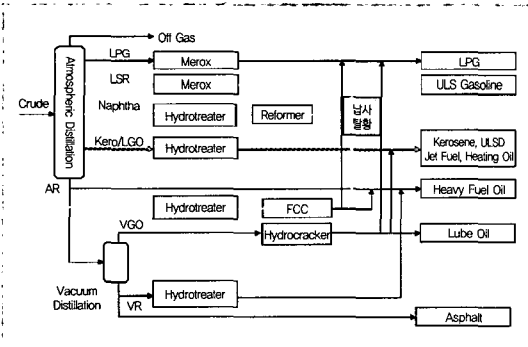
3. 정유 공정 개요

일반적으로 원유를 증류하게 되면 1차로 비점 범위에 따라서 LPG(Liquefied Petroleum Gas), LSR(Light Straight Run), 나프타(Naphtha), 등유(Kerosene), LGO(Light Gas Oil) 및 AR (Atmospheric Residue)과 같은 유분들이 분리 정제되어 나온다. 또한 유동 촉매접촉 분해 공정(FCC, Fluid Catalytic Cracking)이나 수첨 촉매 분해공정 (Hydrocracker)과 같이 고비점의 중질유분을 휘발유, 경유와 같은 경질유로 전환하는 중질유 Upgrading 공정의 도입 시 필요에 따라 Upgrading

SPECIAL EDITION

공정의 원료 공급을 위하여 1차 증류공정에서 Bottom으로 나오는AR을 감압 증류를 통하여 비점에 따라 다시 VGO(Vacuum Gas Oil)과 VR (Vacuum Residue)로 분리하기도 한다.

휘발유와 경유제품에 사용되는 반제품 유분들을 구분하여 살펴보면, 휘발유의 경우, LSR, 나프타 개질공정(Reformer)을 거쳐 얻어지는 개질 나프타(통상 Reformate로 칭하며 C7-C8방향족 유분임) 및 FCC공정에서 생산되는 나프타가 주요 휘발유 반제품으로 활용된다. 이 밖에도 다양한 유분들이 휘발유 반제품으로 활용되고 있으며, 따라서 휘발유 제품 배합은 다소 복잡하다. 반면, 경유제품의 경우, 휘발유 대비 반제품 배합이 단순한 편이며 등유, LGO 및 Hydrocracker에서 생산되는 수소화 분해 경유가 주요 반제품으로 사용된다.



〈그림 5〉 ULS Gasoline/Diesel 생산을 위한 탈황공정을 포함한 정유공정도(예)

〈그림 5〉에서 예시한 정유공정 흐름도에 나타난 바와 같이 수첨 탈황공정은 휘발유 및 경유 제품의 황 함량 생산 규격에 맞도록 각 반제품의 황 함량을 감소시키기 위해 사용되는 공정기술이다. 수첨 탈황 공정 자체에 대해서는 뒤에서 〈그림 11〉을 통해 설명하고자 한다.

4. 휘발유/경유 반제품 종류별 황 화합물 특성

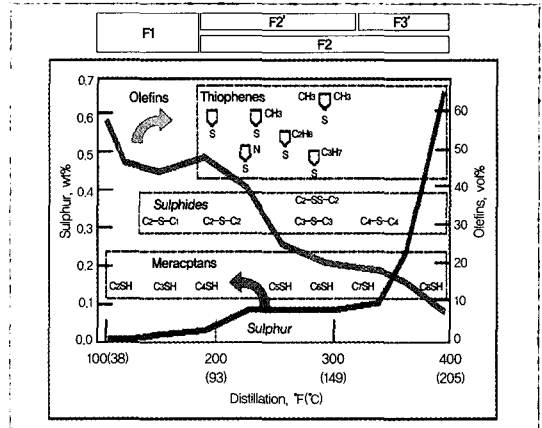
황 함량 10ppm 이하의 초저유황 휘발유/경유제품 (ULSG/ULSD*) 생산에 있어서 당면한 수첨 탈황공정의 기술적인 어려움을 이해할 필요가 있으며 이를 위해서는 각각의 반제품 유분 내에서의 황 화합물의 분포 및 분자 구조적 특징을 잘 살펴볼 필요가 있다.

