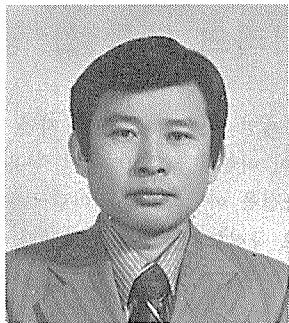


白油化 技術과 問題點



金 光 琳

〈韓國油類試驗檢査所·檢査部長〉

I. 더 리 말

주요 産油國에서의 重質原油 生産 확대에 따라 소비국의 輸入 원유는 점차 重質化하는 경향에 있으며, 이에 따라 석유제품 수요는 여전히 白油化를 指向하고 있는 것이 오늘날의 세계적 추세인 것 같다.

즉 자동차용 휘발유를 비롯한 灯油, 輕油, 輕質 重油의 이른 바 中間製品 수요가 비교적 건실한데 비하여 대단위 산업공장에서의 에너지 절약과 에너지源의 전환에 따라 重油수요는 급속히 감소되어 가고 있고, 이러한 경향은 앞으로 더욱 심화될 것으로 예상된다.

그러므로 原油처리량이 停滯하거나 감퇴하는 상황에서 이러한 수급구조의 급격한 변화에 어떻게 대처해 나가느냐 하는 것이 정유업계의 당면한 과제라 하겠다.

일반적으로 白油化대책이라고 하면 廣義的으로 는 부족되는 白油제품을 수입하거나 輕質원유의 수입비율을 증가하는 등의 방법이 있을 수 있겠으나, 세계적인 수급동향이 輕質化 및 白油化를 지향하

고 있는 現狀에 비추어서 그러한 방법에 많은 기대를 건다는 것은 무리일 것이다.

결국은 一定量의 원유로부터의 白油收率을 증가시키는 것이 최선의 대책이라 하겠는데, 그 방법으로는 제품의 규격을 완화, 또는 변경함으로써 過剩品質을 막고 重油중에 함유되어 있는 白油溜分을 흡수하거나, 改質 및 分解 등의 조작으로 순수한 白油收率을 증가시키거나, 또는 重質殘油의 직접 有效利用을 통해 重油混合用으로서 쓰이고 있는 白油溜分을 회수하는 등을 생각할 수 있다. 다만, 本稿에서는 마지막 항목에 대한 기술상의 문제점에 대하여 그 概要를 전망하기로 한다.

II. 白油化를 위한 技術과 問題點

白油化대책의 대상이 되는 것은 당연히 重油溜分이 주가 되겠으나, 여기서는 규격에 적합치 않은 白油溜分, 예컨대 低煙點의 灯油溜分, 高流動點의 輕油, 輕質 重油溜分의 처리대책도 함께 고찰하기로 한다.

重油溜分을 처리하여 그 白油化를 도모할 때에

는 그 性狀이 중요한 因子가 된다. 특히 重金屬 및 殘油炭素分은 처리기술면에서 결정적인 영향을 갖는 因子이다. 편의상 여기서는 重質殘油를 다음의 4개 그룹으로 분류하였다.

(1) L/S, L/M殘油(Low Sulfur, Low Metal)

低硫黃, 低重金屬殘油로서 처리기술면에서는 가장 쉬운 殘油이며, 직접 및 接觸分解장치에 거는 것도 가능하다.

(2) M/S, L/M殘油(Medium Sulfur, Low Metal)

中程度の 硫黃分, 重金屬分, 殘炭分을 함유한 殘油이다.

(3) H/S, H/M殘油(High Sulfur, High Metal)

劣質殘油로서, 重金屬分, 殘炭分이 높고, 처리기술면에서 많은 곤란이 따른다.

(4) 超H/M殘油(High Metal)

超劣質殘油로서, 사실상 熱分解法에 의해서만 처리할 수 있다.

이러한 重質殘油에도 여러가지가 있으므로 各特性에 따라서 적절한 처리기술을 이용하는 것이 중요하다.

