

1 단 계  
최종보고서

M102KP01001-04K1601-01120

반응분리 동시공정 기술  
Integrated Reaction/Separation Process

중질 나프타 접촉 분해 기술 개발  
Development of Catalytic Cracking of Heavy Naphtha

한국화학연구원

과 학 기 술 부

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “나프타 접촉분해 및 올레핀 상온분리 기술개발” 과제 (세부과제 “중질 나프타 접촉분해 기술개발”) 의 1단계 최종 보고서로 제출합니다.

2005. 03. 31.

주관연구기관명 : 한국화학연구원

주관연구책임자 : 박 용 기

연 구 원 : 김 희 영

“ : 이 철 위

” : 최 원 춘

” : 한 상 윤

” : 김 정 리

“ : 윤 경 구

위탁연구기관명 : 전남대학교

위탁연구책임자 : 서 곤

## 보고서 초록

과제관리번호	M102KP01001-04K 1601-01120	해당단계 연구기간	30개월	단계 구분	1 / 3
연구사업명	중 사업명	21C 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	이산화탄소저감및처리기술개발사업단			
연구과제명	중 과제명	나프타 접촉분해 및 올레핀 상온 분리 기술개발			
	세부(단위)과제명	중질 나프타 접촉 분해 기술 개발			
연구책임자	박 용 기	해당단계 참여연구원수	총 : 18 명 내부 : 4 명 외부 : 14 명	해당단계 연구비	정부 : 687,000천원 기업 : 690,000천원 계 : 1,377,000천원
연구기관명 및 소속부서명	한국화학연구원, 화학기술연구부		참여기업명	SK(주)	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 : 전남대학교		연구책임자 : 서 곤		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	203페이지
<p>(1) 석유화학공업에서 원료로 가장 많이 사용되면서 가장 많은 에너지가 소비되는 기초 원료 제조 대체 신공정 개발을 위하여 저급의 중질 나프타로부터 고부가가치의 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌)을 얻기 위한 에너지 절약형 촉매식 접촉분해 기술을 연구함.</p> <p>(2) 제올라이트 등과 같은 고체산 촉매를 바탕으로 하여 분무건조기를 사용하여 조성이 다른 microspheroidal 형태(입자크기 60~80<math>\mu</math>m) 촉매 제조 방법을 개발함.</p> <p>(3) 벤취 규모의 연속 재생방식 유동층 반응기를 설계, 제작하여 나프타 접촉분해 성능을 평가함.</p> <p>(4) 개발된 촉매의 attrition rate는 12 이하로서 실제 상용화가 가능한 강도를 보이며, 중질 나프타를 원료로 접촉분해한 결과 675<math>^{\circ}</math>C에서 약 40-45 중량%의 에틸렌+프로필렌 수율을 얻을 수 있음 (촉매 2kg, 나프타 300g/h, steam 150g/h)</p> <p>(5) 기존 열분해에 비하여 경질올레핀 수율 및 선택도가 우수함.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	나프타분해, 촉매, 경질올레핀, 유동층 반응기, 성형			
	영 어	naphtha cracking, catalyst, light olefin, fluidized-bed reactor, pelletization			

## 요 약 문

### I. 제 목

중질 나프타 접촉분해 기술 개발

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

#### ① 연구개발의 목적

석유화학산업의 기초 원료인 올레핀(에틸렌과 프로필렌) 제조를 위한 연속 재생방식의 에너지 절약형 중질 나프타 접촉 분해기술의 개발

- 접촉분해온도 < 700°C
- 에너지 소비량 < 20 GJ/ton ethylene
- C<sub>2</sub>= + C<sub>3</sub>= yield > 50%
- 연속 재생방식 유동층 접촉분해기술
- Catalyst attrition index : < 2%

#### ② 연구개발의 필요성

##### ○ 기술적 측면

▶ 올레핀 제조를 위한 나프타 수증기 열분해기술은 1950년대에 개발되어 긴 역사를 가지고 발전해 왔으며, 수년전 까지만 해도 성숙된 기술로 인식되어 연구의 관심대상이 되지 못함.

▶ 그러나, 최근들어, 올레핀의 수요가 급속히 늘고, 원유가 점점 heavy화 함에 따라 당연시 여겨왔던 경질 나프타의 수증기 열분해만으로는 수요를 맞출 수 없게 되어, 올레핀 제조에 있어 공급선의 다변화가 시도되고 있음. 즉, 그 동안 올레핀의 공급처로 당연시 되었던 경질 나프타의 수증기 열분해 외에 천연가스, 중질유 및 biomass 등으로부터 올레핀을 얻으려는 시도가 되고 있으며, 심지어 가솔린을 얻는 것이 주 목적으로 되어 있는 FCC (fluid catalytic cracking) unit로부터도 올레핀을 얻으려는 시도가 연구되고 있음.

▶ 그 동안, 중질유 분해를 위한 FCC 촉매기술의 꾸준한 발달로 분해촉매에 대한

많은 기술이 축적되어 왔으며, 이들 FCC 촉매의 축적된 기술을 바탕으로 중질유 및 중질 나프타로부터 올레핀을 얻기 위한 촉매적 방법의 수증기 열분해기술의 개발이 가능해 짐.

▶ 올레핀 생산을 위한 접촉분해기술은 개발 시 파급효과가 큼으로 인하여, 이미 수년 전부터 미국의 Exxon-Mobil, UOP, Stone&Webster, 러시아의 VNIIOS, 일본의 Toyo Engineering 중국의 Sinopec 등의 정유회사 및 엔지니어링 회사 등에서 적극적으로 개발을 참여하고 있으며, 국내에서도 LG 화학에서 국가지정연구사업으로 경질 나프타의 분해기술 개발연구를 진행하고 있는 상황임.

▶ 기존의 나프타 수증기 열분해기술의 경우, 1톤의 에틸렌을 생산하기 위하여 1.15톤의 이산화탄소가 발생하는데, 촉매적 방법에 의한 접촉분해 기술 및 상온 분리기술의 개발을 통한 30% 에너지 효율 향상을 꾀할 경우 50만톤/년 이상의 이산화탄소 저감효과를 가져오게 됨.

▶ 따라서, 에틸렌 공급선의 다변화에 대비한 접촉분해기술의 개발측면 뿐만 아니라 및 이산화탄소 저감 측면에서도 700°C 이하의 낮은 온도에서 운전이 가능한 에너지 절약형 중질 타프타 접촉분해기술의 개발이 절실히 요구됨.

#### ○ 경제·산업적 측면

▶ 국내 에틸렌 생산 공정은 7개사 11개 plant가 있으며 규모는 연간 5백만 톤으로 세계6위에 해당함. 이로 인한 CO<sub>2</sub> 발생량은 국내기준 연간 7백만 톤, 전세계 기준 141 백만 톤 수준임. 따라서, 에틸렌 제조공정 신공정 개발을 통한 에너지절감이야말로 CO<sub>2</sub>저감의 가장 효율적인 방안이며, 파급효과가 가장 큰 과제임. 참고로 당 과제의 목표인 에너지 20% 절감을 달성할 경우, 국내기준 연간 1.3백만 톤의 CO<sub>2</sub> 발생을 감소시킬 수 있음.

▶ 그 동안 세계적으로 에틸렌의 대부분을 나프타의 열분해에서 얻어 왔으나, 천연가스가 풍부한 구미국가들의 경우 점차적으로 프로필렌에 비하여 에틸렌 수율이 좋은 천연가스 열분해에 의한 에틸렌 공급을 늘리고 있기 때문에, 프로필렌 공급의 불균형이 예상됨 (에틸렌의 원료: Ethane = 9%, LPG = 13%, Naphtha = 63%, Gas oil = 15%).

▶ 국내의 경우, 대부분의 올레핀을 에너지 소모가 많은 나프타 열분해에 의존하고 있기 때문에 온실가스 배출 저감측면에서 매우 불리한 입장에 있음. 원료에 따른 에틸렌 생산에 소요되는 에너지를 살펴보면, 에탄, 나프타 및 Gas oil 열분해시 1kg의 에틸렌을 얻기 위하여 3,900 kcal, 6,000 kcal, 7,300 kcal의 에너지가 각각 소비되고 있음.

▶ 따라서, 국내의 올레핀 수급상황 및 온실가스 배출 감축 측면을 고려해 볼 때, 향후 에너지 소비가 적으면서 이산화탄소 배출량이 적은 에너지 절약형 올레핀 제조기술 및 에틸렌/프로필렌 수급조절 기술 개발이 요구되고 있음.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

구 분	연구개발 목표	연구개발내용 및 범위
1차년도 (2002)	중질나프타 접촉분해 촉매 screening 및 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 중질나프타 접촉분해반응 장치 구축</li> <li>▶ 촉매입경조절을 위한 수열 합성장치 제작 및 합성기술 확립</li> <li>▶ 제올라이트 및 산화물계 접촉분해촉매의 screening               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 접촉분해온도 = 550 ~ 700°C</li> <li>- (C<sub>2</sub>=) + (C<sub>3</sub>=) yield &gt; 50%</li> </ul> </li> </ul>
2차년도 (2003)	접촉분해촉매 성형기술 개발 및 유동층 접촉분해 반응기 제작	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 접촉 분해촉매의 Matrix 설계 및 성형기술 개발               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 성형 입자크기 = 50 - 150 μm</li> <li>- Attrition index &lt; 2%</li> </ul> </li> <li>▶ 접촉 분해촉매의 비활성화 원인규명 및 방지기술 개발</li> <li>▶ 유동층 접촉분해 반응기 제작</li> </ul>
3차년도 (2004)	Bench 규모의 연속재생방식의 유동층 접촉분해기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Bench scale 유동층 반응기에서의 촉매 성능평가</li> <li>▶ 연속 촉매 재생기술의 확립</li> </ul>

## IV. 연구개발결과

### 1차년도

1) 나프타 접촉 분해 성능평가를 위한 고정층 반응기 제작.

1) 나프타 분해 생성물 (액체, 기체) 분석방법 확립함.

2) 제올라이트 계열 다공성 산촉매가 우수한 활성을 보임.

-  $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 450$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30-150$

3) 반응조건

온도 : 500-700°C; 물/나프타 (무게비) : 0.3-0.5; WHSV : 2-8 h<sup>-1</sup>

4) 반응 결과

- 동일한 온도에서 단순 열적 분해(스팀 크래킹)에 비하여 C<sub>2</sub><sup>=</sup>, C<sub>3</sub><sup>=</sup> 선택도가 8-25% 이상 증진됨.

- 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및 C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> 비 조절 가능

- 나프타 전환율 : 72wt%

- C<sub>2</sub><sup>=</sup>+C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 48.5wt%; C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 0.7-1.3

- 스팀-크래킹에 비하여 반응온도를 150°C 이상 절감

- 온도에 따른 액체생성물의 조성을 분석할 결과 같은 온도에서 접촉분해방법이 효과적으로 나프타 성분을 분해함.



## 2차년도

### 1) 성형 촉매 설계 및 제조

① 제올라이트, 층상화합물 및 첨가제 이용 spray dryer에 의한 성형촉매 제조 (1kg/일)

② 성형 촉매 후보 3 ~ 5개 선정

•  $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 400$

•  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \sim 150$

### 2) 성형을 위한 최적화 조건 수립 (Atomizer 회전속도, slurry 농도, 주입속도 및 온도 등)

① 입자형태 : micro-spheroidal

② 성형 입자 크기 : 40~80  $\mu\text{m}$

③ AI : 10.5 (ASTM D5757-95 방법)

### 3) 납사 각 성분별 (n-파라핀, I-파라핀, 올레핀, 납센 등) 분해 반응 경로 이해

### 4) 고정층 반응기에 의한 접촉분해 최적 반응조건

① 온도 : 600~700°C

② 물/나프타 (무계비) : 0.3~0.5

③ WHSV : 2~8  $\text{h}^{-1}$

### 5) 성형촉매에 의한 접촉분해 반응 결과

① 동일한 온도에서 단순 열적 분해(스팀크래킹)에 비하여  $\text{C}_2^=$ ,  $\text{C}_3^=$  선택도가 10~20% 증진됨.

② 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및  $\text{C}_2^=/\text{C}_3^=$  비 조절 가능

③ 나프타 전환율 : 58.6~67.2wt%

④  $\text{C}_2^+=\text{C}_3^= = 38.1 \sim 43.8\text{wt}\%$ ;  $\text{C}_2^=/\text{C}_3^= = 1.0 \sim 1.5$

⑤ 스팀-크래킹에 비하여 반응온도를 150°C 이상 절감

⑥ Long run test (19 시간) :  $\text{C}_2^+=\text{C}_3^=$  : 4.5wt% 감소,  $\text{C}_2^=/\text{C}_3^=$  감소 : 1.53  $\rightarrow$  0.86

⑦ 재생 촉매 활성 : 1차 재생 (97%), 2차 재생 (86%)

### 6) 유동층 반응기 pilot system 설계 완료

### 7) 참여기업(SK)에 의한 촉매 성능 평가

① 참여기업에 성형 촉매 3種 제공

② 성능평가 결과, 두 기관의 실험결과는 95% 이내에서 일치

### 3차년도

- 1) 연속 재생 방식 유동층 반응기 pilot system 제작 완료 및 정상 가동
  - ① 납사처리 규모 : 100-2000g/hr
  - ② 촉매 충전량 : 1-10kg
- 2) 성형 촉매 설계/제조 및 성형을 위한 조건화 조건 수립
  - ① 입자형태 : micro-spheroidal
  - ② 성형 입자 크기 : 40~80  $\mu\text{m}$
- 3) 내구성 증진을 위한 촉매 수식기술 적용
  - ① 성형 촉매의 물리적 강도 조절 기술 확보
    - AI : 10-15 (ASTM D5757-95 방법)
  - ② 제올라이트 원료 및 성형 촉매 수식기술 확보
    - steaming 처리, steaming-산-처리 및 금속 수식 등)
- 4) 반응조건
  - 온도 : 675°C; 물/나프타 (무계비) : 0~0.5; WHSV : 1.5~2.0 h<sup>-1</sup>;
  - 재생온도 ; 650-710°C (공기중)
- 5) 고정층 반응 결과 (성형촉매)
  - ① 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및 C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> 비 조절 가능
  - ② 성형 촉매를 700-750°C에서 steam deactivation 시킨 후 성능평가 결과
    - 나프타 전환율 : ~60wt%
    - C<sub>2</sub><sup>=</sup>+C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 34-38wt% , C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 1.0~1.5
- 6) 유동층 반응 결과 (성형촉매)
  - ① 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및 C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> 비 조절 가능
  - ② 성형 촉매를 regenerator 온도 700-750°C, riser 온도 675°C에서 24시간 유동 후 성능평가 결과
    - 나프타 전환율: 66.8wt%
    - C<sub>2</sub><sup>=</sup>+C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 42.3wt% , C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 1.2
- 7) 특허 출원

“접촉분해용 고체산 촉매 및 이를 이용하여 전범위 납사로 부터 경질올레핀을 선택적으로 제조하는 공정” (출원번호 : 10-2004-0072644, 출원일 : 2004. 9. 10)

## V. 연구개발결과의 활용계획

▶ 본 과제를 통해 개발되는 중질 나프타 접촉분해 기술은 올레핀 수율이 낮아 사용되지 못하고 있는 중질 나프타를 효율적으로 활용하며, CO<sub>2</sub> 발생 저감을 위한 올레핀 제조공정으로 활용될 수 있음.

▶ 또한, 엔지니어링 회사와의 연계를 통하여, 접촉분해공정을 개발함으로써 참여기업을 통한 기술의 타회사로의 licensing이 가능할 것으로 판단되며, 이를 위해서는 Business System구축, Pricing System개발, 기술공급 방안 개발 등 다양한 업무가 필요하게 되나, 전문가 Group 의 Shared Service/Supporting을 통해 충분히 추진이 가능하리라 예상됨.

▶ 한편, 중질나프타 접촉분해 기술 연구를 통해 개발된 다양한 접촉분해 기술들은 에너지 절감을 위한 중질유로부터의 올레핀 생산에 확대 적용될 수 있을 것으로 판단됨. 이를 위해 우선적으로 접촉분해기술의 효과를 증명하고, 이에 성공할 경우, 국내/외 타 공정 확대 적용을 추진할 예정임. 이 경우 기술제공은 Solution Package 형태가 될 것이며 기술료는 사전협의를 통해 조정이 필요할 것으로 판단됨.

### < 2단계 추진 계획 >

- 연구목표 : 중질 나프타 접촉분해 실증 실험 및 촉매 내구성 보완기술 확립
- 년도별 주요 연구내용 :

1차년도 : 촉매 내구성 보완 기술 확립

2차년도 : 실증 플랜트 설계, 제작 및 촉매 성능 개선 기술 개발

3차년도 : 실증 플랜트 제작 완료 및 상업화 설계 자료 도출

## S U M M A R Y

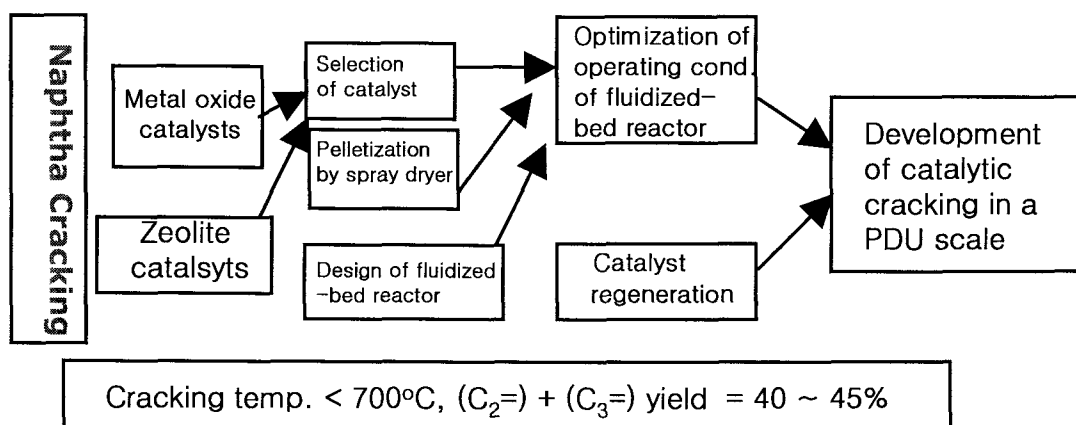
### 1. Background and Motivation

- (1) Heavier feedstock : heavy naphtha, VGO, AR
- (2) Increase of natural gas cracker : unbalance in propylene supply
- (3) Price increase of ethylene and propylene

### 2. Target and Contents

yr.	Target	Research Contents
1	Screening of catalysts for naphtha cracking	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Construction of fixed-bed reactor for catalytic cracking</li> <li>- Preparation of catalyst via hydrothermal synthesis</li> <li>- Cracking over zeolites &amp; metal oxides               <ul style="list-style-type: none"> <li>· cracking temperature : 550-700°C</li> <li>· (C<sub>2</sub>) + (C<sub>3</sub>) yield &gt; 50wt%</li> </ul> </li> </ul>
2	Preparation of pelletized catalysts & construction of fluidized-bed reactor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Design of matrix for spheroidal catalyst and preparation by spray drying               <ul style="list-style-type: none"> <li>· particle size : 50-100<math>\mu</math>m</li> <li>· attrition index &lt; 12</li> </ul> </li> <li>- Identification &amp; prevention of catalyst deactivation</li> <li>- Construction of fluidized-bed reactor</li> </ul>
3	Operation of bench scale fluidized-bed reactor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evaluation of cracking activity in an bench scale fluidized-bed reactor</li> <li>- Regeneration of catalyst</li> </ul>

### 3. Strategy



### 4. Results

One of the experimental data is compared below.

Gas product	Catalyst H50	
	Fixed-bed reactor	Fluidized-bed reactor
Methane	7.9	10.1
Ethane	5.2	6.3
Propane	2.4	1.5
Ethylene	23.1	18.8
Propylene	19.3	21.6
C4	8.0	8.5
C5	-	0.5
unknown	-	4.9
Gas yield	66.8	68.4
(C <sub>2</sub> ) + (C <sub>3</sub> )	42.3	40.4
(C <sub>2</sub> )/(C <sub>3</sub> )	1.20	0.87
BTX	29.3	17.9
untreated	2.7	11.8

## 5. Expecting effects

- Technology viewpoints
  - New technology development
    - > Catalytic cracking of heavy feedstock
    - > Technology packaging in a CO<sub>2</sub> reduction
- Economic viewpoints
  - 20% energy saving in the process
    - > reduction of CO<sub>2</sub> formation, 1.3 million tond/yr
    - > energy saving of \$100 million
- Technology licensing

## 6. Summary

Micro-spheroidal type zeolite-based acidic catalysts containing 20, 50, and 60wt% of H-ZSM-5 were prepared by spray dryer. Their cracking activity was evaluated in a fixed-bed reactor with heavy naphtha at 675°C and the C<sub>2</sub><sup>=</sup> + C<sub>3</sub><sup>=</sup> yield was obtained in the range of 38~47wt% together with C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> ratio in the range of 1.1~1.5. Addition of steam was required in the feed to improve cracking efficiency but it brought dealumination of H-ZSM-5. Different from a fixed-bed reactor, propylene-rich olefin product could be obtained in a fluidized-bed reactor due to the short contact time of catalyst and reactant; The H50 catalyst containing 50wt% H-ZSM-5 revealed the C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> ratio of 0.87 and C<sub>2</sub><sup>=</sup> + C<sub>3</sub><sup>=</sup> yield of 40.4wt%.

## 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	15
1. 연구개발의 목적	15
2. 연구개발의 필요성	15
3. 연구개발의 범위	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황	19
제 1 절 기술개발 배경	19
제 2 절 연구 사례의 조사	21
제 3 절 최근 기술 개발 현황	27
제 4 절 세부 기술사항의 검토 분석	43
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	55
제 1 절 중질 나프타 모델화합물을 이용한 접촉분해 반응	55
제 2 절 년차별 주요 연구내용 및 결과	74
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	160
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	163
제 6 장 참고문헌	164
첨부. DCR 운전 교본	177

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 1. 연구개발의 목적

석유화학산업의 기초 원료인 올레핀(에틸렌과 프로필렌) 제조를 위한 연속 재생방식의 에너지 절약형 중질 나프타 접촉 분해기술의 개발

- 접촉분해온도 < 700°C
- 에너지 소비량 < 20 GJ/ton ethylene
- C<sub>2</sub>= + C<sub>3</sub>= yield > 50%
- 연속 재생방식 유동층 접촉분해기술
- Catalyst attrition index < 2%

## 2. 연구개발의 필요성

### 가. 경제·산업적 측면

(1) 대표적인 에너지 고사용 Process인 나프타 분해공정은 전 세계 250여개의 Plant가 있으며, 에틸렌 생산 Capacity가 '02년 기준 105백만톤/년, 프로필렌이 40백만톤/년 정도를 차지하고 있음.

(2) 국내 에틸렌 생산 공정은 7개사 11개 plant가 있으며 규모는 연간 5백만 톤으로 세계6위에 해당함. 이로 인한 CO<sub>2</sub> 발생량은 국내기준 연간 7백만 톤, 전세계 기준 141 백만 톤 수준임. 따라서, 에틸렌 제조공정 신공정 개발을 통한 에너지절감이야말로 CO<sub>2</sub>저감의 가장 효율적인 방안이며, 파급효과가 가장 큰 과제임. 참고로 당 과제의 목표인 에너지 20% 절감을 달성할 경우, 국내기준 연간 1.3백만 톤의 CO<sub>2</sub>발생을 감소시킬 수 있음.

(3) 그 동안 세계적으로 에틸렌의 대부분을 나프타의 열분해에서 얻어 왔으나, 천연가스가 풍부한 구미국가들의 경우 점차적으로 프로필렌에 비하여 에틸렌 수율이 좋은 천연가스 열분해에 의한 에틸렌 공급을 늘리고 있기 때문에, 프로필렌 공급의 불균형이 예상됨 (에틸렌의 원



료: Ethane = 9%, LPG = 13%, Naphtha = 63%, Gas oil = 15%).

(4) 국내의 경우, 대부분의 올레핀을 에너지 소모가 많은 나프타 열분해에 의존하고 있기 때문에 온실가스 배출 저감측면에서 매우 불리한 입장에 있음. 원료에 따른 에틸렌 생산에 소요되는 에너지를 살펴보면, 에탄, 나프타 및 Gas oil 열분해시 1kg의 에틸렌을 얻기 위하여 3,900 kcal, 6,000 kcal, 7,300 kcal의 에너지가 각각 소비되고 있음.

(5) 따라서, 국내의 올레핀 수급상황 및 온실가스 배출 감축 측면을 고려해 볼 때, 향후 에너지 소비가 적으면서 이산화탄소 배출량이 적은 에너지 절약형 올레핀 제조기술 및 에틸렌/프로필렌 수급조절 기술 개발이 요구되고 있음.

#### 나. 기술적 측면

(1) 올레핀 제조를 위한 나프타 수증기 열분해기술은 1950년대에 개발되어 긴역사를 가지고 발전해 왔으며, 수년전 까지만 해도 성숙된 기술로 인식되어 연구의 관심대상이 되지 못함.

(2) 그러나, 최근들어, 올레핀의 수요가 급속히 늘고, 원유가 점점 heavy화 함에 따라 당연시 여겨왔던 경질 나프타의 수증기 열분해 만으로는 수요를 맞출수 없게 되어, 올레핀 제조에 있어 공급선의 다변화가 시도되고 있음. 즉, 그 동안 올레핀의 공급처로 당연시 되었던 경질 나프타의 수증기 열분해 외에 천연가스, 중질유 및 biomass 등으로부터 올레핀을 얻으려는 시도가 되고 있으며, 심지어 gasoline을 얻는 것이 주 목적으로 되어 있는 FCC (fluid catalytic cracking) unit로부터도 올레핀을 얻으려는 시도가 되고 있음.

(3) 이와 같이, 에틸렌 원료의 다변화로 인하여 각각의 원료에 따른 새로운 분해기술의 개발이 요구되고 있음. 특히, 원료성분 중 heavy한 중질원료의 비율이 높아짐에 따라 이들 성분들을 저온에서 효과적으로 분해할 수 있는 접촉분해 기술 및 분해 후 생성되는 생성물을 효과적으로 분리할 수 있는 분리기술의 개발이 시도되고 있음.

(4) 그 동안, 중질유 분해를 위한 FCC 촉매기술의 꾸준한 발달로 분해촉매에 대한 많은 기술이 축적되어 왔으며, 이들 FCC 촉매의 축적된 기술을 바탕으로 중질유 및 중질 나프타로부터 올레핀을 얻기 위한 촉매적 방법의 수증기 열분해기술의 개발이 가능해 짐.

(5) 올레핀 생산을 위한 접촉분해기술은 개발시 파급효과가 큼으로 인하여, 이미 수년 전부터 미국의 Exxon-Mobil, UOP, Stone&Webster, 러시아의 VNIIOS, 일본의 Toyo Engineering 중국의 Sinopec 등의 정유회사 및 엔지니어링 회사 등에서 적극적으로 개발을 참여하고 있음.

며, 국내에서도 LG 화학에서 국가지정연구사업으로 경질 나프타의 분해기술 개발연구를 진행하고 있는 상황임.

#### 다. 사회·문화적 측면

(1) 본 에너지 절약형 중질나프타 접촉분해 기술의 개발은 위에 언급한 경제적, 기술적 측면 외에도 이산화탄소 발생의 현격한 감소를 가져오기 때문에 환경측면에서 매우 큰 파급효과를 가지고 있음.

(2) 기존의 나프타 수증기 열분해기술의 경우, 1톤의 에틸렌을 생산하기 위하여 1.15톤의 이산화탄소가 발생하는데, 촉매적 방법에 의한 접촉분해 기술 및 상온 분리기술의 개발을 통한 30% 에너지 효율 향상을 꾀할 경우 50만톤/년 이상의 이산화탄소 저감효과를 가져오게 됨.

(3) 따라서, 에틸렌 공급선의 다변화에 대비한 접촉분해기술의 개발측면 뿐만 아니라 및 이산화탄소 저감 측면에서도 700°C 이하의 낮은 온도에서 운전이 가능한 에너지 절약형 중질 나프타 접촉분해기술의 개발이 절실히 요구됨

### 3. 연구개발의 범위

구 분	연구개발 목표	연구개발내용 및 범위
1차년도 (2002)	중질나프타 접촉분해 촉매 screening 및 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 중질나프타 접촉분해반응 장치 구축</li> <li>▶ 촉매입경조절을 위한 수열 합성장치 제작 및 합성기술 확립</li> <li>▶ 제올라이트 및 산화물계 접촉분해촉매의 screening               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 접촉분해온도 = 550 ~ 700°C</li> <li>- (C<sub>2</sub>=) + (C<sub>3</sub>=) yield &gt; 50%</li> </ul> </li> </ul>
2차년도 (2003)	접촉분해촉매 성형기술 개발 및 유동층 접촉분해 반응기 제작	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 접촉 분해촉매의 Matrix 설계 및 성형기술 개발               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 성형 입자크기 = 50 - 150 μm</li> <li>- Attrition index &lt; 2%</li> </ul> </li> <li>▶ 접촉 분해촉매의 비활성화 원인규명 및 방지기술 개발</li> <li>▶ 유동층 접촉분해 반응기 제작</li> </ul>
3차년도 (2004)	Bench 규모의 연속재생방식의 유동층 접촉분해기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Bench scale 유동층 반응기에서의 촉매 성능평가</li> <li>▶ 연속 촉매 재생기술의 확립</li> </ul>

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 기술개발 배경

나프타는 올레핀을 얻기 위한 석유화학의 중요한 원료로서, 올레핀을 얻기 위한 열분해에는 에틸렌 수율이 좋은 경질나프타 (light naphtha : 끓는점 35~130℃)가 주로 원료로 사용되고 있으며, 경우에 따라서는 중질나프타 (heavy naphtha : 끓는점 130~220℃) 및 이 두 가지를 함유하는 풀레인지 나프타(full-range naphtha)가 사용되기도 한다.

나프타의 열분해에 의해 얻어지는 에틸렌, 프로필렌, 부탄, 부틸렌 유분, 방향족 등은 합성수지, 합성고무, 합성섬유 등과 같은 석유화학제품 생산을 위한 기초 원료로 사용되고 있다. 미국의 경우에는 올레핀의 상당부분을 풍부하게 산출되는 습성 천연가스로부터 분리되는 또는 정유공장 폐가스로 배출되는 에탄·프로판등의 유분을 열분해하여 얻고 있다. 나프타는 올레핀을 얻기 위한 열분해 외에도 접촉개질(接觸改質 : 방향족 전환)에 의한 벤젠·톨루엔·크실렌의 제조, 접촉수증기 개질을 통한 메탄올 합성, 직접산화에 의한 아세트산 합성, 고온 열분해로 생성된 아세틸렌 및 에틸렌과 염소의 반응을 통한 염화비닐 제조 등과 같은 많은 용도를 가지고 있다.

나프타분해(Naphtha Cracking)란 원유의 상압 증류장치에서 얻은 가솔린 유분인 나프타를 750~850℃에서 열분해하여 석유화학제품의 기초원료인 에틸렌·프로필렌·벤젠 등을 생산하는 반응으로서, 석유화학공업에서 가장 중요한 제조공정 중의 하나이다. 분해방식으로는, 긴 반응관에 나프타와 수증기를 넣고, 관의 바깥쪽을 가스 버너로 가열하여 흡열 반응열을 공급하는 관식가열로법 (管式加熱爐法)과 가열한 고체 입자모양의 열매체 (熱媒體 : 모래·코크 등)를 유동상태에서 접촉시키면서 나프타를 분해하고, 열매체 위에 침적한 카본을 연소·재생시키면서 반응열을 공급하는 유동상식(流動床式)이 있는데, 관식가열로법이 일반적으로 널리 채용되고 있다. 관식가열로법의 공정은 분해공정과 분리정제공정으로 나누어진다. 이 방법에서는 수증기를 나프타의 20~60%의 무게비로 가하고, 0.3~1.5초 동안 분해한다. 수증기를 가하는 것은 반응관에 탄소가 침적하는 것을 방지하기 위해서이며, 단시간 내의 분해는 생성한 물질이 2차적으로 변하는 것을 방지하기 위해서이다. 고온에서 분해할수록 에틸렌 수득률은 증가하나, 반응관의 재료선택 등 기술적인 문제가 따른다. 분해생성물은 수소 외에 끓는점 400~500℃의 광범한 물질을 포함하며, 이들을 증류에 의해 분리·정제하여 석유화학원료를 얻는다. 다만, 분해생

성물 가운데 표준상태에서 기체인 물질이 2/3 이상을 차지하여 저온·고압하에서 증류해야 하기 때문에 냉동·압축에 큰 비용이 든다. 나프타 분해로 얻는 생성물의 비율은 대략 에틸렌 20~25%, 에탄 8~10%, 프로필렌 15~16%, 부틸렌류 8~10%(그 중 부타디엔이 약 40%), 펜탄류 4~5%, 분해 가솔린 18~20% (그 중 방향족 물질이 약 90%), 분해중유(끓는점 200~500℃)가 3~5%이며, 특정한 물질만을 선택적으로 생산하기에는 용이하지 않다.

## 제 2 절 연구 사례의 조사

접촉분해기술을 이용해 나프타로부터 경질올레핀(에틸렌, 프로필렌 등)을 제조하는 방법을 도식화하여 그림 1에 나타내었다. ① 반응 및 운전조건, ② 촉매의 설계 및 제조를 최적화시킴으로써 에틸렌/프로필렌비, 에너지 절약, 공정의 단순화 및 환경오염의 저감을 성취할 수 있을 것이다.

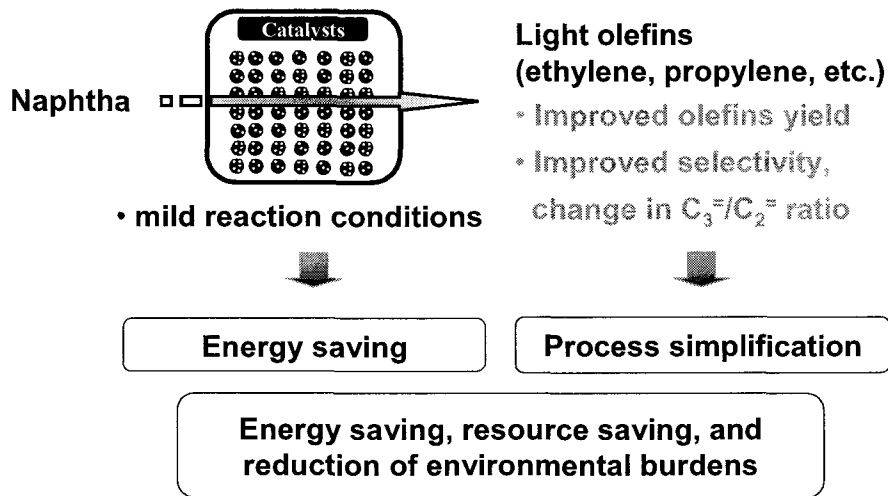


그림 1. Catalytic cracking of naphtha to light olefins.

다음의 표 1 에는 나프타로부터 경질 올레핀을 제조함에 있어 사용되는 여러 종류의 촉매를 분류하고, 그들이 보여주는 성능을 요약, 비교하였다. 촉매는 산성, 염기성 및 (전이금속 산화물/염기성) 혼합형이 있으며, 그들의 최적온도, 생성물의 비, 각 경우에 대한 촉매의 예를 제시하였다.

Table 1. Catalytic performances in naphtha cracking to olefins

	Reaction atmosphere		
	Non-aerobic	Non-aerobic	Aerobic/non-aerobic
Type of catalysts	Acidic catalysts	Basic catalysts	Transition metal oxides/ basic catalysts
Temp.(°C)	550-650	750-850	500-800
Steam/oil ratio(wt)	0-1	1-2	0.5-1
Yields products(wt%)			
Ethylene	15-27	30-40	20-50
Propylene	15-50	15-22	3-10
Aromatics	11-34	0	-
CO, CO <sub>2</sub>	Neg.	5-20	15-30
Examples of catalysts	- Ag-MOR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cu/HZSM-5 - Steamed HZSM-5	- CaO-SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - WO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - KVO <sub>3</sub> /corundum	- Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 가. 외국의 경우

표 2, 3, 4에는 나프타 분해에 의한 올레핀 (주로 에틸렌, 프로필렌) 제조에 관한 상용화기술, 촉매기술, 및 최근 기술개발 동향에 관하여 정리하였다.

## 나. 국내의 경우

- 국내의 경우에는 (주)LG화학 및 (주)LG석유화학 공동으로 1999년부터 나프타 접촉분해기술 개발에 착수하여 현재 파일럿 시험 단계에 있으며, 촉매를 이용한 접촉분해 기술 개발과는 별도로 (주)SK에서는 기존의 열분해관에 코크 침적을 억제할 수 있는 anticoking 물질 및 물질을 주입하는 기술을 개발하여 이를 상업화하는데 성공하였다고 발표하였다. 이 기술은 열분해 공정의 decoking 주기를 연장함으로써 에틸렌 생산성을 향상시키는 기술로 평가받고 있다.



표 2. 나프타 분해에 의한 저급 올레핀 생산 상용화 기술 및 공정

기술 및 공정명	기술 및 공정의 특징	개발사
MAXENE™	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 나프타로부터 C5-C11 파라핀 (n-paraffin) 회수를 위한 흡착/분리 기술을 이용한 연속공정</li> <li>- 파라핀이 cracker내에서 에틸렌으로 분해됨</li> <li>- UOP의 Sorbex 기술을 이용한 신기술</li> <li>- 나프타로부터 에틸렌 30%이상 수율</li> <li>- (Sorbex) 전세계적으로 100개이상 기술이전</li> </ul>	UOP
Steam Cracking	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalytic pyrolysis using heteroge. catal.</li> <li>- 촉매 : <math>KVO_3/B_2O_3/mullite-corundum</math></li> <li>- 에틸렌 30-34wt%, 프로필렌 18-20wt% @760-910°C, LHSV=3.0-3.5h<sup>-1</sup></li> <li>- demonstration unit 7.5t/h</li> </ul>	VNIOS Co. + Russian university of Oil and Gas+Angar sk Petchem. Co
RxCat	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 저농도의 방향족화합물을 갖는 distillate로부터 프로필렌, 부틸렌 제조기술 (20wt% 이상)</li> <li>- dual riser, dual reaction zone 구조를 가짐</li> <li>- 높은 수율과 수소전이를 최소화 시켜주는 촉매에, shape selectivity를 증진시켜 주는 ZSM-5 계열 첨가제 사용</li> <li>- 촉매 recycle line과 MxR™을 연결하여 riser 하단부에 설치함으로써 저급 알칸의 생성을 최소화하고, 두 번째 cracking을 수행하여 저급 올레핀의 수율을 증진시킴</li> </ul>	Upson & Nelson (UOP와 개선 기술 개발 중)
CPP (Catalytic Pyrolysis Process)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- heavy feedstock에 적절한 기술</li> <li>- 연속 반응/재생 순환공정을 가진 Riser reactor</li> <li>- 촉매 : 에틸렌과 프로필렌 생산을 최적화시키는 C<sup>+</sup> 이온과 자유라디칼 반응을 갖는 이중활성 촉매 (수식된 제올라이트)</li> <li>- FCC 반응기/재생기와 유사 공정</li> <li>- Steam cracking 보다 저온 작동 (140°C)</li> <li>- 고가의 합금재질 불필요</li> <li>- 에틸렌 22%, 프로필렌 20% 수율</li> </ul>	Stone & Webster (2000년 시범적용)

표 3. 나프타로부터 저급 올레핀 제조에 사용되는 촉매기술 최근 동향

촉매	성능 및 특징	출처	개발사
- 1-6wt% USY - 8-25wt% Pentasil	- LPG와 C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> 올레핀 제조 : LPG 40 - 65wt%, 저급올레핀 선택도 40wt%, - WHSV = 40-120 h <sup>-1</sup> - Temp. : 530-600℃ - 촉매/feedstock : 15-25	US Pat. 5,846,402 (1998)	Indian Oil Co.
- Ferrierite, faujasite, heulandite, chabazite, beta, ZSM-5, -11, -25 등(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2-2000)	- 촉매 크래킹에 이어 열크래킹에 의 한 에틸렌 수율 증대 - Temp. : 500-750℃ - WHSV = 0.1-100h <sup>-1</sup> - 열크래킹 : 650-900℃	US Pat. 6,033,555 (2000)	Exxon
- Zeolite/clay/phosphate (고정층 혹은 이동층 반응기에 적용 가능한 과립형)	- 제올라이트 : 0.5-40wt%; clay : 50-94.5wt%; phosphate 5-25wt% - 기존 zeolite/clay/phosphate 촉매 보다 성능 10% 향상 - 반응생성물은 C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> 올레핀, 이소부탄 및 그 외 부산물	US Pat. 6,103,949 (2000)	Bulldog Tech. (USA)
- ZSM-5, ZSM-11, P 혹은 이들의 혼합물 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >300) - matrix: silica, alumina, clay 혹은 이들의 혼합물	- C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> 올레핀과 C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> 파라핀 혼합 물을 에틸렌과 프로필렌으로 전환 - zeolite : 5-75wt%, matrix : 25-95wt%, P : 0.5-10wt% - 프로필렌/에틸렌>3 - 프로필렌+에틸렌 = 20wt%	US Pat. 6,222,087 (2001)	Mobil Oil
- SAPOs (FCC 촉매)	- Si 4-20 몰%, Al 40-55몰%, P 30-50몰% - AEL 구조(예, SAPO-11) - cracking 500- 650℃ - 촉매/feed : 3-12 - feed residence time 10초 이하	US Pat. 6,409,911 (2002)	ExxonMobil
- Pillared clay 촉매 (catalytic pyrolysis 촉매)	- pillared clay 30-75 wt%, 금속산화 물 10-40wt%, Y(혹은 Pentasil) 0-30wt%, kaolin계 0-50wt% 함유 - heavy oil, residual feedstock을 C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> 올레핀 생성(39-54wt%) - FCC 및 CPP에 적용 가능	US Pat. 6,342,153 (2002)	China Petrochemical Co.

표 4. 나프타 분해에 의한 저급 올레핀 생산 최근 기술 동향

기술 및 공정명	기술 및 공정의 특징	개발사
Low Residence Time Catalytic Cracking Process (US Pat. 5,976,355) (1999)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cracking 온도 : 800-1200°F</li> <li>- residence time : 0.05 - 0.5 초</li> <li>- 촉매/feedstock 무게비 : 3-15</li> <li>- cracking 압력 : 0-350psig</li> <li>- 생성물 조성 : 전환율 : 85%, C<sub>2</sub> 1.7%, C<sub>4</sub> 49.8% 등</li> </ul>	Stone & Webster (USA)
Process for production of ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of heavy hydrocarbons (US Pat. 6,210,562)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cracking 온도 : 650-757°C, 압력 : 0.15-0.4MPa</li> <li>- contact time : 0.2 - 0.5 초</li> <li>- 촉매/feedstock 무게비 : 15-40</li> <li>- steam/feedstock 무게비 : 0.3-1</li> <li>- 촉매 : pillared clay 혹은 P, Al, Mg, Ca이 수식된 Pentasil 구조의 제올라이트</li> <li>- 에틸렌, 프로필렌 수율 : 18wt% 이상</li> </ul>	China Petrochemical Co. (China)
Method for Producing Ethylene and Propylene (US Pat. 6,307,117) (2001)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 제올라이트촉매 : IB족 원소(Cu, Ag, Au)함유, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=200-5000, 양성자 없음 (ZSM-5 계열).</li> <li>- cracking 온도 : 400-700°C 압력 : 1-10 atm</li> <li>- WHSV= 1-1000h<sup>-1</sup></li> <li>- feedstock : C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>중 하나를 20wt% 이상 함유한 탄화수소 혼합물</li> <li>- C<sub>4</sub> raffinate가 feedstock인 경우 : 에틸렌 10wt%, 프로필렌 30wt% 부텐 21wt% 등</li> </ul>	Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Japan)
Chemical absorption process for recovering olefins from cracked gases (US Pat. 6,395,952) (2002)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cracked gas를 50-250 psig에서 압축 cracked gas를 만듦.</li> <li>- 상기 압축가스를 세척한 후 산성가스를 제거하고, 수소화시키고, 이를 금속염용액에서scrubbing하여 기상(paraffins)과 액상(olefins)를 분리함.</li> <li>- 상기 olefin이 농축된 액체에서 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등을 분리함.</li> </ul>	Stone & Webster (USA)

### 제 3 절 최근 기술 개발 현황

나프타분해(Naphtha Cracking)란 원유의 상압 증류장치에서 얻은 가솔린 유분인 나프타를 750~850℃에서 열분해하여 석유화학제품의 기초 원료인 에틸렌·프로필렌·벤젠 등을 생산하는 반응으로서, 석유화학공업에서 가장 중요한 제조공정 중의 하나이다[1]. 분해방식으로는 긴 반응관에 나프타와 수증기를 넣고, 관의 바깥쪽을 가스 버너로 가열하여 흡열 반응열을 공급하는 고정층 반응법과 가열한 고체 입자모양의 열매체(모래·코크 등)를 유동상태에서 접촉시키면서 나프타를 분해하고, 열매체 위에 침적한 카본을 연소·재생시키면서 반응열을 공급하는 유동층 반응법이 있다. 이들 중에서 고정층 반응법이 일반적으로 널리 사용되고 있는데, 고정층 반응법은 분해공정과 분리정제공정으로 나누어진다. 이 기술에서는 수증기를 나프타의 20~60%의 무게비로 가하고, 0.3~1.5초 동안 분해한다. 수증기를 가하는 것은 반응관에 탄소가 침적하는 것을 방지하기 위해서이며, 단시간 내의 분해는 생성한 물질이 2차적으로 변하는 것을 방지하기 위함이다. 고온에서 분해할수록 에틸렌 수득률은 증가하나, 반응관의 재료선택 등 기술적인 문제가 대두되게 된다. 분해생성물은 수소를 비롯하여 끓는점 400~500℃까지의 광범한 물질을 포함하며, 이들을 증류에 의해 분리·정제하여 석유화학원료를 얻는다. 다만, 분해생성물 가운데 표준상태에서 기체인 물질이 2/3 이상을 차지하여 저온·고압하에서 증류해야 하기 때문에 냉동·압축에 큰 비용이 든다. 일반적으로 나프타 분해로 얻는 생성물의 분포는 대략 에틸렌 20~25%, 에탄8~10%, 프로필렌 15~16%, 부틸렌류 8~10% (그 중 부타디엔이 약 40%), 펜탄류 4~5%, 분해 가솔린 18~20% (그 중 방향족 물질이 약 90%), 분해중유 (끓는점 200~500℃)가 3~5%이며, 특정한 물질만을 선택적으로 생산하기에는 용이하지 않다.

한편 중질유(heavy oil)를 열분해하여 에틸렌을 생산하는 기술에 관한 연구는 최근 전 세계적으로 활발히 연구되고 있다. 예를 들어, 미국 Stone & Webster 사에서 개발한 순간접촉반응(quick contact reaction) 기술은 아래로 향하는 관형 반응기와 단일 feed oil 공급방식을 사용하는 특징이 있다[2,3]. 영국 British Petroleum 사에서 개발한 수증기 열분해 기술은 관형 고정층 촉매 반응기를 이용하는 특징이 있고, 일본 Tokyo Science & Technology 사에서 개발한 기술은 열매체로 코크 입자를 사용하고, 반응/재생형의 유동층반응기(fluidized bed reactor)를 사용하는 특징이 있다[4,5]. 중국 SINOPEC에서 개발한 HCC (Heavy-oil contact cracking) 기술은 반응 혼합물이 위쪽 혹은 아래쪽으로 흐르도록 관형 피스톤 유동반응기 (tubular piston flow reactor)를 사용하며, 단일 feed oil 공급방식을 사용하는 특징을 가진다. 이렇게 위에서 소개한 모든 것들은 공통적으로 중질유로부터 에틸렌을 생산하는 기술이며, 단일 fresh feed oil 공급방식을 사용한다. 미국특허 5,348,644에서는 feeding 장치와 lift pipe 촉매 크래킹 장치에 대하여 소개하고 있는데, 이 lift pipe에서 촉매의 유동 상태는 lift

pipe 이전에 특별한 장치를 설치하고 이것의 성능을 최적화시킴으로써, 촉매와 oil 사이의 접촉상태를 개선시킬 수 있으며 이로써 생성물의 선택도를 개선할 수 있게 된다. 중국특허 ZL 8910052, USP 5,264,115, USP 5,506,365에서는 유동층 반응공정과 장치기술을 소개하고 있다. 즉, 반응기 윗부분의 upstream에서는 경질 탄화수소(light hydrocarbon) 유분을 수증기 열분해하고 반응기 아랫부분의 down stream에서는 유동층에 포함된 촉매 입자상에서 중질 탄화수소 유분을 촉매 크래킹(catalytic cracking) 하게 된다.

