

日本石油精製技術의 現況과 展望 ③

# 石油製品의 改質

—大韓石油協會 弘報室—

## 1. 머리말

**석** 유제품 수요구조의 中·輕質化에 대응하여 석유정제설비의 高度化가 요청되고 있다.

接觸改質장치에 대해서도 그 능력을 삭감·폐기하고 FCC(流動接觸分解장치)로 능력을 전환하는 것도 현실적으로 실시되고 있고 한정된 원료를 바탕으로 하여 한층 더 효과적인 생산방향으로 대응해야 할 상태에 박두해 있다.

원유처리량 삭감에 따른 원료의 경질화, 각종 분해장치에 의해 副生되는 분해나프타의 개질장치에서의 처리, 高옥탄価·無(低)鉛化가솔린 지향에 대처하기 위한 플옥탄価의 상승, 운전압력의 低壓化, 접촉수명 및 재생사이클의 연장을 위한 연속 재생방식의 채용 등 접촉개질법은 高過酷度프로세스의 시대로 접어들고 있다.

이들에 대처하기 위하여 개질장치에 대하여는 설비의 합리화, 최적운전 및 코스트의 감소를 추구해 가는 가운데에서 보다 自由度가 큰 프로세스의 개발과 촉매의 개발이 추구하고 있다.

## 2. 觸媒의 進歩

접촉개질법은 <表-1>에서 보는 바와 같이, 많은 프로세스가 개발되어 왔지만, 바이메타릭 촉매, 또는 멀티메타릭 촉매의 개발에 의해 접촉개질법은 획기적인 변혁을 가져왔다.

이들의 촉매의 개발 및 개량에 의한 프로세스상의 개선점은 주로 다음과 같지만, 앞으로도 더욱 高過酷度가 요구될 것으로 생각된다.

1) 운전조건의 過酷化

① 운전압력의 저하 ② 옥탄価의 향상 ③ 물비의 저하

2) 촉매수명 및 재생사이클의 연장(안정성의 향상).

3) 리포메트收率의 증가(선택성의 향상).

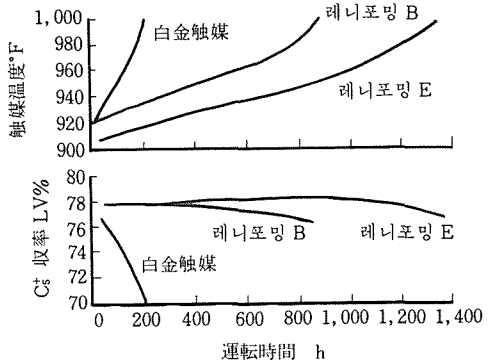
4) 수소발생량의 증가.

5) 白金의 절약(白金함유량 및 촉매충전량의 저하)

또한 바이메타릭 촉매 또는 멀티메타릭 촉매는 <그림-1>에서 일례를 보이고 있는 것과 같은 선택성,

<그림-1> 레니포밍 촉매의 比較 (加速壽命試驗)