1. 白油溜分の 品質改善

(1) 燈油의 煙點향상

南方系 나프텐基 원유에서의 直溜燈油는 煙點이 낮아 白燈油로서 직접 이용할 수는 없다. 이러한 直溜燈油의 煙點을 높이기 위해서는 水素化를 하여야 한다. 옛날부터 기술적으로는 확립되어 있으나, 芳香族의 水素化를 필요로 하기 때문에 통상적인 脫黃조건으로는 불충분하여 1,000~1,500 Psig 정도의 반응압력이 필요하게 된다.

이 방법의 難點은 芳香族의 水素化를 하기 때문에 水素소비가 많은 점이다. 芳香族의 함유량에도 의하겠지만, 300~800 SCF/B 정도의 수소가 소비되므로 코스트가 높아진다.

앞으로의 동향으로는 일반적으로 重質油의 분해에 의해서도 燈油溜分을 선택적으로 얻기 어렵다는 점을 감안할 때, 가정용 연소기기의 연소성 개선과 더불어 부분적으로는 이용되어도 좋은 방법이라고 생각된다.

(2) 輕油의 流動點 저하

파라핀基원유에서의 輕油, 重質輕油는 일반적으로 流動點이 높아지는데, 최근 常壓증류장치 등에 의하여 各溜分의 高度利用이 진보됨으로서 輕油 및 輕質重油의 流動點 문제가 대두되었으며, 이것을 해소하는 방법으로서 接觸탈랍법이 있고, 또한 Mobil法 및 BP法이 알려져 있다.

이 프로세스에서는 제올라이트(Zeolite) 촉매를 사용하여 파라핀기를 선택적으로 분해시킴으로써 流動點을 저하시키는데, 예컨대 流動點을 +20°C에서 -10°C 정도까지 저하시키는 것은 쉬운 일이다. 반응조건은 燈·輕油 脫黃조건과 거의 같으며, 약 80% 정도의 收率이 얻어진다. 副生하는 나프타는 올레핀分이 풍부하여 接觸分解가솔린과 같은 정도의 옥탄価(Mobil法の 경우)를 갖는다.

原油처리량의 저하로 능력이 과잉상태에 있는 燈, 輕油 脫黃장치에서의 轉用이 쉽고 운전변동비도 싸다는 점으로 보아 앞으로 이용도가 많을 것으로 생각되는 프로세스이다.

2. 重質殘油의 白油化

(1) 水素化 분해

水素化分解法은 高溫, 高壓下에서 촉매를 사용하여 重質油(주로 眞空輕油)를 분해하여 LPG에서 輕油, 또는 潤滑油에 이르기까지 광범위한 제품을 高品質로 제조할 수 있는 프로세스로 알려져 있다. 다만, 水素제조비가 높다는 흠은 있지만, 高品質의 中間溜分을 선택적으로 제조할 수 있는 유일한 프로세스로서 주목되고 있는 것이다.

水素化分解의 難點은 다량의 수소를 사용하기 때문에 운전비가 높다는 점과 촉매의 성질상 原料油가 眞空輕油를 주체로 하는 溜出油에 한정되는데 있다.

최근의 水素化分解의 동향에 대하여 살펴 보면, 다음과 같다.

가) 中間溜分型 水素化分解

중전의 水素化分解는 휘발유基材 생산용이 주류를 이루었으나, 近年의 中間溜分 수요증대에 대응하여 보다 重質의 原料油에서 효율적으로 中間溜分을 얻는 기술이 활발히 연구되고 있다.

특히 제오라이트系 촉매의 연구개발이 활발한데, 현단계에서는 中間溜分의 최대 생산을 꾀할 때에는 아몰라스 촉매가 우수한 것으로 알려졌다.

나) 마일드 水素化分解

중래의 水素化分解가 2,000Psig 정도의 반응압력으로 분해율을 되도록 높이는 방향으로 나아가고 있는데 대하여 800~1,000Psig 정도의 압력으로 반응시켜 芳香族環의 수소화를 억제함으로써 水素 소비량을 줄여서 20~40% 정도의 분해율을 얻는 것이다.

