

日本石油精製技術의 現況과 展望 ②

輕質化對策과 接觸分解

—大韓石油協會 弘報室—

1. 머리말

최 근 日本의 정유공장들이 輕質化대책으로 채택하고 있는 방법으로서는 接觸分解능력의 확대가 대부분이다. 여기에서는 능력증강, 高効率 운전, 殘油처리 등에 관해 현재의 기술과 과제를 살펴보고, 앞으로의 전망을 하고자 한다.

2. 處理能力 확장

〈表-1〉에 日本의 접촉분해시설능력의 변천상을 나타내고 있다. 이 表에 의하면, 지난 72~80년간에 3만 3천 8백BPCD, 80~83년간에 8만 6천 7백 40BPCD의 기존시설의 능력확장을 실시했다. 美國에서는 당초 설계능력의 2배 정도의 능

〈表-1〉 日本의 接觸分解裝置 能力變遷

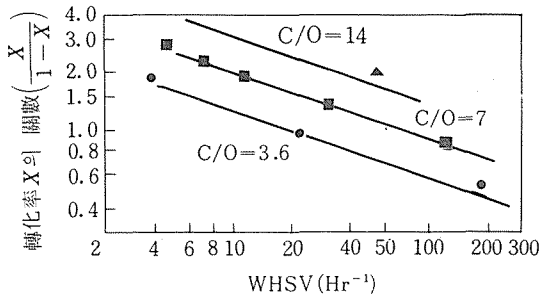
精 油 工 場		裝 置 能 力 (BPCD)				擴 張 (%)
		1972年 1月	1980年 1月	1983年 1月	能 力 增 減	
아 시 아 共 石	坂 出		9,000	13,500	+ 4,500	150
大 協 石 油	四 日 市		23,500	23,500	0	
富 士 石 油	袖 浦		10,800	10,800	0	156
出 光 興 産	千 葉	25,000	34,000	39,000	+ 14,000	
"	德 山	15,000	15,000	23,000	+ 8,000	153
鹿 島 石 油	鹿 島	14,000	14,000	14,000	0	167
興 亞 石 油	麻 里 布	14,000	12,600	12,600	- 1,400	
"	大 阪	16,000	14,400	14,400	- 1,600	130
九 州 石 油	大 分		9,000	15,000	+ 6,000	
丸 善 石 油	千 葉	20,000	20,000	26,000	+ 6,000	130
"	堺		15,000	19,500	+ 4,500	
"	下 津	6,500	6,500	6,500	0	163
三 菱 石 油	水 島	20,000	21,400	20,700	+ 700	
日 本 鑛 業	水 島		18,360	30,000	+ 11,640	213
日 本 石 油 精 製	室 蘭	橫 濱 7,500	10,000	16,000	+ 8,500	
"	根 岸	20,000	20,000	32,000	+ 12,000	160
"	橫 濱	5,600	5,600	5,600	0	252
昭 和 四 日 市 石 油	四 日 市	16,200	15,000	16,000	- 200	
東 亞 燃 料 工 業	川 崎	25,000	45,900	63,000	+ 38,000	126
"	和 歌 山	23,300	20,970	29,300	+ 6,000	
合 計		228,100	341,930	430,400	+ 116,640	

력확장예는 보통인 것으로 알려지고 있는데, 日本에서는 150~160%의 확장예가 대부분이며, 200%를 넘는 케이스는 2例가 있다.

通油량을 결정하는 경우 機器的인 보틀네크는 각 장치에 따라 다르며, 반응탑, 再生塔 본체 이외에서는 펌프, 블로워, 가스컴프레서, 配管, 調節弁, 열교환기, 쿨러, 정류탑系 등이 있는데 이것들은 通油量 증가후의 收率예측에 따라 비교적 간단하게 교환의 可否가 결정된다.

通油량이 증가하면 반응탑에서는 SV(공간 속도)가 높아지고, 轉化率이 낮아진다. <그림-1>은 SV와 轉化率의 관계를 보여주는 一例인데 WHSV 20 전후에서 실사 SV가 2배가 된다 하더라도 轉化率의 변화는 3~7% 정도이다. 機器的인 보틀네크를 피할 수 있는 효과적인 방법으로 리사이클 피드량을 낮추는 방법이 있으나, 이 경우에도 轉化率은 저하한다.

