

## 固定層 反應器에서의 C<sub>7</sub>炭化水素類의 接觸改質反應에 대한 研究

장순풍, 신세희  
중앙대학교 공과대학 화학공학과

### A Study on the Catalytic Reforming Reaction of C<sub>7</sub> Hydrocarbons on the Fixed Bed Reactor

Soon Poong Jang, See Hee Shin  
Dept. of Chem. Eng. Chungang University

#### 서론

접촉개질(catalytic reforming)공정은 원유정제공정의 하나로서 가솔린 비점범위의 유분과 분자량이 큰 탄화수소의 cracking에 의해 얻어진 유분을 이성화(isomerization), 수소화(hydrogenation), 탈수소화(dehydrogenation), 탈수소고리화(dehydrocyclization) 반응을 통하여 옥탄가(octane number)를 향상시키거나 석유화학원료인 BTX를 제조하는 공정이다.[1]

접촉개질공정에서 원료로서는 비점범위 70 ~ 190°C의 Naphtha로써 이 공정으로 인하여 옥탄가가 약 40에서 95까지 향상된다.

일반적으로 반응은 촉매존재하에서 450 ~ 550°C의 온도와 10~50atm의 수소압력에서 등온,등압의 조건으로 수행된다.[2] 본 연구에서 사용한 촉매는 Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 반응기형태는 Fixed Bed Reactor로써 반응온도와 압력, 수소와 n-Heptane의 mole비를 공정 변수로하여 생성물의 선택도(selectivity)와 수율(yield)의 변화에 대해서 알아보고 C<sub>7</sub>탄화수소류의 개질반응 경로를 파악하여 반응속도상수를 산출해 내는 것을 그 목적으로 한다.

이 때의 생성물은 30가지이상의 탄화수소물질이 발견되므로 모든 탄화수소를 개별적으로 취급하는 것은 너무 복잡하며 분석상의 문제점으로 인하여 그 효용성이 제한된다. 따라서 탄화수소군에 의한 모델링 방법이 추구되어 왔고 본 연구에서는 cracking(C6-), iso-paraffin(IP), normal-paraffin(NP), 5-ring naphthene(N5), 6-ring naphthene(N6), aromatics(A)로 lumping[3]하였다.

#### 이론

납사개질반응은 naphthene을 탈수소화하여 aromatics로 전환시키고, n-paraffin을 iso-paraffin으로 전환하여 naphtha의 옥탄가를 증가시키는 것이 주된 반응이다. 개질공정에서 일어나는 주된 반응들을 C<sub>7</sub>의 예로들면 다음과같이 분류될 수 있다.

##### 1. Paraffin Ring Closure ( Paraffin Dehydrocyclization )

우선 촉매의 metal site에서 n-heptane의 탈수소화에 의해 n-heptene이 형성된 후 acidic site에서 탄소의 골격재배치(carbon skeletal rearrangement), 즉 이성화반응에 의해 ethylcyclopentane이 생성된다.

##### 2. Paraffin Isomerization

metal site에서 n-heptane의 탈수소화에 의해 n-heptene이 형성된 후 acidic site에서 이성화반응에 의해 2-methylhexene으로 되고 다시 metal site에서 수소화반응에 의해 2-methylhexane이 생성된다. 이 반응은 촉매의 acidic function에 의해 증진되며 압력의 영향을 받지 않는다.

### 3. Naphthene Isomerization

metal site에서 ethylcyclopentane의 탈수소화반응에 의해 ethylcyclopentene이 생성된 후 acidic site에서 이성화반응에 의해 methylcyclohexene이 생성되고 다시 metal site에서 수소화반응에 의해 methylcyclohexane이 생성된다.

### 4. Dehydrogenation of Naphthene

metal site에서 methylcyclohexane의 탈수소화반응에 의해서 toluene이 생성된다. 이 반응은 부산물로 수소가 발생하는 흡열반응이며 metal function에 의해 반응이 촉진되며 고온, 저압 상태에서 잘 일어난다.

### 5. Paraffin Hydrocracking

acidic site에서 일어나는 cracking(hydrocracking)의 경우에는 carbonium ion mechanism에 의해 C<sub>3</sub>와 C<sub>4</sub>탄화수소가 많이 생성되며, metal site에서 일어나는 cracking의 경우에는 hydrocracking에 비해서 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub> 탄화수소가 많이 생성된다. 이 반응은 고온, 저압 상태에서 반응이 더욱 빨라지며 hydrocracking으로 인하여 paraffin이 점차 줄어들고 aromatic 성분이 늘어나므로 인하여 옥탄가를 높여준다.