상기 공정의 단점을 보완하기 위하여 최근 중국에서 개발한 신공정 기술의 특징은 다음과 같다 [6]. 이는 끓는점이 350°C 이상인 중질 탄화수소를 직접 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 경질 방향족 화합물로 전환시키는 기술로서 중질 탄화수소를 스팀 및 과립형 촉매 (알카리금속 혹은 알카리토금속 산화물 및 전이금속 산화물로 수식된 알루미늄 실리케이트(alumino silicate))와 혼합하여 piston flow 반응기(그림 2 참조)에 공급하여 single lift pipe에서 촉매열분해가 이루어져 oil gas가 생성 되도록 한다. 이때 반응 조건은 온도 600-900°C, 압력 0.13-40 MPa, 스팀/탄화수소 무게비 0.1-1.0, 촉매/oil 무게비 5-100, 촉매 접촉시간 0.02-5초 이다. 1차 반응 후 oil gas를 촉매와 분리하고 oil gas를 냉각시킨다. 이때 촉매는 재생 후 재사용한다. Oil gas는 분리과정을 거치게 되는데, 에틸렌, 프로필렌, 및 부틸렌 등이 주 생성물이고 부산물로는 에탄 및 경질 방향족 화합물이 액체상태로 얻어진다. 이때 에탄은 열분해 반응을 위하여 piston flow 반응기로 되돌려 진다. 이때 공급 주입구의 위치를 잘 선정해야 한다. 예를 들어, 에탄의 경우 열분해가 용이하지 않아서 촉매 접촉시간을 상대적으로 길게 해 주어야 한다 (중질 탄화수소는 상대적으로 촉매 접촉시간을 짧게 함).

표 5에는 나프타 분해에 의한 경질 올레핀 제조에 관하여 소개된 최근 특허 자료를 요약, 비교하였다. 경질 올레핀 생성량과 생성 비율을 최적화하기 위하여 반응온도, 압력, 스팀/feedstock의 공급비, 반응물과 촉매의 접촉시간 등에 대하여 설명하고 있다.

수 많은 나프타 촉매-크래킹 관련 특허가 발표되어 있음에도 불구하고, 그 어느 것도 나프타 촉매-크래킹 기술을 실용화시키는 데는 적용되지 못하고 있다. 그럼에도 불구하고 특히 에틸렌의 경우 올레핀 생성수율, 저에너지 소비를 위하여 많은 연구개발이 계속 수행되고 있다. 또한 메탄, LPG, gas oil, crude oil, 에틸 알콜 등과 같이 다른 종류의 feedstock을 사용하는 기술도 많이 연구되고 있으나, 기존 나프타가 가장 바람직한 feedstock으로 알려져 있다. 왜냐하면 스팀-크래킹에 사용하고 있는 여러 시설이 이미 갖추어져 있어 이들을 최대한 활용할 수 있기 때문이다.

ㄨ 5.Recent technologies for the production of light olefin by naphtha cracking.

Technology	summary	inventor
Low Residence Time Catalytic Cracking Process (US Pat. 5,976,355) (1999)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cracking temperature : 800-1200oF</li> <li>- residence time : 0.05 - 0.5 sec.</li> <li>- catalyst/feedstock (wt) : 3-15</li> <li>- cracking pressure : 0-350psig</li> <li>- product composition : C2 1.7%, C4 49.8% etc -</li> <li>conversion : 85%</li> </ul>	Stone & Webster (USA)
Process for production of ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of heavy hydrocarbons (US Pat. 6,210,562)(2001)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cracking temperature : 650-757°C, pressure : 0.15-0.4MPa</li> <li>- contact time : 0.2 - 0.5 sec.</li> <li>- catalyst/feedstock(wt) : 15-40</li> <li>- steam/feedstock(wt) : 0.3-1</li> <li>- catalyst : pillared clay, or Pentasil structure zeolite containing P, Al, Ca</li> <li>- ethylene, propylene yield &gt; 18 wt%</li> </ul>	China Petrochemical Co. (China)
Method for Producing Ethylene and Propylene (US Pat. 6,307,117) (2001)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catalysts : ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=200-5000) type zeolite containing IB elements (Cu, Ag, Au)</li> <li>- cracking temperature : 400-700°C,</li> <li>- pressure: 1-10 atm</li> <li>- WHSV= 1-1000h<sup>-1</sup></li> <li>- feedstock : at least 20 wt% hydrocarbon containing one of C4-C12, or ethylene10wt%, propylene 30wt%, butene 21wt% etc</li> </ul>	Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Japan)
Chemical absorption process for recovering olefins from cracked gases (US Pat. 6,395,952) (2002)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- compress cracked gas upto 50-250 psig</li> <li>- wash the compressed gas to remove acidic gas, performing hydrogenation, and scrubbing under metal salt solution, then separation gas(paraffins) and liquid(olefins)</li> <li>- separation ethylene, propylene, butene from the liquid</li> </ul>	Stone & Webster (USA)

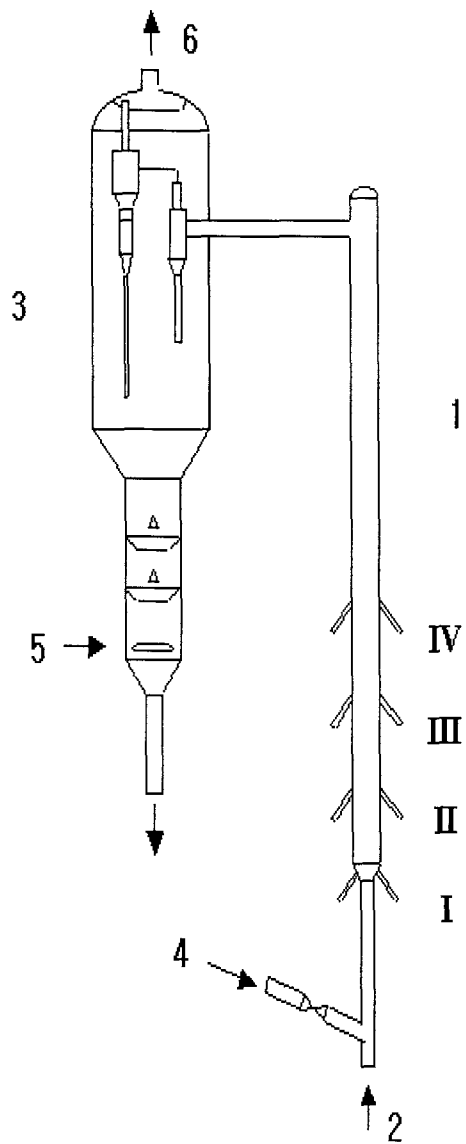


그림 2. Schematic diagram of the lift pipe reactor. (1. Lift pipe, 2. Pre-lift gas, 3. Subsider, 4. Regenerated catalyst, 5. Pipeline for stripping steam, 6. Outlet of the pyrolyzed gas. I, II, III, IV. Feed inlets).

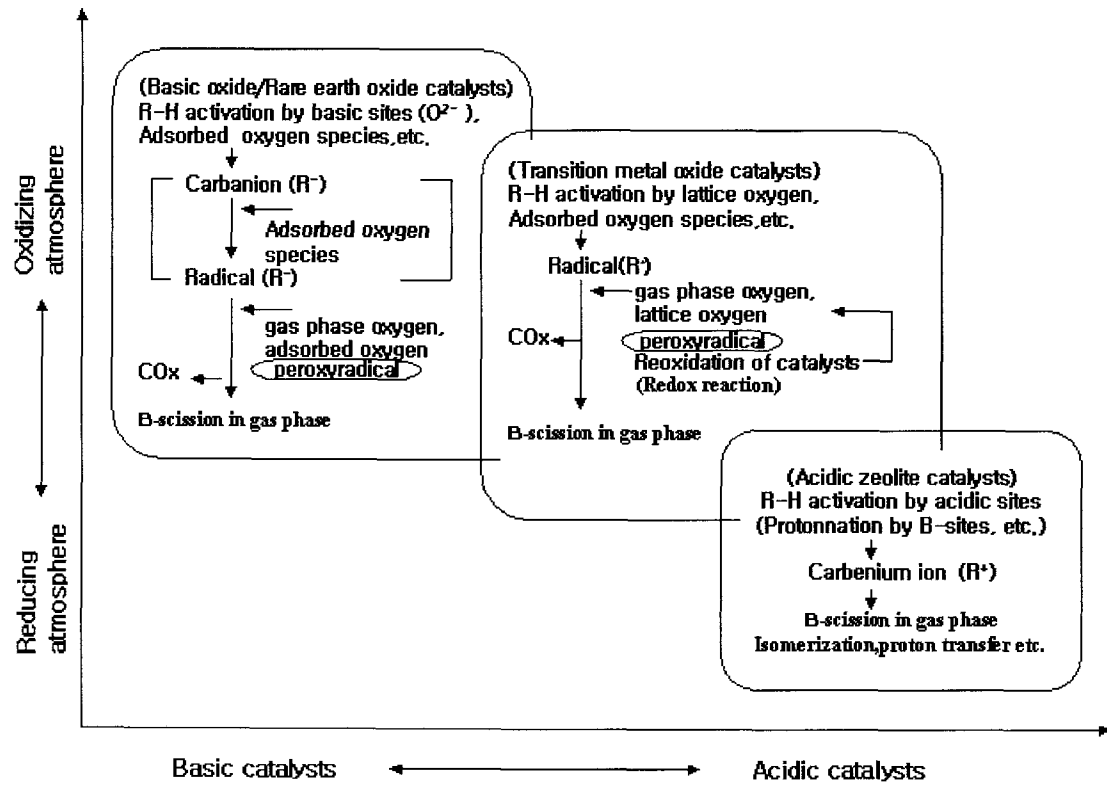


그림3. Performances of typical catalysts in the catalytic cracking process.



## 가. 촉매기술동향

탄화수소의 촉매-크래킹에 관한 연구는 1960년대 후반부터 시작되었는데, 사용되는 촉매로는 산성, 염기성 및 전이금속 산화물 촉매 등으로 대별되며, 이들은 호기성 혹은 비호기성 공정조건에서 사용된다. 기존 스팀크래킹과 비교할 때 Ag-mordenite/ $Al_2O_3$ , CuH-ZSM-5, 수열처리한 HZSM-5 등과 같은 산성 촉매는 비교적 낮은 온도, 비호기성 반응조건에서 에틸렌 수율이 낮은 반면, 프로필렌과 방향족 화합물 수율이 높은 경향을 보인다. 최근 중국 SINOPEC에서는 제올라이트 촉매를 사용하여 중질 feedstock으로부터 높은 수율의 경질 올레핀, LPG, 나프타 등을 만드는 기술을 개발하였다. 그러나 나프타로부터 경질 올레핀 수율을 증진시키기 위하여 방향족화 반응을 최소화 시켜야 한다.

Steaming 조건 하에서  $CaO-SrO-Al_2O_3$ ,  $WO_3-K_2O-Al_2O_3$ ,  $KVO_3/corundum$  등과 같은 염기성 촉매 상에서의 크래킹은 자유라디칼 (free radical) 메커니즘으로 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. 염기성 촉매상에서 생성되는 올레핀의 조성으로부터 furnace tube와 촉매 입자사이의 빈공간에 라디칼에 의한 연쇄반응이 이루어지는 것으로 예상된다. 염기성 촉매 중에서 VNIIOS (All-Union Research Institute for Organic Synthesis) 공정의 경우  $780^\circ C$ ,  $KVO_3/Corundum$  상에서 38 무게% 에틸렌, 14.5 무게% 프로필렌을 생성하는 것이 가장 우수한 것으로 평가받고 있다. 그러나 고온 ( $770-820^\circ C$ ), 수증기의 고속 주입으로 인하여 에너지 효율이 저하되고 있는 것으로 해석된다.

반면,  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ 와 같이 환원되지 않는(non-reducible) 전이금속산화물 촉매 상에서의 크래킹은 호기성 조건에서 (즉, oxidative catalytic cracking) 자유라디칼 메커니즘을 따라 반응이 진행되는 것으로 해석되는데, 이때 활성화된 산소는 탄화수소에서 수소를 빼앗아 라디칼을 형성하게 되는 것이다. 이로 인하여 높은 에틸렌 수율을 예상할 수 있으나, 연소반응 조건을 정교하게 조절할 수 있는 능력이 필요하다. 일반적으로 oxidative catalytic cracking의 장점은 평형상태를 이동시키거나, furnace의 반응온도를 낮추는 것이다. 환원 가능한 전이금속 산화물 촉매의 격자산소를 이용하는 경우도 있다.

그림 3에는 희토류금속산화물 촉매, 전이금속산화물 촉매, 산성촉매 등이 알칸화합물(나프타 포함)로부터 경질 올레핀을 생성하는 성능 및 핵심 반응 메커니즘을 나타내었다. X-축은 산성-염기성도를, Y-축은 반응 중 산화/환원 분위기를 나타낸다. 촉매의 고유 성질에 따라 탄화수소를 활성화(activation) 시켜주는 활성자리가 서로 상이한데, 염기성 산화물 촉매에서는  $O_2^-$ , 전이금속 산화물에서는 격자산소, 산성촉매에서는 산성점 등에 의하여 탄화수소가 활성화되어 carbanion (R-), radical (R), carbenium (R+)가 형성되고, -scission, isomerization, hydride 전이반응 등을 거쳐 여러 형태의 탄화수소를 만들어 낸다.

다음은 1995년부터 1999년 사이 일본에서 수행한 '나프타 촉매-크래킹기술' 국가프로젝트의 성공 예를 소개하고자 한다[7]. 이 프로젝트의 최종목표는 기존기술에 비하여 좀 더 온화한 반응조건에서 나프타로부터 에틸렌과 프로필렌을 생산해내는 것이다. 좀 더 구체적으로는 720°C 이하 반응온도에서 에틸렌+프로필렌 수율이 적어도 57% 이상으로 개선할 수 있는 촉매를 개발하는 것이었다. 이 크래킹 공정은 스팀크래킹에 비하여 약 20%의 에너지를 절감함과 동시에 새로운 촉매 설계 및 제조 방법에 관한 핵심기술을 확립하였다. 1995년과 1997년 사이 모델분자를 대상으로 산소 공존 여부 조건에 따른 전이금속산화물, 고체산 촉매에 대한 기초 성능을 평가 기술을 확립하였다. 기존 나프타는 n-파라핀, i-파라핀, 나프텐, 방향족 화합물, 올레핀, 헤테로원자 함유 화합물 등이 혼합되어 있다. 촉매-크래킹에 사용된 경질나프타의 조성은 표 6과 같다. 반응 메커니즘을 이해하기 위하여 다음과 같은 모델분자에 대하여 연구하였다, 즉, n-C4, n-C5, n-C6, n-C7, 2-methylbutane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,3-dimethylbutane, 2,2-dimethylbutane, methylcyclopentane, cyclohexane 등이 그것이다. 1998년부터는 나프타 크래킹에 성능이 우수한 촉매 후보들을 선정하였는바, 특히 희토류 금속 촉매와 희토류원소로 수식된 제올라이트 촉매가 우수하였다. 그리고 이들을 대상으로 성능을 최대화하기 위한 최적화 반응조건을 알아내었다. 최종적으로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P/ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=200) 촉매가 가장 우수한 에틸렌+프로필렌 생성 수율을 보여 주었다. 주요 실험내용과 결과는 다음과 같으며, 기존의 스팀크래킹의 경우와 비교하였는데, 반응 규모는 fluidized-bed unit와 fixed-bed unit로서 3,000톤/일 수준이다. 이들은 크래킹 온도를 감소시키면서 에너지 소모량을 절대적으로 절감할 수 있었다. 표 7에는 적용한 반응조건을 나타내었다. 1차적으로 생성된 에탄과 프로판을 재순환하여 열분해시켜 올레핀 전체 수율이 약 70.6 무게%이고 에틸렌+프로필렌 수율은 57 무게%이다.

표 8에는 새로 개발한 촉매-크래킹과 기존 스팀-크래킹 기술의 성능 결과를 비교하였다. Fluidized-bed unit 실험결과와는 다르게, 현재 사용중인 스팀 개질기 (steam reformer)와 유사한 구조를 가진 시설을 사용한 fixed-bed unit의 경우가 더 우수하였으며, 이때 thermal cracking furnace에 개발한 촉매를 도입할 수 있도록 약간 개조하였다. 이렇게 함으로써 기존의 steam cracking unit와 fixed-bed 형 catalytic cracking unit를 비교할 때 (3000톤-나프타/일 규모의 성능평가 시), 생성되는 1톤의 (에틸렌+프로필렌) 당 최소 20%의 에너지 절감효과와 약 20%의 CO<sub>2</sub> 방출 감소 효과를 얻었다. 한편 Partial oxidative catalytic cracking의 경우, 에틸렌+프로필렌 수율이 약 44%에 이르렀다. 이러한 연구를 통하여 개발한 핵심 촉매기술은 기존의 steam cracking unit를 약간 개조함으로써 곧 적용이 가능하다는 장점이 있어, 실용화 시기를 앞당길 것으로 예상된다.

최근 Mao 등은 n-헥산을 모델분자로, ZSM-5 계열 분자체를 촉매로 사용하여 "촉매지레대 (Catlever)"라는 신개념을 도입함으로써 반응 효율과 생성물 분포를 조절할 수 있는 가능성을 제시하

였다[8,9]. 이 반응기술은 온도가 서로 다른 예비촉매구역(precatalytic zone, T1)과 촉매구역(catalytic zone, T2)으로 나뉘어져 있다. 즉, 그림 4에서 표시하였듯이, 예비촉매구역에서는 반응물이 T1 온도에서 열분해 과정을 거치게 되고, 온도 T2에서는 촉매 존재 하에서 촉매-크래킹반응이 차례로 진행되도록 한다. 즉, T1 구역을 지난 다음, T2 구역에서 반응물 중 열분해에 의해 변형된 분자와 변형되지 않은 분자 사이에 반응이 이루어져 촉매반응에서 이루어지는 반응 전환율과 선택도를 개선시킬 수 있게 된다. 예를 들어, 촉매없이 650°C에서 열분해시키고, 촉매 A 상에서 크래킹시켰을 때 에틸렌/프로필렌 비가 1.0 이었던 것이, 열분해 온도를 720°C로 증가시키고, 개선된 촉매 B를 사용함으로써 에틸렌/프로필렌 비를 약 2.0으로 개선할 수 있고, 경질 올레핀의 수율을 약 35%에 이르게 할 수 있다.

두 단계 반응 적용기술로는 상기의 방법 이외에 촉매-크래킹과 열분해 기술을 각각 순차적으로 공정에 적용함으로써 경질 올레핀의 수득율이 개선되는 경우도 있는데, 최근 미국특허에서는 n-헥산을 모델 반응물로 하여 스팀 처리된 ZSM계열 산성 촉매상에서 반응시킴으로써 에틸렌의 수율이 적어도 3%가 증진되었다[10].

촉매를 설계함에 있어 다공성 담체를 사용하는 경우 반응물과 생성물의 흡/탈착을 원활히 진행시킬 수 있도록 하는 것이 중요한 변수인데, Mao 등은 미세세공과 메조세공을 함께 가지고 있는 혼성촉매를 설계 제조함으로써, n-부탄의 방향족화 반응 및 n-프로판의 촉매-크래킹 반응 효율을 개선하였다[11]. 즉, 활성점을 가진 미세세공 담체(예, HZSM-5) 입자를 메조세공을 가진 담체(예, 실리카겔) 입자 위에 담지 시킴으로써 혼성화된 세공이 'funnel-shaped'으로 형상화 되도록 하는 것이다. 이렇게 세공이 분포됨으로써 내부 혹은 외부로의 확산이 원활이 이루어져 반응성이 개선되는 것이다. 흥미있는 결과로는 이때 사용하는 담체들의 표면적과 무관하다는 것이다.

상기와 같은 여러 제안된 공정이 효율적으로 작동되기 위하여 반드시 필요한 것이 촉매이고, 이 촉매의 성능에 따라 반응 생성물의 수율 및 분포가 결정되는 바, 대상 공정 및 반응 조건에 맞는 촉매 개발이 중요하다.

나프타로부터 경질올레핀 제조에 사용되는 촉매에 대한 최근 기술 동향은 다음과 같다. 대부분 산성도가 강하지 않고, 중간 정도의 동공크기를 갖는 제올라이트 계열이 소개되고 있으며, 수율을 최적화하기 위하여 수식한(modified) 촉매를 사용하고 있다. 경질올레핀 제조용 탄화수소 분해 촉매로는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KVO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alkali polyaluminate 등 알루미늄이 포함된 촉매와 Sb/ZrO<sub>2</sub>-MgO와 MnO/ZrO<sub>2</sub>, K/ZrO<sub>2</sub> 등 ZrO<sub>2</sub>를 포함한 촉매, Fe-MgO 혹은 Mn-MgO와 같이 MgO를 기본으로 하는 촉매 등에 관하여 연구되었다 [12-15]. 이러한 촉매는 모두 표면적이 작다는 공통점이 있는데, 이는 촉매 표면에 쌓이는 코크를 줄이기 위한 것으로 알려져 있다 [16].

크래킹 이외 파라핀 화합물을 올레핀으로 전환시킬 수 있는 방법으로는 산화성 탈수소화반응(oxidative dehydrogenation)이 있다[17]. 특히 이 경우에도 가능한 낮은 온도에서 올레핀에 대한 선택도가 우수한 것이 바람직한데, 바나듐 산화물을 핵심 성분으로 한 다성분계 금속산화물이 이 반응에 주로 사용되는 촉매이다. 특히, V-Mg 산화물(VMgO) 촉매의 경우 프로판과 부탄으로부터 각각 프로필렌과 부텐을 생성하는데, Kung 등은 540-600°C 영역에서 부탄으로부터 55% 전환율과 58% 선택도(부텐+부타디엔)를, 프로판으로부터 33% 전환율과 42% 프로필렌 선택도를 보여준다[18]. 일반적으로 oxidative dehydrogenation에서는 반응초기에 생성된라디칼이 중요한 반응 중간체로서 반응 중에 고체 표면에서 탈착되어기체 부분으로 이동하여 균일계 촉매반응에 참여하게 된다[19]. 최근 Lopez Nieto 등은 수열합성법으로 제조한 Mo-V-Te-Nb 금속산화물이 에탄의 산화성 탈수소화반응에 매우 우수한 활성을 나타낸다고 보고하였는데, 촉매를 합성한 후 질소 분위기에서 (600-700°C) 전처리하면 400°C에서 에틸렌 수율이 75%에 이르렀다[20]. 일반적으로 에탄의 산화성 탈수소화반응의 경우 촉매의 성질에 따라 반응조건과 반응 경로가 결정되는데 환원되지 않는 촉매 (예, Li/MgO 계열 촉매)는 600°C 이상에서 작동하며 환원되는 촉매의 경우는 550°C 이하에서 촉매 반응이 이루어지는 것으로 알려져 있는데 이 경우 Mo-V-Nb 산화물 촉매는 특히 450°C 이하에서 반응이 이루어진다 [21].

촉매-크래킹에서 촉매의 이중기능성에 대하여는 이미 잘 알려져 있다[22]. 즉, 그 중 하나는 제올라이트의 알루미늄 자리에서 제공되는 브뢴스테드 산점에서 생성된 카보니움 이온이고, 또 다른 하나는 라디칼 촉매 반응인데, 이는 탈수소화 반응에 의하여 올레핀 생성하거나 포화 탄화수소의 탈알킬화 반응이 시작된다. 이 라디칼은 촉매 속에 존재하는 다양한 형태의 무정형 알루미늄에 의하여 생성되는 루이스 산점 (전자쌍 받개)에 의하여 생성되는 것으로 알려져 있다. 촉매에 의하여 일단 생성된 올레핀은 브뢴스테드 산점으로 확산되어 이동하고이곳에서 양성자를 얻어 카베니움 이온(carbenium ion)이 되고, 곧 분자량이 작은 또 다른 카베니움 이온으로 바뀐다. 즉, 여기서 말하는 이중 기능성 이라는 것은 루이스 산점에 의하여 반응이 시작되고, 브뢴스테드 산점에 의하여 진행된다(propagation)는 것으로 해석된다. 루이스 산점과 브뢴스테드 산점은서로 상호 보완적이며 반응이 원활하게 진행한다. 제올라이트 골격에 있지 않는 알루미늄은 라디칼 촉매역할을 하는데, 라디칼 개시반응이 증가하면 코크 생성이 지연되고, 전환율이 개선된다. 실험적으로 형성시킬 수 있는 non-framework 알루미늄의 양은 원래 처음 제올라이트 골격에 자리잡고 있던 알루미늄의 양이 제한되어 있으므로, 실험자가 원하는 알루미늄의 양은 인위적으로 첨가해야 한다. 실제로 faujasite에 10-15 무게%의 알루미늄을 추가하여 (aluminum acetylacetonate를 사용하여 증착법으로) 크래킹 활성도가 월등하게 개선된 예가 있다[23]. 추가된 알루미늄으로 인하여 촉매의 루이스 산점이 증가되었다

는 증거는 분광학적인 방법으로 규명 할 수 있다.

탄화수소의 크래킹 메커니즘에 대하여 수 없이 많이 연구되고 있지만 (지난 10년간 약5,000개의 연구논문이 발표됨) 파라핀 크래킹에 있어 개시반응 (initiation step)에 대하여는 아직도 논란이 많다 [24,25]. 특히 실제 현장에서 공급되는 feed를 적용할 경우 브뢴스테드 산점과 골격 밖에 존재하는 알루미나의 역할은 경우에 따라 다르기 때문에 예측이 용이하지 않다. 대개 높은 온도에서 촉매로부터 양성자(proton)가 C-C 혹은 C-H 결합을 공격을 함으로써 파라핀의 개시반응이 시작되는 것으로 설명한다. 반응 후 생성물 분포는 연쇄반응 (chain propagation)의 횟수와 반응경로에 의존한다.

일반적으로 크래킹은 다음과 같이 두 가지 다른 메커니즘으로 설명할 수 있다[26]. 즉, 고전적인 관점에서 크래킹은 원료물질에서부터 생성된 가지친 (branched) 2차, 3차 알킬카베니움 이온 (alkylcarbenium ion)이 beta-scission에 의하여 깨어질 때 탄소수가 적은 알킬카베니움과 알켄 (alkene)으로 나누어 진다. 이러한 메커니즘을 통하여 분해된  $C_nH_{2n+2}$  계열의 탄화수소(alkane)는 탄소수가 3에서 n-3의 영역에 들게 된다. 그러므로 n-헵탄의 경우, 같은 양의 C3, C4를 얻게된다. 이 경우 1차 카베니움이온 형성이 용이하지 않아서 에틸렌, 에탄, 메탄 등은 관측되지 않는다. 그리고 원료 물질 (알칸)과 알킬카베니움 이온 사이에 이분자 수소 전이반응(bimolecular hydride transfer reaction)이 이루어지면 연쇄반응에 의하여 탄소수가 적은 탄화수소가 형성되며, 이때 올레핀의 수율이 최대 50% 수준이다. 일반적으로 n-파라핀의 크래킹 메가니즘에서 시작단계는 단분자에 의해 산촉매상에서 카베니움 이온이 생성되고, 이 카베니움이온과 반응분자사이에서 hydride 전이반응이 연속적으로 진행된다. 반응 중 1차, carbocation은 3차 carbocation에 비하여 상대적으로 불안정하기 때문에 3차 carbocation이 중간생성물로서 경과하는 경로로 반응이 진행될 가능성이 높다.

1984년 Hagg와 Dessau에 의하여 제안된 두 번째 메커니즘 (소위 'protolytic cracking'이라 칭함)이 더 설득력이 있는데, 이는 알칸분자가 양성자를 받아서 카보니움이온의 전이상태를 형성하고 C-C 결합이 깨어지면서 알칸을 생성하거나 C-H 결합이 깨어지면서 수소(dihydrogen)와 카베니움이온을 생성한다. 그 다음 이 카베니움이온은 촉매(제올라이트 등)에 수소를 되돌려 주고(back-donation) 알켄을 생성하게 되는데, 에틸렌 생성에 대하여는 이러한 메커니즘으로 설명한다. 실험적으로, 중간이하 크기의 동공(small- and medium-pore)을 갖는 제올라이트 (예를 들어 FER, MFI 등) 에서는 이러한 protolytic cracking 메커니즘을 통하여 반응이 이루어 지는 것으로 관측되는데 [26], 작은 동공크기를 갖는 제올라이트에서는 소위 hydride transfer 전이상태가 쉽게 형성되지 않기 때문인 것으로 설명한다.

이와 같은 관점에서 van Santen 등은 제올라이트를 촉매로 사용하여 나프타 분해로부터 경질올레핀 제조 시 최적의 촉매를 예측하는 이론적 설명을 제시하였는데 [27,28] 이는 소위

configurational-bias Monte Carlo (CBMC) 방법을 사용하여 입체적 장애 (Steric hinderance) 크기 정도를 계산함으로써 hydride 전이반응을 최소화할 수 있는 최적의 동공크기를 갖는 제올라이트를 제시하였다. 이때 입체적 장애는 전이상태 착물과 두 반응물의 흡착열(adsorption enthalpy) 차이를 근거로 계산하였다. 또한 이들은 헵탄을 모델분자로 사용하여 실험값과 비교한 결과 FER, TON 계열의 제올라이트 상에서 hydride 전이가 최소화되었으나, 헵탄의 흡착능을 고려하면 MFI 계열의 제올라이트가 우수한 후보로 제시되었다.

축매-크래킹 반응에서 코크 생성을 억제하기란 매우 어려운 일이다. 수 mm에서 수 cm 두께로 생성되는 코크는 열전달을 둔하게 만들기 때문에 반응온도를 맞추기 위하여 점차 더 높은 온도를 유지해야하고 그로 인하여 더 많은 코크가 생성되고 이와 동시에 압력강하를 유발하여 올레핀 수율이 저하된다. 코크 생성 메커니즘에 대하여 많은 연구가 수행되고 있는데 [29-31]. 일반적으로 다음 4 가지 메커니즘이 알려져 있다. pyrolytic coke formation(radical coke formation) catalytic coke formation condensation of high boiling component deposition of mechanically transferred coke in down-stream equipment

이때 pyrolytic coke formation의 경우 절대적인 코크의 생성속도는 acetylene>olefin>aromatics>paraffin의 순서를 보인다. 이 경우 올레핀은 파라핀 보다 약 102-104 배 빠른 속도로 코크를 형성한다. 유사한 탄화수소 들 간에는 분자량이 큰 탄화수소가 더 빠르게 코크를 생성한다. Catalytic coke formation의 경우 축매의 활성자리와올레핀이 -결합을 형성함으로써 코크가 생성되는 출발점이 된다. 예를 들어 프로판올 크래킹하여 생성되는 에틸렌, 프로필렌이 코크생성에 전구체 역할을 한다 [32]. 또한 반응기에 함유된 Ni, Fe 등도 코크 형성/침적의 원인이 된다. 섬유상 (filamentous) 구조를 갖는 코크는 catalytic coke에서 출발한 것이며, 이러한 코크는 무정형의 코크보다 훨씬 빠르게 성장한다. Catalytic coke formation의 경우 방향족 화합물은 가장 심각한 코크 원인 물질로 알려져 있으며, radiant coil coking의 주 원인으로 알려져 있다.

실제로 코크 생성을 억제하기 위해서는 화학적인 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 축매에 알카리금속을 첨가하면 코크형성을 억제하는 것으로 알려져 있다[33]. 또 다른 예로 유기인 (organophosphorus) 화합물을 반응 중에 투여하면 코크의 생성을 조금 억제시킬 수 있다. 코크 형성량이 0.7-1.0무게% 이었던 것이 Benzyl diethyl phosphine를 약 500ppm 투여함으로써 0.3-0.4무게% 로서 코크 생성을 50% 정도 억제 시킨 예가 있다. 이때 첨가제에 의하여 생성물 분포에는 영향을 미치지 않는다[34].

n-헥산을 모델 화합물로 사용하여 MoO<sub>2</sub> 축매상에서 크래킹 반응을 시도한 예가 있는데 여기에서는 전환율을 매우 낮으나, 에틸렌(29몰%), 프로필렌(35몰%), 부텐(19몰%), 펜텐(5몰%)에 대한 선택

도가 우수한 특징이 있으며 알칸 즉, 메탄(7몰%), 에탄(4몰%), 프로판(1몰%)에 대한 선택도는 매우 낮다. 이 경우 촉매는 비활성화 속도가 매우 느리며, XPS 분석결과 활성점은 MoOxCy로 밝혀졌다[35].

Precatalytic zone (T1)

catalytic zone (T2)

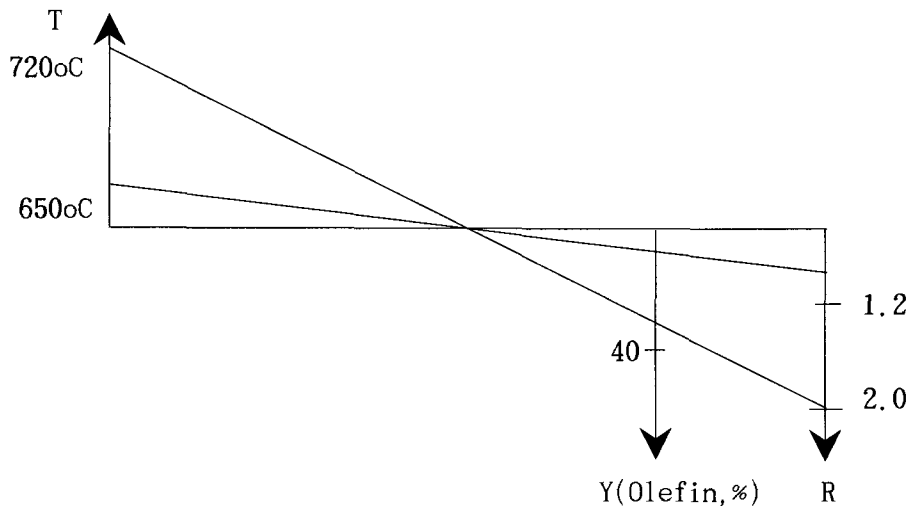


그림 4. Catlever concept in the catalytic cracking. (T: temperature of precatalytic zone, Y (Olefin,%)=yield of light olefin, R=ratio of ethylene/propylene)



⌘ 6. Properties of light naphtha[7].

Specific gravity (15/4°C)	0.643
Av. molecular weight	74.6
Sulfur (wt ppm)	30.0
Carbon number	
C4(wt%)	7.5
C5 (wt%)	59.8
C6 (wt%)	30.6
C7 (wt%)	2.1
Composition	
n-paraffins (wt%)	53.1
i-paraffins (wt%)	40.3
naphthenes (wt%)	5.5
aromatics (wt%)	1.1
olefins (wt%)	0.1
Hydrogen content(wt%)	16.4

⌘ 7. Reaction conditions of used in the feasibility study [7].

Reaction conditions	SOR <sup>a</sup>	EOR <sup>b</sup>
Temperature (°C)	600	650
Steam/oil feed ratio(wt)	0.5	0.5
W/F <sup>c</sup> (kg s/m <sup>3</sup> )	620	620
Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0	1.2

<sup>a</sup>Start of run, <sup>b</sup>End of run

<sup>c</sup>Weight of catalysts (kg)/volumetric feed rate (m<sup>3</sup>/sec)

Table 8. Comparison of naphtha catalytic cracking and steam cracking [7].

	Catalytic cracking	Steam cracking
Temperature (°C)	600-650	780-870
Steam/Oil feed (wt)	0.5	0.5
Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0	1.0
Propylene/ethylene (wt ratio)	0.67	0.44-0.66
Yield(wt%) (in olefin max mode)		
Ethylene	34.7 <sup>a</sup> (46.3) <sup>b</sup>	33.5 (38.1)
Propylene	23.4 (24.3)	17.1 (17.4)
Butene	4.5 (4.6)	4.9 (4.9)
Butadiene	0.2 (0.6)	4.6 (4.7)

<sup>a</sup>Yield in once-through reaction. <sup>b</sup>Overall yield after recycling of ethane/propane

## 나. 연구개발 방향 제안 및 파급효과

올레핀 제조를 위한 나프타 수증기 열분해기술은 1950년대에 개발되어 긴 역사를 가지고 발전해 왔으며, 수년 전 까지만 하여도 성숙된 기술로 인식되어 연구의 관심대상이 되지 못하고 있지만, 최근 올레핀의 수요가 급속히 늘고, 원유가 점점 heavy화 함에 따라 당연시 여겨왔던 경질 나프타의 수증기 열분해 만으로는 수요를 맞출 수 없게 되어, 올레핀 제조에 있어 공급선의 다변화가 시도되고 있다. 예를 들어 그 동안 올레핀의 공급처로 당연시 되었던 경질 나프타의 수증기 열분해 외에 천연가스, 중질유 및 biomass 등으로부터 올레핀을 얻으려는 시도가 되고 있으며, 심지어 gasoline을 얻는 것이 주 목적으로 되어 있는 FCC (fluid catalytic cracking) unit로부터도 올레핀을 얻으려는 시도가 이루어 지고 있는 상황이다. 이와 같이, 에틸렌 원료의 다변화로 인하여 각각의 원료에 따른 새로운 분해기술의 개발이 요구되고 있는데 특히, 원료성분 중 heavy한 중질원료의 비율이 높아짐에 따라 이들 성분들을 저온에서 효과적으로 분해할 수 있는 접촉분해 기술 개발이 절실하다. 우리나라의 경우 그 동안 중질유 분해를 위한 FCC 촉매기술의 꾸준한 발달로 분해촉매에 대한 많은 기술이 축적되어 왔으며, 이들 FCC 촉매의 축적된 기술을 바탕으로 중질유 및 중질 나프타로부터 올레핀을 얻기 위한 촉매적 방법의 수증기 열분해기술의 개발이 가능할 것으로 판단된다. 중질나프타 접촉분해 기술의 개발은 이산화탄소 발생의 현격한 감소를 가져오기 때문에 환경적인 측면에서 매우 큰 파급효과를 가지고 있는데 기존의 나프타 수증기 열분해기술의 경우, 1톤의 에틸렌을 생산하기 위하여 약 1.1톤의 이산화탄소가 발생하는데, 촉매적 방법에 의한 저온 촉매-크래킹 기술 개발을 통하여 30% 에너지 효율 향상을 꾀한다면 50만톤/년 이상의 이산화탄소 저감효과를 나타내어 줄 것으로 예상된다.

## 제 4 절 세부 기술사항의 검토 분석

### 1. 국내-외 기술수준 비교표

표 9. 국내외 나프타 접촉 분해기술 개발 업체 및 개발단계 비교표

열분해	Acidic Cracking	Catalytic Pyrolysis
★ ABB Lummus (100) ★ Brown & Root (27) ★ Linde (30) ★ Stone & Webster (100) ★ TECHNIP(16) ★ Kellog(63)	● Sinopec ○ ABB Lummus ○ Stone & Webster ○ Asahi ○ AIST	● VNIOS ○ Toyo ○ IIT ○ Stone & Webster ○ Idemitsu ○ LG
★ Commercial, ● Commercial test, ○ Research or Pilot ( ) 숫자는 licensing 건수를 뜻함.		

표 9에는 세 개의 대표적인 나프타 접촉분해 기술 개발 현황을 비교하였는데, 열분해기술은 이미 상용화되어 기술 보급이 완성된것에 비하여 Acidic Cracking, Catalytic Pyrolysis는 대부분 연구개발이나 파일럿 수준이므로 향후 이 분야의 집중적인 연구가 필요하다.

## 2. 공정 단위별 주요 기술 사항 및 기술 수준의 분석 평가

① Onia-Gigi 순환공정 : 나프타가 별도로 lining한 예열된 반응기에서 분해된다. 이때 유출 가스는 나프타 1몰당 생산된 3몰의 수증기를 포함하고 있으며 나프타를 회석하는데 사용된다. 흡열 분해반응이 충분히 진행되고 코크가 어느정도 생성되었을 때 반응기는 먼저 연료가스로, 나중에는 코크를 태우는 연료로 재가열된다. 코크를 태우는 것은 그 이후의 조업에 대비한 것이다. Onia 및 다른 비관형 공정은 원료와 생성물의 분배에 융통성이 있고 금속관로 (metal-tube furnace)에서 보다 더 높은 온도를 얻을 수 있다는 장점이 있으며, 에탄과 프로판을 거의 생산하지 않는다. 열분해에 의한 가솔린 생산은 원료와 열분해 상태에 따라 다르며 낮게는 7% 정도 이다. 올레핀의 수율은 원료의 45% 정도로 높고 에틸렌과 프로필렌의 비는 5:4 와 4:1 사이에서 다양하게 생산될 수 있다.

② Lurgi 공정 : 이는 원료와 수증기가 더운 모래로 된 유동층으로 투입된다. 이 모래는 열을 원료에 전달하고 침전된 코크를 운반하는 두가지 역할을 수행한다. 모래는 계속하여 반응기로부터 재생기로 옮겨지고 이 재생기에서 코크는 태워지고 모래는 뜨겁게 된 후 다시 분해기로 보내진다.

③ BSAF 공정 : 이 공정에서는 원유가 모두 코크 입자로 된 유동층에서 분해된다. 공정에 필요한 열은 회석하기 위하여 투입되는 수증기의 열과 산소의 첨가(원유 1파운드당 4 파운드)에 의해서 원유가 부분 산화되어 생기는 열로 충당한다. 유동층으로부터 밖으로 부유 운반되는 코크입자들은 일련의 분리를 통하여 제거되고 분해된 탄화수소는 순환유(Recycle Oil)와 주 생성물로 분리되는데 주 생성물은 다시 세부분, 즉 가벼운 생성물, 중간생성물, 그리고 무거운 생성물로 분류된다. 가벼운 생성물은 올레핀이 풍부한 것과 벤젠을 추출할 수 있는 방향족이 풍부한 것으로 분류된다. 중간생성물에는 나프탈렌이 풍부하게 포함되어 있다. 무거운 생성물은 다시 분별 증류기로 재순환시킨다. 이 공정은 여러 고체들의 재생공정과 산소공정이 필요하므로 매우 큰 자본이 필요하다. 그러므로 이 공정이 경제성이 있으려면 생산되는 모든 다양한 부산물들을 이용할 수 있어야한다. 액체 연료가 올레핀 생산에 널리 사용되는 분야에서 가장 관심을 끄는 것은 나프타가 분해로에서 분해될때의 체류시간을 짧게한다는 것이다. 이러한 생각은 원하는 올레피보다 코크의 생성속도가 더 느리다는 사실에 근거한 것이다. 체류시간을 기존의 것보다 1/3로 줄이고 이를 보완하기 위하여 온도를 1100℃ 까지 올림으로써 열전달은 2.5

배 정도 좋아졌고 에틸렌 수율도 탁월하였으며, 코크를 태워 없애는데 필요한 조업 중단기간도 적당하였으며, 회석하는데 사용되는 수증기의 요건도 많이 완화되었다.

### 3. 기존 공정 방법

#### 가. 기술적인 평가

##### (1) 에틸렌 제조 기술 개발 현황

###### ① ACR (Advanced Cracking Reactor)

Union Carbide, Kureha Chemical industry, Chiyoda Chemical Construction이 함께 개발한 기술이며, Residence time을 줄여 올레핀 선택도를 증가시키는 것이 핵심기술이다. 이 경우 온도는 더 높게 하고, 탄화수소의 분압을 더 낮게해야 하는데 이를 위하여 Superheated steam을 열매체로 사용한다. 고순도 산소와 연료(수소와 메탄)을 연소시켜 약 2,000℃의 온도를 얻고 이를 이용하여 0.01초, 950~1050℃에서 반응이 이루어 지도록 한다. 이 기술은 residence time이 너무 짧기 때문에 급속냉각을 위한 Ozaki Quench cooler를 이용하며 이 기술은 1980년대 18개월 동안 운전된 적이 있으나 온도가 너무 높기 때문에 부산물인 아세틸렌이 과다 생성되는 (2중량% 이상) 단점이 있다.

###### ② Catalytic Pyrolysis (접촉열분해)

이는 Petroleum refining을 위한 FCC와는 확연히 구분되어 주로 에틸렌을 생산하기 위한 목적으로 지난 20년간 다양하게 개발되어 많은 연구결과가 발표된 바 있다. 최근 개발된 촉매는 다음 표 10과 같다. 대부분 기존 열분해에 비하여 CO, CO<sub>2</sub>가 많이 생성되는데 이는 water gas shift 반응을 위한 활성자리가 존재함을 뜻하는데, 이로 인하여 올레핀 수율이 저하되고, 코크 생성이 과다하여 올레핀 수율을 저하시키는 원인이다. 이 기술에 대하여는 아직도 많은 연구가 활발히 수행중이다.

###### ③ Fluidized Bed Cracking

Crude oil을 직접 cracking 하기 위한 목적으로 개발된 기술로서, Crude oil 자체는 대류, 복사, TLE Coil fouling이 문제가 되어 기존 furnace에서 직접 사용이 불가능하여 다양한 fluidized 공정이 관심이 되어 왔는데, Lurgi는 모래를 열전달 매체로하는 Sand cracker를 개발하였고, BASF와 Kunugi와 Kunii는 코크를 Ube는 금속산화물을 열전달 매체로 사용하는 방법을 개발하였다. 또한 Gulf (현재 Chevron)과 Stone&Webster는 (함께) Solid heat carrier 방법을 개발하여 1980년대 텍사스에서 약 2년간 semicommercial unit를 운전한 경험이 있다.

그 이외에 ④ 막반응기 이용기술, ⑤ 탈수소화반응, ⑥ Oxydehydrogenation, ⑦ Oxidative coupling of methane, ⑧Methanol to Ethylene, ⑨ Ethanol to Ethylene, ⑩ Ethylene from coal, ⑪ propylene dispropotionation, ⑫ Ethylene as a by-product 등의 기술이 연구되고 있다.

표 10에 촉매 열분해(Catalytic Pyrolysis)에 사용되었던 촉매와 그들의 특징을 연도별로 정리하였다.

표 10. Catalytic Pyrolysis에 사용된 촉매 및 그들의 특징

년 도	촉매계	특징
1972	희토류, 안티몬, MgO, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 등	- Low porosity - 결과는 바람직하지 않음
1973	ZrO <sub>2</sub> 와 Hf <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 혼합물	- 코크 생성억제를 위해 알카리 혹은 알카리 토금속 혼합물 주입
1973	refractory Calcium aluminate와 Ca, Be, Mg, Sr 산화물 중하나와 혼합물	- 에틸렌 수율 우수 - 코크 생성 저조
1978	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on Pumice	- 에틸렌 수율 우수, 코크생성 저조 - In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 고가
1979	KVO <sub>3</sub> on Pumice	- 기대할 만한 결과 얻음
1979	금속담지 Mordenite 제올라이트 (금속=Cu, Ag, Co 등)	- 저온에서 수율 우수 - 코트 생성 과다
1985	51.46% CaO+47.73% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Crystal phase 형성	- 수율 34 - 39% - CO <sub>2</sub> 수율 과다
1989	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrO, MgO, TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O 비교평가	- 12CaO-7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 에서 에틸렌 34.8% 프로필렌 19%, 메탄 6%



## (2) 프로필렌 제조 기술 개발 현황

### ① 프로판의 탈수소화 반응

촉매 탈수소화에 의해 프로판으로부터 프로필렌을 제조하는 공정에서는 프로판을 예열시킨 후, 열용량이 큰 불활성물질과 크롬-알루미나 촉매로 충전된 5개의 수평 반응기로 주입된다. 반응은 흡열반응이며 촉매층에 저장되는 열로 인하여 500-670℃와 0.2-1.0 기압이 유지된다. 1회의 반응시간은 15-25분으로써 5개의 반응기 중 2개는 반응용으로 2개는 촉매의 재생용으로 그리고 나머지 하나는 퍼지용으로 번갈아가며 쓰인다. 더운 반응가스류는 수증기 재생에 이용되며 유출물은 반응원료를 예열시키는데 이용된다. 냉각된 반응가스류는 압축된 다음 흡수탑으로 주입되는데 여기에서 나프타와 C3 성분이 회수된다. 흡수되지 않은 가스는 연료로 사용되고 흡수된 가스와 오일은 분리탑에서 분리되며, 오일은 흡수기로 되돌아 간다. 분리된 가스는 탈에탄 장치로 보내 에탄과 저급성분을 제거시킨 다음 프로필렌 분리 증류탑으로 이송하여 99.5wt%의 프로필렌을 얻는다.

### ② 불균화 반응 (Disproportionation)

불균일화 반응에 의한 에틸렌으로부터의 프로필렌 제조공정에서는 에틸렌을 분자체로 건조시킨 후, 루프형의 이성체화 반응기로 주입시킨다. 몰리브덴계 촉매 존재하에서 39.5기압, 50℃에서 에틸렌을 2-부텐으로 이성화시킨다. 반응기 유출물은 세척탑으로 보내어 10% NaOH 용액으로 촉매를 제거한 다음 탑상제품을 분자체로 건조시킨 후 탈부탄탑으로 주입시킨다. 에틸렌과 함께 부텐 2-부텐 탑상제품이 30.6기압, 427℃의 불균화 반응기로 도입된다. 불균화 반응기는 2개가 나란히 이용되는데 하나에서는 반응이 진행되며 나머지 하나에서는 재생이 이루어진다. 반응기 유출물은 연속된 세 개의 탑 가운데 첫 번째 탑으로 도입되며, 프로필렌은 두 번째 탑의 탑상제품으로 얻어진다.