특히 주목되는 것은 능동적으로 과잉상태에 있는 間接 脫黃장치를 촉매變更(水素化脫黃用에서 분해용으로)하거나 蒸溜부분의 개조 등 비교적 간편한 방법으로 轉用할 수 있을 뿐만 아니라, 상당한 白油化 효과가 기대된다는 점이다. 다만, 芳香族의 수소화를 억제하고 있기 때문에 생성된 中間溜分의 품질에 약간의 難點이 있기는 하지만, 既設된 間接脫黃장치의 유효적 이용과 아울러 적극적으로 검토해 볼만한 방법이다.

다) 重質殘油의 水素化分解

水素化分解의 原料油는 일부에서 脫濕油를 사용하고 있지만 대부분의 경우 眞空輕油가 선택된다. 이것은 최근의 水素化分解프로세스가 前段에서 水素化精製 촉매를 사용하도록 개선되어 있어 불순물 混入量이 기본적으로는 억제되어 있고, 또한 芳香族성이 높고 분자량이 큰 重質油를 분해하는데는 가혹한 조건과 다량의 수소를 필요로 함으로써 경제성에도 문제가 있기 때문이다. 특히 固定床방식의 경우에는 殘油의 水素化分解가 기술적 및 經濟性面에서 어렵다 하겠다.

한편 沸騰床방식의 경우는 불순물에 의해 被毒된 촉매 또는 첨가물을 운전중에 연속적으로 置換하는 방식이므로 殘油處理도 가능한 것으로 되어 있으나, 아직은 확립된 프로세스로 보기 어렵다.

(2) 熱分解

熱分解法은 1960년대에 美國에서 도입되어 발

전된 프로세스인데, 비교적 마일드한 조건을 사용하는 비스브레이킹(Viscosity Breaking)과 더욱 가혹한 조건에서 완전분해를 하는 코오킹(Coking)으로 대별된다. 이 프로세스의 이점은 水素를 필요로 하지 않기 때문에 운전비용이 싼 점과 촉매를 사용하지 않기 때문에 사실상 있어 어떠한 原料油로도 처리가 가능하다는데 있다.

특히 코오킹 프로세스는 重金屬 및 殘留炭素를 극단적으로 많이 함유한 超劣質殘油를 분해하는 방법으로서 사실상 이 방법에 의하는 이외에 적당한 수단이 없는 점을 고려한다면, 앞으로 白油化가 진행됨에 따라 그 필요성이 더욱 높아질 것으로 생각된다.

(3) 接觸分解

接觸分解는 石油精製에서의 대표적인 프로세스로서 많이 사용되어 왔으나, 1970년대에 제오라이트系 촉매의 개발과 장치설계법의 개량으로 製品收率, 선택성 향상 등 프로세스性能面에서 대폭적인 개선이 이루어졌다. 그러나 근년에 이르러 殘油처리 필요성이 높아짐에 따라 그 殘油처리 성능이 주목되어 촉매 및 장치設計面에서의 연구개발과 더불어 實裝置에서의 적용이 활발해지고 있다.

殘油를 접촉분해로 처리할 때의 문제점을 대별하면, 殘油中の 重金屬에 의한 촉매被毒과 殘留炭素에 의한 코우크 생성의 증대이다. 즉 重金屬이 平衡촉매상에 부착, 축적함으로써 촉매 活性이 저하되고, 또한 發生가스中の 수소가 증가한다. 코우크 생성의 증가는 再生塔에서의 溫度상승과 연소능력 부족을 초래할 뿐만 아니라, SO₂ 배출량을 증가시킨다. 촉매 活性의 저하에 대해서는 耐金屬性 촉매의 개발이 활발하여 平衡촉매상의 金屬被毒指數(4Ni+V)로 5,000~10,000ppm 정도까지의 被毒(原料油) 중의 Ni+V로 하여 3~5 ppm 정도에 견디는 촉매가 사용되고 있으나, 活性저하를 충족하기 위해 新촉매 보급량은 증가하여야 한다.

