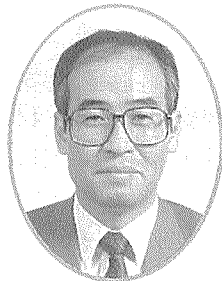


# 석유의 정제와 그 제품의 이용

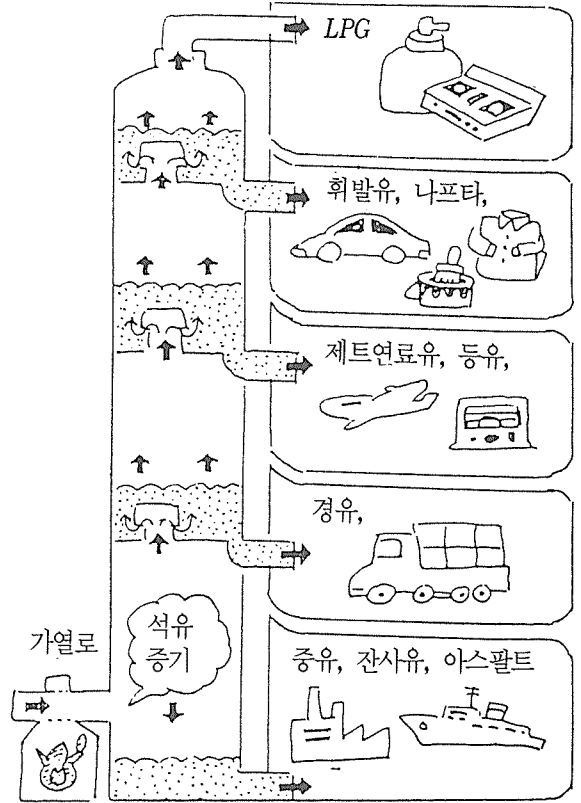
## 원유정제 공정개요



申世熙  
〈중앙대 화공과 교수〉

정유의 목적은 원유를 가장 경제적인 방법에 의하여 처리하여 규격에 합당한 제품으로 만들어 시장에 공급하는 것인데 원유의 종류, 정제과정, 시장구조, 제품규격의 다양성 때문에 그 처리방법들도 다양하여 간단히 설명할 수는 없지만 대별하여 다음과 같은 네가지의 工程群으로 구성된다고 요약할 수 있다.

첫번째 공정군은 分溜(fractionation) 또는 蒸溜(distillation)라고 칭하는 것으로서 물리적인 방법에 의하여 원유를 분리하여 제품을 생산하는 것이다. 원유는 수천가지의 탄화수소물질의 혼합체이기 때문에 이 복잡한 물질을 비등점범위에 의하여 분별하는 방법은 고대에도 사용되었고, 현재에도 중요한 원유정제공정 중의 하나이다. 비등점에 의하여 분별된 油分을 cut라고 부른다. 여기서 비등점은 대기압에서 액체의 끓는 온도이다. 원유의 종류에 의하여 얻어진 유분의 비등점범위는 제품의 용도를 결정하는 중요한 지표가 된다. 예를 들면 비등점 0°C이하의 유분은 LNG, LPG 성분의 가스로서 정유공장 또는 가정에서 연료로 사용될 수 있다. 비등점 0/200°C 유분은 납사(naphtha)로서 가솔린엔진의 연료로 사용될 수 있다. 비등점 160/270°C 유분은 등유(kerosene)로서 가정에서 난방용 연료 또는 제트엔진의 연료로 사용될 수 있다. 비등점 180/340°C 유분은 난방유(heating oil)로서 가정용 보일러의 연료로, 비등점 180/400°C 유분은 디젤유로서 트럭, 버스, 기관차, 선박, 중장비, 농기계등의 연료로 사용될 수 있다. 비등점 180/400°C 유분은 보통 mid-distillate라고 칭한다. 비등점 340°C 이상의 유분은 殘渣油(residuum)로서 보통 벙커오일(bunker fuel oil)로 칭하며 선박, 발전소, 공장에서 연료로 사용될 수 있다. 잔사유는 윤활유, 왁스, 윤활용그리스(grease), 아스팔트를 제조하는 원료로도 사용될 수 있다. 또한 광범위한 비등점 범위의 원유에서 溶劑(solvent)를 생산할 수 있다. 예를 들면 가솔린 유분중에서 탄소수 6 또는 7 개인 파라핀을 분리하면 파라핀용제로 판매될 수 있다. 위에서 유분을 용도별로 구분함에 있어서 상