## 나. 경제적인 평가 (자료출처: 2000 한국석유화학총람, CIS)

### (1) 에틸렌 제조기술

표 11에는 서로 다른 세가지 에틸렌 제조공정의 원료 및 유틸리티 비용을 비교하였다 (1996년 기준). 세가지 공정 중에서 “수증기 분해에 의한 가벼운 나프타로 부터의 에틸렌 제조공정”은 36.61센트/kg으로 가장 경제적인 반면 나머지 두 공정은 약 44센트/kg의 비용이 소모된다. 표 12에는 국내 에틸렌 생산설비 현황을 소개하였는데, 약 5백만 MTA의 생산능력을 가지고 있으며, 모두 외국으로부터 도입한 기술을 사용하고 있는 실정이다. 또한 국내 에틸렌 수급 추이 면에서 99년은 95년에 비하여 약 40% 생산량이 증가하였으나, 약 2.5배 수입량은 증가하였다. 반면 수출량은 감소하였다 (표 13 참조). 표 14에는 세계 에틸렌 증설 전망을 수록하였는데, 2001년 이후 증설량이 감소하는 추세에 있다.

표 11. Ethylene 제조공정의 원료 및 유틸리티 비용 (1996)

공정	구분		톤당 소요량	비용 (센트/Kg)
	원료	가스오일 축매, 기타		
수증기 분해에 의한 상압 가스오일로 부터의 에틸렌 제조공정	원료	가스오일 축매, 기타	3.638ton	36.40 0.22
	유틸리티	냉각수 공업용수 전기 Inert gas 천연가스	401m <sup>3</sup> 2m <sup>3</sup> 62kwh 17nm <sup>3</sup> 6429T-cal	0.63 0.04 0.25 0.03 5.87
수증기 분해에 의한 가벼운 나프타로부터의 에틸렌 제조공정	원료	가스오일 축매, 기타	2.704ton	30.40 0.18
	유틸리티	냉각수 공업용수 전기 Inert gas 천연가스	330m <sup>3</sup> 1.9m <sup>3</sup> 53kwh 16nm <sup>3</sup> 5731T-cal	0.52 0.04 0.21 0.03 5.23
수증기 분해에 의한 광역 나프타로부터의 에틸렌 제조공정	원료	가스오일 축매, 기타	3.589ton	37.68 0.20
	유틸리티	냉각수 공업용수 전기 Inert gas 천연가스	348m <sup>3</sup> 2m <sup>3</sup> 57kwh 17nm <sup>3</sup> 6085T-cal	0.55 0.04 0.23 0.03 5.55

표 12. Ethylene 생산설비 현황 (단위 : MTA)

구분	생산능력	위치	기술도입선
현대석유화학	1,050,000	대산	Kellog
SK	730,000	울산	Kellog
대림산업	730,000	여수	Lummus
LG석유화학	710,000	여수	Lummus
삼성종합화학	500,000	대산	Lummus
한화석유화학	480,000	여수	Stone & Webster
호남석유화학	460,000	여수	Lummus
대한유화공업	340,000	온산	Lummus/Toyo
합계	5,000,000		

표 13. Ethylene 수급추이 (단위 : MTA)

구분		1995	1996	1997	1998	1999
공급	생산	3,721,777	3,978,596	4,457,506	5,157,726	5,167,000
	수입	57,313	80,540	159,373	104,747	150,000
수요	내수	3,472,473	3,796,921	4,471,131	5,001,456	5,117,000
	수출	321,473	299,193	144,605	242,115	200,000

표 14. 세계 Ethylene 증설 전망 (단위 : MTA)

구 분	1998	1999	2000	2001	2002	2003	합계
북미	1,660,000	948,000	1,246,000	2,891,000	114,000	-	6,859,000
남미	39,000	250,000	337,000	338,000	920,000	-	1,884,000
서유럽	310,000	275,000	618,000	910,000	605,000	195,000	2,913,000
동유럽	50,000	50,000	-	140,000	274,000	-	514,000
구소련	-	-	-	140,000	-	220,000	360,000
중동	729,000	-	700,000	1,600,000	1,875,000	500,000	5,404,000
아프리카	5,000	10,000	160,000	160,000	40,000	-	375,000
인디아권	200,000	350,000	770,000	50,000	-	300,000	1,670,000
동북아시아	1,172,000	1,180,000	1,530,000	550,000	200,000	-	4,632,000
동남아시아	430,000	580,000	250,000	800,000	600,000	740,000	3,400,000
합계	4,595,000	3,643,000	5,611,000	7,579,000	4,628,000	1,955,000	28,011,000

(2) 프로필렌 제조기술

표 15에는 서로 다른 두 가지 프로필렌 제조공정의 원료 및 유틸리티 비용을 비교하였는데, 프로판의 촉매 탈수소화공정은 약 17.24센트/kg이 소요되는 반면, 에틸렌의 불균화 반응은 약 38.83센트/kg이 소요된다. 표 16에는 propylene 생산설비 현황을 소개하였는데, 약 3361천 MTA의 생산능력을 가지고 있으며, 모두 외국으로부터 도입한 기술을 사용하고 있다.

표 15. Propylene 제조공정의 원료 및 유틸리티 비용(1998)

공정	구분		톤당 소요량	비용(센트/Kg)
프로판의 축매 탈수소화	원료	프로판	1.4 ton	16.03
		축매		0.86
	유틸리티	냉각수	228m <sup>3</sup>	0.36
		공업용수	0.93m <sup>3</sup>	0.02
전기		24kwh	0.10	
		천연가스	-149T-cal	-0.13
에틸렌의 불균화 반응	원료	에틸렌	1.115ton	35.65
		가성소다	0.007ton	0.07
		축매		0.31
	유틸리티	냉각수	79m <sup>3</sup>	0.13
수증기		0.81ton	0.61	
전기		373kwh	1.49	
천연가스		132T-cal	0.12	

표 16. Propylene 생산설비 현황 (단위 : MTA)

구분	생산능력	위치	기술도입선
SK	485,000	울산	Kellog
대림산업	420,000	여수	Lummus
삼성종합화학	260,000	대산	Lummus
LG석유화학	335,000	여수	Lummus
현대석유화학	500,000	대산	Kellog
대한유화공업	180,000	온산	Lummus/Toyo
효성	165,000	울산	UOP/Nikki Universal
호남석유화학	236,000	여수	Lummus
한화석유화학	240,000	여수	Stone&Webster
LG-Caltex 정유	140,000	여수	Nikki Universal
쌍용정유	150,000	온산	
태광산업	250,000	울산	
합계	3,361,000		

## 제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 제 1 절 중질 나프타 모델화합물을 이용한 접촉분해 반응

#### 1. 서 언

제올라이트(zeolite)는 장석(feldspar)류 광물의 일종으로 1756년 스웨덴의 광물학자인 Cronsted에 의해 발견되어 물에 넣으면 마치 돌이 끓는 것처럼 기포가 발생되어, 끓는 다는 뜻의 "zeo"와 돌을 나타내는 "lite"를 더하여 "끓는 돌" 즉 제올라이트라고 불리게 되었다. 학술적으로 제올라이트는 결정성 알루미늄 규산염(aluminosilicate)의 총칭으로, 즉 알루미늄원자와 규소원자가 정사면체 배위 상태로 결합된 결정성 복합 산화물을 의미한다[36]. 현재는 규소대신 인으로 대체한 알루미늄 인산염(aluminophosphate)등의 분자체 구조를 광의로 제올라이트라고 한다.

천연에서 산출되는 제올라이트는 양이온 교환성질을 이용하여 경수 연화제로 쓰였을 뿐 특별한 용도는 없었다. 제올라이트가 결정의 특이한 결정수를 함유하고 있어서 이온 교환체 및 흡착제로서 화학자의 관심을 모아 천연 제올라이트가 지닌 흡착특성과 그 이용에 관한 연구가 이루어 졌지만 공급량이 극히 소량이고 제올라이트를 흡착제로 실용화하는 것에는 난점이 있었다. 이 난점을 타개하기 위해 제올라이트의 합성에 관심을 가지게 되었으며 1940년대에 Barrer가 수열합성법에 의해 mordenite를 합성함으로써 본격적으로 제올라이트 합성에 관한 연구가 진행되었다.

1950년대 알칼리성 실리카-알루미나 혼합물을 수열반응(hydrothermal reaction)으로 합성 제올라이트를 제조하였다. 1954년에 최초로 Linde A형의 제올라이트가 흡착제의 용도로 개발되어 공업적인 규모의 생산체제에 돌입하였고, 1960년대 초 합성 제올라이트가 크래킹 반응에서 실리카-알루미나 보다 높은 촉매활성을 보인다는 점이 알려지면서 제올라이트는 촉매로서 연구되기 시작하였다.

1962년에 최초로 Mobil사에 의해서 Y형 제올라이트가 크래킹 촉매로서 상업화 되었다. 특히 결정구조와 열적 안정성을 확보가 위하여 Si/Al 비율이 높은 제올라이트의 합성과 결정 성장 시 기공의 구조 형상 및 특정 제올라이트계 촉매의 합성에 관심을 가지게 되었다[37,38]. 이후에 제올라이트의 구조 내의 Al 원자를 다른 금속으로 대체한 metallosilicate를 합성하는 연구



와 Al과 Si 대신에 다른 원소로 격자 구조를 대체한 새로운 분자체를 합성하는 연구로 나아가게 되었다.

제올라이트가 연구자들에게 관심의 대상이 되는 이유는, 촉매로서의 활성과 선택성을 다양한 방법으로 조절할 수 있기 때문이다. 공업적으로 각광을 받는 이유는 catalytic cracking에 의해 가솔린을 생산하는 공정의 촉매로 많이 사용되고 있기 때문이다. 그러나 이보다 더 중요한 제올라이트의 응용은 biomass에 의해 생산된 메탄올로부터 가솔린을 생산할 수 있는 MTG(methanol to gasolin) 공정의 촉매인 ZSM-5의 개발이다. 이 촉매의 개발로 인해 그 동안 화석원료를 출발 물질로 해서 이루어진 석유화학공업이 생물공정에 의해 생산된 원료로부터 새로 시작되게 된 것이다. ZSM-5 제올라이트는 유기 양이온을 주형물질로 하여 알카리성 실리케이트-알루미늄네이트 반응 모액에서 수열 합성되는 펜타실 제올라이트의 일종으로 메탄올 전환반응[39,40], 톨루엔의 알킬화 반응[41], 크실렌의 이성화 반응[42] 등에 촉매활성이 높다.

합성제올라이트는 천연 제올라이트 보다 높은 pH와 온도에서 훨씬 짧은 시간 내에 제조할 수 있으며 제조시간, pH, 온도, silica와 Si/Al 비 및 알칼리의 성질이 합성 제올라이트의 주요 변수로 작용되며, 이들 변수들이 복합적으로 작용하여 매우 복잡한 과정으로 이루어진다.

최근 들어 탄화수소 중 올레핀에 대해 많은 관심이 모여지고 있는데, 이는 올레핀의 용도가 다양하고 경제적으로도 그 가치가 높기 때문이다. 올레핀을 생성하는 여러 공정에서 ZSM-5가 가장 유용한 촉매로 알려져 있다.

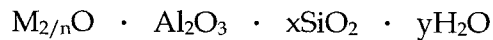
이 장에서 여러 가지 올레핀을 얻을 수 있는 공정 중 크래킹 공정에서의 열분해 반응과 촉매를 이용한 접촉분해 반응의 메커니즘 비교와, 촉매 접촉 분해 반응의 기술 동향 및 크래킹 촉매로 알려진 ZSM-5를 비롯한 몇 가지 고체산 촉매의 특성에 관해 살펴보겠다.

## 2. 촉매의 특성

### 가. 제올라이트의 일반적 특성

제올라이트는  $AlO_4$ 와  $SiO_4$ 로 이루어진 Aluminosilicate 결정으로  $AlO_2$ 와  $SiO_2$ 의 두개의 tetrahedral이 산소를 공유하면서 3차원적으로 연결된 구조를 형성하고 있다[43].

일반적인 분자식은



와 같다. 여기서 M은 양이온, n은 양이온의 원자가, x는 5~100의 범위에서 y는 0~40 범위의 정수 값을 지닌다. x+y는 단위 격자내의 tetrahedra의 수를 나타내며 y/x의 비율은 제올라이트의 종류에 따라 각기 다른 값을 가지며, ZSM-5의 경우는  $5 < y/x < \infty$  을 갖는다.

제올라이트는 일반 촉매와는 달리 일정한 크기의 세공을 갖고 있고, 제올라이트 세공 속의 표면적은 보통  $1000m^2/g$ 에 이르며 이렇게 넓은 표면적은 활성점(active site)을 넓은 면적에 분포시키는데 매우 유리하여 제올라이트를 유용한 촉매로 사용하는데 크게 기여하고 있다. 또한 제올라이트는 활성점 주위로 3차원 구조의 공간이 있으므로 반응물 또는 생성물의 출입 또는 변화에 제한을 받으므로, 세공 속으로 들어갈 수 있는 분자들만이 선택적으로 반응하고 또한 세공 속에서 생성된 분자들 중 세공 밖으로 빠져나온 분자들만이 생성물로 얻어지므로 제올라이트 크기 선택적(size selective) 또는 형상 선택적(shape selective)인 흥미로운 촉매 반응을 일으키고 있다.

### 나. 제올라이트의 산성도

제올라이트는 알루미늄원자와 규소원자가 정사면체 배위 상태로 결합된 결정성 복합 산화물로서 Si대신 치환되어 있는 Al은 3가 이므로 charge balance를 맞추기 위해서는 양이온을 첨가해 주어야 한다. 이렇게 도입된 양이온의 영향으로 제올라이트는 산점을 갖고 산성도를 띠게 된다. 이때 양이온의 종류나 교환정도에 따라 산성도가 달라지는데 그 이유는 양이온에 의한 유도 효과와 세공내의 전기장의 세기가 양이온의 종류에 따라 달라지기 때문이다.

제올라이트는 Si/Al의 비가 높을수록 양이온의 개수가 적어져 세공 내에 강한 자기장이 발

생함으로 산세기는 커진다. 알루미늄 대신 골격에 들어간 금속의 전기음성도가 작으면 산의 세기가 약해지고, 양이온 교환능력이 없는  $\text{AlPO}_4$ 나 Si-Ti 제올라이트는 산점이 없다.

제올라이트는 여러 반응에서 산촉매로 사용되고 있는데 산점은 Brönsted acid site와 Lewis acid site가 있으며 가열 등의 전처리 조건에 따라 달라진다. 예를 들어 제올라이트  $\text{NH}_4\text{Y}$ 를 200~300°C로 가열하면 O-H기가 형성되고(Brönsted acid site) 500°C로 가열하면 탈수되어 Lewis acid site를 이룬다(그림 5).

#### 다. ZSM-5, Mordenite, Y zeolite의 구조

ZSM-5는 기존의 8-membered ring의 기공크기를 갖는 제올라이트 A, Erionite, 12-membered ring으로 기공 내에서 13Å의 커다란 super-cage를 갖는 faujasite, X 및 Y제올라이트나 2차원적 기공 구조를 갖는 mordenite와는 달리 중간크기인 10-membered ring의 기공 크기를 가지며, 5.4×5.6Å크기의 straight channel과 5.1×5.5Å크기의 sinusoidal channel 의 3차원적인 교차로 이루어지는 기공 구조에 의하여 균일한 기공크기와 구조를 갖게 되므로, 다른 제올라이트보다 형상 선택성(shape selectivity)이 우수하고, 비활성정도가 낮으며, 높은 Si/Al비에 따른 열적 안정성도 우수한 것으로 알려졌다[44]. 그림 6~8과 표 17에 zeolite의 구조와 구성 성분에 대하여 나타내었다.

☒ 17. Channel dimension and type material of different zeolite[45].

	Channel dimension	Type
MFI (ZSM-5)	[010] 10 5.3 x 5.6 ↔[100] 10 5.1 x 5.5***	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ ~16H <sub>2</sub> O with n<27
MOR (Mordenite)	[001] 10 6.5 x 7.0* ↔[010] 10 2.6 x 5.7*	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ • 24H <sub>2</sub> O
FAU (Y zeolite)	<111> 12 7.4 ***	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg},)_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$

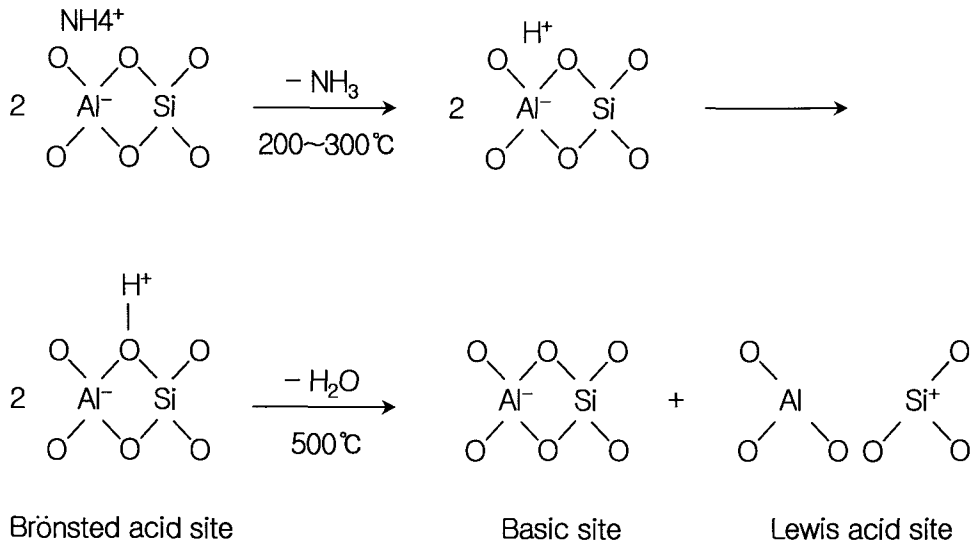
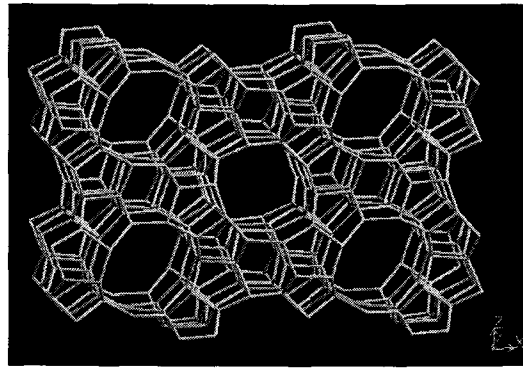
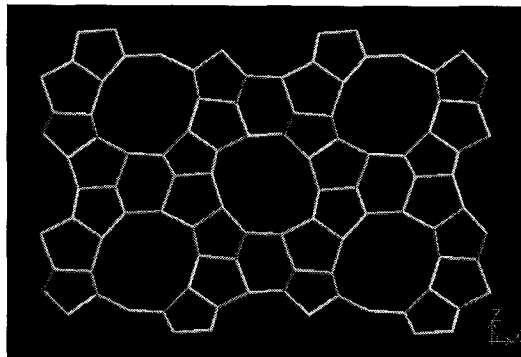


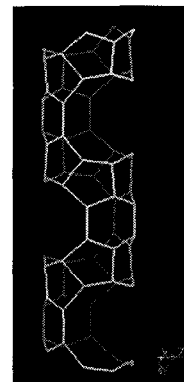
그림 5. Acid site of Y zeolite[36].



(a)

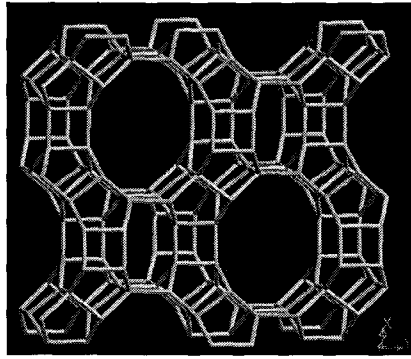


(b)

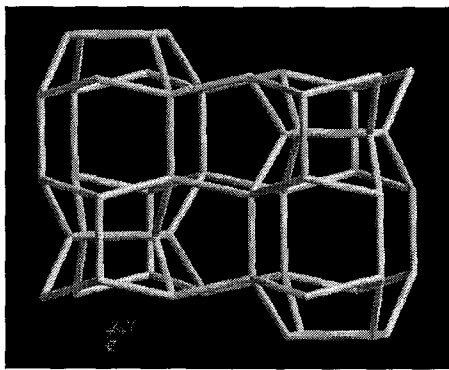


(c)

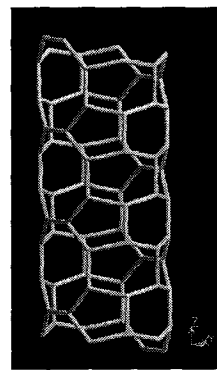
그림 6. Structure of ZSM-5: (a) viewed along[010], (b) projection along[010], (c) 10 ring straight channel viewed normal to[010]; [010]  $10 \times 5.3 \times 5.6 \leftrightarrow [100] 10 \times 5.1 \times 5.5^{***}$  [46].



(a)

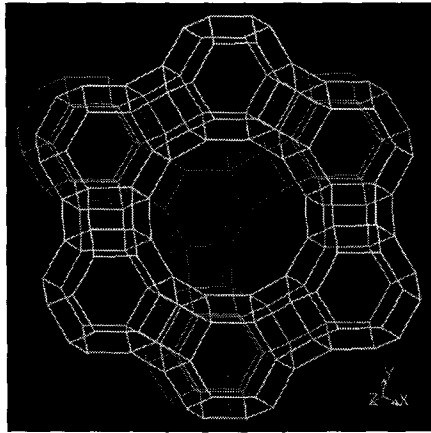


(b)

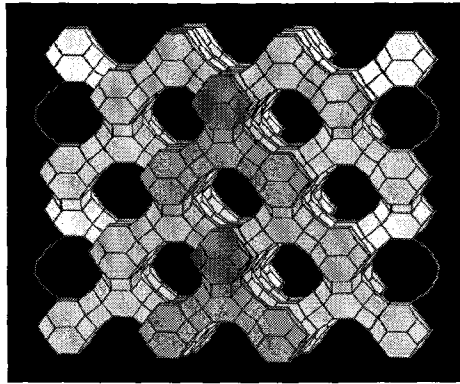


(c)

그림 7. Structure of Mordenite: (a) viewed along[001], (b) 8 ring channel viewed normal to[001], (c) 12 ring channel viewed normal to[001]; [001]  $10 \times 6.5 \times 7.0^* \leftrightarrow$  [010]  $10 \times 2.6 \times 5.7^*$ [46].



(a)



(b)

그림 8. Structure of Faujasite: (a) viewed along[111], (b) polyhedral model viewed along[110]; <111> 12 7.4<sup>\*\*\*</sup>[46].

### 3. 올레핀 전환 반응 기구

#### 가. 올레핀 전환 공정

기존의 열분해 공정은 800℃ 이상의 고온에서 운전되므로 에너지 소비가 많고, 원유의 중질화 및 생산성이 시장의 수요를 따라갈 수 없다. 세계적으로 현재까지는 에틸렌의 대부분을 납사의 열분해를 통해 얻어 왔으나, 천연가스가 풍부한 구미 국가들의 경우 점차적으로 프로필렌에 비하여 선택적으로 에틸렌수율이 좋은 천연 가스 열분해를 늘리고 있는 상황이기 때문에, 향후 프로필렌 공급의 불균형이 예상된다. 또한 에틸렌보다 프로필렌의 시장 수요가 증가함에 따라, 프로필렌을 많이 생성할 수 있는 새로운 경질 올레핀 제조기술의 필요성이 대두 되고 있다.

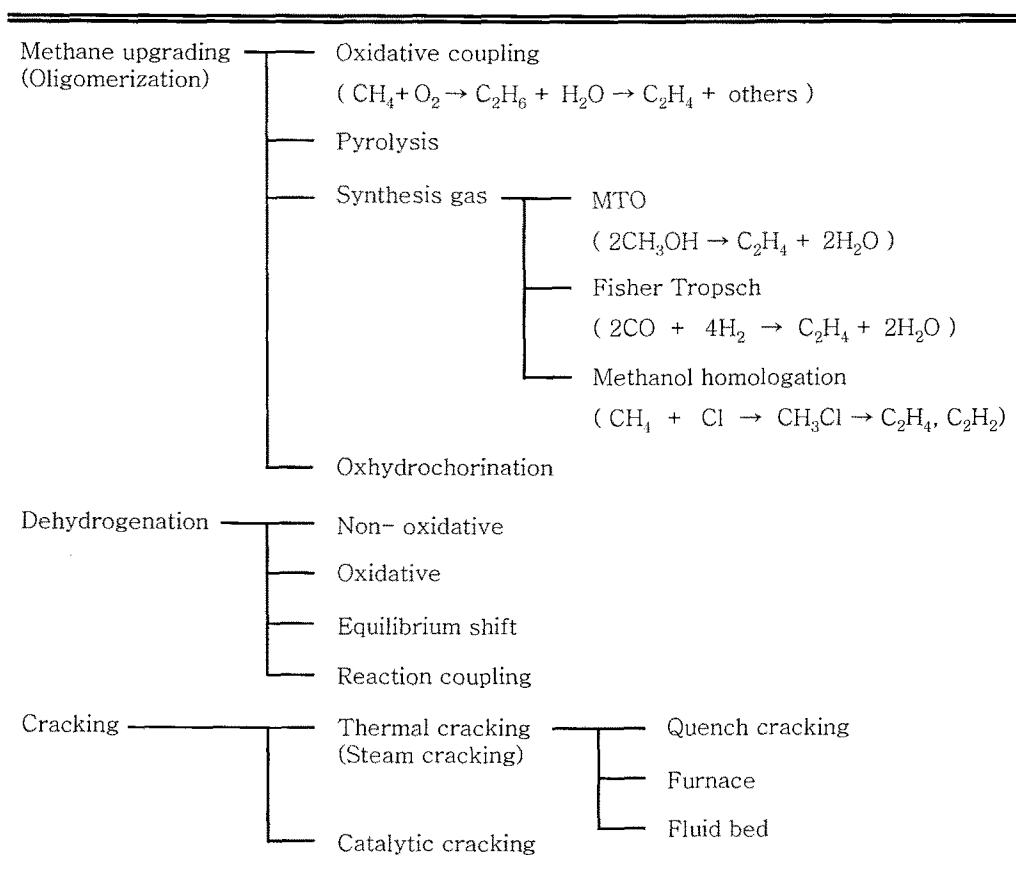
국내의 경우는 대부분의 올레핀을 에너지 소모가 많은 납사 열분해에 의존하고 있기 때문에 온실가스 배출 저감 측면에서 매우 불리한 입장에 있다. 따라서 국내의 올레핀 수급상황 및 온실가스 배출 감축 측면을 고려해 볼 때, 향후 에너지 소비가 적으면서 이산화탄소 배출량이 적은 에너지 절약형 올레핀 제조 기술과 에틸렌 프로필렌 수급 조절이 용이한 기술 개발이 요구 되고 있다.

열분해 공정의 기술적 한계를 극복하기 위해 촉매를 도입하는 다양한 접촉 분해 방법이 기존의 납사 열분해 공정을 대체할 방법으로 제안되었다[47,48]. 지금까지 납사의 촉매 접촉분해에 관련된 수많은 특허가 보고 되었음에도 불구하고 아직 실용화 단계에는 이르지 못하고 있다[49,50]. 그럼에도 불구하고 올레핀 생성 수율 향상과 저에너지 소비를 위하여 여러 방면에서 많은 연구개발이 계속 수행되고 있다.

납사 뿐만이 아니라 메탄, LPG, gas oil, crude oil, 에틸알코올 등 과 같은 여러 feedstock을 사용하여 올레핀으로 전환하려는 기술들도 많이 연구되어지고 있다(표 18). 그러나 기존의 납사는 스팀 크래킹에 사용되고 있는 여러 시설들이 이미 갖추어져 있어 이를 최대한 활용할 수 있어 가장 바람직한 feedstock으로 알려져 있다.



Æ 18. Various technologies for olefin production[51].



## 나. 크래킹 반응 메커니즘

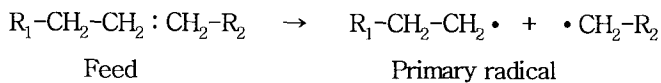
크래킹이란 비점이 높고 분자량이 큰 탄화수소를 분자량이 작은 저 비점의 경질 탄화수소로 전환하는 조작을 말하며 열분해(thermal cracking)란 원유를 고온 고압에서 분해하는 법을 말하고 접촉분해(catalytic cracking)란 촉매를 사용하는 분해를 말한다[52].

표 19에 열분해 반응과 촉매 접촉분해 반응의 생성물을 나타내었다. n-paraffin의 경우 열분해 후 ethylene이 주요생성물이며 branching은 거의 일어나지 않으나, 촉매 접촉분해를 하면 propylene(C<sub>3</sub>)에서 C<sub>6</sub>까지가 주요생성물이며 branched-chain의 생성이 많음을 알 수 있다. Olefin의 경우도 열분해 후에는 aromatic이 거의 생성되지 않으나, 접촉분해 반응의 경우 olefin분해 후 상당량의 aromatic이 생성되고 이성질화 현상 또한 증가한다. naphthene은 열분해의 경우 분해속도가 느리나, 접촉분해 속도는 paraffin을 분해했을 경우와 같음을 알 수 있다.

### (1) 열분해 메커니즘 (Thermal cracking mechanism)

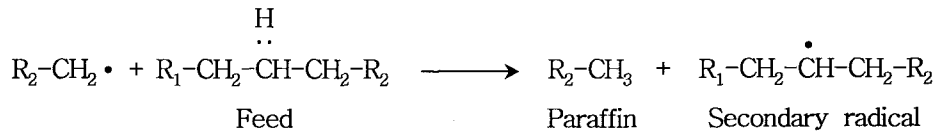
열분해는 자유라디칼(free radical) 메커니즘을 따르며, straight paraffin의 경우 straight chain의 생성물을 주로 생성한다[52].

(a) 개시반응 (Initiation step): C-C 결합이 열 또는 radical 생성제의 영향으로 분해하여 반응성이 강한 free radical을 형성하는 단계인데, 열분해 시에는 탄화수소의 C-C 결합이 절단되어 두 개의 free radical을 형성한다.

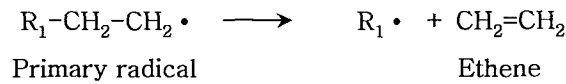
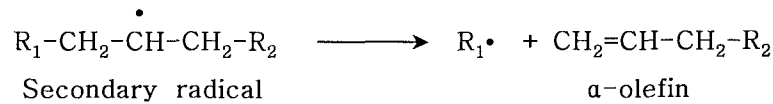


(b) 성장반응 (Propagation step): β-rule를 통해 radical이 연속적으로 반응물과 반응하여 생성물을 형성한다.

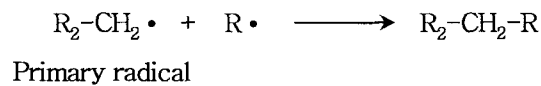
① 수소라디칼의 이동과 파라핀의 형성



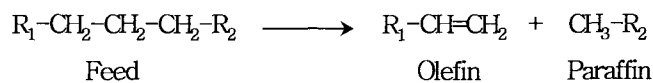
② β-rule에 의한 올레핀의 생성



(c) 종결반응 (Termination step): 생성된 radical이 안정한 화합물로 바뀌기 위해서 combination 반응과 disproportion반응이 진행되는 단계이며 radical 간의 결합에 의한 소멸과정이다.



총괄 반응식은 다음과 같다.



열분해 반응은 α-olefin(1-olefin)의 생성이 많으며 특히 에틸렌의 생성량이 많으며 i-paraffin은 얻을 수 없다. 이것은 free radical의 전위에 의한 이성화 반응이 일어나지 않기 때문이다.



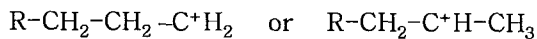


**(b) 접촉 분해 메커니즘 (Mechanism of catalytic cracking)**

탄화수소의 크래킹 메커니즘에 대하여 수 없이 많이 연구되고 있지만 (지난 10년간 약5,000개의 연구논문이 발표됨) 파라핀 크래킹에 있어 개시반응에 대하여는 아직도 논란이 많다[53,54]. 특히 실제 현장에서 공급되는 feed를 적용할 경우 브뤼스테드 산점과 골격 밖에 존재하는 알루미나의 역할은 경우에 따라 다르기 때문에 예측이 용이하지 않다. 높은 온도에서 촉매로부터 양성자가 C-C 혹은 C-H 결합을 공격을 함으로써 파라핀의 개시반응이 시작되는 것으로 설명한다. 반응 후 생성물 분포는 연쇄반응의 횟수와 반응경로에 의존한다[52].

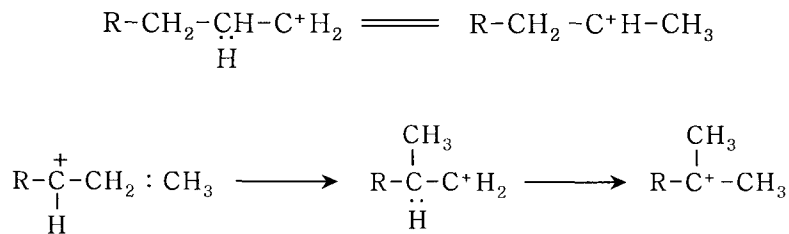
**a) 개시반응 (Initiation step): 카르보늄이온의 생성**

- ① 파라핀으로부터 Lewis산 촉매의 hydride 이온의 탈취에 의해 카르보늄이온의 생성
- ② 반응계에 있는 파라핀 탄화수소의 열분해에 의해서 생성된 올레핀을 브뤼스테드 산촉매의 양성자화에 의해 카르보늄 이온의 생성
- ③ 기성의 카르보늄이온이 다른 탄화수소로부터 hydride 이온을 탈취함으로써 새로운 카르보늄이온을 생성.

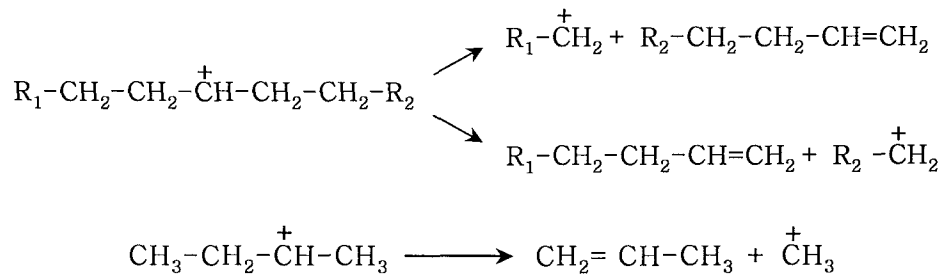


**b) 성장반응 (Propagation step):**

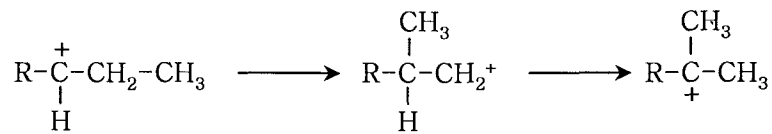
- ① 1,2-hydride 전위와 methide-hydride 전위



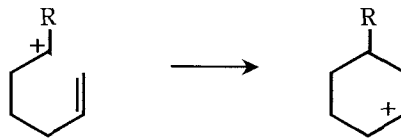
- ② β 분열반응



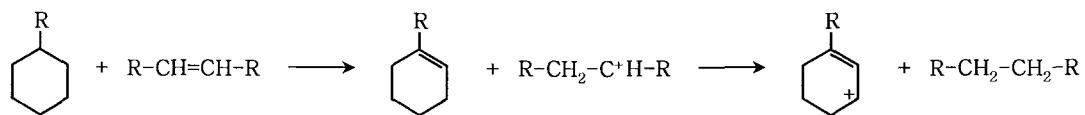
③ 이성화 반응 (Structural isomerization)



④ 환화 반응 (Cyclization): 동일 분자내의 탄소-탄소 이중 결합에 카르보늄 이온이 첨가되어 일어날 수 있음.



고리형 올레핀과 방향족화합물은 2단계 수소 전위단계에 의해 생성되며 이 중 첫 번째는 양성자 전위이고 두 번째는 hydride 전위이다. 이 반응은 계속해서 고리형 카르보늄 이온을 방향족 탄화수소로 전환시킨다.



c) 종결반응 (Termination step): 카르보늄 이온의 소멸

⌘ 19. Comparison of products of thermal and catalytic cracking[51].

Hydrocarbon type	Thermal Cracking	Catalytic Cracking
n-Paraffins	C2 is major product, with much C1 and C3, and C4 to C16 olefins; little branching	C3 to C6 is major product; few n-olefins above C4; much branching
Olefins	Slow double-bond shifts and little skeletal isomerization; H-transfer is minor and nonselective for tertiary olefins; only small amount of aromatics formed from aliphatics at 500°C	Rapid double-bond shifts, extensive skeletal Isomerization; H-transfer is major and selective for tertiary olefins; large amounts of aromatics formed from aliphatics at 500°C
Naphthenes	Crack at slower rate than paraffins	If structural groups are equivalent, crack at about the same rate as paraffins
Alkyl-aromatics	Cracked with side chain	Crack next ring



Table 4. Recent technologies for the production of light olefin by naphtha cracking[38].

Technology	Summary	Inventor
Low residence time catalytic cracking process (US Pat. 5,976,355) (1999)	Cracking temperature: 800-1,200°F Residence time: 0.05-0.5 sec. Catalyst/feedstock (wt): 3-15 Product composition: C2 1.7%, C4 49.8% etc Conversion: 85%	Stone & Webster (USA)
Process for production of ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of heavy hydrocarbons (US Pat. 6,210,562) (2001)	Cracking temperature: 650-757°C, pressure: 0.15-0.4 Mpa Contact time: 0.2-0.5 sec. Catalyst/feedstock (wt): 15-40 Steam/feedstock (wt): 0.3-1 Catalyst: Pillared clay, or Pentasil structure zeolite containing P, Al, Ca Ethylene, propylene yield > 18wt%	China Petrochemical Co. (China)
Method for producing ethylene and propylene (US Pat. 6,307,117) (2001)	Catalysts: ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =200-5,000) type zeolite containing IB elements (Cu, Ag, Au) Cracking temperature: 400-700°C, Pressure: 1-10 atm WHSV=1-1,000h <sup>-1</sup> Feedstock: at least 20wt% hydrocarbon containing one of C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> , of ethylene 10wt%, propylene 30wt%, butene 21wt% etc	Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Japan)
Chemical absorption process for recovering olefins from cracked gases (US Pat. 6,395,952) (2002)	Compress cracked gas upto 50-250 psig Wash the compressed gas to remove acidic gas, performing hydrogenation, and scrubbing under metal salt solution, then separation gas (paraffins) and liquid (olefins) Separation ethylene, propylene, butene from the liquid	Stone & Webster (USA)

Table 6. Recent patents on the catalysts for the production of light olefin from naphtha cracking[38].

Catalyst	Summary	Source	Inventor
1-6wt% USY 8-25wt% Pentasil	Production of LPG, C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> olefin: LPG 40-65wt%, lower olefin selectivity 40wt% WHSV = 40-120h <sup>-1</sup> Temp.: 530-600°C Catalyst/feedstock (wt): 15-25	US Patent 5,846,402 (1998)	Indian Oil Co.
Ferrierite, faujasite, heulandite, chabazite, beta, ZSM-5, -11, -25 etc (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2-2000)	Catalytic cracking followed by thermal cracking for higher production of ethylene Temp.: 500-750°C WHSV = 0.1-100h <sup>-1</sup> Thermal cracking: 650-900°C	US Patent 6,033,555 (2000)	Exxon
Zeolite/clay/phosphate (Suitable for fixed-bed or fluidized bed reactor)	Zeolite: 0.5-40wt%; clay: 50-9435wt%; phosphate: 5-25wt% Improved activity by 10% than the previous zeolite/clay/phosphate catalyst Product: C <sub>3</sub> -, C <sub>4</sub> -olefin, i-butane etc	US Patent 6,103,949 (2000)	Bulldog Tech. (USA)
ZSM-5, ZSM-11, P of their mixture (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >300) Matrix: silica, alumina, clay or their mixture	Conversion of C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> olefin and C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> paraffin into ethylene and propylene Zeolite: 5-75wt%, matrix: 25-95wt%, P: 0.5-10wt% Propylene/ethylene>3 Propylene+ ethylene = 20wt%	US Patent 6,222,087 (2001)	Mobil Oil
SAPOs (FCC catalyst)	Compositon: Si 4-20mol%, Al 40-55mol%, P 30-50mol% AEL structure (e.g. SAPO-11) Cracking 500-650°C Catalyst/feed: 3-12 Feed residence time<10 sec.	US Patent 6,409,911 (2002)	Exxon Mobil
Pillared clay (catalytic pyrolysis catalyst)	Composition: pillared clay 30-75wt%, metal oxide 10-40wt%, Y (or Pentasil) 0-30wt%, Kaolin 0-50wt% Production of C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> olefin(39-54wt%) from heavy oil residual feedstock Suitable for FCC and CPP	US Patent 6,342,153 (2002)	China Petrochemical Co.

## 제 2 절 년차별 주요 연구내용 및 결과

### 1. 1차년도

#### 가. 연구수행 방법

세부연구목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	연구 내용
중질나프타 접촉분해반응장치 구축	1) GC에 의한 액상 반응물(나프타) 및 액상/기상 생성물 정량분석 방법 - 분리 컬럼 선정 - 정량분석 자동화 프로그램 작성 2) 생성물 포집방법	Microcatalytic reactor 2 set 설치 및 정량분석 자동화 구축
Spray dryer 설치 및 촉매 입경 조절을 위한 수열 합성 장치 제작 및 합성기술 확립	- 문헌 및 경험에 의한 제조 방법 최적화 조건 습득	1) 결정사이즈 조절이 가능한 수열합성장치에 의한 촉매 제조 기술 습득 2) 입자 크기 조절이 가능한 spray dryer 설치 및 제조기술 습득
제올라이트 및 산화물계 접촉분해 촉매의 screening	1) 크래킹 반응에서 촉매 및 수증기의 역할 이해 2) 산점 농도 및 산점 세기가 크래킹에 미치는 영향 (FT-IR, NH <sub>3</sub> -TPD 등) 3) 중질 나프타의 성분정량분석 4) 크래킹 메카니즘 이해 5) 반응조건 (온도, 나프타/물, 유속 등)이 크래킹 반응 경로 및 전화율/선택도에 미치는 영향 해석 및 이해 6) 촉매 내구성 증진을 위한 새로운 촉매 설계	1) 다공성 및 혼합금속 산화물계 촉매 85종 2) SK, 중질나프타를 대상으로 촉매반응 수행 3) 중질나프타 접촉분해능이 우수한 3-5 종의 촉매 후보군 선정 4) 반응물 분해 후 방향족 화합물의 추가 생성 여부 조사 5) 촉매의 수열 안정성 조사 및 비활성화 경향 조사 6) 반응온도, 촉매의 특성, 반응물비, 접촉시간 등에 따른 생성물의 전환율과 선택도 영향조사

## 나. 연구수행 내용 및 결과

### (1) 연구내용

#### (가) Fixed bed Micro-catalytic Reactor 2 set 설치

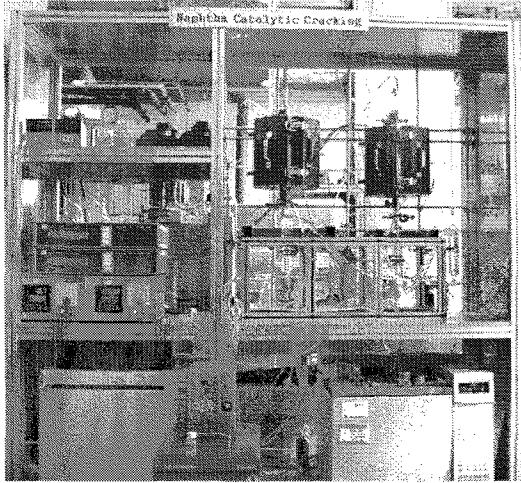


그림 9. Fixed-bed Micro-catalytic Reactor

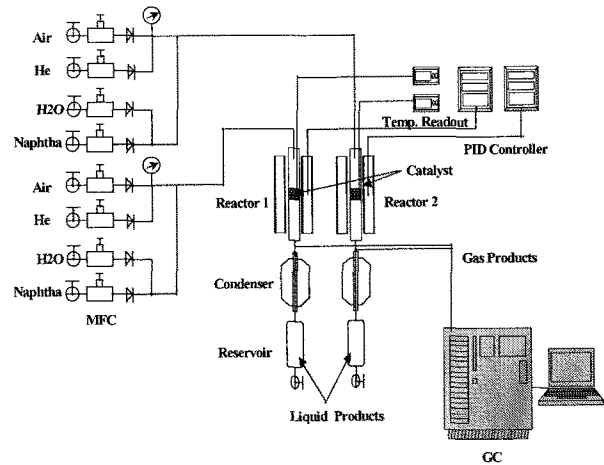


그림 10. Block diagram of fixed bed micro-catalytic reactor

#### (나) Spray dryer, 수열 합성반응 장치 설치 및 시운전 완료

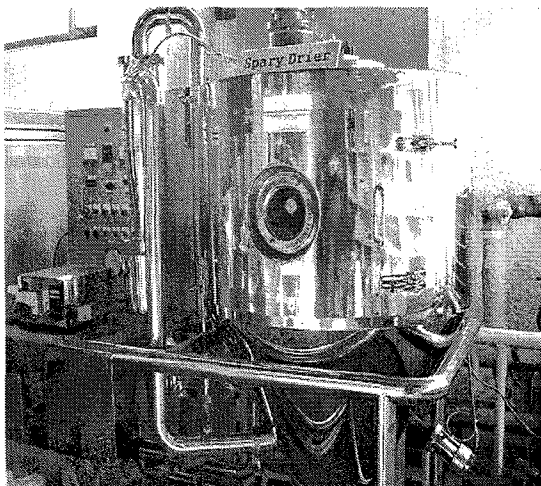


그림 11. Spray dryer

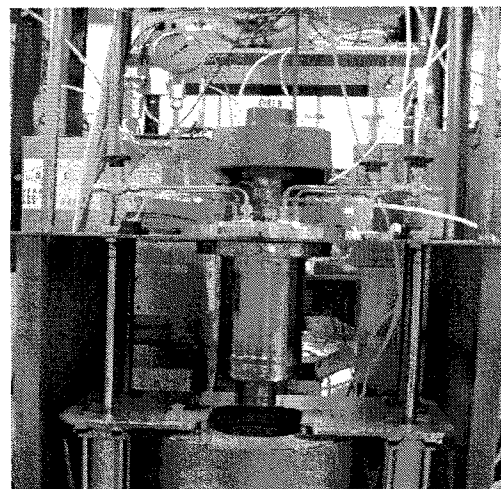


그림 12. 수열합성 반응장치

(다) 다공성 및 혼합금속 산화물계 촉매 35종 제조 및 특성분석

촉매

(1) High-silica Zeolites

- ① Steamed zeolites : HMFI, HMOR, HBEA, USHY, HFER
- ② M/zeolite & MO<sub>x</sub>/zeolite (M=Mo, Co, Cu, La, Ag, Cr, Ce, P 및 이들의 혼합물)
- ③ Mesoporous/Microporous Mater.

(2) Non-zeolitic solid acid by hybridization

- ① Hybridization of sulfate zirconia and zeolite
- ② M<sub>2</sub>M /HMFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Cr, M =Li)

특성분석

- XRD : 구조확인
- BET : 표면적 및 동공크기 측정
- XPS 및 EDX: 표면 조성 확인
- TG : 열분석 및 코크생성 정량
- NH<sub>3</sub>-TPD : 표면 산성도 확인
- TPR : 활성금속의 산화/환원 상태 규명

(라) 촉매-크래킹 반응 수행

나프타 원료 기본 물성 및 조성		
	A	B
밀도(g/ml)	0.736	0.726
조성(중량%)		
-n-파라핀	15.3	33.5
-i-파라핀	38.1	33.2
-나프텐	31.5	19.8
-방향족	15.1	13.6

- ① 나프타 원료 ( 약 110종의 화합물을 함유함) 및 반응 전, 후 생성물 (액체 및 기체 상태)의 정량 분석을 위한 GC 분석조건 확립 및 peak assignment
- ② GC 분석 자동화 계산 프로그램 제작 및 운용
- ③ 나프타를 원료 물질로 사용하고, 본 연구에서 제조한 촉매 를 사용하여 촉매-크래킹 반응을 수행
- ④ 생성물 정량 방법 : (i) 생성물은 기체와 액체로 생성되며, 액체는 냉각기를 이용하여 분리한 후 반응

이 끝난 뒤 분석하였고, 기체는 가스 크로마토그래피를 사용하여 On-line으로 직접 정량분석하였다. (ii) 생성된 기체는 N<sub>2</sub>를 표준물질로 사용하여 내부 표준물법에 의한 방법으로 각 성분 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등)을 정량하였다. (iii) 액체는 시료주입과 관계된 불확정성을 피하는 방법인 면적 기준화 방법을 이용하여 반응한 나프타의 각 성분 대비 생성된 성분을 각 성분에 따라 나타나는 검출기의 감응 차이에 대한 이들 면적을 보정한 후 생성물의 무게를 모든 봉우리의 면적의 비로부터 계산하여 각 성분을 정량하였다.

