

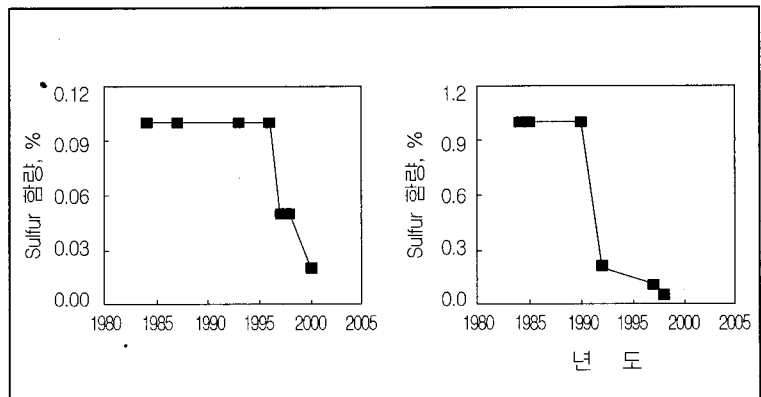
정유산업에서의 탈황기술

신 동 현, 김 철 중 · SK주식회사 대덕기술원

1. 서 론

지난 수년간 선진국을 중심으로 추진되어 온 자동차 연료의 황함량 규제강화는 정유업계에 탈황공정에 대한 대규모 투자 및 새로운 탈황기술에 대한 개발을 요구하고 있다. 한편, 제품의 황함량이 저감 되고 있는 것과는 달리, 정제되어야 할 원유들은 지속적으로 황함량이 높아지고 중질화 되고 있어, 정유업계는 점점 더 저급 원료로부터 고급 제품을 생산해야 하는 상황에 직면하고 있다. 그림 1에는 국내 자동차 연료 황함량 규제 동향을 나타냈다. 휘발유 황함량은 1997년 이후, 경유 황함량은 1993년 이후 급격한 규제 강화 동향을 보이고 있으며, 2000년에는 주요 선진국 규제치에 도달할 전망이다^{1,2)}.

자동차 연료의 황함량 규제 강화는 자동차 배출가스 기준 강화와 밀접한 관련이 있는 만큼, 자동차 업계 종사자와 관련 연구자



(그림 1) 국내 자동차 연료 황함량 규제 변화 동향 : (A) 휘발유, (B) 경유

에게 정유산업에 적용중인 탈황기술의 현황에 대해 소개하는 것은 의미 있는 것으로 판단된다.

따라서, 본 서술에서는 당사에서 적용하고 있는 탈황공정을 중심으로 탈황기술 개발 현황 및 각 기술별 상세 내용에 대해 살펴보았다.

2. 원유 중 황의 존재 형태

원유 중에 포함된 황화합물의

양은 산지에 따라 다르지만 대체로 0.1~5% 정도이며, 경질 원유보다는 중질 원유에 많이 포함되어 있다. 표 1에는 산지가 다른 여러 원유들의 특성을 비교하여 나타냈다. Attaka는 불순물(유황, 질소, 금속 등) 함량이 낮고 경질유 수율이 높으나, 반대로 Boscan은 불순물 함량이 매우 높고 경질유 수율이 낮아 원유의 특성이 산지에 따라 매우 다름을 보여준다. 국내에서 많이 도입하고

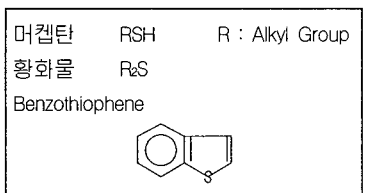
〈표 1〉 원유별 대표 특성 비교

Property	Arabian Light (사우디)	Arabian Heavy (사우디)	Attaka (인도네시아)	Boscan (베네수엘라)
밀도, g/cm ³	0.86	0.89	0.81	0.998
유황, %	1.8	2.9	0.07	5.2
질소, %	0.1	0.2	<0.1	0.7
산소, %	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
바나듐, ppm	18	50	<1	1200
니켈, ppm	4	16	<1	150
CCR*, %	3	7	0.1	15
경질유 수율, %	54	47	91	20

* CCR : Conradson Carbon Residue

있는 사우디산 원유는 비교적 황 함량이 높고, 경질유 수율이 낮은 편이다. 참고로, 불순물 함량 및 잔류탄소 값이 높으면 탈황 촉매의 수명이 짧아지고, 경질유분 수율이 높으면 원유 정제마진이 커진다.

