

석유제품이 되기까지

중질유분해법 ③

—대한석유협회 홍보실—

15. 水素化分解法

1. 특 색

原料油를 고온·고압하에 수소기류 속에서 특별한 촉매를 써서 분해하는 것을 수소화분해기술이라 하며, 최근에는 앞서 설명한 接觸分解法(FCC등) 대신에 이 방법이 많이 활용된다. 수소화분해법이 접촉분해법과 다른 점은 다음과 같다.

① 原料油의 범위가 넓다……나프타, 등유, 脫漚油 또는 減壓殘油등을 분해목적에 맞춰 선택할 수 있다(脫黃을 분해작업과 동시에 할 수 있다).

② 製造收率의 조절이 쉽다……분해조건을 여러가지로 바꾸어줌으로써 분해생성물(LPG로부터 등유·경유·탈황중유까지의 分解製造된 제품)의 생산收率을 넓게 조절할 수 있다. 따라서 시장수요구조에 맞추어 탄력적으로 조절생산할 수 있으며, 이때 原油종류를 바꾸지 않아도 된다.

③ 液體收率이 높다……輕質가스 발생에 따른 정제로스(감모)가 작아서 原料油에 대한 液相분해제품 收率이 110~120%나 된다.

④ 제품品質이 좋아진다……분해와 동시에 탈황도 이루어지므로 어느 분해제품이든지 황함량이 낮다. 그러므로 별도의 탈황시설이 필요치 않다.

⑤ 운전이 쉽다……고정식 촉매층을 쓰는 장치가 많아서 유동접촉분해장치 보다 운전하기 쉽고, 아울러 장치의 維持·補修도 용이하다.

이와같은 長點들은 모두 水素를 사용함으로써 가능해지는 것이다. 그러나 바로 水素를 사용해야 한다는 점이 이 방식의 건설비 및 운전코스트를 높이는 것이다. 등유·경유를 수소화脫黃하는 장치와는 달리 水素化分解裝置는 많은 수소가 필요하며, 改質裝置로부터 발생하는 水素가스 만으로는 부족하기 때문에 수소제조장치建設費 및 운전비가 경제성을 좌우하게 된다.

2. 水素化分解法の 역할

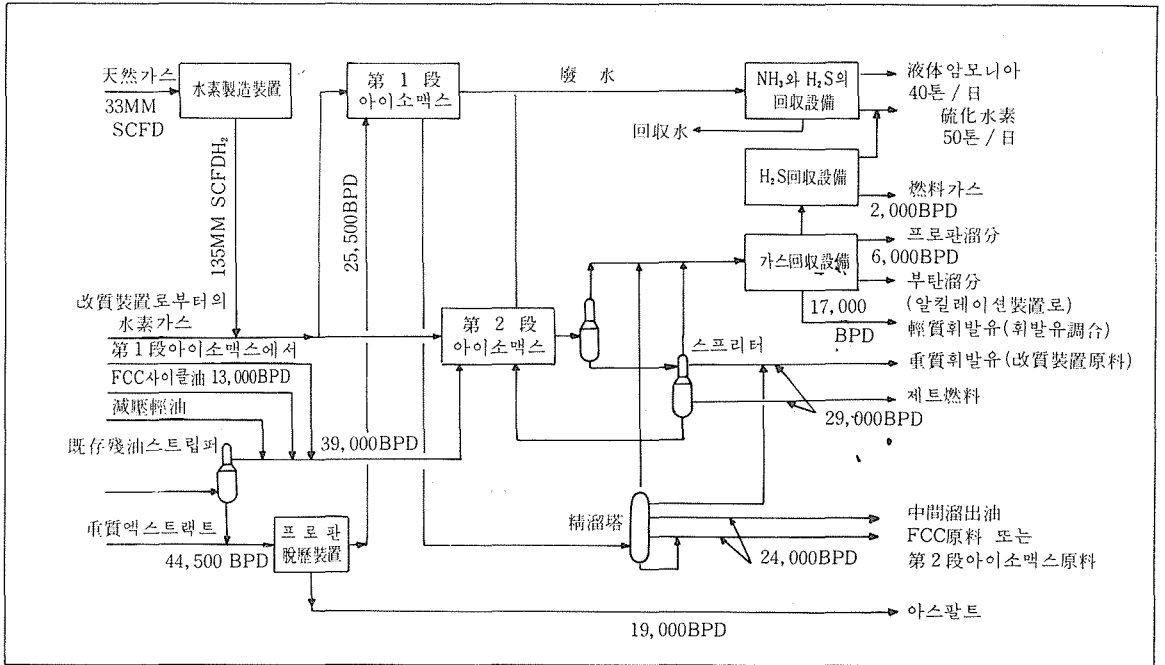
폭넓은 적응성을 가진 관계로, 수소화분해기술은 각국의 수요구조에 맞추어 여러가지 목적으로 사용된다.

