

정유 산업에서의 온실가스 포집

홍 연 기*

한국교통대학교 응용화학에너지공학부

CO₂ Capture from the Petroleum Refining Industry

Yeon Ki Hong*

School of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation

50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

(Received 2021. 10. 25. / Accepted 2021. 11. 12.)

Abstract : It is widely accepted that the prevention of global warming requires significant reductions in greenhouse gases, particularly CO₂ emissions. Although fossil fuel-based power plants account for the majority of CO₂ emissions, it is urgent to reduce CO₂ emissions in industries that emit large amounts of CO₂ such as steel, petrochemical, and oil refining. This paper examines the current status of CO₂ emission in the domestic oil refining industry and CO₂ emission sources in each unit process in the oil refining industry. Focusing on the previously developed CO₂ capture process, cases and applicability of greenhouse gas reduction in FCC and hydrogen manufacturing processes, which are major processes constituting the oil refining industry, are reviewed.

Key words : petroleum refinery(석유정제), fluid catalytic cracker(유동 촉매 분해공정), hydrogen production(수소 생산), CO₂ capture (CO₂ 포집), carbon neutralization(탄소 중립)

1. 서 론

정유 산업은 원유를 다양한 물리적, 화학적 원리에 기초한 공정을 통해 다양한 석유제품을 제조하는 산업으로 정의한다. 원유 정제에서는 원유의 증류와 이후의 개질, 크래킹을 통해서 다양한 연료와 화학물질의 원료를 만들게 된다.

우리나라 원유수입은 2013년 915,075 천bbl이었으나 2017년 1,118, 167 천 bbl을 정점으로 감소하는 추세로 돌아섰다. 석유제품 생산의 경우 2013년 1,001,980 천bbl에서 지속적으로 증가하여 2018년 1,258,874 천 bbl에 이른 2019년 1,250,710 천bbl로 다소 감소하였다¹⁾. 도시가스 및 전력 소비 증가, 친환경 에너지 보급, 전기자동차를 포함한 운송 수단의 탈 석유화가 시작되었음에도 불구하고 경제규모의 확대에 따른 수요 증

가로 인해 정유 산업 규모의 급격한 변화가 당장에는 발생하지는 않을 것으로 사료된다.

2018년 기준으로 우리나라 국가 온실가스 총배출량은 727.6백만CO_{2eq}으로 1990년 대비 149.0%, 2017년 대비 2.5%증가한 것으로 집계되었다. 총배출량 대비 부문별 온실가스 배출량은 에너지가 절대적으로 많은 86.9%, 산업공정은 7.8%를 차지하는 것으로 나타났다²⁾. 따라서 그동안 온실가스 저감에 대한 대부분의 연구가 에너지 부문, 그 중에서 화력발전에서 발생하는 배가스에서의 온실가스 포집에 집중되어왔다. 그러나 2016년 11월 파리협정 발효에 따른 우리나라 정부의 비준, 2020년 12월 2020 탄소중립 추진전략 확정·발표에 따라 에너지 부문은 물론 정유, 석유화학, 철강 등 탄소 다 배출 산업 영역에서의 탄소중립이 강제되면서 이에 대한 기술 개발이 시급하게 되었다.

*Corresponding author, E-mail: hongyk@ut.ac.kr

총 연 기

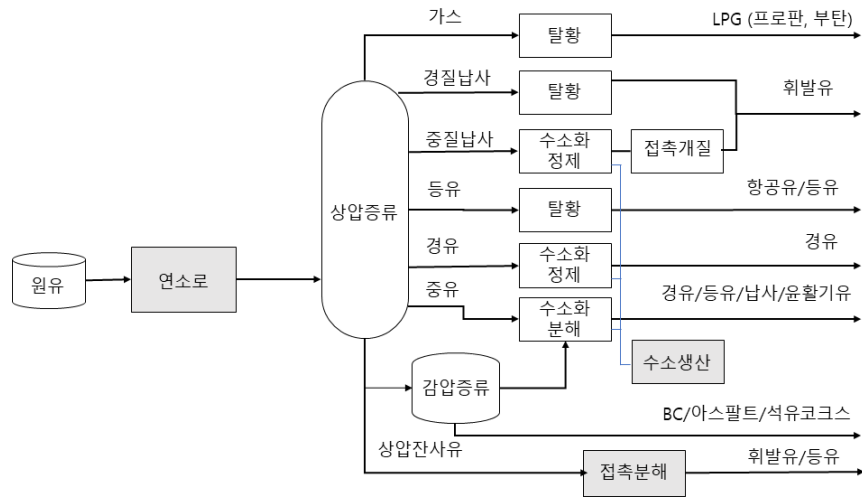


Fig. 1 Process flow diagram of petroleum industry

Table 1 Korea's oil supply and demand trend

(단위: 천bb)