황화합물은 비점이 낮은 유분에는 머캡탄(Mercaptan) 및 황화물(Sulphide)의 형태로 주로 존재하고, 비점이 높은 유분(260℃ 이상)에는 티오펜(Thiophene)의 형태로 존재한다. 주요 황화합물의 화학구조는 아래와 같다.



탈황은 고비점 유분 보다 저비점 유분이, 방향족 성분보다 파라핀 성분이 용이하다. 이는 저비점 유분일수록 반응 촉매 활성점에 도달하기 쉽고, 파라핀과 황간의 화학적 결합력이 이중결합이 포

함된 방향족과 황간의 결합력에 비해 약하기 때문이다³⁾.

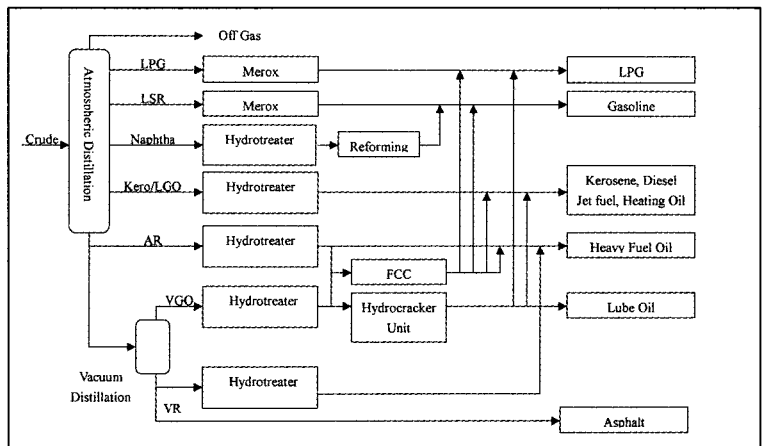
3. 정유공정개요

그림 2에 정유공정의 흐름도를 탈황공정을 중심으로 간략히 나타내었다. 원유를 증류하면 비점 범위에 따라 LPG(Liquified Petroleum Gas), LSR(Light Straight Run), 나프타(Naphtha), 등유(Kerosene),

LGO(Light Gas Oil) 및 AR(Atmospheric Residue)로 분리되며, AR은 감압증류를 통해 다시 VGO(Vacuum Gas Oil)과 VR(Vacuum Residue)로 분리된다. 표 2에 주요 유분들의 특성을 비교하여 나타냈다. 비점이 높은 유분 일 수록 유황함량이 높고, 탈황공정에 장애가 되는 불순물의 양이 증가한다.

FCC(Fluid Catalytic Cracking)공정은 VGO혹은 AR을 처리 하여 휘발유 유분인 FCC 나프타를 생산하며, Hydrocracker는 VGO를 처리하여 수소화분해 경유를 생산한다. 원유를 증류하면 표 2에 보인 것과 같이 증질유 제조용 유분인 AR의 수율이 가장 높으나, 휘발유 및 경유 수요가 증질유 수요보다 많기 때문에 이들 공정을 사용하여 수급 불균형을 해소하고 있다.

휘발유는 주로 LSR, 나프타를



〈그림 2〉 탈황공정을 중심으로한 정유공정 개요

〈표 2〉 주요 유분들의 특성 비교

Property	나프타	Middle Distillate*	VGO	AR
비점범위, °C	40~140	140~360	360~565	360+
유황, %	0.01~0.05	0.5~1.5	1.5~3.0	2.5~5.0
질소, %	0.001	0.01~0.05	0.05~0.3	0.2~0.5
잔류탄소, %	-	-	<0.1	8~14
니켈, ppm	-	-	-	5~200
바나듐, ppm	-	-	-	20~1000
수율, %	~20	~30	~30	~50

* Middle Distillate : 등유 + LGO

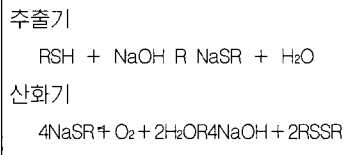
개질(Reforming)하여 제조한 개질 나프타, FCC 나프타를 제품 규격에 맞게 배합하여 제조되며, 경유는 주로 Middle Distillate와 수소화분해 경유를 배합하여 제조된다.

