

殘 渣 油 의 輕 質 化

李 文 得 · 李 仁 哲*

서울대학교 工科大学 工業化學科

*미국 Utha 대학교 燃料工學科

Upgrading of Petroleum Residue

Moon-Deuk Lee, and In-Chul Lee*

*Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 150, Korea*

**Department of Fuel Engineering,
University of Utha, S.L.C., Utha 84108, USA*

요 약

잔사유 및 중유오일을 함유한 모래의 질을 개선하는 문제는, 이들 원료가 함유하고 있는 높은 금속 함유량이 촉매분해 또는 수소처리 등의 공정에 사용되는 촉매를 피독시킨다.

금속이 많이 함유된 원료는 코킹, 탈 아스팔트 공정, 수소생성 용매사용, 산 추출법 및 극성용매에 의한 침전 등의 방법을 사용한다.

코킹에 대한 용매, 탈 아스팔트 공정 등의 선택은 원유의 형에 따라 함수관계를 가진다. 그러나 탈의 처리문제는 아직 불확실하다.

잔사유의 경질화에 있어 가장 경제적인 공정은, 앞으로 잔사 수소처리공정이 주된 역할을 할 것으로 기대된다.

ABSTRACT

The shortage of crude oil supply placed an increased emphasis on methods of upgrading petroleum residue, heavy oil and oil bearing sands. However, the high metal content of these stocks will result in poisoning of the catalysts used in processes such as catalytic cracking, hydrocracking and hydrotreating.

For treatment of high metal feedstocks, processes such as coking, deasphalting, use of a hydrogen-donor solvent, extraction with acid, and precipitation with a polar solvent are used.

Selection of the most economic process route for residuum conversion is not straightforward; however, if crude oil price continues growing upward more rapidly than solid fuels do and if high sulfur tar and coke prices remain comparable with those of other fuels, then processes for elimination of high sulfur by-products will become more attractive. With this in view, it is apparent that residuum hydroprocessing will play a major role in residuum conversion in the future.

I. 서 론

1 차 석유위기 이래 석유의 고갈이 예견되어 전 세계적으로 대체에너지의 개발이 활발히 진행되고 있다. 그러나 가까운 장래에 석유에 대체될 만한 에너지 자원은 발견될 전망은 없다. 특히 수송용 연료와 경유 및 방향족화합물과 오베핀에 대한 수요는 향후 점차 증가될 것으로 예상되어 다른 자원들로 쉽게 대체되기 어렵다.

우리나라의 석유화학공업은 중질유 중심의 정유과정으로 부생되는 대량, 저렴한 잉여나프타를 원료로 하여 경이적인 발전을 하여왔다. 그러나 전 세계적인 에너지위기는 계속하여 저렴한 생산나프타를 원료로 하는 과거의 원료체제를 계속 유지하기는 곤란하다.

현재 화력발전소 등이 지향하고 있는 중유로부터 LNG 또는 석탄등의 연료로의 전환이 계획대로 진행된다면, 미국의 석유정제업체와 달리 중질유를 분해하여 나프타 및 중간류분을 제조하는 체계가 적어도 현재의 가격구조하에서는 경제적으로 성립할 수 없는 우리나라의 석유정제업체는 자연히 중유 수요 감퇴에 따른 처리중유를 감량시킬 수 밖에 없을 것이다.

또 장래 대량으로 부족되리라고 생각되는 석유화학용 나프타의 전량을 수입만에 의존한다는 것은 현실문제라 불가능하다고 생각하여야 하며 그 부족분을 탄 원료에서 구하여야 한다. 이 경우 잔사유가 원료대상으로 주목된다.

잔사유를 분해하여 나프타 및 중간류분으로 전환하는데 있어서의 잔사유의 탄소량의 저하, 탈황소 및 탈아스팔트에 대한 공정을 조사하고 또 이때 사용되는 각종 촉매에 관하여 검토하며 아

울터 이러한 화학적 정유공정의 경제적인 면도 고찰하기로 한다.

II. 잔사유의 경질화

오늘날 정유기술자들이 연구하는 새로운 수율 증가 공정은, 석유를 증류하는데 있어서 최저수준을 더 낮추자는데 있다. 그러나 이들 원유중의 높은 금속함유량은 공정에 사용되는 촉매가 피독되는 결과를 초래한다.

중유잔유를 전환시키는 대부분의 공정들은 수소첨가와 탄소량의 저하라는 2개 기본공정의 조합에 기초를 두고 있다.

중유잔유들의 특징은 농축된 다 방향성고리들이 미셀상으로 서로 연결되어 거대한 분자들을 이루고 있는, 소위 아스팔트의 함유량이 높는데 있다. 결과적으로 중유잔유의 수율증가 공정은, 이 아스팔트 성분을 어떻게 처리하는가에 따라 많은 영향을 받는다.

(1) 탄소량의 저하공정은 중유잔유로부터 H/C 비가 가장 낮은 상태에서 탄소를 코크로 제거하고, 황 및 질소 산화물, Ni와 V의 유기금속화합물을 제거하여, 분해된 증류성분을 얻는 공정으로 이루어져 있다. 이러한 방법의 예로는 코킹, 잔사촉매분해 등이 있다.