(그림-1) WHSV와 轉化率(X)의 關係



轉化率의 저하를 회복하는 방법으로써 들 수 있는 것은 촉매의 교환이 있는데 현재 시판되고 있는 촉매중에서 희망하는 活性촉매를 선택할 수 있다. 또 同一촉매에서도 組成량을 늘리면 轉化率은 향상된다. 반응온도의 상승으로 轉化率이 높아지는 것은 분명하지만, 접촉분해에서는 系전체의 熱밸런스를 고려하면서 분해온도의 상승을 도모할 필요가 있다. 구체적으로는 CO연소에 의한 高溫재생, 촉매순환량의 증가, 원료예열온도 상승, 경우에 따라서는 원료유의 殘炭分 증가가 고려될 수 있다. 고온재생은 촉매상의 탄소량을 감소시킬 수 있어 活性향상에 기여한다.

通油량의 증가로 재생탑에서는 코크의 총량이 증가하기 때문에 블로워의 능력체크가 우선 필요한데 촉매의 인벤토리를 일정하게 하고, 촉매/油比를 일정하게 유지할 경우 촉매순환량이 늘어나고, 재생탑안에서의 촉매체류시간도 짧아진다. 연소속도를 높이는 데에는 공기분산을 양호하게 하는 방법, 연소온도를 높이는 방법, O₂分壓을 높이는 등의 방법이 있다.

通油량을 증가시킬 경우, 반응탑과 재생탑의 壓力밸런스를 유지하는 것이 중요하다. 촉매순환은 1 kg/cm² 이하의 미묘한 差壓으로 이루어지며, 가스의 증가나 촉매순환량의 증가에 의한 壓力밸런스의 변화가 슬라이드弁이나 플러그弁에서 흡수되지 않을 경우에는 에어레이션가스를 증감시켜 밸런스를 유지하지 않으면 안된다. 불안정한 촉매순환은 流動接觸分解(FCC)에는 치명적이다.

반응온도, 재생온도를 높이는 것은 通油量증가에 효과적인 수단이지만, 사이클론의 材質등의 변경을 수반하는 경우는 경제효과를 고려하지 않으면 안된다. 또 휘발유 생산량을 일정하게 低轉化率을 전을 할 수 없을 경우에는 前述의 대책은 반드시 필요한 것은 아니다.

通油量증가에 따른 최대의 과제는 高活性촉매의 채용 및 轉化率의 저하경향에 따른 휘발유의 옥탄價 저하이다. 개조비가 적게 들면서 液收率이 높은 高옥탄價개발이 바람직하다.

3. 高効率運轉

베드크래킹을 라이저크래킹으로 바꾸면 기름과 촉매의 접촉시간이 짧아지고, 코크收率, 드라이가스收率(H₂, C₁, C₂)이 감소하며, 그 分液收率이 증가한다. 또 일단 생성된 휘발유溜分の 2차분해를 방지할 수 있다. WHSV는 1 옥탄 이상 높아지기 때문에 반응온도를 상승시킬 여지가 있으며, 분해휘발유의 옥탄價를 향상시킬 수 있다. 반응시간이 단축되기 위해 수소이동의 기회가 감소하는 올레핀分은 증가하는 경향에 있다. Short Contact Time을 철저히 하기 위해 라이자出口에 사이크로를 直結하고 촉매를 빨리 분리시키는 방법도 있다.

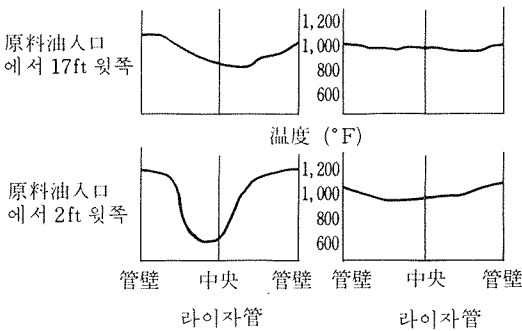
피드노즐을 싱글노즐에서 멀티노즐로 변경하면 촉매와 기름에서 균일한 촉매가 달성되며, 轉化率

에서 3 Vol%, 휘발유收率 2.3 Vol%, RON 0.23, 라이자出口온도 7.0°F가 각각 상승된다.

고온재생의 효용은 전술한 바와 같으며, 반응온도 상승포텐셜, 재생촉매의 활성, 선택성의 향상, 촉매/油比 감소에 따른 코크收率감소, 아프터버닝 방지가 있는데 材質의 변경외에 2단계재생방식을 채용하는 예도 있다. 촉매는 고온재생에 적합한 水熱 안정성이 높은 것이 좋다. 대형장치의 경우는 익스팬더에 의한 廢가스로부터의 동력회수도 경제적으로 충분히 가능하다.