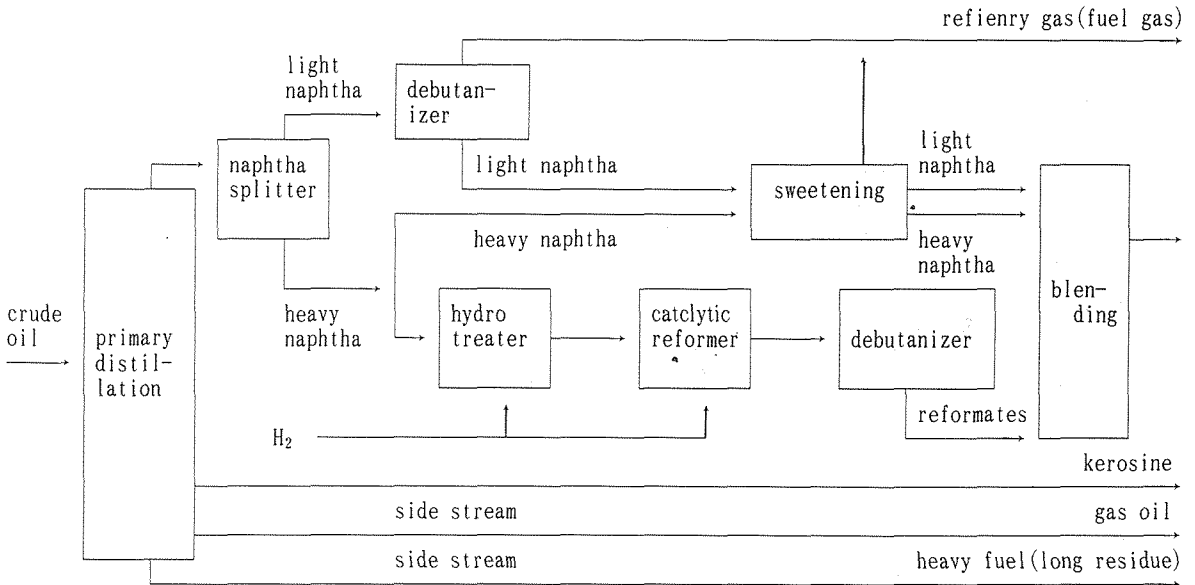
당부분 비등점이 서로 겹치는 것을 볼 수 있는데, 이는 석유제품의 다양성을 단적으로 표시하는 것이다. 예를 들면 현재 국내에 공급되는 가솔린은 대략 비등점 30/150°C 범위의 유분인 것으로 예상되는데 이는 위에서 열거한 비등점 범위에 포함된다. 따라서 위의 비등점 범위는 최소치와 최대치로 이해하는 것이 옳을 것이다. 원유에서 증류에 의하여 직접 얻어진 유분을 virgin 유분이라고 부른다.

두번째 공정군은 화학적인 방법에 의하여 각 유분중의 분자의 구조를 변화시키는 처리를 하여 제품의 품질을 향상시키는 것이다. 여러가지 방법이 이 목적을 위하여 사용될 수 있으며 정유공정의 핵심기술에 속한다. 예를 들어 원유로부터 증류에 의하여 얻어진 virgin 납사를 가솔린으로 사용하는 경우를 고려하자.

이 납사는 그 자체로는 옥탄가가 매우 낮기 때문에 효용성이 적고 고온, 고압 조건하에서 촉매를 사용하는 납사改質(*naphtha reforming*)공정을 통하여 고옥탄가 가솔린으로 전환하여 상품가치를 향상시킨다. 이 과정에서 정유공장에서는 귀중한 수소가 부산물로 얻어진다. 사우디 경질원유에서 증류에 의하여 얻어진 비등점 30/190°C의 *virgin* 납사유분은 원유에 대하여 부피로 약 30% 정도인데 그 자체의 옥탄가는 50 정도에 불과하지만 개질공정에 의하여 옥탄가가 92 이상 되는 납사를 생산할 수 있으며 고급휘발유가 된다. 그러나 이때 *virgin* 납사가 전량 고급휘발유로 전환되는 것은 아니고 개질공정중 LNG, LPG 가스가 부산물로 생성되어 실제로 얻어지는 고급휘발유의 收率(*yield*)은 (예를 들면) *virgin* 납사의 약 70% 정도로 낮아진다. 옥탄가를 더욱 향상시키려면 공정의 운전조건을 심화(*high severity*)하여야 한다. 이 경우에는 옥탄가는 향상되지만 수율은 저하된다. 반면에 *virgin* 납사의 성분이 파라핀에 비하여 납센이나 아로메틱의 함량이 높은 원유를 사용하여 동일한 조건하에서 개질반응하면 옥탄가와 수율이 모두 양호한 고급휘발유를 생산할 수 있다. 따라서 정유공장에서는 고품질의 원유 확보와 도입된 원유의 최적 처리조건을 선정하여 이윤을 극대화하고 있다. 이와 같은 현상은 일반적으로 유분의 화학처리공정에서 공통된 사항이며 각 정유사의 기술에 속한다.

