

석유제품이 되기까지

● 直接脱黄 프로세스

- 대한석유협회 홍보실 -

(4) 직접탈황프로세스

직접탈황하는 프로세스에는 각 개발회사에 따라 10가지정도(표5-8참조)가 있다. 그중 공개된 것의 대표적인 프로세스는 RCD유니본方式인데, 이를 비롯해 몇가지 중요한 것을 여기 소개한다.

〈표5-8〉 직접탈황프로세스의 종류

名 稱	開發會社
RCD Unibon	Universal Oil Products Co.(UOP)
RDS	Chevron Research Company(CRC)
Hydrotreating	
VRDS	Chevron Research Company(CRC)
Hydrotreating	
Gulf HDS	Gulf Research & Development Co.
H-Oil	Cities Service Research & Development Co.와 Hydrocarbon Research Inc.의 共同開發
IFP-HDS	Institut Francias de Petrol(IFP)
Resid-fining	Esso Research & Eng. Co.와 Union Oil Co.의 共同開發
Resid Hydroprocessing	Standard Oil of Ind.
Varga	Varga
Shell HDS	Shell
Resid Desulfurization	BP
Residue HDS	Badische Aniline und Soda Fabrik (BASF)

가. RCD유니본法

UOP社가 개발한 이 방식은 상압잔유를 탈황하기 위한 것이다. 반응탑은 1단짜리 固定床式이며 수소화분해를 될수록 억제한 탈황활성이 높은 촉매-즉 RCD형촉매를 사용한다.

프로세스系統은 〈그림5-12〉와 같다. 여기서 原料油는 열교환기에서 예열된 후, 마찬가지로 예열된 순환수소 및 공급수소와 혼합되어 加熱爐로 들어간다. 가열로에서 일정온도로 가열되어 촉매가 충분하게 된 반응탑으로 보내져서 脱黄반응이 일어나게 된다. 반응탑에서 나오는 생성물은 수소와 열교환된 후, 고온분리조로 보내진다. 다음에 고온분리조에서 나오는 가스는 原料油등과 열교환하고 냉각된 후 저온분리조로 보내진다. 역시 저온분리조에서도 가스가 나와 그 가스는 水素가 많으므로 콤프레샤로 昇壓시켜서 외부로부터 공급되는 수소와 함께 반응탑으로 순환된다. 순환가스의 일부는 반응탑온도를 제어하기위해 구엔치가스로서 반응탑에 직접 불어넣어진다.

고온분리조内の 액은 高温후랏슈槽로 들어가, 가스는 열교환함으로써 냉각되어 저온분리조内の 液과 함께 低温후랏슈槽로 보내진다. 이어서 低温 후랏슈槽의 액은 열교환으로 예열된 후 高温후랏슈槽의 液과 함께 加熱爐에서 가열되어 스트립퍼로 들어간다. 그리하여 스트립퍼의 탑꼭대기로부터는 나프타溜分이 나오고, 탑밑부분에서는 인화점이 조정된 脱黄油가 얻어진다.

또 低温후랏슈槽에서 나온 가스와, 스트립퍼 탑꼭대기

〈그림5-12〉 RCD유니본 直脫裝置 계통도(실험플랜트의 결과)

