

# 석유제품이 되기까지

## ● 重油의 水素化脫黃法

- 대한석유협회 홍보실 -

지난호 부터는 重油를 다루고 있는바, 1. 종류의 종류  
2. 제조시의 配合 3. 公害性 4. 低黃化방법 등의 다음으로  
5. 水素化脫黃法 3가지를 간단한 概要만 언급했다. 따라서  
이번에는 重油에 대한 3가지 脫黃法을 보다 상세히 살펴본  
다. <편집자註>

### 6. 간접탈황법

간접탈황법은 상압잔유를 감압증류하여 나오는 溜出輕油를 탈황시키고, 그 탈황된 輕油를 감압잔유와 재배합함으로써 殘油의 황분을 저하시키는 방식이다. 그리고 탈황하는 減壓輕油에는 아스팔텐과 금속화합물이 거의 함유되지 않으므로 직접탈황법에 비해 운전조건이 온화하고 기술적으로 완성된 프로세스이다.

#### (1) 減壓輕油의 性狀

간접탈황방식에서는 탈황원료를 만들어내는 감압증류 장치의 운전작업이 탈황장치를 운전하는데에 큰 영향을 미친다. 감압경유가 많이 생성되게 하면 그 감압경유에 함유되는 黃分이 증가하는데, 그렇더라도 다음 과정의 再配合를 거친 脫黃油는 황분함량을 0.2~0.3wt%로 만들 수 있다. 따라서 결과적으로는 탈황율이 상승하게 된다.

그러나 감압경유의 收率(생성되는 量)을 높게하면 바나듐과 니켈 같은 금속의 함유량이 많아져서 탈황촉매

의 활성화가 낮아지게 된다. 殘油중의 금속분은 沸點 500℃ 정도에서부터 점차로 증가하여 重質分으로 될수록 많다. 금속의 함유량 및 그 분포는 원유종류에 따라 다르므로 감압경유의 컷트(cut)온도가 사용원유에 따라 결정되게 마련인데, 대체로 550~600℃정도가 된다. 아울러 컷트온도가 낮더라도 精溜된 정도가 나쁜상태면, 아스팔텐 등이 동반되어 溜出油에 혼입됨으로써 금속분 함유량이 많아지게 된다. 그러므로 감압증류장치에서의 精溜작업은 충분한 정도로 잘해야 한다.

#### (2) 간접탈황에서의 반응

일반적으로 重質油를 水素化(수소첨가)하여 탈황하게 되면 脫질소 / 脫금속 / 다환방향족의 수소첨가 / 수소화분해 따위의 반응이 일어난다. 이들중 脫黃 및 脫金屬反應은 가장 쉽사리 일어나는 반응이며 수소소비량도 적은편이다. 다환방향족을 수소첨가하여 단환방향족으로 轉化시키는 반응은 비교적 빨리 일어나지만 水素소비량이 많다.

脫銻素반응은 위의 반응에 비해 매우 어렵게 일어난다. 또한 수소화분해반응은 脂肪族硫化物이 탈황을 끝낼때 일어나지만 그 외에도 운전의 過酷도를 올리면 방향족의 脫알킬화로 인해서도 일어난다.

#### 가. 탈황반응

동일조건에서는 반응온도가 높을수록 탈황반응이 잘된

다. 아울러 수소의 소비량이 같을 때는 水素分壓이 낮은 편이 탈황율을 높인다. 반대로 탈황율을 같게 하면 반응 압력이 낮은편이 수소의 소비량을 적게 해준다.

#### 나. 탈금속반응

금속은 수소화반응에 의해 아주 쉽게 제거되는데 통상 운전조건에서 原料油중의 80~95%가 제거된다. 제거된 금속은 촉매표면에 붙어서 촉매의 活性을 저하시킨다. 그렇다해도 탈황유를 또다시 다른 플랜트의 원료로(※ 접촉분해원료등) 사용할 경우에는 탈금속된 것이어야 바람직하고, 또한 脫黃油를 금속함유율이 낮아야하는 특수 용도로 사용할 때에도 탈금속반응이 필요하다.

