

超臨界水에 의한 重質油 改質工程

이운우

한국과학기술연구원(KIST)

국가지정 초임계유체연구실

발전 설비에 사용되는 중질유에는 황 성분과 같은 불순물이 많이 포함되어 있기 때문에 이를 연소하는 경우 환경오염이 발생하게 된다. 따라서 이러한 유해물질을 배출시키지 않도록 화력발전소에는 복잡한 정화설비를 하여야 한다. 더욱이 중질유에 황 이외에 금속성분이 함유되어 있는 경우에는 필터, 가스터빈, 증기터빈에 점착되어 장치의 부식을 가중시킨다. 일반적으로 화력 발전에 사용되는 중질유중의 불순물을 제거하기 위해서 탈황장치, 탈알카리 장치, 탈질장치 등이 필요하여 설비가 대형화되고 공정의 운전제어가 복잡해진다.

기존의 중질유(그림 1)의 개질은 상압증류, 감압증류(그림 2)에 의한 분리로 유용한 성분을 회수하는 방법이 이용되어 왔다. 그러나 이러한 방법은 다량의 잔사유 성분이 생성되고 이들 잔사유 성분은 일부가 아스팔트로 사용되는 것 이외에는 적극적으로 이용되고 있지 않는 상황이다. 이러한 잔사유를 이용하기 위해서는 접촉유동분해법, 열분해법 등의 기술이 있다. 접촉유동분해법으로는 제올라이트 촉매를 사용하고 있으며 개질제로서 수소를 사용하여야 하므로



그림 1 중질유



그림 2 Vacuum Tower

수소가스제조설비를 사용하고 있다. 이러한 경우 촉매가 coking에 의하여 표면에 다량의 탄소 성분이 피복되어 촉매의 수명이 짧은 문제점을 가지고 있다. 또한 열분해법에서는 열에 의하여 분해된 래디칼 형태의 fragment가 재 결합하여 잔사를 다량으로 생성한다. 한편 未利用 중질유에는 약 1wt%의 황이 포함되어 있는 데 엔진의 부식을 방지하고 환경에 유해한 SOx의 배출을 억제하기 위해서는 탈황설비가 필요하다.

이러한 문제점을 해결하면서 중질유의 改質化 반응의 효율을 좋게 하기 위하여 경질화/가스화 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일본의 미쓰비시재료주식회사에서는 중질유에 함유된 금속성분이나 황 성분을 무기염으로 만들어 제거함으로써 설비의 부식방지와 동시에 환경오염을 발생시키지 않는 초임계유체 기술을 개발하였다.

일본의 미쓰비시재료주식회사는 물의 초임계상태 ($T=480-650^{\circ}\text{C}$, $P=220-1000\text{bar}$)에서 중질유를 접촉시켜 열분해시켜 반응생성물로서 가스, 유분, 물, 그리고 잔사를 생성함과 동시에 탈황, 탈질소 및 탈금속을 하는 공정을 개발하였다. 중질유와 초임계 상태의 물을 접촉시켜 개질반응을 시킨 후 잔사를 분리하는 데 이 때 금속은 잔사에 포함되어 회수된다. 잔사가 제거된 유분은 물을 분리하여 재순환 시키고 다시 분리공정을 거치면 가스, 나프타, 등유, 경유, 그리고 중유로 분별 증류된다. 이러한 공정을 거치면 잔사의 생성량을 기존의 공정에 비하여 대폭적으로 저감하게 되며 효율적으로 탈황, 탈질소, 탈금속이 동시에 이루어진다고 한다. 일반적으로 초임계상태의 물에서 반응이 빠르고 중질유의 분해 효율도 좋다. 중질유에 함유된 황성분은 다음과 같은 반응을 통하여 중화되고 석출된다.



한편 반응기에는 산소를 주입하여 CO가 생성되도록 하여 활성수소를 생성을 유도하면 중질유의 경질화가 더욱 촉진된다.



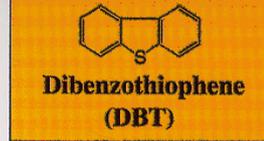
반응은 중질유와 물과 알칼리를 혼합한 에멀션을 초임계 상태의 수과 접촉시켜 반으시키면 중질유는 분해하여 탄화수소계 가스와 경질유, 그리고 수소 등이 합성되며 압력과 온도를 낮추면서 물과 분리를 시키는 공정을 거치게 된다. 이러한 공정은 중질유 중의 금속(예: V)성분, 황성분, 등의 불순물을 무기염 형태로 제거가 가능하기 때문에 중질유를 사용하는 발전 설비 (필터, 가스터빈, 증기터빈) 등의 장치를 부식시킬 우려가 없다. 이 공정을 채택하게 되면 종래의 탈황장치, 탈알칼리 장치, 탈질장치 등이 필요하지 않기 때문에 공정이 매우 단순해진다.

일본의 동북대학에서는 중질유를 초임계수에서 탈황하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. (그림 3) 이 연구에서는 dibenzothiophene (DBT)를 초임계수에서 H₂, CO, 그리고 유기물과 산소를 사용하여 NiMo 촉매 하에서 수첨탈황하는 공정을 연구하였다. 본 연구에서는 같은 조건이라면 H₂를 사용하여 황 화합물을 환원하는 것보다는 CO를 사용하는 것이 훨씬 효과적이라는 것을 밝혀내었다.

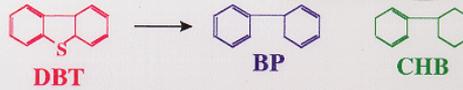
Catalytic Hydrogenating Desulfurization of Heavy Oil through Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water

Objective To remove sulfur from heavy oil with catalyst and supercritical water

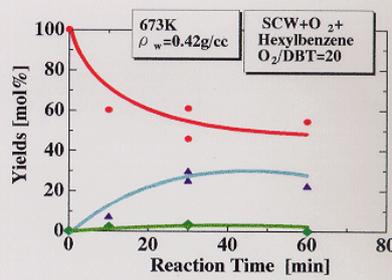
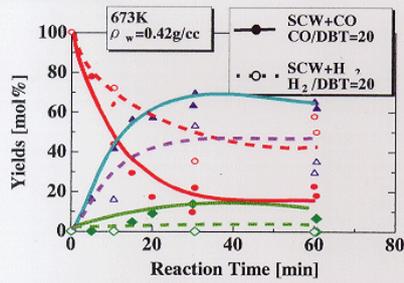
Model System DBT(10wt%) -toluene or hexylbenzene with NiMo-catalyst



Hydrogenation



Results



Activity for Hydrogenation
SCW+CO > SCW+H₂

In SCW, hydrogenating desulfurization occurred through partial oxidation

Hydrogenation Process with Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water

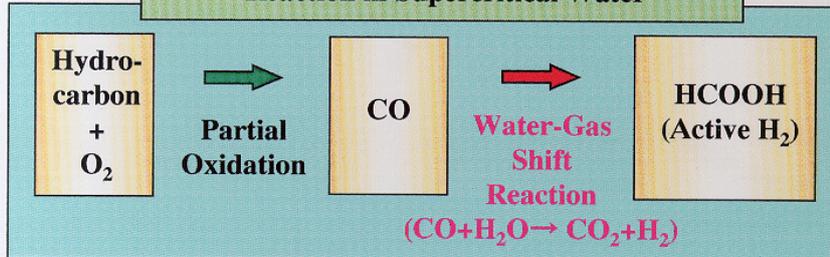


그림 3 일본 동북대학교 초임계수 탈황공정연구결과