(2) 반응결과 및 고찰

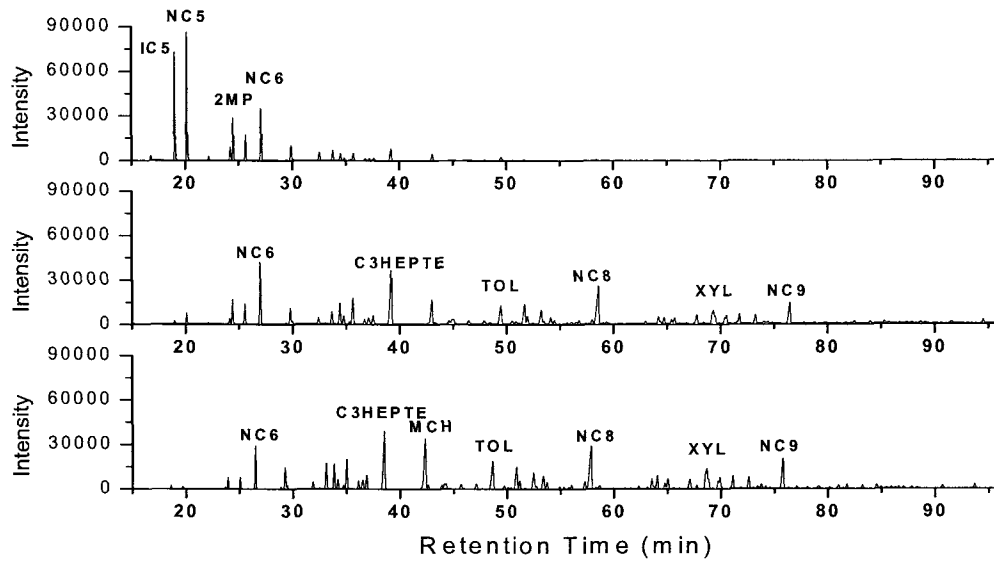


그림 13. 3가지 나프타 원료 조성 (위로부터 SKL, SKH-2, SKH-1).

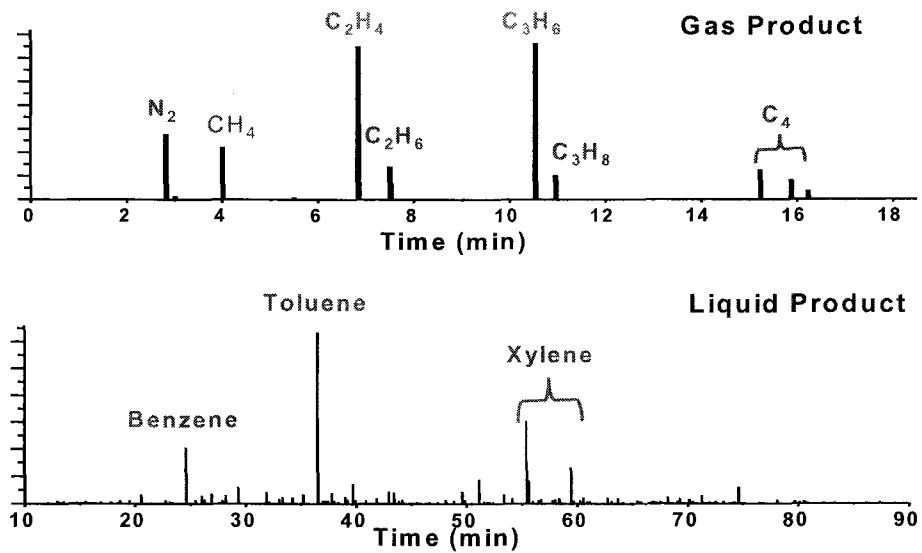


그림 14. 반응 후 생성물의 성분 분석결과 (기체 및 액체).

그림 13에는 3가지 서로 다른 나프타 원료의 성분을 나타내는 GC 분석 결과인데, SKL은 경질나프타로서 탄소수가 대부분 6개 이하인 성분을 보여 주는 반면, SKH-1과 SKH-2는 탄소수가 10개 이하인 중질 나프타이며, SKH-1은 SKH-2에 비하여 naphthene이 약 10% 많은 것이 특징이다 (SKH-1 : n-파라핀 15.4%, 올레핀 9.1%, I-파라핀 29.3%, 납센 30.4%, 방향족 14.8%, SKH-2 : n-파라핀 22.0%, 올레핀 11.5%, I-파라핀 33.2%, 납센 19.8%, 방향족 13.6%). 또한 그림 14에는 반응 후 생성된 기체 및 액체 생성물의 대표적 반응 결과 GC 분석 자료인데, 기체 성분 결과 중 기준 물질인 질소가 관측되며, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판, 및 C4 성분이 차례로 검출된다. 액체 생성물의 경우 반응 후 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 화합물이 주로 생성된다.

그림 15에는 종류가 서로 다른 여러 가지 촉매 (금속산화물, 다공성분자체 및 금속산화물-다공성분자체가 혼합된 촉매 등)를 사용하여 나프타 SKH-1을 접촉 분해시킨 후 얻어지는 기체 생성물을 종류에 따라 수율을 나타내었는데, 금속산화물-다공성분자체 촉매가 우수한 활성을 나타낸다. 수증기 존재하에서 분해하는 것보다 촉매를 사용한 접촉분해 방법이 수율이 우수하였고, 단순한 금속산화물은 수율이 매우 낮았으며 수율을 증진하기 위하여 더 높은 반응온도가 필요하다.

그림 16에는 대표적인 반응을 예로하여 (접촉분해와 스팀분해를 비교함) 반응시간에 따른 기체 생성물 (특히 에틸렌, 프로필렌)의 수율 변화 및 반응온도에 따른 액체생성물의 조성 변화에 대한 결과를 도식화 하였다. 촉매를 사용한 접촉분해의 경우 주어진 반응시간 동안 기체 생성물의 수율의 변화없이 일정한 값을 보여준 반면, 스팀분해의 경우 약 1시간 경과 후 수율이 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 액체 생성물의 경우 스팀분해를 하면 파라핀, 납센 등이 서서히 분해되며 방향족 화합물 생성속도가 저조한 반면, 접촉분해를 하면 나프타의 분해가 효율적으로 이루어지며, 방향족 화합물의 생성 속도도 빠르다.

표 22는 SKH-1과 SKH-2를 대상으로 접촉분해 반응실험을 수행한 결과로서(반응조건 : 온도 675°C, WHSV=2h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2.0, 촉매=다공성 분자체) 원료의 성분이 다르므로 인하여 분해 반응경로, 액체 및 기체 분해 생성물의 조성, 그리고 반응수율 등이 매우 다름을 알 수 있다. 즉, SKH-1은 총기체 생성물, 에틸렌+프로필렌, 에틸렌/프로필렌이 각각 64.6%, 44.5%, 1.0을 보인 반면 SKH-2은 총기체 생성물, 에틸렌+프로필렌, 에틸렌/프로필렌이 각각 71.7%, 48.5%, 0.9를 보여 주고 있다. 특히 SKH-1의 경우 (원료 성분중 방향족화합물 함량이 SKH-2와 유사함에도 불구하고) 분해 후 생성된 방향족화합물 함량이 SKH-2에 비하여 10%이상 많은데, 이는 여러 종류의 탄화수소가 분해 후 서로 반응하여 원하지 않는 방향족 화합물이 많이 생성되는 것



으로 해석된다. 또한 반응하지 않고 남아 있는 원료 성분이 상당량 남아 있기 때문에 촉매의 성능이 개선되고 반응조건이 최적화 된다면 더 우수한 실험결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 표 23에는 최근 보고된 관련 선진기술을 우리의 연구결과와 비교한 것으로서, 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

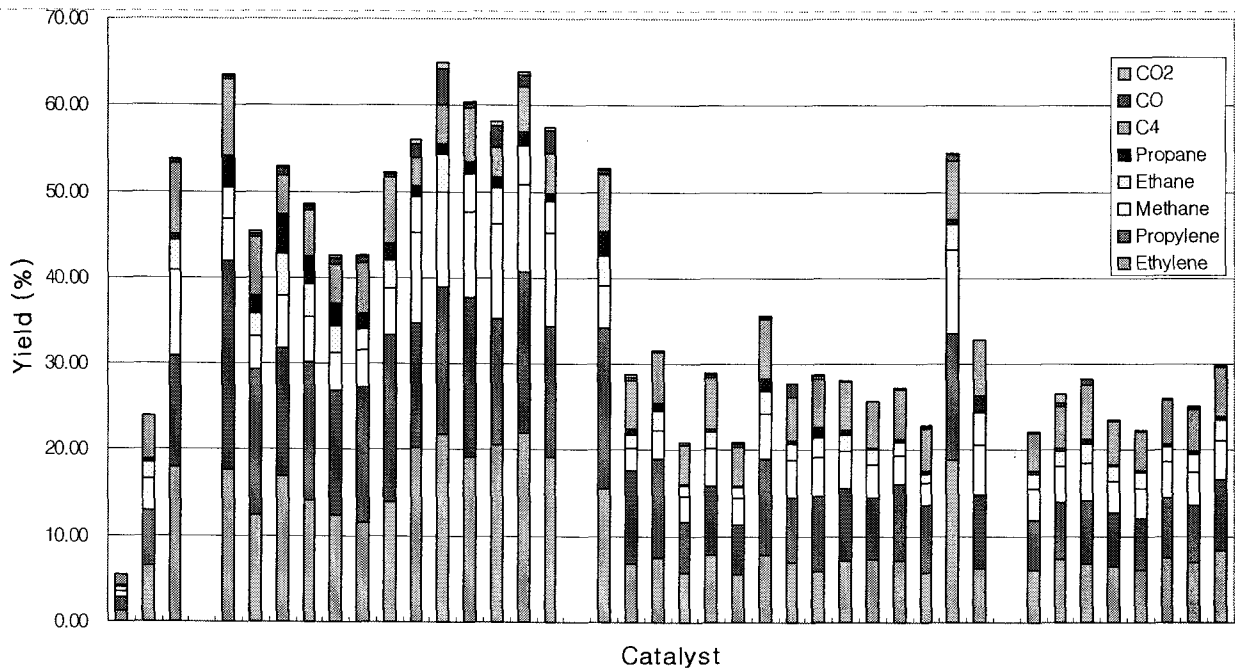
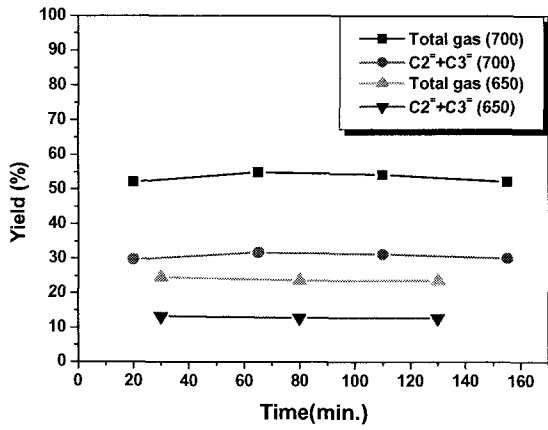
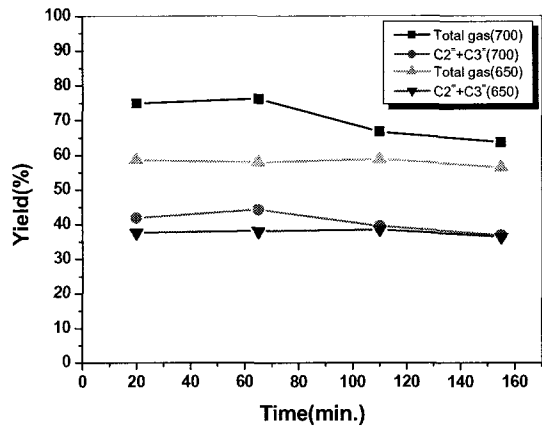


그림 15. 촉매의 종류에 따른 기체 생성물 수율 (중량%).



(Catalytic Cracking)



(Steam Cracking)

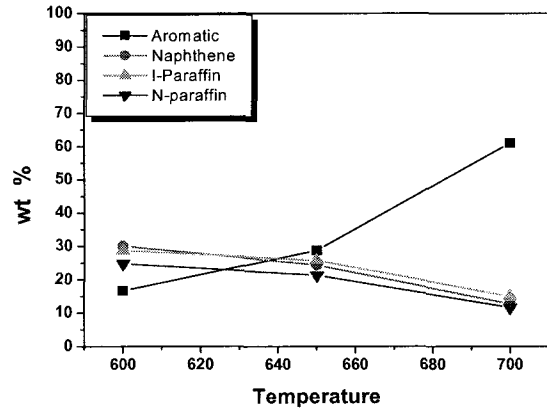
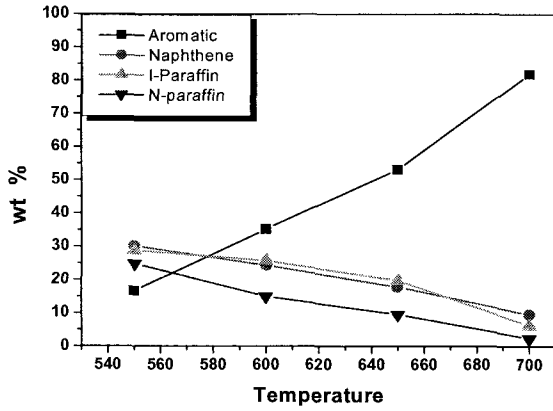


그림 16. 시간 및 반응온도에 따른 기체 및 액체 생성물 (조성) 변화.

표 22. 납사 성분에 따른 집축분해 특성 결과.

	SKH-1		SKH-2	
	Feed	Product	Feed	Product
N-paraffins	16.4	4.9	22.0	10.4
I-paraffins	29.3	13.9	33.2	18.8
Naphthenes	30.4	8.9	19.8	8.6
Aromatics	14.8	69.7	13.6	58.2
Olefins	9.1	2.6	11.5	4.0
C <sub>2</sub> =	-	22.4	-	22.9
C <sub>3</sub> =	-	22.1	-	25.6
C <sub>2</sub> = + C <sub>3</sub> =	-	44.5	-	48.5
Total gas yield	-	64.6	-	71.7
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	-	1.014	-	0.895

반응조건 : 온도 675℃, WHSV=2h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2.0

표 23. 선진 기술결과와 현재 수행 연구결과 비교표

Process	CPP	DCC	SC	NCC	
	70%VGO +30%VTB	85%VGO +15%VTB	AGO	HCN (SKH-1)	HCN (SKH-2)
Feedstock					
Reaction temp, °C	620	545	800	675	675
Light olefin yield, wt%(FF)					
Ethylene	24.29	3.59	31.30	22.4	22.9
Propylene	14.70	22.91	15.21	22.1	25.6
C <sub>2</sub> = + C <sub>3</sub> =	38.99	26.5	46.5	44.5	48.5
C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> aromatics in naphtha, wt%(FF)					
Benzene	4.60	1.57	37.75	15.1	13.1
Toluene	16.56	5.69	14.85	20.8	14.8
Xylene	23.73	9.96	2.92	33.5	30.0

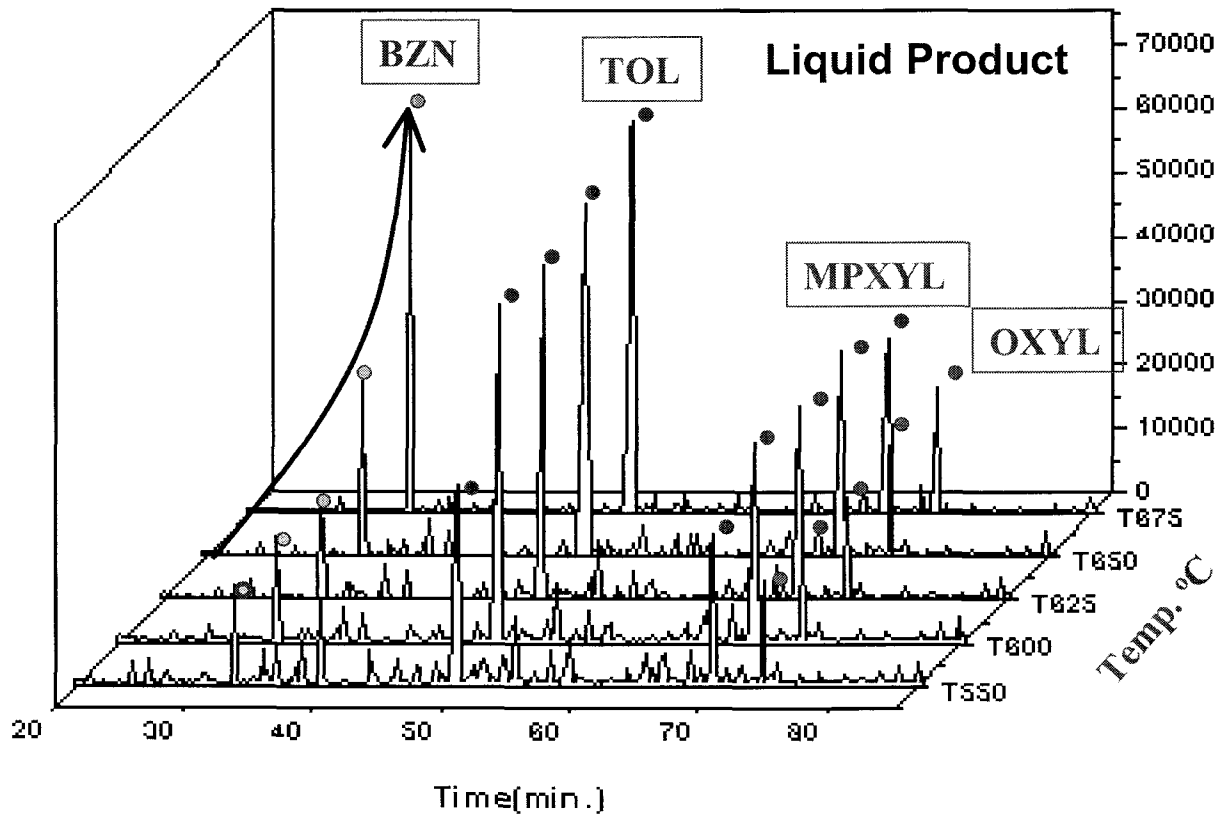


그림 17. 반응온도에 따른 액체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : WHSV=5h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=25). BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌

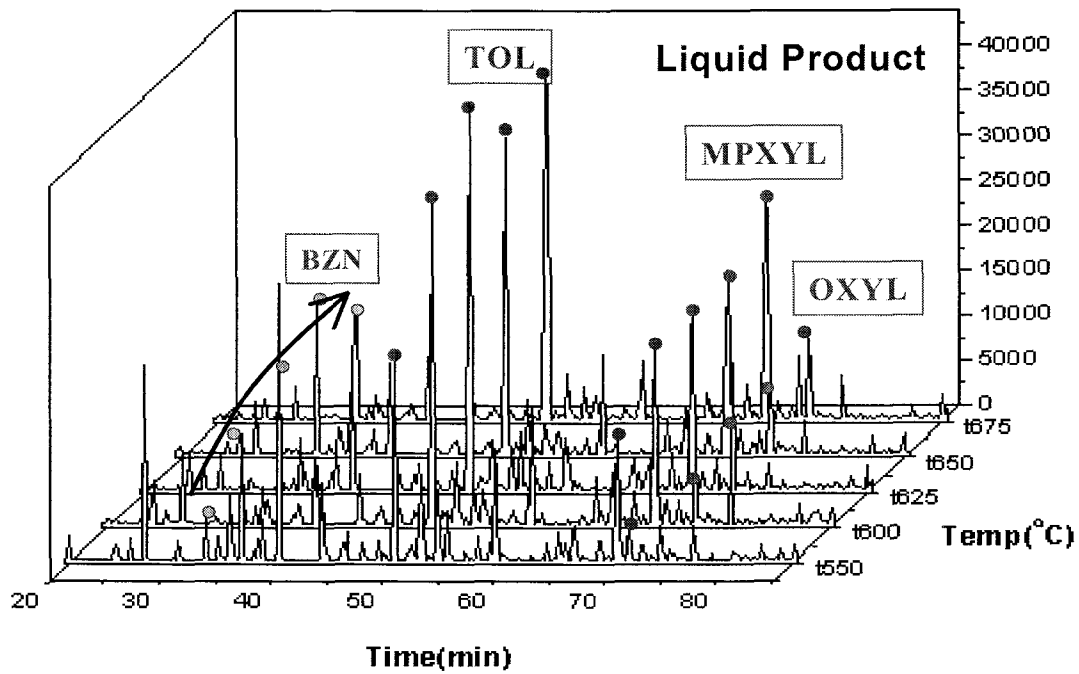


그림 18. 반응온도에 따른 액체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : WHSV=5h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=75). BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌

그림 17, 18에는 반응온도(550-675°C)에 따른 액체 생성물 조성의 변화를 Si/Al=20, 75 두 종류 다공성 분자체 촉매상에서 수행한 연구결과를 나타내었다. Si/Al=20을 갖는 다공성분자체 촉매는 Si/Al=75에 비하여 산성점 자리수(acid site concentration)가 많을 것이므로 낮은 온도에서도 나프타가 분해될 것이며, 반응 중 hydrogen transfer reaction도 용이하게 이루어져 방향족 화합물이 상대적으로 많이 생성될 것으로 예상된다. 그림 17에 나타난 바와 같이 Si/Al=20인 다공성 분자체 촉매에서는 대표적인 방향족 화합물인 벤젠이 650°C 이상에서 급격히 증가함을 보이는 반면, Si/Al=75인 다공성분자체 촉매는 650°C 이상의 온도에서도 벤젠 생성량이 급격히 증가하지 않는 경향을 보인다. 또한 흥미있는 사실은 Si/Al=20 및 75인 다공성 분자체의 경우 모두 또다른 방향족 화합물인 톨루엔, 크실렌의 생성량이 600°C 이상에서는 일정한 함을 보이고 있어 촉매를 비활성화 시키는 원인으로 지적되는 방향족 화합물 중 벤젠이 가장 큰 기여를 할 것으로 예상된다. 이는 탄화수소의 분해반응은 반응온도 및 촉매에 존재하는 산성점 자리수 뿐만아니라 산성의 세기와의 밀접한 관계가 있음을 뜻한다.

그림 19, 20에는 반응온도(550-675°C)에 따른 기체 생성물 조성의 변화를 Si/Al=20, 75 두 종류 다공성 분자체 촉매상에서 수행한 연구결과를 나타내었다. Si/Al=20을 갖는 다공성분자체 촉매의 경우 생성되는 메탄, 에틸렌, 프로필렌 등이 600°C 이상에서는 큰 증가 없이 비교적 일정한 값을 보이는 반면 Si/Al=75를 갖는 다공성분자체 촉매의 경우 생성되는 메탄, 에틸렌 등은 반응온도의 증가에 따라 서서히 증가하는 경향을 보이는 반면, 프로필렌은 온도 증가와 무관하게 일정한 값을 보여주고 있다.

나프타의 분해반응에는 나프타와 함께 공급하는 물의 양에도 민감한 결과를 보이는데 그림 21, 22에는 물/나프타(중량비; 0, 0.63, 1.25, 1.88 등)에 따른 액체 및 기체 생성물 조성에 대하여 나타내었다. 이때 촉매는 Si/Al=75인 다공성 분자체를 사용하였다. 액체 생성물 분포는 물을 공급량을 0에서 1.88로 증가할수록 보다 방향족 화합물의 생성량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 기체 생성물의 분포로 보아도 물의 함량을 증진시키면 에틸렌, 프로필렌 생성량이 서서히 증가함을 볼 수 있다. 따라서 나프타 분해시 물을 공급하는 것이 절대적으로 필요하며 반응 수율을 증진시키거나, 촉매 비활성화를 방지하기 위하여 필수적이라 해석된다.

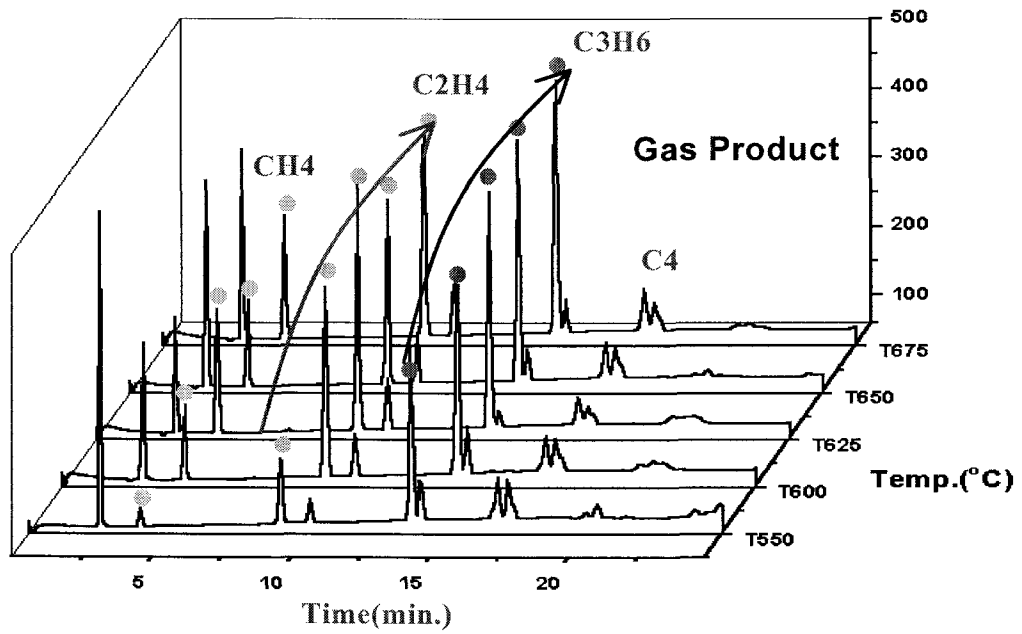


그림 19. 반응온도에 따른 기체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : WHSV=5h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=20).

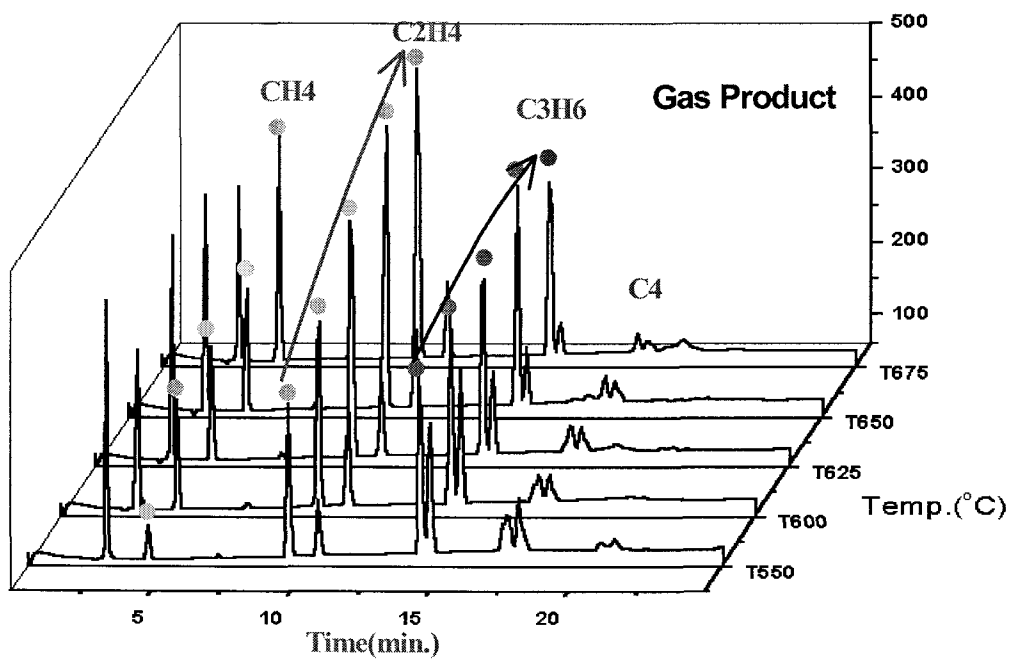


그림 20. 반응온도에 따른 기체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : WHSV=5h<sup>-1</sup>, 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=75).

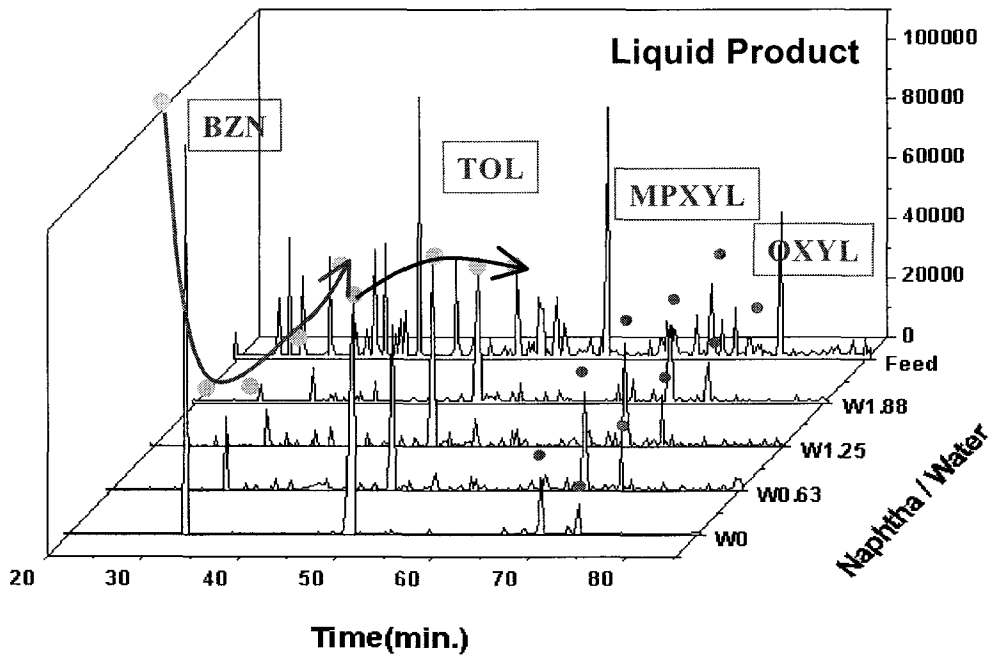


그림 21. 나프타/물(중량) 비에 따른 액체 생성물 조성의 변화 (반응조건 WHSV=5h<sup>-1</sup>, 촉매 Si/Al=75, 온도 650°C). BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌

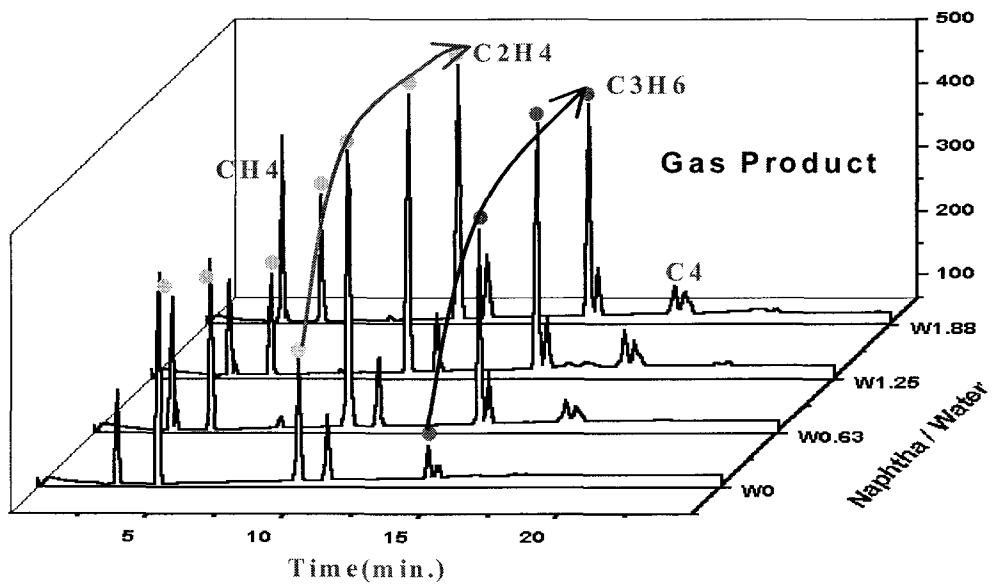


그림 22. 나프타/물(중량)비에 따른 기체 생성물 조성의 변화 (반응조건 WHSV=5h<sup>-1</sup>, 촉매 Si/Al=75, 650°C).



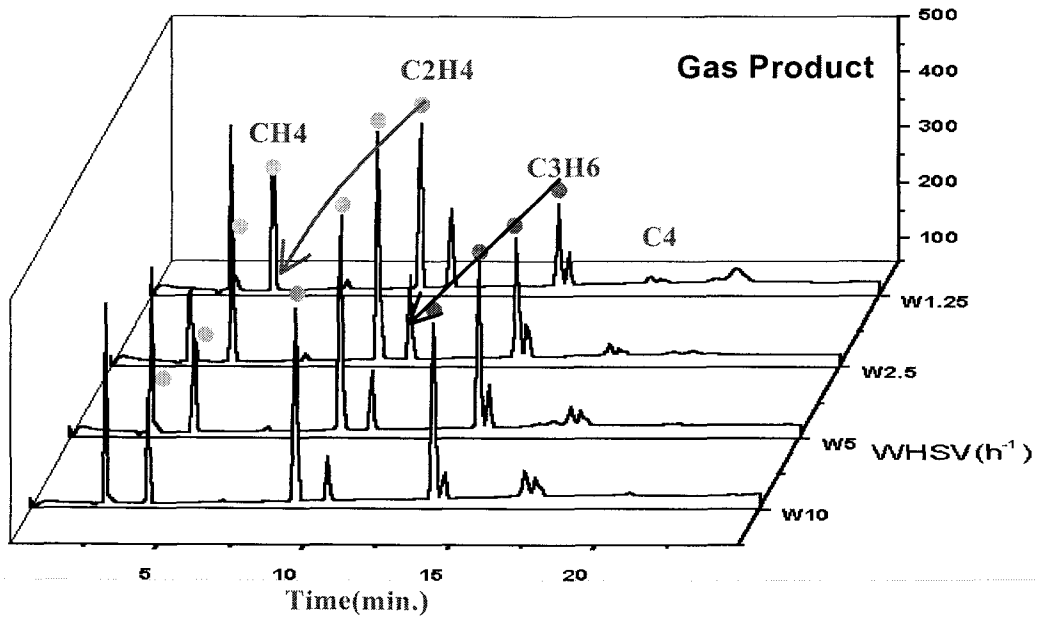


그림 23. 접촉시간 (WHSV)에 따른 기체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=20, 650°C).

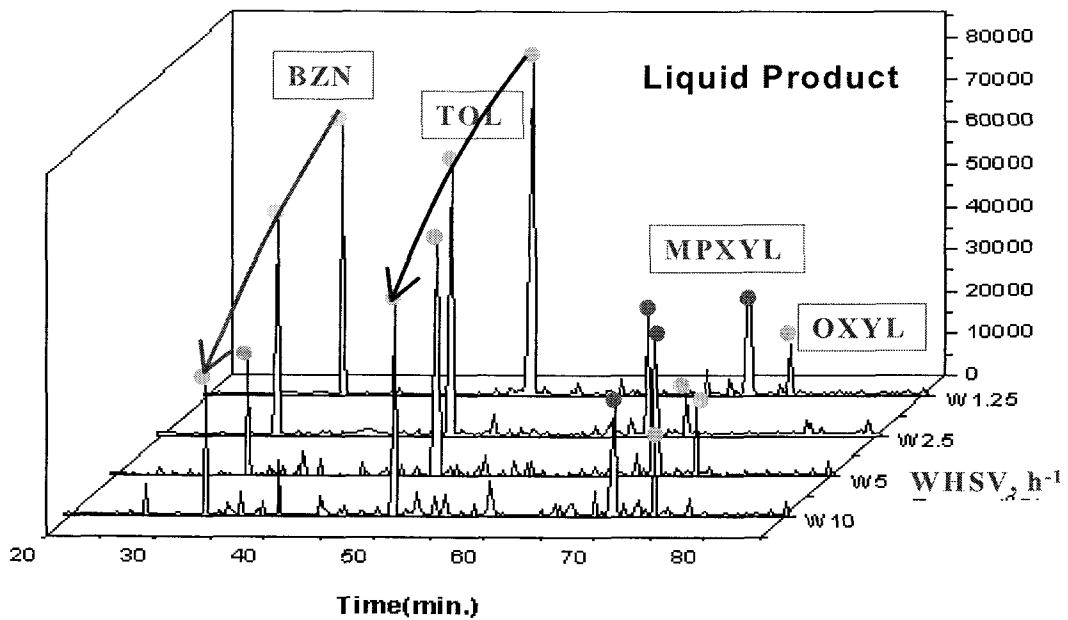


그림 24. 접촉시간 (WHSV)에 따른 액체 생성물 조성의 변화 (반응조건 : 나프타/물=2, 촉매 Si/Al=20, 650°C).

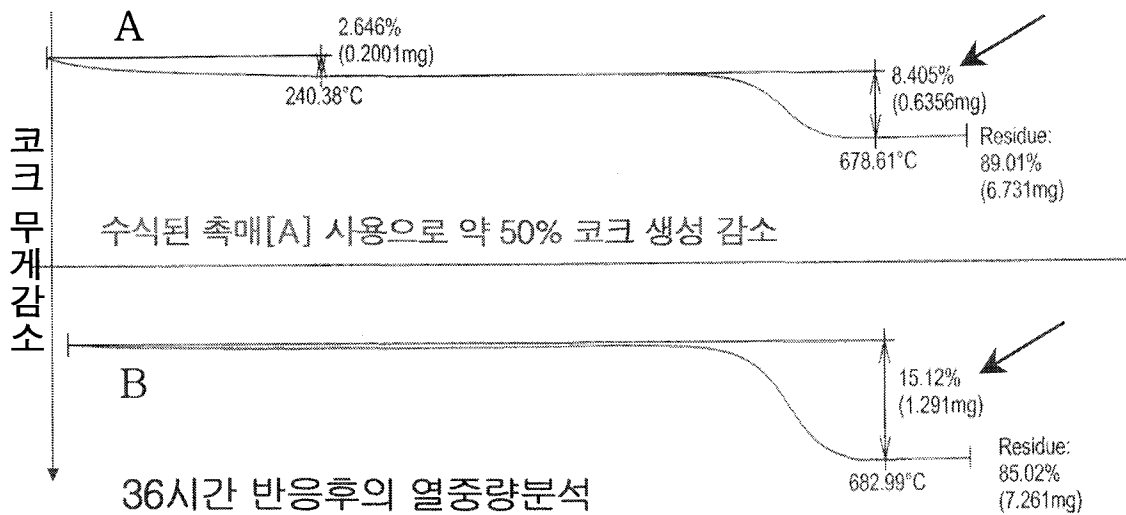


그림 25. 반응 후 촉매 열중량 분석 비교 그림. [A] 수식된 촉매, [B] 수식되지 않은 촉매.

반응물과 촉매 접촉시간 (WHSV; weight hourly space velocity) 변화에 따른 기체 및 액체 생성물의 조성 변화를 그림 23, 24에 각각 나타내었다. 전체적으로 접촉시간을 짧게 할수록 방향족 화합물 생성량이 감소하였고, 에틸렌, 프로필렌 생성량이 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 반응물과 촉매가 높은 온도에서 오랫동안 접촉하게 되면 분해반응이 과다하게 진행되어 촉매 비활성화의 주 원인되는 방향족 화합물의 생성을 촉진하게 된다.

본 연구에서는 촉매의 비활성화를 최소화하기 위한 촉매 수식기술에 대하여 연구하였는데, 나프타 분해 반응 후 촉매에 침적되는 코크의 생성량을 비교함으로써 비활성화의 정도를 예측할 수 있는데, 수식하기 전 후 생성되는 코크의 양을 열분석을 통하여 비교하였다. 동일한 반응 조건하에서 수식된-다공성분자체 촉매는 수식하지 않은 촉매에 비하여 생성된 코크의 양이 약 50% 감소하였다 (그림 25 참조). 이러한 수식기술을 좀 더 개선하게 되면, 코크의 생성량을 최소화 시킬 수 있는 촉매 및 이에 의한 비활성화가 최소화되어, 촉매를 재생/활용할 수 있는 촉매가 개발될 것으로 기대된다.

이상에서 본 바와 같이 나프타의 접촉 분해반응은 나프타의 성분, 반응온도, 반응물과 촉매와의 접촉시간, 촉매의 종류, 나프타/희석제의 상대적 비율 등과 같은 여러 조건에 따라 민감하게 수율이 다르게 관측되기 때문에, 수율을 최대화 할 수 있는 반응조건의 확립 및 사용한 촉매를 재사용할 수 있는 기술을 개발해야 한다고 판단된다.

## 2. 2차년도

### 가. 연구수행 방법

세부연구목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	연구 내용
<p>접촉 분해촉매의 Matrix 설계 및 성형기술 개발</p>	<p>1) spray dryer에 의한 성형 촉매 제조 - spray drying 조건 최적화 - 촉매 크기 균일화 및 강도 조절</p> <p>2) 바인더 및 첨가제 선정</p>	<p>1) 성형화 최적화 조건 조사 - Atomizer의 회전속도 - slurry 농도, - 주입속도 및 온도 등</p> <p>2) 성형 후 촉매 크기 및 강도 조사</p> <p>3) 성형 촉매의 성능 평가</p>
<p>접촉 분해촉매의 비활성화 원인규명 및 방지기술 개발</p>	<p>1) 문헌 및 경험에 의한 제조 방법 최적화 조건 습득</p> <p>2) 촉매 내구성 증진을 위한 새로운 촉매 설계</p>	<p>1) 촉매 수명 조사</p> <p>2) 촉매 재생 조건 확립</p> <p>3) 촉매 수명 증진을 위한 첨가제 도입</p>
<p>접촉분해 반응기구 해석 및 유동층 접촉분해 반응기 제작</p>	<p>1) 크래킹 반응에서 촉매 및 수증기의 역할 이해</p> <p>2) 산점 농도 및 산점 세기가 크래킹에 미치는 영향 (FT-IR, NH<sub>3</sub>-TPD 등)</p> <p>3) 모델 반응물 접촉분해에 의한 크래킹 메카니즘 이해</p> <p>4) 반응조건 (온도, 나프타/물, 유속 등)이 크래킹 반응 경로 및 전환율/선택도에 미치는 영향 해석 및 이해</p> <p>5) 올레핀 수율 결정인자 도출</p> <p>6) 유동층 반응기 설계/제작 및 고정층 반응기와의 성능 비교/평가</p>	<p>1) 중질나프타 접촉분해능이 우수한 3-5 종의 성형촉매 후보군 선정</p> <p>2) SK제공 중질나프타를 대상으로 촉매반응 수행</p> <p>3) NH<sub>3</sub>-TPD 및 FT-IR에 의한 산점 농도 및 강도 조사/비교</p> <p>4) 반응물 분해 후 방향족 화합물의 추가 생성 여부 조사</p> <p>5) 촉매의 수열 안정성 조사 및 비활성화 경향 조사</p> <p>6) 반응온도, 촉매의 특성, 반응물비, 접촉시간 등에 따른 생성물의 전환율과 선택도 영향조사</p> <p>7) 유동층 반응기 설계 및 성능평가</p>

나. 연구수행 내용 및 결과

(1) 연구수행 내용

(가) Fixed bed Micro-catalytic Reactor 2 set 및 on-line GC에 의한 정량분석 장비 설치

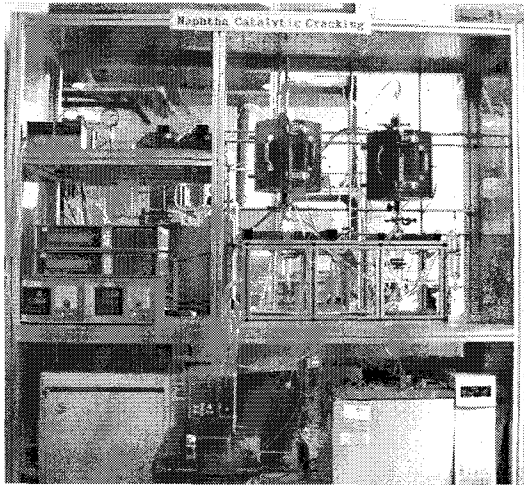


그림 26. Fixed bed Micro-catalytic Reactor

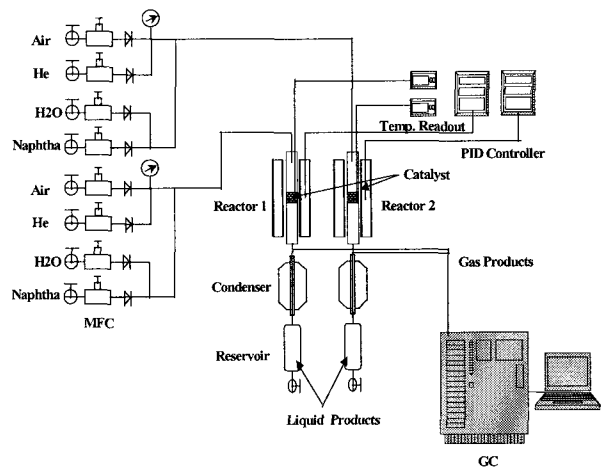


그림 27. Block diagram of fixed bed micro-catalytic reactor

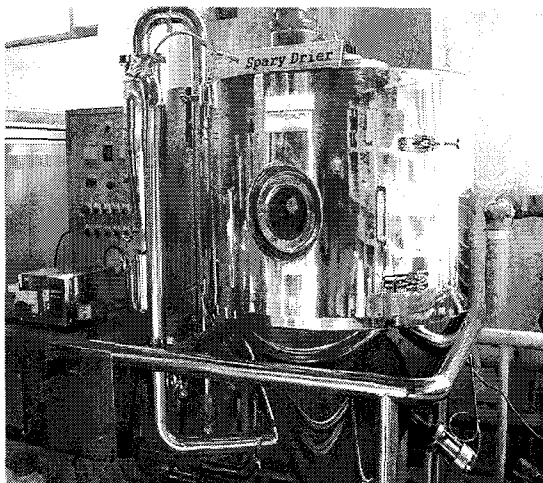


그림 28. Spray dryer

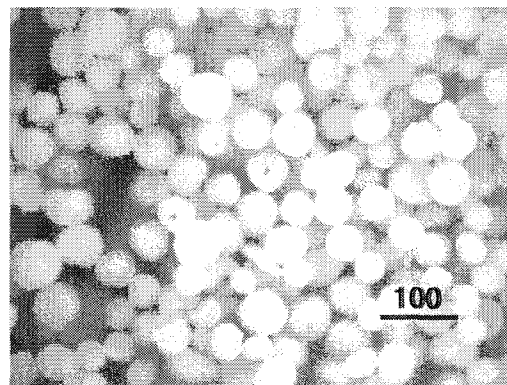


그림 29. Spray dryer에 의한 성형 촉매

## (나) 모델화합물을 이용한 접촉분해 반응기구의 이해

### ① 촉매의 제조

본 연구에서 사용한 제올라이트는 시판되는 것들로서, Si/Al비가 25, 200인 ZSM-5는 Zeochem 사로부터, Si/Al비가 40, 140인 ZSM-5와 Si/Al 비가 각각 30과 12.5인 Y zeolite와 Mordenite 는 Zeolyst사로부터 수입하였다. Zeolite는 각각의 양이온의 상태에 따라 Na-type의 경우, 0.5M Ammonium Nitrate용액으로 80℃에서 12시간씩 2회에 걸쳐 reflux하여 이온교환 하였다. NH<sub>4</sub>-type zeolite는 산소분위기, 600℃에서 5시간 동안 열처리하는 과정을 거쳐 H-type으로 만들었다. Powder 상태의 zeolite를 5~6기압 하에서 pellet한 후, 다시 잘게 부수어 100~180 $\mu$ m의 크기만을 취하여 실험에 사용하였다.

### ② 모델 반응물(납사)의 제조

본 연구에서 사용된 반응물은 실제 크래킹 공정에서 사용되는 naphtha의 대표적인 주요성분으로 조성은 다음과 같다. n-Paraffins는 n-pentane 3.2무게%(Aldrich, 98%), n-hexane 22.4무게%(Aldrich, 98.5%), n-heptane 32.6무게%(Aldrich, 99%), n-octane 29.2무게%(Aldrich, 99%), n-nonane 12.6무게%(Aldrich, 99%)로, i-paraffins는 2-methylpentane 54.2무게%(Aldrich, 99%), 3-methylpentane 45.8무게%(Aldrich, 99%)로, naphthenes는 methylcyclopentane 26.3무게%(Aldrich, 97%), cyclohexane 19.7무게%(Aldrich, 99.9%), methylcyclohexane 54.0무게%(Aldrich, 99%)로 균일하게 혼합하여 준비하였다(표 24).

표 24. Relative composition of model compound used in catalytic cracking.