#### 다. 다환방향족의 수소첨가반응

이 반응의 평형은 高壓일수록, 또 低溫일수록 유리하다. 온도는 반응속도에서부터 350℃ 이상이 좋다. 이 반응에서 다환방향족은 촉매위에 카본이 석출되는 원인이 되므로, 다환방향족을 가능한 한 수소첨가시키는 반응조건으로 선택할 필요가 있다.

#### 라. 脫窒素반응

탈질소반응은 탈황이나 방향족의 수소첨가작업과는 달라서 水素分壓의 영향이 크지 않고 반응온도의 영향이 지배적인데 高溫일수록 탈질소효과가 높아진다.

### (3) 촉 매

수소첨가식의 탈황작업에 쓰이는 촉매는 오래전부터 輕質用에는 Co-Mo계 즉 알루미늄担體가 널리 쓰였다. 그러다가 탈황대상이 점차 重質溜分(윤활유 및 중유)으로 바뀌어 감에 따라 脫黃기능만이 아니라 탈질소 및 수소첨가의 活性도 요구되기에 이르렀다. 따라서 촉매의 활성면에서 훌륭한 Ni-Mo계 및 Ni-Co-Mo계가, 重質油 대상으로서 앞서의 Co-Mo계 보다도 더 많이 채택된다.

Ni-Mo계는 Co-Mo계에 비해 탈질소 및 다환방향족의 수소첨가活性이 좋으며, 동시에 탈황活性도 液空間速度가 클 때는 매우 높다.

重油脫黃이 목적일 때는 탈질소 및 수소첨가의 활성이 높다는 것이 직접 필요치는 않지만, 重質油를 처리할 경우에는 카본析出을 억제하기 위한 수소첨가활성이 높은 쪽이 촉매수명에 유리한 것이다. 또한 重質油를 취급하

는 촉매로서는 활성금속의 종류도 중요할 뿐만 아니라 그 担體가 良質인가 아닌가가 그 촉매의 활성 및 수명에 큰 영향을 준다.

#### (4) 間接脫黃의 프로세스

현재 공표되어 있는 간접탈황의 프로세스는 <표5-4>와 같다. 이 간접탈황방식은 이미 기술적으로 확립된 것으로서 그동안 여러공장에서 활용·가동되어 왔다. 그러나 그 설비들의 상당수는 간접탈황專用프로세스가 아니라, 輕質油를 대상으로 하는 수소화탈황프로세스를 그대로 重質油에 적용시킨 것이거나 아니면 접촉분해 및 수소분해의 원료를 정제하기 위해 개발된 것들이다.

#### 가. 間接脫黃의 프로세스系統

감압경유를 원료로 쓰는 간접탈황방식의 프로세스는 본질적으로 나프타나 燈油·輕油 같은 輕質油를 수소화 脫黃시키는 프로세스와 차이가 없다. 또 각종 프로세스間에도 촉매 이외에는 거의 차이가 없다. 간접탈황방식의 대표적 프로세스는 <그림5-7>과 같다.

이 계통도에서 原料油는 펌프로 昇壓된 후에 순환가스 및 補給되는 수소가스와 혼합된다. 그것이 반응생성물과 열을 교환한 다음 加熱爐속에서 일정온도까지 가열되어 반응탑으로 들어간다. 반응탑 내부의 반응은 대부분 발열반응이므로 온도가 현저히 상승치 못하도록 차가운 수소가스를 촉매상에 붙여넣어 반응탑의 온도를 조절한다.

반응생성물은 원료와 열교환한 다음 냉각되어 고압분리조로 들어가서 가스와 액체로 분리된다. 이중 가스의 대부분은 순환가스壓縮機로 압축되어 반응탑으로 순환시킨다. 한편 분리된 액체는 저압분리조로 보내져서 溶存하는(※ 녹아있는) 가스의 대부분이 분리된 후, 스트리퍼(stripper)로 들어가서 남아있는 水素 / 분해가스 / 黃化水素 등의 가스와 輕質溜分이 脫黃油로부터 분리된다.