美國에서는 重質燃料油쪽의 收率은 낮추는 반면, 휘발유收率은 높이고 있다. 특히 캘리포니아州에서는 重質연료유('B-C油)의 연소가 대기오염 방지정책상 규제되어 있으므로 수소화분해장치가 많이 건설되었다(美國전체의 이 장치중 50%정도가 이 지역에 집중되었음).

수소화분해장치는 水素가 多量으로 필요하여 수소제조장치를 갖추어야 하므로 건설·운전비가 높다. 때문에 중소규모의 정유공장에서는 접촉분해장치 대신에 수소화분해장치를 건설한다는 일이 있을지도 모르겠으나, 美國에서는 전반적으로 접촉분해장치와 비슷한 件數로 병행해 가는 중이다.

美國에서의 수소화분해장치의 전형적인 모델은 SOCAL社의 리치몬드精油工場에서 찾아 볼 수 있는 바, <그림 3-22>에 64,500b/d규모의 수소화분해장치가 다른 정제장치와 함께 어떻게 組合되어 있는가를 표시하였다.

〈그림 3-22〉 수소화분해장치의 일례



제1단 아이소맥스장치로 들어가는 원료유는 22,500b/d의 脫瀝油(*6,000ppm의 질소 및 15ppm의 금속불순물을 함유)이고, 여기 제1단에서의 제조제품은 휘발유와 中間溜出油 그리고 FCC原料이다>(*이 FCC原料는 그 정유공장의 균형상태에 따라 제2단 아이소맥스장치의 原料油가 되기도 한다).

한편 제2단 아이소맥스장치의 원료는 39,000b/d의 FCC 사이클유와 직류감압 輕油, 그리고 제1단 아이소맥스에서 생성된 輕油인데, 여기 제2단 부터는 휘발유와 제트연료만 제조된다.

이처럼 FCC(유동접촉분해)와 수소화분해가 有機的으로 결합되어 필요한 시장요구(수요구조)에 알맞도록 휘발유·제트연료유·中間溜出油를 자유롭게 제조해내는 것이다.

以上の 美國상황과는 달리, 유럽이나 日本에서는 휘발유수요가 그다지 많지 않고 유동점이 낮은 良質의 등유 및 경유의 수요가 더 많기 때문에 등유·경유를 增産하기 위해 수소화분해장치가 사용되기도 하며, 과잉상태인 重質나프타를 활용하여 수요가 많고 값이 좋은 LPG를 增産하기도 한다. 이렇게 다른 개질장치와 결합시켜서,

수소화분해장치를 리포머(Reformer)의 原料나프타를 前處理하는데에 사용하면 동시에 옥탄價가 높은 輕質휘발유(C₅~C₆)의 제조 그리고 LPG增産에 기여시킬 수 있다(그림 3-23 참조). 이 경우, 수소화분해장치의 분해율은 개질장치(Reformer)로부터 공급되는 水素가스량에 따라 제한된다.

以上 설명한 바와 같이 여러가지 장점이 있으므로 이 분해공정은 현대 정유공업에 무엇보다도 적합한 것이다.