試驗條件: 美國中部重質나프타, 102RON(單味), 200psig



(表-1) 接觸改質法 一覽

프로세스名	實施權所有会社名	稼動開始年	反應器 및 再生方式	觸媒	反應溫度(°C)	反應壓力(kg/cm <sup>2</sup> )	液空間速度(Vol/Vol/hr <sup>-1</sup> )	水素比(mol/mol)
Hydroforming	Standard Oil Development Co.	1940. 4	固定床 사이크릭再生式	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~540	10~25	0.4	3~4
Platforming	Universal Oil Products Co.	1949. 10	固定床 半再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	455~540	10~50	1~4	2~8
Catforming	Atlantic Refining Co.	1952. 8	固定床 半再生式	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	455~540	25~50	1~5	10
Fluid Hydroforming	Standard Oil Development Co.	1952. 12	移動床 再生式	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~510	15~40	0.3~2	3~40
Houdriforming	Houdry Process and Chemical Co.	1953. 11	固定床 半再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~510	10~45	1.5~5	3~10
Ultraforming	Standard Oil Co. (Indiana)	1954. 5	固定床 사이크릭再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~530	15~25	1~4	3~10
Sinclair-Baker Catalytic Reforming	Baker & Co. with Sinclair Refining Co.	1954. 9	固定床 사이크릭再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~520	15~40	1~5	3~10
Sovaforming	Socony Mobil Oil Co. & Socony Vacuum Oil Co.	1954. 11	固定床 半再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~510	15~45	1~5	-
Thermoform Catalytic Reforming	Socony Mobil Oil Co. & Socony Vacuum Oil Co.	1955. 3	移動床 再生式	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	510~540	7~15	0.2~2.5	3~6
Orthoforming	M. W. Kellogg Co.	1955. 4	流動床 再生式	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~510	15~35	0.3~1	-
Hyperforming	Union Oil Co. (California)	1955. 5	移動床 再生式	CoO-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	430~480	30	1.0	-
Powerforming	Esso Research & Engineering Co.	1955. 7	固定床 사이크릭再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~540	10~25	1~7	3~5
IFP Catalytic Reforming	Institut Francais du Pétrole	1964.	固定床 半再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~540	15~40	1.5~4	3~7
Magnaforming	Engelhard Minerals & Chemicals Corp.	1967. 5	固定床 半再生式	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	455~540	7~35	1~4	2.5~10
Rheniforming	Chevron Research Co.	1970. 1	固定床 半再生式	Pt-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~515	7~35	1~4	3~7
CCR Platforming	Universal Oil Products Co.	1971. 1	移動床 再生式	Bimetallic Catalyst	-	7~10	-	-
IFP Continuous Reforming	Institut Francais du Pétrole	1973.	移動床 再生式	Bimetallic, Multimetallic Catalyst	-	7~10	2~3	-

안정성 등의 현저한 특성의 향상을 보여 주고 있지만, 최근에는 더욱 우수한 특성을 지닌 촉매가 개발되고 있다.

### 3. 再生技術의 進歩

바이메타릭觸媒 또는 멀티메타릭觸媒는 再生工程에 의해 白金의 재분산 및 酸性기능의 부활 등이 완전히 행해져 거의 100%의 회복이 가능케 되므로 반영구적으로 사용할 수 있다.

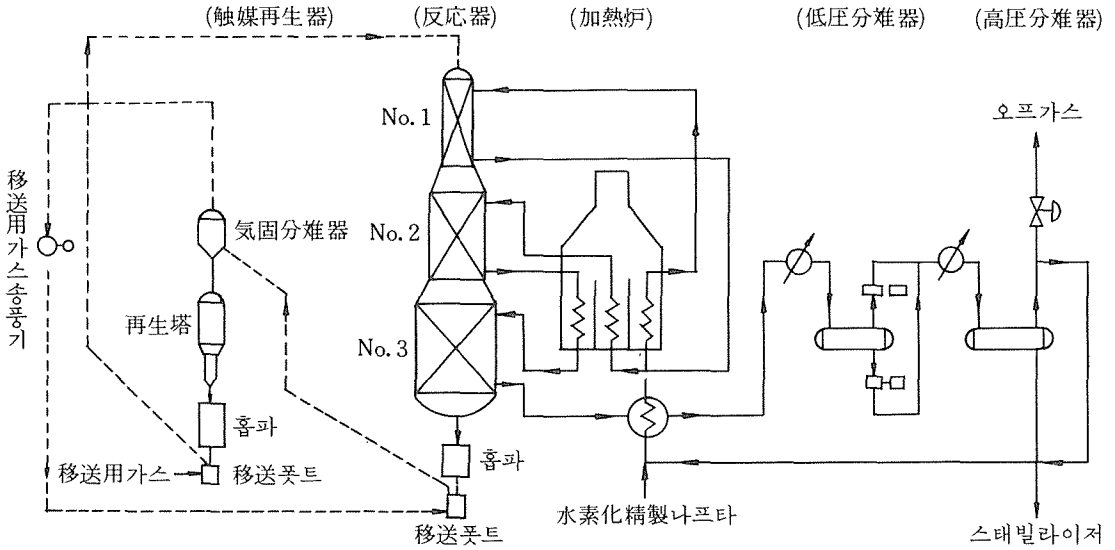
半再生방식의 재생소요시간도 수일간 정도로 단축되어 왔지만, 裝置의 운전을 정지하지 않고 재생을 행하는 방법으로는 스윙·리액터를 갖춘 사이크릭再生方式이나 최종리액터만 3개월마다 재생하는 최종리액터再生方式 등이 있다. 그러나 접촉개질법에서는 高過酷度운전, 촉매수명 연장 등을 목적으로 하여 연속再生方式이 많이 채용되고 있다.