*ULSG (Ultra Low Sulfur Gasoline) / ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel)

4.1. 휘발유 반제품

현재의 휘발유 각 반제품의 유황 함량을 분석해 보면 LSR, 개질 나프타 및 기타 소량의 반제품들로부터 유입된 황 화합물은 휘발유 제품의 전체 황 함량의 10wt% 이하이며 90% 이상은 FCC나프타 중에 들어 있는 황 화합물에 기인한다. 특히 휘발유 반제품 생산에 있어서 FCC공정에 대한 의존도가 상대적으로 높은 미국이나 유럽의 경우에는 이러한 황 화합물의 편중분포 경향은 더욱 두드러진다.

〈그림 6〉을 살펴보면, FCC 나프타는 비점에 따른



〈그림 6〉 FCC 나프타의 비점 별 황 화합물 및 올레핀 함량 분포특성[®]

황 화합물과 올레핀의 분포 경향이 상반되는 특이한 조성특성을 지니고 있다.⁶⁾ 이러한 FCC 나프타의 조성 특성은 FCC 운전조건 및 Feed 종류에 따라서 변화될 수는 있으나 대부분의 FCC 나프타에서 나타나는 매우 일반적인 특성이다. FCC 나프타 중의 올레핀 함량은 휘발유 반제품으로써의 FCC 나프타 유분의 옥탄가를 결정하는 중요한 조성이므로 휘발유 제품 옥탄가 관리의 중요한 항목이 된다. 그러나 일반적인 수첨 탈황촉매를 사용하여 탈황 공정의 가혹도를 높여서 심도탈황을 할 경우에 올레핀 화합물의 대부분이 수소화되면서 파라핀계통의 저옥탄가를 띤 유분으로 전환되어 과도한 옥탄가 감소가 불가피함에 따라 제품 생산 및 운영 경제성에 막대한 손실을 야기할 수 있다. 따라서 초저유황 휘발유 생산을 위한 심도탈황 공정기술 개발의 핵심은 올레핀 함량 감소를 최소화하면서도 황 화합물을 선택적으로 초심도 탈황 영역까지 완벽히 제거하는 촉매기술의 확보에 달려 있다.

FCC 나프타는 비점 범위에 따른 황 화합물의 분포 특성을 고려하여 2개 또는 3개의 Fraction으로 구분하여 살펴볼 필요가 있다. <그림 6>의 윗부분에서 표시한 바와 같이 F1으로 나타낸 70 또는 80°C 이하의 낮은 비점 범위 내에는 Thiophene화합물은 거의 존재하지 않고 옥탄가가 상대적으로 높은 Light Olefin들의 조성이 40~60%에 이른다. 주로 존재하는 황 화합물로는 C2~C4 Mercaptan (R-SH) 또는 Light Sulfide(R-S-R')로 구성되어 있으며 단지 전체 황 함량의 5% 이내에 해당한다.

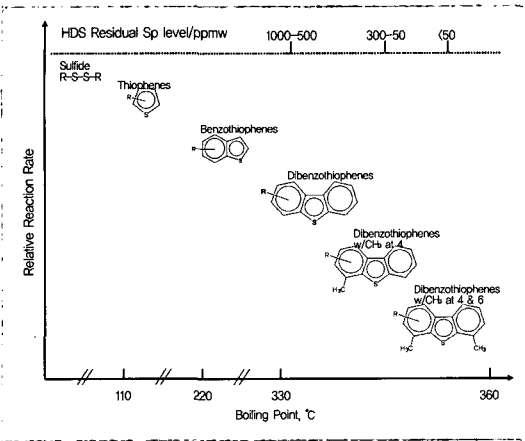
이러한 종류의 황 화합물들은 수첨 탈황 공정이 아닌 LSR Merox공정과 같이 단순 용매추출 또는 선택적 수소화 공정을 통해 올레핀계 화합물의 손실 없이도 쉽게 제거될 수 있다. 반면에, F2 또는 F2'/F3'로 구분할 수 있는 80°C이상의 나프타 유분에는

선택적 탈황이 용이하지 않은 Thiophene계열의 황 화합물들이 다수 존재한다. 그 중에서도 F3'에 해당하는 특정 고비점 구간은 올레핀 함량이 전체의 10% 이하일 뿐 이지만 포함된 황 함량은 전체의 50% 이상에 해당하는 양을 포함하고 있다. 따라서 F3' 유분만을 수첨 탈황을 한다면 F3' 내에 포함되어 있는 올레핀들이 설령 모두 제거되더라도 전체 FCC 나프타의 옥탄가 손실 폭을 매우 적게 하면서도 FCC 나프타 전체의 황 함량을 크게 낮출 수 있게 된다.

