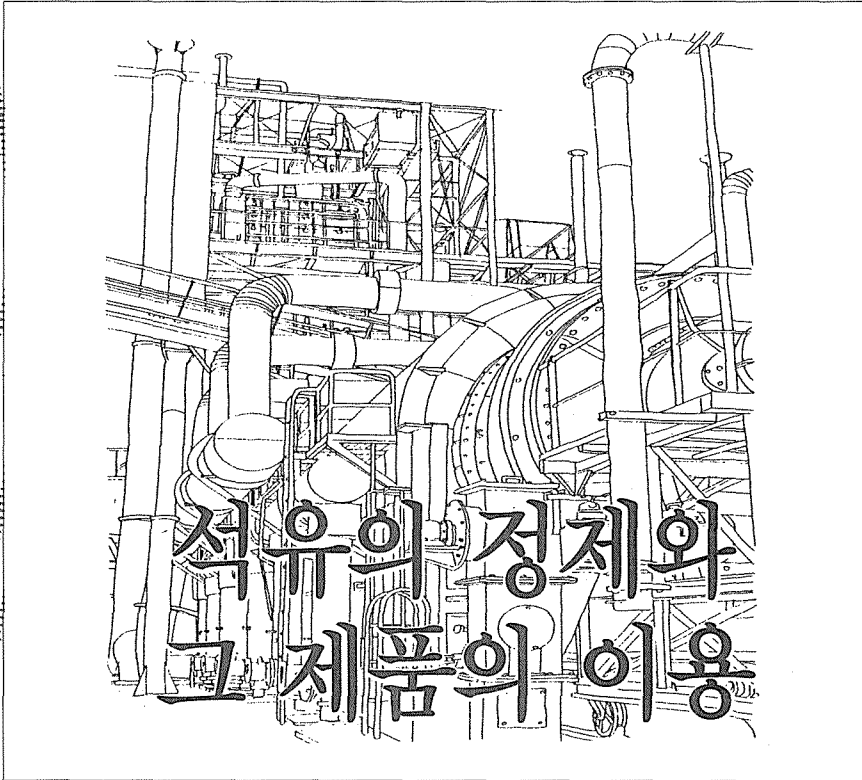
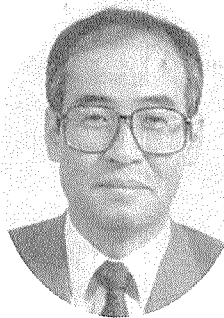


석유강좌 ⑧



중질유 개질공정



申世熙

〈중앙대 화공과 교수〉

질유는 비등점 340°C 이상인 상압잔사유를 지칭하며 원유중의 약 50%를 점한다. 과거에는 국내에 가솔린, 난방유 등의 경질유에 비하여 중질유의 수요가 비교적 높았으나 생활수준의 향상으로 인하여 경질유의 수요가 급격히 증대하였고 이러한 경향은 지속될 전망이다. 따라서 수급 불균형을 극복하기 위하여 중질유의 경질화공정이 일부 국내에 이미 건설되었으며 또는 검토중이다.

상압잔사유는 비등점 340~570°C 정도의 진공가스오일과 비등점 570°C 이상의 잔사유로 진공증류에 의하여 분리되며 이 두 유분의 구성비는 약 50 : 50이다. 이와같이 상압잔사유를 일단 분리하여 개질 공정에서 처리하는 이유는 진공가스오일은 상온에서 점도는 높지만 액상으로 존재하기 때문이다. 반면에 진공잔사유는 상온에서 매우 견고한 고체물질인데 이 물질을 액상의 경질유로 전환하는 것은 전자에 비하여 훨씬 어렵기 때문이다. 따라서 진공증류탑은 중질유개질공정의 첫단계라고 말할 수 있다.

