

日本石油精製技術의 現況과 展望 ⑤

石油精製觸媒의 進歩

—大韓石油協會 弘報室—

日本의 석유제품 가운데에서 중질유와 나프타溜分の 수요가 떨어지고 있다.

本稿에서는 이들 重質油와 輕質油의 업그레이딩을 중심으로, 관련된 정제촉매에 대한 현황을 소개하고 장래에 대하여도 전망해 보고자 한다.

1. 重質油의 업그레이딩

1) 水素化정제촉매

수소화탈황에 쓰이고 있는 촉매는 担体알루미나에 Co-Mo나 Ni-Mo 등을 担持한 것으로, 경질유분용, 중질유분용, 수소화분해용 등 각각의 용도에 따라 특성이 다르다. 수소화탈황촉매의 특징을 수소화분해촉매와 비교하면 <表-1>에 나타낸 바와 같다. 다시 말해서 兩者間에는 금속재료에서 서로 틀리고, 担体の 酸性質이나 細孔構造가 다르다. 수소화분해촉매에 비하여 수소화탈황촉매는 C-C결합의 절단능력, 즉 担体の 酸性質을 그다지 요구하지 않는다. 오히려 担持금속재료의 活性이나 細孔構造가 중요하다. 예를 들면, Co-Mo系 촉매의 함유량을 비교하여도 氧化物(wt%)로서 CoO(3.5)-MoO₃(12~14)는 低活性이고 CoO(4.5)-MoO₃(15~20)는 高活性이다. 촉매의 형상은 일반적으로 직경 0.8mm~3.2mm의 圓柱 또는 球狀 模型體이고, 일부는 楕圓狀의 단면을 가진 異型 촉매도 사용되고 있다.

(表-1) 水素化处理用觸媒의 性質

目的으로 하는 反應	觸 媒 的 性 質			
	酸性度	水素化 活性	表面積	多孔性
水素化精製 輕油中の 硫黃 및 窒素의 除去, 殘油中の 硫黃 및 金屬分의 除去.	小	大	中	大
水素化分解 A. 나프타로부터 LPG, 輕油로부터 휘발유, B. 輕油로부터 제트燃料 내지 中間留出油, 輕油로부터 高品質 潤滑油, 溶劑脫瀝油 및 殘油로부터 輕質油.	大	中	大	小 내지 中
	中	大	大	中 내지 大

수소화탈황촉매는 반응분자가 보다 크기 때문에 수소화탈황촉매 이상으로 細孔構造가 중요한데, 예를 들면 아스팔트분해(ABC) 프로세스의 촉매는 細孔에 특징이 있는 바, 直脫촉매에 비하여 중금속의 축적에 의한 활성저하가 적고, 同一탈황 수준에 있어서도 아스팔트나 바나듐의 분해제거율이 크다.

2) 水素化분해촉매

수소화분해법은 감압경유로부터 나프타, 등유, 경유 등을 생산하는 것이 가능하고, 더우기 촉매나

반응조건을 연구하면 상당히 자유롭게 이들 生成物 분포를 바꿀 수 있다. 촉매는 固体酸을 가진 担体에 금속재료(硫化物 또는 환원상태)를 組合시킨 二元기능촉매가 광범위하게 사용되고 있다. 분해반응을 담당하고 있는 것은 固体酸이고, 금속은 수소화반응에 관여하고 있다. 이들 兩기능의 바란스가 촉매의 성능을 결정하는 중요한 열쇠이다. 固体酸性은 알루미늄나<시리카알루미늄나<Ca-Y, Mg-Y<H-Y의 順으로 강하고, 水素化活性은 遷移金屬硫化物<환원귀금속의 順이다. 금속의 組合는 Co-Mo, Ni-W, Pt-Pd로 한 예가 많다. 日本에서는 加압경유의 수소화정제촉매의 일부를 分解型으로 치환하여 중간유분을 증산하는 마일드분해가 실시되기 시작하였다.

이 수소화분해법을 殘油에 적용할 때 생기는 문제는 炭素析出과 증금속의 축적에 의한 촉매의 失活이다.

炭素質의 析出은 水素分压을 높임으로써 어느 정도 억제할 수 있지만, 수소소비량의 증대, 설비 건설비의 상승 등의 점에서 호감이 가지 않는다.