사우디 경질원유중 비등점 340°C 이상의 유분인 잔사유는 부피로 약 50% 정도이다. 이 유분은 화력발전소에서 연료로 사용될 수 있지만 그 수요가 감소하고 가솔린, 등유, 난방유, 디젤유의 수요가 급증하는 국내실정에서는 이들 경질유의 수요를 충족할 수 없는 수급 불균형 때문에 잔사유를 경질유로 전환하는 공정이 필요하다. 이러한 목적을 위한 공정들을 통틀어 重質油改質(*heavy oil upgrading*)공정이라고 칭한다. 잔사유를 경질유로 전환하는 기본 방향은 다음과 같다. 잔사유에는 대형분자가 존재하기 때문에 우선 이 분자

들을 분해하여 소형분자로 전환하여야 한다. 이 반응을 분해(*cracking*)라고 부르는데 유분의 온도를 높이면 비교적 용이하게 일어나는 반응이다. 그러나 잔사유에는 수소에 비하여 탄소가 과량 함유되어 있고 그 비는 사우디 경질유의 경우 원자비로 수소/탄소=1.55 정도이며 사우디 중질유에서는 이 비가 1.52 정도이다. 반면에 경질유인 등유, 난방유, 디젤유 등의 수소/탄소=1.80 정도로서 잔사유에 수소를 보충하여야만 경질유가 될 수 있다. 이 반응은 수소화(*hydrogenation*)로서 매우 높은 압력과 촉매를 필요로 하는 어려운 반응이다. 사우디 경질유와 중질유의 수소/탄소비가 1.55와 1.52로 별로 차이가 없는 것으로 보이지만 실제로 이 비를 1.8로 올리기 위하여 한 정유공장에서 필요한 수소량을 계산하면 그 양은 매우 급격히 상승한다. 잔사유의 수소 부족현상은 급격히 상승한다. 잔사유의 수소 부족현상은 파라핀이나 납센에 비하여 아로메틱의 함량이 높은 것에 기인한다. 아로메틱의 수소/탄소 비는 1이하이고 납센과 파라핀의 수소/탄소 비는 2임을 감안하면 그 이유를 이해할 수 있다. 이와 같이 수소를 첨가하여 중질유를 분해하는 방법을 국내에서는 보통 수소화분해(*hydrocracking*)공정이라고 부르는데 더 정확한 표현은 수소화전환(*hydroconversion*)공정이다. 잔사유의 다른 경질화방법은 잔사유중의 탄소를 외부로 유출하여 수소/탄소비를 1.8로 조절하는 것이다. 이 공정을 탄화(*coking*)공정이라고 부른다. 이 공정은 촉매를 필요로 하지 않는다. 이들 두 종류의 공정들은 현재 모두 국내에서 가동되고 있다. 잔사유에서 가솔린을 생산하기 위하여서는 수소를 보충할 필요는 없고 단지 분해만 시키면 된다. 그 이유는 가솔린에는 아로메틱이 필요한 성분이며 잔사유에는 이미 아로메틱물질이 다량 포함되어 있기 때문에 이들을 분해하기만 하면 된다. 그러나 실제로 이 반응을 효과적으로 수행하기 위하여서는 촉매와 상당한 공정기술이 필요하다. 이러한 목적으로 사용되는 공정을 촉매분해(*catalytic cracking*)공정이라고 부르는데 현



재 국내에 이 공정이 필요하다. 기술련은 잔사유의 수소화 전환공정에서 공정조건을 심화하면 얻어질 수도 있다. 그러나 이 경우에는 부산물인 가스의 생성도 증가하기 때문에 경제성을 검토하여야 한다.

세번째 공정군은 위의 공정들에서 생성되는 각종 유분들에 포함된 불순물들을 제거하는 것이다. 제거할 불순물들은 황화합물, 질소화합물, 금속화합물인데 이들은 환경오염 또는 다음 공정에 역효과를 주기 때문에 제거하는 것이다. 이들 공정들을 통틀어서 *treating*이라고 부르는데 수소를 사용하여 불순물을 제거하는 경우가 대부분이며 수소처리(*hydrotreating*)공정이라고 부른다. 이 공정에도 촉매가 사용된다. 이들 처리공정에서는 가스의 생성을 최소화하고 불순물만 제거하는 것이 이상적이다. 그러나 실제는 항상 가스

생성을 수반하여 제품의 수율을 감소시킨다.

네번째 공정군은 규격에 맞는 시판제품을 생산하기 위한 각종 유분의 혼합(*blending*)공정이다. 이 공정은 물리적인 것으로 단순하나 실제로는 기술을 요한다. 예를 들어 옥탄가 50인 *virgin* 납사와 92인 개질된 납사를 혼합하여 87인 보통휘발유를 생산할 때 얻어지는 혼합물의 옥탄가는 일반적으로 산술적인 계산법을 따르지 않는다. 정유공장에서는 실험에 근거한 복잡한 혼합식에 의하여 옥탄가 87을 만족시키는 두 유분의 부피를 결정하고 혼합량을 결정한다. 뿐만 아니라 기술련의 규격은 옥탄가만이 아니기 때문에 제반 규격을 동시에 만족시키는 혼합기술도 각 정유공장의 *know-how*에 속한다. ♣

## 에너지 절약은 우리 손으로 부터