

석유제품이 되기까지

휘발유 ②

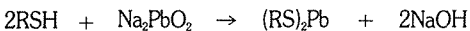
- 대한석유협회 홍보실 -

8. 스위트닝법

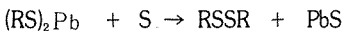
스위트닝법은 廣義로 악취를 제거하는 것으로 머캡탄이나 황화수소를 제거하는 방법도 스위트닝법이라고 한다. 일반적으로 기름에 함유되어 있는 머캡탄을 산화시켜 2 황화물로 바꾸어 불쾌한 냄새를 없애는 방법을 가리킨다. 정제비가 싸고 마커부탄 함유량이 많은 원료유에서도 스위트한 제품을 얻을 수 있기 때문에 황산세정과 더불어 오래 전부터 이용되고 있다. 스위트닝반응은 황화합물의 형태를 바꾸어 제거하는 것이 아니기 때문에 황함유량은 변동이 없고, 加鉛효과는 거의 개선되지 않는다.

1. 독터법

산화연의 가성소다용액(독터용액이나 프렌바이트용액이라 한다)을 원료유와 섞고, 여기에 소량의 황을 첨가하여 마커부탄을 산화시키는 방법으로 반응은 다음과 같다.



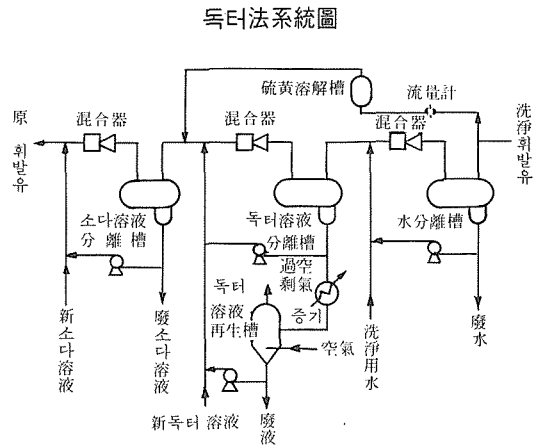
머캡탄 프렌바이트 머캡프타이드 가성소다
(鉛酸소다)



머캡프타이드 황 2황화물 황화연

독터용액은 일반적으로 8~24%의 가성소다수 용액에 1~3%의 산화연을 넣은 것을 쓰고 있다. 처리온도는 常溫보다 높은 쪽이 반응하기 쉽지만, 너무 높으면 제품의 착색이나 처리액의 劣化를 일으킨다. 다음 그림은 독터법의

계통을 나타낸 것이다.



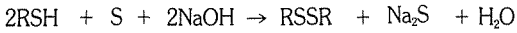
소다 前처리된 원료유에 황을 용해시킨 기름을 소량 섞어 독터용액과 혼합한다. 반응이 끝난 휘발유를 분리조에서 분리시켜 물로 씻어 마무리한다. 독터용액은 순환사용하지만, 황화연이 늘어나기 때문에 일부를 뽑아낸후 70~80℃로 가열하여 공기를 불어 넣어 산화연으로 바꾸어 다시 사용한다. 황용해조에 제폭휘발유의 일부를 돌려 流量을 측정하면서 원료유에 注入함으로써 황의 첨가량을 조절하고 있는데 필요량 보다 지나치게 많으면 부식성이 나빠지고 적으면 鉛머캡프타이드가 기름속에 남아 鉛의 손실을 가져

오며 미세한 산화연을 분리시켜 에멀전(수분이 흩어져서 분리시키기 어려운 혼합물)을 생성시키는 원인이 된다. 약 품 소비량은 가성소다 0.5kg/kℓ, 산화연 0.05 kg/kℓ, 황 0.1kg/kℓ정도이다. 제품收率은 약 99.7%이다.

2. 벤더法

황화연을 擔體에 연결시킨 촉매를 반응탑에 충전시킨다. 원료유에 황과 가성알칼리용액을 넣어 공기를 조금씩 불어 넣으면서 반응탑에 보내면 황화연의 촉매작용에 의해 머캡탄이 산화된다.

반응을 정리하면 다음과 같다.

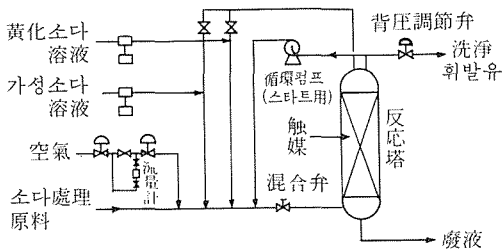


머캡탄 황 가성소다 2황화물 황화소다 물 공기량이 많아지면 황화연이 촉매능력이 없는 산화연으로 변화하기 때문에 스위트닝에 필요한 양의 1.3배 이하로 유지하여 劣化를 막는다. 건설비 및 운전비가 저렴한 것이 특징이다.

3. 로캐프法

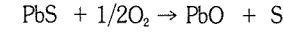
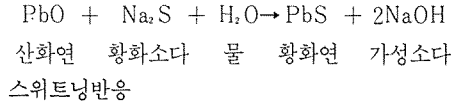
벤더法을 개량한 것으로 황을 넣지 않고 머캡탄을 산화시킨다.

로캐프法系統圖

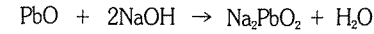


소다 前처리된 휘발유에 소량의 공기(머캡탄 黃分 0.01%當 0.09 m³/kℓ)를 넣어 산화연촉매를 충전시킨 반응탑 아래에서 張込시킨다. 촉매를 활성화하기 위해 원료유 1kℓ 당 3~29g의 비율로 황화소다를 7~12% 수용액으로 만들어 쏟아 넣는다. 반응탑에서 머캡탄은 2 황化物에 산화된다.

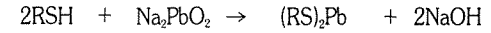
황화소다에 의한 촉매의 활성화반응



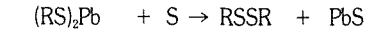
황화연 산소 산화연 황



산화연 가성소다 프렌바이트 물

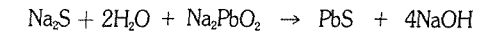


머캡탄 프렌바이트 머캡타이드 가성소다



머캡타이드 황 2황화물 황화연

공기량을 이론치대로 정확히 조절하여 注入하기는 어려운 일이지만, 너무 많은공기가 注入되는 경우에는 가성소다의 존재하에서 산화연은 나트륨·프렌바이트가 된다. 이것은 황화소다와 반응하여 황화연이 되어 침전되기 때문에 촉매의 손실은 방지할 수 있다. 촉매는 대략 2년마다 다시 조제한다.



