

改質 및 分解

編輯部

1. 改質法(Reforming Process)

炭化水素化合物의 octane 價는 一般的으로 ① 芳香族 炭化水素가 가장 높고 naphthene 系, olefine 系, paraffine 系 各炭化水素의 順으로 낮아진다. ② 同族의 炭化水素에는 炭素數가 적은, 즉 沸點이 적으면 octane 價가 높다. ③ 같은 炭素數에서는 側鎖가 많은 것이 octane 價가 높다.

低 octane 價의 重質 gasoline 中の 炭化水素組成을 octane 價가 높은 炭化水素組成의 gasoline 으로 만드는 方法이 改質法이다.

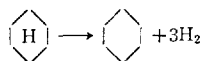
改質法에는 高溫, 高壓에 依한 熱改質法(thermal reforming process)과 觸媒作用에 依한 接觸改質法(Catalytic reforming process)이 있다. 熱改質法은 50~80 kg/cm²의 高壓, 450~550 °C 高溫에서 行하는 것으로 1930 年에 工業化되었으나 改質 gasoline 의 收率이 나빠서 現在는 別로 利用되지 않고 있다.

接觸改質法의 反應機構

熱改質法에 있어서는 高分子의 炭化水素를 裂斷하며 低分子의 炭化水素를 生成하는 것이 主反應이기 때문에 生成 gasoline 中에는 olefine 分이 많고 多量의 gas 를 發生하고, 또 olefine 의 重合에 依한 高沸點化合物의 生成을 避할 수 없었다.

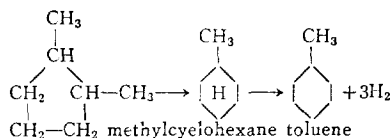
接觸改質法의 本質은 naphthene 또는 paraffine 系의 炭化水素를 芳香族系로 變化시키는 것을 主로 하는 것이나, 여기에 여러 副反應이 일어난다. octane 價를 改善하는 重要反應은,

- a. 6 員環을 가지는 naphthene 의 脫水素反應.



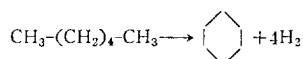
Cyclohexane Benzene

- b. 5 員環을 가지는 naphthene 의 脫水素異性化 反應



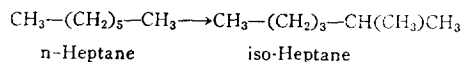
1,2dimethylcyclopentane

- c. paraffine 의 脫水素反應

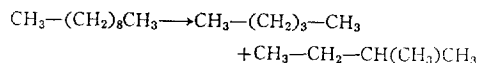


同時에 일어나는 補助的 反應은,

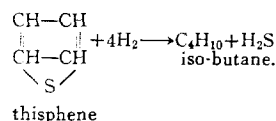
- d. paraffine 의 異性化反應



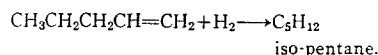
- e. paraffine 의 水素添加分解



- f. 脫黃反應



- g. Olefine 의 飽和



運轉條件. 이 反應들의 重要한 運轉條件은 溫度, 壓力, 空間速度, 水素循環率等이며, 流動 또는 移動床式에 있어서는 觸媒의 循環率도 포함된다.

보통 反應塔의 溫度는 800~1000°F(420~580°C)이다. 溫度가 낮으면 naphthene, paraffine 의 芳香族化는 減少하여, 반대로 높으면 重質 paraffine 의 水素分解가 過剩이 된다. 固定床에서는 反應溫度를 經時에 따라 올려서 炭素附着에 依한 觸媒性 低下를 補正한다. 反應塔의 壓力은 裝置에 따라 100~1000 psig(70~700kg/cm²)의 範圍에서 變化된다.

反應塔에서 水素의 分壓이 높으면 水素分解, 觸媒에 對한 炭素附着과 水素分解中の 脫 methane 作用이 低下된다. 따라서 公認油의 終點이 上昇함에 따라 反應塔의 壓力을 낮추어야 한다. 輕質의 芳香族을 얻기 위하여서는 低壓이어야 한다. 300 psig(210kg/cm) 以上에서는 Cyclohexane Cyclopentane 으로부터 benzene 의 轉換이 稼감된다. 그러나 toluene 은 benzene 보다 더 高壓에서 平衡된다.

反應塔의 空間速度(V/hr/V)는 1 以上부터 5 位の 範圍가 많으며, 적으면 水素分解을 증가시키나 芳香族에는 影響이 없다. 空間速度의 增加는 高溫을 要求하나 觸媒의 壽命에는 影響이 없다.

接觸改質 裝置의 種類

現在까지 發明된 接觸改質裝置 및 主要相異點을 別表에 실는다.

1-a. Catforming.

Atlantic catforming 는 低 octane 價 naphtha로부터 高 octane 價의 gasoline 으로 改質, 石油化學用의 芳香族의 製造 및 航空 gasoline 混合材의 選擇의 接觸分解裝置이다.