수소발생의 증가에 대해서는 안티몬含有의 금속不活性化劑를 사용함으로써 대응한다. 그러나 코우크 생성의 증가에 대해서는 신설장치의 경우에는 再生塔의 高效率化, 高溫設計, 熱제거對策 혹은

排煙脫黃에 의한 SO₂ 제거 등의 대응책이 제안되어 있지만, 아직 既設장치에의 적용에 대해서는 문제가 많으며, 현단계에서는 原料油중의 殘炭을 1~3% 정도로 억제하는 것이 바람직하다.

排가스中の SO₂ 대책으로서 Mg를 함유한 酸化促進劑를 사용하여 再生塔의 SO₂ 배출을 80~90% 정도 감소시키는 방법이 발표되어 있으나, 산화의 촉진에 의하여 NO_x 생성이 증가하므로 적용에는 충분한 검토가 필요하다.

(4) 前處理技術

수소화분해 및 接觸분해에서는 촉매를 사용하기 때문에 原料油중의 不純物혼입량에 제약이 있으므로 불순물 제거를 하지 않으면 안된다. 다음에 불순물 제거를 하는 前處理기술에 대하여 간단히 설명하기로 한다.

가) 溶劑脫瀝

重質油중의 불순물, 특히 중금속류는 레진이나 아스팔텐중에 농축되어 존재한다. 溶劑脫瀝에서는 프로판, 부탄 펜탄 등의 輕質파라핀系 炭化水素를 사용하여 레진이나 아스팔텐을 제거하여 불순물 특히 중금속 함유량이 적은 脫瀝油를 얻는 것으로서, 劣質減壓殘油의 前處理로 사용되는 溶劑의 炭素數가 많아짐에 따라 溶解能이 높아져 탈력율의 收率은 증가하지만, 그에 따라 중금속의 溶出量도 증가하여 脫瀝油의 性狀은 점차적으로 악화한다.

이 방법으로는 어떠한 劣質殘油라도 처리 가능하지만 문제는 副生하는 피치인데, 熱分解 때의 코우크와 똑같이 이에 대한 유효한 이용법을 찾아내는 것이 앞으로의 과제이다.

또한 溶劑脫瀝에서는 原料油에 대하여 4~6 배의 溶劑比로 운전되는 것이 일반적이고, 그의 溶劑回收에 많은 에너지를 소비하는 것이 難點이었으나, 최근들어 超臨界溫度域에서의 특성을 이용하여 液狀에서 溶劑를 분리, 회수하는 기술이 확립되어 에너지 소비량도 크게 감소하고 있다.

나) 水素化精製

水素化精製는 주로 脫黃을 목적으로 많이 사용되었던 프로세스로서, 이것은 본래 되도록 分解反應을 억제하게 되어 있어서 水素化분해와는 지향

하는 방향이 본질적으로 다른 것이었다. 그러나 常壓殘油의 水素化脫黃에서는 운전조건이 가혹하게 됨으로써 상당한 분해반응이 일어나 白油化에 공헌하게 되었다.

殘油의 水素化精製에서 또 하나 주목되는 점은 殘油접촉분해의 前處理프로세스로서의 자리급침일 것이다.

水素化精製의 앞으로의 동향으로서 기대되는 점은 아스팔텐分解能에 뛰어난 촉매의 개발이다.

3. 重質油 연소

重質殘油를 분해에 의하여 白油化하는 것은 지금까지 설명한 기술이나 그것을 여러 가지로 짜맞춤으로써 가능하지만, 분해과정에서의 에너지 손실도 상당히 크다. 한편 重質殘油를 직접 연소하는 방법은 에너지 손실도 적고, 또한 혼합용으로 사용하고 있는 白油溜分을 간접적으로 생성하게 되어 白油化대책으로 크게 자리잡게 되었다.