황화소다 물 프렌바이트 황화연 가성소다

4. 鹽化銅法

소다 처리후의 원료유를 鹽化제2銅으로 처리하여 스위트닝반응을 시키는 방법으로 銅化合物을 환원시켜서 염화제1銅이 된다. 염화제1銅은 공기를 불어넣어 鹽化제2銅으로 반복 사용한다. 촉매인 염화동의 용법에는 固定床, 白土 및 혼합된 泥漿이나 용액으로 쓰는 방법이 3종류가 있다. 황을 첨가하지 않은 점에서는 독터法 보다 뛰어나지만, 처리하는 가운데 불완전한 반응에 의해 銅머캡타이드가 기름속에 남는 수가 있어 제품이 공기에 닿아 미세한산화동을 생성하면 수분이 함유되기 쉬워서 수분허용시험에 불합격이 된다. 또 銅분이 제품중에 남기 때문에 가스가 생성되거나 부식접촉작용을 일으키기 때문에 금속불활성제의 첨가가 필요하게 된다.

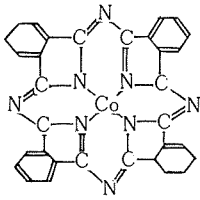
5. 매크스法


머캡탄의 추출제거 및 스위트닝반응을 동일촉매(코발트·후타러시아닝)를 이용하여 2단계로 할 수가 있다.

코발트·후타러시아닝은 구조나 작용에 있어서 모두 생체내의 산화반응을 일으키는 천연효소와 비슷하며 공기를 공급하면 약간 가열시킴으로써 머캡탄의 산화를 능률적으로 진행할 수 있다. 또 금속후타러시아닝은 매우 안정되

매록스觸媒

(코발트·후타러시아닝)



 : 벤젠核
 N : 窒素
 C : 炭素
 Co : 코발트

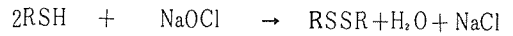
어 금속화합물을 분리시키는 분해를 일으키기 때문에 다른 금속화합물에 의한 스위트닝에서 볼 수 있는 유해물질에 의한 제품오염의 우려는 없다. 다음은 매록스장치의 계통도를 나타낸 것이다.

소다처리된 원료유를 추출탑에 보내면 탑꼭대기에서 수용성 매록스촉매를 10~100ppm 함유한 가성소다용액이 아래로 흘러내려오기 때문에 기름이 상승하는 동안에 머캡탄의 70~80%가 추출된다. 탑밑바닥에서 나온 소다용액은 45~55℃로 가열되어 산화탑으로 들어간다. 매록스촉매작용으로 공기를 불어 넣으면 머캡탄은 간단히 2황화물로 산화된다. 2황화물은 가성소다용액에 잘 용해되지 않기 때문에 분리槽에서 분리제거된다. 재생된 추출용액은 순환사용된다. 추출탑 꼭대기에서 나온 기름은 소량의 공기를 불어넣으면서 순환소다와 함께 圓形촉매를 충전시킨

스위트닝반응탑에 보내진다. 기름속에 남아 있는 머캡탄이 산화되어 2황화물이 된다. 공기첨가량은 머캡탄 1kg 당 1.9m³가 표준이며, 머캡탄의 함유량에 따라 결정된다. 가성소다용액의 순환량은 원료휘발유에 대해 추출부에서는 15~30%, 스위트닝부에서는 30~60%이다. 매록스장치는 건설비, 운전비에 있어서 현재 쓰이고 있는 휘발유洗淨法중 가장 저렴한 방식의 하나로 알려져 있으며, 스위트닝의 탈황도 가능하고 품질면에서도 좋은 제품을 얻을 수 있기 때문에 우수한 프로세스이다. 최근에는 나중에 설명할 수소화정제장치와 함께 매록스장치가 많이 건설되고 있다. 또 종래의 황산洗淨法, 독터法, 염화동법장치를 매록스장치로 개조하는 경우도 적지 않다.

6. 하이포크로라이트法

나트륨·하이포크로라이트나 칼슘·하이포크로라이트 수용액으로 머캡탄을 2황화물로 산화시킨다. 반응할 때 미량의 酸염화물이 생성되어 제품의 안정성을 해치기 때문에 가성소다 洗淨, 물洗淨을 해야한다. 하이포크로라이트(次亞염소산)의 재생이 안되기 때문에 약품비가 비싸다.

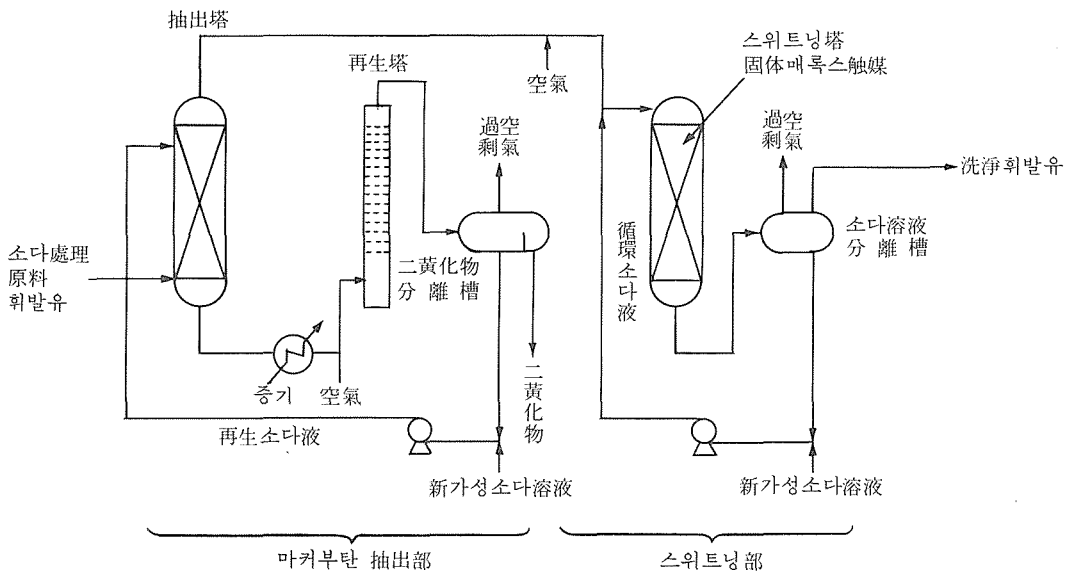


머캡탄 나트륨·하이포크로라이트 2황화물 물 염화나트륨



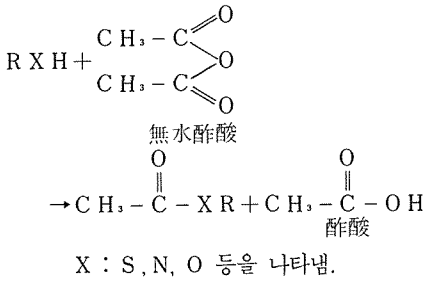
머캡탄 칼슘·하이포크로라이트 2황화물 물 염화칼슘

매록스法系統圖



7. 나르파이닝법

無水초산을 사용하는 스위트닝法으로 반응 생성물이 油性이기 때문에 제품에 용해되어 廢酸을 발생하지 않는다. 화학반응은 복잡하여 반응기구를 정확하게 나타내기 어렵지만 다음과 같이 설명될 수 있다.