殘油의 種類	中東系		캐나다		와이오밍		베네수엘라	
	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%
原料油	100	100.00	100	100.00	100	100.00	100	100.00
水素		1.78		1.21		1.10		0.85
계		101.78		101.21		101.10		100.85
製品收率								
黃化水素	-	4.47	-	3.2	-	3.04	-	1.98
C ₁ ~C ₄	-	0.7	-	0.6	-	0.5	-	0.2
C ₅ ~650°F	10.1	8.6	24.7	22.1	8.2	7.2	24.4	21.8
650~1,050°F	61.5	55.7	53.3	49.9	63.1	57.9	42.3	40.7
1,050°F以上	32.4	32.2	24.2	25.5	30.6	31.5	34.3	36.0
計	104.0	101.67	102.2	101.3	101.9	100.14	101.0	100.68
C ₅ 製品의 性狀	原料	製品*	原料	製品	原料	製品	原料	製品
API 比重	11.2	21.8	14.1	21.2	12.3	19.7	12.0	17.5
初溜 (°F)	635	470	520	460	630	470	460	470
10% (°F)	709	660	620	560	728	687	620	580
30% (°F)	838	790	748	710	846	800	804	735
50% (°F)	988	920	858	802	948	888	968	890
70% (°F)	-	1,060	985	936	-	984	-	-
黃分 (wt%)	5.0	0.93	4.0	0.99	3.8	0.94	2.76	0.85
窒素 (ppm)	2,800	1,400	3,500	2,200	4,295	2,500	4,000	2,800
헵탄불용분 (wt%)	9.6	3.9	7.3	5.2	7.1	5.9	7.8	6.5
콘라드슨-카본(wt%)	13.8	5.9	-	6.6	12.6	7.8	12.2	-
流動点 (°F)	75	25	20	-10	50	35	50	15
粘度(cSt) @210(°F)	130.5	17.8	25.8	9.8	-	17	88	22
脫黃率 (wt%)		84		62		76		70
脫窒素率 (wt%)		52		39		44		32

〈註〉 * C₇製品

에서 나온 가스는 황화수소를 다량 함유하고 있으므로 黃回收장치로 보내진다.

고온분리조와 高溫후탈수槽의 사이에는, 그리고 저온분리조와 低溫후탈수槽 사이에는 流體壓力差로 구동하는 터어빈을 장치함으로써 동력을 회수할 수도 있다. 또한 스트림퍼 탭밀부분 및 中間리플렉스를 이용한 스팀發生器를 설치하여 폐열을 회수할 수 있다.

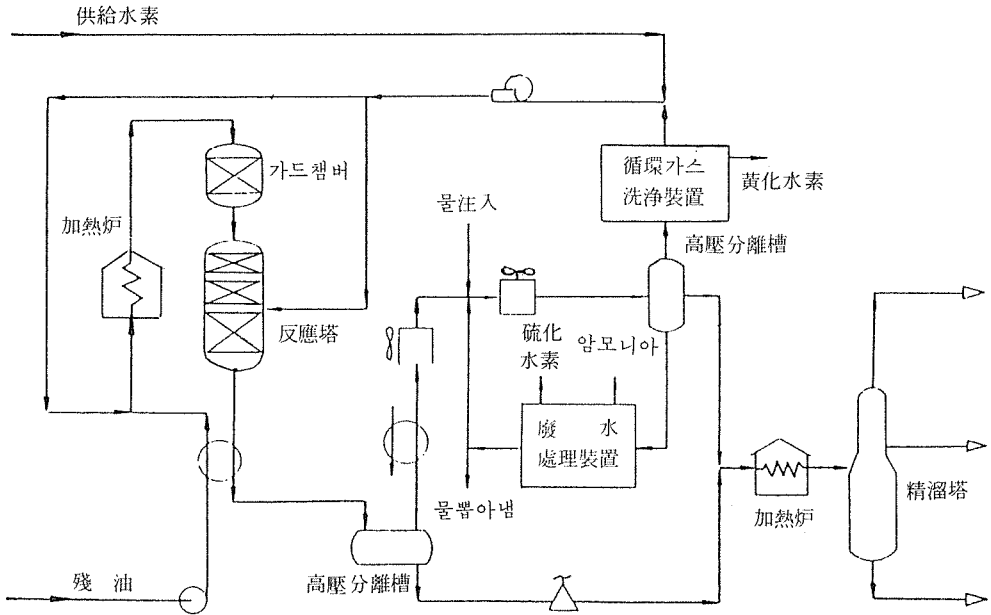
이 RCD유니본법이 프로세스 흐름에서 간접탈황방식

과 다른 점은 반응탑하류의 高溫部에 고온분리조를 설치, 반응생성물 가운데 아스팔트등의 高沸點分을 분리함으로써 열교환기를 통하지 않고 그대로 精溜부분으로 이동된다는 것이다. 이렇게하는 이유는 아스팔트分을 함유한 반응생성물이 열교환기를 통과토록 하면 그 아스팔트分이 분리되어 관벽에 붙어서 傳熱係數를 저하시키기 때문이다. 또 한편으로는 반응생성물 가운데의 水黃化암몬이 냉각기에 석출되는 것을 방지하기 위한 洗淨水가, 아스