이것은 리액터를 移動床으로 하여 최종리액터底部에서 사용이 끝난 촉매를 빼내어 재생탑에서 재

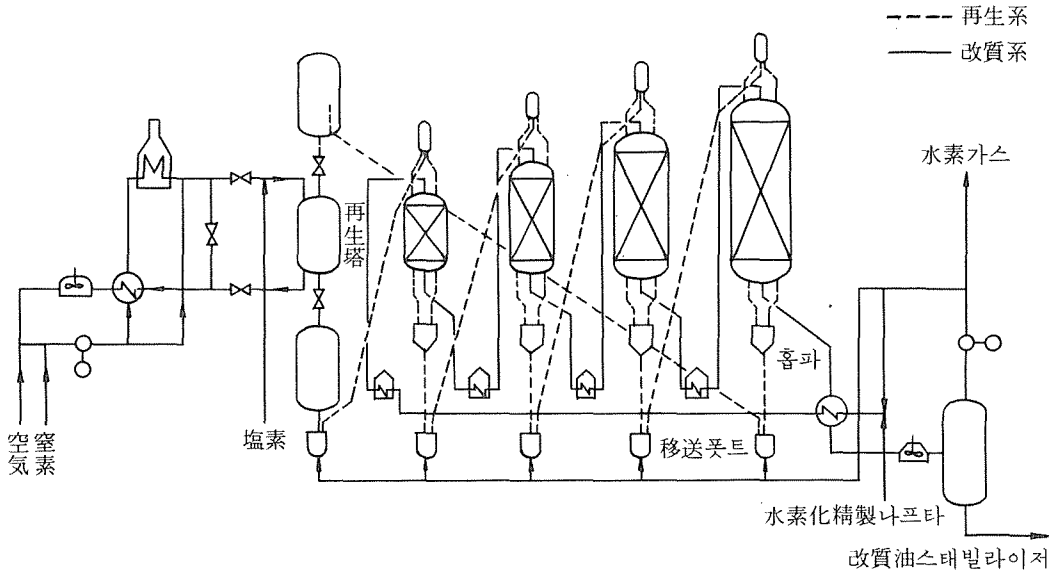
생시킨 후 제 1 리액터 頂部에 보급하는 방법으로  
서, 촉매는 리액터의 1 탭→2 탭→3 탭→재생탑으  
로 순조롭게 운반된다. 이 連續再生方式에는 UO  
P (Universal Oil Products Co.) 가 개발한 <그림-

2>에서 나타내고 있는 방식과 IFP (Institut Fran-  
cais du Pétrole) 가 개발한 <그림-3>에서 나타  
내고 있는 방식이 있다.

<그림-2> 連續再生式 플래트포밍法



<그림-3> 連續再生式IFP 리포밍法 (아로마이저)



#### 4. 原料의 輕質化

접촉개질장치 원료유는 앞으로 다음과 같은 이유  
로 현재보다 더욱 경질화하여 갈 것으로 예상된다.

- ① 冬節期の 등유 증산대책上 등유의 초류점이  
더욱 저하하여 갈 것이다 (총래 150℃ → 145℃ →  
140℃ 정도(?)).
- ② 석유화학업계의 수급관계에서, 경질나프타가

과잉되게 될 것이다.

③ 無鉛고급휘발유의 수요증가에 의한 폴옥탄価 상승을 위해서 경질나프타의 일부를 리포마原料로 돌릴 것이다.

이들의 경질나프타를 접촉개질장치로 처리하여도  
① WAIT의 상승 ② 수소발생량의 감소 ③ 리포메트收率의 감소 ④ 분해에 의한 LPG收率의 상승 등, 불리한 결과가 된다.

이들을 해결하는 데는 촉매의 개발이 중심이기는 하지만, 低壓化에 의한 芳香族化 반응의 촉진 등도 한층 더 필요하게 될 것 같다.