	Contents in solution(wt%)	Density (-)
n-Paraffins		0.689
n-pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	3.20	0.626
n-hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	22.35	0.672
n-heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	32.64	0.683
n-octane (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	29.24	0.703
n-nonane (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	12.57	0.718
i-Paraffins		0.658
2-methylpentane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	54.22	0.653
3-methylpentane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	45.78	0.664
Naphthenes		0.766
methylcyclopentane (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	26.34	0.749
cyclohexane (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	19.66	0.779
methylcyclohexane (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )	54.00	0.770

### ③ 반응장치 및 실험방법

촉매의 활성도를 평가하는 장치는 반응물인 납사와 물을 공급하는 공급 장치, 촉매가 충전된 고정층 반응기, 생성물 분석을 위한 분석 장치 등의 3개의 부분으로 구성되어 있다 (그림 27 참조). 보다 자세하게 설명하면 다음과 같다. 액체 주사 펌프를 통해 공급된 모델화합물과 물은 300°C의 예열기를 통과하면서 혼합되고, 6mL/min의 He과 3mL/min의 N<sub>2</sub>와 혼합되어 고정층 반응기로 유입된다. 이때 각각의 기체 양과 속도는 유량 조절기로 조절하였다. 고정층 반응기는 내부와 외부로 구분이 되는데, 외부 반응기는 인코넬 (Inconel) 반응기로 길이 38cm, 외경 1.8인치 크기로 제작하였다. 내부 반응기는 스테인레스 스틸로 길이 20cm, 외경 0.5인치 크기로 제작하였다. 반응기로 유입된 기체는 내부 반응기를 통과한 후 40mL/min의 He이 흐르는 외부반응기를 지난다. 상기 내부 고정층 반응기의 하단부에 촉매를 충전한 다음 매 반응 실험 전에 N<sub>2</sub>와 He를 흘려보내면서 2시간동안 활성화 시켰다. Feed 와 물의 혼합 기체는 촉매 층을 통과하면서 접촉 분해 되고, 반응 생성물은 응축기를 통과하는 동안 냉각되어 액체 생성물 및 물과 기체 생성물로 분리된다. 분해 후 기체 생성물은 온라인으로 NP1 packed column을 장착한 가스크로마토그래프 (HP 6890N)를 통하여 TCD로 정량하였다. 액체 생성물 또한 회수 후 Altech Heliflex AT<sup>TM</sup> -Petro capillary column를 장착한 가스크로마토그래프 (DS 6200)를 통하여 FID로 정량하였다. 반응에 사용한 촉매의 양은 0.5g, 반응물과 물의 공급량은 각각 1g/h, 0.5g/h이고, 촉매 반응은 상압에서 550~650°C에서 수행 하였다.

### (다) Spray dryer에 의한 성형 촉매 제조

#### 촉매

MFI 계열 촉매 및 Pillared clay 계열 촉매 등 약 20 종의 촉매를 제조함.

#### 특성분석

- XRD : 구조확인
- BET : 표면적 및 동공크기 측정
- XPS 및 EDX: 표면 조성 확인
- TG : 열분석 및 코크생성 정량
- NH<sub>3</sub>-TPD : 표면 산성도 확인
- FT-IR : 산점 종류, 농도 및 강도 정량
- Attrition tester : 성형 촉매 강도조사

### (라) 성형화

촉매, 바인더, 가소제 및 여러 종류의 첨가제가 혼합된 slurry로, Spray dryer를 사용하여 촉매를 성형화 한다.

### (마) 촉매-크래킹 반응 수행

표 25. 나프타 원료 기본 물성 및 조성

밀 도(g/ml)	0.726
조 성(중량%)	
-n-파리핀	22.0
-i-파리핀	33.2
-나프텐	19.8
-방향족	13.6
-올레핀	11.5

- ① 나프타 원료 ( 약 110종의 화합물을 함유함) 및 반응 전, 후 생성물 (액체 및 기체 상태)의 정량 분석을 위한 GC 분석조건 확립 및 peak assignment, ② GC 분석 자동화 계산 프로그램 제작 및 운용, ③ 나프타를 원료 물질로 사용하고, 본 연구에서 제조한 촉매를 사용하여 접촉 분해 반응을 수행, ④ 생성물 정량 방법 :

(i) 생성물은 기체와 액체로 생성되며, 액체는 냉각

기를 이용하여 분리한 후 반응이 끝난 뒤 분석하였고, 기체는 가스 크로마토그래피를 사용하여

On-line으로 직접 정량분석 하였다. (ii) 생성된 기체는 N<sub>2</sub>를 표준물질로 사용하여 내부 표준 물질법에 의한 방법으로 각 성분 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등)을 정량하였다. (iii) 액체는 시료주입과 관계된 불확정성을 피하는 방법인 면적 기준화 방법을 이용하여 반응한 나프타의 각 성분 대비 생성된 성분을 각 성분 에 따라 나타나는 검출기의 감응 차이에 대한 이들 면적을 보정한 후 생성물의 무게를 모든 봉우리의 면적의 비로부터 계산하여 각 성분을 정량하였다.



## (2) 반응 결과 및 고찰

### (가) Spray dryer에 의한 성형촉매 제조

유동층 접촉분해 공정에서 촉매의 마모에 따른 문제점이 심각하기 때문에, 촉매의 내마모성을 향상시키는 것이 중요하다. 촉매의 마모 손실은 촉매의 성능 저하는 물론 보충 비용을 증가시키고, 타 공정 즉, 집진에서 부가적 집진 부담과 관의 막힘 등을 유발함은 물론 촉매의 재생 및 재순환에도 영향을 미치게 된다. 일반적으로 촉매의 마모는 각 적용 공정 조건 하에서 접촉, 열 압력과 화학적 stress 등 다양한 원인으로 파손되어 미세 분말(주로  $20\mu\text{m}$ 이하)로 되는 것을 의미한다. 내마모도는 일반적으로 가속 마모측정기(accelerated attrition tester)로 측정하여 마모지표(attrition index) 또는 마모율(attrition rate)로 나타낸다. 마모지표는 생성된 미세분말을 시료무게에 대한 백분율로 표기한 것이며, 마모율은 시간당 %마모지표로 표기한 것이다. 내마모도는 100에서 %마모지표를 뺀 값으로 상업용 FCC촉매의 내마모도는 9 slpm(standard liter per minute)에서 93%이상이지만, 88%이상이면 상업용으로 가능하다.

본 연구에서는 촉매의 성형을 위해 주촉매 및 조촉매를 알루미늄 바인더와 혼합하여 spray drying 과정을 거친다. Dryer내의 온도는  $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ , atomizer의 회전속도는  $5000\sim 15000$  rpm 까지 조절한다. 촉매성형 결과는 slurry내의 주촉매 및 조촉매의 종류, water contents, slurry 주입 유속, dry 온도, atomizer 회전속도에 의해 결정된다. 다음 그림 30은 해당 실험을 통해 성형 촉매의 크기가 조절된 결과이다.

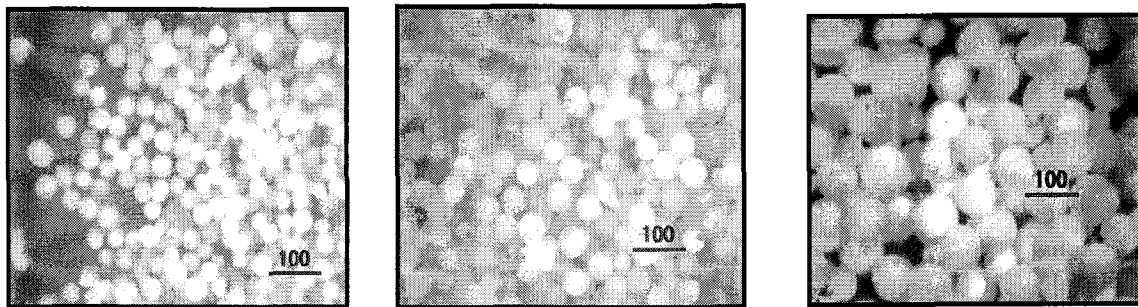


그림 30. 본 연구에서 제조한 성형촉매 (왼쪽부터 평균 입자크기, 40, 60, 80 $\mu\text{m}$ )

직접 제작한 성형 촉매를 ASTM D5757-95 방법을 기초로 단시간 마모 측정, AI(5)을 측정하

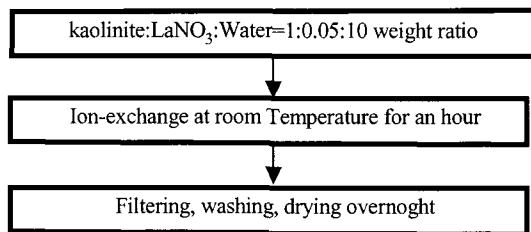
여 10.5의 값을 얻었다. FCC 촉매는 7이하의 값에 해당하는 촉매를 마모에 강한 촉매로 간주하며, 12이하의 값을 갖는 촉매를 상업용 촉매로 수용한다. 본 결과로 미루어보아 제조된 촉매는 상업적인 공정에 적용 가능한 내마모 특성을 가지고 있다고 판단되며, 바인더의 특성을 개선하면 더욱 우수한 물리적 특성을 지닌 촉매의 제조가 가능하리라 예상된다.

### (나) 성형촉매 제조

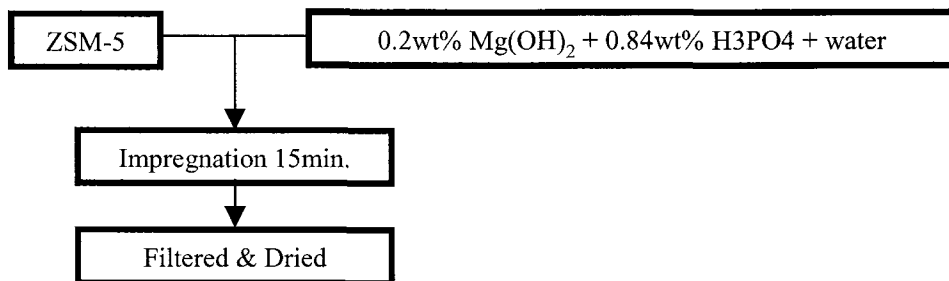
실험실적으로 수식된-MFI 계열 촉매 및 Pillared clay 계열 촉매 등 약 20 종의 촉매를 제조하여 접촉분해 반응 활성 및 성형 촉매의 물리적 성질 등을 비교하여 우수한 활성을 보일 것으로 기대되는 촉매를 성형화하여 평가, 비교하였다. 대표적인 성형 촉매 제조방법을 아래와 같이 요약하였다.

#### 촉매 A

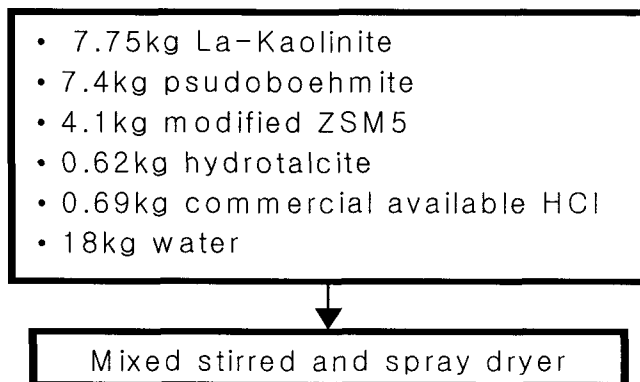
##### Step 1. La-Kaolinite



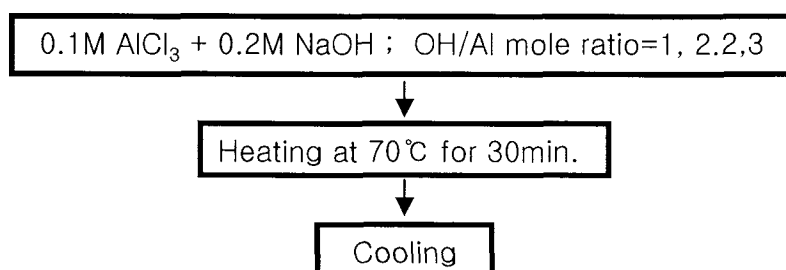
##### Step 2. Modified HZSM-5



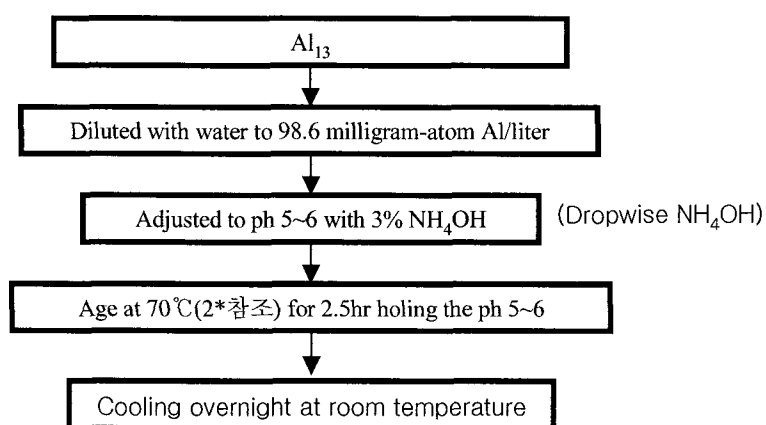
##### Step 3. Microspheric semi-finished product



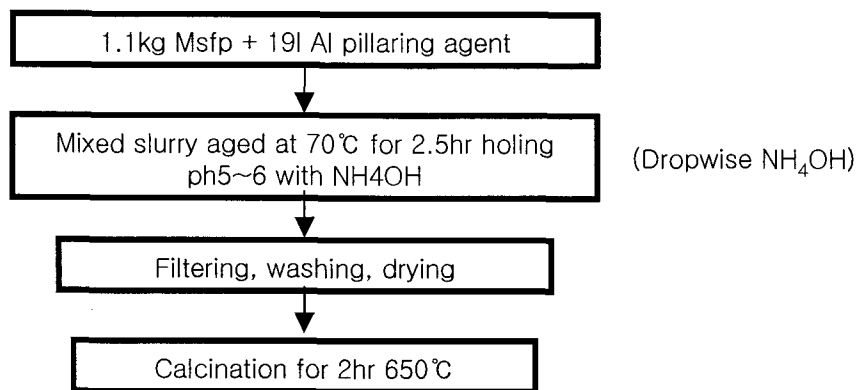
**Step 4. Al<sub>13</sub>**



**Step 5. Al pillaring agent**

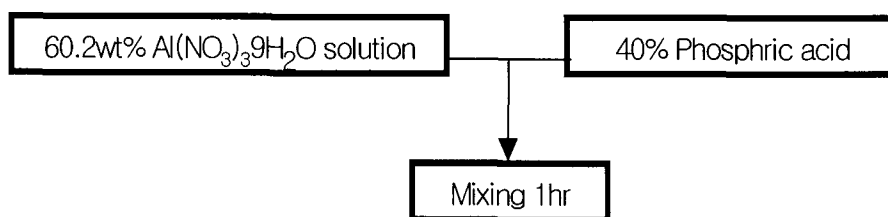


### Step 6. Pillared clay catalysts

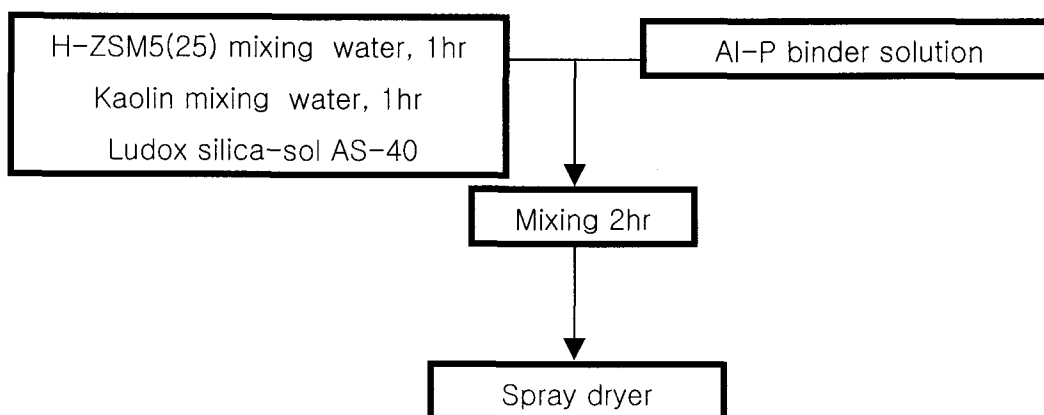


### 축매 B

#### Step 1. Aluminum phosphate(Al-P) binder solution



#### Step 2. Preparation of HZSM-5 containing catalyst using Aluminum Phosphate Binder



(다) 적외선 분광법에 의한 HZSM-5 촉매의 산점농도 및 세기 비교

나프타 접촉 분해에 가장 많이 사용되는 (Si/Al 비가 서로 다른) HZSM-5 제올라이트를 대상으로 적외선 분광법을 통하여 산점 농도 및 산점 세기를 비교하였다. 그림 31에 나타난 바와 같이 Si/Al 비가 작을수록, Bronsted 산점으로 해석되는 -Si-OH-Al- 피크의 크기가 증가한다. 반면 -Si-OH 혹은 골격외 존재하는 -Al-OH을 피크 크기는 큰 차이가 없다.

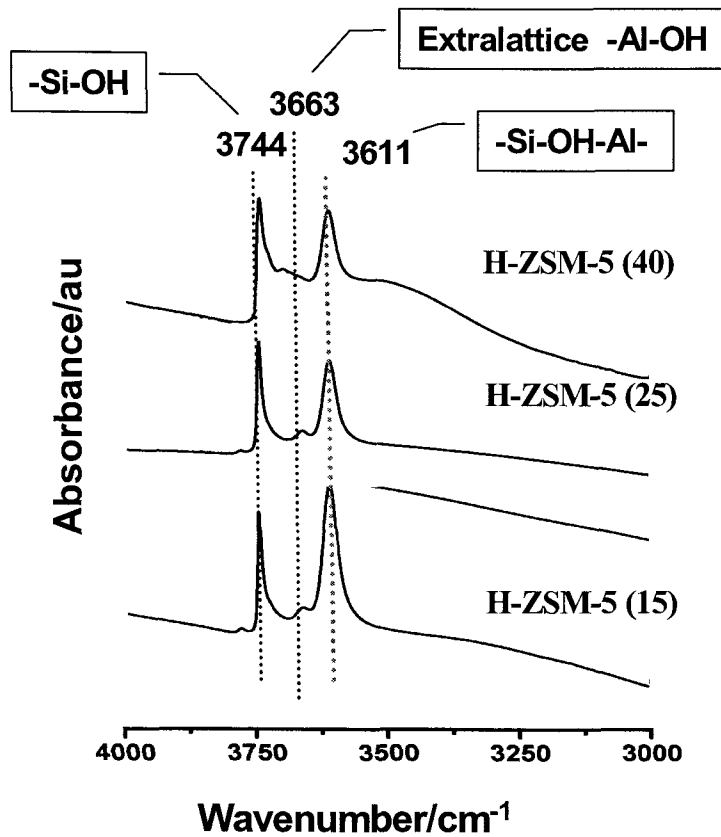


그림 31. -OH 작용기 영역에서의 FT-IR 스펙트럼

Bronsted 및 Lewis 산점의 세기를 비교하기 위하여 FT-IR을 이용한 피리딘 흡/탈착 실험을 수행하여 그 결과를 표 26에 나타내었다. Si/Al 비가 증가할수록 Bronsted 및 Lewis 산점의 농도가 감소하였으며, 산점의 세기가 증가하였다.

표 26. 피리딘 흡/탈착 실험에 의한 Bronsted/Lewis 산성도<sup>a</sup> 비교표

Sample	200℃ <sup>b</sup>			300℃ <sup>b</sup>			400℃ <sup>b</sup>		
	Bronsted	Lewis	B/L	Bronsted	Lewis	B/L	Bronsted	Lewis	B/L
HZSM-5(15)	280	242	1.16	231	151	1.53	137	168	0.82
HZSM-5(25)	138	157	0.88	113	104	1.09	70	52	1.35
HZSM-5(40)	112	77	1.45	93	57	1.63	58	57	1.02

<sup>a</sup>μmol/g zeolite, <sup>b</sup>desorption temperature

(라) 접촉분해 반응 시, 반응물 공급방법 개선

기존 고정층 반응기에서는 나프타, 물을 이동기체(carrier gas)와 함께 반응기로 공급하였으나, 이동기체의 존재로 인한 공존으로 반응물의 확산에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 기존의 반응물 공급방법을 개선하였다. 즉, 나프타 및 물을 최소량의 헬륨 및 질소와 함께 반응기 내부로 공급(In)하고, 동시에 일정양의 헬륨을 반응기와 Tube reactor 사이에 공급(Out) 하였다.

표 27. 유속에 따른 접촉분해 반응결과

	Feed	Product		
		In : N <sub>2</sub> (3cc)+He(3cc) Out : He(40cc)	In : N <sub>2</sub> (1.5cc)+He(1.5cc) Out : He(40cc)	In : N <sub>2</sub> (3cc)+He(6cc) Out : He(40cc)
n-paraffin	22.0	0.54	0.42	0.91
i-paraffin	33.2	2.44	1.53	3.01
naphthene	19.8	2.38	1.79	3.24
aromatic	13.6	29.7	32.2	32.3
olefin	11.5	0.69	0.46	0.42
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	-	22.4	22.7	19.2
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	18.0	17.0	19.5
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	40.5	39.7	38.7
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	1.25	1.33	0.984
Total gas	-	63.3	63.0	59.6

반응조건 : 촉매=HZSM-5 (100-180 $\mu$ m) 0.5g, 온도=650 $^{\circ}$ C, WHSV=2h<sup>-1</sup>, 나프타/물 (무게비)=2, 나프타=1.0g/h

에틸렌 및 프로필렌 생성량이 최대이며 동시에 방향족 화합물의 생성량이 최소화하는 경우를 고려하였을 때 “In : N<sub>2</sub>(3cc)+He(3cc), Out : He(40cc)” 조건을 선택하여 촉매 성능평가 조건으로 선정하였다.

#### (마) 모델 반응물에 대한 접촉분해 반응이해

##### ① 촉매 특성 분석

그림 32와 그림 33는 본 연구에서 사용한 Si/Al 비가 서로 다른 H-ZSM-5와 H-Mordenite, H-Y Zeolite의 XRD 패턴을 나타내었다. H-ZSM-5의 경우 모두  $2\theta = 7.8, 8.8, 23.1, 23.7, 24.3, 45$  부근에서 촉매 고유의 특성 피크들이 잘 나타났다. 제올라이트는 합성 조건에 따라 종류, 크기와 결정성 등이 정해지고, 제올라이트의 Si/Al 비가 증가한다는 것은 pure silica에 접근한

다는 것으로 이 비가 증가함에 따라 결정성이 증가함을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 zeolite 중 Si/Al 비가 25인 H-ZSM-5의 경우에는 peak가 매우 broad한 것이 관찰되었는데 이는 다른 제올라이트에 비해 입자의 크기가 상대적으로 작다는 것을 의미한다. 직접적인 입자크기의 비교는 시료의 SEM image를 통해서도 볼 수 있듯이 Si/Al 비가 증가함에 따라 입자의 크기 및 결정성이 증가함을 확인 할 수 있었다(그림 35, 36)[55].

반응 전, 후의 촉매의 결정성 변화를 살펴보기 위해 Si/Al 비가 140인 H-ZSM-5를 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes에 대해 650°C에서 6시간 동안 반응 후 XRD 패턴을 측정하였다(그림 34). 반응 후 촉매에서는 고온의 수증기 분위기에서 장시간 노출됨으로 인해 촉매의 구조 변화가 일어남을 알 수 있다. 반응 후 촉매는 결정성뿐만 아니라 비표면적 및 pore volume 에도 큰 변화를 나타내었다(표 28). H-ZSM-5의 경우 n-paraffins에서 접촉 분해 후 coke 생성 및 dealumination으로 비표면적 감소가 있었다.

반응 후의 coke 생성 정도를 알아보기 위해 Si/Al 비가 25와 200인 H-ZSM-5, Si/Al 비가 12.5인 H-Mordenite와 Si/Al 비가 30인 H-Y Zeolite를 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes에 대해 650°C에서 2시간 동안 반응 후 TGA 분석을 하였다(그림 37-38). 온도 상승에 따른 중량 감소 곡선을 보면 150~200°C 부근에서 H-ZSM-5, H-Mordenite, H-Y zeolite에서 각각 4%, 7%, 5% 정도의 1차 중량 감소를 보이는데 이는 제올라이트 내부에 탈착된 물과 합성 시 이온교환을 위해 사용된 암모니아 및 각종 유기물이 탈착되면서 나타나는 결과로 볼 수 있다. 접촉 분해 후 zeolite를 살펴보면 550~650°C 부근에서 H-ZSM-5 촉매의 경우 naphthenes를 분해했을 때 2%, n-paraffins와 i-paraffins를 분해했을 때 2%, H-mordenite와 H-Y zeolite 촉매의 경우 모든 반응물 대해 10-12% 정도의 2차 중량 감소가 일어나는데 이는 접촉 분해 후 coke 침적에 의한 것이다. H-ZSM-5의 경우 n-paraffins와 i-paraffins에서 반응 후 coke 침적으로 인한 촉매의 중량 감소는 거의 없었으나, naphthenes에서 접촉분해 후에는 600°C 부근에서 1% 정도의 무게 감소가 일어났다. H-Mordenite와 H-Y Zeolite은 H-ZSM-5에 비교하였을 때 반응물의 종류에 상관없이 모든 반응물에 대해 촉매의 coke 침적이 심해서 10% 정도의 무게 감소가 있었다.

실험에 사용한 ZSM-5 촉매의 산점은 NH<sub>3</sub>를 매개체로 하여 TPD로 분석 하였다. 그림 39의 결과를 보면 약산점( $\alpha$ ), 중간점( $\beta$ ) 및 강산점( $\gamma$ )의 피크가 각각 나타났다. Si/Al비가 증가할수록 강한  $\beta$ 산의 피크가 감소되고 그 정도가 Si/Al비와 일관성이 있는 관계를 보였다.



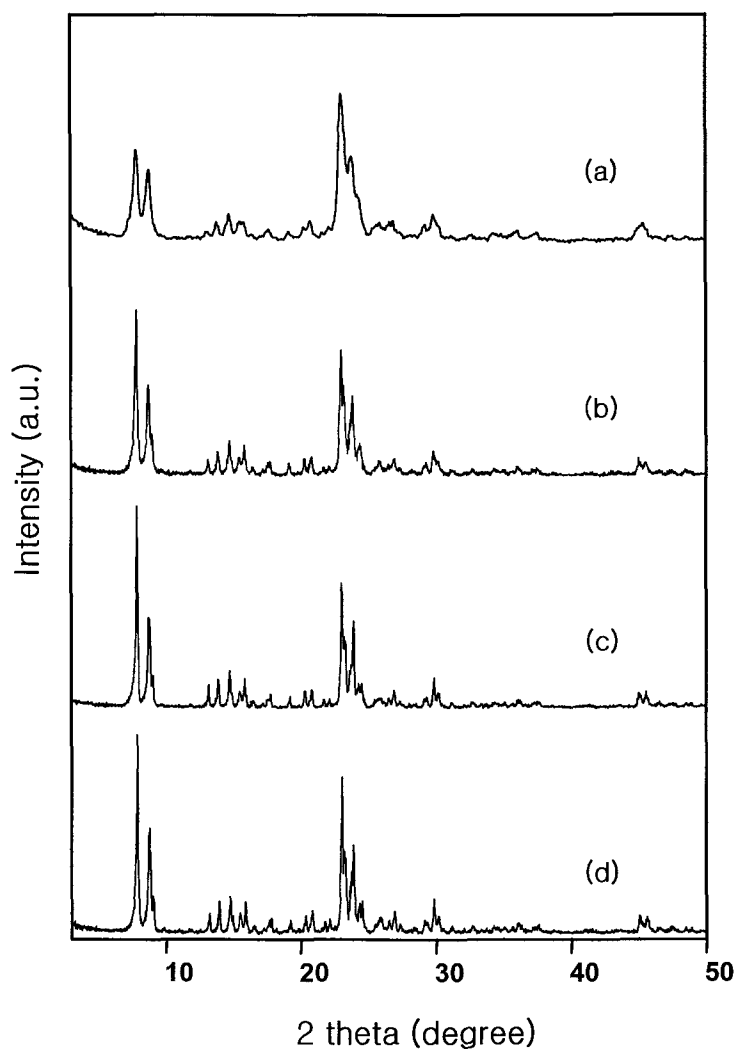


그림 32. Powder XRD patterns of H-ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratio: (a) Si/Al=25, (b) Si/Al=40, (c) Si/Al=140 and (d) Si/Al=200.

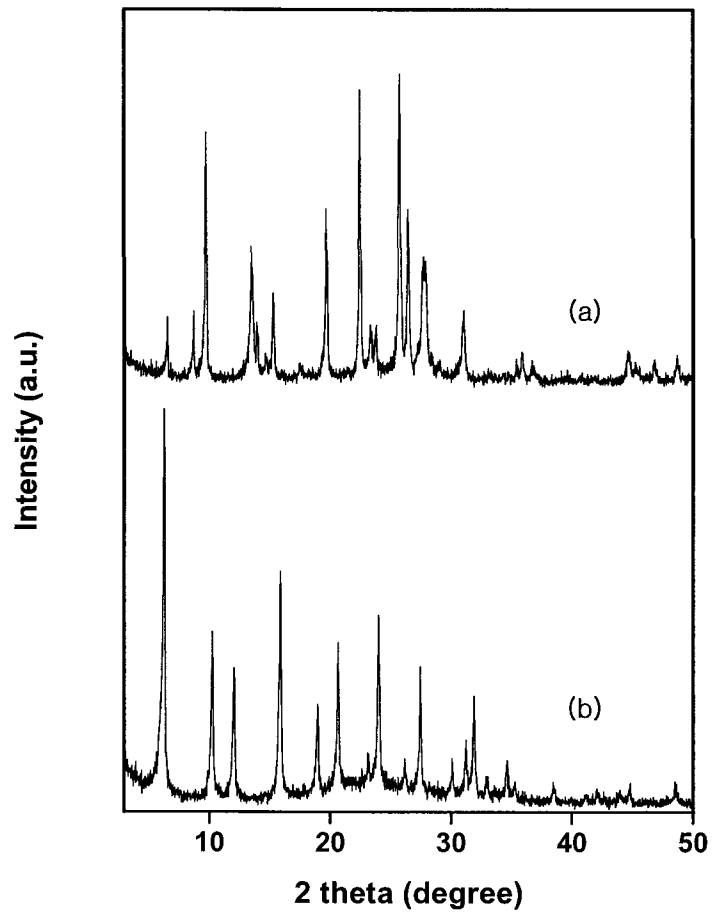


그림 33. Powder XRD patterns of zeolites: (a) H-Mordenite (12.5) and (b) H-Y zeolite (30) where numbers in parenthesis indicate Si/Al ratio.

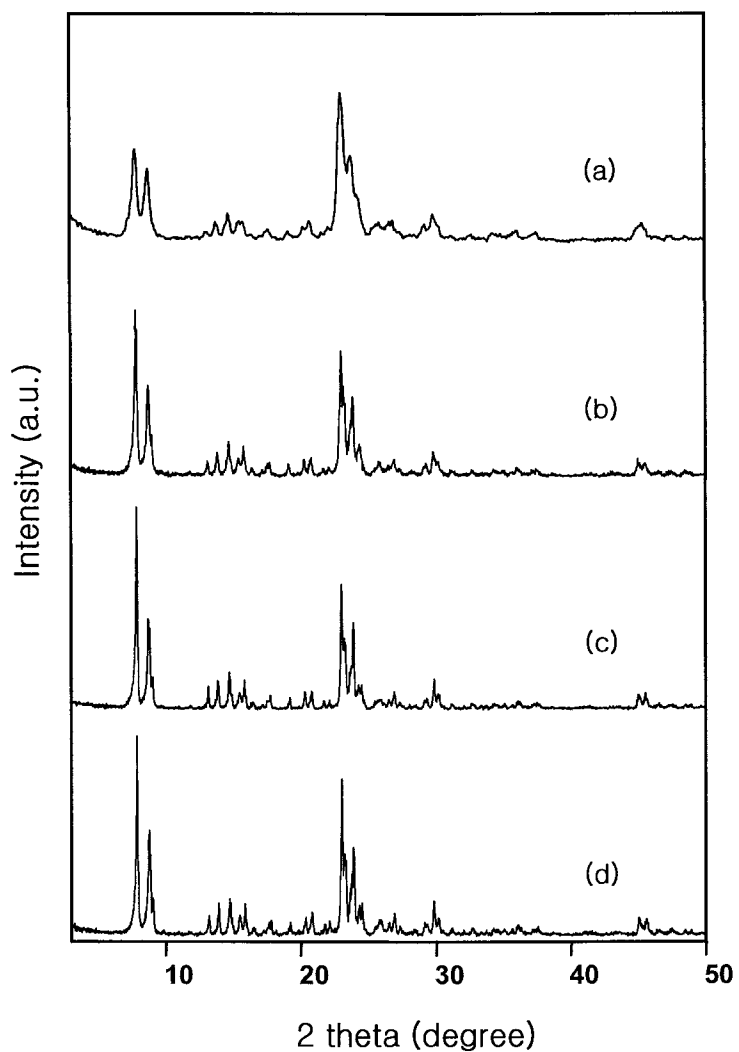
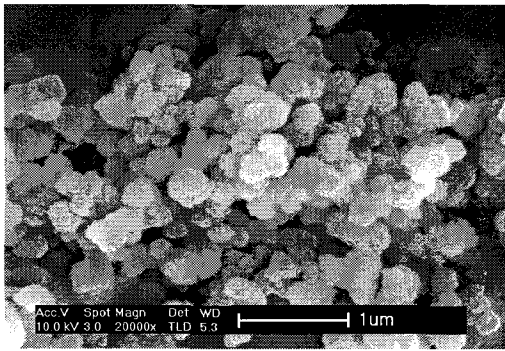
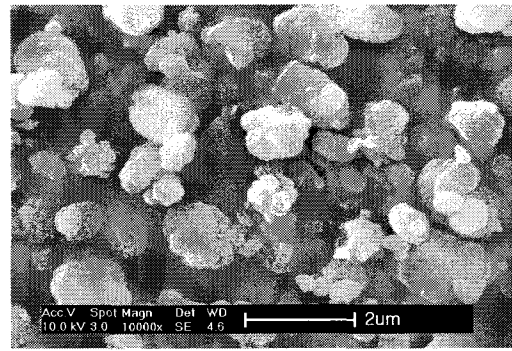


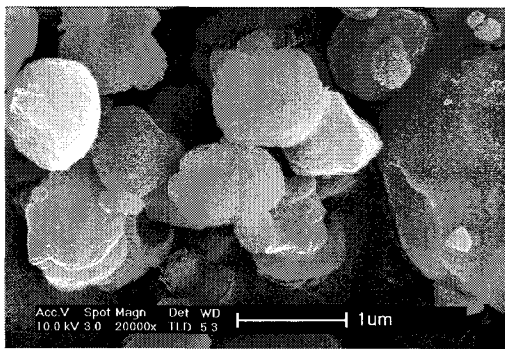
그림 34. Powder XRD patterns of (a) fresh H-ZSM-5 (140) and used catalysts at 650°C for 6h for the catalytic cracking of (b) n-paraffins, (c) i-paraffins and (d) naphthenes.



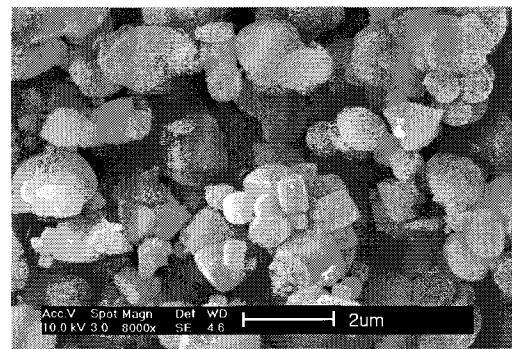
(a)



(b)

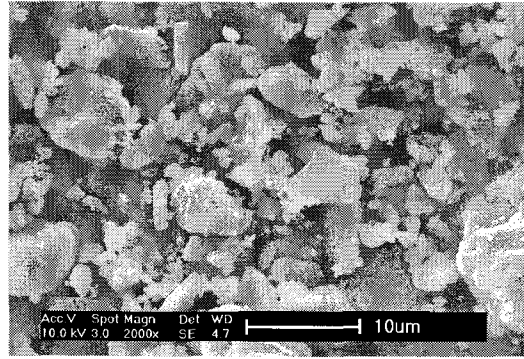


(c)

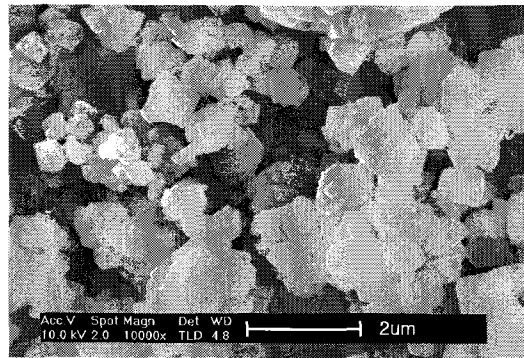


(d)

그림 35. SEM images of fresh H-ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratio: (a) Si/Al=25, (b) Si/Al=40, (c) Si/Al=140 and (d) Si/Al=200.



(a)



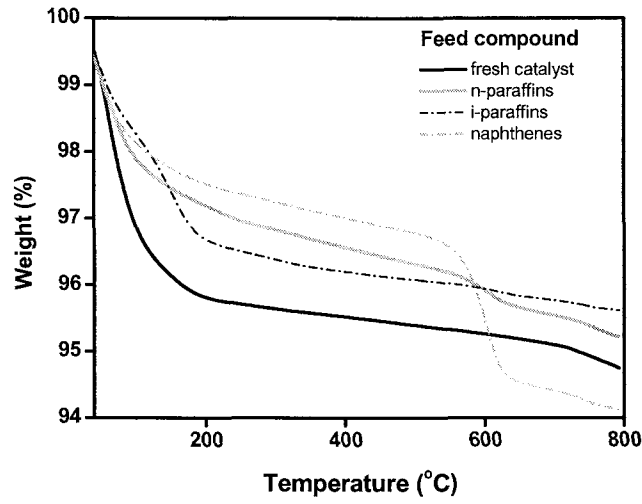
(b)

그림 36. SEM image of fresh zeolites: (a) H-Mordenite (12.5) and (b) H-Y zeolite (30)

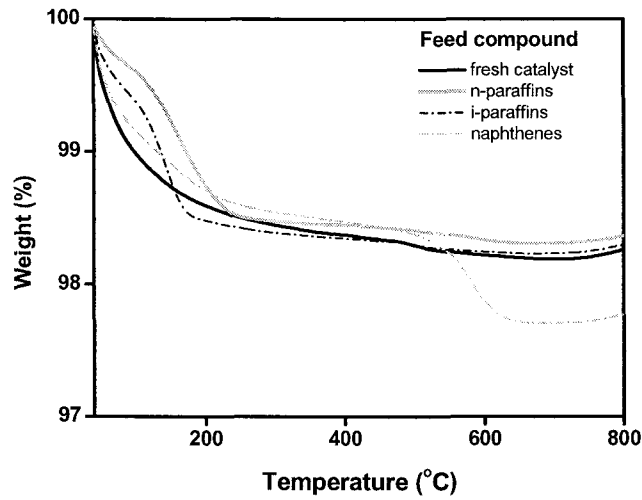
Æ 28. Physical properties of the zeolites in this work

Zeolite	H-ZSM-5								H-Mordenite	H-Y Zeolite
	25		40		140		200			
Si/Al ratio	25		40		140		200		12.5	30
Reaction	Before	After*	Before	After*	Before	After*	Before	After*	Before	Before
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	431	385	396	390	410	395	391	365	537	750
Micropore volume (cc/g)	0.18	0.16	0.16	0.15	0.18	0.17	0.17	0.13	0.19	0.28
Micropore surface area (m <sup>2</sup> /g)	370	353	340	322	378	361	361	322	506	668
Total pore volume (cc/g)	0.51	0.25	0.25	0.24	0.26	0.24	0.25	0.22	0.27	0.47

\* : Samples were obtained after catalytic cracking of n-paraffins at 650 °C for 150 min.

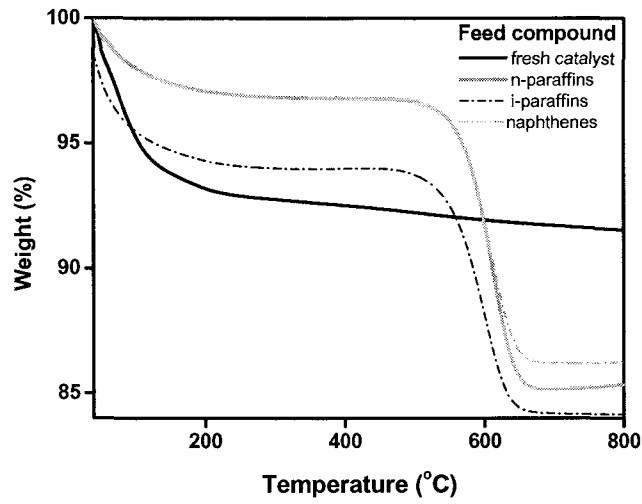


(a)

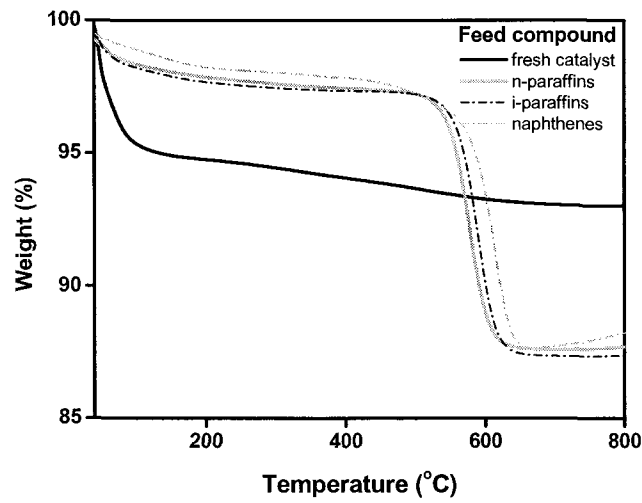


(b)

그림 37. TGA results for (a) H-ZSM-5 (25) and (b) H-ZSM-5 (200) before and after cracking of various feeds.



(a)



(b)

그림 38. TGA results for (a) H-Mordenite (12.5) and (b) H-Y zeolite (30) before and after cracking of various feeds.



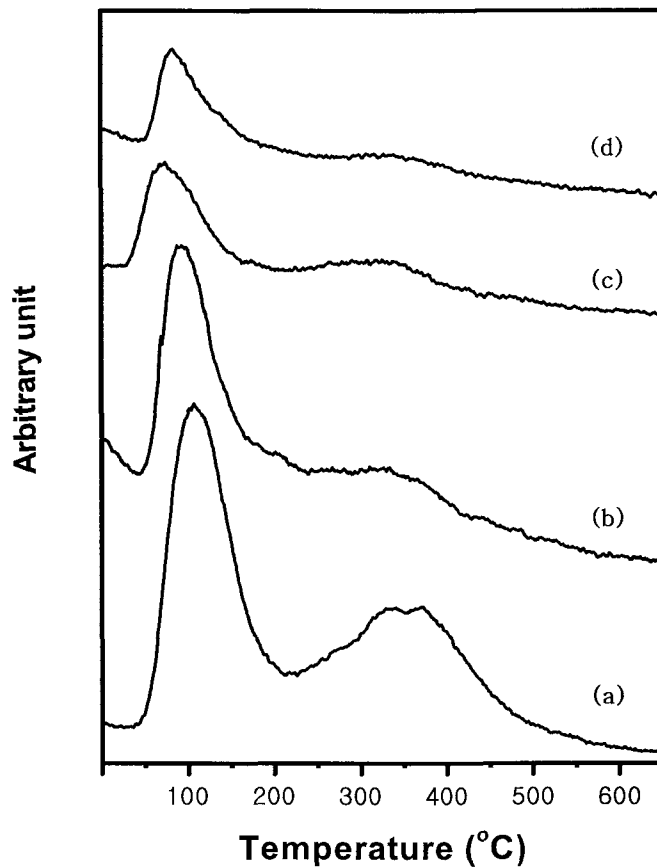


그림 39. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of fresh H-ZSM-5 catalysts with various Si/Al ratio: a) Si/Al=25, (b) Si/Al=40, (c) Si/Al=140 and (d) Si/Al=200.

## ② 열분해 반응과 촉매 접촉 분해 반응의 비교

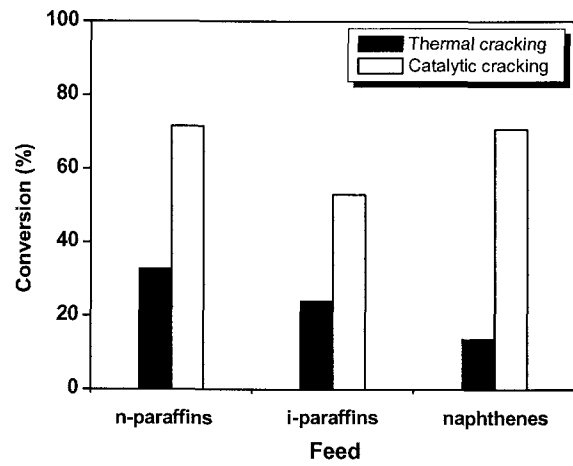
열분해 반응과 촉매에 의한 접촉 분해 반응에서 모델화합물의 분해 정도와 메커니즘 차이를 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 실험은 650°C, 상압에서 WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam ratio(wt base) = 2 의 동일한 조건에서 2시간 동안 실시하였다. 촉매는 Si/Al 비가 200인 H-ZSM-5를 사용하였다.

반응 후 생성물의 분포를 살펴보면 다음과 같다. 접촉 분해의 경우 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes 의 전환율이 각각 71.7%, 53.1%, 70.8%로 열분해를 통하여 얻은 32.8%, 24.1%, 13.7% 보다 우수한 활성을 보였다. 기체생성물의 수율 또한 접촉분해는 n-paraffins, i-paraffins,

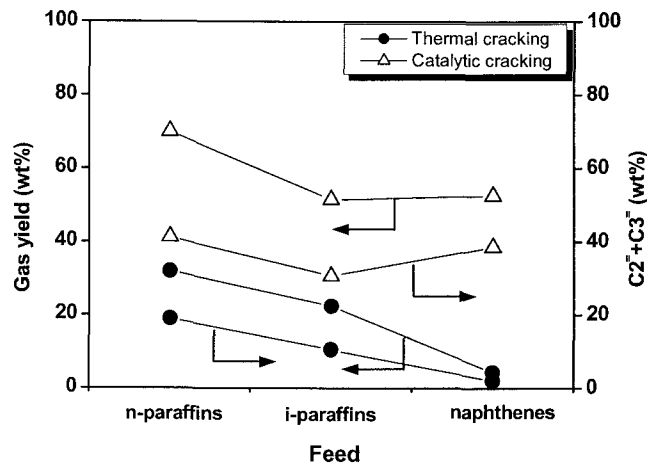
naphthenes에서 70.0%, 51.5%, 52.5%로 열분해의 32.0%, 22.4%, 4.4%로 보다 우수하였다(그림 40). 특히 naphthenes의 경우, 열분해 에서는 13.7% 밖에 반응 하지 않았으나 촉매 접촉 분해 에서는 70.8%의 높은 전환율을 보였다. 이는 naphthenes가 촉매의 산점에서 분해 되기 때문임을 유추 할 수 있다.

기체 생성물 대비 올레핀의 선택도를 살펴보면 열분해 반응은 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes에서 각각 0.59, 0.47, 0.47인 반면 접촉 분해는 0.59, 0.59, 0.73으로 접촉 분해 반응이 우수했다(표 29). 에틸렌과 프로필렌의 비를 살펴보면 열분해의 경우는 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes에서 1.76, 0.73, 0.93이고 접촉 분해는 0.82, 0.60, 0.39로 열분해가 접촉 분해보다 에틸렌이 많이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는 앞의 이론적 고찰에서 기술한 바와 같이 열분해를 할 경우에는 자유 라디칼 반응 메커니즘인 반면에 접촉 분해는 보다 더 선택성이 있는 카르보늄 이온 반응 경로를 따르기 때문이다. 접촉 분해는 hydride ion ( $:H$ ) 혹은 methide ion ( $:CH_3$ )를 수반하며 접촉 분해의 총괄 반응은 탄소수가 많은 긴 사슬의 파라핀 탄화수소가 탄소수가 적은 올레핀과 파라핀으로 분해 된다. 이로 인해 열분해는 에틸렌을, 접촉 분해는 프로필렌을 많이 생성하게 된다.