중질유 개질공정은 대별하여 수소첨가, 촉매분해, 탄화공정의 세가지로 구분할 수 있다. 이 중 탄화공정을 제외하고는 모두 촉매를 사용한다. 개질공정가격을 좌우하는 요소는 중질유의 품질인데 수소와 탄소의 구성비, 비중, 황과 질소의 함량, 금속의 함량, CCR, 아스팔텐

(asphaltene)의 함량 등이 중요하다. 수소가 탄소에 비하여 다량 함유된 중질유는 비중도 낮고 일반적으로 기타 불순물의 함량도 낮아서 경질화가 비교적 용이하게 수행될 수 있다. CCR(Conradson Carbon Residue)의 함량이 높은 중질유는 개질반응시 탄소물질인 코크를 다량 형성하게 되고 또한 촉매상에 탄소물질을 축적하게 된다. 아스팔텐은 대형분자로서 금속물질을 다량 포함한다. 중질유를 노말 펜탄, 노말 헵탄, 톨루엔등의 용제와 혼합할 때 용해되지 않는 유분이 존재하는 데 이 유분이 많으면 아스팔텐이 비교적 높은 것으로 가정할 수 있다. 예를 들면 사우디 중질원유에서 얻어진 상압잔사유의 CCR은 15%이고 노말 펜탄에 용해되지 않는 양은 16%이다. 반면에 사우디 경질원유에서 얻어진 상압잔사유에는 이 값들이 각각 10%, 7%에 불과하며 이 두 유분에 동일한 정도의 탈황율을 얻기 위하여 필요한 촉매의 양은 전자가 후자에 비하여 약 3배나 된다. 즉 반응기 용량이 3배 정도 커야만 된다.

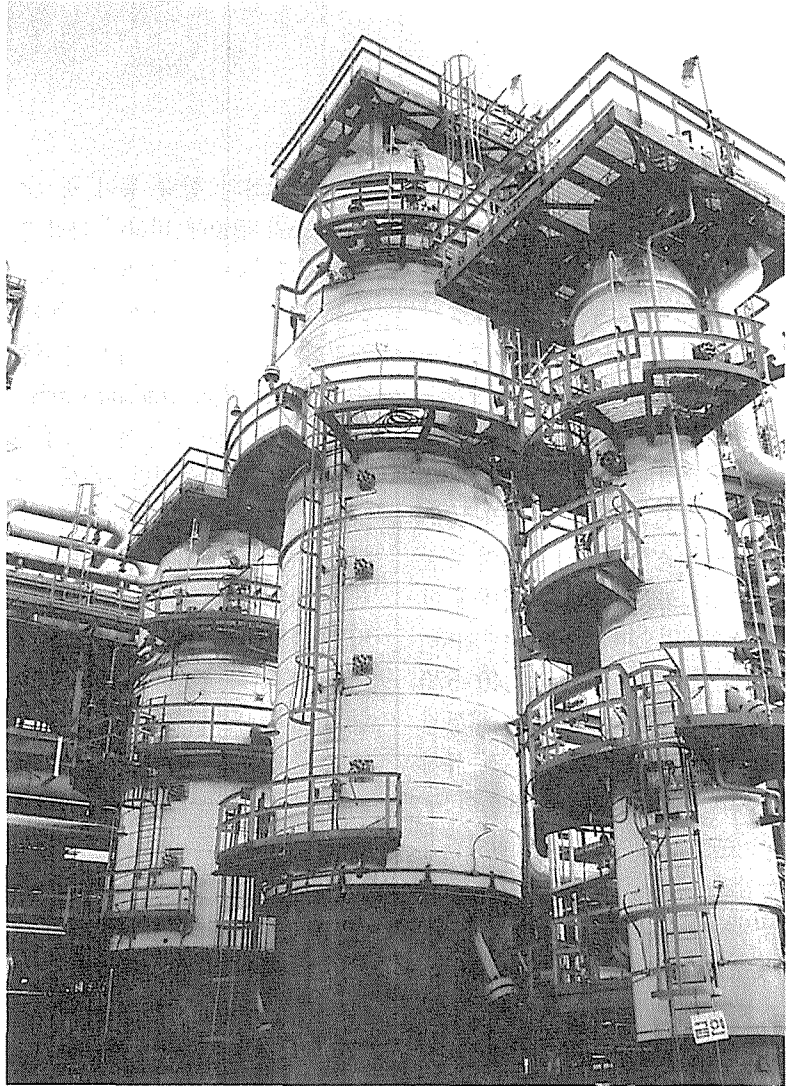
중질유개질공정의 궁극적 목표는 첫째 깨끗한 액상의 유분을 최대한 얻는 것이다. 즉 진공가스오일은 나프타나 등유, 경유로 전환하고 진공잔사유는 진공가스오일로 전환한다. 그러나 이 때에 가스의 생성과 코크의 생성은 최소화하여야 한다. 둘째, 개질공정에 의하

여 얻어지는 생성물은 직접 제품으로 사용되거나 또는 다른 공정에 전처리 없이 직접 원료로 사용될 수 있어야 한다. 세제, 공정에서 촉매의 효율을 최대화하고 수소화공정에서는 수소의 소비를 최소화하여야 한다. 그밖에 에너지소비와 투자비가 적어야 한다. 이와같은 목표설정은 당연한 것이지만 각 목표들이 상치하는 경우가 많다.