表 1. 接觸改質法の各種の比較

名 稱	觸 媒			再 生 法	運 轉 條 件		美國에서 最初 通油 年 月 日
	組 成	形 狀	Bed 型式		溫 度 °F	壓 力 psig	
Cycloversion	Bauxite	粒 狀	固 定	循 環 式	950~1,000	50~57	1940年 4月
Fixed Bed Hydroforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	"	"	"	1,000	150	1940. 11
Platforming	Pt/Al ₂ O ₃	"	"	—	900	750	1949. 11
Catforming	Pt/Al ₂ O ₃	"	"	斷 續 式	920	500	1952. 8
Fluid Hydroforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	粉 末	流 動	附屬塔式	800~940	200	1952. 12
Houdriforming	Pt/	粒 狀	固 定	斷 續 式	950	300	1953. 11
Ultraforming	Pt/Al ₂ O ₃	"	"	循 環 式	900~950	200~500	1954. 5
Sinclair-Baker-kellog	Pt/Al ₂ O ₃	"	"	"	825~950	"	1954. 9
Savoforming	Pt/	"	"	斷 續 式	—	—	1954. 11
Thermoform Catalytic	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	비-트狀	移 動	附屬塔式	950~1,000	100~200	1955. 3
Orthoforming	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	粉 末	流 動	"	—	—	1955. 4
Hyperforming	CobaltMoly	粒 狀	移 動	"	870	400	1955. 5
Powerforming	Pt/	"	固 定	循 環 式	—	—	1955. 7
Rexforming	Platforming 참조	—	—	—	—	—	1956. 4
Iso-Plus	"	—	—	—	—	—	不 明

使用油는 黃分이 많고 沸點범위가 넓은(400°F 까지) 直溜 naphtha, 水添分解 naphtha 또는 特히 芳香族製品을 얻기 위한 特定溜分이다.

裝置는 固定狀式이며, 各反應塔사이의 加熱爐는 水添分解의 吸熱反應에 依하여 없어지는 熱量을 보급하기 위한 것이다. 이 장치에서의 生成水素 gas는 純度가 90~95%로서 他精製裝置에 使用 可能하다. 供給油의 黃分이 많을 경우는 循環 gas를 適當한 amine 吸收塔으로 通過시켜 脫黃한다.

運轉條件, 反應溫度는 850°F, 壓力은 300~700psig 가 普通이다.

觸媒: 작은 圓筒形의 灰色의 粒狀觸媒로 密度는 約 40lb/ft³이다. 組成은 SiO₂-Al₂O₃ base에 白金을 입혔으며 觸媒의 壽命은 最初의 再生까지는 6個月~1年 程度이다. 活性觸媒白金은 還元된 狀態에서 물 및 窒素化合物으로는 영향을 받지 않으나 tetraethyllead 및 水酸化 소다로 被毒된다. 黃化水素과 觸媒活

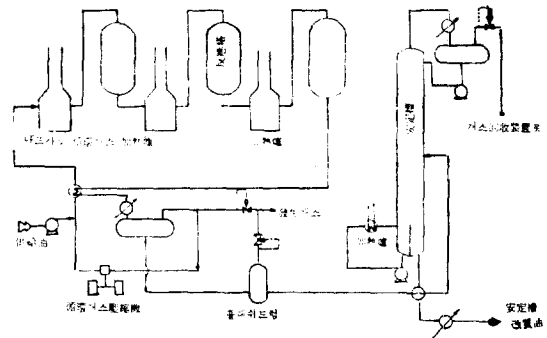


Fig 1-a, Catforming 法

性度の低下는 直線的 關係가 있다.

附着炭素를 燃燒시켜 觸媒를 再生하며 적어도 3~4回 再生
使用이 可能하다.

表 1-a. 供給油、收率 及 性状

性	狀	아라비아	性	狀
供給油			製品	
ASTM 蒸溜試驗	10% 50% 90%	268 294 334	脫 Butane gasoline Vol%	84.6 75.7
黃分 wt%		0.03	C ₄ -vol%	11.3 17.2
F-1 單味 Octane 價		37.4	C ₃ -wt%	4.0 6.3
			C ₂ -wt%	0.7 2.2
			C ₁ -wt%	0.2 0.6
			H ₂ -wt%	0.5 0.5
			脫 butane gasoline RVP	2.4 3.7
			F-1 Octane-10Psi RVP	
			單 味	86.4 93.0
			3cc 加鉛	96.3 99.8
			ASTM 蒸溜試驗 10%	184 160
			50%	279 263
			90%	342 354
			黃分 wt%	0.001

1-3. UOP Platforming

Platforming 법은 UOP 社 技術者 헨셀博士가白金觸媒를 사용한石油改質法으로 2次大戰後 完成되었다. 本法의 큰意義는 (1) 高 octane 價 gasoline의 多量生産이 可能하다, (2) 石油에 依한 芳香族炭化水素의 製造가 可能하다, (3) 副產水素가 多量으로 生産된다는點이다.