뒤에서 자세히 다루겠지만 휘발유 심도탈황의 경우는 FCC 공정의 Feed Sulfur 함량 조절, 상기와 같이 FCC 나프타 중의 특정 비점범위를 분리하여 탈황하는 방법 및 선택적 탈황촉매 기술 등으로 정유사별로 환경에 맞게 적절하게 대응할 수 있다. 특히 옥탄가 손실의 최소화 측면에서 FCC 나프타의 조성 특성은 초심도 탈황 공정기술의 핵심으로 활용되고 있으며, 대표적으로 IFP와 UOP가 개발한 FCC 나프타의 초심도 탈황 기술인 Prime G+와 ISAL 공정의 공통점을 살펴 보면 FCC나프타 중에서 앞에서 언급한 비점 범위에 해당하는 F1유분을 상압증류를 통해 분리하여 후단 수첨 탈황공정을 거치지 않게 함으로써 초심도 탈황조건에서의 옥탄가 손실을 최소화하였다.

4.2. 경유 반제품

한편 경유 제품에 사용되는 반제품은 등유, LGO, FCC LCO(FCC Light Cycle Oil), CGO(Coker Gas Oil) 등이 있으며 중질유 Hydrotreater/Hydrocracker에서 생산되는 수소화 분해 경유가 포함되기도 한다. 탈황 반응성 측면에서 매우 쉽게 탈황되는 휘발유 반제품들에 포함된 황 화합물들과는 달리 경유 반제품들에는 미량이지만 Dibenz-



〈그림 7〉 Kerosene/LGO탈황 이후 잔존 황 함량과 황 화합물 특성⁷⁾

zothiophene계열의 수첨 탈황 반응성이 상대적으로 매우 낮은 특정한 황 화합물들이 존재한다. 〈그림 7〉에서는 수첨 탈황 반응 후에 남아 있는 황 화합물을 분석한 것으로 탈황반응물의 황 함량이 낮아질수록 대부분의 황 화합물은 제거되나, 50ppm 이하로

낮아질 경우에 남아 있는 황 화합물은 4-, 6- 위치에 Methyl기(CH₃-)가 붙어있는 Dibenzothiophene 계열의 황 화합물이었다. 따라서 이러한 특정 황 화합물을 얼마나 용이하게 제거할 수 있는지가 10ppm 이하의 Sulfur-free 경유 생산의 중요한 요소임을 알 수 있다.⁷⁾

5. 수첨 심도탈황 기술

5.1. 휘발유/FCC 나프타 심도탈황

〈표 2〉에서 알 수 있듯이 2000년 기준으로 FCC 나프타 유분에 대한 다양한 탈황기술들이 개발되었고 2003년 이후 상업화에 성공하여 적용되고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 FCC 나프타 유분 전체를 처리하는 기존의 나프타 수첨탈황 기술은 오래 전부터 알려져 있으며 주로 Reformer Feed 제조용 전처리 공정으로 활용되고 있었다. 그러나 휘발유 제품의

〈표 2〉 FCC 나프타 탈황기술 개발 현황⁸⁾

Readiness Classification	Process Licensor	Process ^a	Technology
Proven	Many	Many	Conventional Hydrotreating
Demonstrated	CDTech	CD Hydro	Selective Hydrotreating
	Exxon	SCANfining	Selective Hydrotreating
	IFP	Prime G	Selective Hydrotreating
Near-Commercial	Mobil	OCTGAIN 125	Non-selective Hydrotreating + Oct. Rec. [@]
	CDTech	CD Hydro/CD HDS	Selective Hydrotreating
	Mobil	OCTGAIN 220	Non-selective Hydrotreating + Oct. Rec.
Developing	UOP	ISAL	Non-selective Hydrotreating + Oct. Rec.
	Black & Veatch	IRVAD	Adsorption
	Phillips Petroleum	S Zorb G	Selective Hydrotreating + Sorption

All Process Names are Trademarked.