運轉모드를 크게 변경하는 케이스로는 高過酷운전으로 휘발유收率을 낮추는 대신 RON 95 이상의 휘발유를 얻는 방법이 있으며, 또 低活性촉매를 써서 高리사이클운전을 하여 30 Vol% 이상의 分解輕油를 얻는 방법도 실시하고 있다.

〈그림-2〉 피드노즐의 影響



原料油는 수소함유량이 많은 것이 분해하기 쉬운 것으로 알려지고 있으며, UOPK值가 크거나 수소처리조건이 과혹할 수록 분해율이 높고 휘발유收率도 증대하지만, 옥탄價는 낮아지는 경향이 있다.

원료유의 예열은 보통 精溜塔의 塔底油와의 열교환으로 섭씨 270° 정도까지 가능하지만, 加熱爐를 채용하면 더욱 고온을 얻을 수 있다. 이렇게 함으로써 촉매/油比를 저하시킬 수 있으며, 脫黃減壓輕油와 같은 청결원료의 低코크收率의 열부족을 메꿀 수 있다.

접촉분해촉매의 진보는 第1世대를 無定形촉매라고 한다면 第2世대는 제오라이트촉매시대이며, 현재는 매트릭스를 개량한 第3世대에 들어가고 있다. 즉 매트릭스의 역할을 메탈싱크, 하이트싱크, 제오라이트서퍼프테에 한정하여 分解는 제오라이트에 맡기고 선택성이 원래부터 나쁜 매트릭스의 분

해기능을 적극 억제하려는 시도이다. 그 결과, 低 표면적으로 細孔徑이 크고 耐마모성이 뛰어나 외관비중이 큰 촉매의 출현을 가져 왔다. 第4世대는 耐금속성이 뛰어난 殘油用 촉매의 시대가 될 것이다.

이 項에서는 高효율운전에 대해 설명하려고 하는 바, 접촉분해장치는 융통성이 많다는 것이 본래의 특징이며, 변동이 많은 석유정제계획에 맞추어 휘발유 맥시멈과 分解輕油 맥시멈의 스위치를 한다던가 最大通油와 最小通油의 시프트 또는 원료유의 변화에 대응하는 것도 高효율운전의 일종이라고 할 수 있다. 따라서 앞으로는 다양한 운전이 가능한 융통성이 많은 장치로 개조해 가는 것도 한가지 방법이다.

4. 殘油處理技術의 전망

日本에서는 20基의 FCC중 5~6基가 淺油의 혼합처리를 실시하고 있으며, 1基가 100%에 가까운 殘油처리의 實證化운전을 계획하고 있다. 美國에서는 140基의 접촉분해장치중 1982년 3월 현재 47基가 殘油처리를 하고 있다는 보고가 있다.

이에 따르면, 殘油의 混入率은 5~100%로 代表性狀은 〈表-2〉와 같은데 원료유중의 Ni는 7.0 ppm, V는 25.0 ppm, 殘炭은 6.0 Wt%가 최고치이다. 원료예열온도, 반응탑온도, 재생탑온도의 평균은 각각 262°C, 520°C, 707°C이며, CO연소를 실시하고 있는 장치가 66%, O₂엔리치가 2%, 안티몬의 사용이 49%, 스팀 또는 水의 인젝션이 74%이다. 촉매의 組成量은 0.10~1.33 lb/bbl 범위에서 평균하면 0.347 lb/bbl(인벤토리의 2.07%)이다. 平衡촉매상의 Ni는 최고로 5,000 ppm, 평균 1,350 ppm, V는 최고로 6,000 ppm, 평균 1,950 ppm, MAT Conv.는 평균 66.5%이다. 殘油의 混入量을 증가할 때의 보틀네크는 회담수가 많은 順으로 보면, 재생탑온도, 에어블로워, 가스컴프레서, 기타이다.

100% 殘油의 FCC에서는 켈로그의 HOC 法の 실적이 가장 오래며, 필립스·피트폴리엄의 보샤, 스위니(HDS/HOC)의 두 정유공장에서 가동중인데 보샤에서는 5만 BPSD의 HDS/HOC, Saber Energy Corpus Christi 정유공장에서는 5만 BPS

D의 HDS / HOC를 계획하고 있다.