Platforming 反應: 이 법은白金觸媒에 naphtha를接觸하는 것이特徵이며, 重要反應은 a) naphthene 族의 脫水素反應, b) 高分子 Paraffine 族의 水素添加 分解反應, c) Paraffine 族의 異性化 反應, d) Paraffine 族의 環化와 脫水素反應, e) 脫黃反應이다. 이들은 吸熱反應으로 中間加熱器가 必要하다.

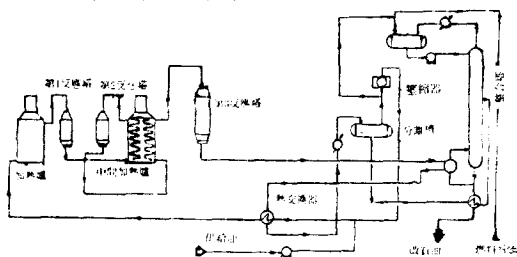


Fig. 1-b, UOP Platforming

Flowsheet는 前溜塔, 反應塔 및 整合塔으로 나뉜다. 第3反應塔 液生成物은 分離器에서 gas platformate로 分離되고 platformate는 다음 整合塔에서 蒸氣壓을 適切히 調整하게 된다. gas는 75~90%의 水素純度を 가지며 脫黃精製되어 循環使用된다. 餘剩 gas는 燃料로서 使用한다.

觸媒: alumina, 白金 및 halogen 化合物을 포함하는三元觸媒로 halogen ion의 量은 alumina의 0.1~0.8%, 白金의 量은 觸媒全量에 對해서 0.01~1.0%이다.

運轉條件:

原料 및 製品:

原料: 쿠웨이트 naphtha C₅+platformate의 F-1 單味 octane 價 86의 경우의 例를 表示한다.

a) 原料油 種類.....쿠웨이트 naphtha °API 54.5, 沸點範圍 ASTM °F~230~375, 組成(vol%).....paraffine 族-66, naphthene 族-22, 芳香族-12.

b) 製品:

	C ₅ +platformate	C ₄ +platformate
收率	82.3	89.6
°API	50.5	54.5
蒸氣壓 RVP	3.5	9.0
octane 價, F-1 單味	86	86.8
3cc 加鉛	96	96.5

1-c. Houdriforming

“Houdriprocess corporation”의 特許에 依한 固定床式改質法으로 그 特徵은, (1) 우선 原料油를 Co-Mo 觸媒로 水素脫黃

시킨후 白金觸媒에 依하여 改質한다. (2) 改質用 觸媒의 活性度가 떨어질 경우 觸媒를 交換할 必要가 없고 그대로 再生해서 使用할 수 있다는 것이다.

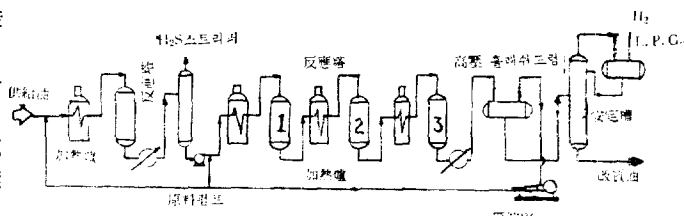


Fig 1-c. Houdriforming

原料 naphtha(80°C~200°C)는 水素含有率 75%의 recycle gas와 같이 加熱爐를 通해서 脫黃反應塔(Guardcase Reactor)에 들어가 水素脫黃이 된다. 改質反應은 3段으로 되어진다. 表面에 析出된 炭素 등으로 觸媒活性이 低下된 경우는 運轉한 후 대신 不活性 gas를 循環加熱하여 溫度를 上昇시키고 同時에 適當量의 空氣를 供給해서 炭素를 燃燒시켜 再活性化한다.

觸媒: 脫黃反應.....Co-Mo 觸媒

改質反應.....白金觸媒(Houdry Type-3D)

運轉條件: (1) Guardcase~水素 naphtha 比 0.6, 370°C, 壓力 40kg/cm².

(2) 改質部~水素 naphtha 比 8, 500°C, 37.2kg/cm²(第3反應塔)

收率: C₅+gasoline 84.0vol%(F-1 單味 O. N. 90) C₄ 6.5vol% C₃ 및 C₂ 7.0wt%

1-d. Orthoforming

供給油 高 octane 價 gasoline 製造用으로서 gasoline 燃料의 沸點 範圍에 있는 廣範圍의 直溜 naphtha, 分解 naphtha 또는 그의 混合油가 적합하다. 芳香族 化合物製造가 目的인 경우 沸點範圍가 좁은 溜分이 收率이 좋다.