기름속의 황화합물 뿐만 아니라, 질소화합물, 산소화합물도 무해한 반응생성물로 바뀐다. 장치는 간단하지만 부식성이 강한 무수초산을 쓰기 때문에 耐食性재료를 쓰지 않으면 안되며 또 약품비가 비싼 것이 결점이다.

8. 인히비터 · 스위트닝법

이것은 지난 65년에 발표된 固定床式접촉스위트닝법으로 固定床촉매의 존재하에서 공기로 머캡탄을 산화시켜 2황화물로 만드는 방법이다. 프로세스는 아주 간단해서 원료휘발유속에 공기를 불어 넣은 후 2층의 固定床반응탑에 보내 반응을 끝낸다. 촉매는 일정기간 지나면 활성을 잃기 때문에 재생해야 되는데 이때 촉매를 반응탑에서 끌어내지 않고 재생액과 접촉시켜서 재생시킬 수가 있다.

9. 분자 체질법

1. 分子체질

모레큘러시브(Molecular Sieves)는 그 이름이 말해 주듯 어떤 혼합물에서 분자크기에 따라 吸着되는 것과 안되는 것으로 나누는 특성을 가진 물질이며, 석유정제 및 석유화학에 있어서 흡착제나 촉매로서 이용되고 있다. 모레큘러시브를 써서 분자의 크기대로 분리하는 조작을 일반적으로 分子체질(Molecular Sieving)이라고 한다.

제오라이트(沸石)類 광물은 含水알루미늄 규산염의 일종으로 가열탈수하면 多孔質이 많아지고 흡착능력이 큰 것으

로 알려지고 있다. 탈수된 제오라이트의 선택적 흡착에 대해서는 英國의 Barrer가 1938년부터 광범위한 기초연구를 해왔는데, 천연제오라이트의 산출량이 아주 적기 때문에 단지 학술적 흥미에 불과했다. 그러나 1949년부터 美國의 Union Carbide Corp(Linde Division)는 제오라이트의 합성연구를 실시하여 합성제오라이트를 1954년에 린데·모레큘러시브로 시판에 들어갔다. 그후 모레큘러시브의 용도에 관한 연구가 진행되어 n-파라핀의 추출등 공업적 규모의 장치가 다수 건설되고 있다.

대표적인 예를 들면 다음과 같다.

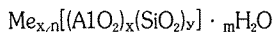
① 증류법에서는 탄화수소혼합물에서 n-파라핀을 분리하기가 어려웠으나, 모레큘러시브를 사용함으로써 경제적으로 가능하게 되었다. 나프타에서 옥탄價가 낮은 n-C₁₀~n-C₁₆을 분리하여 옥탄價가 높은 휘발유調合材를 제조하며, 등유분에서 소프트型 합성세제의 원료가 되는 n-C₁₀~n-C₁₆을 추출하는데 쓰이고 있다. 공업프로세스에서는 아이소시브, 모렉스法, BP法, 옛소法, TSF법등이 있다.

② 극성물질에 대한 모레큘러시브의 흡착능력이 크기 때문에 輕質탄화수소중의 불순물을 제거하는 성질이 있고, 가스나 휘발유의 탈황 및 탈수수소의 정제등에 이용되고 있다.

③ 모레큘러시브의 선택성을 만들어 분해반응, 개질반응, 이성화반응등의 촉매로 쓰이고 있다. 특히 접촉분해장치의 촉매로서 우수한 성능을 갖고 있으며, 최근에는 제오라이트系촉매가 접촉분해촉매로 널리 쓰이고 있다.

2. 제오라이트의 구조와 작용

제오라이트를 가열하면 結晶구조를 파괴하지 않은채 結晶水를 없앨 수가 있다. 이 부분은 空洞이 되어 일정한 크기의 空洞이 규칙적으로 배열된 3차원의 網狀조직이 된다. 空洞에는 바깥표면에 통과할 수 없는 분자적 크기의 細孔이 있으며, 細孔의 지름보다 작은 지름의 분자만 통과하여 空洞에 吸藏되기 때문에 적당한 합성제오라이트를 쓰면 희망하는 분자를 분리시킬 수가 있다. 5A型 모레큘러시브는 이 細孔의 지름이 5Å이다. 벤젠의 限界徑은 5.6Å이며, n-헥탄의 限界徑은 4.9Å이기 때문에 5A모레큘러시브를 사용하면 이 두가지를 분리시킬 수가 있다. 합성제오라이트의 化學組成은 다음의 일반식으로 나타낸다.

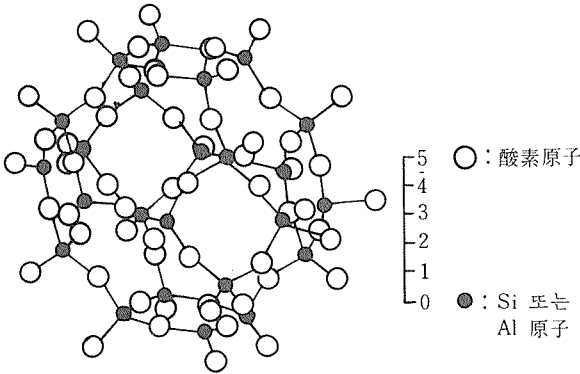


x/n은 置換할 수 있는 限陽이온數, m은 結晶水의 분자수를 나타낸다. 4A型 모레큘러시브의 組成은 0.99Na₂O·

$1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.85\text{SiO}_2 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ 이며, 5A型은 4A型의 Na의 약 70%를 Ca로 치환한 것이다.

다음은 제올라이트의 기본구조인 14면체형의 구조를 보이고 있다.

十四面体型構



이와같이 제올라이트는 空洞과 細孔을 갖고 있어서 그 용적의 약 45%가 틈을 이루고 있다. 細孔의 크기가 균일하면서도 정확한 것이 제올라이트의 특징이며, 다른 고체흡

착제에 비해 활성탄이나 시리카겔등과 다른 점이다.