@ Oct. Rec. Denotes Octane Recovery, Chemical Reactions That Recover Octane Lost in Non-selective Hydrotreating (e.g., Isomerization).

황 함량 규격이 50/10ppm 이하로 강화됨에 따라서 FCC 나프타의 탈황처리가 불가피하게 되었으나 기존과 같은 수첨탈황 공정에서는 대다수 올레핀이 포화됨에 따라서 10 이상의 과도한 옥탄가 손실이 발생한다. 따라서 옥탄가 손실을 최소화하기 위한 선택적 수첨 탈황을 비롯한 다양한 신기술들이 개발되기 시작하였다. 그 결과, FCC 나프타 내 조성 특성을 활용하면서 선택적 탈황기술과 접목되어 옥탄가 손실 최소화를 실현할 수 있었다. 현재는 IFP의 Prime G+, ExxonMobil의 SCANfining 외에 UOP의 ISAL 공정 등의 심도 탈황기술이 미국과 유럽에서 적용되고 있다.

기본적으로 FCC 나프타 심도 탈황 기술은 아래의 요건을 충족해야 한다.

- Diolefins 함량 저감 : 후단 공정에서의 부반응 / Fouling 방지
- 선택적 심도탈황 성능 확보 : 고옥탄가의 올레핀/방향족 감소 방지

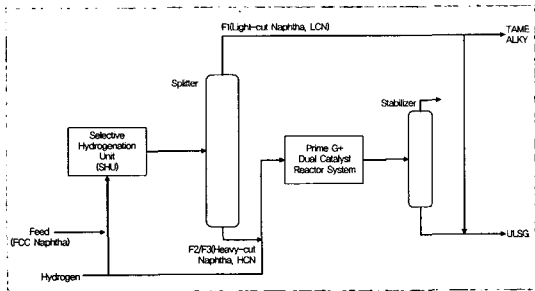
여러 가지 기술 가운데 2003년 기준으로 가장 상업화 실적이 높은⁽⁸⁾ IFP의 Prime G+ Process 기술에 대해서 살펴보고자 한다. <그림 8>의 기본 공정 흐름도에서 볼 수 있듯이 FCC나프타 전체 유분을

우선 Selective Hydrogenation Unit(SHU)에서 처리한다. SHU에서는 유분 내의 Mercaptan이 추출/제거될 뿐 만 아니라 미량 존재하는 Diolefin도 Mono-olefins으로 선택적으로 전환되며, 나머지 COS, Dimethyl Sulfide, Methylethyl Sulfide 등의 황 화합물은 고비점 Disulfide화합물로 전환되어 후단 Splitter를 통해 심도탈황공정으로 보내진다. 후단 Splitter공정을 통해서 분리된 70℃ 이하의 유분은 Sulfur/Diolefin-free의 고옥탄 유분으로 휘발유 제품에 직접 배합되거나 TAME/Alkylation 공정 Feed로도 사용될 수 있다. 나머지 고비점 유분(70℃+)은 고유 촉매 기술을 활용한 선택적 수첨 심도탈황공정에서 처리함으로써 전체적으로 옥탄가 손실이 1이하를 유지하면서 초저유황 휘발유를 제조하는 공정이다. FCC 원료 성상에 따라서 나프타의 황 함량 및 조성 특성에 연동되어 옥탄가 손실 폭도 달라지는 것으로 알려져 있다. 문헌에 따르면, 심도탈황 가혹도가 증가함에 따라 <표 3>과 같이 2.5 정도의 옥탄가 손실이 발생할 수도 있다고 알려져 있다.⁽⁹⁾

<표 3> Prime G+ 공정기술 성능 : 탈황율 vs. 옥탄가 손실⁽⁹⁾

Target Sulfur, ppm	FCC Naphtha 탈황율, %	FCC Naphtha 옥탄가 손실	수소 소모량 *scf/bbl FCC Naphtha
150	59	0.3	45
50	87.6	0.9	90
30	93.3	1.2	102
10	99.0	2.5	140