(2) 수소첨가 공정은 수소분해 공정 및 수소처리 공정으로 이루어지며, 즉 아스팔트와 경유 산출 후, 탄소함유 잔사를 갖고 있는 중성분을 수소분해하고 촉매위에 침적되는 잔사유내의 금속성분을 제거하고 또 황을 제거하는 공정으로 구성되어 있다. 그러나 실제 특별한 정유조건에 따라 여러가지로 적용되는 각종 잔사유의 전환

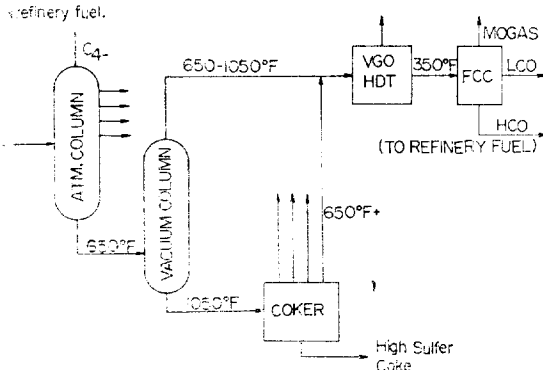


Fig. 1. Delayed Coking

공정이 있다.

잔사유를 수송유로 가장 높은 수율로 전환시킬 수 있는 경제적인 방법의 선택은 여러가지 요소에 의해 결정된다. 즉 원유성분과 가공성 여타 다른 성분을 취급하는데 필요한 가공성이 좋은 변형성 제품 및 실제 정유공장에 있어서의 다른 각종 조건등에 의하여 결정된다.

Rossi¹⁾ 등은 원유형태, 부산물의 가치, 그리고 잔사유를 처리하는 과정등에 따라 가장 경제적인 공정을 선택하는 방법등을 비교하였다.

(3) 코킹(coking)은 오늘날 사용되고 있는 잔사유 전환공정의 주된 공정을 이루고 있다. 넓은 상업적 수용성 때문에 지연코킹(delayed coking)은 그 보다 상업성이 적은 다른 공정들에 대하여 측정기준의 지표로 사용되고 있다. 코킹은 근본적으로 잔사의 저 H/C 비 성분을 코크로 전환하는 열 전환공정이다.

황 및 금속을 많이 함유하고 있는 코크는 주로 보일러용 연료로 소비되고 있으며 열량면에서 불매 기름보다도 석탄에 대응하는 가치를 지니게 될 것이다. 원유를 코킹할 때에는 경제적인 면에서 이러한 불리한 점을 감수해야할 것이다.

지연코킹 정유과정에서 650°F 분별공정의 유통도를 Fig. 1에 도시하였다. 코크원은 1050°F 감압증류 잔사이다.

모든 경우에서의 코크수율은 최종과정에서 약 900°F의 중코크 가스유를 산출하는 전형적인 지연코크 조각을 표시한다.

중코크 가스유는 Chevron VGO 수소처리기에

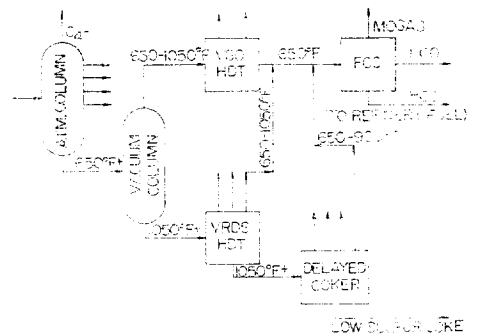


Fig. 2. VRDS and Coking

서 진공가스유와 함께 처리되며 높은 수율로 촉매분해 된다.

Chevron VGO 수소처리기는 방향족 코크 가스유를 상업적 규모로 처리하는데 성공적이었던 것으로 판명되었다.

경코크 가스유는 일련으로 진행되는 증류과정의 한 부분에서 처리되며, 중코크 나프타는 수소처리되고 일련의 나프타 처리공정에서 정제되어 mogas에 혼합된다. 생성된 소량의 FCC 중환유(heavy cycle oil)는 황 함유량이 낮고 정유 연료로써 사용될 수 있다.

(4) VRDS-코킹의 경우 배럴공정의 저부가 Fig. 2에 도시되어 있다. 정류공정의 유통과정은, 1050°F의 감압증류 잔사가 코킹되기 이전에 수소처리되는 점을 제외하고는 코킹의 경우와 흡사하다. 코킹 원유잔사를 Chevron VRDS 내에서 수소처리 하지 않았을 때 보다 더 나은 점이 Table 1에 나타나 있다.

이러한 잇점들은;

(1) 코크 공급원료의 코크 선구체(coke precursors)내에서 실질적인 환원이 일어남으로써 코크 수율을 낮추며

(2) 코크 공급원료중의 황과 금속의 양을 감소시킴으로써 높은 품질의(따라서 더 가치있는) 코크를 생산할 수 있다.

VRDS 작업조건은 대부분 고가로 이용되는 코크의 검사기준에 일치시킬 수 있다.

(3) 상당량의 감압잔사를 1050°F 이하에서 제품으로 수소전환시킴으로써 코크 공급율을 상당

Table 2. Reacting Condition.

Temperature	400—450°C
Pressure	5—20 kg/cm G
Residence time	1—5 hrs.