년도	원유수입	정제처리	제품공급		제품수요		
			생산	수입	내수	병커링	수출
2013	915,075	906,674	1,001,980	332,764	825,202	51,449	431,279
2014	927,524	918,345	1,030,092	332,836	821,457	53,598	449,815
2015	1,026,107	1,016,157	1,116,986	312,084	856,247	57,241	479,825
2016	1,078,119	1,071,731	1,157,612	340,555	924,200	62,494	491,314
2017	1,118,167	1,117,376	1,229,652	321,258	940,084	59,136	511,560
2018	1,116,281	1,106,266	1,258,874	351,750	934,802	58,000	535,686
2019	1,071,923	1,064,210	1,250,710	356,197	931,947	54,574	522,869

2019년 기준 산업부문 전체 온실가스 배출량은 약 347백만tCO_{2eq}이며 세부 업종별로는 제1차 금속산업이 133 백만tCO_{2eq}, 화학 산업이 약 69 백만tCO_{2eq}, 정유 산업이 약 37 백만tCO_{2eq}인 것으로 집계되었다³⁾. 이 중 정유 산업에서 발생하는 온실가스의 주된 발생원은 연료의 연소이며 배가스의 대부분은 CO₂이다. 정유 산업에서의 CO₂ 발생은 보일러 및 히터 등 고정연소, 유틸리티, 유동층 촉매 분해공정(Fluid Catalytic Cracker, FCC), 그리고 수소 생산 과정을 통해 이루어진다.

본 논문에서는 정유 산업 내 주요 온실가스 발생원별 온실가스 발생 특성을 살펴보고 이에 따른 온실가스 저감 방안에 대해 국내외 기술개발 동향을 소개하고 향후 정유 산업에서의 온실가스 감축전략을 제시하고자 한다.

2. 정유 산업에서의 주요 온실가스 발생원

2.1 고정연소

정유 공정별로 차이가 있으나 정유 산업에서 고정연소에 따른 온실가스 발생은 전체 온실가스 발생량의 약 30-60%를 차지한다. 이때 주요 단위 공정으로서 는 스팀 개질(stream reforming), 스팀 크래킹(steam cracking), 촉매 개질(catalytic reforming), 그리고 증류탑에서의 예열기가 있다. 일반적으로 배가스에서 CO₂ 함량은 약 8-10%의 범위를 가지며 이는 연소에 사용하는 연료에 따라 달라진다. 또한 배가스의 온도 역시 공정에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어 증류의 경우 출구 온도가 약 400°C, 촉매 개질기의 경우 495-525°C에 달하며 배가스 연돌에서는 대부분의 공정에서 160-200°C를 나타낸다⁴⁾. 이는 석탄 화력발전소에서

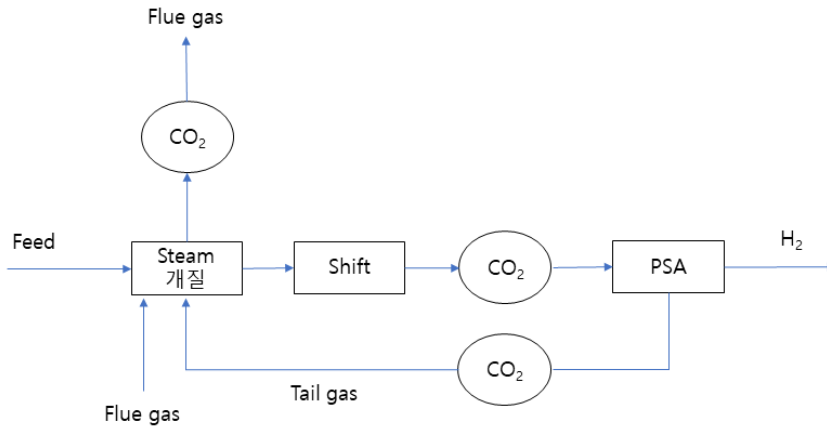


Fig. 2 CO₂ sources in steam reforming process

발생하는 배가스 온도에 비해 높은 것이어서 석탄 화력발전에서의 포집설비 적용과는 다른 열 통합(heat integration)에 따른 공정설계가 필요한 것으로 사료된다. 그리고 CO₂ 함량 면에서도 석탄 화력발전에서 배가스에 비해 낮은 편이어서 흡수탑의 높이도 높아져야 할 것이다.