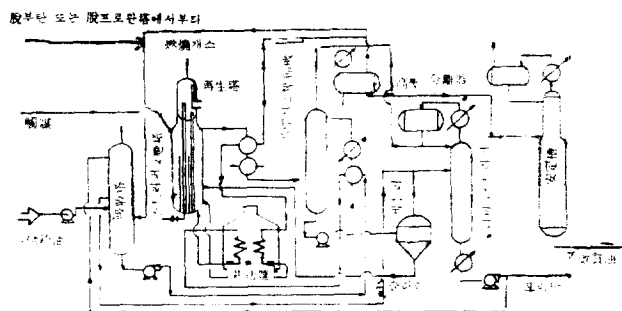


Fig 1-d. Orthoforming

連續再生式의 流動相에 依하여 接觸改質되고 反應器, 스트리퍼 및 再生塔이 同一塔인點이 特色이다.

觸媒는 循環 gas에 依하여 流動化되며 naphtha 蒸氣와 接觸한다.

process(Vis Breaking) 또는 重質油의 asphalt 를 cokes 가 될 때까지 分解하는 coking process, 또한 輕質炭化水素, 즉 gasoline 溜分の 熱分解로 石油化學 原料인 acetylene, propylene, batadene 같은 炭化水素 gas 를 造製하는 方法 등은 비교 적 새로운 형식의 分해법으로 크게 주목되는 精製法이다.

2-A, 熱分解法(thermal cracking)

常壓蒸溜에 依한 殘油를 그대로 原料油로 使用하며 建設費, 運轉費等이 少 利點이 있어서 現在에도 gasoline 의 需要度가 큰 나라에서는 活用된다. 이 方法은 氣相, 液相, 混合相의 三種으로 區分한다.

氣相分解法($1\sim 3\text{kg}/\text{cm}^2$, 600°C)은 液相分解法의($14\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$, 400°C) 경우보다 作業溫度는 높으나 分解 gasoline 의 octane 價가 높은 利點이 있다.

熱分解의 主反應은 炭素數가 적은 低分子量의 炭化水素를 얻는 分解反應이나, 脫水素反應, 環化反應, 重合反應等도 일어나므로서 生成 不飽和炭化水素가 다시 重合해서 原料보다 더 重質인 炭化水素가 生成된다.

viscosity breaking法은 重油를 原料油로 하며, 分解 gasoline 製造때보다 緩和된 條件에서 低粘度의 重油를 製造하며 液相分解장치를 그대로 利用한다.

또한 coking 法은 分解輕油와 石油 cokes 製造가 主目的이며 常壓蒸溜 및 減壓蒸溜의 殘油, 熱分解殘油를 原料로 $420\sim 450^\circ\text{C}$, $1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 運轉한다. gasoline 收率은 通常 熱分解法보다 $5\sim 25\%$ 낮으나 分解輕油의 收率은 높아서 接觸分解의 原料油 또는 重油의 調合材料로 使用한다. coking 法으로 얻은 石油 cokes는 灰分, 黃分이 적은 것이 特徵이다.

2-B, 接觸分解法(Catalytic cracking process)

石油의 燈油以上の 高沸點 部分을 接觸의으로 分解해서 高 octane 價의 gasoline 을 製造하는 方法이다.

原料油: 移動床 및 流動床式 裝置의 發達로 燈油溜分에서 극히 高沸點에 이르는 原料까지도 處理할 수 있다. 殘留炭素分이 많으면 cokes 의 收率이 많고, 接觸分解 裝置의 能力이 再生塔에 依하여 限定되기 때문에 處理能力을 低下시켜서 좋지 않다.

原料油中の Mn , Cr , V , Cu , Fe 등은 觸媒上에 活性의 形式으로 析出해서, cokes 및 分解 gas 特히 水素收率을 增加시키고 gasoline 收率을 低下시킨다. 따라서, 보통 常壓蒸溜溜出油, 真空蒸溜溜出油, propane 脫濕油, coking 裝置溜出油等을 使用한다.

製品의 品質 및 收率은 原料油의 性狀 및 反應條件에 따라 달라진다. 보통 gasoline $50\sim 60\text{ vol } \%$, B-B 溜分 $5\sim 10\text{ vol } \%$ C_3 以下の gas $5\sim 10\text{ wt } \%$ 分解輕油 $20\sim 30\text{ vol } \%$, cokes $5\sim 10\text{ wt } \%$ 정도이다. 이 gasoline 中 低溜分은 側鏈을 가지는 Olefine, iso-paraffine 이 많고 高溜分은 比較的 芳香族이 많다. 分解 gas는 水素, methane, ethane 은 적고 C_3 , C_4 炭化水素, 不飽和分이 많은 것이 特徵이며 Polymer-gasoline, alkylate, 高 octane 價 gasoline 原料 및 alcohol, ketone, 合成洗劑等 石

油化學 原料로서 重要하다.

觸媒: 世界的으로 年 數 30 萬 ton 이 使用되나, 比較的 高價이다.

天然產粘土를 活性化한 天然觸媒과 silica-alumina 合成觸媒의 2種으로 大別되며, 前者는 보통 alumina $10\sim 20\%$, 酸化 Magnesia, 酸化 Calcium, 酸化鐵이 各各 $2\sim 5\%$, 微量의 Alkali 酸化物等이며 나머지는 silica 이다.