반응생성물 가운데는 原料油의 탈질소반응으로 생성된 암모니아가 포함되어있는데, 이것이 탈황반응에서 생성된 黃化水素와 결합하여 水硫化암모니아(NH<sub>4</sub>HS)를 만들어내고 그것은 冷却器에서 鹽으로 석출된다. 석출된 鹽은 機器를 부식시키거나 파울링의 原因이 되기 때문에 냉각기의 상류로 물을 주입함으로써 그 염분을 제거하는 방법이 고안되었다.

間接脫黃프로세스가 輕質油處理프로세스와 다른점은

반응탑속에 구엔치가스를 불어넣어 반응탑의 온도가 높아지는 것을 방지한다는 점, 또 운전조건이 가혹하므로 機器의 재질 및 부식방지면에서 특별한 배려·연구가 마련된다는 점이다.

나. HDC유니본법

이 방식은 촉매를 사용하여 등유 / 경유 / 감압경유 / 脫瀝油등 각종 溜出油를 水素化정제하거나 수소화분해하는 것이다. 그래서 減壓輕油를 탈황할 때, 中東系의 황분함유도가 높은 감압경유로 부터도 S0.1%이하정도의 超低黃油제품을 만들어낼 수 있다. 뿐만 아니라 코오커 溜出油와 접촉분해순환유 등의 처리에도 활용할 수 있다.

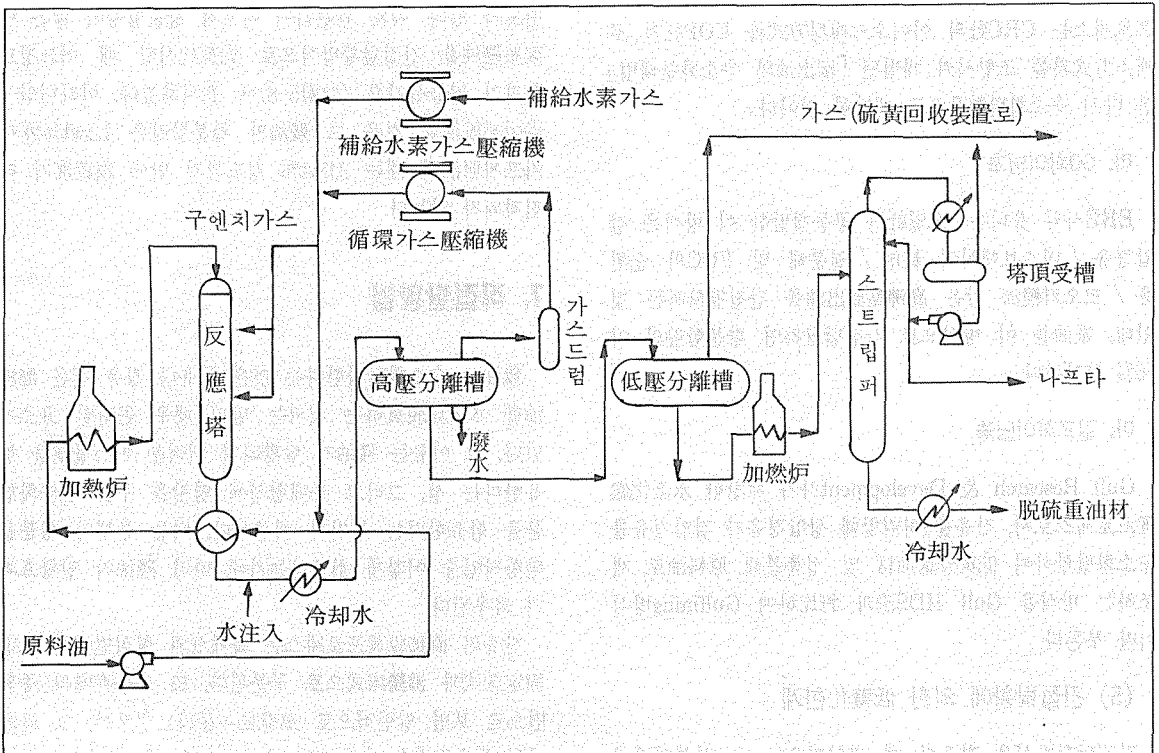
수소화분해법은 重質油를 원료유로 하여 나프타 / 등유 / 경유 같은 輕質油를 제조해내는 방법이다. 여기에서 분해도가 낮으면 1단식 반응탑으로도 충분하지만, 분해도효과를 높이려면 반응탑이 2단식 이어야 한다. HDC 유니본법은 세계에 200기이상 가동되고 있으며 이 방식