탄분말 존재하에 압을 상승시키고, 400°C 이상의 온도에서 열적으로 중석유를 처리하여 대체 코크탄소와 코크가공의 집합체뿐만 아니라 연료용 경유 및 화학원료를 생산하는 연속공정이다. 이 공정을 Fig. 4에 도시하였다.

이 공정의 반응조건은 지연코킹과 Visbreaking 사이의 코킹영역이다. 석탄분말을 첨가하는 이유는 반응조 벽에 코크가 침적되는 것을 방지하기 위해서이다. 반응조는 슬러리 교반용기로 장치되어 있으므로 이 공정은 연속유동공정으로 처리할 수 있다. 반응조건들을 Table 2에 기재하였다.

일반적인 정유 생산형이 Fig. 5에 도시되어 있다.

Cherry 공정을 아스팔트 광정에 적용시키면, 매 공급량당 경유의 수율은 Fig. 6에 도시된 바와같이 15% 증가한다.

원 잔사의 유동화촉매분해(Fluid catalytic craking)는 잔사를 열분해(Thermal craking)시키는데 사용되는 부분 계승체가 될 수 있음을 제시한다. 그러나 원 잔사의 FCC 과정에는 각종 기술적인 어려움이 따른다.

폐기가스를 제거하는 장치가 없을 경우에는 재생기에서 나오는 SO_x 가스는 법적 허용치를 초과하게 된다(제거장치는 비용이 많이 든다). 코

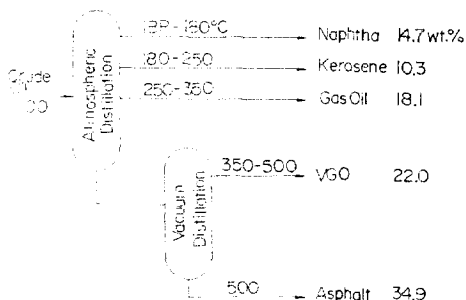
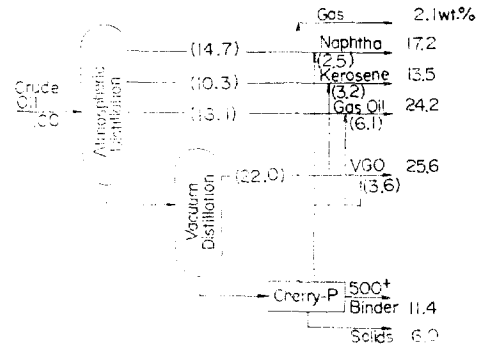
Fig. 5. Ordinary refinery product pattern.⁵

Fig. 6. Refinery (with Cherry-P) product pattern

크수율은 재래식의 감압가스유분해 방법보다 7~8배 높으며 열 제거문제는 재생기내의 증기 발생 코일을 이용하여 해결할 수 있다. 여기서 생성되는 증기는 전 정류공정에 필요한 양 이상으로 생성된다. 그외에 금속침착으로 인한 촉매의 비활성화는 촉매교환비용을 증가시킨다.

대기압하에서의 잔사수소처리공정(RDS/FCC)이나 감압가스유와 감압잔사 수소처리공정(VGO-VRDS/FCC) 모두 이러한 문제들을 가능한 허용수준까지 낮추는데 사용할 수 있다. VRDS/코킹과 같이 이 공정들의 조합은 전환을 위하여 수소첨가와 탄소제거 공정을 모두 이용한다. 그러나 FCC 재생기내에서는 생성된 코크를 연소시켜서 정유공정에 필요한 에너지를 공급하기도 한다. 따라서 이러한 방법으로 정유업자는 원유를 판매 가능한 경유류 제품으로 전환시키고 불필요한 부산물을 제거할 수 있다.

잔사는 Gulf HDS내에서 황, 금속 함유량이 낮은 증류제품으로 전환된 후 Guef FCC 공정에서 분해되어 높은 수율의 휘발유와 알킬화원료를 얻는다.

Guef HDS와 FCC를 함께 이용하는 방법은 1972 년초에 쿠웨이트산 환원원유⁴⁾ 공정에 의하여 처음 발표되었으며 그 후 일본 석유연구소⁵⁾에서 나프타와 증류연료의 생산을 위한 공정으로 연구되었다.

HDS의 탈황도 가용능력이 증가됨에 따라^{3,6)} 금속제거도 도, 탈황잔사내의 금속함유량이 순수감압가스유내의 금속 함유량에 비길만큼 향상

Table 3. Gulf FCC processing of HDS residua.

Case	A	B
Crude source	Sag river	Put river
FCC Charge	375°F ^a HDS III resid	375°F ^a HDS II resid
Conversion : vol. %	80.2	78.0
Yields : vol. % of charge		
Total C ₃ (propylene)	11.0(7.6)	10.6(7.3)
Total C ₄ (butylenes)	19.1(10.8)	17.9(10.2)
C ₃ -430°F (TBP) Gasoline	60.8	58.9
430-650°F Distillate	14.5	15.1
Decanted oil	5.3	6.9
Yields : wt. % of charge		
C ₂ & L gas	3.2	3.5
Coke	7.8	8.1
Gasoline properties		
API gravity	57	56
Sulfur : %	0.01	0.03
RON, clear	94	94.7
MON, clear	81.5	81.5
Distillate properties		
API gravity	17.0	18.0
Sulfur : %	0.24	0.50
SO _x emissions, vol. ppm(dry)		
CO boiler stack	170	520
Catalyst makeup rate:		
lb bbl fresh feed	0.5	1.4

되었다. HDS 잔사내의 저 금속함유도 Gulf HDS 공정의 특징으로써 높은 금속제거 활성과 높은 금속침전물에 대하여 강한 저항을 가지는 촉매를 사용한다.