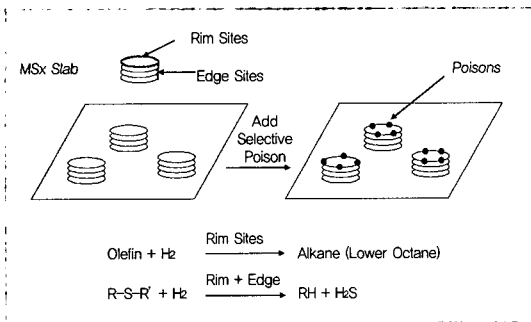
*scf/bbl: Standard Cubic Feet/Barrel



<그림 8> Prime G+ 공정 개략도⁽¹⁰⁾

대략적인 운전조건은 압력 10~30bar 및 온도 200~300℃ 범위에 있으며 촉매/Feed에 따라 앞서 제기한 두가지 기술 요건을 충족하는 최적 조건에서 운전된다.

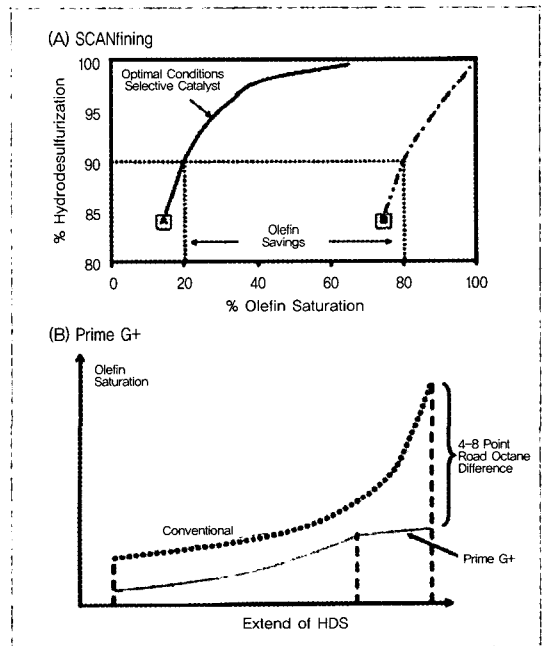
탈황촉매의 활성점 조절이 선택적 초심도 탈황공정 개발의 핵심이므로 탈황촉매의 활성점과 반응 경로에 대한 이해가 우선 필요하다. 촉매 연구결과에 따르면, 탈황 반응 경로는 크게 두 가지로 구분될 수 있다. 하나는 수소화를 거쳐서 탈황이 되는 Hydrogenation Pathway이며 다른 하나는 C-S 결합이 바로 끊어지는 Direct HDS Pathway이다. 이 때 탈황 경로에 대한 선택성은 탈황촉매의 활성점 분포 특성과 아주 밀접한 관계가 있다. <그림 9>와 같이 촉매의 활성점은 담체 표면에 분산되어 있는 Metal Sulfide(MSx) Slab의 가장자리(Rim)와 모서리(Edge)에 주로 위치되어 있다. 밝혀진 바에 따르면 Hydrogenation Pathway를 통한 탈황에 관여하는 활성점들은 Slab의 Rim Site에 존재하며, 반면에 Direct HDS Pathway를 통한 탈황에 관여하는 활성점들은 Slab의 Edge Sites에 존재한다. 따라서 올레핀들의 수소화도 Hydrogenation Pathway탈황 경로상에서 일어나기 때문에 기존의 탈황촉매에서 선택적 탈황을 수행하기가 어려웠던 것으로 판단된다.



<그림 9> Exxon Mobil SCANfining 탈황촉매의 선택성 조절 원리⁽¹⁰⁾

최근에 Rim Sites에 존재하는 활성점들을 선택적으로 비활성화 시키는 방법들이 개발되었다. <그림 10>은 ExxonMobil과 IFF가 보유한 심도탈황공정