4. Extractive Merox Process

Merox 공정의 본래 용도는 Mercaptan을 제거하여 석유제품의 냄새를 개선하는데 있으나, 공정 운전 중 Mercaptan이 Caustic에 의해 추출 제거되므로 황함량 저감 효과도 일부 있다⁴⁾.

그림 3에 전형적인 Merox 공정의 Flow Diagram을 나타내었다. 원료는 추출기(Extractor)하부에서, Caustic은 상부에서 공급되어 서로 접촉하게 되고, Caustic에 용해되는 Mercaptan은 탄화수소 상으로부터 Caustic 상으로 이동한다. Mercaptan을 함유한 Caustic은 공기와 혼합되어 산화기(Oxidizer)로 공급되고, 산화기에서 촉매반응을 통해

Mercaptan은 물에 용해되지 않는 Disulfide Oil로 전환되어 Caustic으로 부터 분리된다. 분리된 Caustic은 다시 추출기로 공급된다. 아래에 추출기 및 산화기에서의 화학반응식을 나타내었다.

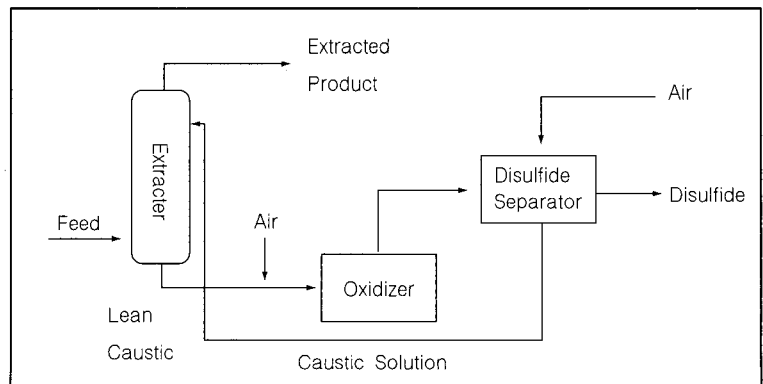


Merox공정은 투자비 및 운전비가 저렴한 장점이 있어, 과거

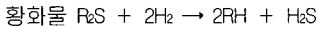
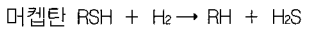
황함량 기준이 높았을 때는 탈황 필요성이 낮아 매우 유용하게 사용되었으나, 황함량 기준이 강화될수록 그 효용성이 낮아지고 있다.

5. 수첨탈황공정 (Hydrodesulfurization Process)

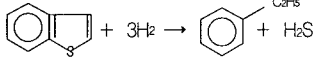
수첨탈황공정은 촉매 존재하에서 수소를 첨가하여 유분중의 황성분을 H₂S로 전환 제거하는 공정으로, 그림 4에 대략적인 공정의 Flow Diagram을 도시하였다. 유분과 수소가 혼합되어 촉매가 충전된 반응기로 투입되고, 반응 후 H₂S, 수소 및 분해가스는 분리기에서 유분으로부터 분리된다. 분리된 가스 중 H₂S는 아민으로 처리 분리되어 황회수공정으로 보내지고, 미반응 수소는 다시 신규로 투입된 유분과 혼합되어 반응기로 공급된다. 아래에 황화합물별 화학반응식을 나타내었다.