최근 논문⁷⁾에 의하면, 다른 잔사탈황 공정에서는 이러한 금속오염성분을 수용하지 않고 제거하기 때문에 FCC 원료제조에는 덜 적합한 것

으로 밝혀졌다. HDS + FCC의 결합공정에 대한 유용성은 1973년 10월 일본 석유연구소⁸⁾에 보고된 바 있으며, 1974년 3월 AIChE⁹⁾에 보고되었다.

ATB와 HDS에 대하여 산출된 FCC 결과가 Table 3에 요약되어 있다.

휘발유 수율은 투입량의 60vol %이며, C₃-C₄올레핀의 수율은 18vol %이다. 휘발유의 옥탄가(RON, 깨끗한)는 94 또는 그 이상이었으며, 황 함유량은 0.01~0.03% 또는 각각의 FCC 투입량의 1/10%미만이였다. Table 3에서 CO 보일러 폐기가스에서 나오는 SO_x 배출량과 촉매 보충율도 주목할 만하다. 휘발유의 품질은 HDS와 FCC를 함께 이용했을 때 황 함유량과 옥탄가면에서 개선될 것이다. 이전에 보고된 바와같이⁶⁾ HDS 잔사를 분해하여 생성되는 FCC 휘발유는

Table 4. Sulfur and Octane quality in cracking of HDS residua

Sulfur : % in HDS resid(FCC feed)	FCC gasoline	
	Sulfur : %	RON, clear
0.5	0.03	94
0.3	0.02	94
0.1	0.01	94

Table 4와 같은 옥탄가와 황을 함유하고 있다.

Y. Sakabe와 T. Yagi¹⁰⁾는 잔사의 탈황공정에서 사용한 촉매를 잔사수소 분해하는데 이용할 수 있다는 사실을 발견하였다. 잔사수소분해는 비교적 높은 온도와 압력하에서 행함으로써 분해하는 동안에 자유라디칼들이 중합이 이루어진다. Co/Mo-알루미나 또는 Ni/Mo-알루미나는 탁월한 수소화과정 촉매로 이용함으로써 중합을 방지할 수 있다. 잔사내의 V와 Ni은 촉매의 표면과 결합하여 급격한 활성저하를 일으킨다.¹⁰⁾ 반면에 유기바나듐화합물은 원유가 함유하고 있는 아스팔트와 함께 열분해시켜서 얻은 콜로이드상의 금속바나듐이나 황화바나듐 촉매는 수소화반응에 대하여 비교적 좋은 활성을 나타낸다.¹¹⁾

이러한 현상들을 종합하여 그들은 정제된 Co/Mo-알루미나 촉매는 표면에 어느정도까지의 Ni과 V이 축적되어도 급격한 활성저하를 일으키지 않으리라고 생각하였다. 그들은 30~200 kg/cm²의 압력과 430~450°C의 조건에서 조업한 결과 미세촉매의 수소분해활성은 비교적 상당량의 금속이 축적되어도 별다른 활성저하를 나타내지 않음을 알았다. 이 사실으로부터 현재 가동되는 잔사 HDS 플랜트에서 사용한 촉매를 이용하는 방법을 생각하였고, 그 구조유동도가 Fig. 7에 도시되어 있다.

3 wt%의 미세촉매와 보충 및 순환 수소가스와 혼합된 가압 원료유가 첫번째 그리고 두번째 반응조를 거친다. 반응조는 모두 관형이며 내경 80 mm 길이 1,000 mm의 크기이다. 반응조내의 액상 내용물은 상승기체류에 의하여 완전히 혼

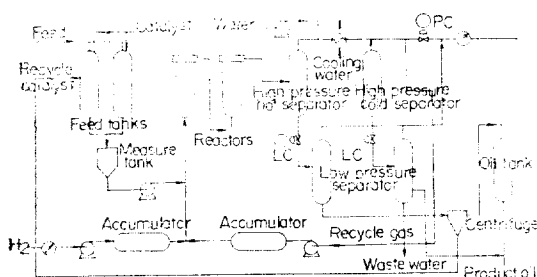


Fig. 7. Pilot plant flow for HFC process.

합된다. 반응조내에서 오일은 반응온도까지 가온되어 수소와 촉매에 의하여 경질유로 전환된다.

냉·온 분리기들을 통하여 증기가 분리된다. 고온분리기의 하부 내용물에는 촉매분말이 함유되어 있으며 원심분리기로 촉매를 분리하여 재순환시킨다. 그들은 이 공정을 HFC 공정이라고 명명하였다. 이 공정의 주요 특징은 다음과 같다.

(1) 수소 소모량이 전형적인 수소분해공정보다 적으며 51~181 m³/ton(약 300~1050 scf/bbl)범위이다.