중질유는 수소에 비하여 탄소의 함량이 높기 때문에 경질유분으로 전환하려면 두가지 방법 즉 수소를 보충하거나 또는 남는 탄소를 외부로 유출시키는 공정을 사용할 수 있다. 전자가 수소화전환(hydroconversion) 공정이고 후자는 탄화(coking) 공정이다. 이 두 종류의 공정들은 각각의 장단점을 갖고 있다. 수소화전환공정은 경질유의 수율은 높지만 외부에서 값비싼 수소를 보충하여야 하며 촉매를 사용하여야 하며 사용된 촉매는 재사용이 불가능하다. 반면에 탄화공정은 열에 의하여 유분을 분해하여 경질유를 얻는 공정이므로 경질유의 수율이 상대적으로 낮고 부산물인 코크를 생산하는데 이 코크는 상품가치가 적다. 이상적인 탄화공정은 코크 중으로 수소를 유출하지 않고 순수한 탄소로 형성된 코크를 생산하여야 한다. 그러나 현재에 상업화된 Delayed Coking 공정에서 생산되는 코크에는 수소/탄소 원자비가 약 0.4 이상이 되어 귀중한 수소를

상당량 코크로 유출시키고 있다. 수소의 유출은 미국 엑손(Exxon)사의 Fluid Coking이나 Flexicoking 공정이 Delayed Coking보다 유리하다. Fluid Coking에서는 생성되는 코크의 일부를 연소하여 경질유로의 전환에 필요한 연료를 자체에서 공급하는 시스템이다. Flexicoking은 잔여 코크분을 수증기를 사용하여 고온에서 가스화하여 수소와 일산화탄소가 다량 포함된 가스를 생산하여 보일러에서 연료로 사용할 수 있는 공정이다. 탄화공정에 의하여 생성된 경질유는 수소의 전반적인 부족과 황등의 불순물로 인하여 직접 제품화가 어렵고 대부분 혼합용으로 사용되거나 또는 재처리하여야 한다.

수소전환공정은 선진국에서 이미 개발이 완료되어 진공잔사유를 거의 전량 수소화하여 진공가스오일 또는 이보다 비등점이 낮은 경질유로 전환할 수 있는 공정이다. 이 공정의 단점은 수소를 외부에서 공급하여야 하며, 개질반응을 수행하기 위하여 고압장치를 사용하여야 하며, 가스의 생성이 탄화공정보다 많다는 점이다. 가스의 생성도 중질유층의 수소를 가스로 유출시키는 결과를 초래하여 경제성을 저하시킨다. 그러나 생성되는 경질유분은 수소화에 의하여 탄화공정보다 질이 우수하며 상당한 탈황, 탈질소, 탈금속이 달성될 수 있다. 그러나 직접 제품화를 위하여서는



중질유 수첨 분해시설

약간의 탈황등의 재처리가 필요할 수도 있다.

촉매분해공정은 제올라이트 계통의 고체 산촉매를 사용하여 중질유를 직접분해하는 공정으로서 수소의 공급이 필요없기 때문에 경제성에서 우수한 공정으로 사료된다. 이 공정은 원래 진공가스오일을 원료로 사용하여 경질유를 얻는 공정이었지만 현재는 촉매의 개선으로

인하여 상압잔사유를 사용하는 단계에 도달하는 다른 공정에 전처리 없이 직접 원료로 사용될 수 있어야 한다. 셋째, 공정에서 촉매의 효율을 최대화하고 수소화공정에서는 수소의 소비를 최소화하여야 한다. 그밖에 에너지소비와 투자비가 적어야 한다. 이와 같은 목표설정은 당연한 것이지만 각 목표들이 상치하는 경우가 많다.