의 대표적인 수율과 성상은 <표5-5>와 같다.

<표 5-4> 間接脫黃프로세스의 종류

프로세스 명칭	開發會社
HDC Unibon	Universal Oil Products Co. (UOP)
VGO Hydrotreating	Chevron Research Company (CRC)
Trickle HDS	Shell Development Co.
Go-finig	Exxon Research Eng. Co. & Union Oil Co.
Gulfing	Gulf Research & Development Co.
IFP HDS	Institut Francais de Petrol(IFP)
BP HDS	British Petroleum Co.
H-Oil	Cities Service R & D and Hydrocarbon Res. Inc.
Untrafining	Standard Oil(Indiana)

<그림 5-7> 간접탈황장치 계통도



〈표 5-5〉 HDC유니본方式(간접탈황)의 수율과 성상

	原 料 油		製 品		
	直溜輕油	減壓輕油	휘 발 유	輕質輕油	重質輕油
處理量(BPSD)	2,970	10,050	182	3,010	9,990
比 重(°API)	36.1	25.8	-	37.7	29.9
硫黃分(wt%)	1.0	1.64	-	0.01	0.12

〈표 5-6〉 VGO하이드로·트리팅方式(간접탈황)의 수율과 성상

收 率 (Vol%)		性 狀	原 料	350~625°F	625°F +
C, -180°F	0.5	比 重(API°)	23.3	34.0	27.0
180°F - 350°F	1.2	硫黃分(wt%)	2.4	0.03	0.20
350°F - 625°F	20.0	流動點(°F)	90	10	95
625°F +	79.7	粘度(sSt) @ 50°C	25	3	22
計	101.4				

다. VGO하이드로·트리팅法

이 방식은 직류감압경유 / 코오커分解輕油 / 열분해경유 / 脫瀝油 같은 重質油를 水素化脫黃하는 것이다. 그 프로세스는 CRC社의 아이소크래킹方式과 UOP社의 로 맥스方式과를 조합시켜 개발된 「溜出油의 수소화분해법」을 다시 수소화탈황용으로 개량한 것이다.

라. GO화이닝法

ERB사와 유니온·오일사가 공동개발한 이 방식은 감압경유 / 비스브레이크 輕油 / 열분해 및 FCC의 순환유 / 코오커輕油 같은 高沸點溜出油를 간접탈황하는 것인데, 重油를 이 방식으로 간접탈황하면 황분함량의 약 50% 삭감된다.

마. 걸프화이닝法

Gulf Research & Development사가 개발한 水素化處理프로세스로서, 잔유를 처리할때 상압경유가 감압경유를 수소화탈황하여 低黃分重油材 및 접촉분해 原料油로 제조하는 방식을 Gulf HDS法과 對比하여 Gulfining방식이라 부른다.