(2) 조업압력을 변화시킴으로써 비교적 광역에 걸쳐서 전환이 이루어진다.

(3) 조업압력이 낮아서 분해반응은 더 넓게 알어난다.

(4) 탈황율은 낮는데 그 이유는 조업압력이 낮아서 V와 Ni의 제거율이 낮기 때문이다.

(5) 공급량은 실제 제한이 없다.

(6) 저압에서는 원료에 따라서 탄소가 형성되는 경향이 있으므로 원료마다 저압의 한계점이 변한다.

(7) 촉매의 비표면적이 크기 때문에 촉매의 금속가용능력이 크다.

(8) 사용한 촉매는 쉽게 회수할 수 있다.

(9) 코킹이 일어나지 않으므로 반응온도를 높일 수 있다.

(10) 각종 활성금속, 담체 방법이 있으므로 값싼 촉매를 이용할 수 있다.

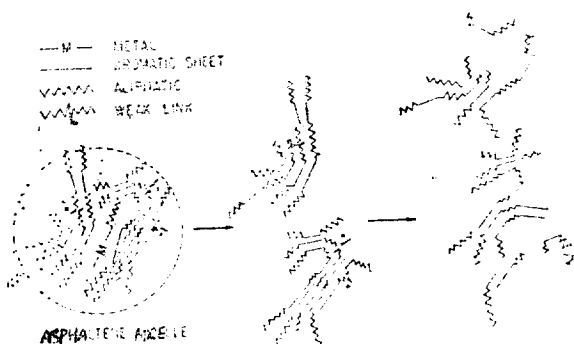


Fig. 8. Model of asphaltene cracking.

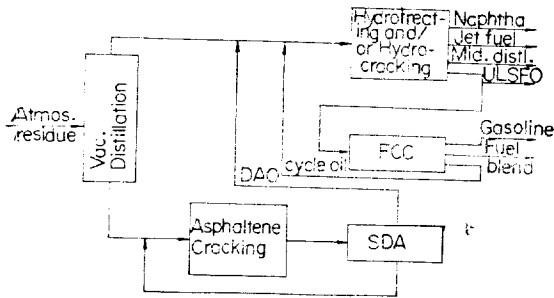


Fig. 9 Preparation of gasoline and middle distillate

C. Takeuchi¹²⁾ 등은, 분자량을 감소시켜 아스팔트를 경질 탄화수소오일로 전환시키는 과정과 관련이 있는 금속제거 능력을 가진 촉매그룹을 발견하였다. 그들의 촉매에 의한 반응은 같은 양의 수소를 쓰는 직접 HDS 촉매보다 아스팔트분해, 금속제거반응, 분자량의 감소등에서 높은 효율을 나타내었다. 그들은 모든 반응의 공통된 특징은, 가장 무거운 아스팔트분자를 활성화시키는 것이라는 사실을 발견하였다. 중 잔사유의 물리적 성질을 결정짓는 성분의 전환은 자연적으로 비중, 점도, 분출점등을 감소시키는 역할을 한다. 아스팔트분자의 물리적 구조가 Dickie와 Yen¹³⁾에 따르면다면 반응기구는 Fig. 8와 같이 생각할 수 있다.

아스팔트 미셀내의 V와 Ni 같은 금속이 결합체 역할을 하여 거대분자를 형성하며 이러한 금속들을 제거함으로써 아스팔트 미셀의 회합을 파괴시킬 수 있다. 분자량을 감소시키는 과정의 진행은 약한 결합으로, 분리는 결합의 부분적인 파괴과정을 거친다.

아스팔트분해 기술이 가장 유용하게 쓰이는 분야는 많은 아스팔트와 금속을 함유하는 감압잔사의 공정이다. 즉 감압잔사는 경질제품의 필요에 따라 휘발유와 중 증류유로 질을 높일 수 있다. Fig. 9는 아스팔트 분해공정을 현재 사용되는 수소분해공정 및 FCC 공정과 결합시킨 것을 도시한 것이다.

이러한 배열을 이용하여, 정류시 휘발유, 나프타, 직트연료, 중 증류유에서 초 저유황 함유 연료유에 이르는 고가의 증류유들의 수율을 극



Fig. 10. Direct HDS vacuum residue

대화할 수 있도록 배열할 수 있다.

산화질소와 황의 배출을 동시에 방지하기 위하여 정제된 연료가 필요할 때 Fig. 9에서와 같은 반응조건 및 수소처리 촉매를 선택함으로써 비교적 적당한 양의 수소를 사용하여 극소 황 함유 연료유를 얻을 수 있다.

Fig. 10에 도시한 바와 같이 현재의 소화순환공정이 없는 직접 HDS를 아스팔트 분해공정과 함께 진공잔사의 수소탈황공정에 사용하여 더 경제적인 공정으로 이용할 수 있다.

품질이 좋은 코크를 판매할 수 있는 곳에서는 황과 금속을 많이 함유하는 원유에 대하여 코크 원료의 탈황 및 탈금속 과정을 함께 조합시킬 수 있다. 이 조합된 수소첨가/탄소제거 공정(VRDS/코킹)은 대부분의 원유에 대하여 VRDS 수소처리기내에서 필요한 품질의 진공잔사 수소처리제품을 얻을 수 있으므로 다른 여타공정이 갖고 있지 않은 장점을 갖고 있다.