열분해의 경우 naphthenes를 분해 했을 경우에만 방향족이 0.3% 생성되었으나, 접촉분해 에서는 n-paraffins와 naphthenes 분해 후 방향족이 각각 1.6%와 17.0%가 생성되었다(표 29). 특히 naphthenes를 접촉 분해 했을 경우에 방향족이 많이 생성되었는데 이는 첫째 naphthenes의 탈 수소화 반응과, 둘째 naphthenes가 접촉 분해 반응을 통해서  $C_1-C_4$ 의 경질 탄화수소로 전환 되고 이러한 탄화수소들이 2차로 반응하여 방향족 화합물을 생성하기 때문이다[56].



(a)



(b)

그림 40. Thermal and catalytic cracking of n-paraffins, i-paraffins and naphthenes over H-ZSM-5(200) zeolite at atmospheric pressure: (a) conversion and (b) gas and olefin yield. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

Figure 29. Comparison of thermal cracking and catalytic cracking.

	Thermal cracking			Catalytic cracking		
		650			650	
Temperature (°C)						
Feed stock	n-paraffins	i-paraffins	naphthenes	n-paraffins	i-paraffins	naphthenes
Conversion (wt%)	32.76	24.05	13.73	71.68	53.10	70.82
Gas yield (wt%)						
Methane	3.85	3.43	0.53	4.73	5.58	1.80
Ethylene	12.13	4.47	1.00	18.51	11.53	10.91
Ethane	2.69	1.55	0.20	5.97	4.46	0.42
Propylene	6.90	6.11	1.07	22.68	19.09	27.64
Propane	0.19	0.23	0	4.24	1.38	0.71
C4	5.78	6.40	1.35	13.67	9.26	10.72
C <sub>2</sub> =+C <sub>3</sub> =	19.03	10.59	2.07	41.09	30.62	38.55
Total gas	31.97	22.41	4.41	69.96	51.50	52.50
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	1.76	0.73	0.93	0.82	0.60	0.39
C <sub>2</sub> =+C <sub>3</sub> = selectivity	0.59	0.47	0.47	0.59	0.59	0.73
Liquid Product (wt%)						
n-Paraffin	67.15	-	0.37	23.31	-	0.16
i-Paraffin	0.71	-	0.69	0.06	-	0.36
Naphthene	0	-	94.21	0	-	29.22
Aromatic	0	-	0.33	1.64	-	17.00

### ③ 제올라이트 종류에 따른 모델화합물의 분해 특성

10 membered ring으로 5.4×5.6Å의 straight channel과 5.1×5.5Å의 sinusoidal channel 의 3차원적인 교차로 이루어지는 기공 구조에 의하여 균일한 기공 크기와 구조를 갖고 있는 Si/Al 비가 200인 H-ZSM-5, 10 membered ring으로 6.5 × 7.0\*Å과 2.6 × 5.7\*Å의 2차원 기공 구조를 갖는 Si/Al 비가 12.5인 H-Mordenite와 12 membered ring으로 7.4Å기공크기를 갖는 Si/Al 비가 30인 H-Y zeolite에서 각각의 기공크기와 모양에 따른 촉매에서의 접촉분해 양상을 살펴 보았다. 실험은 650℃ 상압에서 WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam ratio(wt base) = 2 의 조건에서 2시간동안 실시하였다.

전환율과 생성물 분포를 살펴보면 다음과 같다. H-Mordenite는 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes에서 각각 41.5%, 33.2%, 16.3%의 전환율을 보였으며, H-Y zeolite는 57.7%, 56.5%, 87.0%, H-ZSM-5는 71.7%, 53.1%, 70.8%의 전환율을 보였다. 기체생성물 수율은 H-Mordenite 촉매에서 n-paraffins, i-paraffins, naphthenes각각에 대해 39.6%, 32.0%, 6.3%, H-Y zeolite에서 52.1%, 55.1%, 34.1%를 H-ZSM-5 촉매에서 70.0%, 51.5%, 53.5%를 보였다(그림 41). 기체생성물 수율/반응물 전환율 비를 보면 n-paraffins에서 H-ZSM-5, H-Mordenite, H-Y zeolite 각각 0.98, 0.96, 0.90, i-paraffins에서 0.97, 0.96, 0.98, naphthenes에서 0.74, 0.37, 0.40 이었다(표 30). H-Mordenite는 H-ZSM-5 보다 기공 크기가 커서 사슬이 긴 hydrocarbon이 zeolite channel 안으로 잘 들어가 우수한 활성을 보일 것으로 예상했으나, n-paraffins와 i-paraffins에서 열분해와 유사한 활성을 보였다. H-Y zeolite는 전환율은 우수하나 기체생성물 수율/전환율 비를 보면 다른 반응물에 비해 0.2~0.5정도 낮게 나타났다. 그리고 모든 반응에서 다른 촉매에 비해 methane, ethane, propane 같은 선형의 탄화수소가 많이 생성되었다.

표 30을 보면 모든 촉매에서 n-paraffins의 i-paraffins 으로의 이성화 반응은 거의 일어나지 않았고, 방향족의 생성도 5% 미만 이었다. i-Paraffins는 반응물 중 가장 낮은 활성을 보였고, 올레핀 선택도 또한 가장 낮았다. Naphthenes의 경우는 H-ZSM-5와 H-Y zeolite에서 기체 생성물 수율/반응물 전환율 비를 보면 전환율은 n-paraffins와 유사 했으나 gas로의 전환율을 낮고, 방향족이 17.0%와 53.4% 생성되었다.

앞장의 촉매 특성 분석의 TGA 분석결과(그림 37, 38)를 보면 H-Mordenite, H-Y zeolite 촉매에서 10% 정도의 coke와, naphthenes를 반응물로 한 H-ZSM-5촉매에서 1%의 coke가 생성되었다. 표 30과 TGA 결과를 결부해서 해석해 보면 naphthenes가 방향족과 coke형성의 원인임을 알 수 있다. 또한 H-ZSM-5 촉매가 증질 납사 접촉분해에 가장 적합한 촉매임을 확인 할

수 있었다.

촉매 크래킹 반응에서 coke 형성을 억제하기란 매우 어려운 일이다. 수 mm에서 수 cm두께로 생성되는 코크는 열전달을 둔하게 만들기 때문에 반응 온도를 맞추기 위하여 점차 높은 온도를 유지해야하고 그로 인하여 더 많은 코크가 생성되고 이와 동시에 압력강하를 유발하여 올레핀 수율이 저하된다[38]. 그러므로 효과적으로 naphthenes의 방향족으로의 전환을 막을 수 있는 방법 개발이 필요하다 할 수 있다.

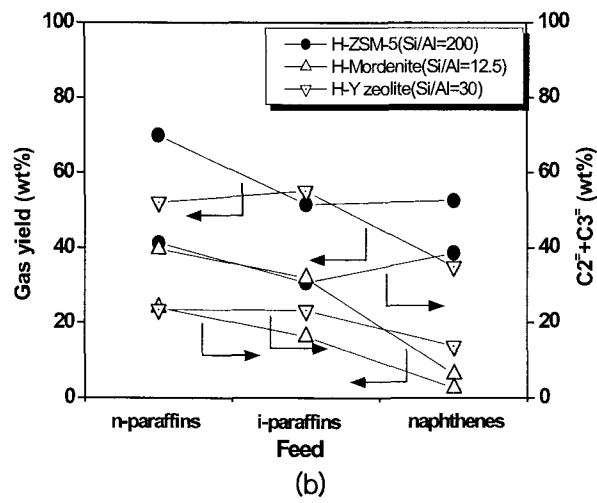
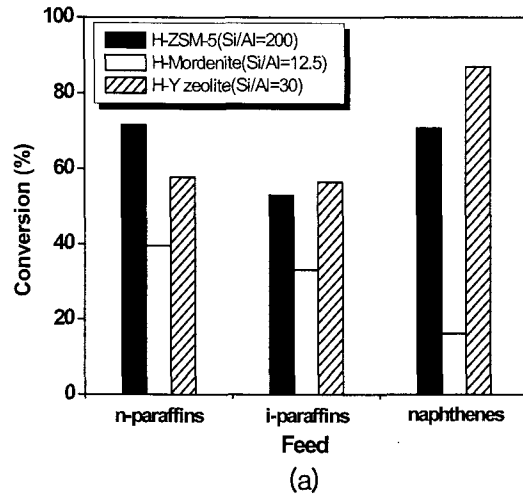


그림 41. Variation of cracking as a function of zeolite structure: (a) conversion and (b) gas and olefin yield. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

표 30. Catalytic cracking of n-paraffins, i-paraffins and naphthenes over various catalysts.

Zeolite	H-ZSM-5 (Si/Al=200)	H-Mordenite (si/Al=12.5)	H-Y (Si/Al=30)	H-ZSM-5 (Si/Al=200)	H-Mordenite (Si/Al=12.5)	H-Y (Si/Al=30)	H-ZSM-5 (Si/Al=200)	H-Mordenite (si/Al=12.5)	H-Y (Si/Al=30)
Temperature (°C)				650					
Feed stock	n-Paraffins			i-Paraffins			Naphthenes		
Conversion (wt%)	71.68	41.52	57.72	53.10	33.20	56.50	70.82	16.24	87.03
Gas yield (wt%)									
Methane	4.73	4.80	7.13	5.58	4.83	6.98	1.80	0.73	5.72
Ethylene	18.51	14.40	9.87	11.53	6.36	6.69	10.91	0.99	3.70
Ethane	5.97	3.52	6.48	4.46	2.46	4.24	0.42	0.32	2.65
Propylene	22.68	9.61	13.62	19.09	9.93	16.57	27.64	1.54	10.06
Propane	4.24	0.31	4.07	1.38	0.41	4.03	0.71	0	5.99
C4	13.67	6.44	10.76	9.26	7.43	16.43	10.72	1.76	6.67
Total gas	69.96	39.61	52.09	51.50	31.95	55.09	52.50	6.28	34.95
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	0.82	1.51	0.73	0.60	0.65	0.41	0.39	0.64	0.37
Liquid Product (wt%)									
n-paraffin	23.31	59.96	42.28				0.16	0.24	0.20
i-paraffin	0.06	0	0.26				0.36	0.17	0.15
Naphthene	0	0.33	0				29.22	92.69	12.93
Aromatic	1.64	0.07	5.20				17.00	0.62	53.40



#### ④ Si/Al 비에 따른 촉매 접촉 분해 반응

제올라이트 종류에 따른 촉매 분해 반응결과 H-ZSM-5 촉매에서 반응물의 전환율과 올레핀 수율이 가장 높음을 알 수 있었다. 이에 H-ZSM-5 촉매 상에서 제올라이트의 산세기가 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 Si/Al 비가 25, 40, 140, 200 인 H-ZSM-5를 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam ratio(wt base) = 2의 조건으로 각각의 반응물에 대해 2시간 동안 촉매 접촉 분해 반응을 하였다.

Si/Al 비가 25, 40, 140, 200으로 증가함에 따라 기체생성물 수율과 올레핀 전환율은 줄어들었다. 그 중 에틸렌은 n-paraffins에서 28.3%, 27.5%, 24.8%, 18.5%, i-paraffins에서 25.0%, 19.2%, 16.1%, 11.5%, naphthenes에서 26.9%, 20.4%, 17.9%, 10.9% 로 모든 반응물에서 Si/Al 비가 증가함에 따라, 활성점인 산점수의 감소로 수율이 선형적으로 감소하였다. 프로필렌 또한 Si/Al 비가 증가함에 따라 n-paraffins에서는 26.4%, 27.0%, 24.9%, 22.7%, 24.9%, 22.7%, i-paraffins에서는 25.4%, 23.0%, 22.1%, 19.1%로 에틸렌에 비해 감소 폭은 작지만 수율이 줄어드는 경향을 나타내었다. 그러나 naphthene의 경우는 제올라이트의 산점 수에 상관없이 27.2~29.5% 사이의 일정한 수율을 유지하였다(그림 42).

반응물의 전환율이 낮을수록, 즉 제올라이트의 산점수가 작아질수록 C<sub>4</sub>/기체생성물 수율이 n-paraffins에서 0.13, 0.13, 1.14, 0.20, i-paraffins에서 0.11, 0.12, 0.13, 0.18, naphthenes에서 0.12, 0.15, 0.16, 0.21 로 나타났다. 촉매의 활성점이 줄어들면서 분해 반응이 감소하며 상대적 인 C<sub>4</sub> 화합물의 형성이 높게 나타났고, 에틸렌/프로필렌 비가 줄어들었다(표 11-13).

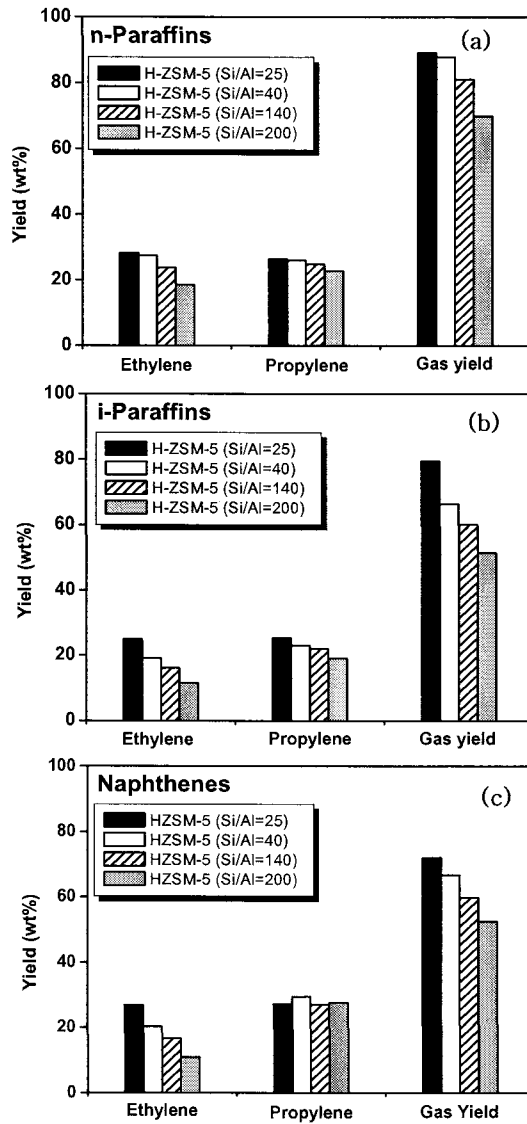


그림 42. Variation of cracking as a function of zeolite Si/Al ratio: (a) n-paraffins, (b) i-paraffins and (c) naphthenes. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV=2h<sup>-1</sup>, oil/steam=2)

⌘ 31. Product distributions obtained by catalytic cracking of n-paraffins over different Si/Al ratio of H-ZSM-5 at 650°C.

H-ZSM-5				
Si/Al ratio	25	40	140	200
Temperature (°C)	650			
Feed stock	n-Paraffins			
Conversion (wt%)	-	-	-	71.68
Gas yield (wt%)				
Methane	5.95	7.08	6.51	4.73
Ethylene	28.27	27.46	24.75	18.51
Ethane	8.48	8.21	7.59	5.97
Propylene	26.36	26.98	24.85	22.68
Propane	7.68	5.69	5.33	4.24
C4	11.56	12.05	11.64	13.67
Total gas	89.09	87.87	81.09	69.96
$C_2^=/C_3^=$	1.08	1.02	0.99	0.82

⌘ 32. Product distributions obtained by catalytic cracking of i-paraffins over different Si/Al ratio of H-ZSM-5 at 650°C.

H-ZSM-5				
Si/Al ratio	25	40	140	200
Temperature (°C)	650			
Feed stock	i-Paraffins			
Conversion (wt%)	-	-	-	53.10
Gas yield (wt%)				
Methane	8.16	7.45	6.11	5.58
Ethylene	25.01	19.16	16.13	11.53
Ethane	7.80	6.01	5.24	4.46
Propylene	25.35	23.02	22.08	19.09
Propane	3.90	2.48	2.04	1.38
C4	8.68	7.85	7.82	9.26
Total gas	79.50	66.38	60.20	51.50
$C_2^=/C_3^=$	0.99	0.83	0.73	0.60

33. Product distributions obtained by catalytic cracking of naphthenes over different Si/Al ratio of H-ZSM-5 at 650°C.

H-ZSM-5				
Si/Al ratio	25	40	140	200
Temperature (°C)	650			
Feed stock	Naphthenes			
Conversion (wt%)	-	-	-	70.82
Gas yield (wt%)				
Methane	2.92	2.86	2.85	1.80
Ethylene	26.89	20.38	17.93	10.91
Ethane	1.34	1.07	0.88	0.42
Propylene	27.20	29.51	27.44	27.64
Propane	3.41	2.01	1.89	0.71
C4	8.85	9.92	9.99	10.72
Total gas	72.02	66.67	61.84	52.50
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	0.99	0.69	0.65	0.39

## ⑤ 반응온도에 따른 촉매 접촉 분해 반응

제올라이트 산세기에 따른 촉매 분해 반응결과 H-ZSM-5 촉매의 Si/Al 비가 작을수록 올레핀 수율이 증가함을 알 수 있었다. Si/Al 비가 25, 200인 H-ZSM-5에서의 반응온도에 따른 분해 특성을 살펴보았다. 반응은 550℃, 600℃, 650℃로 온도를 상승시키며 상압에서 WHSV=2h<sup>-1</sup>, oil/steam ratio(wt base) = 2 의 조건에서 각 반응물 별로 2시간동안 수행 되었다.

Si/Al 비가 25인 H-ZSM-5 촉매 상에서 온도별 각 반응에 대한 에틸렌, 프로필렌의 수율과 기체 생성물의 수율을 그림 43에 나타내었고, 자세한 기체 생성물 분포는 표 34에 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 모든 반응물에 대해 기체 생성물과 올레핀의 수율은 증가 하였다. 그 중 n-paraffins를 예로 들면 자유 라디칼 반응 생성물인 에틸렌의 수율과 선택도는 반응온도가 550℃, 600℃, 650℃로 상승함에 따라 14.1%, 20.7%, 28.3%로 선형적으로 증가하였으나, 반면에 상대적으로 프로필렌의 증가 폭은 16.8%, 22.8%, 26.4%로 에틸렌 증가 폭에 비해 적음을 알 수 있다. 이는 첫째 반응온도가 올라갈수록 프로필렌과 C<sub>4</sub>의 선택도가 감소하는 것으로 보아 열분해의 영향으로 1차분해 반응에 의해 생성된 C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>의 연속분해 반응이 이루어지고, 둘째 Si/Al 비가 25인 강한 산점 하에서 반응물들이 C<sub>5</sub>이하의 탄화수소로 크래킹 되고 이러한 생성물들 중 특히 프로필렌과 프로판이 2차로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성하기 때문이라 할 수 있다[56].

Si/Al 비가 200인 H-ZSM-5 촉매 상에서 온도별 각 반응에 대한 전환율과 기체 생성물 수율을 그림 44과 그림 45에 나타내었고, n-paraffins와 naphthenes의 반응 후 액체 생성물을 그림 46에 나타내었다. i-Paraffins의 액체생성물은 휘발성이 강하여 -6℃의 응축기로 회수가 불가능 하였다. Si/Al비가 200인 H-ZSM-5는 Si/Al 비가 25인 H-ZSM-5에 비해 산점수가 작으므로 전반적인 촉매활성이 낮게 나타났다. n-Paraffins의 예를 들면 온도를 반응 온도를 550℃, 600℃, 650℃로 상승시킴에 전환율은 36.1%, 41.4%, 71.7%로, 기체 생성물 수율은 34.8%, 41.0%, 70.0% 증가하나 산점수가 작으므로 550℃, 600℃ 에서는 반응결과의 큰 차이는 없음을 알 수 있다. Si/Al 비가 큰 zeolite의 경우 높은 활성을 얻기 위해서는 650℃ 이상의 고온에서의 반응이 필요하다 하겠다.

Si/Al비가 25, 200인 H-ZSM-5 촉매 모두에서 온도가 상승할수록 에틸렌/프로필렌의 비 차이가 커짐에서 알 수 있듯이, hydrocarbon 크래킹 반응 중 C<sub>5</sub> 이상의 올레핀들이 열적 크래킹 반응을 일으킬 때 주요생성물은 에틸렌이므로 에틸렌의 경우, 강 산점의 변화와 더불어 hydrocarbon의 크래킹 효과가 동시에 고려되어야 할 것이다[58].

액체 생성물을 살펴보면 n-paraffins는 반응 후 생성물의 대부분 C<sub>4</sub>이하의 기체로 전환되며, 액체생성물이 1.5% 미만이다. 반면 naphthenes의 경우 반응 후 생성물의 7~25%정도가 방향족 화합물로 전환됨을 알 수 있다(표 35). 그러므로 촉매를 이용한 중질유 전환반응의 경우 생성된 방향족의 대부분은 naphthene으로부터 전환된 것이라 할 수 있을 것이다. 또 방향족 화합물은 또한 반응온도가 높을수록 선택도가 높았는데, 이 중 톨루엔이 가장 많이 생성되었고 다음으로 자일렌 벤젠 순으로 나타났다. 이는 저급 올레핀으로부터 톨루엔이나 자일렌을 생성하는 반응 경로가 벤젠보다 우세하고 벤젠을 생성시키는 중간체가 톨루엔이나 자일렌을 생성시키는 중간체 보다 불안정하기 때문인 것으로 이해된다[59,60].

경질 탄화수소가 방향족 화합물을 형성하는 과정에 있어서 먼저 이러한 탄화수소가 산점에서 다량화 반응을 통하여 C<sub>6</sub> 이상의 올레핀을 만들어야 한다. 이러한 다량체는 반응성이 높아 부수적인 반응을 일으키기가 쉬운데, 이들은 다시 경질 탄화수소로 다시 크래킹 되거나 diolefin, triolefin으로 전환되고, 탈수소 고리화 반응과정을 거쳐 방향족 화합물을 형성하게 된다.

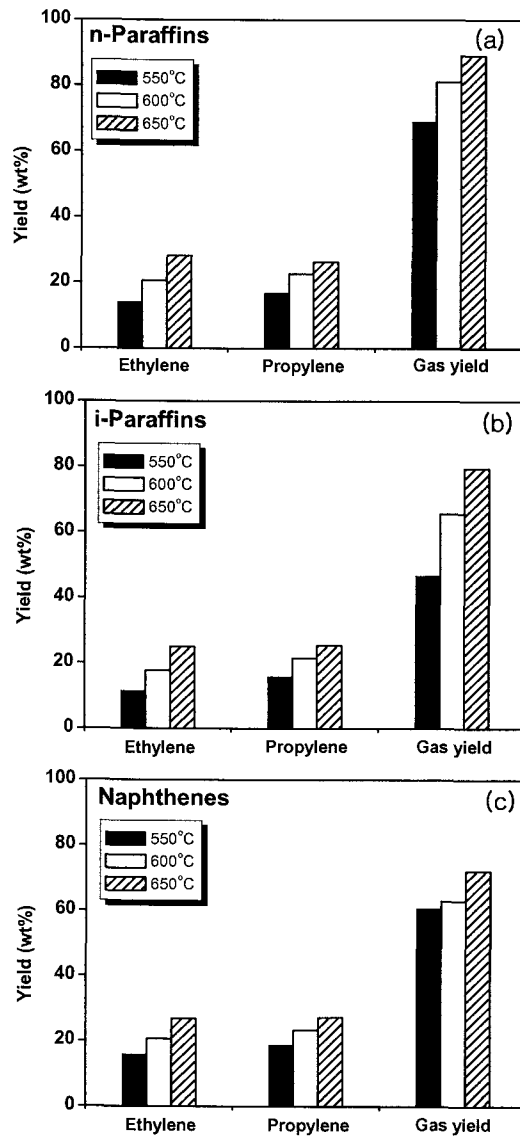


그림 43. Catalytic cracking of (a) n-paraffins, (b) i-paraffins and (c) naphthenes over H-ZSM-5(25) at different reaction temperatures. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

표 34. Product distribution obtained by catalytic cracking of n-paraffins, I-paraffins and naphthenes over H-ZSM-5(25) .

Zeolite	H-ZSM-5 (Si/Al=25)								
	550			600			650		
Temperature (°C)	n-araffins	i-Praffins	Naphthenes	n-Paraffins	i-paraffins	Naphthenes	n-Paraffins	i-Paraffins	Naphthenes
Feed stock	-	-	94.85	-	-	96.67	-	-	98.99
Conversion (wt%)	-	-	94.85	-	-	96.67	-	-	98.99
Gas yield (wt%)									
Methane	1.36	2.83	1.09	2.67	4.79	1.47	5.95	8.16	2.92
Ethylene	14.05	11.36	15.70	20.69	17.72	20.68	28.27	25.01	26.89
Ethane	5.26	5.37	0.85	7.40	6.99	0.83	8.48	7.80	1.34
Propylene	16.77	15.77	18.69	22.76	21.57	23.33	26.36	25.35	27.20
Propane	14.47	4.96	10.20	12.39	4.07	5.13	7.68	3.90	3.41
C4	16.56	9.20	12.92	14.74	9.49	10.64	11.56	8.68	8.85
Total gas	68.94	49.67	60.55	81.20	65.62	62.92	89.09	79.50	72.02
$C_2^-/C_3^-$	0.84	0.72	0.85	0.91	0.82	0.89	1.08	0.99	0.99



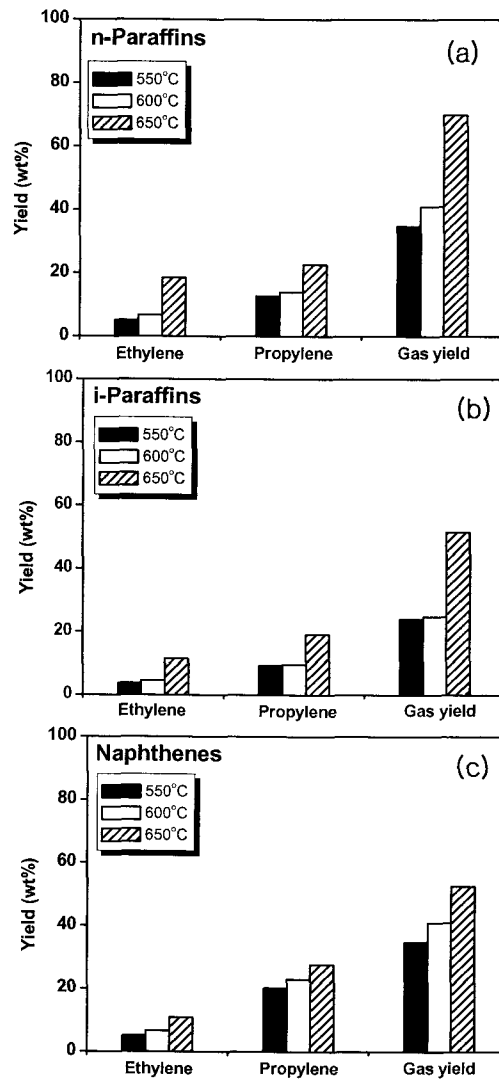


그림 44. Catalytic cracking of (a) n-paraffins, (b) i-paraffins and (c) naphthenes over H-ZSM-5(200) at different reaction temperatures. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

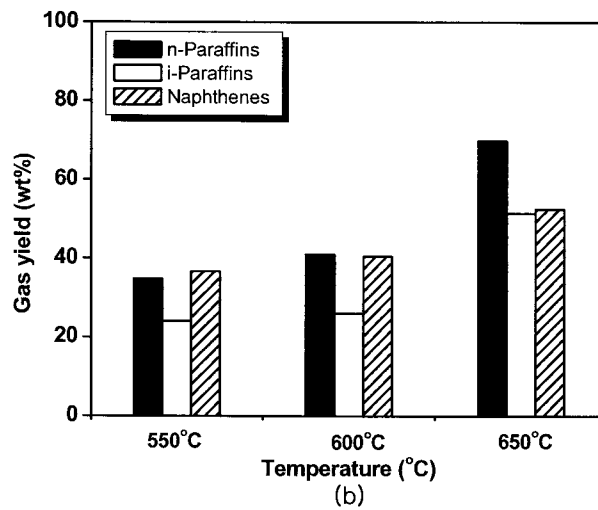
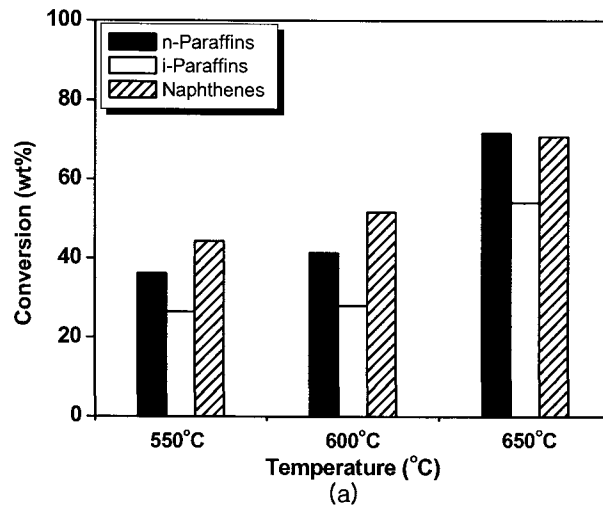


그림 45. Catalytic cracking of model compounds over H-ZSM-5(200) zeolite at different reaction temperature: (a) conversion and (b) gas yield. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

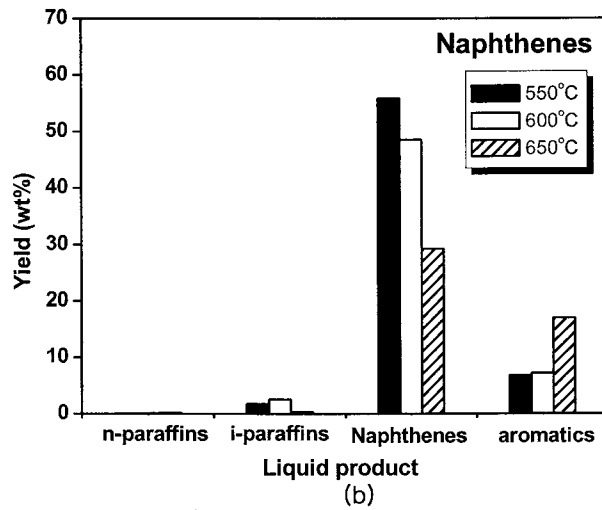
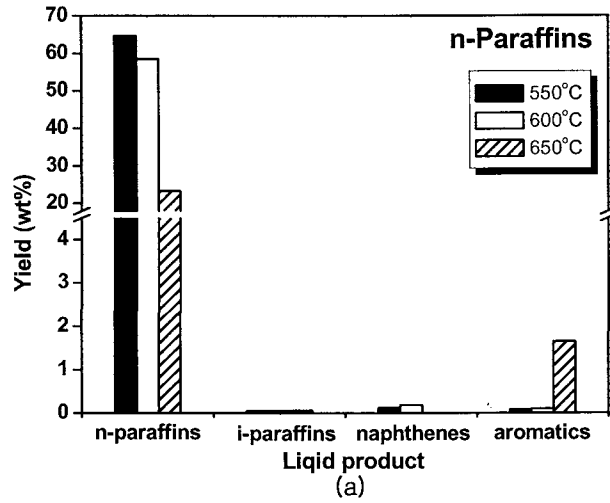


그림 46. Liquid product distribution of variety reaction temperature over H-ZSM-5(200) zeolite: (a) n-paraffins and (b) naphthenes. (Reaction conditions: temperature = 650°C, WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam = 2)

Table 35, Product distributions obtained by catalytic cracking of n-paraffins, i-paraffins and naphthenes over H-ZSM-5(200)

Zeolite	H-ZSM-5 (Si/Al=200)								
	550			600			650		
Temperature (°C)	n-Paraffins	i-Paraffins	Naphthenes	n-Paraffins	i-Paraffins	Naphthenes	n-Paraffins	i-Paraffins	Naphthenes
Feed stock									
Conversion (wt%)	36.14		44.27	41.36		51.57	71.68		70.82
Gas yield (wt%)									
Methane	1.16	1.31	0.64	1.40	2.05	0.75	4.73	5.58	1.80
Ethylene	5.08	3.70	5.12	6.72	4.50	6.55	18.51	11.53	10.91
Ethane	2.89	1.77	0.12	3.51	2.52	0.13	5.97	4.46	0.42
Propylene	12.70	9.36	20.24	13.96	9.56	22.94	22.68	19.09	27.64
Propane	3.17	1.61	0.73	3.81	0.82	0.84	4.24	1.38	0.71
C4	9.70	6.30	7.68	11.57	5.31	9.55	13.67	9.26	10.72
Total gas	34.79	24.05	34.68	41.03	24.83	40.95	69.96	51.50	52.50
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	0.40	0.40	0.25	0.48	0.47	0.29	0.82	0.60	0.39
Liquid Product (wt%)									
n-Paraffin	64.69	-	0.10	58.48	-	0.13	23.31	-	0.16
i-Paraffin	0.05	-	1.73	0.05	-	2.54	0.06	-	0.36
Naphthene	0.12	-	55.86	0.18	-	48.50	0	-	29.22
Aromatic	0.08	-	6.80	0.9	-	7.16	1.64	-	17.00

## ⑥ 반응 시간에 따른 촉매 접촉 분해 반응

H-ZSM-5 촉매 상에서 반응시간 경과에 따른 반응물 별 촉매의 활성저하 정도를 살펴보기 위해서 Si/Al 비가 140 인 H-ZSM-5를 650°C 상압에서,  $WHSV = 2h^{-1}$ , oil/steam ratio(wt base) = 2 의 조건으로 각각의 반응물 별로 6시간 동안 촉매 접촉 분해 반응을 하였다.

시간에 따른 촉매의 활성저하 정도는 n-paraffins < i-paraffins < naphthenes 순으로 나타났다. n-Paraffins는 기체 생성물 수율이 초기 83.0%에서 6시간 후 76.2%로 6.8% 활성저하가 있었고, i-paraffins는 61.4%에서 53.4%로 8.0% 활성저하 되었고, naphthenes는 초기 63.6%에서 50.8%로 12.8%의 활성 저하가 일어났다(그림 47). 이는 촉매 내부의 coke침적 및 촉매가 고온의 수증기 분위기 하에 장시간 노출되어 dealumination되기 때문이다. 활성 저하가 가장 심한 naphthenes의 경우 반응 초기에는 완만한 활성저하를 일으키다가 4시간이 지나자 활성저하 속도가 빨라졌다. 이것은 코크가 반응 초기에는 촉매의 채널 내부에 우선적으로 침적되며, 시간이 지남에 따라 촉매 외부에 침적이 되고, 침적된 코크들의 상호 작용으로 인한 뭉침 현상으로 세공이 막히게 되어 활성저하와 함께 활성 상실을 유발시킨 결과이다.

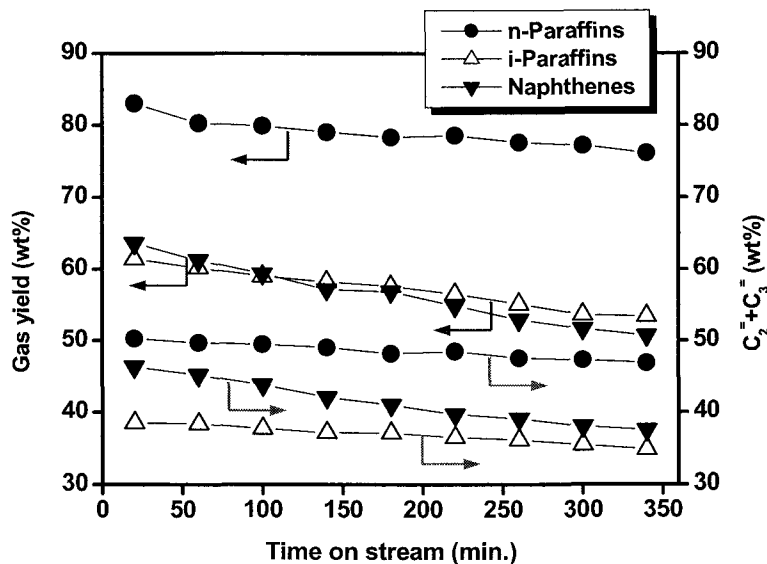


그림 47. Catalytic cracking of model compound over H-ZSM-5(140) at 650°C. (Reaction conditions: temperature = 650°C,  $WHSV = 2h^{-1}$ , oil/steam = 2)

## ⑦ 방향족 화합물의 촉매 접촉 분해 반응

위의 실험에서 방향족 화합물 생성과 coke의 주 원인이 naphthene임을 알 수 있었다. 한번 생성된 방향족은 2차 반응에 의해 다른 물질로 전환이 될 수는 없는 것인지를 확인하기 위해 Si/Al 비가 25, 200 인 H-ZSM-5를 650°C WHSV = 2h<sup>-1</sup>, oil/steam ratio(wt base) = 2의 조건으로 촉매 접촉 분해 반응을 하였다. 이 때 방향족 화합물의 조성은 각각에 대한 질량비로 benzene 7.92무게%(Aldrich, 99%), toluene 36.26무게%(Aldrich, 98.5%), p-xylene 42.29무게%(Aldrich, 99%), o-xylene 무게%(Aldrich, 98%) 로 균일하게 혼합하여 준비하였다(표 36).

Si/Al 비가 20, 200인 H-ZSM-5 촉매에서 방향족 화합물은 4.53%와 1.21%의 낮은 전환율을 보였다. 기체 생성물 수율 또한 0.9%와 0.45%로 매우 낮음을 알 수 있었다(표 37). 지금까지의 실험 결과 한번 만들어진 방향족 화합물의 고리를 깬다는 것은 매우 어려운 일이며, 방향족 화합물이 촉매 접촉분해나 탈 알킬화가 되어 고리가 깨어진다고 하더라도 대부분은 다시 aromatic으로 되돌아가거나 coke를 형성함으로써 접촉 분해 활성화에 부정적인 영향을 줌을 알 수 있었다.

表 36. Relative composition of model compound used in catalytic cracking.

	Contents in solution(wt%)	Density (-)
Aromatics		0.866
benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	7.92	0.880
toluene (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	36.26	0.865
p-xylene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	42.29	0.860
o-xylene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	13.52	0.880

表 37. Product distributions obtained by catalytic cracking of aromatics over different Si/Al ratio H-ZSM-5 at 650°C.

H-ZSM-5		
Si/Al ratio	25	200
Temperature (°C)	650	
Feed stock	Aromatics	
Conversion (wt%)	4.53	1.21
Gas yield (wt%)		
Methane	0.18	0.07
Ethylene	0.32	0.09
Ethane	0	0
Propylene	0.13	0.09
Propane	0	0
C4	0	0
Total gas	0.90	0.45
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	0.90	1.00
Liquid Product (wt%)		
n-Paraffin	0.05	0.01
i-Paraffin	0.50	0.14
Naphthene	0	0
Aromatic	98.55	99.40

(마) 나프타 집축분해 반응결과

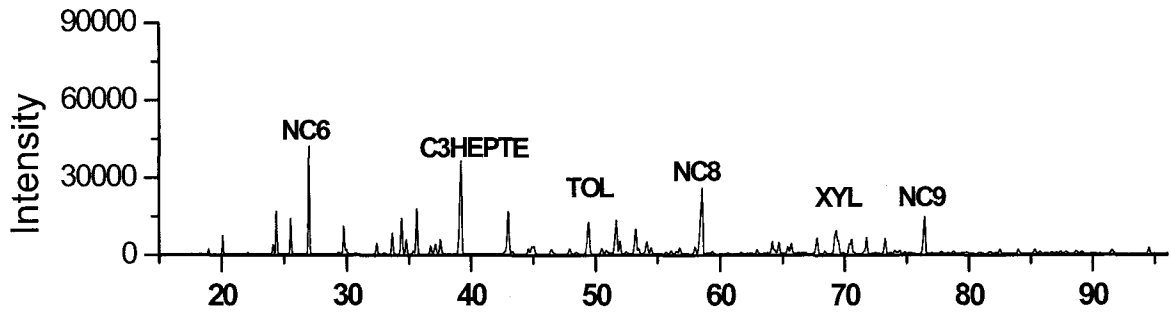


그림 48. GC 분석에 의한 나프타 조성

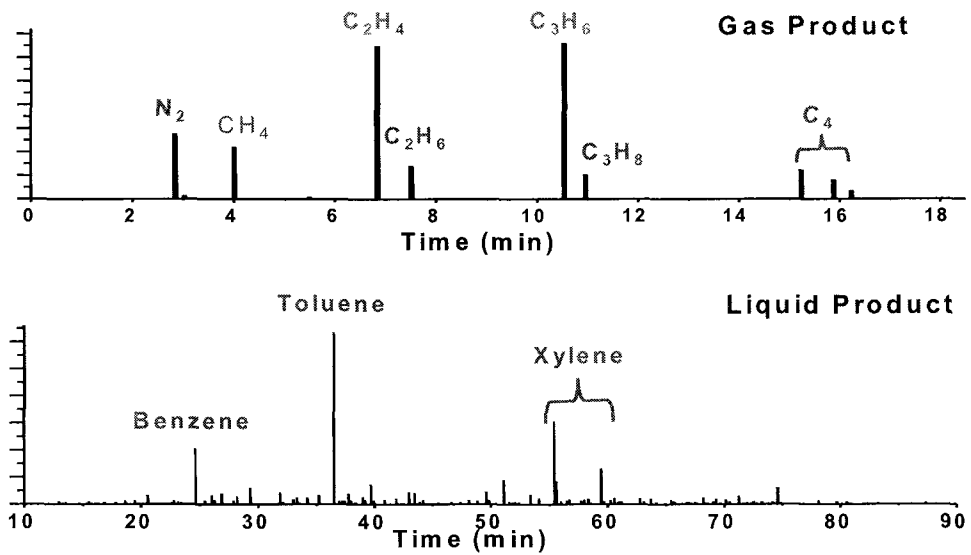


그림 49. 반응 후 생성물 성분 분석 결과 (액체 및 기체 시료)



그림 48에는 나프타 원료의 성분을 나타내는 GC 분석 결과인데, 탄소수가 5~10개 정도의 탄화수소로 이루어진 중질 나프타이며, n-파라핀 22.0%, 올레핀 11.5%, I-파라핀 33.2%, 납센 19.8%, 방향족 13.6%로 이루어져 있다. 또한 그림 49에는 반응 후 생성된 기체 및 액체 생성물의 대표적 반응 결과 GC 분석 자료인데, 기체 성분 결과 중 기준 물질인 질소가 관측되며, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판, 및 C4 성분이 차례로 검출된다. 액체 생성물의 경우 반응 후 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 화합물이 주로 생성된다.

표 38. 여러 성형축매에 따른 접촉분해 반응결과 비교표

	Feed	Product <sup>a</sup>					
		2002 <sup>b</sup>	A20 <sup>1</sup>	B50 <sup>1</sup>	C63 <sup>1</sup>	D63 <sup>1</sup>	D-1 <sup>2</sup>
n-paraffin	22.0	2.94	1.49	0.25	0.02	0.62	0.62
i-paraffin	33.2	5.32	2.48	1.18	1.00	2.41	2.43
naphthene	19.8	2.43	1.03	0.91	0.81	1.77	1.70
aromatic	13.6	16.5	31.9	30.5	27.4	29.2	29.3
olefin	11.5	1.13	0.59	0.27	0.18	0.40	0.40
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>		22.9	20.4	23.2	25.2	23.8	21.7
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		25.6	17.8	18.5	19.2	16.5	19.9
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> +C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		48.5	38.1	41.8	44.4	40.3	41.6
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> /C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.90	1.15	1.26	1.31	1.47	1.09
Total gas		71.7	59.5	64.0	68.5	64.0	65.1

<sup>a</sup>반응 시작 후 처음 세 번째 반응( 120 분) 까지의 결과를 평균한 값  
<sup>b</sup>분말시료 (1차년도 수행시 확보한 자료임)  
<sup>1</sup>반응조건 : 축매0.5g, 온도=675℃, WHSV=2h<sup>-1</sup>, 나프타/물(무계비)=2, 나프타=1.0g/h  
<sup>2</sup>반응조건 : 축매0.5g, 온도=675℃, WHSV=3h<sup>-1</sup>, 나프타/물(무계비)=2, 나프타=1.5g/h  
- 2002 : 분말형 시료  
- A20 : 성형화 시료로서 주축매가 20wt% 함유됨  
- B50 : 성형화 시료로서 주축매가 50wt% 함유됨  
- C63 : 성형화 시료로서 주축매가 63wt% 함유됨  
- D63 : 성형화 시료로서 주축매가 63wt%, 조축매가 10wt% 함유됨(D-1과 동일)

표 38에는 실험실적으로 제조한 분말형 시료(2002)와 성형화시료를 사용하여 나프타접촉분해 반응결과를 비교하였다. 분말형 시료(2002)에는 성형화에 필요한 바인더, 가소제 등이 함유되어 있지 않아 접촉분해 성능이 우수하여,  $C_2^-+C_3^- = 48.5$   $C_2^-/C_3^- = 0.90$ 을 보여주고 있다. 반면 성형화 촉매는 전체적으로 분말형 촉매보다 성능이 다소 미약하여 성형화 촉매의 성분에 따라 Total gas yield는 59.5~68.5%에 이르고, 에틸렌+프로필렌 수율은 38.1~44.4%를 나타내고 있다. 흥미로운 것은 D63 시료에 대하여 접촉시간 WHSV를 증가시켰을 때 ( $2 \rightarrow 3h^{-1}$ ) 올레핀 생성량 및 total gas yield가 향상되었으며, 프로필렌 생성량이 상대적으로 증가하였다. 이는 반응물과 촉매의 접촉시간을 짧게 함으로써 반응물이 에틸렌으로 크래킹되는 것을 최소화시킴으로써, 프로필렌의 생성량이 상대적으로 증가되는 것으로 해석된다. 반응 조건 중 접촉시간 이외 나프타/물의 중량비, 반응온도, 촉매의 조성 등에 따라 활성을 조절하여 최대의 활성을 보이는 조건을 찾을 수 있을 것이다.

(사) Long Run Test

표 39. 시간별 접촉 분해 반응 결과 비교

	Feed	Product		
		20분	10시간	19시간
n-paraffin	22.0	0.40	1.47	2.31
i-paraffin	33.2	2.15	5.74	6.58
naphthene	19.8	2.45	4.35	4.89
aromatic	13.6	31.0	28.0	28.4
olefin	11.5	0.31	0.84	1.25
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>		22.4	17.4	15.8
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		17.8	19.6	18.5
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> +C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		40.2	36.9	34.3
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> /C <sub>3</sub> <sup>-</sup>		1.27	0.89	0.86
Total gas		62.8	58.1	54.9
반응조건 : 촉매(MFI계열) 0.5g, 온도=650℃, WHSV=2h <sup>-1</sup> , 나프타/물(무계비)=2, 나프타=1.0g/h, 시간=19시간				

동일한 시료와 동일한 반응 조건에서 초기 반응 활성과 19시간 동안 반응경과 후 성능을 비교하였다. 예상과 다르게 19시간이 경과하여도 반응활성이 심각하게 감소하지 않은 것은 반응 중 도입된 수증기가 촉매 내에 코크 생성을 억제하는 것으로 해석되며, Total gas yield가 감소하는 것은 촉매 일부가 비활성화 되었기 때문이고, 프로필렌 수율이 증가(동시에 메탄 생성량이 7.6%→6.1%로 감소함)하는 것은 촉매 활성이 일부 비활성됨으로 인하여 에틸렌으로 크래킹 되는 것이 억제되기 때문인 것으로 해석된다.