(5) 간접탈황에 의한 低黃化한계

간접탈황방식을 활용할 때 감압경유는 그 황분함량에

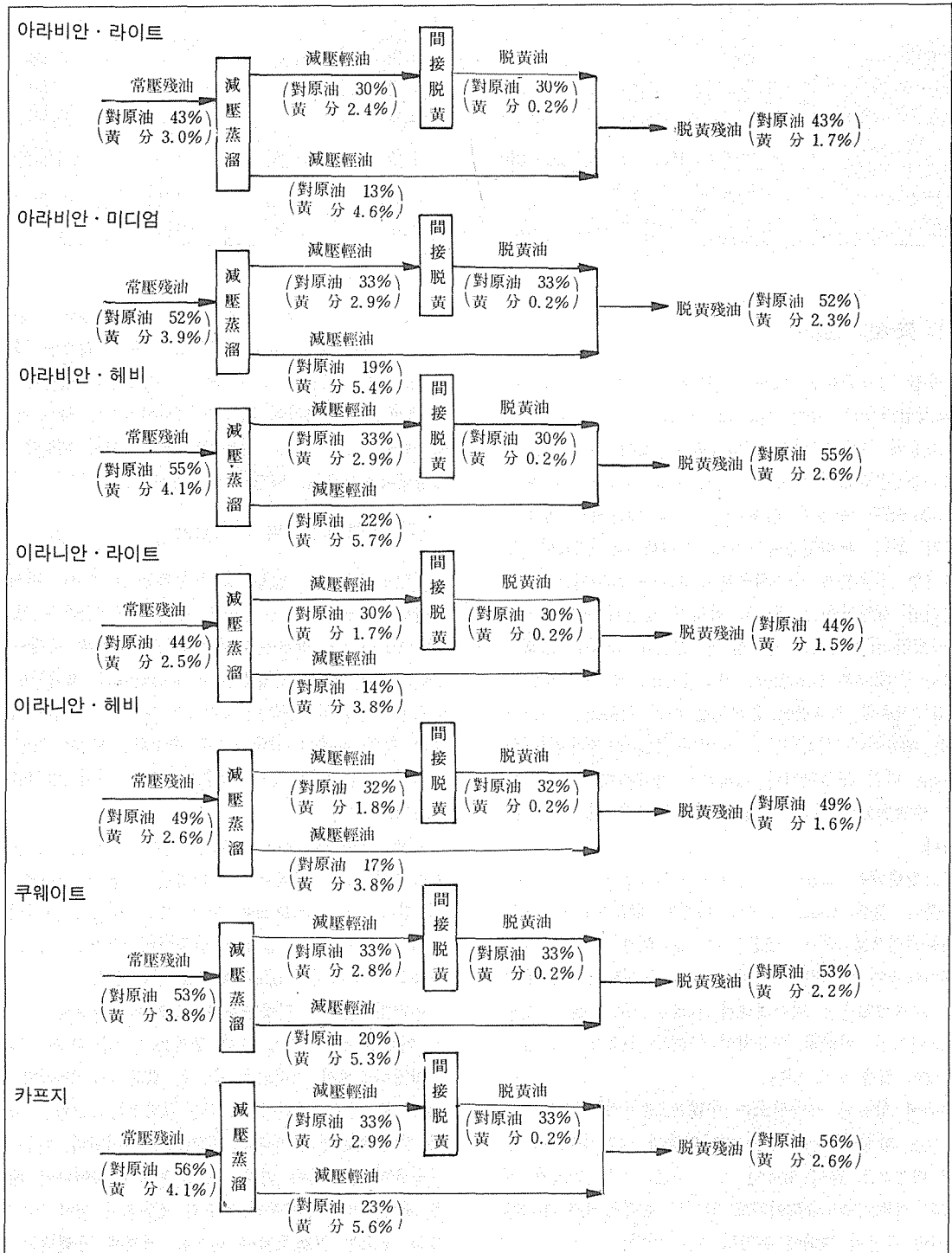
상관없이 0.2~0.3%로까지 탈황시킬 수 있다. 그러나 상압잔유 가운데서, 황분이 많은 상압잔유를 탈황하지 않으려고 감압잔유와 재배합시킨 제품을 低黃化하기에는 한도가 있다. 이와 관련하여 비교적 황분함량이 많은 中東系殘油를 간접탈황방식으로 低黃化시킬 때 어느정도 효과가 가능한가를 〈그림5-8〉에 표시하였다. 이라니안·라이트原油일 경우 그 殘油의 황분함량은 1.5wt%까지, 카프지原油일 때는 2.6wt% 정도까지 밖에 脫黃度가 더 진척되지 않는다.