증금속대책에 관하여는 역시 担体の 細孔徑분포가 중요한 인자라고 생각된다. 그러므로 상술한 바와 같이, 예비처리로서 脫메탈이나 脫아스팔트 효능을 갖고 있는 촉매를 사용하고 다음에 수소화분해 효능을 가진 촉매를 사용하는 것이 常道라고 생각된다.

3) 접촉분해촉매

접촉분해법은 원래 加압경유를 원료로 하여 휘발유를 생산하는 프로세스이다. 따라서 잔유를 원료로 하여 中間유분을 증산함에는 촉매에 관하여도 새로운 기술개발이 필요하다. 접촉분해촉매로서 현재는 제올라이트系가 주로 사용되고 있다. 보통은 希土類元素인 카티온이나 플로톤으로 이온교환한 Y型 제올라이트 數%~20% 정도를 非晶質의 合成시리카 알루미늄의 매트릭스球에 분산시킨 形의 것이다.

잔유의 접촉분해는 美國에서도 이미 일부 실시되고 있으나, 그 경우에 触媒上에의 炭素析出量의 증대, 평형촉매의 증금속함유량의 증가 등에 기인한 각종 문제가 생긴다. 그 해결책으로서 触媒上

에의 탄소석출량의 증대에 대하여는 촉매에 귀금속 성분(<10ppm)을 첨가함으로써 재생탑에 있어서의 탄소 연소속도를 빠르게 하고 또한 불완전연소(일산화탄소의 발생)을 억제한다. 이로 인해 재생촉매상의 탄소량은 저하하고(<0.1wt% C), 활성이 충분히 회복되어 휘발유수율이 늘어나며, 더우기 폐열회수율도 향상한다. 또한 대기오염 방지에도 도움이 된다.

잔유를 처리하면 평형촉매上的의 Ni나 V농도는 수백~수천ppm에 까지 달한다. 이들 증금속은 촉매의 細孔구조를 폐쇄하는 외에, 탈수소촉매 작용에 의해 탄소와 수소 생성을 촉진한다. 이러한 증금속의 움직임을 억제하기 위하여 금속불활성화제로서 Sb, Bi, Sn 등을 촉매에 첨가하는 실험이 행해지고 있다. 더우기 증금속 축적량이 증대하여도 활성이나 선택성이 저하하기 어려운 촉매로서 매트릭스의 細孔徑분포가 1,000~5,000Å의 범위에 있는 중량의 촉매의 그것보다 대단히 큰 촉매도 시판되고 있다.

중간유분증산을 목표로 한 촉매의 개량에 대하여는 매트릭스 중의 제올라이트 함유량의 저하, 매트릭스 細孔徑의 증대, 제올라이트의 酸強度분포의 조정과 그를 위한 카티온 교환방법의 연구 등이 제안되고 있다.

2. 경질유분利用의 현황과 과제

1) 개질촉매

UOP의 플랫폼포밍이 공업화된 이래 1960년 말까지 접촉개질촉매로서 Pt-Al₂O₃ 촉매가 사용되어 왔다. 1968년 세부론社의 Pt-Re-Al₂O₃ 촉매(이하 Pt-Re촉매로 한다)를 사용한 레니포밍법의 등장으로 그 우수한 특성이 널리 인식되어 1970년부터 二金屬成分系(바이메탈)의 촉매가 급속히 보급되었다.

Pt-Re촉매의 특징은, 우선 耐코크性이 향상되어 低压下에서의 장시간운전이 가능케 된 점이다. 同 시기에 각사에서 Ge, Sn, Pb, Ir, Rh 등과 Pt를 組合시킨 촉매가 제안되었다. 또한 최근에는 더욱 성능을 향상시키기 위하여 第三金屬成分系가 數多히 제안되고 있다. 그 예로는 Pt-Re+Ge,

Sn 또는 希土類, Pt-Ir+Ga, In, Tl, La 또는 Mn, 그 외에 Pt-Re-Ir가 있다.

실용화되고 있는 바이메탈촉매로서 Re, Ir 및 Sn을 여러가지 Pt에 대하여 所定量 첨가한 것이 있지만, 그들 각 금속의 역할에 대하여는 불명한 점이 많다. 어떻게 하더라도 Pt에 대하여 電子의 인 상호작용에 基한 프로모타로서 소용이 되고 있다. 上述한 三者의 특징을 비교하면, 改質活性과 그 安定性은 Pt-Ir>Pt-Re>Pt-Sn의 順이 된다. 한편 耐코크性은 Pt-Ir>Pt-Re>Pt-Sn의 順이라고 말해지고 있다. 그러나 選擇性(개질유 수율)은 Pt-Sn이 가장 우수한 것 같고, 한편 Ir系는 高價에다 재생면에서 기술적인 난점이 있다고 말해지고 있다.