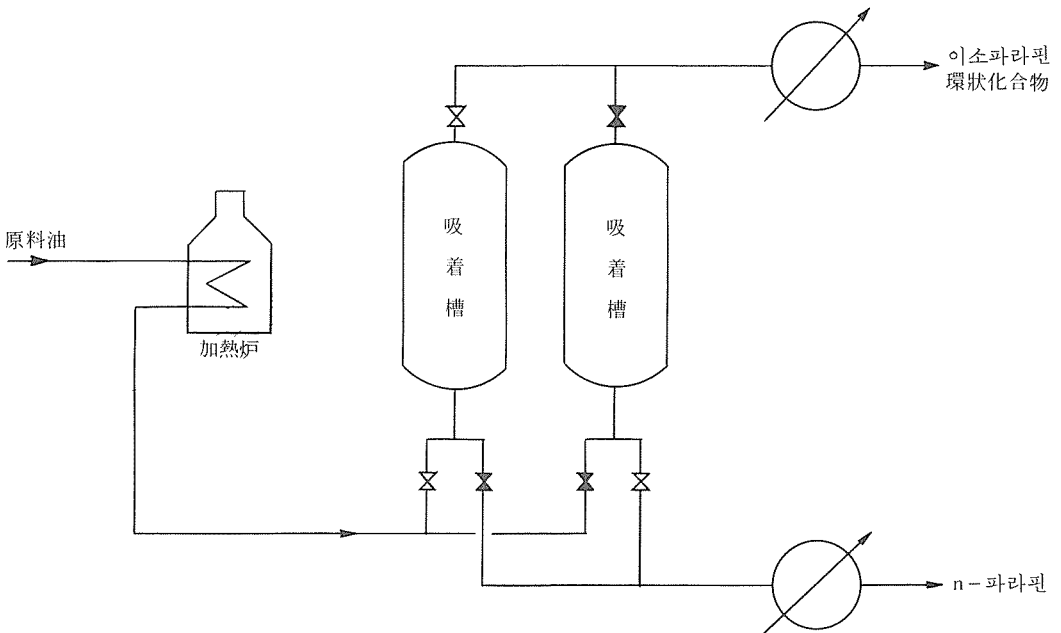
3. 아이소시브法

나프타에서 n-파라핀을 제거하여 자동차용 휘발유調合재료의 옥탄價 향상을 목적으로 Union Carbide Corp가 개발한 것으로 현재는 등유분에서 n-C₁₀ ~ n-C₁₆을 추출분리하여 소프트型합성세제의 원료를 채취하기 위해 쓰이는 경우가 많다. 그러나 최근 자동차용휘발유의 低鉛化를 촉진하기 위해 輕質나프타중에 함유된 n-파라핀을 분리추출하고 나머지 옥탄價가 높은 이소파라핀을 자동차 휘발유용 組素材로 아이소시브法이 도입되어 주목되고 있다.

원료로는 C₉ ~ C₂₀의 경질 및 重質나프타, 등유, 경유등 목적에 따라 쓰이고 있다. 회수되는 n-파라핀의 순도는 95 ~ 98%, 또는 그 이상이며, 회수율은 99%이다. 프로세스는 다음 그림에서 보는 바와 같이 2 ~ 3개의 吸着槽에서 시작되며, 각槽에 모래클러시브가 충전되어 있다.

원료유는 가열로에서 가열되어 기화되며 대부분 대기압에서 吸着槽에 보내진다. n-파라핀은 흡착되어 槽內에 남고, 이소파라핀과 環狀化合物은 흡착제층을 통과하여 냉각후 뽑아낸다. n-파라핀이 흡착되지 않은채 흡착조에서

아이소시브法



나오도록 되었기 때문에 촉매조를 바꾼다. 촉매조내부에 촉매되어 있는 n-파라핀은 系內를 10~250mmHg 감압시켜 회수한다.

10. 接觸脫黃法

촉매를 사용하여 고온고압하에서 기름속에 함유되어 있는 황화합물의 대부분을 선택적으로 분해하여 황화수소와 탄화수소로 바꾸고 황분만 제거하는 방법이다. 수소의 존재하에서 반응되는 수소화탈황법과 수소를 사용하지 않는 접촉탈황법이 있다.

1. 접촉탈황法

白土, 보키사이트등을 촉매로 하여 온도 340~450℃, 압력 35Kg/cm² 정도로 直溜휘발유를 처리하면 황화합물을 분해하여 황화수소를 생성한다. 냉각후 가성소다 수용액으로 씻어 제거한다. 촉매수명이 짧고, 정제손실도 0.5~2% 정도나 되어 사용되는 예는 적다.

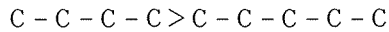
2. 수소화정제法

접촉개질법의 발달로 정유공장에서는 수소를 싼값으로 다량으로 얻을 수 있게 되자 이전부터 연구되어온 수소화정제법이 더욱 각광을 받아 비약적으로 발전된 방법이다. 원료유와 수소를 섞어 고온고압하에서 촉매(주로 코발트-모리브덴系나 니켈-코발트-모리브덴系)와 접촉시키면 收率 약 100%로 거의 완전히 탈황되어 품질이 우수한 제품을 얻을 수 있다. 이 정제법은 수소를 첨가하여 탈황시킨다는 의미에서 水添 탈황법이라고 부르며, 경질휘발유 정제 뿐만 아니라 개질장치의 촉매를 보호하기 때문에 重質휘발유의 前처리나 등유 및 경유의 탈황, 윤활유의 정제 등에도 널리 이용되고 있다.

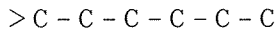
11. 휘발유改質法

휘발유를 구성하는 탄화수소구조에 따라 옥탄價가 결정된다는 것은 앞에서 언급했다. 구조와 옥탄價의 관련성에 대한 경향을 요약하면 다음과 같다.

① 동일계열에 속하는 탄화수소에 있어서는 비등점이 낮을수록 옥탄價가 높다.



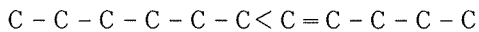
正부탄(93.6) 正펜탄(61.9)



正헥산(24.8)

() 内는 리서치法 옥탄價

② 동일탄수소의 탄화수소에서는 파라핀系, 올레핀系, 나프텐系, 방향족系의 순으로 옥탄價가 높아진다.



正헥산(24.8)

헥센 1 (80)

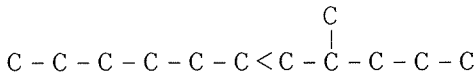


시크로헥산(83)



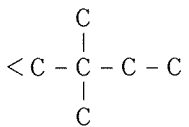
벤젠(100이상)

③ 이소화합물 쪽이 옥탄價가 높고, 그 분자구조가 중심에 집중할수록 옥탄價가 높다.



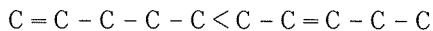
正헥산(24.8)

2 메틸펜탄(73.4)



2,2 메틸부탄(91.8)

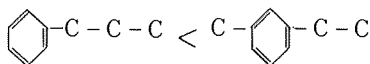
④ 올레핀系 탄화수소는 2중결합이 분자중심에 가까울수록 옥탄價가 높다.



펜텐 1 (92)

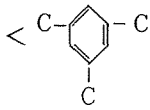
펜텐 2 (98)

⑤ 나프텐系 및 방향족탄화수소에서는 옆의 고리가 길수록 옥탄價가 낮다.



正프로필벤젠
[+1.52]

1 메틸-3 에틸
벤젠[+1.8]



1, 3, 5트리메틸벤젠 [+6 이상]

[]는 이소옥탄(100)을 같은 옥탄價로 하기 위해 첨가해야 하는 4에틸납의 量cc/gal

⑥ 두가지 화합물을 혼합할 때의 옥탄가는 대체로 그 혼합비율에 비례한다. 그러나 올레핀系와 다른 탄화수소를 혼합하는 경우에는 혼합비율로 계산된 값보다 높아지기 때문에 혼합효과가 큰 것으로 알려지고 있다.