高度黃含有油 處理用의 天然觸媒도 Kaoline 粘土를 原料로 鐵分 0.1% 以下, alumina 約 40% , 나머지가 silica 의 組成으로 되어있다. Silica-alumina 合成觸媒는 alumina 含有量이 $13\sim 15\%$ 이고 나머지가 silica 인 것이 標準이나, 근래 流動法에는 alumina 가 25% 인 것도 製造 使用된다. 이는 13% alumina 觸媒에 比해서 高價이나 觸媒活性이 安定하고 一定한 活性을 유지하는데 補給量이 적어도 되며 摩耗에 強하기 때문에 損失이 적다.

Silica-magnesia, 天然觸媒, silica-alumina 觸媒의 性能을 比較해 보면 一定 conversion 에 있어서 前者가 가장 多量의 gasoline 收率을 나타내며, cokes, 分解 gas, butane 의 收率이 적으며 또한 gasoline 의 octane 價는 가장 낮다. Silica-alumina 는 이와 反對이며 天然觸媒는 이 둘의 中間에 屬한다 그 差異는 크지 않다.

固定床 및 移動床 裝置에도 直徑 數 mm 의 粒狀의 觸媒가 使用된다. 天然觸媒는 圓柱狀으로 成型된 것이나 1944 年頃, 合成觸媒에도 球型의 Bead 觸媒가 發明되어 저이 이것이 使用된다. 이것은 摩耗이 強하다. 流動裝置에는 平均粒徑 $50\sim 70\mu$ 의 粉末의 觸媒가 使用된다. 天然觸媒는 適當한 粉末度로 粉碎한 것이다.

合成觸媒에 關하여도 1946 年頃 微小한 球狀의 MS(micro spherical)觸媒가 完成되었다. 이것은 銳角이 없기 때문에 摩耗에 依한 損失이 적고 裝置을 侵蝕하지 않으며 流動性이 良好해서 지금까지 使用된 코트럴 電氣沈降器는 대개 사이클론으로 代替되었다.

觸媒는 酸性을 나타내고 이는 活性과 大體로 並行한다. 따라서 酸性을 파괴하는 物質은 觸媒毒이 된다.

分解反應에서 作業因子는 Conversion, 溫度, 壓力, 空閑速度, 觸媒滯留時間(固定床에서는 通油時間), 觸媒對油比, 廢觸媒의 striping, 廢觸媒의 cokes 量等이다.

Conversion 을 增加하면 分解 gas, B-B, cokes 가 增加한다. Gasoline 도 增加하나 극히 높은 conversion 에서는 오히려 감소한다. 再生塔이 裝置의 能力을 한정했을 경우 最高의 gasoline 收量은 低 conversion 高通流量으로 얻어진다.

또한 循環없이 1 回通過로서 conversion 을 높이는 것은 좋지 않은 것으로 未變化油를 反應塔에 循環시키는 方法이 행하여진다. 이 反應溫度는 $800\sim 1000^\circ\text{F}$, 普通 $900\sim 950^\circ\text{F}$ 이다. 一定 conversion 에서 反應溫度가 低下하면 gasoline 收率, cokes 收率이 增加하고 分解 gas 收率은 감소한다. 反應壓力는 大氣壓 $\sim 30\text{ lb}/\text{in}^2(\text{gage})$ 이다. 直接壓力變化에 依하여 分解反應을 조절하는 경우도 없다.

空間速度는 固定床 및 移動床에서 1~3(vol/hr/vol), 流動法에서 1~5(wt/hr/vol)가 사용된다. 또한 廢觸媒의 炭素含有量은 1~2% 정도에 限定된다. 再生溫度는 1000~1200°F, 普通 1025~1103°F이다. 溫度가 높으면 燃燒速度가 커서 有利하나 after burning의 위험이 있기 때문에 과잉 空氣 기타 再生條件의 엄밀한 조절이 필요하다. 再生에 依한 觸媒의 炭素는 0.3~0.6 wt% 정도 低下한다.

2-B-a ER & E Model IV F.C.C.

常壓蒸溜裝置로부터 微粒觸媒의 流動床과 함께 U-bend 觸媒순환 方式을 利用한 장치이다.

原料油로서는 輕油以上の 重質油가 使用되나 直溜輕油는 量의 으로 적기 때문에 分解原料를 얻는 例가 많다.

(1) 拔頭原油를 直空蒸溜해서 그의 溜出溜를 分解原料로 한다. (2) 拔頭原油 내지는 眞空蒸溜殘渣油를 脫瀝數하는 方法이며 前者에 比해서 조작비가 크나 大量的 良質油를 얻을 수 있다. (3) 최근 建設된 Model IV에 가끔 使用되는 形式으로 反應生成物이 精溜塔에 드리갈 때까지도 大量的 熱을 利用하기 爲하여 常壓蒸溜塔底油를 上記精溜塔에 공급하고 重質溜分까지를 精溜塔側流油로서 採取하는 것으로 combination 方式이라 칭한다.