어떤 원유에 대해서는 용매 탈아스팔트(SDA)공정이 유망성이 있다. 적절한 용매와 조업조건을 선택하여 SDA 타르에서 코커로 부터의 지연 코크를 얻을 수 있다. 이러한 형의 탈아스팔트 공정에서 얻어진 탈아스팔트 오일은 일련의 수소처리 및 유동화촉매분해 공정을 거침으로써 지연코크보다 높은 수율의 경질제품과 소량의 부생성물을 얻는다. 용매 탈아스팔트 공정도에서 아스팔트 성분은 용매와 함께 선별되어 제거되며, 남은 비교적 탈아스팔트화된 오일은 전형적인 촉매분해공정에 따라 수소분해 후에 촉매분해시킬 수 있다. Fig. 11에 공정의 유통도가 도시되어 있다.

DAO의 수율은 가능하면 높여야하며 수송유를 최대한도로 얻기 위해서는 타르를 조절하는 것이 문제가 된다. 340°F 이상의 타르 연화점이 비교적 합리적인 최대치로 사려된다.

합성가스 및 수소를 생성하는 잔사유의 촉매

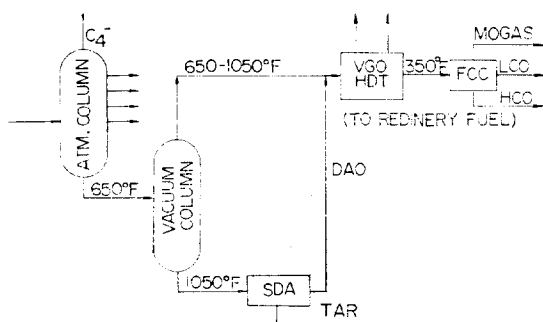


Fig. 11. Solvent deasphalting

수증기개질법은 실질적이고도 중요한 연구분야이다. 천연가스나 나프타 같은 저급 탄화수소의 수증기개질법에는 Ni 촉매가 사용되어왔다. 잔사유의 수증기개질시 Ni 촉매를 사용하는데 있어서 주된 장애요인은 잔유내의 황에 의하여 Ni의 활성면이 침해 당하는 것이다. Y. Morita¹⁴⁾ 등은 잔사유를 가스화하여, 합성가스 및 수소를 생산하는데 사용되는 백운석지지 Ni 촉매의 이용성에 대하여 열역학적으로 또 실험적으로 연구하였다. 그들은 백운석지지 니켈촉매를, 촉매가 황에 의하여 피독됨이 없이 합성가스 및 수소를 제조하는 다황 잔사유의 수증기개질에 이용할 수 있음을 밝혔다. 니켈-백운석 촉매를 이용하는 수증기개질공정은 가스화 반응조와 재생 반응조의 두 반응조로 구성된다.

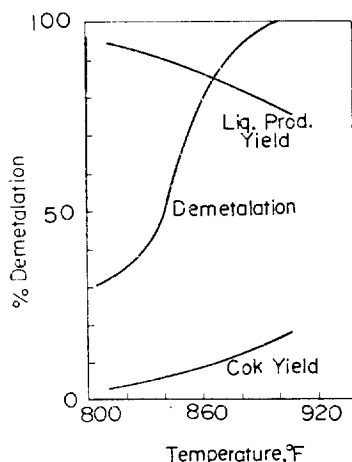
R.H. Fisher¹⁵⁾ 등은 금속을 함유하는 잔사증

Fig. 12. Thermal demetalation of residua

류에 Mn 파편을 다공성체로 이용함으로써 비교적 코크가 적게 생성되며 표면적이 적은 알란덤(Alundum)을 이용하면 탈금속화가 덜 이루어지는 사실에서, 비교적 다공성 파편이 탈금속화에 도움이 된다는 것을 알 수 있다. 상기한 다공성 파편을 이용하여 얻은 반응속도상수와 활성화에너지로부터 이 반응은 촉매반응¹⁷⁾이라기 보다는 열적반응¹⁶⁾임을 알 수 있다. 그들의 결과가 Fig. 12에 요약되어 있으며 여기서 온도에 따른 탈금속화와 액상제품 수율 및 코크생성간의 상호 의존도를 알 수 있다. 액상제품의 수율은 온도에 따라 변함이 없는 기상제품과는 달리 온도의 상승에 따라 감소한다. 따라서 온도가 상승함에 따라 액상제품의 감소량은 코크의 증가량으로 나타난다. 그러나 코크의 생성이 비교적 낮은 상태에서 높은 탈금속화가 이루어진다.

Fig. 13에서는 Eureka 공정¹⁶⁾의 구성도가 도시되어 있다.

원료는 제품오일분류기의 저부로 들어가서 관 내가스세척부의 증 순환유와 혼합된다. 공급원료는 분해와 스팀의 증발이 일어나는 충전가열기에 의하여 480~490°C로 급히 가열된다. 증잔사유 분해공정과 비교하여 이 공정의 주된 차이점은 대기압하에서 증기 스트리핑을 증잔사유의 열적분해와 동시에 행함으로써 반응물과 생성물의 피치(pitch)를 모두 액상에서 다룰 수 있다는 것이다. 여기서 생성된 피치는 계속 벨트로 이송되어 박편으로 굳어지는 마지막 피치 박편기 외에는 전 공정에서 고체로 다루어진다. 이렇게 함으로써 전 공정을 단순화하며 플랜트를 청결하게 하고 환경공해문제를 해결할 수 있다.