直溜휘발유중에는 正파라핀 내지 옆고리가 적은 파라핀과 나프텐분이 상당히 함유되어 있기 때문에 이것들을 방향족이나 옆고리가 많은 탄화수소로 변환시키면 옥탄가가 높은 휘발유를 얻을 수 있다. 탄화수소구조를 바꾸어 옥탄가를 높이는 것을 改質(Reforming)이라고 한다. 개질법에는 500 ~ 600℃로 가열하여 올레핀이나 이소파라핀분을 제조하는 열개질법과 수소가스를 순환시키면서 촉매로 방향족이나 이소파라핀분을 제조하는 접촉개질법이 있다. 열개질법은 휘발유의 옥탄가가 별로 높지 않고 안정성도 나쁘고 제품수율이 낮아서 경제적인 방법은 아니다. 현재는 오로지 접촉개질법이 채용되고 있다. 또 접촉개질법은 석유화학공업의 원료나 용제로 사용되는 벤젠, 톨루엔, 키실렌 등의 방향족 탄화수소의 제조에 이용되고 있다. 다음에 접촉개질법에 대해 설명한다.

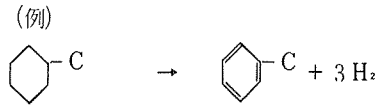
1. 改質反應

올레핀생성을 제외하고 다른 높은 옥탄가성분을 제조하는 반응이 거의 모두 포함되어 매우 복잡한데 주요반응은 다음과 같다.

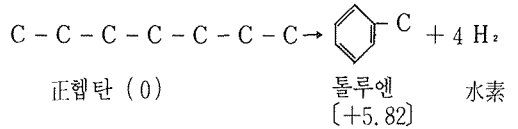
① 脫수소반응

나프텐분이 脫수소된 방향족분이 되는 반응과 파라핀분의 環化脫수소에 의한 방향족화반응이 있다. 이 반응은 개질반응중에서 가장 중요하며 옥탄가상승에 대한 공헌도가 클 뿐 아니라 촉매의 장기연속사용을 위해 불가결한 수소의 발생을 가져온다.

개질장치의 운전개시때에는 외부에서 수소를 공급하여 순환하는데 보통 운전이 들어가 脫수소반응이 시작되면 수소는 장치내에서 생겨나서 외부에서 공급할 필요는 없어지



메틸시크로헥산 (74.8) 톨루엔 [+5.82] 水素

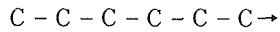


며 다른 수소화정제장치로 수소를 공급하는 역할도 한다.

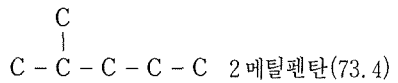
② 異性化反應

탄화수소구조가 변화할 뿐이고 분자중의 탄소와 수소수는 변화가 없다. 이 반응도 옥탄價향상에 공헌하는 경우가 많으며 또 휘발유수율과 수소의 발생을 감소시키지 않기 때문에 유리한 반응이다.

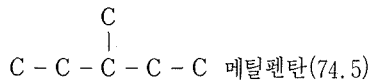
(例)



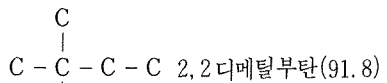
正헥산(24.8)



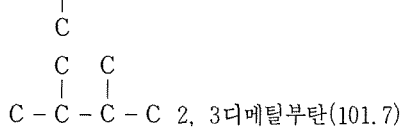
2메틸펜탄(73.4)



메틸펜탄(74.5)



2,2디메틸부탄(91.8)

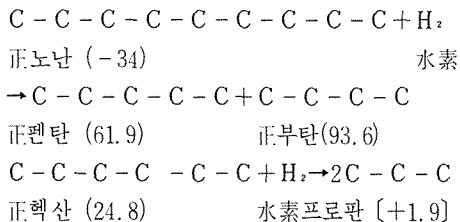


2,3디메틸부탄(101.7)

③ 水素化 분해반응

분자량이 큰 파라핀분이 분자 중간에서 끊어지는 반응으로 분해생성물이 가벼우며 C₄ ~ C₇가 되면 휘발유收率은 별로 감소하지 않는다. 그러나 C₈분등이 분해되어 C₃이하의 경질탄화수소를 생성하는 경우에는 휘발유收率은 감소하고, 가스발생이 늘어난다. 또 분해를 위해 수소가 소비되며, 경질탄화수소에 의한 순환수소의 순도는 떨어지기 때문에 지나치게 수소화분해를 일으키는 것은 좋지 않다.

(例)



④ 기타반응

개질장치에서는 탈황, 脫질소반응등도 동시에 일어나는데 현재 쓰이고 있는 공업적 장치에서는 촉매보호를 위해 거의 前처리장치를 갖고 있으며, 황이나 질소화합물과 같은 불순물을 미리 제거한다. 또 前처리장치를 갖지 않은 경우에는 운전조건을 비교적 온화하게 해야되는데 개질과 함께 수소첨가반응이 진행되어 불순물을 함유하지 않은 양질의 휘발유를 제조한다. 따라서 어느 경우에도 洗淨처리 는 필요없다.

2. 改質用촉매

촉매는 옥탄價를 높이는 활성이 강하면서도 가스분의 발생을 최소한으로 억제하여 휘발유수율을 높게 유지하도록 반응을 선택적으로 촉진시키는 성능이 요구된다. 시리카알 루미나나 할로겐으로 활성화된 알루미늄과 같은 산성산화 물을 擔體로 한 백금, 파라듐, 니켈등의 금속이 사용된다. 이와같은 개질촉매는 금속과 산성산화물의 두가지 활성을 일으키는 촉매(2元기능촉매라고 한다)이며, 수소가류중에 있는 휘발유개질을 할때 촉매 자신은 거의 변화를 받지 않고 장기간에 걸쳐 재생이나 교환 없이 연속운전이 가능하

다. 또 코발트 - 모리브덴, 모리브덴, 크롬등의 산화물을 촉매로 하는 경우도 있는데 촉매수명이 짧기 때문에 연속 적으로 촉매상의 코크스를 제거하기 위한 재생설비가 필요 하며, 장치면에서 백금촉매를 사용하는 경우에 비하면 복잡하다. 다음은 공업적으로 사용되고 있는 대표적인 촉매 의 性狀과 組成을 나타낸 것이다.