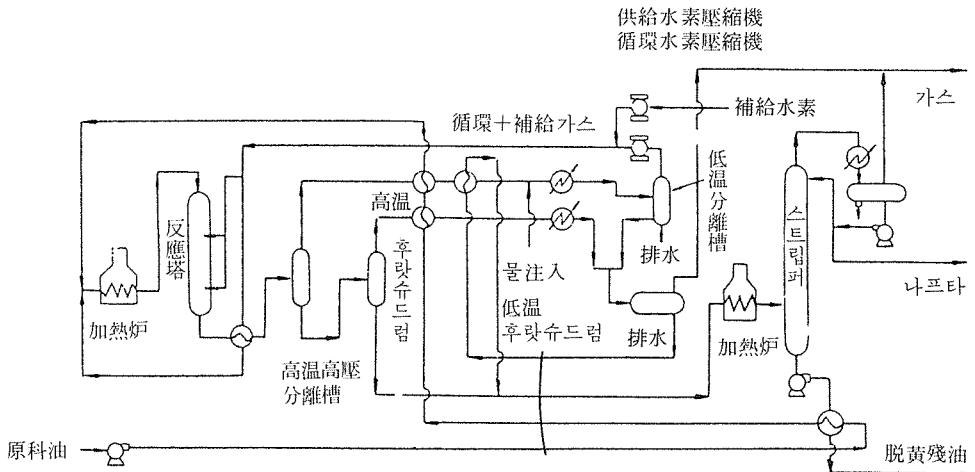
팔트분이 있을 경우에 그것과 에멀전상태로 형성됨으로써 분리되기가 어려워지기 때문에 이를 방지하기 위하여

서 미리 고려된 것이다. 이런 배려는 다른 방식의 殘油脫黃프로세스에서도 마찬가지로 채택되어 있다.

〈그림 5-13〉 세브론 RDS하이드로·트리팅장치 계통도



〈그림 5-12〉 RCD 유니본법의 수율과 성상



나. RDS하이드로 · 트리팅法

이 直脫方式은 세브론 · 리서치 · 컴퍼니(CRC社)가 개발하였다. 특징은 <그림5-13>에 나타나듯이 반응탑상류에 가드 · 챔버를 설치함으로써 값싼 촉매로도 충분히 탈금속반응을 일으키는 동시에 반응탑本體에 있는 촉매를 보호토록 했다는 점인데 이는 UOP법과 다른 방식이다.

가드 · 챔버는 1기나 또는 병렬로 2기를 설치, 탈금속 반응으로 인해 그 活性이 저하되면 切換하거나 바이패스함으로써 운전중에 촉매교체가 가능토록 고려한다.

또 반응탑 속을 몇개의 활성이 다른 촉매床으로 구분한 점도 UOP방식과 다른데, 개발사인 CRC社에서는 이를 Graded Catalyst Bed라고 부른다.

<표5-10> 세브론RDS하이드로 · 트리팅方式에서 상압증류잔유의 시운전 結果

原 油		아라비아라이트	쿠웨이트	아라비아 · 헤비
原料油 性 狀				
比 重	(API°)	17.5	17.2	15.0
黄 分	(wt%)	3.07	3.7	4.0
ASTM 蒸溜(F)	初溜	526	417	514
	10%	691	617	693
	50%	918	883	944
水素消費量 (化學)	(SCF / Bbl)	425	480	700
製品收率 (對原料油)				
黄化水素	(wt%)	2.45	3.13	3.66
암모니아	(wt%)	0.06	0.13	0.24
C ₁ ~C ₃	(wt%)	0.15	0.15	0.24
C ₄	(Vol%)	0.04	0.06	0.08
C ₅ ~350°F	(Vol%)	0.91	1.34	0.80
350°F	(Vol%)	99.4	99.9	99.5
C ₅ * 合 計	(Vol%)	100.3	101.2	100.3
350°F 脫 黄 油				
黄 分	(wt%)	0.78	0.91	1.00
350~650°F Vol%	(對原料油)	14.2	22.6	15.0
650°F Vol%	(對原料油)	35.2	77.3	84.5
650°F 脫 黄 油				
黄 分	(wt%)	0.87	1.13	1.27
650°F Vol%	(對原料油)	93	91	92
粘度(SUS) @ 210°F		113	120	210