7. 직접탈황법

殘油를 수소화탈황한다는 것은 등유나 경유 같은 溜出油를 水素化脫黃하는 것과는 달리 매우 곤란한 요소가 있다. 그 이유는 殘油가 탈황되기 어려운 아스팔텐을 함유한다는 점, 그리고 촉매활성에 영향을 주는 금속화합물을 함유한다는 두가지 때문이다. 이들 문제의 성분을 탈황작용중 어떻게 취급하는가에 따라 殘油의 탈황효과가 좌우된다.

잔유의 直接脫黃프로세스는 촉매상의 형식면에서 보면 固定床式과 沸騰床式으로 구분된다. 또 사용촉매의 종류면으로 보면 일반적으로 코발트-몰리브덴系와, 그 외의 다른 특수금속을 포함하는 것으로 나눌 수 있다.

〈그림 5-8〉 간접탈황에 의한 原油別 低黃化 정도  
 (상압잔유 : 343°C ~ , 감압경유 : 343~585°C, 감압잔유 : 565°C ~ )



〈표 5-7〉 中東系 原油로서 만들어진 殘油의 性狀

原 油 名	아라비안· 라 이 트	아라비안· 미 디 움	아라비안· 헤 비	이라니안· 라 이 트	이라니안· 헤 비	쿠 웨 이 트	카 프 지
比重(15/4)	0.85	0.87	0.89	0.86	0.87	0.87	0.88
黃分(wt%)	1.72	2.40	2.70	1.45	1.7	2.66	2.88
窒素分(wt%)	0.14	0.14	0.25	0.20	0.33	0.23	0.28
粘 度 (cSt) 50(°C) (RW)	6.90(30°C)	16.2(21°C)	22.4(30°C)	7.51(30°C)	6.8	7.0	19.5(30°C)
流動點 °C	-15以下	-15以下	-20以下	-27.5	-35	-35以下	-35
殘炭(w%)	7.2	10.5	13.7	6.0	8.9	9.4	13.0

(1) 殘油의 性狀

원유를 상압증류장치에서 처리(정제)하여 얻어지는 殘油(=상압잔유)는 통상 沸點 300~350°C이상의 重質分이다. 다음에 그것을 다시 감압증류장치에서 처리하여 감압경유를 분리해내고 남는 殘油(=감압잔유)는 대체로 沸點500~600°C이상의 超重質分이어서 아스팔트 제조의 원료가 된다.(※ 감압증류장치로 분리해 낸 減壓輕油는 간접탈황, 접촉분해, 수소화분해의 原料로 쓰인다.)

이러한 감압잔유는 대단히 복잡한 성분의 혼합체이어서 상세한 化學組成을 분석할 수 없는데, 보통은 溶劑로 분리하여 油分과 樹脂質分, 아스팔텐으로 나누어진다. 즉 감압잔유를 프로판에 용해시킬 때의 可溶分(녹아드는 것)을 油分이라 칭하며, 그 나머지 不溶分(녹아들지 않는 것)을 다시 正헵탄이나 正헵탄에 용해시킬 때의 可溶分은 樹脂質分(레진)이며 동시에 不溶分인 것이 아스팔텐이다.

아스팔텐分은 油分이나 레진에 비해 황분 / 질소분 / 금속분이 훨씬 많고, 그래서 이점이 殘油脫黃작업에서 최대문제점으로 된다. 〈표5-7〉에 대표적인 中東系원유가 정제처리되어 얻어진 殘油의 성상을 표시한다. 이 표에서는 高黃分일수록 아스팔텐과 금속화합물이 많은 경향을 보이지만, 이관료 원유처럼 低黃分 원유에서도 금속 함유량이 많을 수도 있다.