2) 제올라이트触媒

경질유유분의 업그레이딩에 공업적으로 제올라이트촉매가 사용되고 있는 예로서, n-C₅/n-C₆ 파라핀의 異性化法(예를 들면 바이소마)이 있다.

촉매는 二元기능형의 HY-제올라이트 또는 H메타나이트에 Pd나 Pt를 균일하게 분산시킨 것이다.

또한 形狀선택성을 가진 제올라이트를 교묘하게 사용하고 있는 프로세스로서 설펠포밍법이 있다.

촉매는 Pt나 Pd를 CaA제올라이트에 担持시킨 것으로 개질유 중의 n-파라핀 만을 선택적으로 수소화분해하여(주로 프로판 생성) 개질유의 옥탄가를 상승시키는 것이 가능하다.

한편, ZSM-5를 촉매로 하여 개질유의 n-파라핀과 모노메틸파라핀을 선택적으로 분해하는 M-포밍법도 비교적 새로운 프로세스이다. 水素非存在下에 접촉분해하는 것도 가능하고, 분해물은 공존하는 방향족탄화수소에 대하여 알킬化劑로서 작용하여, 개질유의 옥탄가 향상과 수율증가에 기여한다.

3) 新用途기술개발의 과제

나프타에서 高옥탄휘발유나 방향족탄화수소를 제조하는 접촉개질법은 앞으로도 보다 효율이 우수한 제조법을 목표로 해서 촉매의 개발이나 사용법의 개량연구가 계속될 것 같다. 한편 日本의 석유정

제업자로서는 경험이 적어, 重合휘발유나 이소알킬레이트에 대하여도 高옥탄이 소린製法の 하나로서 재음미해야 할 시기가 오고 있다고 생각된다. 따라서 파라핀의 脫水素, 올레핀의 低重合, 이소파라핀의 올레핀에 의한 알킬化法 등 어느 것도 무공해 프로세스를 지향하는 촉매개발이 장래에 필요하다고 생각된다. 이하에서 두 세개의 구체적인 예를 소개하고 本稿를 매듭짓고자 한다.

(1) C₂/C₅ 파라핀의 脫水素

低級 파라핀의 탈수소촉매로서 UOP社의 白金系촉매는 상당한 고성능을 가지고 있다. 관련자료에서 판단하여도 알카리금속을 첨가하여 環化반응이나 分解반응을 억제하고, 더우기 Ge나 Sn 등을 Pt의 모델레이타로서 첨가해서 코크析出이나 異性化반응을 억제하여 촉매수명의 향상을 도모하고 있다.

최근 필립스·피트롤리엄社는 STAR(Steam Active Reforming) 프로세스를 발표하였다. 고체입자를 촉매로 하여 스팀에서 최석한 i-부탄을 선택성이 좋은 i-부텐으로 전환하는 새로운 프로세스이다.

(2) 높은 목표를 지향

上述한 탈수소촉매는 어느 것도 실용화 할 수 있는 기술수준에 달하고 있다고 생각된다. 이에 반해 고체산촉매를 사용하는 i-부탄의 C₂-C₄올레핀에 의한 알킬化는 제올라이트, 할로젠化알루미나, 이온교환수지 및 BF₃ 등이 연구되고 있지만, 공업촉매로서는 문제점이 많다. 예를 들면, 올레핀의 重合에 基한 활성저하를 억제하는 것, 이소알킬레이트合成의 선택성을 향상시키는 것이 공업화를 위하여 필수적인 것이다.

다음에, 二元기능을 가진 고체촉매(Pt-Al₂O₃, W₂O₅-Al₂O₃)의 응용으로서 파라핀의 탈수소二量化環化반응(dehydrocyclodimerization)이 있고, 프로판이나 부탄으로부터 여러가지 방향족탄화수소를 얻고 있다. 또한 同種의 촉매(Pt-Al₂O₃-Li, W₂O₅-SiO₂)를 사용한 파라핀의 不均化(분자재배열) 반응이 있는데, 예를 들면 n-펜탄14%, 헥산 7%의 각 수율을 얻고 있다. 연구는 어느 것도 초기단계로서 선택성이 작지만, 앞으로 파라핀의 有效利用 가능성을 시사하고 있는 것처럼 생각된다.*