重質殘油를 직접 연소할 때의 문제점으로서 黃分, 窒素分의 증가에 의한 黃산화물, 질소 산화물의 증가 외에 高殘炭分에 의한 煤塵 발생의 증가가 있는데, 이것을 방지하기 위해 과잉공기를 다량으로 투입할 필요가 있다.

과잉공기의 증가는 직접적으로 熱效率의 저하를 초래하는 외에 SO₃, V₂O₅의 생성을 증가시켜 결과적으로 伝熱面의 高溫부식, 공기予熱器의 閉塞 및 低溫부식, 脫劑장치 및 電氣집진기의 성능저하 등의 문제를 일으킨다.

따라서 重質殘油의 직접연소를 위한 기술개발의 동향으로서는 低과잉공기 下에서 低煤塵, 低NO_x를 달성하는 버너 및 연소법의 개발이 주요과제가 되어야 할 것으로 본다.

Ⅲ. 重質油 分解프로세스의 結合

이상에서 重質油분해의 各要素프로세스에 대하여 概說하였으나 실제로 이것을 적용하여 희망하는 제품의 패턴을 얻으려면 複數의 要素프로세스를 짜맞추어야 한다.

〈表-1〉에 주로 中間溜分 생산을 목적으로 한 重質油分解스킴의 예를 소개했다.

〈表-1〉 重質油分解스킴의 例

(용량 : %)

프로세스의 결합	스킴 및 收 率	특징 및 문제점
I. TCHDS+ TCFCC		<ul style="list-style-type: none"> ○프로세스의 제약으로 H/S, H/M 殘油처리가 어렵다. ○中間溜分 收率이 낮고 가솔린 製造型이다.
II. VAC.+ VRDS+ VGOHC		<ul style="list-style-type: none"> ○H/S, H/M 殘油까지의 처리가 가능하다. ○中間溜分 收率이 높다. ○未分解 重油가 많다.
III. VAC.+ COKER+ VGOHC		<ul style="list-style-type: none"> ○超H/M 殘油까지의 처리가 가능하다. ○熱分解生成油의 水素化 정제가 필요하다. ○코우크의 처분이 필요하다.
IV. VAC.+SDA +VGO & DAOHC		<ul style="list-style-type: none"> ○超H/M 殘油까지의 처리가 가능하다. ○中間溜分 收率이 높다. ○피치의 처분이 필요하다.

(1) 常压殘油 脫黃과 接触分解

常压殘油脫黃으로 前处理하여 殘油를 다시 직접분해로 분해하는 스킴이다. 脫黃部에서 常压殘油 黃分을 0.1~0.3wt% 까지 내려야 하며, H/S 및 H/M殘油의 경우에는 상당히 가혹한 조건을 필요로 한다. 또한 접촉분해의 특성상 가솔린收率이 높고 中間溜分 收率이 낮다.

(2) 減压殘油 脫黃과 眞空輕油 水素化解

常压殘油를 眞空증류하여 減压殘油는 脫黃하고 眞空輕油는 水素化解하는 스킴이다. 水素化脫黃한 殘油에서 眞空輕油를 뽑아내서 水素化解함으로써 灯, 輕油 收率을 높일 수 있다.

이 스킴에서는 減压殘油 脫黃장치의 조건을 가

혹하게 선택하면 상당한 양의 H/M殘油까지 처리가 가능한데, 비교적 높은 中間溜分 收率을 얻을 수는 있으나 어느 정도의 未分解重油가 남는 것은 불가피한 것이다.

(3) 減压殘油의 熱分解와 眞空輕油의 水素化解

常压殘油를 眞空증류하여 減压殘油는 熱分解하고 眞空輕油는 水素化解하는 스킴이다. 또한 熱分解에 의하여 얻어지는 重質分은 水素化解에 걸고 中間溜分은 水素化處理한다.

熱分解를 하기 때문에 超H/M殘油까지의 처리가 가능하여 높은 中間溜分 收率이 얻어지는데 副生하는 코우크의 처분이 문제가 된다.