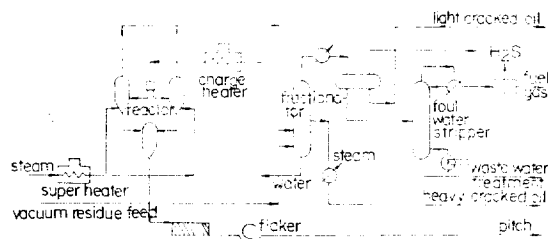


Fig. 13. Schematic diagram of steam cracking process for vacuum residue

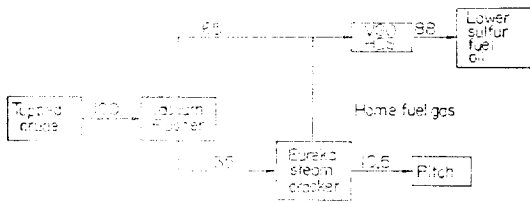


Fig. 14. Combined desulfurization with Eureka process an example with Iranian heavy topped crude

동시에 고온에서 우수한 유동성을 가진, 다량의 방향족을 함유하고 있는 제품의 피치는 여러가지로 유용성을 지니고 있다.

이 공정은 진공플래쉬보일러 및 기체오일 HDS와 함께 이용하여 상부의 다황 함유잔사를 탈황시키는 데 유용하다.

Fig. 14는 다 황함유 이란 중 잔사의 상부 잔사물을 상기한 조합공정을 이용함으로써 공급 원료의 약 10%에 이르는 석유피치와 함께 상부 잔사의 90%가 탈황됨을 보여주는 물질수지 예이다.

이 공정의 경제성은 피치를 소비할 수 있는 시장 및 저유황함유연료의 가격에 따른다. 피치 소비시장은 코크생산에 이용되는 석탄의 가격과 관련이 있다.

진공잔사를 용매로 처리할 때의 수율과 제품의 질에서 용기의 저부를 축소시킨 Rose 공정의 유용성을 알 수 있다.¹⁷⁾

이 공정은(Fig. 15 참조) 아스팔트, 윤활유, 수지, 촉매분해 원료, 그리고 특수한 제품들을 생산할 수 있다. 용매의 선택은 원료의 질과 필요한 제품의 질에 좌우된다. 용매/충전량의 비는 주어진 원료에 대하여 DAO의 질을 현저히 변화시킨다.

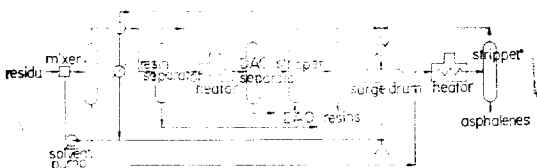


Fig. 15. ROSE process flow sheet

III. 결 론

원유공급의 부족으로 인하여 감압잔사 및 증유오일 함유도래의 질을 개선하는 방법이 강조되어 왔다. 그러나 이들 원료가 함유한 높은 금속 함유량은 촉매분해 또는 수소처리 등의 공정에서 사용되는 촉매에 해독을 끼치는 결과를 초래한다. 예로 금속을 제거하는 방법으로써 잔사의 수소처리방법은 잔사내 금속함유량이 비교적 소량인 것에 한정되고 있다.

금속이 많이 함유된 원료에 대해서는 코킹, 탈아스팔트공정, 수소생성용매 사용, 산추출법, 극성용매에 의한 침전등의 방법을 사용한다.

잔사유를 분해하여 나프타 및 중간유분으로 전환하는 방법으로써 직접분해법과 간접분해법이 있다. 전자는 감압잔사유를 코크 및 수소화분해장치에 직접 걸어서 분해하고, 증류유분을 수소화분해장치 및 접촉분해장치로 더 경질유로 분해하는 방법이고, 후자는 탈아스팔트 장치등으로 분해공정에서 타르상 잔사물을 생성하는 튜브를 사전에 제거한 후, 접촉분해장치 및 수소분해장치에 의해 분해하는 방법이다.

본 리뷰에서 살펴본바에 의하면 몇가지 중요한 결론을 내릴 수 있다. 가장 중요한 관건은 원유의 형에 따라서 가장 경제적인 잔사전환 공정을 찾는 일이며, 이 경제적인 면은 황 함유량이 높은 코크가격에 민감하게 영향을 받는다.

황 함유량이 높은 코크가격에 대한 원유가의 상승은 수소공정의 경제적인 면을 개선할 뿐 잔사 수소공정에는 아직도 기술적인 개발 여지가 있다.

코킹에 대한 용매, 탈 아스팔트 공정의 경제적인 면도 원유의 형에 따라 함유관계를 가진다. 그러나 타르 처리문제는 아직 불확실한 점이 많다.

