

촉매를 이용한 나프타 수증기 분해 공정

정상문, 채종현, 강전한, 박상구, 이원호
LG화학/기술연구원, 공정기술센터

Catalytic Pyrolysis of Naphtha

Sang Mun Jeong, Jong Hyun Chae, Jun Han Kang, Sang Ku Park, and Won-Ho Lee
Process Technology Research Center,
LG Chemical Ltd./Research Park

서론

에틸렌과 프로필렌 같은 올레핀계 화합물은 석유화학 산업의 가장 중요한 원료물질이다. 이러한 올레핀계 화합물은 일반적으로 나프타, 가스오일, 에탄 등과 같은 파라핀계 탄화수소의 수증기 열분해 (steam thermal cracking) 에 의해 생산된다. 탄화수소의 수증기 열분해는 탄화수소와 수증기를 혼합하여 고온의 열분해관을 통과하면서 일어나며, 분해정도는 (cracking severity)는 반응온도, 체류시간 및 탄화수소/수증기의 비에 의해 조절된다. 지금까지 열분해 기술은 꾸준한 발전에도 불구하고 고온에서 일어난다는 점과 올레핀 수율이 낮다는 단점을 가지고 있다 [1]. 열분해를 통하여 올레핀 수율을 높이기 위해서는 반응기의 온도를 높여야 하는데 이는 반응기 재질상의 문제에 직면하게 된다.

최근 열분해의 단점을 극복하기 위하여 촉매를 이용한 탄화수소의 분해 (나프타 접촉분해)와 같은 신기술이 많은 관심을 받고 있다 [2-6]. 탄화수소의 분해에 촉매를 도입하게 되면 올레핀 수율을 증가시킬 뿐 아니라 반응온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 그러나 촉매를 이용한 올레핀 제조기술은 지금까지 주로 실험실 규모나 파일롯 (pilot) 단계에 머물러 있으며 러시아의 VNIOS 만이 유일하게 상업화 규모의 기술을 적용하였으나 상업화에는 실패하였다. 한편 일본에서는 1995년부터 국가적인 차원에서 촉매를 이용한 나프타의 신기술 개발에 착수하여 5년간의 실험실 규모의 연구를 성공적으로 수행한 것으로 보고되었다 [7].

지금까지 수많은 에틸렌 제조용 탄화수소 분해 촉매가 연구되어 왔으며, 그 중에서 가장 효과적인 촉매는 VNIOS에서 개발된 작은 표면적의 $KVO_3/\alpha-Al_2O_3$ 촉매인 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 촉매에 대한 정확한 정보가 부족하며 나프타 분해에 대해 촉매가 미치는 영향도 아직은 정확하게 정립되어 있지 않은 실정이다.

본 연구실에서는 실험실규모의 크래커와 파일롯 크래커를 이용하여 나프타 분해를 통해 에틸렌과 프로필렌의 수율을 증가시키기 위한 촉매개발을 연구해왔다. 본 연구에서는 KVO_3 촉매를 이용한 나프타 분해반응 특성에 대해 고찰하고, 파일롯 반응기에서의 나프타 접촉분해에 대한 연구결과가 논의될 예정이다.

실험

본 연구에 사용된 촉매는 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는 $\alpha-Al_2O_3$ 담체 (5 mm sphere) 로 KVO_3 전구체 용액을 함침시켜 제조되었다. 전구체 용액은 약 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 의 KOH 용액에 V_2O_5 를 완전히 녹인 후 boric acid 가 용액에 첨가되었다. 담지 후, 촉매는 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 완전히 건조된 후 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소성된다. 소성 후 KVO_3 의 분산도는 SEM을 이용하여 확인되었으며, 이때 담체 무게를 기준으로 KVO_3 와 B_2O_3 는 각각 5-20 wt% 와 0-6 wt% 로 변화시켰다. 제조된 촉매는 수소에 의한 Temperature programmed reduction (TPR) 실험이 수행되었으며, 반응 후 촉매의 산화상태가 XPS 에 의해 확인되었다.