석유에 함유된 금속원소는 수많은 종류가 확인되었는데, 그중 함유량이 높은 것은 바나듐과 니켈이다. 이 두 가지 다음으로 많이 함유된 것은 철분으로서, 그것은 석유속의 有機的鐵化合物이기도 하지만 증류장치의 부식으로 인한 철분이 殘油에 혼입된 것도 있다.

한편 나트륨과 칼슘은 원유속에 염분의 형태로 존재하므로, 원유증류장치에서 탈염작업을 하지 않으면 殘油속에 염분이 남아있게 된다. 이상의 금속분은 탈황에 쓰이는 촉매상에 침적하여 活性을 저하시키기도 하고 촉매床에 폐색을 일으키기도 하는 有害成分이어서 殘油에 대한 직접탈황효과에 큰 영향을 미치는 것이다.

(2) 직접탈황시의 화학반응

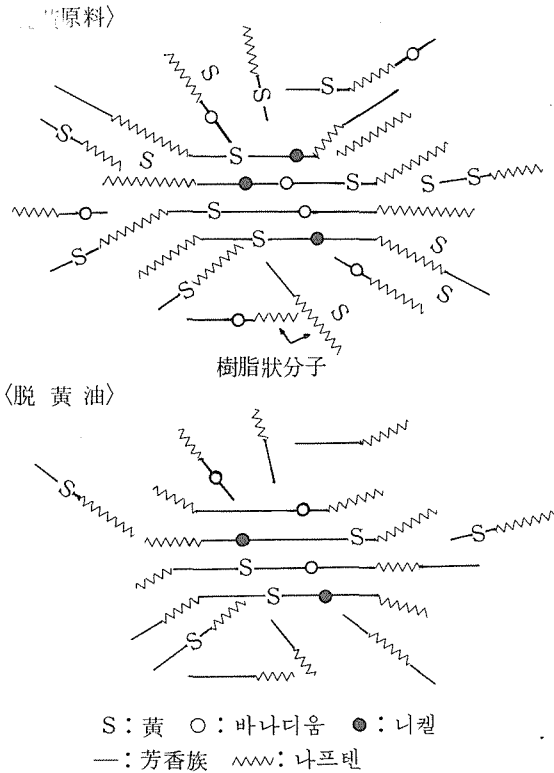
직접탈황에서는 탈황반응(수소화분해반응)에 의해 아스팔텐의 큰분자가 절단되어 일부 수지질분으로 변화한다. 아울러 아스팔텐中에 자리잡은 외곽쪽의 유황분자가 절단제거됨으로써 탈황반응이 일어난다고 해석된다. 또 아스팔텐에서 芳香族性이 증가하는 것은 주위의 脂肪族性의 강한 부분이 선택적으로 수소화분해되어 일어나며, 동시에 縮合나프텐環의 탈수소반응에 의해 일어난다고 생각되고 있다.

한편 금속분의 제거는 가장 쉽게 일어나는 반응인데, 함유율이 높은 니켈과 바나듐을 보면 바나듐 쪽이 더 쉽다. 쿠웨이트原油를 예로 보면, 니켈 / 바나듐의 비가 0.3이던 것이 輕度의 반응에서 0.6으로 되고 좀더 가혹한 조건에서는 0.5로 된다고 알려졌다.

이러한 일련의 각종반응에 의해 아스팔텐의 巨大分子가 어떻게 변하는가에 대한 모델은 〈그림5-9〉와 같다.