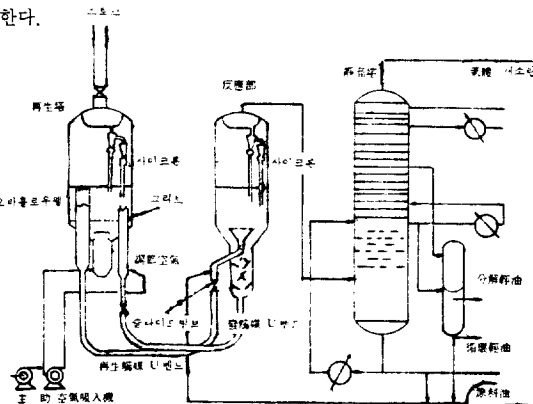


Fig 2-B-a ER & E Model IV 接解分解裝置

Model IV는 ER & E의 Model I 이래의 研究와 경험에 기초를 둔 장치로서 그 特徵은 (1) 裝置가 극히 簡單化되어 있다. (2) 觸媒循環方式이 根本的으로 改善되었고 운전이 극히 간단하며 長期連續가등이 可能하다. (3) 反應塔과 함께 再生塔에 있어서 觸媒速度가 높기 때문에 反應塔은 小型이라도 充分한 기능을 가진다. (4) 以上の 理由에 依하여 제대 장치에 比해서 建設費의 約 20%가 節約可能하다.

Model IV의 特徵은 觸媒循環方式의 劃期的 改良에 있다. Model III까지의 循環方式은 觸媒循環量의 調節에 難點이 있었고 再生 및 廢觸媒가 兩塔의 壓力 變動에 依하여 逆流하는 것을 막기 爲하여서는 주로 各 U-bend의 調節밸브의 差壓에 依存하였다. 이 때문에 調節밸브가 觸媒粒子의 流動에 依하여 현저히 침식되고 本裝置의 長期運轉을 방해하는 要因이 되었었다. Model IV에 있어서는 이 點을 U-bend를 採用해서 觸媒에

依한 Seal를 充分히 크게해서 해결하였다. 즉 觸媒循環을 위하여는 (1) 廢觸媒라이자에 選入되는 調節空氣量을 增加시키고 그 部分의 觸媒密度를 低下시키면 觸媒의 循環量은 回路端의 差壓에 依하여 定해지기 때문에 反應塔으로부터 再生塔의 觸媒循環量은 增加한다. (2) 또는 再生塔의 設定壓力를 낮추면 同一原理에 依하여 觸媒循環量이 증가된다. 단 後者의 경우에는 再生觸媒의 循環을 유지하기 爲하여 再生塔 overflow well에 있어서의 觸媒層이 上昇하지 않으면 안된다. 따라서 이러한 手段은 overflow well의 觸媒의 높이를 上昇시킬 餘裕의 경우에 限한다. 그러나 실제 運轉時는 廢觸媒의 循環量을 증가하면 再生塔의 觸媒層은 자연히 높아지며 이에 對하여 再生觸媒循環量도 증가하기 때문에 運轉은 지장 없이 할 수가 있게 되는 것이다.

U-bend는 大口徑의 U型 pipe로서 여러 部分에 空氣 또는 Steam選入用 tap이 數十個 붙어 있으며 觸媒가 항상 適當한 密度(38~45lb/ft³)로 주워지도록 送氣를 한다.

觸媒: 合成 MS

運轉條件 및 製品: 反應塔溫度.....928~934°F 反應塔壓力... 10.7~10.5 psig 再生塔溫度.....1.080~1.092°F 再生塔壓力 12.7~11.9 Psig.

表 2-B-a. 各製品性狀

原料油	輕質油	重質油	naphtha
°API	29.5	28.6	22.3
IBP	278	410	472
10%	450	456	640
30%	556	486	654
50%	628	516	666
70%	680	550	686
90%	750	590	712
E. P	760	630	760
C. C. R	0.06
D. I	47.7	32.6	35.5
O. NCFR	92.0
RVP	66

表 2-B-b gas 製品性狀

	drygas	P-B
mol%		
CO ₂	1.8	...
CO	2.9	...
N ₂	8.7	...
H ₂	12.2	...
C ₁	32.4	...
C ₂ =	4.8	...
C ₂	13.1	2.8
C ₃ =	13.3	17.5
C ₃	7.2	12.2
C ₄ =	...	38.5
iC ₄	2.3	21.5
iC ₄	...	5.8
iC ₅	1.3	1.7

2-B-b. UOP FCC(MS型)

MS型은 UOP社가 發明한 MS의 流動觸媒를 使用하기 때문에 裝置設計에 많은 改良 簡易化가 되어 初度觸媒費가 현저히 廉價하며 작업상 다음과 같은 利益을 가지고 있다.