다. VRDS하이드로 · 트리팅法

이 방식도 CRC社가 개발하였는데 固定床式의 減壓殘油수소화탈황장치이다. 감압증류하여 나오는 殘油는 상압증류에서 나온 殘油에 비해 아스팔텐과 금속분이 많이

함유되어 있고, 촉매는 보다 가혹한 조건에 놓이므로 증전에는 그 탈황이 곤란했었다. 그래서 CRC사에서는 금속분이 대량 침적되는 것을 막고, 그동안 활성을 높게 유지하는 촉매를 개발함으로써 수소화탈황을 가능토록

하였다. 세계최초의 감압잔유탈황장치(VRDS)는 세브론社 El Segundo정유공장에서 1977년에 완성되었다.

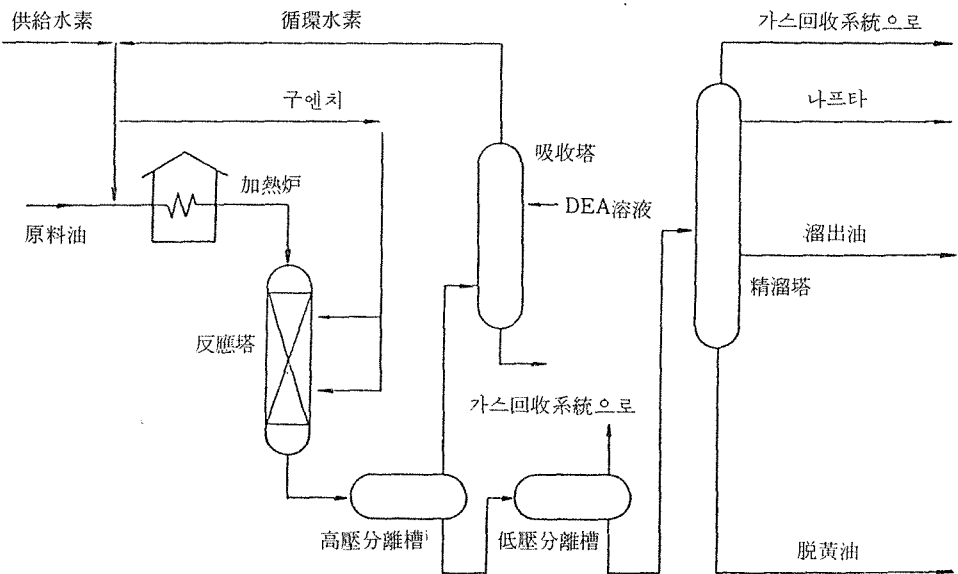
라. 걸프HDS法

걸프·리서치·앤드·디벨로프먼트社가 개발한 방식으로 1943년 이래 연구가 계속되어 46년에는 50b/d규모

의 시운전설비가 완성되었다.

原料油는 공급수소와 순환가스와 함께 가열되어 반응탑에 들어간다. 副反應과 촉매열화를 막아야 할 반응온도를 제어하기 위해 구엔치가스를 도입한다. 반응탑으로부터의 流體는 고압분리 그리고 기액분리되고, 가스는 황화수소와 경질탄화수소를 제거한 다음 다시 순환가스

〈그림 5-14〉 걸프 HDS장치 계통도



로 사용된다. 液은 정류탑에서 가스/나프타/경유/저유황연료유로 분류된다. 반응탑 基數, 촉매의 양 및 종류는 프로세스에 따라 다르다.

〈그림5-14〉에는 계통도의 한 예를 표시하며 〈표5-11〉에는 쿠웨이트原油를 사용한 상압잔유에 대해 반응압력 1000 및 500PSIG의 경우에 제조되는 收率과 性狀을 기록했다.