탈황반응에서 소비되는 수소는 黃化合物 1mol당 1~4mol 로 이론화되었다. 그러나 실제로는 〈그림5-10〉에서와 같이 理論上的 수치와 實例值가 차이난다. 이는 탈황 반응율이 높아짐에 따라 수소화분해가 일어나기 때문으로 생각되며 탈황제품의 점도와 유동점이 저하되고 있다. 특히 수소는 反應系에서 나오는 액체에 용해되는 것과

〈그림 5-9〉 수소화탈황시의 아스팔텐과 그 주위의 樹脂分의 定性的 변화



低壓로 도망가는 것도 생겨서 화학적 소비량보다 10% 가 더 소모된다.

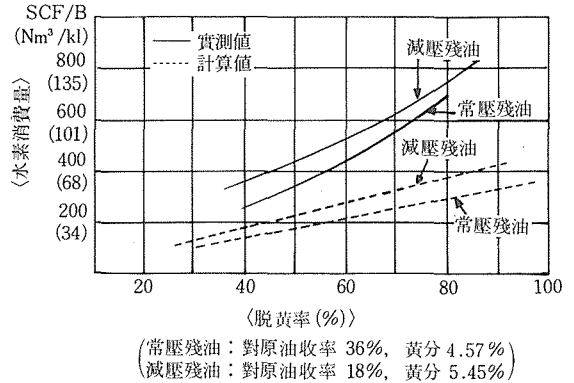
탈황율을 높이기 위해 운전조건을 가혹하게 하여 작업하면 수소화분해가 촉진됨으로써 수소소비량이 늘어나는 동시에 제품이 輕質化한다. 〈그림5-11〉에는 탈황율과 제품수율(생성량)과의 함수관계를 표시하였다. 즉 탈황율 80%에서부터 수소화분해가 급격히 진척되고 燈油·輕油分이 급증한다. 그래서 제품중의 황분은 원료(黃 4.57wt%)에 대해 1.0%정도로 마감하는 것이 유용한 편이다.(\* 그보다 더 低黃化시키면 촉매의 級數의인 수명단축과 수소소비량이 많아지므로 오히려 경제적으로 불리한 것이다.)

(3) 촉 매

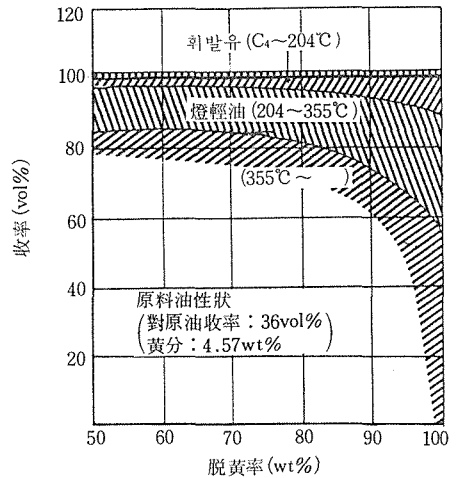
직접탈황용촉매는 간접용에 비해 코크스의 생성 및 아스팔텐분의 분해억제 그리고 耐金屬性이 고도로 요구되

므로 그러한 기능을 충분히 갖추어야 한다.

〈그림 5-10〉 쿠웨이트 原油를 사용한 殘油의 수소화탈황시 수소소비량



〈그림 5-11〉 쿠웨이트 原油를 사용한 常壓殘油의 수소화탈황收率



直脫用촉매는 Co, Ni, Mo 이외에 W, Cr, Fe, Ti 등이 혼합된 것으로서 그 상세한 성분은 밝혀지지 못했다. 그리고 間脫用촉매는 Co-Mo, Ni-Mo계이다. 현재 알려진 바로는 担體의 물리적성상이 탈황반응에 큰 영향을 준다는 것이며, 표면적 / 孔容量 / 細孔半徑을 크게할수록 탈황활성이 증가한다는 사실이다.

최근 촉매연구가 발전함에 따라 高黃分常壓殘油에 쓰이는 촉매로서도 탈황유의 황분을 0.3~0.5%정도까지 낮출 수 있게 되었다.(다음 9月號에는 이어서 4) 직접탈황의 프로세스를 소개한다.)