토틀·오일은 최근 自社의 殘油FCC 장치의 개
요를 발표했는데 2段再生法이 특징인 바 1 단계
에서는 CO연소가 되지 않을 정도의 低温에서 운전
한다. 코크中의 수소에서 생성되는 물의 대부분은
1 단계에서 발생하고, 2 단계에서는 끊어진 廢가스
라인에서 제거된다. 2 단계는 高温下에서 남는 코
크와 CO의 연소를 하고 수분에 의한 촉매의 失活
을 방지한다. 사이크론은 외부로 나와 耐火物을 내
장함으로써 980°C까지 견딜 수 있어, 스티코일등
의 除熱설비는 필요없고, 고온재생에 의한 촉매상
의 탄소, 순환량의 감소가 이루어지며, 코크收率은
VGO와 같아진다. (殘炭 4 wt%, Conv. 79.0Vol
%→코크 7.2wt%) 원료유의 인젝션은 고속제트
를 써서 微粒化함으로써 粒子徑은 촉매보다 작아
지고 아스팔트의 瞬時分解와 고온촉매의 켄치를
한다.

〈表-2〉 原料油 性狀

原料油 性 狀	使用된 殘油		混 合 原 料	
	範 圍	平均	範 圍	平均
Ni (ppm)	0.6 - 50	5.0	0.1 - 7.0	1.4
V (ppm)	0.5 - 130	4.0	0.15 - 25.0	1.5
硫 黃 分 (wt%)	0.04 - 3.0	0.7	0.04 - 3.0	0.6
殘 炭 分 (wt%)	0.25 - 15	3.6	0.25 - 6.0	1.25
API比重	8 - 37	21	20 - 37	25

에슈랜드·오일에서도 최근 4만B/D의 RCC
가 케트리츠버그정유공장에서 가동되었는데 특징은
2 단계재생과 프류가스中의 SOx를 Lime Stone의
流動床에서 제거하는 것이다.

토틀·오일, 에슈랜드·오일 모두 原料殘油는 탈
황되지 않지만, 脫黃油, 低硫黃殘油의 경우에서
도 廢가스中의 SOx농도는 VGO보다도 높기 때문

에 억제책으로서 아모코法 및 세브론·리서치의
Tran SOx法이 있다.

殘油처리에 있어서 가장 큰 문제는 Ni, V, Na
에 의한 촉매의 被毒으로 촉매소비량을 줄일 수 있
는 기술이 필요하다. 耐금속촉매의 개발은 촉매메
이커, 정유회사에서 추진하고 있으나, 아직 만족할
만한 결과는 나오지 않고 있다. Ni의 水素化脫水
素기능을 Sb화합물로 억제하는 메탈파시메터는 이
미 실용화되고 있으나, Ni농도가 높은 원료에는 한
계가 있다. 組成을 되풀이하고 있는 平衡촉매는
履歷이 다른 촉매로 만들고 있으며, 금속에 의한
오염도도 다르다. 高농도로 오염된 촉매를 선택적
으로 磁氣分離시켜 촉매소비량의 감소와 활성, 선
택성의 향상을 도모하는 방법이 발표되었으며, 실
용화의 테스트가 계획되고 있다. 脫금속, 脫아스팔
틴을 목적으로 한 ART(Asphalt Residual Treat-
ing) 프로세스는 마일드한 流動점촉분해인데 촉매
와 원료유는 단시간의 접촉으로 라이자를 상승시키
고 그 동안에 수소함유량이 많은 성분은 증발하고
금속을 포함하여 증발하기 어려운 성분을 촉매상에
沈積시킨다. 운전조건과 촉매성상은 분해율이 최
소가 되도록 설정되고 있다. ART프로세스는 에슈
랜드·오일의 케트리츠버그 정유공장과 칼텍스의
케이프타운정유공장에서 건설중에 있다.

5. 맺는말

접촉분해가 당면한 기술적 문제와 그 대응책을 토
대로 장래의 전망을 밝혔는데 특히 앞으로의 기술
면에서의 대응이라는 점에서는 主体가 殘油처리기
술이며, 구체적으로는 촉매의 耐금속성, 液제품收
率의 향상이 기대된다. 또 전반적으로는 휘발유제
품중에서 차지하는 분해휘발유의 비중증가면에서
분해휘발유의 옥탄價향상이 바람직할 것으로 보인
다. *

企業人은 좋은 製品, 소비자는 바른 消費