〈그림 3〉 Extractive Merox 공정 개요



Benzothiophene



수첨탈황공정은 휘발유부터 중질유까지 처리할 수 있으며, 질소 및 금속 성분들도 제거된다. 반응 온도는 일반적으로 230~430℃ 이나, 코크스 생성을 적게하기 위해서 가능한 한 저온에서 운전하며, 촉매의 비활성화가 진행됨에 따라 반응 온도를 상승시킨다. 반응압력은 30~200 Bar 이며, 이 중 휘발유 탈황시에는 방향족이 수소화 되지 않도록 저압이, 중질유 탈황시에는 방향족도 수소화 될 수 있도록 고압이 사용된다.

촉매는 대상 유분의 종류 및 제품의 요구 규격에 따라 다른 것을 사용하며, 표면적이 넓은 알루미늄 담체에 전이금속(니켈, 코발트, 텅스텐)을 분산시켜 제조된다. 촉매의 수명은 처리 유분의

종류, 온도, 수소분압, LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 등 운전조건에 따라 다르며, 일반적으로 나프타 및 경유는 4~5년, 중질유는 1년 정도이다.

다음에 FCC나프타, LGO 및 중질유 수첨탈황에 대해 보다 상세히 기술한다.

가. FCC나프타 수첨탈황

FCC나프타 수첨탈황시 옥탄가가 높은 올레핀이 옥탄가가 낮은 파라핀으로 전환되어 옥탄가 손실이 발생되기 때문에, 지나친 옥탄가 손실을 방지하기 위해 탈황율 약 90% 수준으로 운전하나, 탈황과정 중 약 2정도의 옥탄가 손실이 발생한다. 반응온도는 약 230℃, 압력은 약 30Bar 정도로 LGO 및 중질유 탈황 공정에 비해 공정운전 가혹도가 낮다⁵⁾.

FCC나프타 수첨탈황 공정은 50MBPD규모 기준 약 230억원의 투자비와 연간 약 270억원의 운전비가 소요되며, 투자비에 비

해 운전비 규모가 큰 것은 옥탄가 손실분 보충에 드는 비용 때문이다⁵⁾.

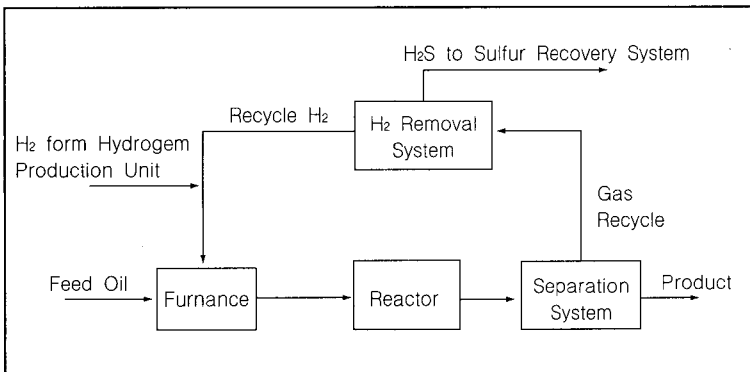
나. LGO 수첨탈황

LGO 수첨탈황 공정으로는 기존 탈황공정 (Conventional Hydrodesulfurization Process), 심도탈황공정 (Deep Hydrodesulfurization Process), Two-Stage 탈황공정 및 Synsat(r) 등이 있다²⁾.

기존 탈황 공정은 반응 온도 320~400℃, 압력 30~50 Bar, LHSV 2~4 인 운전조건을 사용하며, 탈황율 80~90%, 경질유분 생성율 약 2~3% 수준이다.

LGO의 황함량이 1.5% 수준이어도 탈황 처리하면 약 0.15~0.3% 수준으로 저감되므로, 경유 황함량 규격이 0.2~0.3% 수준일 때는 사용하는 데 문제없다. 그러나 황함량 규격이 0.05% 이하로 강화되면 기존 탈황공정의 탈황율로는 황함량 규격을 만족할 수 없게 되어, 심도탈황 공정이 사용되기 시작하였다.

심도탈황공정은 기존 탈황 공정에 비해 수소 분압, 반응압력, 반응온도는 높이고, 처리량은 낮추며, 보다 활성이 우수한 촉매를 사용한 것이다. 이 공정의 운전조건은 반응온도 340~400℃, 압력 30~70Bar, LHSV 1~4이며, 탈황율은 약 96%, 경질유분 생성율은 2~3% 수준이다. 그러나, 기존 탈황공정에 비해 탈황율은 높아졌지만 압력이 높아지고,



〈그림 4〉 수소화탈황 공정 개요

LHSV가 감소된 때문에 투자비가 커진다.

