

# 석유제품이 되기까지

## 중질유분해법 ②

— 대한석유협회 홍보실 —

### 14. 접촉분해법

#### (1) 접촉분해법의 종류와 특색

이 방식은 熱分解法에 비해 휘발유의 생성수율이 높고, 그 휘발유의 옥탄가도 현재 자동차휘발유의 調合材로서 중요시 될만큼 충분히 높다. 또한 디올레핀을 함유하지 않으므로 매우 간단한 처리만으로도 충분한 안정성을 확보할 수 있어서 2차대전후에 열분해법 대신으로 널리 활용되어 왔다.

이 기술의 특징은, 물론 分解用촉매를 사용한다는 점에 있으나, 분해반응에 의해 촉매표면에 탄소질이 침착하므로 촉매활성은 저하된다. 이러한 촉매의 재생은 탄소질을 소각함으로써 가능하게 된다. 따라서 이 장치의 특색은 접촉분해반응, 廢觸媒의 제거, 재생, 재생촉매의 재첨가 등의 방법을 어떻게 하는가에 따라 결정된다. 접촉분해장치를 대별하면 다음과 같다.

- 固定床式(Fixed Bed)··후드리法, 사이클로버전法
- 移動床式(Moving Bed)··TCC(서모포어)  
接觸分解法=thermo fore catalytic cracking),  
가스·리프트 TCC法  
후드리·플로우法(Houdry Flow法)
- 流動床式(Fluidized Bed)··ER&E法, 쉘로그 UOP法,  
Shell 法
- 懸濁床式(Suspensoid)

접촉분해방식 가운데 처음으로 공업화된 것은 固定床

式의 Houdry法인데, 이것은 반응탑이 2~8층 이고 사이클·타이머를 써서 자동적으로 접촉분해반응/융합/재생/공기의 융합을 해낸다. 촉매는 후드리法에서 活性白土를, 그리고 사이클로·버전法에서 보오키사이트를 사용하고 있다. 한편 현탁방식에서는 原料油속에 활성백토를 현탁하여 가열 분해시킨다. 廢觸媒는 올리버·플레코오드·필터로 제거한다. 그러나 固定床式과 현탁방식의 두가지는 요즘 거의 사용되지 않으므로 그 상세한 장치설명을 생략하고, 移動床式과 流動床式에 대해서 설명한다.

#### 〈移動床式 접촉분해장치〉

이 시스템은 固定床式에서의 불편함을 분해반응과 촉매재생 작업을 각기 별도의 塔에서 이루어지도록 함으로써 그 불편함을 해결한 것으로서, Socony Mobil Oil사의 TCC法 그리고 Houdry Process사의 Houdry flow法이 대표적인 프로세스이다.

〈그림3-17〉은 가스·리프트 TCC法의 개략도이다. 여기서 原料油는 예열되어 순환유와 함께 반응탑으로 들어간다. 촉매는 지름 2~5mm의 시리카·알루미나로서 비이트觸媒라 불리는 것이 사용되어, 상층부 써지·세퍼레이터에서부터 셀·랙크를 통해 반응탑에 重力에 의해 운반된다. 이 촉매는 반응탑을 서서히 내려오는 동안 原料油증기와 접촉하여 반응을 일으킨 후에 파즈부(fuse부)에서 부착된 油分을 분리시켜 再生爐에 넣는다. 再生爐상부는 산소가 적은 프류·가스로 봉해지고 그 하부에는 공기를 넣어주어 표면의 코크스를 연소시킨다. 이때 연