촉매는 원료중의 촉매毒이나 코크스沈積으로 서서히 활성을 잃는다. 활성이 저하되면 개질유의 옥탄價나 수율이 저하되며 수소발생이 줄어들기 때문에 檢知될 수 있다. 촉매劣化의 원인이 코크스沈積에 의한 경우는 코크스를 연소 제거하여 활성화시킬 수 있다. 촉매독으로 대표적인 것은 砒素가 있다. 원료유중에 비소가 함유되어 있으면 촉매중 의 백금과 결합하여 PtAs₂가 되어 전혀 활성이 없는 물질이 되고 만다. 수은이나 납등의 중금속도 마찬가지로 백금의 촉매기능을 손상시킨다. 황도 촉매의 脫수소기능을 떨어뜨 리는데 비교적 낮은 농도일때는 나중에 황분이 적은 원료 를 처리함으로써 활성을 회복한다. 高농도의 경우는 활성 이 완전히 이루어지지 않지만, 재생에 의해 제거한다. 알칼 리금속은 산성기능을 중화하여 그 기능을 잃기 때문에 활성을 감소시킨다. 또 재생시에 아루미나의 표면을 응해시켜 표면적을 감소시키는 원인이 된다. 질소산화물도 접촉 반응에 의해 암모니아를 발생하여 산성기능을 감소시킨다.

3. 운전조건

高옥탄가 휘발유를 높은 수율로 얻기 위해서는 원료유에 따라 적당한 촉매를 사용하는 한편 최적운전조건 선정이 필요하다. 개질반응에 있어서는 반응온도, 압력, 공간속도, 수소순환比가 주요한 운전변수이다. 가장 많이 건설되는

白金系接觸改質觸媒의 例

	觸 媒 名 稱	R-5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 30	DRC-16M	RD-150	
	製 造 會 社 名	UOP	Houdry	Davison	Engelhard
物 理 性 狀	외관比重(Lb/ft ³)	32	46~47	45	42
	粒 度 (inch)	1/16	5/32×7/32	3/16×3/32	1/16×3/32
	粒 形	球	円 柱 (押出)	円 柱 (成型)	円 柱 (押出)
化 學 組 成	白 金 (重量%)	0.37~0.75	0.5	0.55	0.58~0.62
	불 소 (")	0~0.50	-	-	-
	塩 素 (")	0.3~1.0	0.47	0.01	0.75
	擔 體	아루미나	아루미나	시리카·아루미나	아루미나

플래트포밍장치를 예로 설명한다.

(1) 반응온도

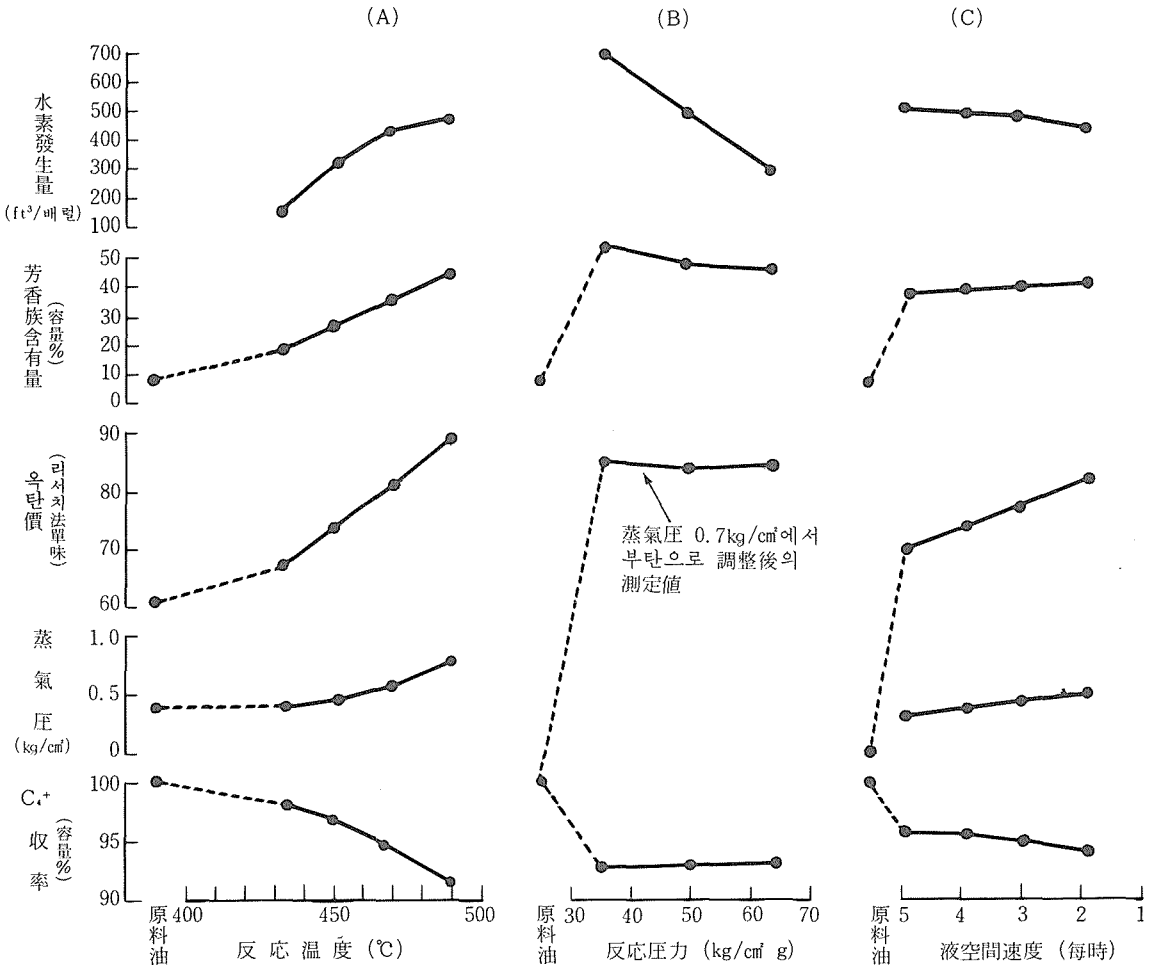
온도를 상승시키면 環化脫水素반응 및 수소화분해반응을 촉진한다. 따라서 방향족분은 늘어나 옥탄價가 높아지지만, 改質휘발유의 수율은 떨어지고 분해가스생성량이 늘어난다. 또 촉매표면에 코크스가 沈積되는 양이 늘어나 촉매수명이 단축된다. 固定床式장치에서는 사용하는데 따르는 활성이 떨어지기 때문에 반응온도를 상승시켜 보충한다. 반응탑내의 온도는 보통 450 ~ 540℃로 운전된다. 다음 그림(A)는 반응온도를 변화시킨 경우의 改質휘발유의 性狀 및 收率의 변화를 나타낸 것이다.

(2) 반응압력

압력을 낮추면 脫수소반응은 촉진되지만, 環化 및 수소화분해반응은 일어나기가 어렵게 된다.