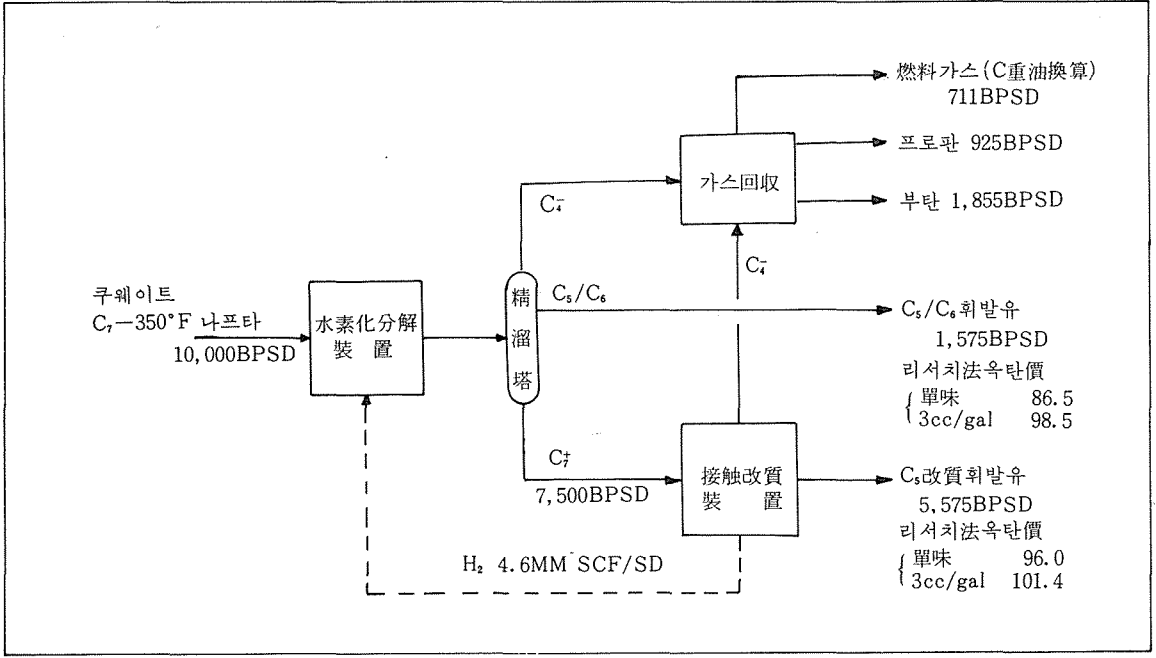
3. 水素化分解法の 종류

이 기술은 현재 〈표3-9〉에 기록한 바와 같이, 여러 종류가 발표되어 있다. 그중 H-Oil(Hy-C)法과 Texfining法 이외에는 프로세스상으로 유사하며, 다만 촉매나 반응담구조 등에서 各社가 비밀스런 노하우를 갖고 있다. 각종 수소화분해법의 특징은 다음과 같다.

가. 아이소맥스(Isomax)法

세브론·리서치社는 1959년 SOCAL의 리치몬드工場에 1,000b/d짜리 아이소·크래킹장치를 세워서 여러가지 설

〈그림 3-23〉 수소화분해법과 접촉개질장치의 결합



〈表 3-9〉 수소화분해법의 종류

장 치 명	개 발 사 (특허권자)
HC Unibon(UOP Isomax)	UOP
Isocracking(CRC Isomax)	CRC
H-G Hydrocracking	Houdry Process & Chemical
Unicracking-JHC	Union Oil Co. of Calif. and Esso Research & Eng.
Shell	Shell
BASF-IFP Hydrocracking	BASF & IFP
Hy-C	Hydrocarbon Res. and Cities Service Res & Dev.
H-Oil	Hydrocarbon Res. and Cities Service Res & Dev.
Texfining	Texaco Inc.