## 실험

본 연구에서는 반응기를 고정층 반응기를 사용하였고, 촉매는 dual function촉매인 Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고 성분 분석은 Gas Chromatography(G/C)를 사용하였고 이의 개략적인 구성을 Fig.1에 나타내었다.

촉매의 과다한 활성에 의한 hydrolysis성향을 억제하기 위하여 Dimethyldisulfide(DMDS)로 presulfiding[4]을 하고 반응 변수를 반응온도, 압력, H<sub>2</sub>/nC<sub>7</sub> mole비로 하여 반응시켰다.

반응실험은 길이 25cm, 내경 10 mm의 고정층 흐름 반응기에 일정량의 촉매를 충전한 후 gas 상태의 feed를 통과시켰다. 이 때 liquid 상태의 feed를 gas 상태로 만들기 위하여 반응기에 들어가기 전에 충분히 예열시키기 위하여 block preheater를 통과시켰고 반응기 온도는 3단 heating block를 사용하여 반응기 전체의 온도를 일정하게 하였으며 반응압력은 Back Pressure Regulator(BPR)를 사용하여 반응기의 압력을 유지시켜 주었다. 반응물의 mole 비 및 유량은 nC<sub>7</sub>의 경우 mini pump를 사용하였으며 H<sub>2</sub>의 경우 mass flow controller(MFC)를 사용하여 유량을 조절하였다. 각 실험에서 나온 반응물은 G/C를 사용하여 분석하였고 column은 PONA capillary column(0.2 mm × 0.5 μm × 50m)을 사용하였으며 검출기는 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하였다. 또한 실험상의 정밀도를 높이기 위하여 반응기를 통과한 gas mixture를 auto-sampling하여 분석하였다.

위와 같이 실험을 하여 나온 생성물을 통하여 각 변수에 대한 선택도, 전환율을 계산하였고 이를 통하여 반응경로를 파악하여 상대속도상수를 구하였다.

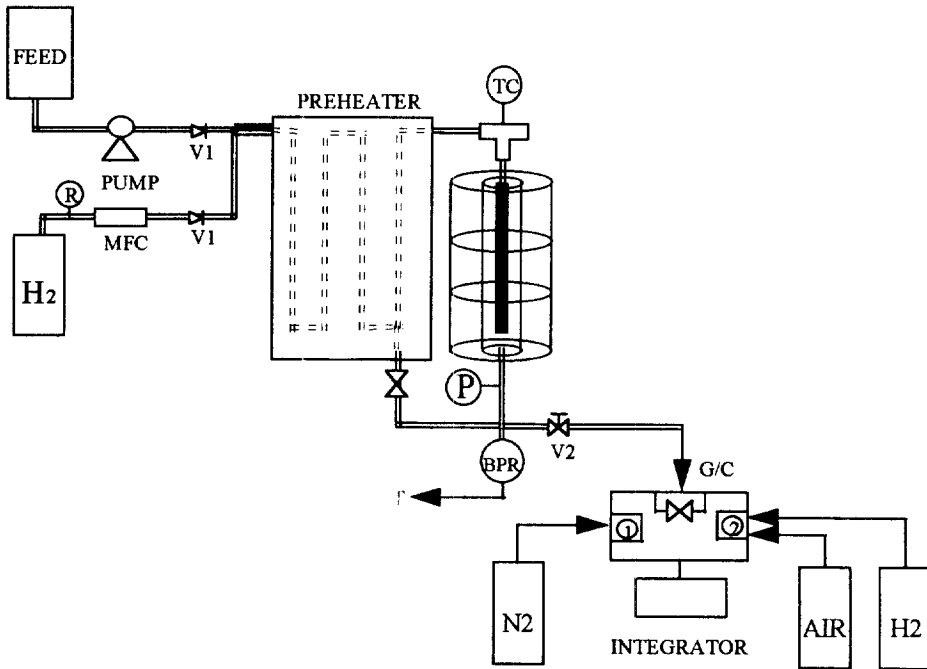


Fig.1 Simplified Reaction Scheme of Naphtha Reforming

**결과 및 토론**

Fig.2에 반응온도 480°C, 반응압력을 10 bar, H<sub>2</sub>/HC mole ratio를 8/1로 하였을 때 반응결과를 나타내었다. Fig.2에서 보듯이 위와 같은 조건에서 반응을 시키면 반응 초기에 이성화하여 iso-paraffin이 형성된 후 cracking이 되고 또한 5-ring naphthene이 형성된 후 aromatics가 형성됨을 알 수 있었다.