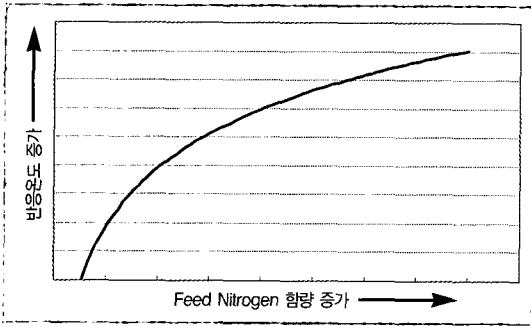
의 촉매기술이 달성할 수 있었던 올레핀 수소화 대비 탈황반응에 대한 선택성의 개선효과를 보여주고 있다.⁽¹⁰⁾ <그림 10 (A)>는 SCANfining기술의 경우 탈황율 90%기준으로 Olefin Saturation비율이 기존 탈황 공정의 80%에서 20%로 크게 낮출 수 있음을 보여주고 있다. <그림 10 (B)>는 Prime G+기술의 경우로 탈황 가혹도가 심해질수록 기존 탈황기술 대비 Olefin Saturation비율을 크게 억제할 수 있음을 보여주고 있다. 그러나, Olefin Saturation비율은 촉매에 따라 차이가 있으며 전체적으로 탈황율이 90% 이상으로 공정 가혹도에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다.



<그림 10> Olefin Saturation vs. 탈황율⁽¹⁰⁾

5.2 LGO 심도탈황

일반적으로 수첨 탈황공정은 앞서 언급한 Mo, W, Co, Ni 등의 Base Metal로 구성된 촉매를 활용하여



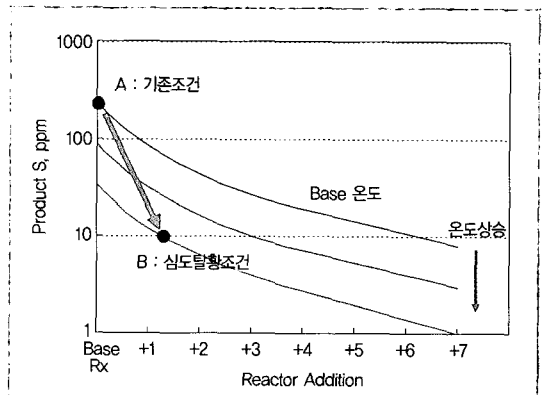
(그림 14) Nitrogen 농도가 Deep HDS에 미치는 영향

로 감소하는 것과 동등한 효과로 제품 생산 비용 및 수급에 심각한 영향을 끼친다. 이러한 현상의 원인 중의 하나는 제한된 촉매 활성점에 대해서 4,6-DMDBT류의 황 화합물의 탈황반응이 경쟁 흡착하는 물질들에 의해 심각한 방해받기 때문이다. 대표적으로 4,6-DMDBT와 유사한 농도로 존재하는 질소고리 화합물과 다환 방향족 화합물 (Polyaromatics)을 들 수 있다. <그림 14>에서 유분 내의 질소 함량이 증가함에 따라서 동일한 탈황 성능을 얻기 위해 필요한 반응온도가 크게 증가할 수 있음을 보여주고 있다.

따라서 비점 범위, 특히 90% 또는 95% 증류 온도와 질소 화합물 농도 및 방향족 함량에 따라서 초심도 탈황은 큰 영향을 받기 때문에 일반적으로 탈황이 어려운 Coker Gas Oil과 FCC LCO 배합비율 등의 Feed 구성특성을 고려하여 심도 탈황공정의 설계 및 운전 조건을 신중히 결정할 수밖에 없다.⁷⁾

일반적으로 상업 증류되어 나오는 LGO를 처리하는 심도 탈황공정은 기존 탈황공정에 비해 동일 압력기준으로 반응온도를 높이고, 반응기 부피를 최소한 2배로 하는 가혹한 운전 Severity를 요구한다. 심도탈황을 목적으로 한 기존 탈황설비 개조는 이러한 범위의 공정조건 변화를 기본 방향으로 하고 있다. 그 이유는 <그림 15>를 통해 설명될 수 있다. 기존