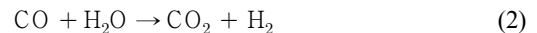
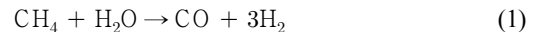
2.2 유동층 촉매 분해공정

유동층 촉매 분해공정(FCC)은 상압증류과정에서 다량으로 발생하는 상압 잔사유와 같은 중질 유분으로부터 가솔린 등의 저 비점 탄화수소를 생산하기 위한 공정이다. FCC 반응기는 크게 반응기, 촉매 재생을 위한 재생탑, 그리고 생성물을 분리하기 위한 정류탑(fractionator)으로 구성된다. 유동층 반응기에서 반응이 일어날 때 촉매에 탄소가 흡착됨에 따라 촉매의 활성이 떨어지게 된다. 이렇게 촉매에 형성된 코크스(coke)는 재생탑에서 뜨거운 공기와의 접촉과 동시에 연소반응을 이용하여 제거할 수 있다. 그 결과 다량의 CO와 CO₂가 발생하게 된다. 배가스 중의 CO는 CO 보일러를 통해 CO₂로 전환되는데 이때 보일러는 통한 흐름에는 10-20%의 CO₂가 포함되어 있고 온도는 160-190°C의 범위에 있다. FCC는 전체 정유과정에서 발생하는 CO₂의 약 20-50%를 차지한다고 알려져 있다⁴⁾. 예를 들어 하루에 60,000 bbl을 처리할 수 있는 중간 규모의 FCC 공정에서는 연간 대기 중으로 50만 톤의 CO₂를 배출하는 것으로 알려져 있다. FCC에서 발생하는 배가스의 경우 기존 석탄 화력발전소에서 발생하는 배가스와 조성이 매우 유사하므로 현재 국내

에서 개발 및 시험 중인 석탄 화력발전소 배가스에 대한 습식 포집 설비의 빠른 적용이 가능하다고 할 수 있다.

2.3 수소생산

상압증류를 통해 얻어진 나프타로부터 양질의 가솔린과 방향족 화합물을 생산하기 위한 개질 공정, 수소 첨가 반응을 통해 황 및 질소 화합물을 제거하기 위한 수첨 탈황 공정, 그리고 수소첨가를 통해 등유와 경유를 얻기 위한 수소화 분해 공정을 위해서는 수소생산이 필수적이다. 수소는 대부분은 스팀 메탄 개질(steam-methane reforming, SMR)과 수성가스전이(water-gas-shift, WGS)로 이루어진 2단계를 통해 생산된다.



반응식에서 보듯이 SMR의 원료로는 메탄을 사용하며 개질기를 거친 후 기체 혼합물은 열 회수 단계를 거쳐 WGS 반응기로 유입된다. 여기에서 CO는 스팀과 반응하여 추가적으로 수소를 생산하게 되며 이 혼합물은 이산화탄소 제거 및 메탄화를 거쳐 100% 순도의 수소를 생산하기 위해 압력-스윙-흡착(pressure-swing-adsorption, PSA) 공정을 거치게 된다. 이렇게 수소를 생산할 경우 수소 1 m³당 0.3-0.4m³의 CO₂가 발생하는 것으로 알려져 있다.

3. 정유 산업에서의 온실가스 포집

3.1 FCC공정에서의 온실가스 포집

FCC 공정의 특성에 기초했을 때 적용할 수 있는 CO₂ 포집기술로는 연소 후 포집, 순산소 연소 그리고 갈습루핑 기술이 있다. 이 중에서 FCC-연소 후 포집의 경우 배가스에서의 CO₂를 아민 스크러빙 방법에 의해 포집한다. 지금까지 개발된 연소 후 포집 공정을 고려할 때 FCC에서 약 10-20%의 CO₂를 포함한 배가스를 가진 재생탑에 연소 후 포집 공정을 retrofit할 수 있다.

FCC-연소 후 포집공정에 대한 대표적인 사례를 Figure 3에 보여주고 있다. 이 공정에서 재생탑을 통해 배출되는 배가스는 배가스 블로어에 의해 아민 스크러버로 이송된다. 여기에서 CO₂는 아민 수용액에 화학적으로 흡수된 후 탈거탑에서 매우 높은 순도의 CO₂가 탈거된다. 연구 결과에 따르면 배가스에 포함된 CO₂의 85%를 포집한 것으로 알려져 있다.