〈표5-11〉 쿠웨이트原油를 사용한 상압잔유의 걸프HDS방식 脫黃處理

反應壓力(psig)	原料油	1,000	500
收率(Vol%)			

揮發油(C ₄ -400°F)	-	3	3
溜出油(400-670°F)	-	7	4
殘油	-	92	94
殘油의 性狀			
比重(API°)	10.9	18	16
黃分(wt%)	4.57	1.03	1.47
粘度(RW @ 100°F)	-	4,000	4,000
流動點(°F)	-	45	45
殘炭(%)	13.9	7.5	8.9
바나디움(ppm)	63.4	31	34
니켈(ppm)	19.4	13	18
水素消費量(SCF / Bbl)	-	600	520
觸媒壽命(再生前)(月)	-	6	3

마. H-오일법

수소화脫黃프로세스는 固定床을 채택하는 것이 일반적이인데 그것이 殘油處理일 때는 다음과 같은 문제점이 있다.

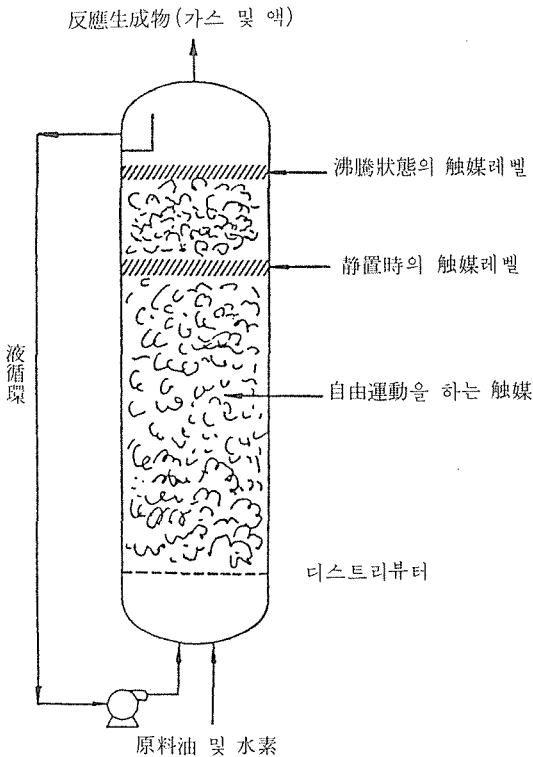
① 原料油 속의 금속 및 기타물질의 석출로 인해 촉매상의 압력손실이 커진다.

② 발열반응에 의한 촉매상의 온도상승을 막기 위해 구 엔치가스를 주입하려면 반응탑내부구조를 복잡하게 해야 하며 온도조정설비도 필요하다.

③ 촉매수명이 짧기때문에 장치의 연속운전기간(가동율)이 저하되고 따라서 촉매교환등의 경비가 늘어난다.

그래서 이런 문제점을 해소하는 방법의 하나로 沸騰床 (ebullience bed)이 고안되었다 그것은 美國 Hydrocarbon Research Inc.사와 Cities Service Research & Develop. Co.사가 공동개발한 것인데 H-Oil법이라 한다. 이 沸騰床은 기체(수소가스), 액체(원료유), 고체(촉매)의 3相이 유동상태를 이루고 특히 氣液混合流體속을 촉매가 부유하면서 자연스런 운동을 한다는 특징이 있다.

〈그림 5-15〉 沸騰床 개념도



비등상의 반응탑을 〈그림5-15〉에 표시하였는데, 沸騰床에서는 固定床과 달리 가스 및 液은 반응탑밑부분에서 들어가고 分配板(디스트리뷰터)를 통해 촉매상으로 들어간다. 촉매는 들어오는 液과 가스의 상승속도에 의해 반응탑내부에서 자유운동을 하고 비등상태로 된다.