(1) 操業費가 낮다. (2) 觸媒充填量이 적어 他裝置에 比해 1/2~1/3이다. (3) 熱回收가 良好하다. (4) gasoline 收率이 양호하며 octane 價가 높다. (5) 伸縮性이 있고 운전操作이 용이하다. (6) 裝置의 信頼性이 높고 稼動效率이 높다.

原料油는 주로 輕油이며 原料油의 炭素量은 觸媒에 沈積하는 炭素量과 현저히 關連性을 가지고 있는 것으로 普通 0.25% 이하로 한다. 또한 金屬不純物도 收率과 關係가 있는 것으로 鐵, vanadium, nikel, 銅이 各 1.00ppm, 0.40ppm, 0.15ppm,

0.10ppm 이하해야 한다.

運轉條件 : 中東輕油를 原料로 하여 75% conversion의 경우 反應塔, 再生塔의 反應溫度壓力는 다음과 같다.

	反應塔	再生塔
壓力 psig	10.5	16.5
溫度 °F	900	1.100

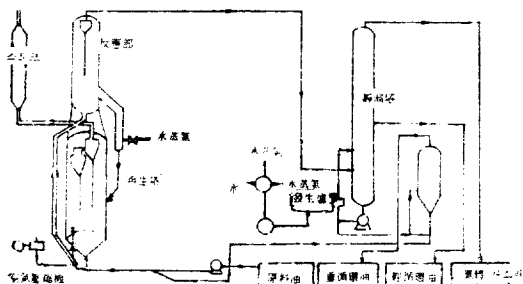


Fig. 2-B-b. UOP 流動接觸分解裝置

原料油 및 製品의 性狀

Conversion 75%의 경우 생성물의 收率은 다음 表과 같다.
(原料油 : °API 22.5, 黃含有量 wt%.....1.8)

vol%	wt%	vol%	wt%
H ₂ S		iC ₄	6.5 4.0
H ₂		iC ₄	2.0 1.3
C ₁		脫 butane gasoline	51.5 42.5
C ₂		輕循環油	16.0 16.1
C ₃ =		重 "	9.0 9.7
C ₃		觸媒沈積物	— 11.7
C ₄ =			80.0

gasoline 性狀

	°API	ROP	F-1單	ON F-13cc	加鉛	ON
輕 butane gasoline	55.0	5.5	92			96
10 [#] RVP gasoline	58.0	10.0	92.8			96.5

2-B-c. Shell FCC

輕油溜分等を 分解하는 法으로 cokes 및 gas의 生成을 억제

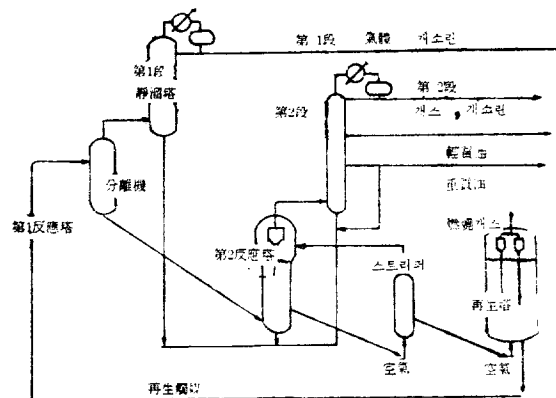


Fig 2-B-c. Shell Two Staged FCC

하고, 收率이 좋은 高 octane 價의 gasoline 을 製造한다.

製品은 종래의 一段式流動接觸分解과 같이 gasoline, gas 등이 얻어지나 그의 比率은 다소 差異가 있으며 또한 gasoline의 組成에도 약간 다르며 olefine 分이 比較의 많으나 octane 價는 同等이상으로 加鉛效果도 同等하다.

이 裝置의 特徵은 2個의 反應部에서 分解가 2段으로 되어 지는 것이다.

이 方法에 依한 gas, gasoline 輕油等の 收率의 一例은 第1 表와 같으며 第2 表는 이 方法에 依하여 얻어진 gasoline 및 輕油의 性狀의 一例이다.

表 2-B-c-1. 原料油性狀 및 製品收率의 一例

原料油 Alberta feed stock	
比重 API	23.7
ASTM 蒸溜試驗	
初 油	508
10%點	620
流動點	+85
殘 炭	0.83
黃分 %wt	1.26
粘度 210°FSSU	51

表 2-B-c-2. 製品收率 % vol

C ₂ -(SCF/B)	(340)
propylene	8.0
propane	4.5
butylene	12.7
butane	5.1
脫 butane gasoline	53.3
輕輕油	12.2
重輕油	12.4
cokes(%wt)	6.5
轉換率	75.4

2-B-d. Orthoflow FCC

本裝置의 主目的은 비교적 少 費用으로 高 octane gasoline 을 製造하는 것이다. 設計의 特徵은 各塔槽間의 觸媒의 흐름을 直接으로 하여 pipe 内部의 摩耗을 防止하는 것이다. 基本設計에는 두가지가 있으며 兩者다 工業으로 成功되어 있다,

(1) 再生塔을 反應塔 밑으로하는 方法

(2) 再生塔을 反應塔 위로 하는 方法

이며 이들은 立地條件에 따라 決定된다.