한편, 최근 황함량 규격이 0.005%(50 ppm) 수준으로 강화되고 이와 함께 방향족함량규격도 10% 이하로 강화(기존 제품의 방향족함량은 약 30% 수준)되면서 보다 탈황율이 높고, 방향족 성분도 함께 제거할 수 있는 탈황공정에 대한 요구가 생겼다. 이러한 요구에 대응하기 위해 Two-Stage 탈황공정이 개발되었으며, 이 공정은 앞서 기술한 두 가지 탈황공정이 단일 반응기를 사용하는데 반해 두개의 연속된 반응기를 사용하는 특징이 있다. 첫번째 반응기에서는 탈황과 함께 질소 제거 반응도 함께 수행되고, 두번째 반응기에서는 방향족 제거 반응이 수행된다. 방향족 제거 반응기에는 귀금속이 담지된 촉매가 사용되며, 이는 유황에 의한 피독현상이 심하게 발생하므로 첫번째 반응기에서 10ppm 이하로 유황함량을 낮추어야 한다. 이 공정의 운전조건은 반응온도 335~360℃, 압력 30~60 Bar, LHSV 0.5~1 이며, 탈황율은 약 99.9%, 방향족 제거율은 약 70%, 경질유분 생성율은 2~3% 수준이다. 그러나, 복잡한 공정구성 때문에 앞서 언급한 심도탈황공정보다 투자비가 크다.

최근, Two-Stage 탈황공정보다 저온에서 운전하고 공정 구성이 간단한 Synsat(r)공정이 ABB Lummus Crest와 Criterion사에 의해 개발되었다.

이 공정은 반응기 상단에는 탈황 촉매를 하단에는 방향족 제거 촉매를 충전하고, 유분은 반응기 상단에서 수소는 반응기 하단에서 공급되도록 설계하였다. 따라서 반응기 상단으로 공급된 유분은 탈황되어 하단으로 이동하고 여기서 방향족 제거 반응이 진행된다. 이 공정의 운전조건은 반응온도 260~320℃, 압력 48~62 Bar, LHSV 0.5~1 이며, 탈황율은 약 99.9%, 방향족 제거율은 90% 이상, 경질유분 생성율은 1% 이하이다.

황함량 0.005%인 경유 제조를 위해 사용되는 탈황공정들(Two-Stage, Synsat)은 40MBPD 규모 기준 약 1000억원의 투자비와 연간 약 350억원의 운전비가 소요되므로, 황함량 0.05%인 경유 대비 0.005% 경유에 세금 혜택을 주는 국가에서만 제한적으로 운전되고 있다.

다. 중질유 수첨탈황

중질유는 구성 성분이 일정하지 않고, 황화합물의 함량이 높으면서 이들의 구조도 복잡하고, 아스팔텐이나 니켈, 바나듐, 철 등의 금속을 많이 함유하고 있어 탈황공정 운전조건을 정하기 어려울뿐만 아니라 피독이 심해 촉매 수명이 짧다³⁾.

중질유 수첨탈황공정에서는 탈황반응 뿐만아니라 수소화 분해 반응도 동시에 일어나 약 25~65%의 유분이 경유 이하의 경질유분으로 전환된다. 원료로는 VGO와 AR이 주로 사용되는

데, 경유생산을 목적으로 할 때에는 VGO를 처리하고, FCC등의 전처리 공정으로 사용할 때에는 AR을 처리한다.

중질유 수첨탈황공정의 구성은 LGO 수첨탈황공정과 유사하나 3~4개의 반응기를 직렬로 연결하여 사용한다는 것이 가장 큰 차이점이다. 첫번째 반응기에서는 고체입자와 금속이 제거되고 CCR 값이 낮아지며, 후단 반응기들에서는 탈황 및 수소화 분해 반응이 진행된다.