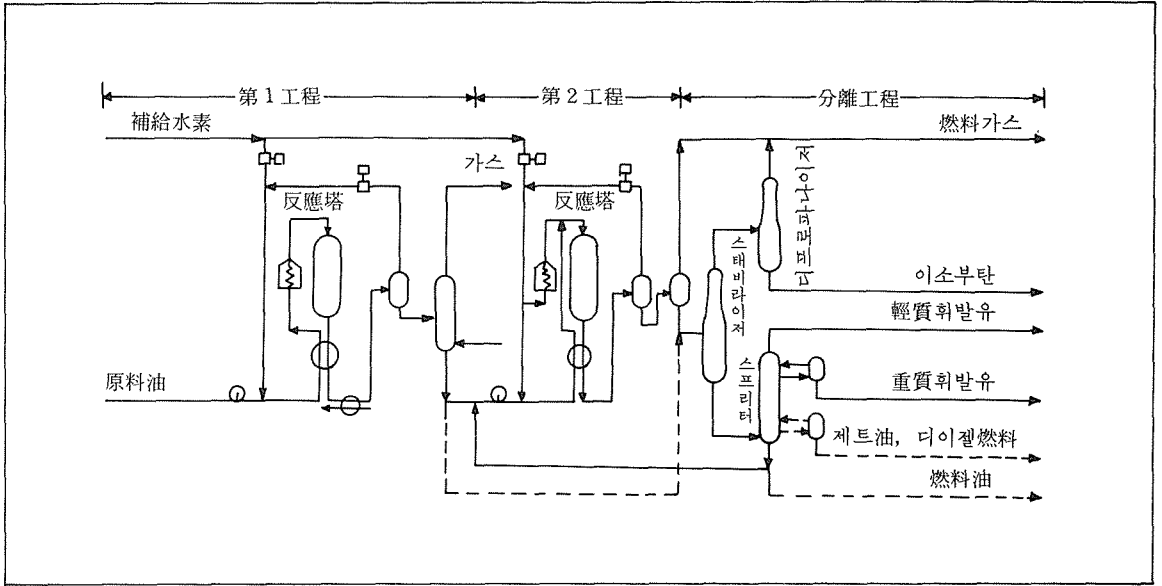
계 및 운전상의 데이터를 집적시킴으로써 기술을 완성시켰다. 또한 UOP社도 1960년에 같은 프로세스인 맥스법을 발표했다. 이 두가지는 본질적으로 같은 방법이었므로 서로 상대방 방식의 특허권을 사용할 수 있도록 종합발전시킴으로써 1961년말 아이소·맥스법이 탄생되기에 이르렀다. 현재는 이 방식이 세계에서 가장 많이 채

용되고 있다.

〈그림 3-24〉에 아이소·맥스법의 工程圖를 표시하였는 바, 휘발유를 제조할 목적에서는 2段反應으로, 등유 및 경유를 제조할 목적에서는 1段反應으로 하는 것이 보통이다.

한편 中間溜出油(등유·경유) 제조를 최대로 하고 싶을

〈그림 3-24〉 2 段式 Isomax 法 工程圖



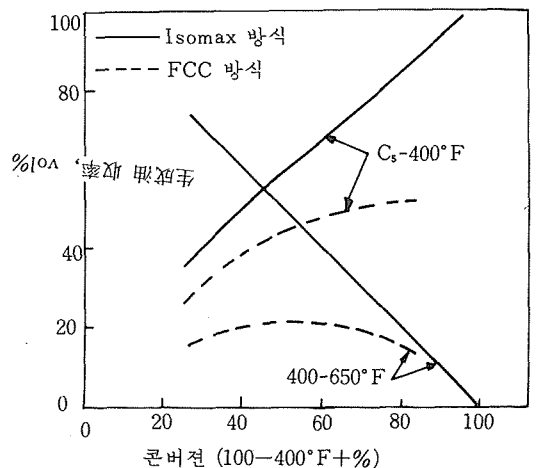
때는 다음과 같다. 原料油는 순환수소 및 순환유와 함께 加熱釜에서 일정한 반응온도까지 가열시켜서 반응탑으로 들어 보낸다. 그곳에서 脫黃 및 脫窒素가 이루어지고, 특히 수소화반응이 진행된다. 반응생성물은 高壓세퍼레이터를 들어가서 水素가스가 분리되고 新送入된 水素가스와 함께 반응탑으로 순환된다. 高壓세퍼레이터에서 생성된 液狀생성물은 低壓세퍼레이터에서 함유된 가스를 분리한 다음, 스테비라이저로 보내져 輕質가스분을 제거하고 마지막으로 스프리터에서 輕質휘발유/重質휘발유/中間溜出油/塔底순환유로 分溜된다.