또한 경질나프타를 리포마처리하는 경우에는 업힐형 온도패턴의 채용이나 제 3리액터의 운전방법의 수정 등이 필요하게 되고 있다. 그러나 리포마에서의 過酷운전을 피할 별다른 방법으로서서는 경질나프타를 Isomerization함에 의해 폴옥탄価를 상승시키는 방법도 있는데, 유효한 수단이 될 것 같다.

### 5. 低壓化

수소 및 C<sub>5</sub>+유분의 수율에 대한 운전압력의 효과를 <그림-4>에서 나타내고 있지만, 제품의 선택성이 운전압력이 낮게 되는 정도로 양호하게 되고 있다.

바이메타릭촉매의 개발에 의해 촉매의 코크析出速度的 저하, 耐코크性的 향상 등에 의해 운전압력은 200~250psig까지 저하하였다. 더구나 연속 재생방식을 채용함으로써 촉매를 항상 新 촉매와 같은 活性이 높은 상태로 사용하는 것이 가능할 것 같고, 100~150psig까지 低壓化하더라도 低水素比의 過酷한 조건하에서의 운전이 가능하도록 되고 있다.

또한 低壓프로세스의 개발에는 촉매의 개발 뿐만 아니라 豎型열교환기의 채용이나 멀티파스 U튜브 加熱爐의 채용 등 機器의 개량이나 설계방법의 진보도 크게 기여하고 있다.

병커-C油 수율감소를 목표로 한 FCC의 능력상승을 위해서 접촉개질장치는 그 능력을 FCC로 전환하는 경우가 많이 있지만, 이것에 수반하여 운전압력을 낮추는 시도가 앞으로 계속 촉진되어 갈 것 같다.

### 6. 水素源으로서의 改質裝置

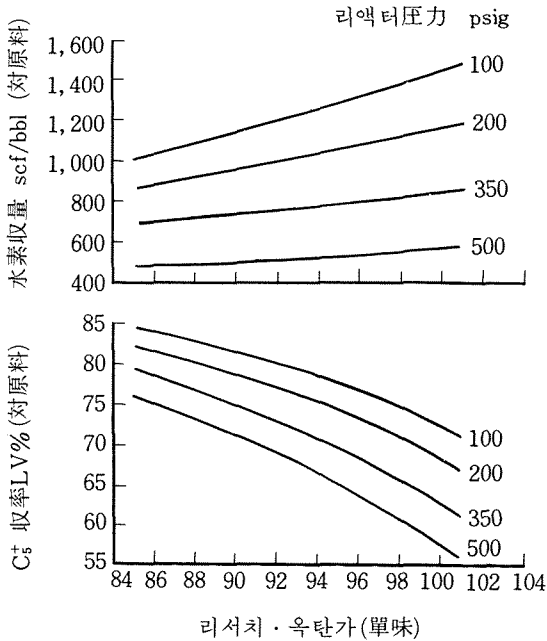
접촉개질장치는 휘발유제조장치임과 동시에 유효한 수소가스제조장치도 된다.

석유정제설비의 고도화 및 수요구조의 中·輕質化에 대응하여 가기 위하여는 현재 이상으로 水素化處理의 부하 상승이 필요하게 되어 가고 있다. 그 경우 수소의 코스트를 어떻게 낮출 것인가가 커다란 포인트이기 때문에 접촉개질장치의 副生水素가스(일반적으로 약 70~80%의 수소純度を 가지고 있다)의 한층 더 유효한 이용이 요구된다.

이 목적 때문에 이 副生水素가스를 高純度(수소순도 90% 이상)로 회수하는 다음과 같은 프로세스의 실용화가 진행되고 있다.

1) 프리즈메퍼레이터에 의한 수소의 분리·회수  
膜의 물질분리기능, 즉 각 물질의 투과속도의 차를 이용하여 유효물질을 분리하는 방법으로서 수소가스 회수의 일례이다. 그러나 이것은 설비적으로는 驅動部가 없고 운전이 용이한 반면, 분리의 추진력으로서 압력차를 필요로 하는 결점을 가지고 있어 개질장치로부터의 수소가스 회수에는 약간 난점이 있다.