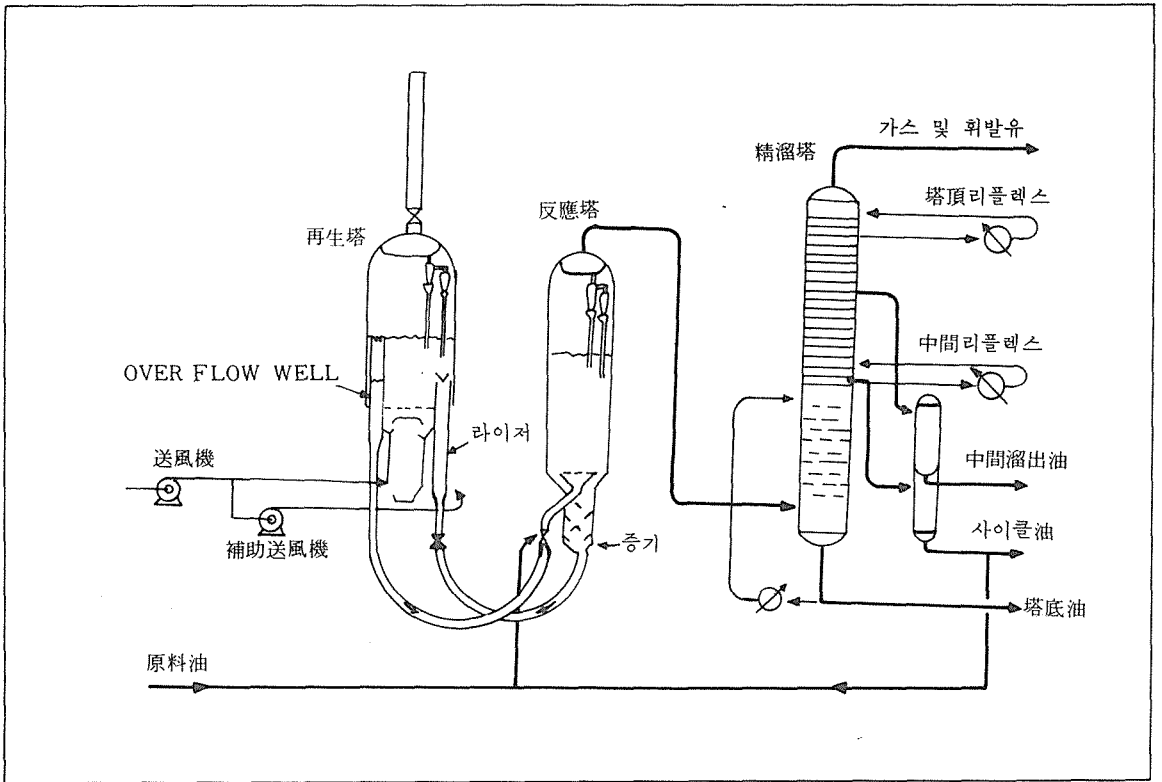
소열은 촉매온도를 상승시켜서 반응탑으로 열을 공급할 수 있도록 하는데, 미분의 열량은 재생탑 속의 코일에 의해 증기발생에 이용된다.

재생촉매는 리프트·포트(lift Pot)에서 리프트·에어에 의해 불어올려져서 앞서 말한 써지·드립으로 들어간다. 일부 마모된 촉매는 洗淨器에서 미세한 粒子가 분리제거된다. 반응생성물은 반응탑 下部로부터 빠져나와 정류탑으로 보내진다. 이렇듯이 分解輕油의 일부는 순환된다.

Houdry flow法은 그 촉매나 장치원리가 TCC法과 마찬가지로인데, 반응탑과 再生爐를 겹쳐서 하나의 塔으로 설계한 것이 특징이다.

이상과 같은 移動床式을 固定床式에 비교하면 연속운전이 가능하고 반응의 불균일성이 없어져서 收率 및 옥탄價가 좋아진다는 점이다. 그러나 流動床式보다는 반응탑에서의 접촉온도 均一性이 낮고 촉매이동에 동력이 많이 필요하여 장치의 에어로전이가 격렬하다는 결점이 있다.

〈그림 3-18〉 ER & E의 모델Ⅳ FCC장치



〈流動床式 접촉분해장치〉

현재 가장 널리 사용되는 이 방식으로서는 ① ER&E 모델Ⅳ型 ② UOP型 ③ Kellogg 울소·후로우型 ④ Shell 2段型등이 있다.

유동상식의 접촉분해장치는 ER&E社가 1942년 TCC法의 비이트觸媒보다 훨씬 작은 微粉狀粒狀촉매(직경 10~100 ㎛스트롬정도)를 사용하여 촉매반응/촉매재생/촉매이동을

流動層에서 일으키는 새로운 기술을 고안해낸 모델Ⅰ형을 만든 것이 최초이다. 그 후에 개량을 거듭한 것이 〈그림3-18〉에 표시한 모델Ⅳ型이다.