이와같이, 中間溜出油를 목적으로 한 수소화분해에서는 第1段의 반응만으로도 충분하다. 그리고 휘발유제조를 주목적으로 할 때는 第1段의 반응탑에서 原料油 속의 황분/질소/금속등의 불순물을 제거한 다음, 주로 수소첨가 및 수소화분해의 活性을 갖고 있는 촉매가 넣어진 第2段반응탑에서 더욱 수소화분해를 진척시킨다.

이 경우, 반응탑에 넣어지는 촉매는 UOP社 및 CRC社가 각각의 것을 제조하고 있는데, UOP社는 第1段촉매를 DHC라고, 第2段촉매를 HC라고 칭한다. 나프타를 원료로 하여 LPG를 제조할 경우의 반응탑은 1段에서 HC촉매가 사용된다. 촉매의 조성은 분명치 않으나 第1段에서는 알

루미나를 担體로 한 몰리브덴酸코발트 또는 니켈, 第2段에서는 실리카·알루미나를 担體로 한 硫化니켈을 촉매로 쓴다고 추측된다. 第1段의 반응조건은 壓力 100~140 kg/cm²G, 온도는 340~450℃ 第2段의 반응조건은 40~100 kg/cm²G 및 375℃이하이다. 이 촉매의 수명은 원료유에

〈그림 3-25〉 FCC 法과 Isomax 法의 휘발유 생산비율(收率)



〈表 3-10〉 Isomax法の 生成油 收率

	나 프 타	輕 質 사이클油	減壓輕油	減壓輕油+ 사이클油+ 水素化分解 輕 油	脫 壓 油	殘 渣 油		
原 料	反應塔段數	1	2	2	1	1		
	比重 API°	61	24.6	21.7	22.5	16.5	8.8	
	蒸溜性狀, °F							
	10%	228	478	570	610	841	675	
	50%	252	515	713	692	1,006	—	
	E. P.	350	632	915	830	—	—	
	硫黃, wt%	0.02	0.6	0.57	0.5	1.0	3.0	
	窒素, ppm	0.1	500	2,430	1,600	6,000	4,500	
	生 成 油	프로판	30.0	3.4	2.5	4.4	0.9	—
		이소부탄	46.1	9.1	6.3	11.9	0.3	} 4.5
正부탄		15.3	4.5	2.3	4.9	0.7		
C ₅ -180°F		38.3	30.0	17.4	32.5	2.6	3.9	
180~400°F		—	78.7	38.2*	79.3	7.5	16.0	
315~535°F		—	—	59.5	—	—	—	
315~695°F		—	—	—	—	—	—	
400~650°F		—	—	—	—	15.4	25.6	
650~975°F		—	—	—	—	} 78.5	44.2	
975°F+		—	—	—	—		18.0	
計	129.7	125.7	126.2	133.0	105.9	112.2		
理論水素消費, SCF/BBL	—	—	—	2,630	920	—		
生成휘발유 옥탄價								
리서치法, 3cc/gal C ₅ -180°F	101	99.5	100	—	89	—		
180~400°F	—	88.7	85.4*	—	75	—		

註: *315°F E. P.

따라 다르지만溜出輕油에 쓰일 때는再生하여 1년정도를 포함하여 2~3년간 사용가능하다.

아이소맥스法으로 생성되는 제품의 收率은 소기의 목적에 따라 차이가 나는데 대표적인 경우들을 〈표3-10〉에 기록하였다. 또한 종래는 原料油에溜出輕油가 사용되어왔으나, 최근에는 SOCAL社의 리치몬드工場에서 처럼脫壓油를 원료유로 사용하기도 하며殘渣油를 원료유로 써서脫黃하는 방법도 가능하게 되었다(*이殘油脫黃기술은 후에 설명함).