잔사전환의 가장 경제적인 공정의 선택은 한 마디로 잘라 말할 수는 없지만, 만약 원유가가 계속 상승하여 고체연료 가격보다 더 상승하고, 황 함유량이 높은 타르와 코크 가격이 다른 연료와 비슷한 가격이 될 때에는 높은 황 함유부

산물을 제거하는 공정이 더 주목을 끌게 될 것이다.

이러한 견지에서 볼 때 앞으로 잔사전환공정에서 잔사의 수소처리공정이 주된 역할을 할 것임은 자명한 일이다.

위에서 기술한 바와같이 잔사유를 휘발유 및 등·경유 유분으로 분해하는 방법은 기술적으로 어느 정도 확립된 방법이지만 이것을 우리나라의 석유정제에 채택하려면 많은 문제점이 있다. 즉 석유의 분해에는 에너지를 많이 소비하므로 비용이 많이 먹는다는 점이다. 잔사유를 나프타로 분해한 후 이것을 다시 에틸렌등으로 재차 분해하는 것은 비경제적이다. 그런데 원유 및 잔사유로부터 직접 에틸렌등을 제조하는 경우, 나프타 분해에 비해 다량의 연료유가 부생한다. 따라서 본 프란트를 석유화학축에 도입할 경우, 이 연료유 처리문제가 발생한다.

그렇지만 이 문제는 화학적 정유법에 의하면, 증질유 분해에서 부생하는 연료유는 쉽게 처리될 수 있으며, 또 접촉분해에 의한 오레핀, 개질장치에 의한 방향족등은 석유화학제품으로서 보다 고 부가가치를 발견할 수 있을 것이다.

미국에 있어서 분해형 석유정제법이 설립할 수 있었던 배경은, 부가가치가 높은 휘발유를 주제품으로 생산하고 있기 때문이다. 우리나라의 석유정제도 과거의 판념에 사로잡히지 말고 우리나라의 특수성을 살려 부가가치가 높은 에틸렌 및 프로필렌 등의 석유화학제품과 경질연료유를 제조하는 독자적인 분해형 석유정제 패턴을 생각해야 할 시기가 도래하였다고 본다.

References

1. W.J. Rossi R.S. Deighton, and A.J. McDonald, "Get More Light Fuel From Resid," *Hydrocarbon Processing*, 56(5), 105(1977).
2. S. Oka, J. Kimoto, H. Matsui, H. Seki, and M. Kaneko, "Cherry-P Process(Treatment of Heavy Ends)," *Preprint Div. of Pet. Chem. ACS.*, 24(2), 678(1979).
3. H. Taylor, Jr., "Commercial Development HDS-Gulf HDS Process," presented to API Refining Division, 38th Midyear Meeting Philadelphia, Pa., May 16, 1973. Also, *Hydrocarbon Processing*, 51(5), 86(1973).
4. "Gulf Research Mates HDS, FCC for Making Gasoline," *The Oil and Gas Journal*, 70(9), 43(1972).
5. W.A. Horne, "Cost of Low Sulfur Fuels," presented to the Japan Petroleum Institute, Feb. 17, 1972.
6. R.E. Hildebrand, "HDS + FCC Ups Premium-Product Mix," *The Oil and Gas Journal*, 71(50), 112 (1973).
7. M. Skripek, et al., "Importance of Feed Characteristics in Resid Desulfurization," presented at 79th National Meeting, 8th Petrochemical and Refining Exposition, AIChE, Houston, March 16, 1975.
8. R.E. Hildebrand, et al., "Desulfurization and Catalytic Cracking of Residua," presented to Delaware Valley Section of AIChE, March 19, 1974, Drexel University, Philadelphia, Pa.
9. Y. Sakabe and T. Yagie, "Crack Resid with Spent HDS Catalyst," *Hydrocarbon Processing*, 58(12), 103(1979).
10. R.B. Galbreath, et al., "Hydrocracking of Residual Petroleum Stocks," *Proceeding of the 8th World Petroleum Congress*, vol. 4, 1971, p.129.
11. W.F. Arey, et al., "Advances in Desulfurization of Residual Fractions and Asphalts," *Proceeding of the 7th World Petroleum Congress*, vol. 4, 1967, p.167.
12. C. Takeuchi, M. Nakamura, and Y. Shiroto, "Upgrading of Residual Oils by Asphaltene Conversion," *Preprint Div. of Pet. Chem., ACS.*, 24(2), 666(1979).
13. J.P. Dickie, and T.F. Yen, "Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods," *Anal. Chem.*, 39(14), 1847(1967).
14. E. Kikuchi, M. Hashimoto, T. Noro, H. Sakurai, and Y. Morita, "Steam Reforming of Residual oils in the Fluidized Bed of Nickel-Dolomite Catalyst," *Preprint*

- Div. of Pet. Chem., ACS., **24**(2), 708 (1979).
15. R.H. Fisher, W.E. Garwood, and H. Heinemann, "Nonhydrogenative Demetalation of Residua Using Manganese Nodules," Progress in Processing Synthetic crudes and resids, Presented before the ACS Div. of Pet., Chicago meeting, August, 1975, p. 776.
16. R. Takahashi, and K. Washim, "Steam Crack Vacuum Residue," Hydrocarbon Processing, **55**(11), 93(1976).
17. J.A. Gearhart, "Solvent Treat Resids," Hydrocarbon Processing, **59**(5), 150(1980).