프랑스의 IFP Energies Nouvelles와 PROSERMAT는 이미 개발된 연소 후 CO₂포집 기술인 HiCapt+를 FCC 배가스에 적용시킨 경우에 대한 기술-경제성 평가를 실시한 바 있다. 그 결과 FCC에서 발생하는 CO₂의 74%를 포집할 수 있었는데 이는 정유공정에서 발생하는 전체 CO₂의 14%이상을 감축하는 효과를 의미한다. 또한 FCC에 포집설비를 추가함에 따라 약 25%의

추가 비용이 발생하는 것으로 나타났다⁷⁾. FCC 배가스에는 상대적으로 SO_x와 NO_x 농도가 높아 이를 처리하기 위한 별도의

스크러버가 필요하다. 또한 배가스 온도가 석탄 화력발전에서의 배가스 온도보다 높은 250°C에 달해서 이에 대한 별도의 열 통합에 따른 공정열 저감이 필요하다. 배가스 온도를 아민 흡수탑 조업 온도인 50°C로 바꾸기 위해서는 습식 수세(wet washing) 또는 건식 스크러버(dry scrubber)를 사용할 수 있는데 습식 수세과정에서는 열 교환이 발생하지만 건식 스크러버의 경우 quenching tower 통과 필요하다. FCC에 습식 포집설비를 설치, 조업할 경우 CO₂ 회피비용은 CO₂ 톤당 40-263 €/인 것으로 알려져 있다. 따라서 포집 공정과 정제공정 사이의 공정 통합을 통해서 비용을 낮추어야 하는데 앞서 설명한 과잉열사용 또는 열펌프와의 조합 등을 거치는 것도 방법이 될 수 있다.

3.2 수소생산 공정에서의 온실가스 포집

앞서 기술한대로 정유 산업에서의 CO₂는 대부분의 정제 단위공정에서 발생하지만 수소 생산 공정에서도 발생하게 된다. 대표적인 수소 생산 공정인 SMR의 경우 SMR에서 직접 배출되는 배가스는 상대적으로 낮은 기체 압력을 가지지만 고온에서의 수성가스전이 반응을 통해 발생하는 기체의 경우 높은 압력을 갖게

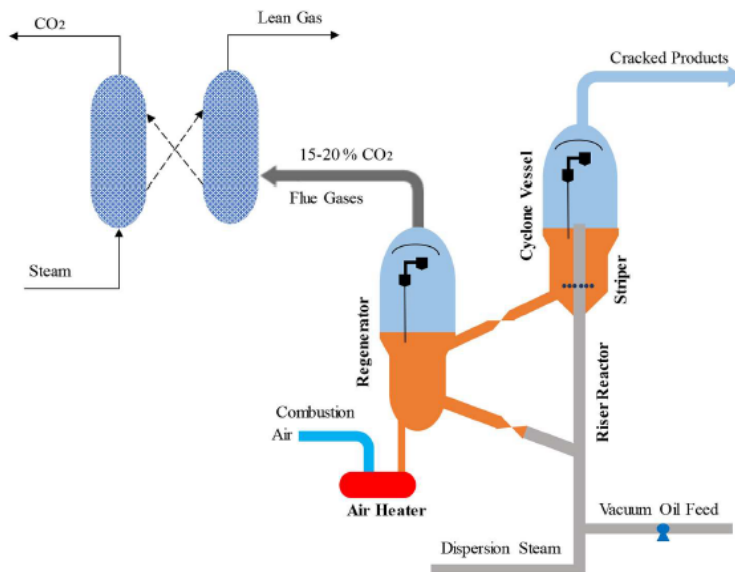


Fig. 3 Post-combustion capture for a FCC⁶⁾

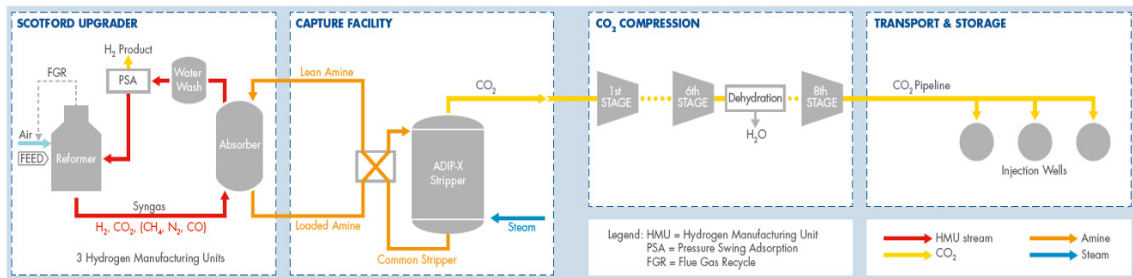


Fig. 4 Overview of carious parts for CCS from HMU⁹⁾

된다. CO₂분압이 높은 기체 혼합물의 경우 연소 전 (pre-combustion) 포집, 낮은 압력의 경우에는 연소 후 포집이 적합한 것으로 알려져 있다.