중질유는 수소에 비하여 탄소의 함량이 높기 때문에 경질유분으로 전환하려면 두가지 방법 즉 수소를 보충하거나 또는 남는 탄소를 외부로 유출시키는 공정을 사용할 수 있다. 전자가 수소화전환(*hydro-conversion*) 공정이고 후자는 탄화(*coking*) 공정이다. 이 두 종류의 공정들은 각각의 장단점을 갖고 있다. 수소화 전환공정은 경질유의 수율은 높지만 외부에서 값비싼 수소를 보충하여야 하며 촉매를 사용하여야 하며 사용된 촉매는 재사용이 불가능하다. 반면에 탄화공정은 열에 의하여 유분을 분해하여 경질유를 얻는 공정이므로 경질유의 수율이 상대적으로 낮고 부산물이 코크를 생산하는데 이 코크는 상품가치가 적다. 이상적인 탄화공정은 코크중으로 수소를 유출하지 않고 순수한 탄소로 형성된 코크를 생산하여야 한다. 그러나 현재에 상업화된 *Delayed Coking* 공정에서 생산되는 코크에는 수소/탄소 원자비가 약 0.4 이상이 되어 귀중한 수소를 상당량 코크로 유출시키고 있다. 수소의 유출은 미국 엑손(*Exxon*)사의 *Fluid Coking*이나 *Flexicoking* 공정이 *Delayed Coking*보다 유리하다. *Fluid Coking*에서는 생성되는 코크의 일부를 연소하여 경질유로의 전환에 필요한 연료를 자체에

서 공급하는 시스템이다. *Flexicoking*은 잔여 코크분을 수증기를 사용하여 고온에서 가스화하여 수소와 일산화탄소가 다량 포함된 가스를 생산하여 보일러에서 연료로 사용할 수 있는 공정이다. 탄화공정에 의하여 생성된 경질유는 수소의 전반적인 부족과 황등의 불순물로 인하여 직접 제품화가 어렵고 대부분 혼합용으로 사용되거나 또는 재처리 하여야 한다.

수소전환공정은 선진국에서 이미 개발이 완료되어 진공잔사유를 거의 전량 수소화하여 진공가스오일 또는 이보다 비중점이 낮은 경질유로 전환할 수 있는 공정이다. 이 공정의 단점은 수소를 외부에서 공급하여야 하며, 개질반응을 수행하기 위하여 고압장치를 사용하여야 하며, 가스의 생성이 탄화공정보다 많다는 점이다. 가스의 생성도 중질유중의 수소를 가스로 유출시키는 결과를 초래하여 경제성을 저하시킨다. 그러나 생성되는 경질유분은 수소화에 의하여 탄화공정보다 질이 우수하며 상당한 탈황, 탈질소, 탈금속이 달성될 수 있다. 그러나 직접 제품화를 위하여서는 약간의 탈황등의 재처리가 필요할 수도 있다.

촉매분해공정은 제올라이트 계통의 고체 산촉매를 사용하여 중질

유를 직접분해하는 공정으로서 수소의 공급이 필요없기 때문에 경제성에서 우수한 공정으로 사료된다. 이 공정은 원래 진공가스오일을 원료로 사용하여 경질유를 얻는 공정이었지만 현재는 촉매의 개선으로 인하여 상압잔사유를 사용하는 단계에 도달하였다. 앞으로도 새로운 촉매의 개발과 공정개선이 기대되는 분야이다.

그밖에 중질유 개질공정으로는 탄화공정에 속하는 *Visbreaking* 공정과 수소화에 해당하는 *Hydrocracking* 공정이 있다. 후자는 현재 국내에서 가동되고 있다. *Visbreaking*은 *Delayed Coking*과 유사하여 상압 또는 진공잔사유를 원료로 사용하여 열분해하여 경질유를 얻는 방법인데 코크가 형성되기 직전에 분해반응을 완료하는 것이다. 이 공정의 장점은 기존 상압 증류탑을 개조하여 가능하기 때문에 유류시설이 있는 정유사에서는 고려할 수 있는 공정이다. *Hydrocracking*공정은 진공가스오일을 촉매를 사용하여 수소화와 분해를 동시에 수행하여 나프타와 *mid-distillate*를 얻는 특별한 공정이다. 이 공정의 특색은 반응조건에 따라서 이들 유분의 수율을 어느 정도 조절할 수 있어서 수요에 탄력적으로 대처할 수 있다. ♣