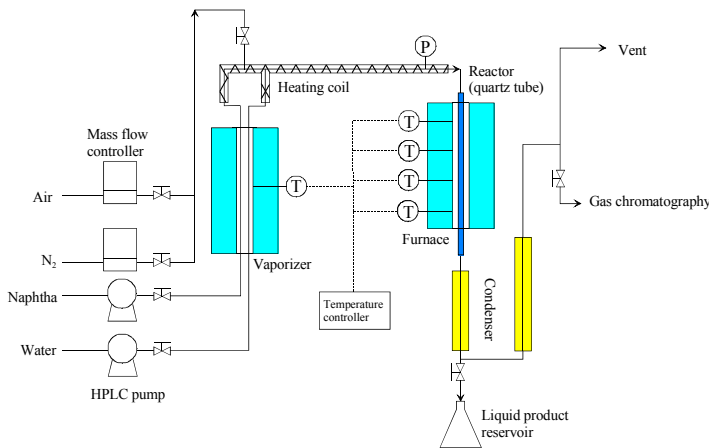


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

조절되었다. 반응 생성물은 2개의 응축기를 통해 흘러가며, 이때 응축된 액상 생성물과 기상생성물이 분리된 후 기상 생성물은 Chromosorb 102 column을 통해 TCD 와 FID detector 가 장착되어 있는 GC로 정량분석 된다. 액상생성물의 조성은 무게측정을 통해 이루어지며, 액상생성물의 수율을 보정함으로써 정확한 각각의 올레핀 수율이 계산된다. 반응이 끝난 후 촉매를 꺼내어 원소분석기 (Elemental analyzer)를 이용하여 코크의 양이 측정이 되고 SEM을 통해 촉매표면의 morphology 가 관찰되었다.

결과 및 고찰

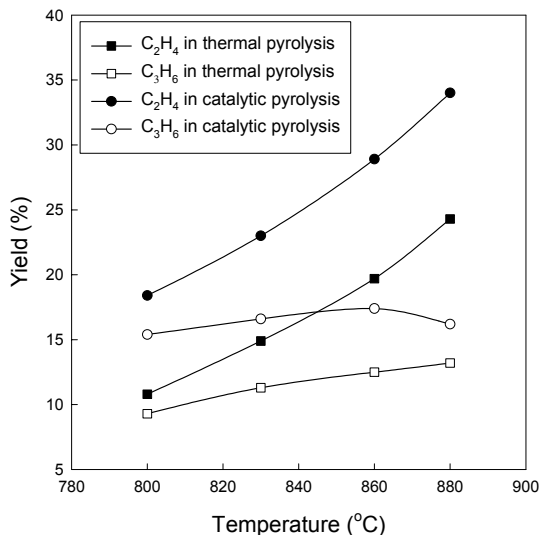


Fig. 2. Effect of temperature on ethylene and propylene yields in the thermal/catalytic(F) naphtha pyrolysis.

보이며, 이러한 올레핀 수율의 증가는 나프타분해에서 가장 느린 반응인 자유라디칼의 initiation 단계를 촉진시키기 때문인 것으로 사료된다 [8].

알칼리 금속을 함유하는 화합물은 코크의 가스화를 통해 나프타 분해관에서의 코크의

실험실규모에서의 나프타 열분해와 접촉분해는 모두 관형의 석영반응기에서 수행되었다. 실험장치에 대한 개략도는 그림 1에 보여졌다. 나프타와 물은 HPLC 펌프를 이용하여 300 °C 로 유지되는 vaporizer 로 주입되며, 이 때 나프타와 물의 유량은 각각, 1.5 g/min 및 0.75 g/min (Steam/Naphtha = 0.5) 으로 고정되었다. Vaporizer 하단부에서 혼합된 원료는 예열기 (600 °C) 로 들어간 후 내경이 10.5 mm 인 석영관을 통해 주입된다. 촉매층의 높이는 180 mm 이고 온도는 880 °C 로 유지되었으며, 온도는 on/off 제어기에 의해

나프타 접촉분해에서의 올레핀 수율향상을 살피기 위해 실험실 규모의 석영관 반응기 내에 촉매 및 비촉매 나프타 분해반응을 800 - 880 °C 조건에서 수행하였다. 나프타 분해반응에서의 주요 기상 생성물은 에틸렌과 프로필렌으로 확인되었으며 이외에도 메탄 (methane), 부텐 (butene) 및 부타디엔 (butadien) 등도 GC 에 의해 검출되었다. 나프타의 열분해 및 접촉분해에서 올레핀 수율에 대한 온도의 영향이 Fig. 2 에 나타나 있다. 두가지의 분해반응에서 에틸렌 수율은 온도에 따라 증가하지만 프로필렌 수율의 경우 접촉분해에서는 온도증가에 따라 최적점을 보인 후 감소하고 열분해에서는 온도에 따라 증가한다. 이러한 이유는 열분해에서 프로필렌 수율의 최적온도가 접촉분해에 비해 더 높기 때문이다 [8]. 동일한 조업조건에서 나프타 접촉분해에서의 에틸렌과 프로필렌 수율은 열분해에 비해 각각 10 % 와 5 % 더 높은 값을

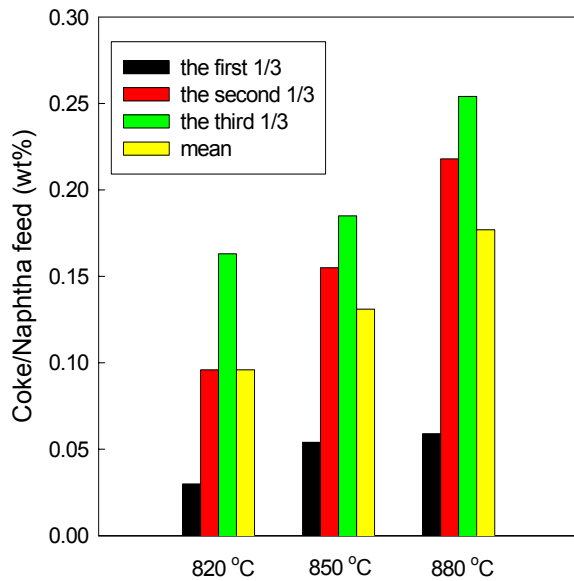


Fig. 3. Coke weight fraction based on total amount of naphtha fed into reactor for 4 hr.