촉매가 부유하는 높이는 단위면적당 액체의 상승속도에 따라 결정되는 것이므로 일정한 운전조건에서는 비등상 꼭대기부분에 固體를 포함하지 않는 층과 명확한 경계가 생긴다. 이처럼 비등상 속에서 촉매유동상태의 조절은 액체의 상승속도 조절에 의해 행해지는데, H-오일법에서는 반응탑출구의 액체일부를 순환시켜서 탈성되도록 한다. 이 방식에서 촉매는 1/32인치 이하의 것이 사용되었으며 1969년에 미세촉매를 개발했다. 그래서 액의 순환없이 유동화시킬 수 있게됨으로써 熱油流體의 순환이라는 귀찮은 문제가 해결되었다.

H-오일법으로 殘油를 처리할 경우, 固定床 보다 유리한 점은 다음과 같다.

① 운전중에 촉매보충이나 빼내기가 가능하고 촉매활성유지가 쉽다. 반응탑속의 촉매는 카본과 금속의 석출이 진척될수록 밀도가 커지므로 반응탑 밑부분에 있는 촉매의 활성은 반응탑속의 평균활성 보다 낮아지게 된다. 그래서 밑부분촉매를 빼어내고 새로운 촉매를 첨가함으로써 반응탑속 촉매의 활성을 높게 유지해 갈 수 있다.

② 殘油를 수소화처리 할 경우에는, 발열반응으로 반응탑 속 온도가 상승하므로 이를 막기 위해 ▲ 固定床일 때는 冷水素가스를 반응탑 속 적당한 곳에 주입하는 방법을 취하고, 그 설비와 計測장치가 복잡해지지만 ▲ 沸騰床에서는 반응탑 출구의 액체가 순환함으로써 반응탑속 온도를 균일하게 보지할 수 있다.

③ 沸騰床의 경우, 촉매는 자유운동하고 있으므로 카본/금속/기타첨착물로 인한 촉매상의 압력손실이 적어진다. 이 때문에 粒徑이 작은, 즉 활성상 유리한 촉매를 사용할 수 있다. 또한 固定床에서는 일반적으로 사용되는 1/8~1/16인치짜리(직경)의 것보다 작은 1/32인치라는 미세입자의 촉매를 사용할 수 있는 것이다.

〈그림5-16〉에 H-오일법 프로세스의 계통도를 표시한다. 原料油는 열교환기로 예열되어 가열로에서 일정 반응온도까지 가열된 후, 마찬가지로 일정 온도까지 가열된 순환가스 및 공급가스와 혼합되어 제1반응탑으로 들어간다. 제1반응탑생성물은 가열되지 않은 냉순환가스와

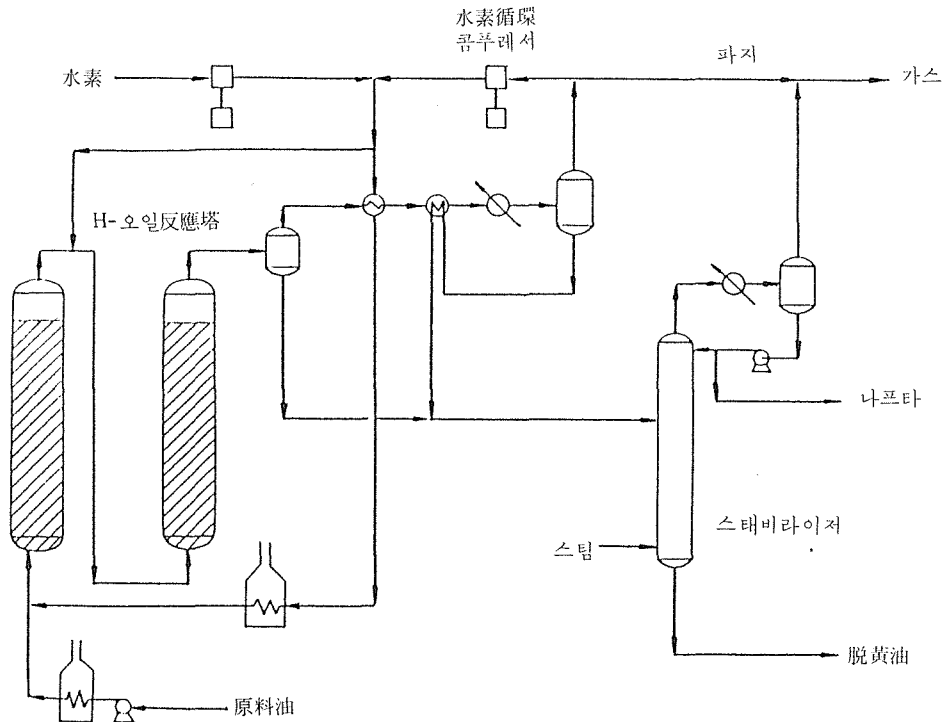
공급가스가 혼합되어 온도조절한 다음 제2반응탑으로 보내진다 이처럼 H-오일법은 보통 2단식반응탑을 채택한다. 각 반응탑 下部에는 탑내에서 탈황반응을 촉진시키며 또 탑내온도를 균일분포토록 하기위해 순환펌프를 설치, 액상반응생성물을 순환시킴으로써 촉매입자를 유동화하여 이른바 沸騰床을 만드는 것이다. 순환펌프와 액순환배관은 반응탑속에 내장된 것도 있다.