(아) Regeneration 후 성능평가 (촉매 재생 후 성능 평가)

표 40. 촉매 재생에 따른 접촉 분해 반응 결과

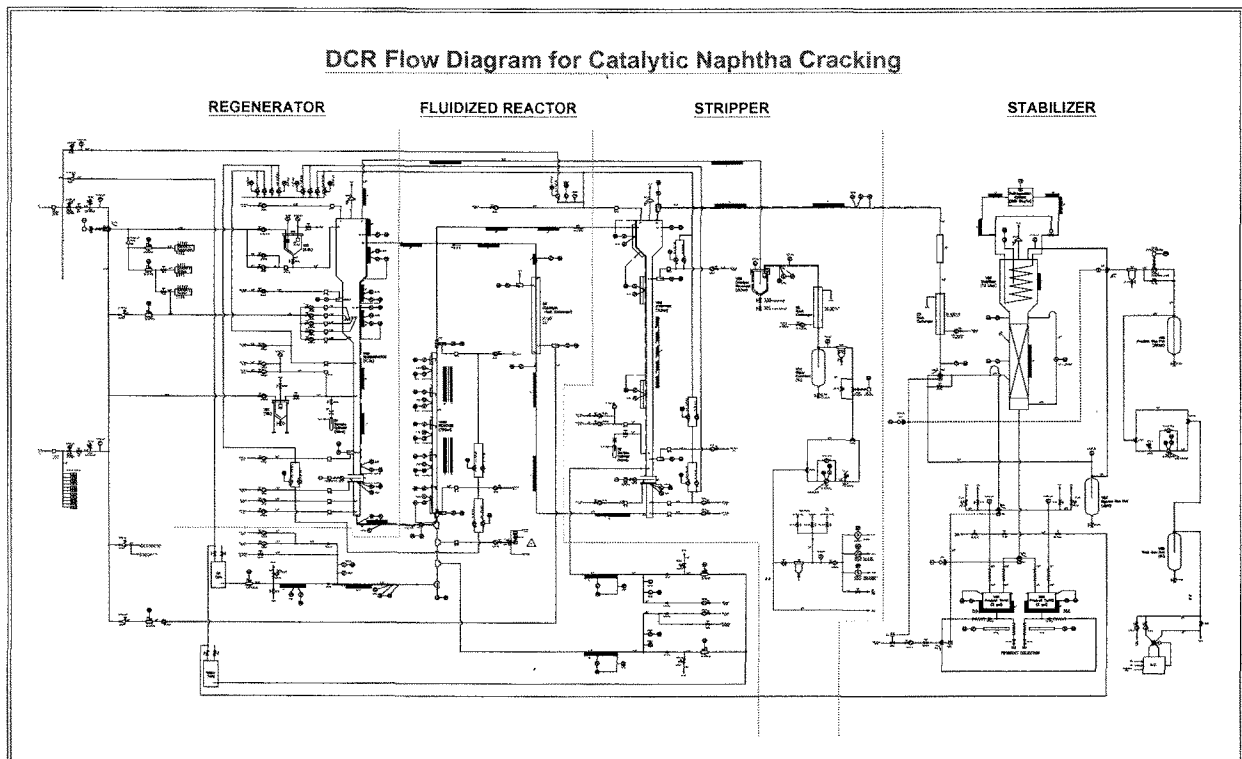
	Feed	Product		
		Fresh	1st regeneration	2nd regeneration
n-paraffin	22.0	0.02	0.483	0.603
i-paraffin	33.2	1.00	1.83	2.29
naphthene	19.8	0.81	1.39	1.74
aromatic	13.6	27.4	27.2	33.3
olefin	11.5	0.18	0.296	0.388
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	-	25.2	23.1	20.5
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	19.2	19.9	17.8
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	44.4	42.9	38.3
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-	1.31	1.16	1.15
Total gas	-	68.5	67.0	59.2

반응조건 : 촉매(C63) 0.5g, 온도=675℃, WHSV=2h<sup>-1</sup>, 나프타/물(무계비)=2, 나프타=1.0g/h  
 촉매 재생 조건 : 온도 675℃, 공기하에서(20mL/min), 2시간

표 40에는 직접 성형화한 촉매에 대해서 동일한 조건에서 1차, 2차에 걸친 촉매 재생 과정을 통한 접촉 분해 반응결과를 나타내었다. 1차 촉매 재생 후, 에틸렌 및 프로필렌의 생성량은 초기 촉매 활성에 대해 96.6%의 활성을 나타내었지만, 2차 촉매 재생 후는 86.3%의 활성을 나타내었다. 이는 아직까지 촉매 재생 조건에 대한 최적화가 이루어지지 않음으로 인해 촉매 재생이 완전히 이루어지지 않았으며, 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되었음을 보여준다. 따라서, 촉매 재생 조건의 최적화 실험이 진행 중에 있다.

(자) 연속식 유동층 접촉분해 반응기 제작 및 운전 기술 확보

유동층 접촉 분해 반응기의 제작을 위해 이에 필요한 상세 디자인 도면을 완성하였고 제작 중에 있다. 다음의 그림은 접촉분해 반응기용 P&ID 및 pilot 시스템의 사양이다.



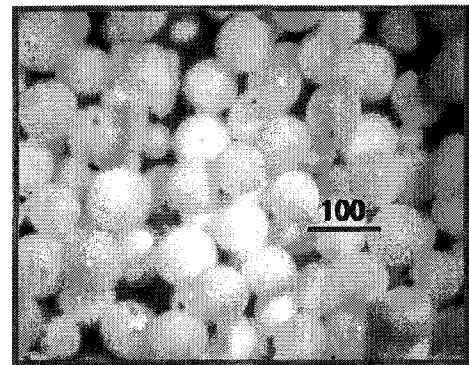
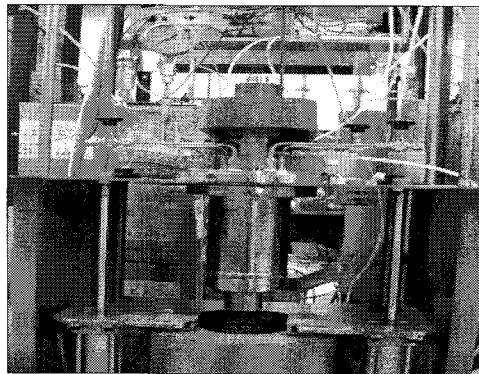
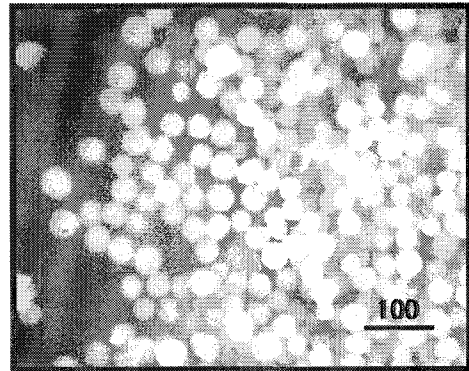
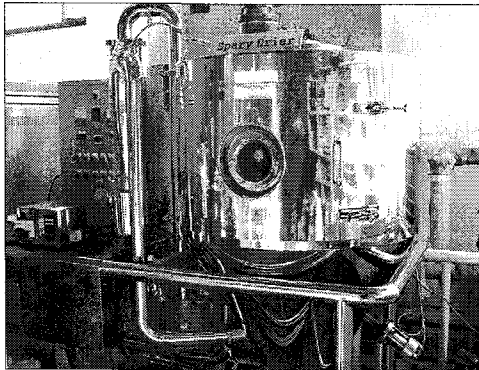
항 목	사 양	비 고
나프타 처리량	100 - 2000 g/hr	- 소량의 촉매 성능평가가 가능 하도록 설계
촉매충진량	1 - 10 kg	- 촉매량을 가변적으로 충전할 수 있도록
촉매층 온도	R.T. - 750 °C	- Feed 조성에 따라 촉매층 온도 조절 가능
반응기 운전방식	등온 & 단열 운전	- 실 공정을 모사할 수 있도록 두 가지 mode 모두에서 운전이 가능하도록 함
촉매 재생방식	연속 재생 방식	- Heat Balance에 근거한 반응기내의 촉매 순환속도로 Coke 연소열 조절
반응 압력	상압 - 2 atm	- 실 공정 압력 조건을 모사할 수 있도록
Control	PID & automatic	- 자동화 및 장기간의 무인운전을 위하여

그림 50. 제작될 유동층 접촉분해 반응기 도면 및 제품 사양

이러한 유동층 반응시스템을 운영하기 위한 기초적인 방법을 정리하여 첨부 자료1과 같은 운전교본을 작성하였다.

(3) 2차년도 연구수행 결과 요약

세부연구목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	연구 내용
접촉 분해촉매의 Matrix 설계 및 성형기술 개발	1) spray dryer에 의한 성형 촉매 제조 • spray drying 조건 최적화 • 촉매 크기 균일화 및 강도 조절 2) 바인더 및 첨가제 선정	1) 성형화 최적화 조건 조사 • Atomizer의 회전속도 • slurry 농도, • 주입속도 및 온도 등 2) 성형 후 촉매 크기 및 강도 조사 3) 성형 촉매의 성능 평가



촉매 합성 장치

성형 촉매 사진

중요결과	수열반응 및 Spray dryer에 의한 성형 최적화 조건 수립 ① Atomizer 회전속도, slurry 농도, 주입속도 및 온도 등 ② 입자형태 : micro-spheroidal ③ 성형 입자 크기 : 40~80 μm ④ AI (Arrition Index) : 10.5 (ASTM D5757-95 방법)
------	---

세부연구목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	연구 내용
접촉 분해촉매의 비활성화 원인규명 및 방지기술 개발	1) 문헌 및 경험에 의한 제조 방법 최적화 조건 습득 2) 촉매 내구성 증진을 위한 새로운 촉매 설계	1) 촉매 수명 조사 2) 촉매 재생 조건 확립 3) 촉매 수명 증진을 위한 첨가제 도입

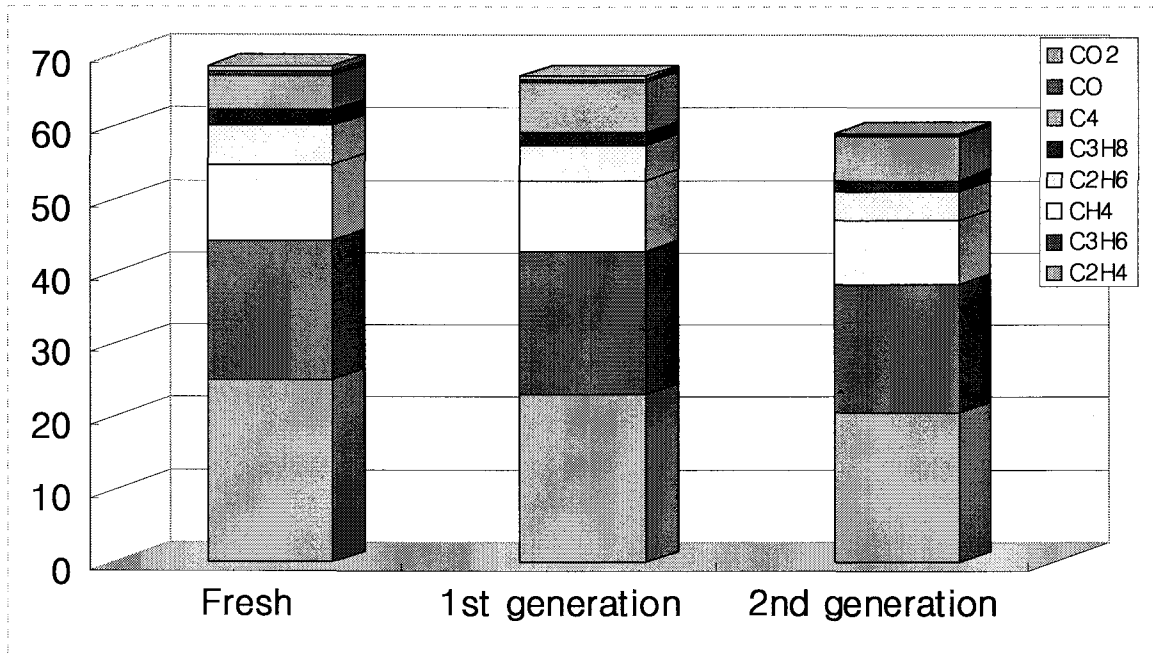


그림 51. 성형 촉매 재생 실험 결과

중요결과	<p><b>비활성화 원인규명 및 방지기술 개발</b></p> <p>① 반응 후 방향족 화합물 (BTX) 생성양 증가 및 비활성화 관측</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 납사 각 성분(n-파라핀, I-파라핀, 올레핀, 납센 등) 에 따른 접촉 분해 경로 조사</li> <li>• 납센 및 올레핀 분해후 방향족 화합물 생성에 주로 기여함을 확인</li> </ul> <p>② 비활성화 최소화를 위한 첨가제 도입</p> <p>③ Long run test (19 시간) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_2=C_3</math> : 4.5wt% 감소, <math>C_2/C_3</math> 감소 : 1.53→0.86</li> </ul> <p>④ 재생 촉매 활성 : 1차 재생 (97%), 2차 재생 (86%)</p>
------	--



세부연구목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	연구 내용
접촉분해 반응기구 해석 및 유동층 접촉분해 반응기 제작	1) 접촉분해 반응에서 납사 성분에 따른 분해 경향 및 수증기의 역할 이해 2) 산점 농도 및 산점 세기가 접촉 분해에 미치는 영향 (FT-IR, NH <sub>3</sub> -TPD) 조사 3) 모델 반응물 접촉분해에 의한 크래킹 메카니즘 이해 4) 유동층 반응기 설계/제작 및 고정층 반응기와의 성능 비교/평가	1) 접촉분해능이 우수한 3-5 종의 성형촉매 후보군 선정 2) SK제공 중질나프타를 대상 으로 접촉분해 반응 수행 3) 접촉분해 후 방향족 화합물 추가 생성 여부 조사 4) 반응조건 (온도, 나프타/ 수증기, 유속 등)이 분해 반응 전환율/선택도에 미 치는 영향 해석 5) 유동층 반응기에 의한 접촉 분해 성능평가

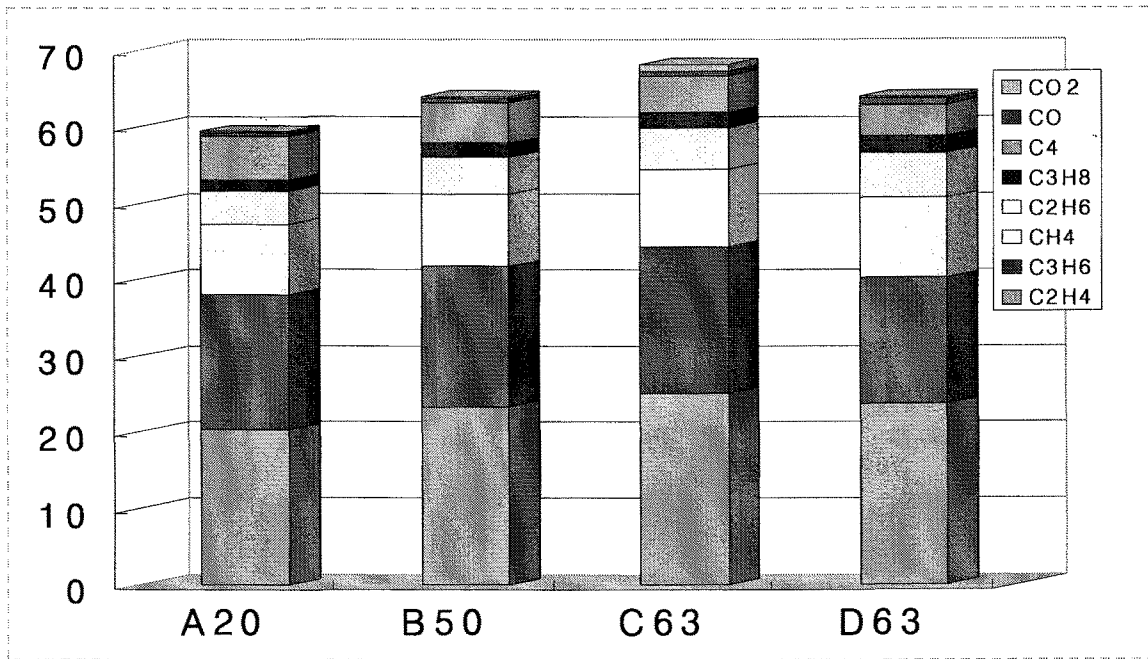


그림 52. 다양한 조성을 갖는 성형촉매에 의한 납사 접촉분해 반응 결과

### 3. 3차년도

#### 가. 연구수행 내용 및 결과

##### (1) 연구수행 내용

##### (가) bench 규모 유동층 반응 시스템 설치

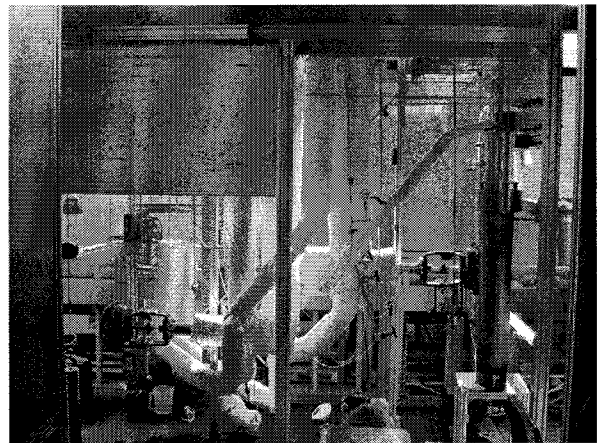
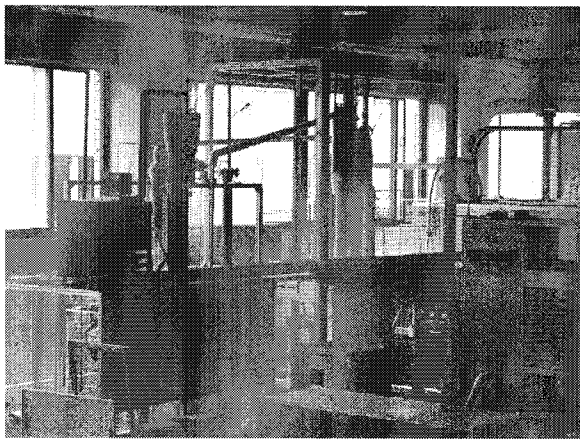


그림 53. Bench scale 규모의 유동층 반응 시스템

##### (나) Spray dryer에 의한 성형 촉매 제조

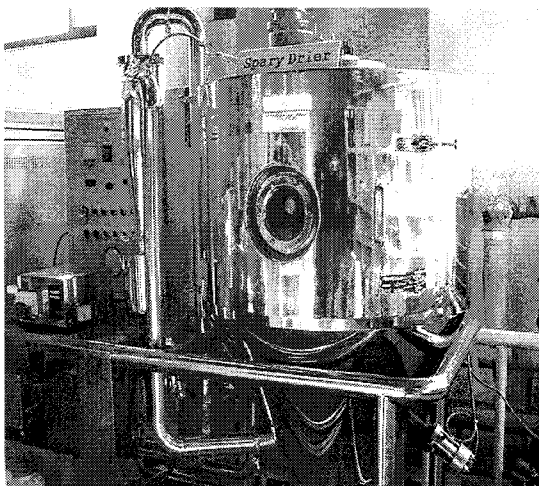


그림 54. Spray dryer

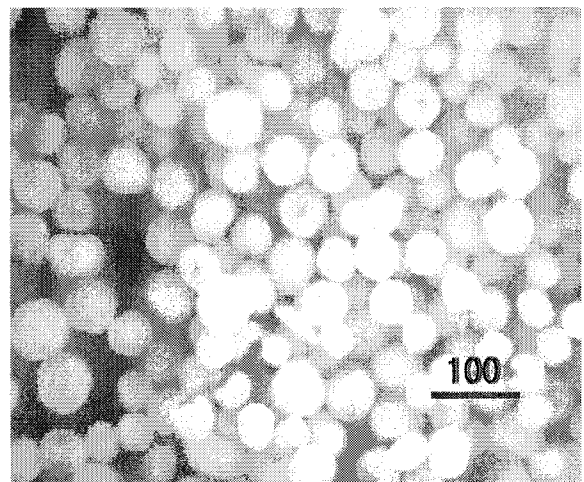


그림 55. Spray dryer에 의한 성형 촉매

#### (다) 촉매

제올라이트 및 층상 무기산화물 (Pillared clay) 계열 촉매 등

#### (라) 특성분석

- XRD : 구조확인
- BET : 표면적 및 동공크기 측정
- XPS 및 EDX: 표면 조성 확인
- TG : 열분석 및 코크생성 정량
- NH<sub>3</sub>-TPD : 표면 산성도 확인
- Al, Si-NMR : 촉매 구조 확인
- FT-IR : 산점 종류, 농도 및 강도 정량
- Attrition tester : 성형 촉매 강도조사 (ASTM D5757-95 방법 기준)

#### (마) 성형화

촉매, 바인더, 가소제 및 여러 종류의 첨가제가 혼합된 슬러리로 분무건조기를 사용하여 촉매를 성형화 한다 (분무건조기 운전조건 및 슬러리 조성 변화).

#### (바) 접촉분해 반응 수행

표 41. 나프타 원료 기본 물성 및 조성

밀 도(g/ml)	0.726
조 성(중량%)	
- n-파리핀	22.0
- i-파라핀	33.2
- 나프텐	19.8
- 방향족	13.6
- 올레핀	11.5

- ① 나프타 원료 ( 약 110종의 화합물을 함유함) 및 반응 전, 후 생성물 (액체 및 기체 상태)의 정량 분석을 위한 GC 분석조건 확립 및 peak assignment, ② GC 분석 자동화 계산 프로그램 제작 및 운용, ③ 나프타를 원료 물질로 사용하고, 본 연구에서 제조한 촉매를 사용하여 접촉분해 반응을 수행, ④ 생성물 정량 방법 : (i) 생성물은 기체와 액체로 생성되며, 액체는 냉각기를 이용하여 분리한 후 반응이 끝난 뒤 분석하였고, 기체는 가스 크로마토그래피를 사용하여 On-line으로 직접 정량분석 하였다. (ii) 생성된 기체는 N<sub>2</sub>를

표준물질로 사용하여 내부 표준물질법에 의한 방법으로 각 성분 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  등)을 정량하였다. (iii) 액체는 시료주입과 관계된 불확정성을 피하는 방법인 면적 기준화 방법을 이용하여 반응한 나프타의 각 성분 대비 생성된 성분을 각 성분 에 따라 나타나는 검출기의 감응 차이에 대한 이들 면적을 보정한 후 생성물의 무게를 모든 봉우 리의 면적의 비로부터 계산하여 각 성분을 정량하였다.

#### **(사) Bench 규모의 유동층 반응기를 이용한 성형촉매의 평가**

3차년도에 완성된 유동층반응 시스템을 이용하여 제조한 성형촉매의 납사분해 실험을 수행하 였다. 유동층 반응시스템에 loading된 촉매의 양은 약 2.2kg 이며, 반응시스템 운전조건에서반 응물(납사)을 제외한 물만 공급하면서 24시간동안 유동시켜, 촉매를 비활성화 시킨후 실험을 수행했다.

## (2) 반응 결과 및 고찰

### (가) 분무건조기에 의한 성형축매 제조 및 강도(attrition index, AI) 조사 결과

유동층 접촉분해 공정에서는 축매의 마모에 따른 문제점이 심각하기 때문에, 축매의 내마모성을 향상시키는 것이 중요하다. 축매의 마모 손실은 축매의 성능 저하는 물론 이에 따른 보충 경비를 증가시키고, 타 공정 즉, 집진에서 부가적 집진 부담과 관의 막힘 등을 유발함은 물론 축매의 재생 및 재순환에도 영향을 미치게 된다. 일반적으로 축매의 마모는 각 적용 공정 조건 하에서 접촉, 열 압력과 화학적 stress 등 다양한 원인으로 파손되어 미세 분말(주로 20 $\mu\text{m}$ 이하)로 되는 것을 의미한다. 내마모도는 일반적으로 가속 마모측정기(accelerated attrition tester)로 측정하여 마모지표(attrition index, AI) 또는 마모율(attrition rate)로 나타낸다. 마모지표는 생성된 미세분말을 시료무게에 대한 백분율로 표기한 것이며, 마모율은 시간당 %마모지표로 표기한 것이다. 내마모도는 100에서 %마모지표를 뺀 값으로 상업용 FCC축매의 내마모도는 9 slpm(standard liter per minute)에서 93%이상이지만, 88%이상이면 상업용으로 가능하다.

본 연구에서는 축매의 성형을 위해 주축매 및 조축매를 바인더와 혼합하여 분무건조 과정을 거치는데, 분무건조기 운전조건 및 슬러리 조성 변화에 따라 축매의 AI가 상이하다 (표 42 참조).

표 42. 슬러리 조성에 따른 성형 강도 비교표

	A1	A2	A3	A4
제올라이트	60.2	49.7	50.3	59.9
성분 A	6.0	17.5	17.8	12.0
성분 B	4.1	4.1	4.1	0
성분 C	7.8	7.6	10.7	10.8
성분 D	21.9	21.2	17.1	17.4
Attrition Index	43.1	2.71	14.4	46.5

예를 들어, 상기 표 42에는 제올라이트를 주 성분으로 하고, 그 이외 4가지 서로 다른 성분을 혼합하여 건조분무기로 성형축매를 제조한 결과 서로 다른 AI값을 보여주고 있는데, 일반적으로 10-15 범위의 AI를 보이는 성형 축매는 상업적으로 사용할 수 있을 것으로 알려져 있다.

그림 56에는 표 42에서 제조한 성형 촉매의 접촉분해 성능비교를 보여주고 있는데, 주성분이 제올라이트의 함량 및 네 가지의 서로 다른 성분의 함량에 따라 물리적 강도가 상이함을 보여 주고 있는데, A3 촉매의 경우 gas 수율이 약 64%, C<sub>2</sub>=+C<sub>3</sub>= 수율이 약 40%, C<sub>2</sub>=/C<sub>3</sub>= 비도 약 1.0 으로 프로필렌 생성량이 수증기 열분해에 비하여 우수하다.

본 결과로 미루어보아 제조된 촉매는 상업적인 공정에 적용 가능한 내마모 특성을 가지고 있다고 판단되며, 바인더의 특성을 개선하면 더욱 우수한 물리적 특성을 지닌 촉매의 제조가 가능하리라 예상된다.

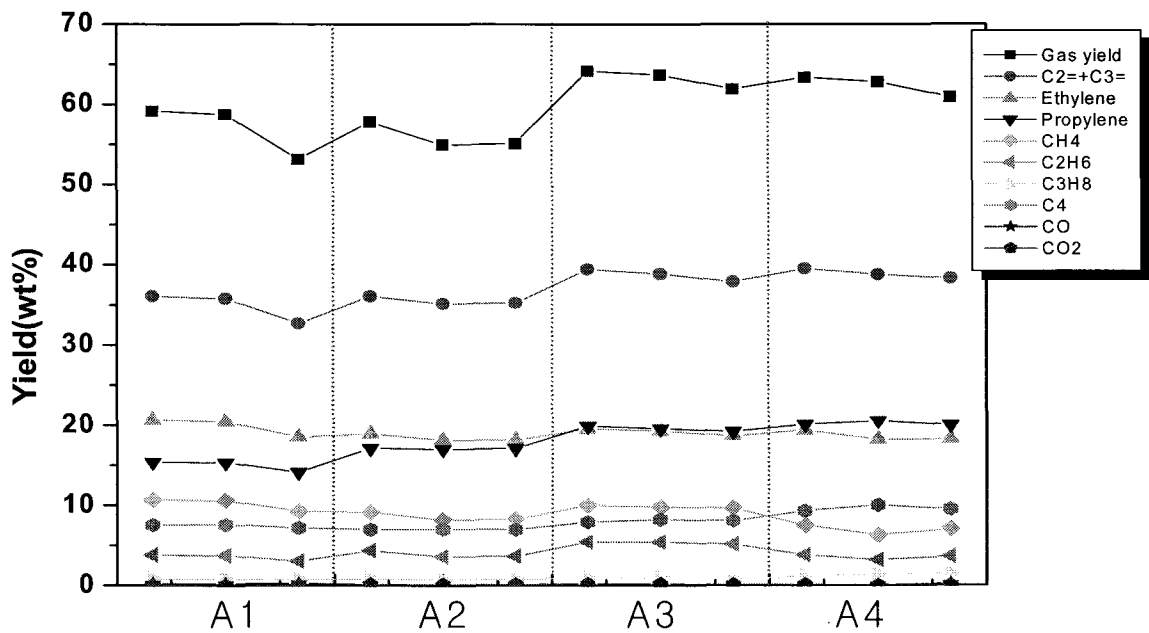


그림 56. 표 42에서 제조한 조성과 강도가 서로 다른 성형 촉매의 접촉분해 성능비교 그림

(나) 접촉분해 반응인자에 따른 성능비교 및 단순 재생에 의한 성능비교

C63 촉매를 사용하여 납사/물의 무게비에 따른 접촉분해 성능을 비교하였는데, 그림 57에서 보는바와 같이 상대적으로 물의 양이 증가 할수록 ① gas yield가 주어진 반응시간 내에서 비활성화되는 속도가 완만하고 ② C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>= 수율의 감소 속도도 확실히 느리며, ③ C<sub>2</sub>=/C<sub>3</sub>= 비의 경우 1.0에 가까운 값을 보여주어 프로필렌 생성량이 증가하며, ④ C<sub>4</sub> 생성량이 약간 증가하는 것을 관측할 수 있다. 이로부터 접촉분해시 수증기의 공급은 필수적이라할 수 있는데 이는 촉매의 비활성화, 수율의 개선에 필수적이라 판단되며, 접촉분해 반응시 물의 공급량이 매우 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

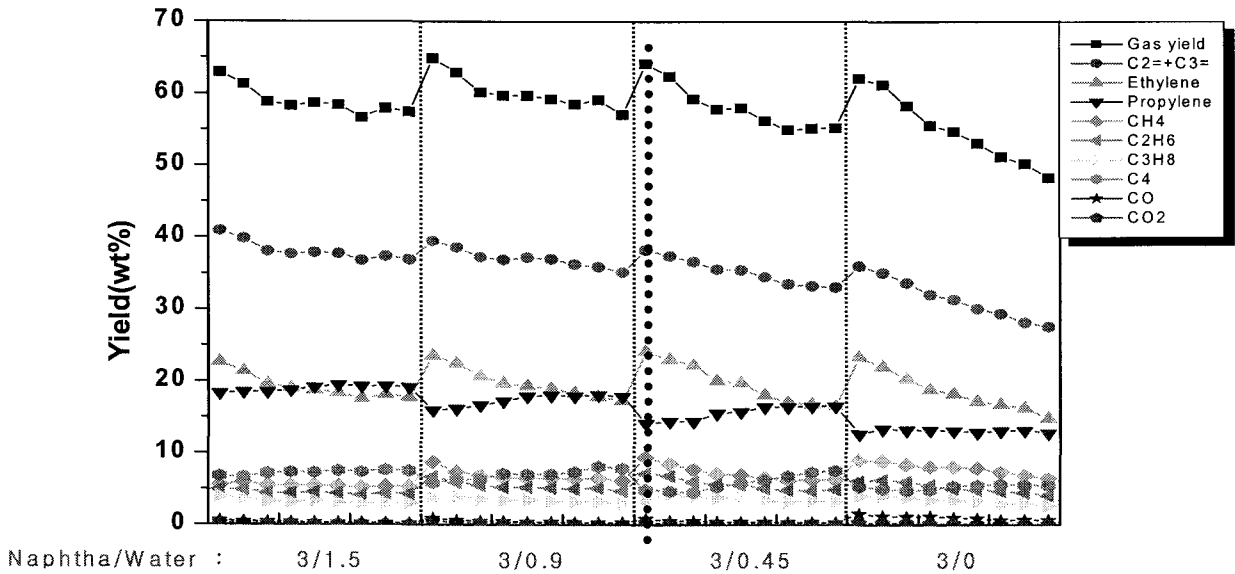


그림 57. 납사/물 무게비에 따른 접촉분해 성능비교

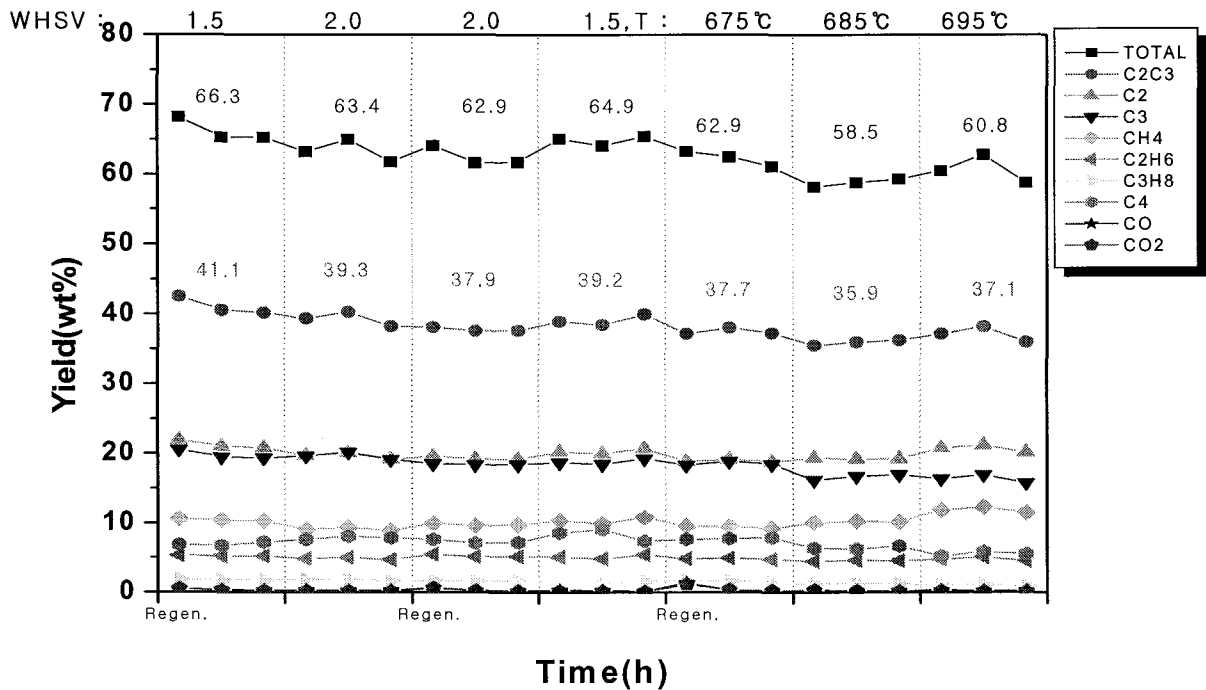


그림 58. WHSV, 반응온도 및 재생에 따른 접촉분해 성능 비교  
(반응조건 : 촉매 C63, 납사/물(무계비)=2.0, 재생조건= 710°C, 3h, 공기중)

C63 촉매를 사용하여 WHSV를 1.5에서 2.0으로 증가시켜 접촉분해 성능을 비교하였고 (반응조건 675°C, 납사/물(무계비)=2.0), gas yield가 약 3%, 올레핀 수율이 약 2% 감소하였으며, 이 촉매를 710°C에서 재생하여 WHSV를 2.0 및 1.5에서 각각 수행하였는데, 2.0에서 보다 1.5의 조건에서 gas yield와 올레핀 수율이 약 2-3% 개선되었으며, 2.0의 경우 에틸렌과 프로필렌의 생성비가 거의 같으나, 1.5의 경우 에틸렌 생성이 증가한다. 즉, 접촉시간을 조절함으로써, 경질 올레핀의 상대적인 조성을 조절할 수 있을 것으로 기대된다. WHSV=1.5에서 좀 더 우수한 수율이 관측되었으므로, 이 조건에서 반응온도 의존성을 조사하였다 (decoking 과정 없이 한 종류의 촉매를 연속으로 사용하되, 반응 온도만 변화시켜줌). 반응온도를 증가시켜도 gas yield와 경질올레핀 수율에는 큰 영향을 주지 못하였으나 (촉매를 decoking 하였다면 좀더 확실한 결과를 얻었을 것으로 기대됨), 에틸렌 및 메탄의 수율이 증가하는 반면, C4 생성량이 감소하였는데, 이것은 (온도가 증가함에 따라) 일단 생성된 C4 중 일부가 에틸렌과 메탄으로 분해되는 것으로 해석할 수 있다.



(다) 촉매 비활성화 방지 기술 조사

① 제올라이트 원료 전처리 (steaming 처리 및 산처리)

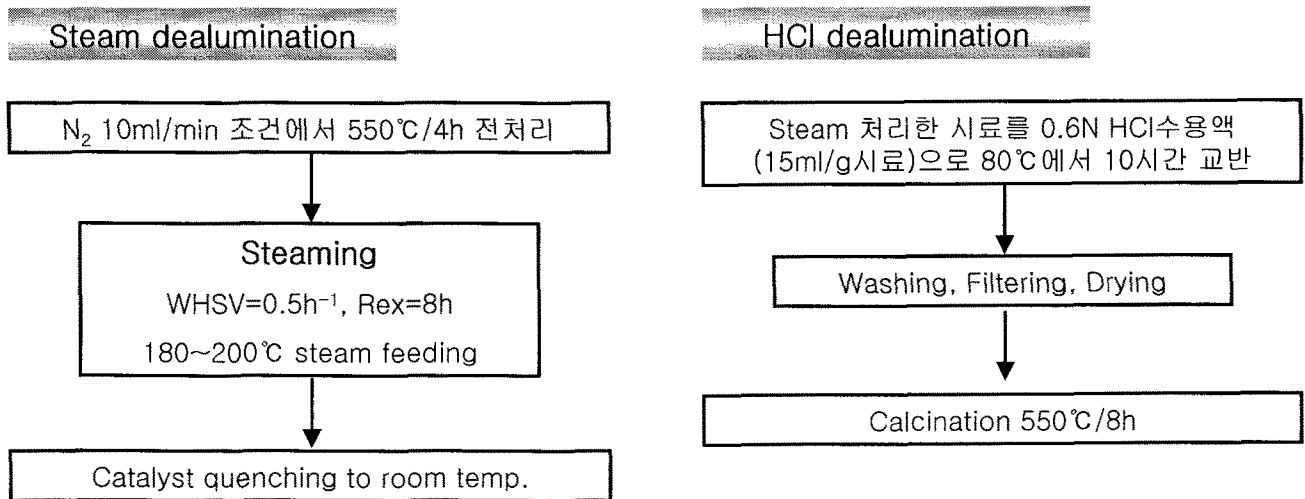


그림 59. 수증기 및 산에 의한 제올라이트원료 전처리 방법

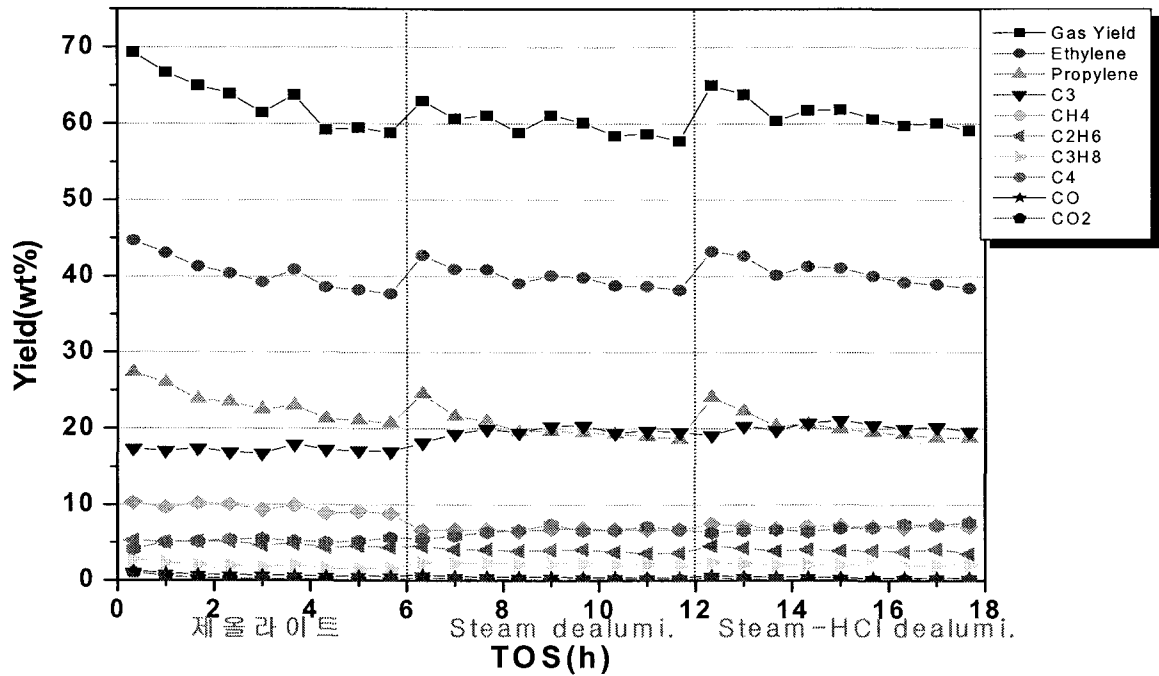


그림 60. 제올라이트 원료 전처리 전, 후 접촉분해 성능비교  
(반응조건 : WHSV=2.0h<sup>-1</sup>, 온도 675°C)

그림 59에는 성형 촉매의 내구성을 증진시키기 위하여 제올라이트 원료를 수식하는 방법을 요약하였다. 일반적으로 제올라이트는 온도가 높고 수증기가 많은 분위기에서 'dealumination'에 의하여 그리고 강한 산점들의 존재로 인하여 반응 중 형성된 올레핀, 방향족화합물 등에 의하여 쉽게 coking되어 쉽게 비활성화 된다. 따라서 필요 이상으로 강한 산점을 제거함으로써 반응 중 발생하는 dealumination과 coking을 최소화 시켜야 한다. 본 연구에서는 제올라이트 원료를 성형화 시키기 전, (문헌에 알려진 일반적인 방법으로) 고온에서 steaming 및 steaming과 산-처리 방법을 각각 시도함으로써 반응 중 발생하는 비활성화 정도의 차이를 비교하였다. 그 결과 그림 60에 수록된 것처럼 전처리 하기 전의 제올라이트 원료는 반응이 경과하면서 심하게 비활성화되어 10% 이상의 gas yield 감소 및 5% 이상의 경질올레핀 수율 감소가 관측되었다. 반면 전처리한 시료는 초기 활성은 상대적으로 작지만, (동일한 반응 조건하에서) 비활성화 정도가 많이 완화 되었다. 또한 생성되는 에틸렌과 프로필렌의 상대적인 생성량도 거의 같은 양이 생성됨을 관측하였다.

## ② 성형 촉매 수식(steaming 처리 및 산처리)

그림 61에는 성형 촉매(C63)를 그림 59의 방법과 같이 처리하여 전처리 전, 후 접촉분해 성능을 비교하였다. 성형한 C63는 초기 성능은 우수하지만, 반응이 진행됨에 따라 쉽게 비활성화되는 반면 전처리한 시료는 초기 활성은 C63에 비하여 작지만, 비활성화되는 속도가 개선되었음을 비교할 수 있다. 본 연구에서 시도한 steaming과 steaming-산처리 기술은 각각 나름대로 촉매의 접촉 분해 성능에 영향을 미칠 것으로 예상되는데, 그에 대한 자세한 효과는 연구 중이다.

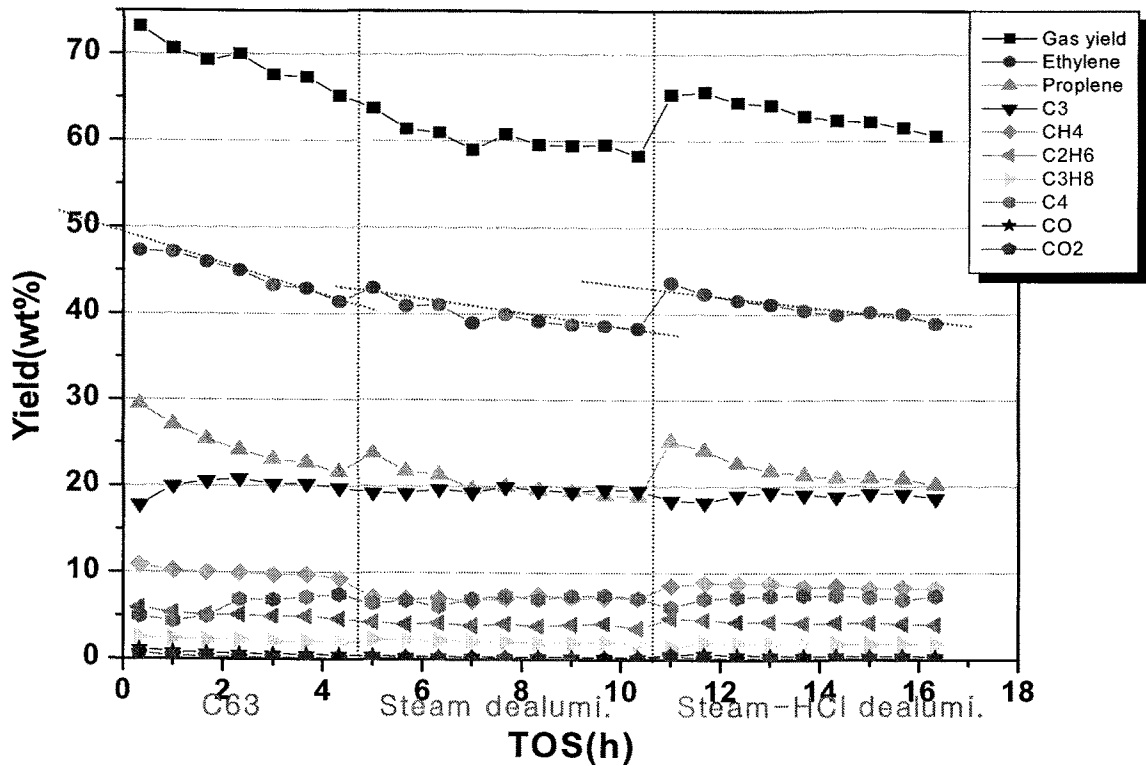


그림 61. 성형 촉매(C63) 전처리 전, 후 접촉분해 성능비교. (반응조건 : WHSV=2.0h<sup>-1</sup>, 온도 675°C)

③ 성형 촉매 원료 조성 변화에 따른 수식

위에서 소개한 기술 이외 제올라이트 원료를 희토류 금속 등으로 수식함으로써 성형 촉매의 수열 안정성을 개선할 수 있을 것으로 기대되는데 이에 대하여는 현재 연구 중이다 (표 4 참조).

표 43. 성형 촉매 수식에 의한 개선 현황

촉매		C63	D63	H50	G53	
주성분 (제올라이트, wt%)		58	65	50	53	
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> +C <sub>3</sub> <sup>-</sup> 수율 (wt%)	steaming 전	46	47	42	43	43
	steaming 후	34*	-	32*	34-35*	37-38**
강도 (Attrition Index)		75	75	15	15	
비고		성능은 우수하나, 강도가 매우 약함		성능은 약간 감소하였으나, 강도가 개선됨	수식된 제올라이트의 도입으로, dealumination 및 deactivation 속도가 개선됨	

\*steaming 조건 : 100% steaming (750°C, 24시간)

\*\*steaming 조건 : 100% steaming (700°C, 24시간)

(라) Bench 규모의 유동층 반응기를 이용한 성형촉매의 평가 결과

HZSM-5 제올라이트가 50% 함유된 성형촉매(H50)의 납사 분해 실험을 유동층 반응 시스템을 통해 수행하였고, 이를 고정층 반응 실험 결과와 비교하였다 (표 44 참조). 올레핀 수율( $C_2^= + C_3^=$ , 40.4%)은 고정층 실험결과 (42.3%)보다 다소 낮았지만, 프로필렌 수율( $C_2^=/C_3^=$ , 0.87) 이 크게 증가하였다. 유동층 반응시스템에서 보다 많은 프로필렌을 생산할 수 있다는 결과는 반응물인 납사와 촉매와의 짧은 접촉시간에 기인한다. 유동층 반응 시스템에서 얻은 액체 생성물 중의 방향족 화합물 수율(17.9%)이 낮다는 결과는 상기의 설명을 뒷받침한다. 다양한 조성과 물리적 특성을 갖는 지니는 성형촉매를 현재 제조하고 있으며, 보다 최적화된 유동층 반응기 운전조건에서 이들 촉매를 평가 수행 중에 있다.

표 44. Product distribution in catalytic cracking of heavy naphtha with fluidized-bed reactor

Gas product	Catalyst H50	
	Fixed bed	Fluidized bed*
Methane	7.9	10.1
Ethane	5.2	6.3
Propane	2.4	1.5
Ethylene	23.1	18.8
Propylene	19.3	21.6
C4	8.0	8.5
C5	-	0.5
Unknown	-	4.92
Gas yield	66.8	68.4
$C_2^+=C_3^=$	42.3	40.4
$C_2^=/C_3^=$	1.20	0.87
Aromatic(BTX)	29.3	17.9
Un-reacted	2.7	11.8

\* Reaction condition; catalyst 2kg, naphtha 300 g/hr, steam 150 g/hr, cat/oil =35.

#### 4. 년차별 결과요약

##### 1차년도

- 1) 나프타 분해 생성물 (액체, 기체) 분석방법 확립함.
- 2) 제올라이트 계열 다공성 산촉매가 우수한 활성을 보임.
  - $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 450$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30-150$
- 3) 반응조건
  - 온도 :  $500-700^\circ\text{C}$ ; 물/나프타 (무계비) :  $0.3-0.5$ ; WHSV :  $2-8 \text{ h}^{-1}$
- 4) 반응 결과
  - 동일한 온도에서 단순 열적 분해(스팀크래킹)에 비하여  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_3^-$  선택도가 8-25% 이상 증진됨.
  - 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및  $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-$  비 조절 가능
  - 나프타 전환율 : 72wt%
  - $\text{C}_2^- + \text{C}_3^- = 48.5\text{wt}\%$ ;  $\text{C}_2^-/\text{C}_3^- = 0.7-1.3$
  - 스팀-크래킹에 비하여 반응온도를  $150^\circ\text{C}$  이상 절감
  - 온도에 따른 액체생성물의 조성을 분석할 결과 같은 온도에서 접촉분해방법이 효과적으로 나프타 성분을 분해함.