하단에서 주로 생성되기 때문이다 [3]. 그러므로 나프타 접촉분해에서 분해관에 걸리는 압력강하의 증가는 주로 반응기 출구부분의 코크에 의해 생길 것으로 사료된다. KVO_3 가 담지되지 않은 순수한 $\alpha-Al_2O_3$ 의 경우 4시간동안 평균 코크 생성량이 0.51 wt% coke/naphtha로 확인 되었으며 이 값은 KVO_3 가 담지된 경우에 비해 3배 정도 큰 값을 보인다. 따라서 나프타 접촉분해에서 KVO_3 의 역할은 코크 생성을 억제하는데 있으며, 이는 주로 코크의 가스화를 통한 CO_2 의 증가를 통해 이루어진다.

실험실 규모의 반응기에서 성능이 입증된 촉매가 상용화 전단계로써 파일럿 규모의 반응기에서 실험되었다. 파일럿 실험 조건은 나프타 주입량 $LHSV=10 \text{ hr}^{-1}$, 나프타/스팀의 질량비=0.5, 반응기 출구온도 (COT) = 850 °C에서 열분해 및 촉매 A, B 2종에 대하여 접촉분해를 실시하였다.

Table 1. Comparison of the experimental results in thermal and catalytic cracking

	Thermal	Catalyst A	Catalyst B
CH_4 (wt%)	13.2	17.7	16.3
C_2H_4 (wt%)	26.0	32.0	31.5
C_3H_6 (wt%)	15.3	17.5	16.6
ΔP (kg/cm ²)	0.02	0.47	0.08
Heater temp. (°C)	1090	1028	1042

침적을 줄이기 위해 널리 사용되고 있다. 바나듐을 포함하고 있는 촉매에 K_2O 를 첨가하면 V_2O_5 는 KVO_3 로 바뀌며 Bronsted 산도를 감소시킨다. KVO_3 촉매 시스템에서의 코크 생성에 대해 알아보기 위해 4 시간동안의 나프타 접촉분해 후 반응기의 상단, 중단 하단 부의 촉매를 각각 꺼내어 원소분석기로 분석하였다. Fig. 3은 반응 온도에 대해 각 3 영역에서의 촉매 양을 반응동안 주입된 나프타의 양을 기준으로 계산된 값을 보여주고 있다. 접촉분해 동안 생성된 촉매의 양은 반응온도에 따라 지속적으로 증가한다. 또한 코크의 침적은 반응온도에 관계없이 반응기 하단부로 갈수록 증가하게 된다. 이 이유는 가스상에서의 코크 전구체의 농도가 반응기

표 1에 나타난 결과에 따르면 에틸렌 수율의 경우 촉매를 사용한 경우가 무촉매조건의 열분해에 비하여 5 - 6% 높으며, 프로필렌 수율은 1 - 2% 정도 높게 나타났다. 에틸렌 + 프로필렌 수율은 촉매 A의 경우 49.5% , 촉매 B는 그 보다 좀 낮은 48.1%로 나타났다. 촉매 사용시 반응기의 압력 강하는 열분해에 비하여 약간 높은 것으로 나타났으며, heater의 온도는 열분해에 비하여 50 - 60°C 낮게 운전되었다. 촉매 B의 경우, 촉매 A에 비하여 올레핀 수율이 약간 낮아졌지만, 압력 강하는 촉매 A의 1/6 수준으로 크게 낮아졌다.

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 (NRL) 사업을 통해 연구비를 지원받았습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, E. J. Hirschberg and R. J. Bertolacini: Ind. Eng. Chem. Res., 28, 524 (1989).
- [2] B. Basu and D. Kunzru: Ind. Eng. Chem. Res., 31, 146 (1992).
- [3] S. M. Jeong, Y. C. Byun, J. H. Chae and W.-H. Lee: Korean J. Chem. Eng., 18, 842 (2001).
- [4] S. M. Jeong, J. H. Chae and W.-H. Lee: Ind. Eng. Chem. Res., 40, 6081 (2001)
- [5] S. M. Jeong, J. H. Chae, J. H. Kang, S. H. Lee and W.-H. Lee: Catal. Today, 74, 257 (2002).
- [6] J. H. Chae, Y. C. Byun, S. M. Jeong and W.-H. Lee: Hwahak Konghak, 40, 75 (2002).
- [7] Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo and N. Yamaoka: Catal. Surv. Japan, 4, 157 (2000).
- [8] M. Golombok, M. Kornegoor, P. van den Brink, J. Dierickx and R. Grotenbreg: Ind. Eng. Chem. Res., 39, 285 (2000).