반응탑의 촉매레벨은 방사선檢知器(코발트60)로 검출되고 순환펌프의 流量에 의해 그 레벨이 조절된다.

제2반응탑으로부터의 생성물은 고압분리조로 보내지고

고압분리조에서의 가스는 순환가스와 열교환한 다음 냉각되어 高壓후랏수槽로 보내진다. 순환가스와 열교환기 그 출구배관에는 물을 주입하여 반응생성물중의 水黃化암몬을 용해시킨다. 水黃化암몬을 함유한 수용액은 대부분 高壓후랏수槽에서 분리제거된다. 이렇게 분리된 수소가 풍부한 가스는 순환가스압축기에서 昇壓되어 시스템 밖에서 공급된 보급수소가스와 혼합되고 이어서 열교환한 후 수소가스加熱爐에서 가열되어 원료유와 함께 제1반응탑으로 보내진다. 순환가스의 일부는 순환가스중의 수소농도를 일정하게 보지하기위해 高壓후랏수槽로부터

〈그림 5-16〉 H-오일法 프로세스 系統圖



파지된다.

고압분리조의 液은 하이드로릭·더빙에 의해 동력이 회수되어 高壓후랏수槽의 액과 함께 정류탑으로 보내진

다. 그곳에서는 가스와 나프타 溜分이 분리되어 低黃重油가 얻어진다(제조된다.) 각종 殘油를 H-오일法으로 脫黃할 때의 수율과 성상은 〈표5-12〉와 같다.

〈표5-12〉 H-오일法 프로세스의 수율과 성상

케 이 스	1	2	3	4	5
原 料 油	常壓殘油	常壓殘油	常壓殘油	減壓殘油	常壓殘油
原 油	쿠웨이트	아라비안헤비	카프지	쿠웨이트	쿠웨이트
運 轉 目 的	脫黃	脫黃	脫黃	脫黃	分解
原 料 油 性 狀					
API 比 重	16.1	16.1	10.8	6.8	17.0
黃 分 (wt%)	3.90	2.45	4.4	5.21	3.8
殘 炭 (wt%)	9.0	9.2	18.0	12.9	-
바 나 디 움 (ppm)	45	196	62	70	-
니 켈 (ppm)	12	55	24	17	-
製 品 의 收 率					
H ₂ , NH ₃ (wt%)	3.3	2.0	3.5	4.7	3.8
C ₁ ~C ₃ (wt%)	1.0	1.2	1.4	1.8	2.9
C ₄ (Vol%)	0.6	0.6	0.8	1.1	-
C ₅ ~200°C (Vol%)	5.4	5.3	5.0 ^{a)}	8.4	23.3 ^{d)}
200~250°C (Vol%)	3.8	4.2	-	-	29.8 ^{b)}
250°C (Vol%)	92.4	91.8	97.2 ^{a)}	95.2 ^{b)}	50.0 ^{c)}
計 (Vol%)	101.4	101.3	101.2	101.5	101.7
製 品 의 性 狀					
나 프 타 沸點範圍(°C)	C ₅ ~200	C ₅ ~200	-	C ₆ ~200	C ₄ ~177
API 比 重	56.0	55.0	-	62.5	62.4
F-ICI 옥탄價	63	60	-	70	-
中 間 溜 分 沸點範圍(°C)	200~250	200~250	-	-	177~343
黃分(wt%)	0.1	0.1	-	-	0.1
API 比 重	42.0	42.0	-	-	36.0
煙 点(mm)	25	25	-	-	-
脫 黃 油 沸點範圍(°C)	250 ^{a)}	250 ^{a)}	120 ^{a)}	200 ^{a)}	343 ^{a)}
硫黃分 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95
粘 度 (cSt) @ 50°C	80	180	75	400	-
殘 炭 (wt%)	4.5	5.2	-	12.0	-
API 比 重	21.5	19.4	20.4	17.3	14.8