<그림-4> 水素, C<sub>5</sub>+收率에 대한 運轉壓力의 效果



原料: 130-310°F 아라비아 나프타

2) PSA에 의한 水素의 分離·回收

활성탄 등을 써서 프렛서·스윙 등에서 吸着·脫着을 반복하여 수소를 회수하는 방법으로서 PSA (Pressure Swing Absorption)라고 불리고 있다. 이 방법은 조작이 용이하여 완전자동화가 가능하고 劣化가 거의 없고 신뢰성이 높은 프로세스라고 할 수 있을 것이다.

3) 기타, 장애에는 금속水素化合物에 의한 수소 회수, 저장 등도 고려될 것 같다.

7. 기타

접촉개질장치는 앞으로 더욱 低圧·高過酷化 시대로 들어가는 것으로 생각되지만, 운전관리기술상 각종의 애널리라이저(硫化수소, 옥탄렌, 수소 및 수분 등의 애널리라이저나 촉매산플라 등)의 채용과 함께 시뮬레이션 모델에 의한 컴퓨터 콘트롤 등, 더욱

파인·콘트롤화가 지향되고 있다고 생각되고 있다.

리포마의 컴퓨터·콘트롤에는 ① 옥탄콘트롤, ② 리사이클 가스 콘트롤, ③ 스테빌라이저의 RVP콘트롤 등, 몇개의 패키지로 나누어서 이미 실용화되고 있다.

또한 각종 분해장치에 의해 副生되는 분해나프타는 유황분이나 질소분이 많고 그대로 석유화학용 나프타로 함에는 여러가지 난점이 있다. 이 분해나프타는 개질장치로 처리하지 않을 수 없게 될 가능성이 있고 前處理로서의 나프타脫黃裝置의 부하는 높게 돼 가고 있다고 생각된다.

종래의 日本의 나프타 水素化脫黃裝置는 거의 直溜나프타만을 대상으로 설계되어 있지만, 앞으로는 보다 劣質의 분해나프타 처리를 위하여 脫窒素活性도 가지고 있는 高活性촉매의 채용이나 접촉개질촉매 보호를 위하여 설파소바 등도 필요하게 될 것 같다.\*

□ 產油国動向 □

OPEC·기타產油国 提携가능성  
— 原油價·수급 계속安定따라 —

產油国들은 石油수요가 앞으로 전세계에 걸쳐 증가할 것이란 밝은 전망을 하고 있으며, 현재의 국제 石油價安定勢가 OPEC(石油수출국기구)와 非OPEC產油国간에 제휴를 이끌 수 있는 청신호가 되고있다고 저명한 국제 石油전문가가 지난 12일 진단했다. 中東石油문제에 정통한 유세프 이브라임씨는 OPEC와 非OPEC산유국간의 제휴는 油價市場 전망을 예상할 수 있게 한다는 점에서 다수의 정부와 금융기관들이 이를 묵시적으로 지지하고 있다고 말했다.

그는 石油와 관련한 일련의 정치적 움직임과 市場동향추이를 분석하면서 최근 수년동안 油價가 下落한 것은 OPEC회원국간의 알력과 非OPEC의 介入 및 도전에 기인한 것이라고 지적했다.

실제로 국제 石油수요는 세계경제의 전반적인 회

복에 따라 작년 하반기 이래 늘어나고 있으며, 油價는 꾸준한 안정세를 보여 公示가격은 현물가를 약간 上廻하고 있다.

이브라임씨는 OPEC카르텔내부에서는 非OPEC이든간에 產油国간의 협력증진은 油價를 안정시키는 데 기여할 것이라고 분석했다.

뉴욕의 일부 石油전문가들도 油價의 지속적인 안정이 石油산업에 혜택이 될 것이라고 말했다.

물론 소비자들은 이같은 안정으로 油價의 하락에서 얻어지는 혜택을 상실할 것이지만, 워싱턴에 본부를 둔 소비자 이해그룹인 시티즌 레버 에너지 연맹의 에드윈 로스차일드씨는 『油價는 경쟁시장에 의해 설정되는 것이 아니라 정치적인 가격』이라고 말했다.