나. 하이드로·크래킹法の H-G式

이 방식은 Houdry Process & Chemical社가 개발하여 얼마후 걸프社와 합동연구, 1962년에 걸프社 필라델피아工場에 6,500b/d짜리를 세운 것이 처음이다. 工程上으로는 아이소맥스法과 크게 다르지 않고, 등유/경유를 목적으로 할 때는 1段반응으로 그리고 휘발유를 목적으로 할 때는 2段반응으로 하고 있다.

또한殘渣油를 처리할 목적으로는 따로 HDS法이 개발되어 있고, H-G式의 原料는溜出油만이 사용된다.

다. 유니·크래킹法の JHC式

이 방식은 캘리포니아州的 유니온·오일社가 개발하여

ER&E社와 노우하우를 교환함으로써 개량·발전되었다.

초기장치의 운전압력은 220kg/cm²G, 촉매는 弗化水素處理한 몬모리로나이트系 白土에 硫化 텡스텐을 配合한 것이었다. 또 第2段에는 니켈을 配合한 촉매를 사용했는데, 촉매에 대한 연구가 발전되자 새로운 扭體에 소량의 귀금속을 배합한 耐窒水性이 높은 촉매를 사용함으로써 운전압력을 100kg/cm²G 정도로 낮출 수 있게 되었다. 뿐만 아니라 질소함유량이 800ppm이하인 原料油일 때는 휘발유만을 100%목표로 운전하기 위해 1段에서 수소화분해가 가능하게 되었다.

이 경우, 휘발유·콘버전은 1과즈에 대해 60%로 억제하고, 그 이상의 증가는 순환유를 조절함으로써 이루어진다. 그리고 질소함유도가 높은 原料油를 사용할 때는 바라는 대로 분해율을 얻자면 2段式 쪽이 바람직하다 (*1段으로는 過酸度가 커지기 때문임).

라. 하이드로·크래킹법의 BASF-IFP식

미국의 수요구조와 다른 유럽시장을 고려하여 減壓重質輕油/分解輕油/脫瀝油등 유동점이 높은 重質輕油를 사용하여 低流動點인 디젤輕油의 생산량을 최적으로 하는 프로세스를 연구함으로써 이 방식이 개발되었는 바, 프랑스石油協會(IFP)와 BASF社가 합동발전시킨 것이다. 工程上으로는 아이소맥스法和 마찬가지로 등유/경유를 목적으로 할 때는 1段的 반응탑으로, 휘발유를 목적으로 할

때는 2段的 반응탑으로 되어 있다.

마. H-Oil法 및 Hy-C法

이 방식의 반응탑 속에서는 固定床촉매가 아니라 粒狀 촉매를 원료유液相에 현탁시켜서, 그 속을 水素가스가 통과한다. 佛騰床(Ebullated Bed)방식을 채용하고 있으므로 촉매의 拔出/침가가 운전중에 가능하며, 重質油處理時의 촉매활성低下 및 발열반응의 온도조절등의 문제가 해결된다고 보고되었다. 그래서 아스팔트분을 함유한 減壓殘油등의 처리도 가능하다. 또한 殘渣油를 주로 한 원료유일 때는 H-Oil法이라 하며 590℃까지의 溜出油를 원료로 할 때는 Hy-C法이라 부른다.

H-Oil法에서의 촉매는 수소첨가活性을 주된 것이 사용되고, Hy-C法에서는 同型의 촉매가 쓰이거나 또는 어느 목적에 따라 수소첨가 및 수소분해의 2元機能을 갖는 촉매가 사용된다.

이 분해기술은 Hydro Carbon Reserch社가 처음으로 연구하였으며, 그 후에 Cities Service Reserch & Development 社가 공동연구에 참가하여 自社의 레이크찰스工場에 1963년 2,500b/d짜리 시험플랜트를 건설함으로써 여러 가지 개발이 진척된 것이다. 대표적인 가동실적은 쿠웨이트의 KNPC社(H-Oil식)에서 찾아 볼 수 있다.

다음호에는 <16. 水素製造法>과 <17. 重合法>을 게재한다. (계속)

□新 刊□

그림으로 보는
석유의 이모 저모

- 대한석유협회 홍보실 지음 -