Shell에서는 오일샌드 역청을 합성 원유로 분해하는 시설인 Scotford Upgrader에 자사가 기 개발한 습식 포집 공정인 ADIP-X 기술을 적용하였다. 일반적인 정유공정에서와 마찬가지로 오일샌드 역청은 합성 원유로 분해하기 위해서는 고온 고압에서 수소를 첨가한 반응이 필요하다. 이때 필요한 수소를 현장에 있는 수소제조 공정(hydrogen manufacturing unit, HMU)을 통해서 얻게 되는데 이 공정 역시 SMR을 기반으로 한다. Shell에서 습식포집 공정을 HMU에 적용한 결과 발생하는 CO₂의 약 80%를 회수할 수 있다. 회수한 CO₂는 탈수, 압축을 거쳐 파이프라인을 통해 이송한 후 지중 저장하였다. 최초 조업 이후 4년 동안 Scotford upgrader에서 포집한 양은 4백만 톤이 넘어서 이를 연간 처리량으로 하면 1 백만 톤CO₂/y가 된다고 보고된 바 있다⁸⁾.

4. 결론

최근 정부에서는 2050 탄소중립 추진전략을 발표하면서 그간 우리 경제성장을 주도하였던 철강, 석유화학, 정유와 탄소 다배출 업종에서의 탄소 중립을 강조한 바 있다. 지금까지 대부분의 온실가스 포집 연구 및 개발이 석탄 화력발전에만 집중되어 있어서 이들 제조업에서의 탄소 중립에 대한 연구 개발은 현재까지 거의 이루어지지 않은 상황이다. 정유 산업은 대표적인 탄소 다배출 업종으로서 정유 산업에서의 온실가스 포집에 따른 탄소 중립이 시급한 산업이다. 또한 수소경제 도래에 따른 수소에 대한 수요 증가에 따라 수소 생산과정에서의 온실가스 저감을 통해 기존의

그레이 수소를 블루 수소로 전환해야 할 필요성도 증가하고 있다. 현재까지 정유 산업 내 단위 공정에 대한 온실가스 포집에 대한 연구와 실증 사례는 매우 제한적이어서 국내에서 기 개발된 온실가스 포집 기술에 기반을 둔 정유공정 맞춤형 온실가스 포집 공정을 개발, 적용할 경우 정유 산업에서의 탄소 중립은 물론 수소 경제를 통한 정유 산업의 경쟁력 강화에 크게 기여할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2021년 한국교통대학교의 지원을 받아 수행하였음

References

- 1) 대한석유협회 통계자료실, <http://www.petroleum.or.kr/ko/meterial/meterial1.php>
- 2) 한국에너지기술연구원, 기후 에너지 관련 주요 통계, 2021.
- 3) 한국에너지공단, 2020 산업부문(대상년도: 2019) 에너지사용 및 온실가스 배출량 통계, 2020. 12.
- 4) P. Bains, P. Psarras, and J. Wilcox, "CO₂ Capture from the Industry Sector," *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, p.146, 2017.
- 5) L. F. Mello, R. Gobbo, G. T. Moure, and I. Miracca, "FCC Oxy-Fuel Demonstration at Petrobras Shale Industrial Business Unit," in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation-Results from the CO₂ Capture Project*, ed. K. F. Gerdes, CPL Press, 51-65, 2015.
- 6) I. Miracca and D. Butler, "CO₂ capture from a fluid catalytic cracking unit: technical/economical evaluation," in *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, eds K. F. Gerdes, CPL Press, 2015.

- 7) R. Digne, F. Feugnet, and A. Gomez, "A Technical and Economical Evaluation of CO₂ Capture from Fluidized Catalytic Cracking(FCC) Flue Gas," *Oil & Gas Science and Technology*, 69, p. 1081, 2014
- 8) Digital Refining, Capturing Carbon Dioxide from Refinery Streams, <https://www.digitalrefining.com/article/1002476/capturing-carbon-dioxide-from-refinery-streams#.YWfTwBrP2iM>, 2020.
- 9) L. Rock, S. O'Brien, S. Tassarolo, J. Duer, V. O. Bacci, B. Hirst, D. Randell, M. Helmy, J. Blackmore, C. Duong, A. Halladay, N. Smith, T. Dixit, S. Kassam, and M. Yaychuk, "The Quest CCS Project: 1st Year Review Post Start of Injection," *Energy Procedia*, 114, p.5320, 2017.