(4) 減壓殘油의 溶劑脫瀝과 眞空輕油 및 脫瀝油의 水素化分解

常壓殘油를 眞空증류하여 減壓殘油는 溶劑脫瀝으로 또는 眞空輕油와 脫瀝油는 水素化分解로 처리하는 스킴이다. 超H/M殘油라도 처리가 가능하지만, H/M殘油의 경우에는 脫瀝油 성상도 악화되므로 水素化精製에 의한 前處理를 하고서 水素化分解를 하여야 한다.

이 스킴에서는 가장 높은 中間溜分 收率이 얻어지지만, 脫瀝油의 水素化分解에는 가혹한 조건과 다량의 수소를 필요로 하므로 운전비용이 높아지고 피치의 처분도 문제가 된다.

이 밖에도 많은 要素프로세스의 결합이 생각되지만, 그의 優劣비교는 일률적으로論하기 어려운 것이므로 各 精油工場마다의 특수조건을 감안하여 검토해야 한다.

IV. 맺는 말

序頭에서 말한 바와 같이, 原油處理量의 停滯下에서 어떻게 白油化를 달성해 가느냐 하는 것이 精油工業界의 당면한 과제이다. 구체적인 대책을 추진해 나가자면 우선 低操業下에서 잉여능력을 갖는 기존설비 혹은 유헴설비를 유효하게 활용하는 것이 첫 단계이다. 그러나 이러한 효과에는 한계가 있어서 불원간에 본격적인 분해설비가 필요하게 될 것임에 틀림 없다.

다만, 이러한 白油化의 문제를 외부의 변화에 대한 對應으로만 생각하고 소극적으로 임할 것이 아니라, 보다 적극적인 자세로서 생각해야 한다는 점이다.

다시 말하면, 기업으로서 살아남고 성장해 가는데 있어서는 생산, 販賣활동의 合理化, 財務체질의 개선이라고 하는 수동적인 경영이나 또는 新分野로의 진출도 중요하지만, 基幹部分인 燃料油分野에 대해서도 제품구성의 고도화, 高附加가치화를 도모하는 것이 필요한 것이며, 이렇게 함으로써 有限資源인 石油의 보다 유효한 활용에도 크게 기여하게 되는 것이다. *

□ 産油国短信 □

NORBEC,
사우디産原油
販賣比率 變更

사우디産原油의 수출창구인 Norbec은 최근 100만배럴 상당의 한 原油販賣에 대해 油種構成比를 종전의 Light 70%, Heavy 30%에서 Light 60%, Medium 20%, Heavy 20%로 변경시켰다. Norbec의 이같은 原油판매비율 조정은 약세에 허덕이는 Light의 현물유가를 회복시키며 지난 2주동안 특히 極東市場에서 극심한 공급부족현상을 일으킨 Heavy에 대한 수요를 감소시키기 위한 조치로 풀이되고 있다.

4월 26일 현재 싱가포르市場에서의 현물유가는 Light U\$28.30~28.40/bbl, Medium U\$27.45~27.55/bbl, Heavy U\$26.85~26.95/bbl로서, Light는 공식유가 U\$29.00/bbl을 하회하고 있으나 Medium, Heavy는 공식유가 U\$27.40/bbl, U\$26.00/bbl을 상회하고 있다.

東京과 싱가포르에서 활동하고 있는 대부분의 石油業界관계자들은 Norbec의 이같은 조치를 당연한 것으로 받아들이며 최근 燃料油價格의 상승에 따라 Medium 및 Heavy에 대한 수요가 현저하게 강세를 보이고 있다고 말했다. 그러나 일부에서는 지난주 燃料油價格이 상당히 떨어졌음을 지적하면서 Norbec의 조치가 다소 늦은 것으로 평가했다.

한편 Arab. Medium과 더불어 쿠웨이트産原油 Kuwait의 現物油價도 U\$27.45~27.50/bbl 수준으로 강세를 보이고 있다.