이 방식에 사용되는 촉매는, ① 분해반응의 활성과 선택성이 높은 중금속계 촉매독에 대해 강하고, ② 촉매위에 석출된 코크스를 연소시킬 때 高温에서도 활성이 저하되지 않을만큼 내열성이 높고, ③ 그러면서도 流動性

이 좋은 것이 아니면 안된다. 그러므로 이러한 촉매로는 정제된 후퍼소스土(흙)나 酸性白土 따위의 천연 실리카·알루미늄觸媒 그리고 실리카·마그네시아觸媒 등이 사용된다. 종래에는 알루미늄을 13~25% 정도 포함한 합성실리카·알루미나觸媒가 가장 널리 사용되었으나, 최근에는 제오라이트系 접촉분해촉매가 성능이 좋아서 급속히 보급확산되고 있다.

제오라이트系 촉매는 ① 분해율이 향상되고 ② 가솔린 收率은 증대되고 코크스 收率이 감소되며 ③ 휘발유 속의 올레핀성분이 감소된다는 점에서 有利하다. 그러나 실리카 및 알루미늄觸媒에 비해 가격이 높다. 오늘날 美國에서는 90%이상, 日本에서도 50%이상의 접촉분해장치가 제오라이트系 촉매를 사용하고 있다. 이상의 이동상식접촉분해법에는 ① Socony Mobil社의 Durabead-5型 ② Filtrol社의 Filtrol 810型이 팔리고 있으며, 한편 流動床式접촉분해법으로는 ① ER&E社의 3-B型 ② W.R.Grace社의 XZ-15型 ③ Filtrol社의 Filtrol 800型 등의 시스템이 채택되고 있다.

流動床式접촉분해장치의 概要를 (그림3-18)에 따라 살펴보면 다음과 같다.

이 장치는 크게 볼 때 ▲ 原料油를 촉매에 접촉시켜서 분해하는 反應塔 ▲ 촉매를 재생시키는 再生塔 ▲ 반응생성물을 분별해내는 精溜塔 ▲ 휘발유 보다 가벼운 溜分을 회수하는 回收部(이 그림에서는 생략되었음)등 4가지로 구성되었다.

原料油는 먼저 열교환기로 예열시켜 精溜塔밑부분에서 나오는 再순환油와 합류되고 그것이 反應塔입구로 보내진다. 이곳에서는 再生塔으로부터 보내져오는 재생촉매와 접촉시켜 가열되어 氣化하는 동시에, 이 촉매를 반응탑으로 보내 집어넣는 작용도 한다.

反應塔에서는 촉매 그리고 氣化한 原料油가 유동상태로 접촉하여 약 460℃에서 분해반응을 일으킨다. 이때 분해반응에 기여하는 반응탑속의 촉매는 그 촉매표면에 탄소질이 침적하여 活性을 잃게 되므로, 반응탑 아래부분의 스트립퍼(stripper)에 포함된 탄화수소분은 증기를 보내어 연속적으로 제거하면서 뽑아버리고, U字型 촉매 이송관을 거쳐 再生塔라이저로 보내진다. 이 라이저에는 재생용 空氣 일부가 불어 넣어져서 廢촉매층密度를 적게 하여 폐촉매의 재생탑으로 흐르는 驅動力을 주게 된다.