탈황공정을 활용한다는 것은 공정압력의 개선보다는 반응기의 숫자를 증가시키거나 온도를 높이는 것 외에 달리 취하는 방법이 거의 없다. 이런 측면에서 <그림 15>는 심도탈황 조건을 도달하는데 필요한 반응기 수의 증가와 반응온도 상승간의 어떠한 상관관계가 있는지를 잘 나타내 주고 있다. 반응기 수의 증가 없이 반응온도만을 올리는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 40℃이상 올려야 하므로 촉매수명이 몇 개월도 유지되지 못할 것이다. 반면, 동일한 촉매 수명을 유지하기 위해 반응온도를 변화시키지 않으려면 동일 반응기 추가 숫자가 <그림 15>에서 Base 온도를 기준으로 보면 7기에 해당하므로 이와 같은 기존 탈황공정 개조는 절대 불가능하다. 따라서 최소 1~2기의 반응기 추가를 통해 후단 Hydraulics제약을 피하는 대신에 반응 온도를 대폭 올리는 것이 가장 현실적인 방법으로 여겨지고 있다. 그러나, 이와 같은 개조도 일부 공정에 한하여 가능할 뿐이며 1990년 이전에 지어진 대부분의 탈황공정의 경우에 적용하기는 매우 어렵다. 대체적으로 H/S LGO를 처리하는 경우, 통상적인 심도탈황 공정 조건은 반응온도 360~390℃, 압력 40~80 Bar, LHSV 0.5~2의 범위에서 결정된다.



(그림 15) 기존 탈황조건 vs. 심도탈황조건(기존 탈황공정 개조 방안)

초심도 탈황 공정은 기존 탈황 공정에 비해 상대적으로 높은 수소 압력을 요구하며 반응기 부피도 커지기 때문에 신규공정 도입 시 투자비 증가와 함께 수소 소모량도 크게 증가함으로 제조원가의 상승은 불가피하다. 또한, 수소 부족 등의 운전조건의 이상 현상 발생시 촉매에 따라서는 심도탈황 활성도의 급속한 저하로 인해 공정 운전이 심각한 영향을 초래할 수 있기 때문에 탈황 공정의 안정적인 운전에도 각별한 주의가 필요한 것이 초심도 탈황의 특징이다.

6. 맺음말

이상과 같이 향후 국내외 자동차 연료내의 황 함량 규제 강화에 대응하기 위하여 당사를 비롯한 정유업체가 준비하고 있는 수침 심도탈황 기술의 특징

을 살펴보았다. 본 서술에서 다른 바와 같이 초심도 탈황기술을 통한 10ppm 이하의 Sulfur-free 자동차 연료의 생산은 상업적으로 충분한 경험을 쌓지 못하였으며 안정적으로 Control 할 수 있다고 확신하기에는 아직까지도 불확실한 측면들이 많이 남아 있다. 따라서 국내의 경우 10ppm 규제를 선불리 도입하기 보다는 2006년 이후 미국/유럽에서의 초심도 탈황 공정 기술들이 지닌 상용 운전상의 문제점이나 장애요인에 대해서 철저히 점검하는 것이 필요하다.

또한, 심도탈황 제조기술에 대한 이해를 시작으로 장기적으로 환경규제에 대응할 수 있고 자동차 기술과 연료 제조기술간의 시너지를 창출할 수 있도록 두 업계간의 유기적인 협력에 대해서도 관심을 기울일 필요가 있다고 생각된다.

(유재욱 에너지연구소 : jwryu@skcorp.com)

참고문헌



1. "Refining Clean Fuels for the Future," Oil & Gas Science and Technology-Rev., IFP, v. 56(5), pp. 515-524(2001).
2. "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review," Fuel, v. 82, pp. 607-631(2003).
3. "석유사업법 연료유 품질 기준 변천," 석유와 윤활, 봄호, p. 83 (1999).
4. "Fuel Properties and Emissions," DieselNet Technology Guide (2002).
5. "Present Status and Future Trends in Catalysis for Refining and Petrochemicals," Journal of Catalysis, v. 216, pp. 47-62(2003).
6. "FCC Refinery Solutions for the European Market," Petroleum Technology Quarterly, Spring, pp. 25-35(2002).
7. "Key Fundamentals of Ultra-Low Sulfur Diesel Production: The Four C's," Presented at National Petrochemical & Refining Association Annual Meeting, Paper No. AM-04-27(2004).
8. "Evolution of Process Technology for the FCC Naphtha Desulfurization:1997-2003," Prepared By MathPro Inc. (2003).
9. "The Domino Interaction of Refining Processes for Gasoline Quality Attainment," Review of Sulphur in Petrol & Diesel - IFP's Response, Compiled by AEA Technology Environment (2000).
10. "An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel," Catalysis Today, Preprint (2003).
11. "New Design Approaches to Ultra-clean Diesel Fuel by Deep Desulfurization and Deep Aromatization," Applied Catalysis, B: Environmental, v. 41, pp. 207-238(2003).