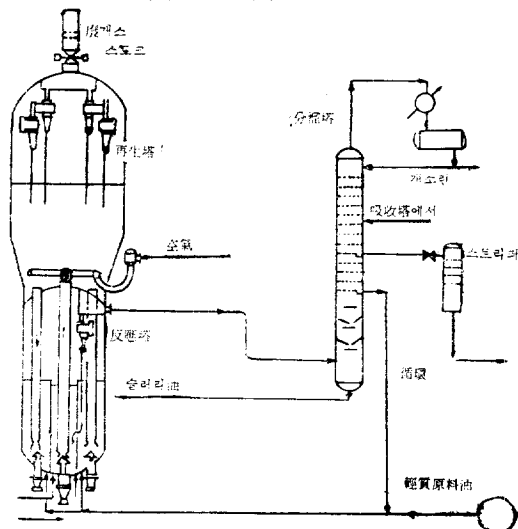


Fig 2-B-d. Orthoflow FCC

공급油는 廣範圍의 輕油 즉 常壓 減壓 Visbreaking, delayed coking 등으로 부터의 輕油를 使用한다.

製品은 高 octane gasoline, 燈油, 輕油, 重油과 alkylation 또는 重合用의 olefine gas 및 燃料 gas가 얻어진다.

運轉條件: 反應塔溫度……885~950°F, 反應塔壓力……14~16 Psig, 再生塔溫度……1,050~1,100°F, 再生塔壓力……8~10 Psig, 觸媒油比……8~12, Space velocity……1.0~3.0w/hr/w

收率 및 製品의 性狀:

공급油: 混合 gas油 bbl/day……17,000, 比重 °API……28.0 throughput比……1.5, conversion vol. %……70.8, 輕質 gas wt%……7.8, C₃(重合用) wt%……6.9, C₄+gasoline vol. %……58.0, light cycle 油 vol%……23.5.

2-B-e, Airlift TCC

Thermofor 接觸分解의 process의 特徵은 (1) 高品質의 gas-

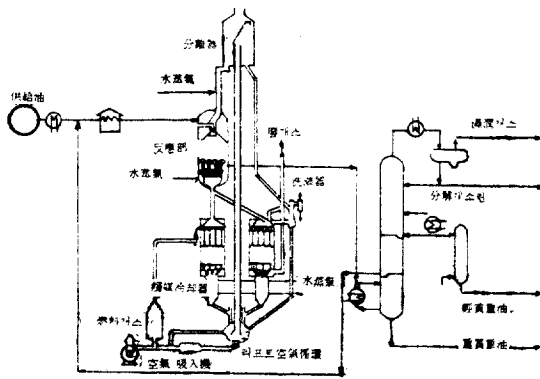


Fig. 2-B-e, Airlift TCC

oline 製造, (2) 輕油(燈油)의 收率의 增加, (3) 殘溜油의 收率의 減少이다. 또한 TCC 장치는 alkylation 및 接觸重合 裝置의 原料를 다소 생산할 수 있다. 供給油의 性狀은 廣範圍하며 輕油의 沸點범위라면 常壓, 減壓을 불문하고 또한 경우에 따라 서도 原油 그대로도 사용되며 octane 價를 높이기 위하여서는 直溜 naphtha를 加한다. 製品은 process 自體 또는 運轉條件의 彈力性이 커서 製油所의 要求에 맞춰 gasoline의 收率과 octane 價 및 輕油를 加減할 수 있다. 또한 iso-butane 및 butane의 比率을 높이면 alkylation의 原料를 얻는데 使用하다.

TCC로부터의 gas는 不活性의 것은 포함되지 않는다. 觸媒는 여러가지가 있으나 合成 Bead 觸媒가 우수하며 경제적으로도 좋다. Baed 觸媒는 극히 安定해서 高度의 活性을 유지함과 함께 摩耗에도 둔하다. 觸媒消費의 平均은 0.27lb/bbl이다.

運轉條件: (1) space velocity……1~2.5, (2) 觸媒·oil 比……2~5, (3) 平均反應塔溫度……480~920, (4) 觸媒活性度……25~34 CAT-A mdex, (5) recycle 比……0~2.

收率:

原 油 의 種 類	中 東 과 Venezuela
gasoline	43.3 % vol.
輕質油 Cycle 油	27.1 % "
重質 Cycle 油	18.6 % "
C ₄	7.5 % "
C ₃	6.3 % "
C ₂ 이하	3.5 % wt
Coke	5.8 % "

(河 白 顯)

寶 生 產 業 株 式 會 社

代表理事 李 東 仁

本社 釜山市 釜山鎮區 釜田洞 495

電話 (3) 1181, (3) 2166