再生塔에서는 아래부분의 그릿트를 통해 재생용空氣가

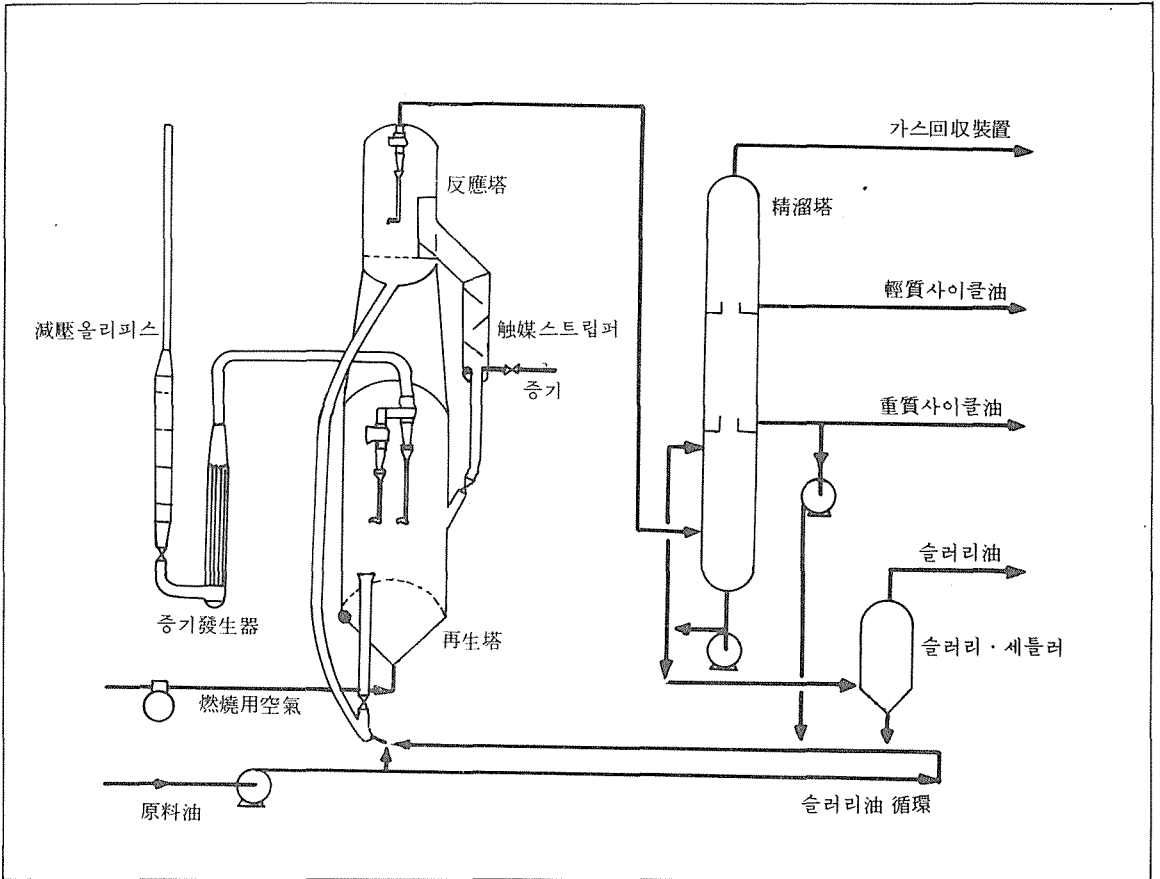
보내져서 유동상태로 촉매표면에 붙은 코크스를 연소시켜 再生한다. 이때 연소된 생성가스는 일부가 촉매와 동반하면서 再生塔 위쪽으로 상승, 사이클론에서 촉매입자를 분리하여 大氣에 放出된다. 이 연소가스는 多量の 일산화탄소가 포함되었으므로 그 gas가 CO보일러 및 가스·터빈 등에 이용되는 예가 많다. 재생탑의 촉매층온도는 코크스가 연소함에 따라 상승되어 550~620℃가 되고, 여기에서 재생된 재생촉매는 over flow well을 통해 反應塔으로 되돌아간다.

反應塔의 분해생성물은 재생탑과 마찬가지로 上部 사이클론에 의해 동반촉매를 분리한 다음 精溜塔하부로 보내어져 그곳에서는 原料油와의 열교환 및 증기발생기등에서 냉각된 塔底油의 반작용으로 인해 냉각됨으로써 가스, 휘발유, 디젤유 등으로 분리된다.

이러한 「모델Ⅳ型」 시스템에서는 上記한 바와같이 촉매가 반응탑으로부터 재생탑으로, 다시 재생탑에서 반응탑쪽으로 항상 순환하며, 그의 주요역할은 반응탑의 촉매활성 유지, 그리고 반응탑에서의 소열량 전달이다. 이 촉매의 순환은 기계적인 동력을 사용하지 않고 순전히 再生塔과 反應塔과의 壓力평형에 의해 이루어진다. U字型 밴드의 슬라이드·벨브는 전부 열어놓고 사용되는데, 촉매의 순환량을 조절하기 위해서가 아니라 안전성 때문에 消火時나 운전개시 때에만 사용되는 것이 특색이다. 그러나 촉매순환량을 증대시킬 경우에는, 통상적으로 재생탑上部에 있는 연소가스 放出部の 슬라이드·벨브를 조절하여 反應塔과 再生塔간의 差壓을 낮춤으로써 가능해진다. 이처럼 장치내의 촉매존재량을 같게 그리고 각부의 촉매층 밀도를 같게 하려고 再生塔의 압력을 낮춘다는 것은 反應塔으로부터 再生塔을 향한 驅動力이 증가함을 의미한다.