이 공정의 운전조건은 반응온도 370~430℃, 압력 70~200 Bar, LHSV 0.5~1.5 이며, 탈황율은 약 85% 이다. 앞서 언급한 FCC나프타 및 LGO 수첨탈황공정에 비해 수소 소모량이 훨씬 많은데 이는 수소화 분해 반응 중 수소가 소모되기 때문이다. 중질유 수첨탈황 공정은 50MBPD 규모 기준 투자비는 약 3000억원, 운전비는 연간 약 500억원 이상이 요구된다.

6. 기타

최근 촉매분해 나프타 탈황시 기존 공정들에 비해 투자비를 약 20% 절감할 수 있는 새로운 수소화 탈황공정 및 운전비를 약 80% 절약할 수 있는 흡착공정에 대한 개발 발표가 있었으나 아직 상용화 실적이 없다^{5,6)}.

LGO를 대상으로한 생물학적 탈황공정 개발에 대한 연구 및 실증공정 운전에 대한 발표가 있었으나, 유황을 제거하는 박테리아

가 LGO도 소모하고, LHSV(0.1 수준)가 중질유 수첨탈황공정(최소 0.5) 보다 낮고, 탈황율이 30~80% 수준으로 낮은 것 등이 문제점으로 지적되고 있다. 향후 이러한 문제점들이 해결될 수 있는 우수한 성능의 생물학적 촉매(Biocatalyst)가 개발되며 생물학적 탈황공정은 수첨탈황공정에 비해 투자비는 50% 수준, 운전비는 처리 유분에 따라 0~50% 수준으로 낮아질 것으로 예상되지만, 실제 적용은 아직 요원한 상태이다²⁾.

이외에도 Fisher-Tropsch 반응을 통해 LNG를 등유 및 경유로 제조할 수 있는 합성반응공정이 Shell에 의해 개발되었다. 합성반응공정을 통해 제조된 등유 및 경유는 황을 전혀 함유하고 있지 않고, 파라핀 구조만을 가지기 때문에 세탄가가 높은 장점이 있다²⁾. 그러나, 제조 단가가 높아 현재의 원유 가격 수준에서는 경제성이 없을 뿐만 아니라, LNG 부존 자원이 있는 국가에서만 한정적으로 사용 가능하므로 국내

적용은 불가능하다.

7. 결론

황함량 규제 강화에 대응하기 위해 다양한 탈황공정들이 개발되고 있으며, 기 개발된 탈황공정 중 상업적 가치가 있고, 성능이 우수한 것은 수첨탈황공정이다. 신규 개발된 수첨탈황공정들은 탈황효율 향상을 위해 반응온도와 압력을 높임에 따라, 투자비 및 운전비가 기존 공정들 보다 크다.

FCC 나프타를 수첨탈황하면 옥탄가 손실이 발생하여 이의 방지를 위한 공정개발이 진행중이며, 경유에 대해서는 탈황과 방향족 제거가 함께 이루어지는 공정개발이 지속되고 있다. 중질유 탈황에 대해서는 촉매 수명 연장 및 탈황효율 향상 연구가 지속되고 있다.

한편, 수첨탈황공정 도입에 실제 소요되는 투자비는 수소생산 설비 및 황 회수시설 등에 대한 투자비를 추가로 고려해야 하므

로 앞서 언급한 규모 대비 약 1.5배 이상 증가할 것으로 예상된다.

〈참고문헌〉

1. "석유사업법 연료유 품질기준 변경," 석유와 운할, 봄호, 83, 1999.
2. Distillate Desulfurization, PERP Report No. 93S1, Chemsystems, 1995.
3. Advances in Hydrotreating and Hydrocracking Process/Catalyst Technologies to Meet Challenges in Clean Fuel Requirements, Increasing Light Products Demand, and Declining Crude Quality, Hydrocarbon Publishing Company, 1995.
4. Modern Petroleum Technology, The Institute of Petroleum, 1989.
5. Octane Week, Vol. XIII, No.32, 1998.
6. "Consider Latest Low Cost Breakthrough for Low Sulfur Gasoline," World Refining, a Special Edition, 1999.