또 촉매표면에 대한 수소공급이 감소하기 때문에 코크스가 달라붙기 쉽게 된다. 반대로 압력을 높이면 방향족분이 생기기 어렵게 되고 수소화반응이 촉진된다. 보통은 27 ~ 42kg/cm에서 운전되는데, LPG제조를 목표로 하는 경우에는 더욱 높은 압력으로 반응시키고, 또 방향족분의 제조를 목표로 하는 경우에는 18kg/cm 정도의 압력에서 반응시킨다. 위의 그림(B)는 압력을 변화시킨 경우의 영향을 나타낸 것이다.

改質裝置運轉變數와 改質油의 性狀 및 收率



(3) 공간속도

촉매와 원료유와의 접촉하는 정도를 나타내기 위해 공간속도라고 하는 척도가 사용되고 있다. 공업적으로는 液공간속도가 널리 사용되고 있으며, 단위촉매 용량당 단위시간에 통과하는 張込원료유의 용적으로 나타내며, 숫자가 작을수록 촉매와의 접촉이 좋은 것을 의미한다. 따라서 공간속도를 낮추면 수소화분해반응이 촉진되어 옥탄價가 상승한다. 방향족 함유량도 현저하지는 않지만 증가한다. 高옥탄가 휘발유의 채취를 목표로 하는 장치는 촉매를 다량 충전하여 낮은 공간속도로 운전하도록 설계한다. 液공간속도는 보통 1.25 ~ 2.0 사이가 쓰여진다.

(4) 수소순환비

개질장치에서는 반응에 의해 발생된 수소가스를 순환하며 촉매상에 코크스가 달라 붙는 것을 방지하고 있다. 수소가스의 순환량이 많고, 또 수소순도가 높을수록 코크스의 부착이 적어져서 촉매활성이 장기간 유지된다. 그러나 가스량을 증가시키면 가스·컴프레서의 동력비, 연료비, 냉각비가 늘어난다. 수소순환의 정도는 張込원료유와 분자수의 비로 나타나는데 보통 탄화수소 1분자당 수소분자 3 ~ 10사이가 채용되고 있다. 또 수소순환비를 바꾸어도 제품수율이나 性狀등에는 거의 영향이 없다.

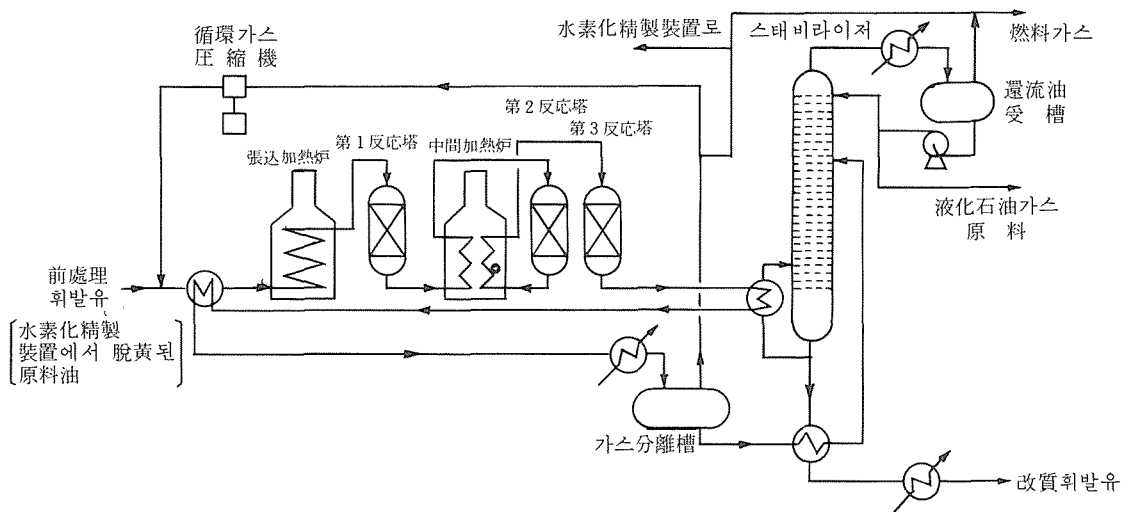
4. 接觸改質裝置

(1) 固定床式

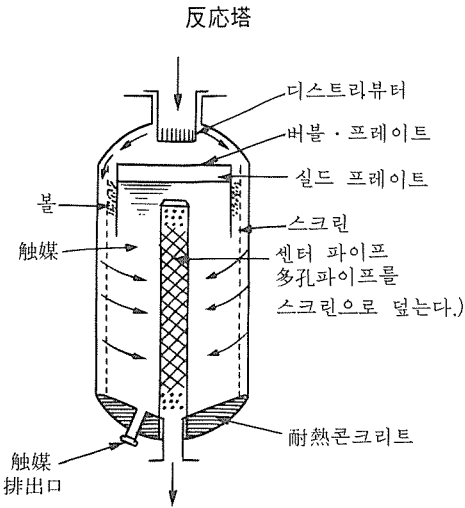
다음 그림은 플래트포밍장치의 계통도이다.

촉매毒이 되는 황분이나 금속을 제거하기 위해 수소화정제장치에서 미리 前처리한다. 원료유를 펌프로 약 45 kg/cm²까지 승압시켜 장치안으로 보내 순환수소와 혼합한 후 열교환기를 경유하여 가열로에 보낸다. 가열로에서는 반응온도(약 500℃)까지 가열시켜 반응탑에 보낸다. 흡열반응을 위해 온도저하가 있기 때문에 반응탑을 3 ~ 4基 두어 각 반응탑 출구에서 나온 流体를 중간가열로에서 다시 가열하여 다음 반응탑으로 보냄으로써 촉매床 각부의 온도차를 줄이고, 목표로 하는 반응온도에 접근한다. 반응이 끝난 流體는 열교환기에서 회수한 후 냉각시켜 가스분리槽로 보내서 液과 가스로 분리시킨다. 가스는 순환가스컴프레서에 의해 승압되어 원료張込線으로 되돌아간다. 반응때 수소를 주체로 하는 가스가 발생하기 때문에 잉여가스는 系外로 뽑아내서 수소화정제장치에의 공급가스 또는 연료가스로 사용한다. 한편 液은 수소, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄등의 경질분이 다량 용해되어 있기 때문에 열교환기를 통해 스테빌라이저로 보내 증류에 의해 공질탄화수소를 제거한다. 스테빌라이저탑 꼭대기에서는 경질가스와 LPG원료가 채취된다. 탑밑바닥에서는 소정의 증기압

플래트포밍法系統圖



로 조정된 제품(플레이트포메이트라고 한다)을 뽑아낸다. 다음은 반응탑의 내부를 나타낸 것이다.



이런 형식의 반응탑은 래디얼플로형태이라고 하며, 압력손실이 늘어나지 않고, 또 촉매전체가 효과적으로 사용되도록 고려되어 있다. 中東系 重質휘발유를 플레이트포밍장치에서 개질시킨 경우의 휘발유수율과 性狀을 다음에 나타냈다.