再生塔을 향한 촉매유량이 증가하면 재생탑의 촉매 保持量은 over flow well의 높이에 따라 일정하게 억제되므로, over flow well로 떨어지는 촉매량이 불어나게 되어 over flow well속의 촉매량 높이가 어느정도 변할 수 있도록 설계되어 있다. 또한 그 높이가 불어나면 반응탑으로 흐르는 再生촉매의 구동력이 불어나서 재생촉매와 廢촉매의 순환량이 어느 곳에서 평형에 달한다. 이밖에도 순환량을 증대시키는 방법이 있는데 原理는 같은 것으로서, 再生塔으로의 廢촉매 흐름을 쉽게 하면 좋으며, 재생촉매의 흐름은 廢촉매가 흐르는 량에 따라 자동적으로

〈그림 3-19〉 UOP型 FCC장치



결정되도록 고안되었다.

이렇게 촉매순환량을 조절하는 작업은 재생塔과 反應塔과의 熱균형을 취하는 것이 중요한 점이다. 즉 反應塔에서는 原料油를 반응온도까지 상승시키기에 필요한 顯熱 그리고 潛熱分解熱등이 필요한데, 이러한 열량은 모두 재생塔에서 코크스를 연소시킴으로써 얻어진다. 한편 反應塔의 반응온도가 오르내리는 것은 촉매순환량에 따라 정해진다. 재생塔에서의 연소열이 反應塔에서의 所要熱량을 상회할 경우에는 재생塔의 온도가 상승하여 연소가스에 의해 大氣로 방출되는 열량이 증가한다. 즉 재생塔과 反應塔의 熱밸런스는 연소가스가 갖고 가는 열량에 의해 조절되는 것이다.

반응탑에서의 變換(conversion) 그리고 분해생성물의 性

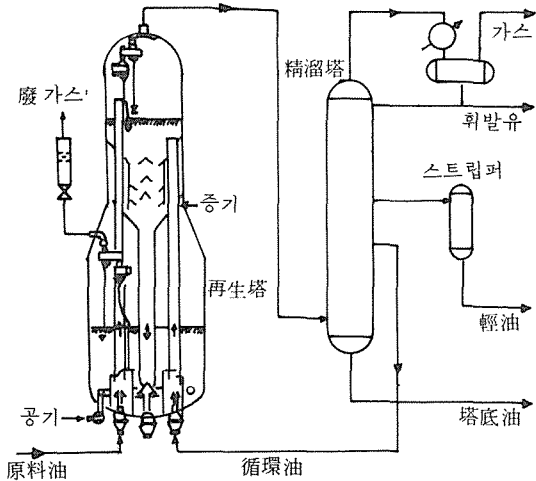
狀을 결정하는 運轉因子에 관해서는 반응탑온도/반응탑 촉매량/촉매의 활성과 선택성/촉매위의 코크스량/원료의 豫熱온도 등이 중요하다.

이상의 설명은 ER&E社의 모델Ⅳ型이었다. 다음은 UOP社型을 살펴 보는데, 〈그림 3-19〉에 나타나듯이, 反應塔이 再生塔 윗부분에 놓여 反應塔으로부터의 廢촉매는 重力에 의해 슬라이드·밸브를 통해 再生塔으로 보내어지고, 재생촉매는 스탠드·파이프로부터 하강하여 油蒸氣로 인해 불어올려져서 反應塔으로 들어간다. 이때 촉매의 순환량은 스탠드·파이프의 슬라이드·밸브로 조절되고, 反應塔의 촉매량수준은 廢촉매의 슬라이드·밸브로 조절된다.

한편, Kellog C型 접촉분해장치는 앞서의 UOP型과 마

찬가지로 反應塔이 再生塔 윗부분에 위치하고, 반응탑과 재생탑간의 촉매흐름을 직선으로 하여 配管이 구부러진 부분에서의 마모문제를 해결하였다(그림 3-20 참조). 또한 새 원료와 순환연료가 별개의 라이자로부터 반응탑으로 들어가게 한 점이 특색이다. 그리고 Shell社型에서는 2단짜리 반응탑을 갖춘 것이 특색인데 이는 가솔린收率을 증대시키려는 의도이다.