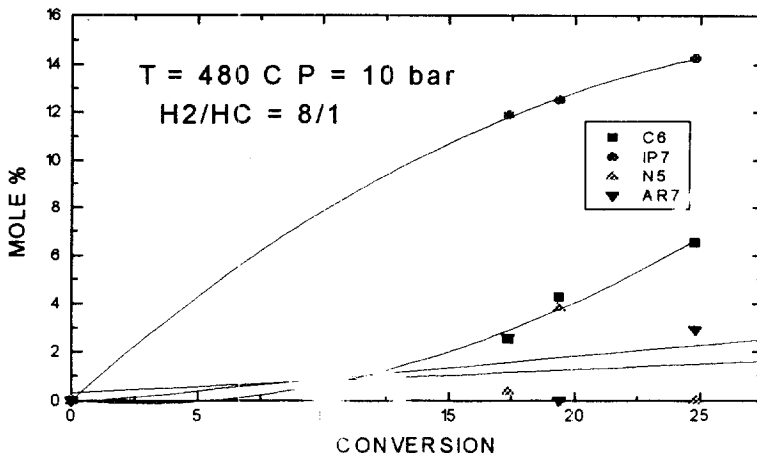


Fig.2 Typical Reaction Profile of C<sub>7</sub> at 480°C

510°C, 반응압력 10 bar,  $H_2/HC$  mole ratio를 10/1로 하여 반응시킨 결과를 도식한 Fig.3을 보면 Fig.2와 비교하여 반응초기에 cracking이 현저히 증가함을 알 수 있다. 이는 수소의 분압이 상대적으로 높기 때문에 cracking 반응이 증가하였다. 또한 반응온도가 510°C인 경우 480°C보다 aromatics로의 반응이 증가함을 알 수 있다. 이는 고온에서 dehydrocyclization 반응이 촉진되기 때문이다  
 이론에서 살펴본 5가지의 반응은 촉매 상에서 일괄적으로 일어나 각각의 반응물

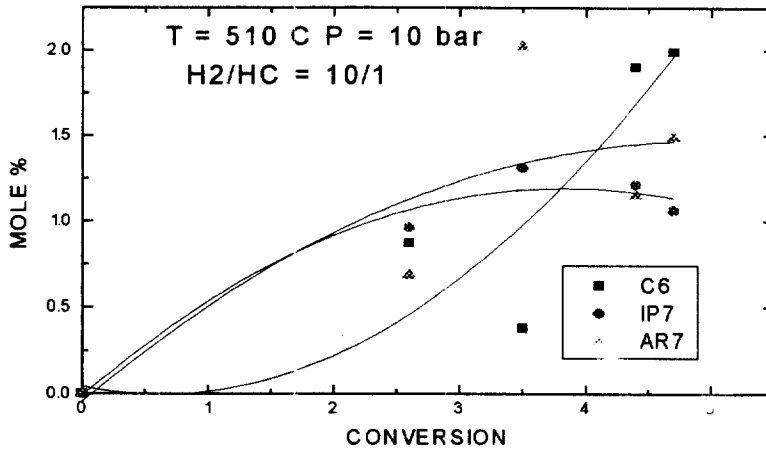


Fig.3 Typical Reaction Profile of C<sub>7</sub> at 510°C

과 생성물사이에 평형을 이루면서 존재한다. 단 C6-로의 cracking반응만은 비가역반응이다. 반응경로는 반응초기에 IP7의 선택도가 높기 때문에 NP7 → IP7 → C6-의 경로를 거쳐 cracking이 일어나고, aromatics로의 반응은 N5가 형성된 후 바로 AR7의 경로를 거쳐서 aromatization이 된다고 생각된다. 따라서 nC<sub>7</sub>탄화수소 류의 접촉개질반응경로는  
 $C6- \leftarrow IP7 \rightleftharpoons NP7 \rightleftharpoons 7N5 \rightleftharpoons AR7$   
 의 mechanism으로 구성된다고 생각된다.

**참고문헌**

1. Jame Wei, John L. Anderson, Kenneth B. Bischoff, Morton M. Denn, and John H. Seinfeld, Advances in Chemical Engineering, Vol. 13, 193-265(1987)
2. P. A. Van Trimpont, G. B. Marin, and Froment, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, 51-57(1988)
3. Ramage M. P., K. R. Graziani, and F. J. Krambeck, Chem. Eng. Sci., Vol. 35, 41(1980)
4. Teresita F. Garetto, Armando Borgna, and Carlos R. Apesteguia Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 31, 1283-1288(1992)