쿠웨이트系 重質휘발유의 플레이트포밍

	原料油	改質油
• 収率		
• 水素 (Ft ³ /배럴)		446
C ₁ ~C ₃ (")		276
C ₄ (容量%)		9.6
脫부탄 휘발유(容量%)		81.0
• 性狀		
리서치法 單味옥탄價	32.4	91.2
리서치法 3 cc/gal 加鉛옥탄價	55.2	99.0
比重 (15/4℃)	0.761	0.781
蒸氣壓 (kg/cm ²)	-	0.26
分溜 (℃)		
初溜	133	54
10%	139	79

	原料油	改質油
50%	149	136
90%	172	171
95%	176	182
終點	192	218
組 成 (重量%)		
파라핀分	63.3	-
나프텐分	20.8	-
芳香族分	15.9	56.4

다른 運轉條件下에서 中東系 휘발유의 改質油의 性狀(플레이트 포밍)

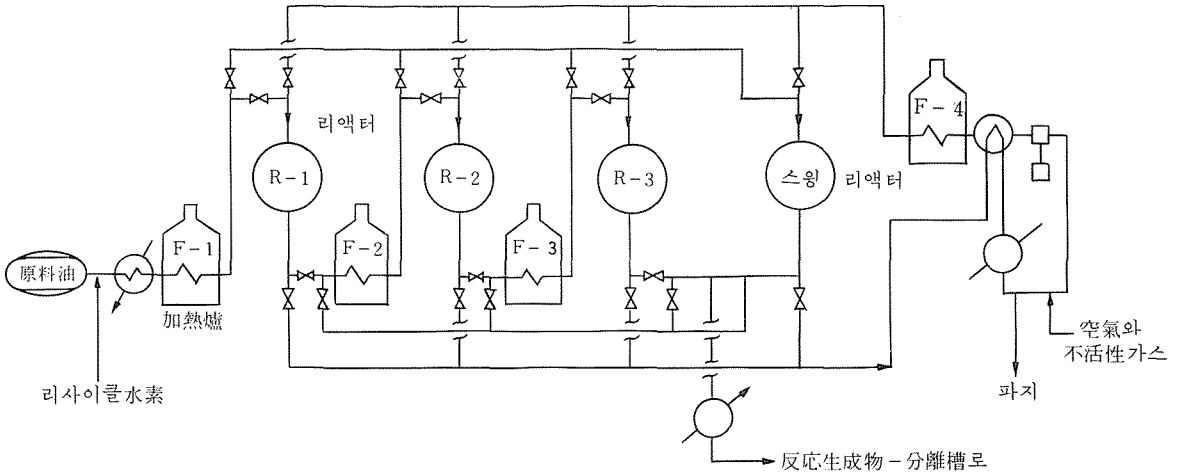
	原料油	改 質 油		
		1	2	3
C ₄ +改質油収率 Vol %	-	89.1	85.3	81.0
蒸氣壓(RVP) kg/cm ²	0.05	0.17	0.20	0.23
分子量	114.8	-	-	-
리서치法 옥탄價				
單 味	46.2	90.0	95.0	100.0
+ 3 cc/gal 加鉛	72.8	98.4	101.1	104.5
比 重 15/4℃	0.753	0.790	0.800	0.817
蒸溜性狀 ℃				
初溜	98	68	63	57
10%	109	95	91	86
50%	128	125	125	126
90%	163	167	167	168
終點	194	210	214	218

개질장치의 원료로서는 나프텐분이 많은 휘발유쪽이 옥탄價가 상승하기 쉽고 또 제품수율도 좋기 때문에 바람직하다.白金系촉매를 사용하는 같은 프로세스에는 후드리포밍法, 캐트포밍法, 소버포밍법法, 싱크레어 베이커法, 레니포밍法, 마그나포밍法등이 있다.

다음 그림은 파워포밍의 반응, 재생부문의 계통도를 나타낸 것이다.

보통 3基의 반응탑을 직렬로 사용하고 다른 1基는 스윙 리액터로 반응소에서 끊어진 상태이다. 이 반응탑은 스윙 리액터로 바꾸어 재생작업에 들어갈 수 있다. 촉매재생을 빈번히 행함으로써 촉매상의 코크양을 낮게 유지할 수 있어서 저압(12~28kg/cm²)에서 운전해도 높은 촉매활성도

사이클릭파워 포머의系統圖(리액터와 触媒再生部)



및 선택성을 얻을 수 있다. 따라서 휘발유, 방향족, 수소의 수율이 증가된다. 또 低순환가스량 및 低촉매충전량으로 저압운전이 가능하며 운전비를 절감할 수 있다. 이밖에 섯다운하는 일이 없이 각반응탑을 점검, 보수, 촉매교환을 위해 系에서 끊어낼 수가 있으며 또 각 반응탑이 재생되고 있는 동안에 通油量이나 過酷度を 낮출 필요가 있기 때문에 높은 가동률을 얻을 수 있는 이점이 있다.

(2) 流動床式

사용중인 촉매의 일부를 뽑아내 재생하여 반응탑으로 순환시키면 촉매활성은 항상 양호한 상태로 유지되어 高옥탄價의 휘발유를 高收率로 얻을 수 있다. 촉매를 유동상태로 사용하고 일부를 독립시킨 재생탑에서 항상 재생시키는 방법을 流動床式이라고 한다. 촉매는 지름 30~100미크론의 球形 미립자이며 산화모리브덴 10%, 알루미늄 90% 粗成을 갖고 있거나 산화크롬을 함유하는 것이 있다. 流動床式개질장치는 다음에 설명할 유동상식접촉분해장치와 마찬가지로 지이기 때문에 여기서는 상세한 언급은 피하겠지만, 개질장치의 경우에는 반응탑에 순환수소가스를 공급하는 점과

가열로를 가진 점이 다르다. 모리브덴촉매는 황, 질소등, 촉매毒에 대한 저항성이 있으며, 원료유를 미리 수소화정제하고, 순환수소가스의 洗淨을 할 필요가 없다. 그러나 固定床式장치에 비하면 장치가 복잡한 것은 좋지 않다. 반응압력은 14kg/cm², 반응온도는 480~550℃이다. 中東系 重質휘발유(100~180℃溜分)를 원료로 하여 리서치法 옥탄價 85의 개질휘발유를 약 88%의 수율로 제조한다. 이 방법에 속하는 것으로는 유동식 하이드로포밍法, 오더포밍法이 있다.

(3) 移動床式

운전중에 촉매의 일부를 항시 재생하기 위해 粒狀촉매를 중력에 따라 조금씩 이동하는 방법이다. 반응탑안을 침하하여 榻 밑바닥에 모인 촉매는 재생후 榻 꼭대기로 불어올려 순환사용한다. 코발트-모리브덴촉매를 쓰는 하이파포밍法과 크롬촉매를 쓰는 서모포어접촉개질 법이 있다. 또 촉매연속재생식의 프래트포밍법도 최근 가동되고 있다. <계속>

둥근 달 밝은 마음, 서로 돕는 고운 마음