〈그림 3-20〉 Kellogg社 C型 접촉분해법 工程圖



以上的 접촉분해장치 설명에 나타나는 공통점은 ① 反應과 再生이 완전 연속운전되어 自動化가 쉬워졌다. ② 反應과 再生이 모두 流動床이므로 온도나 기타의 반응/재생조건이 균일하다. ③ TCC장치에 비교할 때 촉매의 수송동력이 적다. ④ 反應塔과 再生塔의 구조가 간단하다는 점 등이다.

(2) 接觸分解裝置의 原料油조정

移動床式에 사용되는 비이트촉媒의 경우는 原料油속의 금속분이 촉매표면에만 침적하고 순환중인 에어로전에 의해 제거되기 때문에 그만큼 觸媒毒이 되지 않는다. 따라서 殘油를 그대로 분해시킬 수도 있다. 그러나 일반적으로는 移動床式 경우에도 비스브레이킹(Visbreaking)과 짝을 이루어서 溜出輕油를 원료로 사용하게 된다.

다음, 流動接觸分解의 경우는 ① 殘油속에 포함된 아스팔트분이 코크스發出量을 증가시켜 再生塔온도가 상승

된다는 점 ② 殘油속에 포함된 금속불순물(특히 바나듐, 니켈, 철, 구리등)이 觸媒毒으로 되어서 촉매의 활성 및 선택성을 저하시킴으로써 휘발유收率이 감소된다는 점등 두가지 이유로 殘油는 原料油로서 부적당하다. 그러므로 유동접촉분해의 原料油로 되는 것은 감압증류/감압잔유의 프로판 脫歷/코오킹/비스브레이킹 등의 방법으로 제조되고 아스팔트분이 포함되지 않은 溜出油 뿐이다. 그리고 이러한 原料油의 조정장치에서는 잔류탄소와 금속함유량을 가급적 낮추도록 하는 주의가 장치설계 및 운전시에 필요하다.

촉매에 금속분이 침적하게 되면, 輕質가스와 코크스를 증대시키게 되고 그것이 가스회수장치能力/재생탑의 코크스 연소능력/송풍기능력 등에 영향을 주어 處理量을 저하시킴으로 原料油에 대한 사전조정이 중요 포인트이다. 한편 이와는 역의 방향에서, 촉매에 침적한 금속분을 경제적으로 제거시켜 재첨가하는 방법도 연구·실용화되었다. 즉 화학약품으로 처리하는 Sinclair社의 Dewet法, 그리고 이온 交換樹脂를 사용하는 Atlantic社의 Met-X法이 바로 그것이다.

(3) 分解生成油의 收率과 性狀

접촉분해장치에 있어서 각 생성물의 收率을 추정한다는 것은 그 운전조건 뿐만 아니라 原料油성상에 따라서도 크게 좌우된다는 점에서 매우 어려운 일이다. 그러나 대체적인 推定은 변환(conversion \*100-사이클油의 %)과 상관시킴으로써 가능하다. 큰변전은 항상 운전조건(반응 온도/공간속도/촉매활성등)과 원료유성상에 따라 일어나는 것이며, 이러한 운전조건에 따른 큰변전과의 관계를 어떤 식으로든 상관시켜 보면 반응생성물의 收率을 추정할 수 있기 때문이다. 실제로 이들 상관성은 여러 형태로 연구되었는 바, 이것을 Severity Factor라 칭한다.

〈表 3-6〉 접촉분해가스의 組成

▲ B-B油分中の

		(범위)
부텐, Vol%	}	40(FCC) 21~49
		35(TCC) 17~42
이소부탄, Vol%	}	52(FCC) 42~68
		51(TCC) -

▲ P-P溜分

		(범위)
C <sub>3</sub> 이하의 가스中, Wt	{	68(FCC) 61~85
		66(TCC) 62~76
P-P中의 프로펜, Vol%	{	71(FCC) 60~76
		62(TCC) 54~65

以上の 여러방법을 사용하여 결국 接觸分解작업에서 얻어지는 主生成物은

① 重合장치 및 알칼레이션裝置 原料로 쓰이는 分解 gas-올레핀分이 많이 함유되었음.