바. IFP法의 水素化脫黃方式

프랑스國立석유연구소(IFP)에서는 나프타로부터 殘油까지 광범위한 탈황법을 연구하여 여러종류의 프로세스를 발표하였다. 이러한 IFP法에 의한 殘油脫黃프로세스는 코발트몰리브덴觸媒를 사용하는 固定床式인데 다른

탈황법에 비하면 특수한 전처리장치를 설치하고 있다

사. Residfining

이 방식은 Esso Research사와 유니온·오일社가 공동 개발한 직접탈황프로세스이다. 반응압력이 다른 直脫프로

세스에 비해 매우 낫다는 특징이 있다. 兩社가 개발한 촉매는 종래의 촉매와 달라서 촉매상에 아스팔텐이 흡착되는 양이 적고 따라서 촉매활성 저하가 적다. 그러므로 黃分제거에 대한 높은 선택성 및 금속제거에 대한 낮은 선택성을 갖춘 것이다. 그리고 시험플랜트의 결과를 보면, 쿠웨이트原油를 사용했을 때의 殘油를 운전압력 1,500psig와 800psig로 처리하면 촉매활성 저하속도가 압력에 관계없이 일정하다고 보고되었다.

결국 반응압력이 1,000psig이든가 그 以下에서 운전할

수 있어서 건설비와 운전비가 대폭 절감되는 것이다.

아. Varga法

헝가리産 重質原油를 경질화시키기 위해 헝가리國立과학연구소가 개발한 프로세스이다. 水酸化鐵이나 酸化鐵-활성탄촉매로 水素化하는 방식이다. 1962년 루루기社가 개발실시권을 취득했는데 다른 프로세스와 달리 비교적 낮은 압력(50~70氣壓)에서 운전되는 것이 특징이다. □

<다음 10月號에는 8. 重質油分解를 게재합니다.>

□ 건강상식 □

얼굴이 붓는 원인은 단백질 부족이다

	자 각 증 상	영 양 장 애
머리카락	건조, 윤기가 없음. 쉽게 빠짐.	단백질, 칼로리식품 영양부족
얼 굴	얼굴이 붓고 달처럼 둥글게 됨	단백질부족
	코구멍주위에 비늘이 생김	비타민B ₆ , B ₂ , 니아신 결핍
눈	결막이 창백해짐	철결핍
	결막건조감	비타민A 부족
	충혈	비타민B ₂ , B ₆ , 니아신결핍
입 술	입술이 벌겋게 붓고 갈라짐	비타민B ₂ , 니아신부족
	입가장자리가 갈라짐	비타민B ₆ , B ₂ , 니아신부족
잇몸	잇몸이 붓고 출혈이 심하며 스폰지처럼 말랑말랑함	비타민C 결핍
혀	붓고 갈라짐	엽산, 니아신, 비타민B ₂ , B ₁₂ , 철결핍
	핏기가 없고 위축됨	엽산, 니아신, 비타민B ₁₂ , 철결핍
	자홍색을 띠	비타민B ₂ 부족
다 리	부종	단백질부족
손 틈	건조감, 잘부쉬짐	철결핍성 빈혈
피 부	햇빛에 노출하면 벌겋게 부어오르고 색소가 침착됨	니아신결핍
	피하출혈	비타민C 부족
	탄력성 소실	탈수