② 分解휘발유

③ 分解輕油의 3 가지이다.

그중 ①에 해당하는 分解가스의 組成은 (表3-6)에 기록하였다. 다음, ②의 접촉분해휘발유의 組成을 보면, 熱分解휘발유와는 달라서 검(Gum)질을 생성하는 원인이 되는 디올레핀炭化水素를 거의 포함치 않으며, 머캅탄 함유도 적으므로 간단한 처리만으로도 제품화 할 수 있다. 또한 分解휘발유의 옥탄價는, 어느정도 반응온도에 영향 받고 原料油성상 및 사용촉매에 따라 差가 생기는데, 그 영향폭은 그다지 크지는 않다. 이러한 반응온도와 옥탄價와의 상관관계를 美國 텍사스東部地域의 原油를 例로 들어보면 (表3-7)에 표시한 바와 같다.

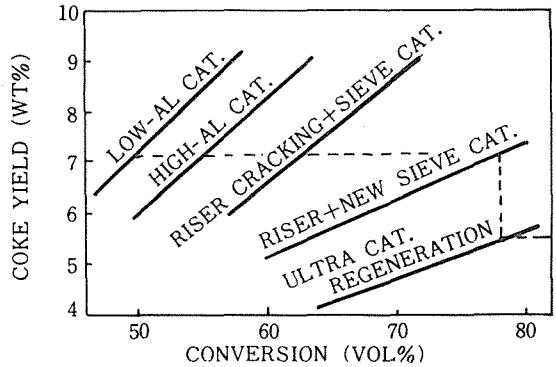
(表 3 - 7) 接觸分解휘발유의 옥탄價 (텍사스東部 原料로부터의 原料油 경우)

촉매종류	리 서 치 法				모 터 法				
	單 味		3 cc / gal		單 味		3 cc / gal		
	合成	天然	合成	天然	合成	天然	合成	天然	
반	427℃	88	81	95	92	79	76	86	86
응	455℃	92	87	96.5	95	80	77	86.5	86
온	483℃	95	92	98.5	98	81.5	80	86.5	87
도	510℃	96	94	99	99	82	82	86.5	87

다음 ③의 分解輕油는 세탄價가 낮아 디이젤輕油(차량 연료)에는 적합치 않으므로 증진에는 주로 重油調合用으로 사용했으나 요즘은 水素化分解裝置의 原料油로도 사용되고 있다.

한편 최근에는 原料를 水素化前處理 함으로써 收率과 品質을 향상시키고, 제오라이트觸媒 활용/라이저·크랙킹/高溫再生등의 改良方法이 발전되어서 原料油種을 다양

(그림 3 - 21) FCC法の 발전(1947~73)



\* 점선은 Constant Air Blower Output을 표시함.

하게 확대코자 시도하는 바(그림3-21 참조), 앞으로 常壓殘油의 접촉분해방식의 발전은 주목할만 하다. 참고로 각종 접촉분해법에서의 주요운전조건들을 (表3-8)에 비교·표시함으로써 重質油에 대한 접촉분해 설명을 마치 고, 12月號에는 (水素化分解法)을 게재한다.(계속)

(表 3 - 8) 主要接觸分解法 運轉條件의 비교

	Houdry식	TCC식	Houdry flow식	FCC식
반응온도 (°C)	450~480	415~510	455~500	475~525
반응압력 kg/cm <sup>2</sup> G	0.5~2.1	0.7~1.1	0.4~0.7	0.6~1.3
촉媒對油比, wt/wt	—	2~5	3~7	8~20
液공간속도, V/V-hr	0.75~1.5	1~3.5	1.5~4	1~3
평균循環比	—	0.25	—	0.18
再生塔온도, °C	455~480	515~580	370~595	565~620
再生塔압력, kg/cm <sup>2</sup> G	1.4~3.5	0~0.07	0	0.35~0.7
촉媒종류	Beads	Beads	Beads	300 mesh powder
코크스中의 水素, wt%	2~7	2.5~8	2.5~8	7~15
촉매손실, kg/kℓ	0.86~1.4	0.43~1.4	0.57~1.4	0.57~1.7