## 2차년도

### 1) 성형 촉매 설계 및 제조

- ① 제올라이트, 층상화합물 및 첨가제 이용 spray dryer에 의한 성형촉매 제조 (1kg/일)
- ② 성형 촉매 후보 3 ~ 5개 선정
  - $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 400$
  - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \sim 150$

### 2) 성형을 위한 최적화 조건 수립 (Atomizer 회전속도, slurry 농도, 주입속도 및 온도 등)

- ① 입자형태 : micro-spheroidal
- ② 성형 입자 크기 :  $40 \sim 80 \mu\text{m}$
- ③ AI : 10.5 (ASTM D5757-95 방법)

### 3) 납사 각 성분별 (n-파라핀, I-파라핀, 올레핀, 납센 등) 분해 반응 경로 이해

### 4) 고정층 반응기에 의한 접촉분해 최적 반응조건

- ① 온도 :  $600 \sim 700^\circ\text{C}$
- ② 물/나프타 (무계비) :  $0.3 \sim 0.5$
- ③ WHSV :  $2 \sim 8 \text{ h}^{-1}$

### 5) 성형촉매에 의한 접촉분해 반응 결과

- ① 동일한 온도에서 단순 열적 분해(스팀크래킹)에 비하여  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_3^-$  선택도가 10~20% 증진됨.
- ② 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및  $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-$  비 조절 가능
- ③ 나프타 전환율 : 58.6~67.2wt%
- ④  $\text{C}_2^- + \text{C}_3^- = 38.1 \sim 43.8\text{wt}\%$ ;  $\text{C}_2^-/\text{C}_3^- = 1.0 \sim 1.5$
- ⑤ 스팀-크래킹에 비하여 반응온도를  $150^\circ\text{C}$  이상 절감
- ⑥ Long run test (19 시간) :  $\text{C}_2^- + \text{C}_3^-$  : 4.5wt% 감소,  $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-$  감소 : 1.53  $\rightarrow$  0.86
- ⑦ 재생 촉매 활성 : 1차 재생 (97%), 2차 재생 (86%)

### 6) 유동층 반응기 pilot system 설계 완료, 설치 중

### 7) 참여기업(SK)에 의한 촉매 성능 평가

- ① 참여기업에 성형 촉매 3種 제공
- ② 성능평가 결과, 두 기관의 실험결과는 95% 이내에서 일치

### 3차년도

- 1) 연속 재생 방식 유동층 반응기 pilot system 제작 완료 및 정상 가동
  - ① 납사처리 규모 : 100-2000g/hr
  - ② 촉매 충전량 : 1-10kg
- 2) 성형 촉매 설계/제조 및 성형을 위한 조건화 조건 수립
  - ① 입자형태 : micro-spheroidal
  - ② 성형 입자 크기 : 40~80  $\mu\text{m}$
- 3) 내구성 증진을 위한 촉매 수식기술 적용
  - ① 성형 촉매의 물리적 강도 조절 기술 확보
    - AI : 10-15 (ASTM D5757-95 방법)
  - ② 제올라이트 원료 및 성형 촉매 수식기술 확보
    - steaming 처리, steaming-산-처리 및 금속 수식 등)
- 4) 반응조건
  - 온도 : 675°C; 물/나프타 (무계비) : 0~0.5; WHSV : 1.5~2.0 h<sup>-1</sup>;
  - 재생온도 : 650-710°C (공기중)
- 5) 고정층 반응 결과 (성형촉매)
  - ① 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및 C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> 비 조절 가능
  - ② 성형 촉매를 700-750°C에서 steam deactivation 시킨 후 성능평가 결과
    - 나프타 전환율 : ~60wt%
    - C<sub>2</sub><sup>=</sup>+C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 34-38wt% , C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 1.0~1.5
- 6) 유동층 반응 결과 (성형촉매)
  - ① 반응조건(온도, 반응물비, 접촉시간 등)에 따라 전환율 및 C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> 비 조절 가능
  - ② 성형 촉매를 regenerator 온도 700-750°C, riser 온도 675°C에서 24시간 유동 후 성능평가 결과
    - 나프타 전환율: 66.8wt%
    - C<sub>2</sub><sup>=</sup>+C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 42.3wt% , C<sub>2</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub><sup>=</sup> = 1.2
- 7) 특허 출원

“접촉분해용 고체산 촉매 및 이를 이용하여 전범위 납사로 부터 경질올레핀을 선택적으로 제조하는 공정“ (출원번호 : 10-2004-0072644, 출원일 : 2004. 9. 10)



## 제 4 장 목표 달성도 및 관련 분야의 기여도

1차년도 연구목표	주요연구내용	평가 착안점 및 척도	달성도(%)
중질 나프타 접촉분해 촉매 screening  및  합성	중질나프타 접촉분해반응 장치 구축	- 접촉분해 성능 평가 장치 구축여부 - 반응기 = fixed bed reactor - 촉매사용량 = 1g - 반응온도 = 500 - 800°C	30
	Spray dryer 설치 및 촉매 입경 조절을 위한 수열 합성 장치 제작 및 합성기술 확립	- 결정사이즈 조절이 가능한 수열합성장치 구축여부 - 입경 size = 100 nm - 5 $\mu$ m - 입자크기 = $\pm$ 20% (평균입경기준)	20
	제올라이트 및 산화물계 접촉 분해 촉매 screening - 다공성 및 혼합금속 산화물 계 촉매 85종 - SK, 중질나프타를 대상으로 촉매반응 수행 - 중질나프타 접촉분해능이 우 수한 3-5 종의 촉매 후보군 선정 - 세부연구목표 i)접촉분해온도= 550~ 700°C ii) (C <sub>2=</sub> ) + (C <sub>3=</sub> ) yield > 50%	- 접촉분해온도 = 550~700°C - (C <sub>2=</sub> ) + (C <sub>3=</sub> ) yield > 50% - Thermal stability > 700°C	50
			100

2차년도 연구목표	주요 연구내용	평가 착안점 및 척도	달성도(%)
접촉 분해촉매의 Matrix 설계 및 성형기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>Spray Dryer에 의한 성형 최적화 조건 수립</li> <li>성형에 필요한 matrix/binder 선정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>입자형태= micro-spheroidal</li> <li>성형 입자크기= 50~150 <math>\mu</math>m</li> <li>Attrition index &lt; 2%</li> </ul>	30
	<ul style="list-style-type: none"> <li>성형 촉매에 의한 접촉 분해 성능 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>접촉분해온도 &lt; 700°C</li> <li>C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>= yield &gt;50%</li> </ul>	
접촉 분해촉매의 비활성화 원인규명 및 방지기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>성능평가 long-run test</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>촉매수명 &gt; 20 시간</li> </ul>	25
	<ul style="list-style-type: none"> <li>코크생성 원인 규명</li> <li>촉매성능 재생조건 확립</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>재생효율 &gt; 80%</li> <li>재생온도 = 600 ~ 750°C</li> </ul>	
접촉분해 반응기구 해석 및 접촉분해 반응기 제작	<ul style="list-style-type: none"> <li>유동층 반응기 설계/제작</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>촉매양 : 10g</li> <li>온도 : 800°C</li> <li>유동층 반응기에 의한 접촉분해 성능 평가/비교</li> </ul>	40
			95

3차년도 연구목표	주요 연구내용	평가 착안점 및 척도	달성도(%)
Bench scale 유동층 반응기에서의 촉매 성능평가	- 유동층 반응기 운전 기술 확보	- 성형 촉매를 이용한 연속운전 (7일) - 유동층 반응기의 촉매 충전량 (1~10 kg) - 나프타 처리량(100~2000g/h)	40
	- 성형 촉매를 이용한 유동 층 반응 특성 평가	- 접촉분해온도 < 700°C - C <sub>2</sub> = + C <sub>3</sub> = yield > 50%	
연속 촉매 재생기술의 확립	- 공급 원료와 운전 조건에 따른 촉매 재생조건 확립	- 유동층 반응 시스템의 에너지 balance 확보	25
	- 성형 촉매의 조성에 따른 재생 조건 수립	- 재생효율 > 85% - 재생온도=600 ~ 750°C	
성형 촉매 생산 기술 확보	- 유동층 반응기 (촉매 충전 량 1~10kg) 공급용 성형촉 매 생산 기반 기술	- 촉매 생산량 200g/day 이상 - Microspheroidal 성형 촉매 (60~80 $\mu$ m)	30
			95

## 제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

▶ 본 과제를 통해 개발되는 중질 나프타 접촉분해 기술은 올레핀 수율이 낮아 사용되지 못하고 있는 중질 나프타를 효율적으로 활용하며, CO<sub>2</sub> 발생 저감을 위한 올레핀 제조공정으로 활용될 수 있음.

▶ 또한, 엔지니어링 회사와의 연계를 통하여, 접촉분해공정을 개발함으로써 참여기업을 통한 기술의 타회사로의 licensing이 가능할 것으로 판단되며, 이를 위해서는 Business System구축, Pricing System개발, 기술공급 방안 개발 등 다양한 업무가 필요하게 되나, 전문가 Group 의 Shared Service/Supporting을 통해 충분히 추진이 가능하리라 예상됨.

▶ 한편, 중질나프타 접촉분해 기술 연구를 통해 개발된 다양한 접촉분해 기술들은 에너지 절감을 위한 중질유로부터의 올레핀 생산에 확대 적용될 수 있을 것으로 판단됨. 이를 위해 우선적으로 접촉분해기술의 효과를 증명하고, 이에 성공할 경우, 국내/외 타 공정 확대 적용을 추진할 예정임. 이 경우 기술제공은 Solution Package 형태가 될 것이며 기술료는 사전협의를 통해 조정이 필요할 것으로 판단됨.

### < 2단계 추진 계획 >

- 연구목표 : 중질 나프타 접촉분해 실증 실험 및 촉매 내구성 보완기술 확립
- 년도별 주요 연구내용 :

1차년도 : 촉매 내구성 보완 기술 확립

2차년도 : 실증 플랜트 설계, 제작 및 촉매 성능 개선 기술 개발

3차년도 : 실증 플랜트 제작 완료 및 상업화 설계 자료 도출

## 제 6 장 참고문헌

1. 한국석유화학총람 2000, 씨스켄닷컴(주).
2. Gartside, R. J., Johnson, Axel R., Ross, Joseph L., Duncan, Dennis A., "Olefin production from heavy hydrocarbon feed" : US Patent No 4,663,019 (1987).
3. Gartside, R. J., "Process for the production of olefins and aromatics", EP 0381870A(1990).
4. Kolombos, A.J., McNeice, D., Wood, D. C., "Olefins production by steam cracking over manganese catalyst", US Patent No 4,087,350 (1978).
5. Ueda, T., Ohta, M., Sugano, S., "Process for the production of olefins", US Patent No 4,259,177 (1981).
6. Sha, Y., Cui, Z., Wang, G., and Wang, M., "Optimized process for the preparation of olefins by direct conversion of multiple hydrocarbons", US Patent No 6,420,621 B2 (2002).
7. Yoshimura, Y., Kijima, N., Hayakawa, T., Murata, K., Suzuki, K., Mizukami, F., Matano, K., Konishi, T., Oikawa, T., Saito, M., Shiojima, T., Shiozawa, K., Wakui, K., Sawada, G., Sato, K., Matsuo, S., and Yamaoka, N., "Catalytic cracking of naphtha to light olefins", Catalysis Surveys from Japan 4, 157-167 (2000).
8. Mao, R. Le van, and Melancon, S., "Selective deep catalytic cracking process (SDCC) of petroleum feedstocks for the production of light olefins. I. The Catlever effect obtained with a two reaction-zones system on the conversion of n-hexane", Catal. Lett. 73, 181-186 (2001).
9. Melancon, S., and Mao, R. Le van, "Selective Deep Catalytic Cracking Process of Hydrocarbon Feedstocks for the Production of Light Olefins: II. Cooperative Effect of Thermal Cracking and Catalytic Reactions Observed in a 1-Zone Reactor" Catal. Lett. 80, 103-109 (2002).
10. Chen, T.-J., Martens, L. R. M., "Sequential catalytic and thermal cracking for enhanced ethylene yield", US Patent No 6,033,555 (2000).
11. Mao, R. Le Mao, "Hybrid catalyst containing a microporous zeolite and a mesoporous cocatalyst forming a pore continuum for a better desorption of reaction products" Micropor. and Mesopor. Mater. 28, 9-17 (1999).
12. Kikuchi, K., Tomita, T., Sakamoto T. and Ishida, T. "A New Catalytic Cracking Process" Chem. Eng. Prog., : 81, 54-58 (1985).
13. Towfighi, J., Zimmermann, H., Karimzadeh, R., and Akbarnejad, M.M., "SteamCracking of

- Naphtha in Packed Bed Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1419-1424 (2002).
14. Kolombos, A.J., McNice, D., and Wood, D.C., "Olefins production by steam cracking over manganese catalyst", US Patent No 4,087,350 (1978).
  15. Koltz, J.H., and Detzer G.A., "Composition of matter and method for conversion of C3 and C4 hydrocarbons", E.P. 0212320 A2 (1987).
  16. Lemonidou, A.A., and Vasalos, I.A., Hirschberg, E.J., Bertolacini, R.J., "Catalyst evaluation and kinetic study for ethylene production", *Ind. Eng. Chem. Soc.* 28, 524-530 (1989).
  17. Mamedov, E.A., and Corberan, V.C., "Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks", *Appl. Catal. A* 127, 1-40 (1995).
  18. Char, M.A., Partel, D., Kung, M.C. and Kung, H.H., "Selective Oxidative Dehydrogenation of Butane over V-Mg-O Catalysts", *J. Catal.* 105, 483-498 (1987).
  19. Nguten, K. T. and Kung, H.H., "Generation of Gaseous Radicals by a V-Mg-O Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Propane", *J. Catal.* 122, 415-428 (1990).
  20. Lopez Nieto, J.M., Botella, P., Vazquez, M.I. and Dejoz, A., "The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesized MoVTeNb catalysts", *Chem. Commun.* 2002, 1906-1907 (2002).
  21. Thorsteinson, E.M., Wilson, T.P., Young, F.G. and Kasai P.H. "The oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalysts Containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium", *J. Catal.* 52, 116-132 (1978).
  22. Schuette, W.L., and Schweizer, A.E. "Bifunctionality in catalytic cracking catalysis" *Stud. Surf. Sci. & Catal.* 134, 263-278 (2001).
  23. Schuette, W.L., and Schweizer, A.E., "Crystalline microporous oxide having increased lewis acidity and fluid catalytic cracking process using same", EP 0749781 A2 (1996).
  24. Corma, A., and Orchilles, A.V., "Current views on the mechanism of catalytic cracking", *Micropor. and Mesopor. Mater.* 35-36, 21-30 (2000).
  25. Kazansky, V.B., Frash, M.V., and Santen, R.A., "Quantumchemical study of the isobutane cracking on zeolites", *Appl. Catal. A* 146, 225-247 (1996).
  26. Mirodatos, C., and Bartomeuf, D. "Cracking of n-Decane on Zeolite Catalyst : Enhancement of Light Hydrocarbon Formation by the Zeolite Field Gradient", *J. Catal.* 114, 121-135 (1988).

27. Andrson, B.G., Schumacher, R.R., Duren, R. van, Singh, A.P., and Santen, R.A. van, "An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins", *J. Mol. Catal. A.* 181, 291-301 (2002).
28. Frillette, V.J., Haag, W.O., and Logo, R.M. "Catalysis by Crystalline Aluminosilicates : Characterization of Intermediate Pore-Size Zeolite by the "Constraint Index", *J. Catal.* 67, 218-222 (1981).
29. Cai, H., Krzywicki, A., Oballa, M. C., "Coke formation in steam crackers for ethylene production", *Chem. Eng. & Processing* 41, 199-214 (2002).
30. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S., Tomita, A. "Formation of new type of porous carbons by carbonization in zeolite nanochannels" *Chem. Mater.* 9, 609-615 (1997).
31. Blaikley, D.C.W., Jorgensen, N., "Studies of catalytically enhanced carbon deposition and removal using a gas plasma system", *Catal. Today* 7, 277-286 (1990).
32. Zou, R., Lou, Q., Liu, H., and Niu, F., "Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon", *Ind. Eng. Chem. Res* 26, 2528-2532 (1987).
33. Kumar, V.A., Pant, K.K., and Kunzru, D., "Potassium-containing calcium aluminate catalysts for pyrolysis of n-heptane", *Appl. Catal. A.* 162, 193-200 (1997).
34. Das, P., Prasad, D. and. Kunzru, S., "Organophosphorus compounds as coke inhibitors during naphtha pyrolysis. Effect of benzyl diethyl phosphite and triphenylphosphine sulfide", *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 2251-2255 (1992).
35. Song, J.H., Chen, P., Kim, S.H., Somorjai, G.A., Gartside, R.J., and Dautzenberg, F.M., "Catalytic cracking of n-hexane over MoO<sub>2</sub>", *J. Mol. Catal. A.* 184, 197-202 (2002).
36. 전학제, '촉매개론', 한림원, 2002.
37. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olsan and W. M. Mwier, *Nature*, 272, 437 (1978).
38. E. Narita, K. Sato, N. Yatabe and T. Ogabe, *I & EC Proc. Res. Dev.*, 24, 507 (1985).
39. Chang, C. D. and Silvestri, A. J., "The conversion of methanol and other O- compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts : II. Pressure effects" *Journal of Catalysis*, 56, 169 (1979).
40. Kaeding, W. W. and Butter, S. A., "Production of chemicals from methanol I. Low molecular weight olefins" *Journal of Catalysis*, 61, 155 (1980).
41. Kaeding, W. W., Chu, C. C., Young, S. B., Weistern, B. and Butter, S. A. "Selective

- alkylation of toluene with methanol to produce para-Xylene" *Journal of Catalysis*, 67,159 (1981).
42. Morrison, R. A., USP 3856872 (1974).
  43. J. V. Smith, "Definition of a Zeolite", *Zeolite*, 4, 304 (1984).
  44. Jong-Hun Jeong, Jun-Won Lee, Hyun-Ku Rhee, "A study of Methanol Conversion to Light Olefins over ZSM-5 Catalyst", *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 31, 279 (1993).
  45. W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Type", Elsevier, 1996.
  46. [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)
  47. T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, and T. Yashima, "Selective Formation of alkenes Through the Cracking of n-heptane on Ca<sup>2+</sup>-exchanged ferrierite", *Applied Catalysis A:General*, 214, 103 (2000).
  48. S.Melancon, R.Le Van Mao, P. Kletnieks, D. Ohayon, S. Intem, M.A. Saberi, D. McCann, " Selective Deep Catalytic Cracking Process of Hydrocarbon Feedstocks for the Production of Light Olefins: II. Cooperative Effect of Thermal Cracking and Catalytic Reactions Observed in a 1-Zone Reactor",*Catalysis Letters*, 80, 103 (2002).
  49. T. Tsunoda, M. Sekiguchi, "Method for Producing Ethylene and Propylene", USP 6,307,117B1 (2001).
  50. D.L. Johnson, K.E. Nariman, R.A. Ware, "Catalytic Production of Light Olefins rich in Propylene", USP 6,222,087B1 (2001).
  51. Y. Yoshimura. et al. "Catalytic Cracking of naphtha to light olefins", *Catalysis Surveys from Japan*, 4 157 (2000).
  52. 양현수, 노시태, "석유화학공업", 자유아카데미.
  53. A. Corma, A.V. Orchilles, "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking", *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 21 (2000).
  54. V. B. Kazansky, M. V. Frash, and R. A. Santen, "Quantumchemical Study of the Isobutane Cracking on Zeolites", *Applied Catalysis A: General*, 146, 225 (1996).
  55. Jun-won Lee, Jeong-Kyu Lee and Hyun-ku Rhee, "Aromatization of n-Hexane over Modified ZSM-5 Catalyst, 2. Aromatization over Ga/HZSM-5", *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 33, 204 (1995).



56. Jun-won Lee, Hyun-ku Rhee, "Aromatization of n-Hexane over Modified ZSM-5 Catalyst, 1. Effect of the Si/Al Ratio of HZSM-5 catalyst", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, **32**, 248 (1994).
57. Yong-Ki Park, Jong Yeol Jeon, Sang Yun Han, Jeong Ri Kim and Chul Wee Lee, "Catalytic Cracking of Naphtha into Light olefins", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, **41**, 549 (2003).
58. Jong-Hyun Hwang, Eun-Cheol Seo, and Suk-Jin Choung, "A study on the Catalytic Deactivation of Mg-La/ZSM-5 by Coke Deposition." Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, **38**, 767 (2000).
59. Gnep, N. S., Doyement, J. Y., Seco, A. M., Ribeiro, F. R. and Guisnt, M., "Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: 1-dehydrocyclodimerization of propane on PtHZSM-5 catalysts" Applied Catalysis, **35**, 93 (1987).
60. Dejaifve, P., Viedrine, J. C., Bolis, V. and Derouane, E. G., "Reaction pathways for the conversion of methanol and olefins on H-ZSM-5 zeolite", Journal of Catalysis, **63**, 331 (1980).

## 위탁 연구과제 최종 보고서

## 제1장 연구개발과제의 개요

나프타를 분해하여 올레핀을 제조하는 공정에 촉매를 사용하여 반응온도를 낮추면 나프타 열분해공정에 비해 에너지 사용량이 크게 줄어들 뿐 아니라 온실가스인 이산화탄소의 발생을 획기적으로 줄일 수 있어 매우 바람직하다[1]. 산촉매를 이용한 나프타의 분해반응은 많이 연구되었으나, 파라핀의 탄소수가 작아질수록 분해가 어려워지고 탄소 침적으로 인한 촉매의 활성 저하가 심하여 상업화되지 못하였다. 파라핀의 분해를 위해서는 산점이 있어야 하고 활성저하를 억제할 수 있는 형상선택적 촉매작용이 필요하여, 산성도 조절 폭이 넓고 세공구조의 기여를 기대할 수 있는 제올라이트를 촉매로 선정하였다. 여러 종류의 제올라이트와 추가 처리한 제올라이트에서 나프타의 주성분인 *n*-옥탄의 분해반응을 조사하여 반응경로와 올레핀의 수율 증대 방안을 모색하였다 [2]. 탄소침적을 억제하기 위해 공급하는 수증기로 인한 제올라이트의 알루미늄 용출을 억제하기 위한 표면처리도 시도하였다.

## 제2장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1. 제올라이트 촉매에서 *n*-옥탄의 분해반응

파라핀의 분해반응에서 제올라이트 촉매의 활성과 선택성은 산성도와 세공구조에 따라 달라진다 [3]. 나프타를 촉매분해하여 저급 올레핀을 제조하는 공정용 촉매개발을 위해서 산성도와 세공구조가 다른 여러 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응을 조사하였다.

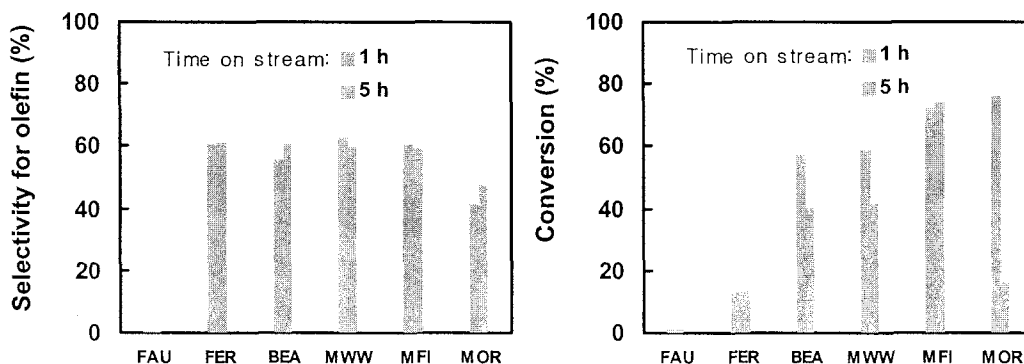


그림 1. 여러 제올라이트 촉매에서  $n$ -옥탄의 전환율과 올레핀 선택도.

FAU, MOR, BEA, MWW, MFI, FER 제올라이트에서 조사한  $n$ -옥탄의 분해반응에서 1시간과 5시간 이후의 전환율과 올레핀 선택도를 그림 1에 보였다. 초기 전환율은 강한 산점이 많은 MOR과 MFI 제올라이트에서 높았다. 그러나 탄소 침적으로 선형 세공이 쉽게 차폐되는 MOR 제올라이트에서는 활성저하가 빨라서, 또 FER 제올라이트에서는 세공 내 물질전달이 느려 전환율이 낮았다. 이에 비해 강한 산점은 많으면서 세공이 구부러져서 긴 탄화수소가 생성되지 않는 MFI 제올라이트에서 분해 활성이 높고 수명이 길었다. 생성물 분포는 세공 내 재평형반응으로 제올라이트 종류에 무관하게 비슷하였다. 전환율은 제올라이트의 강한 산점 양에 따라 결정되나, 활성저하는 세공구조에 따라 크게 달랐다.

## 2. 알칼리 처리한 MFI 제올라이트에서 $n$ -옥탄의 분해반응

분해 활성이 높으면서도 활성저하가 느린 MFI 제올라이트를 알칼리로 처리하여 산점 농도를 바꾸고 메조세공을 생성시켜 산성도와 세공구조가  $n$ -옥탄 분해반응에 미치는 영향을 조사하였다. MFI 제올라이트를 알칼리로 처리하면 MFI 제올라이트의 산점은 줄어들지만 세공 벽이 녹아 메조세공이 생성된다 [4, 5]. 그림 2에 알칼리 처리로 인한 촉매 성질 변화를 보였다. 알칼리 처리 농도가 높아질수록 전환율은 낮아졌지만, 알칼리 처리로 메조세공이 생성되어 확산이 빨라지므로 입자내 체류시간이 짧아져 올레핀, 특히 프로필렌의 선택도가 높았다. 전환율은 산점의 양에 결정되나 메조세공 생성으로 추가반응이 억제되어 생성물 분포가 달라진다. 알칼리 처리로 긴 파라핀과 방향족 화합물의 생성을 억제하고 프로필렌의 선택도를 높일 수 있었다.

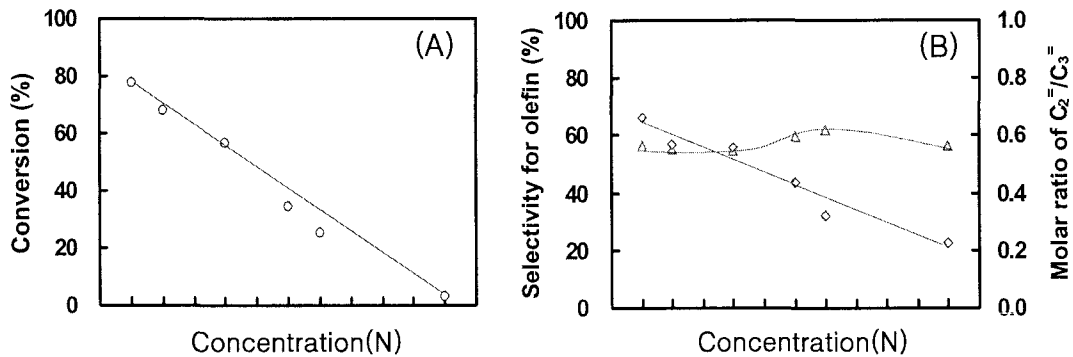


그림 2. 알칼리 처리한 MFI 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응. (A) 전환율, (B) 올레핀 선택도와 C<sub>2</sub><sup>-</sup>/C<sub>3</sub><sup>-</sup> 몰비.

### 3. 스폰지형 MFI 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응

*n*-옥탄의 분해반응의 경로를 조사하고 1차 분해된 생성물간 추가반응을 억제하기 위하여 실리카라이트 스폰지에 MFI 제올라이트 입자를 생성시킨 촉매를 제조하였다 [6]. 충전량을 바꾸어서 측정된 생성물 분포에서 구한 1차 Delplot[7]과 촉매 충전량에 따른 전환율과 올레핀 선택도를 그림 3에 보였다. C<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub>와 C<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>5</sub> 등은 1차 생성물이며, C<sub>5</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub><sup>-</sup>, C<sub>7</sub><sup>-</sup> 등은 생성된 후 산점에서 바로 추가 분해되어 검출되지 않는다고 판정하였다. 즉 protolytic cracking 기구를 거쳐 진행되며, 전환율이 높아져 반응물중 올레핀 함량이 많아지면 C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> 등 파라핀이 생성되어 올레핀 선택도가 낮아진다. 스폰지에 담지한 MFI 제올라이트 촉매에서는 생성물의 추가 반응이 입자상 촉매에 비해 억제되므로 프로필렌 선택도가 높았다.

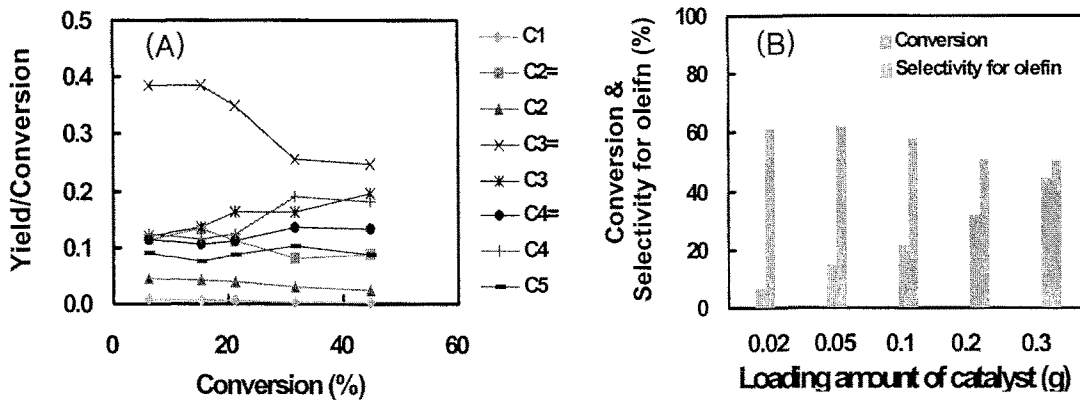


그림 3. 스폰지형 MFI 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응. (A) 500 °C에서 1차 Delplot, (B) 촉매 충전량에 따른 전환율과 올레핀 선택도.

#### 4. MFI 제올라이트의 수열 안정성 증진

나프타의 촉매 분해반응에서는 탄소 침적을 억제하기 위해 수증기를 같이 넣어준다[8]. 고온에서 수증기에 의해 제올라이트 골격의 알루미늄이 용출되므로 산점이 줄어들어 촉매 활성이 비가역적으로 저하된다. 제올라이트 입자를 titanium butoxide 등 알콕사이드로 처리한 후 소성하면 입자 외표면에 티타니아를 도포할 수 있어 수열 안정성이 향상될 수 있다. 수증기로 처리하면 그림 4에서 보듯이 티타니아 도포 여부에 관계없이 전환율이 낮아진다. 티타니아 도포에 의해서도 전환율이 낮아진다. 그러나 티타니아를 도포한 촉매를 수증기로 처리하였을 때 전환율은 티타니아 도포 없이 수증기로 처리한 촉매에 비해 높다. 티타니아 도포로 수증기 처리로 인한 활성저하 폭이 줄어들었으며, 올레핀 선택도도 거의 그대로 유지되어 티타니아 도포가 수증기 처리로 인한 활성저하를 완전히 방지하지는 못하지만 일부 억제하는 효과를 보였다.

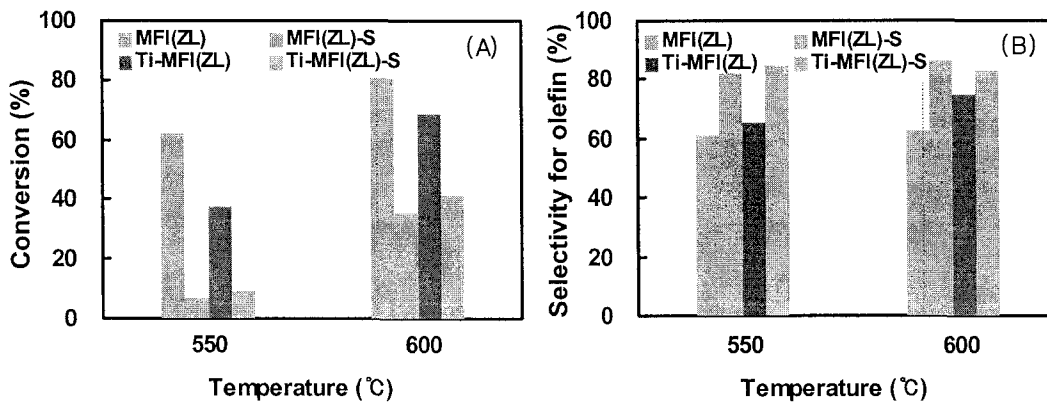


그림 4. 티타니아를 도포한 MFI 제올라이트에서 *n*-옥탄의 분해반응.

(A) 전환율, (B) 올레핀 선택도.

## 제5장 연구개발결과의 활용계획

*n*-옥탄의 촉매 분해에 대한 연구 결과는 상업공정에 적용할 촉매의 선정이나 개발에 활용할 수 있으며 반응진행 경로에 대한 연구 결과는 반응조건 설정이나 결과 해석에 도움이 될 수 있다. 수열 안정성 증진 연구는 시험 촉매의 활성저하 억제 방안으로 적용도 고려할 수 있다.

## 제6장 참고문헌

1. Y. K. Park, J. Y. Jeon, S. Y. Han, J. R. Kim and C. W. Lee, "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins", *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 549 (2003).
2. A. F. H. Wielers, M. Vaarkamp and M. F. M. Post, "Relation between Properties and Performance of Zeolites in Paraffin Cracking", *J. Catal.*, **127**, 51 (1991).
3. K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo and N. Yamaoka, "Catalytic Cracking of Naphtha to Light Olefins", *Catalysis Surveys from Japan*, **4**, 157 (2000).
4. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, and J. Perez-Ramirez, "On the Introduction of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites upon Desilication in Alkaline Medium", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **69**, 29 (2004).
5. M. Ogura, S.-Y Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, and M.

- Matsukata, "Alkali-Treatment Technique-New Method for Modification of Structural and Acid-Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites", *Appl. Catal. A-General*, **219**, 33 (2001).
6. Y. J. Lee, J. S. Lee, Y. S. Park, and K. B. Yoon, "Synthesis of Large Monolithic Zeolite Foams with Variable Macropore Architectures", *Adv. Mater.* **13**, 1259 (2001).
  7. N. A. Bhore, M. T. Klein, and K. B. Bischoff, "The Delplot Technique: A New Method for Reaction Pathway Analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 313 (1990).
  8. T. Ueda, M. Ohta and S. Sugano, "Process for the Production of Olefins", U.S. Patent No 4,259,177 (1981).



첨부. DCR 운전 교본

# I. DCR 개요

## 1. DCR Pilot Unit 개요

DCR (Davison Circulating Riser)은 실제의 FCC공정과 매우 유사한 운전조건에서 FCC촉매의 성능을 평가할 수 있도록 제작된 실험장치로서 Slide Valve를 사용하여 촉매입자의 Circulation 속도를 제어하며 Pressure Balance 가 유지된 상태에서 운전되도록 되어있다. 이 장치는 또한 넓은 범위의 촉매 Circulation Rate, Oil Feed Rate 및 System Pressure 하에서의 운전이 가능하다. Typical C/O Ratio는 2.5 ~ 10 이고, WHSV는 20 ~ 160 범위에서 운전된다. 또한, 필요에 따라 Nitrogen Steam 주입량을 조절하여 반응기내의 Hydrocarbon Partial Pressure를 변화시켜가며 실험이 가능하다.

반응기 온도는 최대 1100F (593°C)까지 올려 실험할 수 있으며 Isothermal 또는 Adiabatic Mode에 의해 반응기온도 Control이 가능하다. Adiabatic Mode 에서는 실제공정의 Riser와 같이 반응기에 유입되는 고온의 재생촉매에 의해 반응열이 공급된다. Isothermal Mode에서는 외부 Heater에 의해 반응기온도가 Control이 된다.

DCR에는 약 3,000cc의 FCC촉매가 Loading 되며 Commercial E-cat, Fresh 촉매 또는 Steam Deactivated 촉매가 사용된다. 촉매는 운전중에도 주입과 Sampling이 가능하도록 되어있다.

DCR은 Feed의 교체를 용이하게 하기 위하여 Dual Feed System (Catalyst input hopper, catalyst withdrawal hopper)으로 되어 있으며, Residue까지 실험이 가능하다. 현재까지 CCR 4.7 wt% 의 Residue까지 실험한 경험이 있다. Feed rate 운전범위는 150 ~ 1500 g/hr이고, 일반적으로 1000 g/hr에서 운전된다. Oil Feed Preheating 온도는 250 ~ 50F (121 ~ 400°C) 범위에서 운전이 가능하다

Regenerator Flue Gas의 O<sub>2</sub> , CO<sub>2</sub> 함량은 Regeneration 효율과 Coke 생성량을 측정하기 위하여 지속적으로 Monitoring 된다. O<sub>2</sub> 농도는 Computer로 Feedback되어 Computer Control에 의해 Regenerator에 공급되는 Air 공급량을 조절하므로, Regenerator 내에 Full 또는 Partial Burn Mode를 모사할 수 있는 적정 산소 농도의 유지가 가능하다.

DCR은 Fully Computer Control 되어 System Pressure와 온도가 자동으로 Control되며, 모든 운전 Data는 Computer에 기록된 후에 Data 분석이나 Historical Trend Plot을 하는데 사용될 수 있다.

## 2. 촉매입자의 유동화

### 가. 소개

DCR에서 FCC촉매를 실험하기 위해서는 일관적이고, 재현성있는 Catalyst Flow가 요구된다. 이 장에서는 DCR에서 FCC 촉매의 유동화를 이해하는데 필요한 기본적인 개념을 설명하고자 한다.

### 나. 유동화 영역 (Fluidization Flow Regimes)

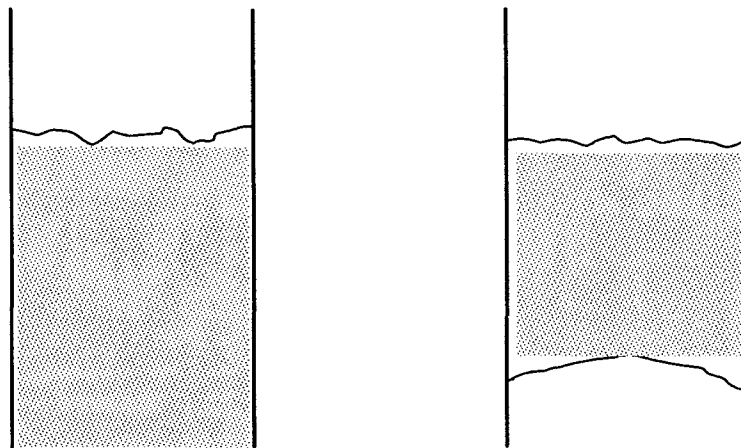
Gas가 Solid Particle 사이를 통해 흐를때의 Flow 영역은 일반적으로 다음과 같이 세 가지로 분류할 수 있다.

- 비유동화 단계 (Unfluidized Bed Phase)
- 유동화 단계 (Fluidized Bed Phase)
- Diluted Transport 단계

#### 1) 비유동화 단계 (Unfluidized Bed Phase)

고형입자층 사이로 Gas의 흐름이 없거나 유속이 매우 작아, 입자들끼리 서로 모여 있는 고밀도의 Compact한 비유동화 상태로 있다 (Fig 1.a). 이 단계에서는 열과 물질전달이 차단되어 Dense Bed 자체가 열의 출입이 없는 훌륭한 단열재 구실을 하게 된다. 그 결과 비유동층에서의 입자의 가열과 냉각은 매우 서서히 일어난다. 또한, 고형입자층을 통한 Gas의 흐름은 매우 불균일하게 되어 Channel 현상이 심하게 발생한다.

비유동화 단계에서는 고형입자의 이동에도 문제가 발생하는데 그 이유는 입자들끼리 서로 뭉쳐 용기 내에서 Bridge를 형성하여 촉매의 이동을 막기 때문이다 (Fig 1.b)



(a) Unfluidized Bed

(b) Bridged Bed

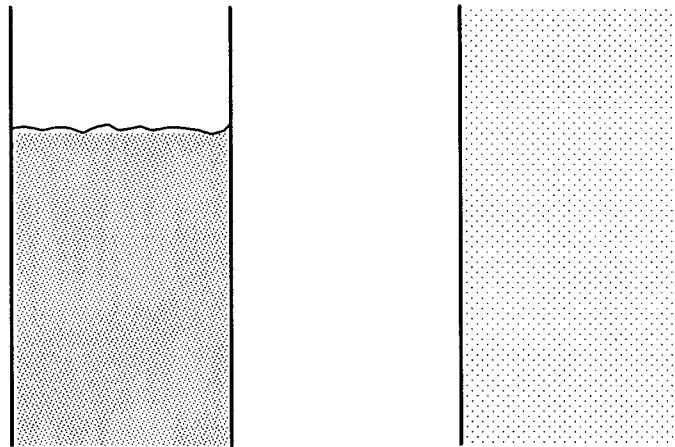
Figure 1. Schematic of Unfluidized and Bridged Beds.

## 2) 유동화 단계 (Fluidized Bed Phase)

유동화 단계(Gas 유속 0.025 ~ 0.5 ft/sec 범위)에서는 고형입자들이 여전히 Dense Bed를 형성하고 있으나 입자들이 부유화 되고 자유롭게 움직이게 된다 (Fig 2a). 이 단계에서는 열전달 속도가 매우 크기 때문에 Bed 전체가 균일한 온도분포를 가지게 된다 (예: 유동층 Sand Bath Furnace). 주위와의 열전달이 매우 크기 때문에 고형입자의 가열과 냉각이 매우 빠르게 일어난다. 또한, 층내에 여러 가지의 Flow Regime이 존재하나 일반적으로 Gas의 유속과 농도는 Bed 전체에 걸쳐 매우 균일하다. DCR에서는 Stripper, Regenerator, Catalyst Input & Withdrawal Hopper에서 이와 같은 유동층이 형성된다

## 3) Diluted Transport 단계

Gas의 유속이 매우 빠르면 (Gas 유속 1ft/sec 이상), 촉매입자들이 들어올려져서 Gas와 함께 위쪽으로 흐르게 된다 (Fig 2b). 이 단계에서는 열 및 물질전달 속도가 유동화 단계와 같이 커지게 된다. DCR에서는 Reactor (Riser), Stripper-Regenerator Transfer Line에서 이와 같은 Dilute Transport Phase가 형성된다.



(a) Fluidized Bed

(b) Diluted Transport Phase

Figure 2. Schematic of Fluidized Bed and Diluted Transport Phase.

### 다. 촉매층의 높이, 촉매의 유속과 $\Delta P$ 와의 관계

분말의 촉매입자가 채워져 있는 Dense Bed에 Gas를 통과시키면 저항 또는 Back Pressure가 생기게 되고 이로 말미암아 Bed 양단에 압력차,  $\Delta P$ 가 생기게 된다. Bed를 통과하는 Gas에 의해 생긴  $\Delta P$ 와 유속사이의 상관관계는 복잡한 유체역학적 문제이나  $\Delta P$ 를 유발하는 저항은 주로 Gas와 함께 통과하게 되는 촉매의 양과 깊은 관계가 있다.

Fig. 3은 Bed의 위쪽으로 흐르는 Gas의 유속 (평균 선속도)과 Bed의 양단에 걸리는  $\Delta P$  와의 관계를 보여주고 있다. Bed가 유동화 되지 않은 상태에서  $\Delta P$ 는 Gas의 유속에 따라 선형으로 증가하며, Gas의 유속을 계속 증가시켜가면 유동화가 되는 시점에서 변곡점이 생기게 된다. 이 시점에서의 속도를 최소 유동화속도 (Minimum Fluidization Velocity)라고 하며, 이는 촉매입자의 크기, 밀도, 입도분포의 함수이고 촉매에 따라 다른 값을 가진다.

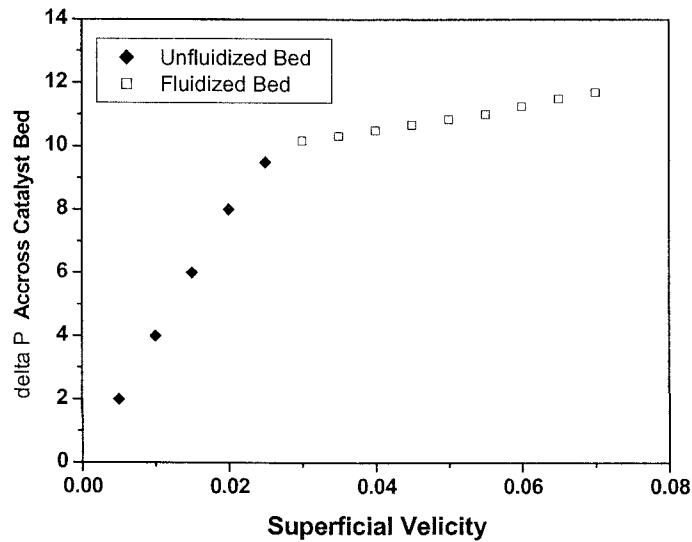


Figure 3. Pressure Drop vs Superficial Gas Velocity

### 1) 유동화 단계

최소유동화속도 이상에서는 Gas 유속에 따른  $\Delta P$ 의 변화가 매우 작게 되므로 유동층이 형성된 상태에서는 Gas 유속의 변화가  $\Delta P$ 에 큰 영향을 미치지 않게 된다. 따라서, 유동층이 형성된 Bed 양단의  $\Delta P$ 로 촉매층의 높이 측정이 가능하게 된다. 예를 들어, Bed의 높이가 2배가 되면 Bed 양단이  $\Delta P$ 도 2배가 된다.

### 2) Dilute Transport 단계

Gas 유속이 매우 빨라지면 Gas에 의해 촉매입자가 위쪽으로 이동하게 되어 유동층이 없어지고, 움직이는 촉매입자에 의한 Dilute Transport Phase가 생기게 된다. 이 때, Tube 양단의  $\Delta P$ 는 Tube 내의 촉매량을 나타낸다.  $\Delta P$ 와 Solid 유속과의 상관관계는, Gas 유속이 일정할 때와 Solid 유속이 일정할 때로 구분할 수 있다.

#### ① Gas 유속이 일정할 때

Tube 양단의  $\Delta P$ 는 Tube 내에 존재하는 촉매의 양에 비례하게 된다. 예를 들어,  $\Delta P$ 가 2배가 된다는 것은 Solid 유속이 2배가 됨을 의미한다 (이때 Tube 벽면과의 마찰에 의한 유체 저항은 무시함). 이 경우 Solid(촉매)의 체류시간은 Solid 유속에 의하여 크게 영향을 받지 않으며, Solid 유속이 2배가 됨은 Tube 내에 존재하는 촉매량이 2배가 됨을 의미하게 된다.

#### ② Solid 유속이 일정할 때

이때도 마찬가지로 Tube 양단의  $\Delta P$ 는 Tube 내에 존재하는 촉매량을 나타내게 되며,  $\Delta P$ 와 Gas 유속 간에는 반비례하는 관계를 가진다. 즉, Gas 유속이 2배가 되면 Solid 체류시간은 1/2로 줄게 되어 Tube 내에 존재하는 Solid 양이 1/2로 줄게 되어  $\Delta P$ 도 1/2이 된다.

$\Delta P$ 로 Solid 유속을 측정하는데 있어 발생할 수 있는 문제점 중의 하나는 Gas 유속과 Solid 유속의 조합에 의해 동일한  $\Delta P$ 를 갖는 경우가 존재한다는 것이다. 예를 들어, Solid 유속을 증가시키면서 Gas 유속을 동일한 크기로 증가시키게 되면,  $\Delta P$ 는 변하지 않으나 실제 운전조건은 크게 바뀌게 된다. 또한,  $\Delta P$ 와 Gas 유속의 조합에 의해 일정한 Solid 유속을 갖는 경우도 발생한다. 예를 들어, Gas 유속을 2배로 증가시키면서  $\Delta P$ 를 반으로 줄이면 Solid 유속 (Catalyst Circulation Rate)은 변하지 않게 된다.

상기한 문제점이 발생하기 않도록 하기 위해서는 Gas 유속을 일정하게 유지하는 것이 가장 바람직하며, 그럴 경우  $\Delta P$ 는 Catalyst Circulation Rate에 직접적으로 비례하는 관계를 가지게 된다. Gas 유속을 고정시키면 Tube 양단의  $\Delta P$ 와 촉매의 Circulation Rate 간에 직접적인 상관관계가 성립되어, 측정된 Tube 양단의  $\Delta P$ 가 촉매 Circulation Rate를 증감시키는 역할을 하는 Slide Valve의 Control Point가 된다.

## 라. 촉매의 Circulation

### 1) Regenerator Top과 Stripper Top의 압력이 같을 경우

촉매층에 의해 생긴 압력(Regenerator  $\Delta P$ , Stripper  $\Delta P$ )이 Slide Valve를 통과하여 다른 Vessel의 Top으로 촉매를 이동시키는 Driving Force를 제공하며, 이때의 Pressure Balance는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Regenerator } \Delta P &= \text{Regenerator Slide Valve } \Delta P + \text{Reactor } \Delta P \\ \text{Stripper } \Delta P &= \text{Stripper Slide Valve } \Delta P + \text{Transfer Line } \Delta P \end{aligned}$$

촉매의 Circulation Rate가 일정할 때, Reactor  $\Delta P$ 와 Transfer Line  $\Delta P$ 는 일정하게 된다. Stripper와 Regenerator에서의 촉매층의 Level은 촉매가 다른 Vessel (Stripper 또는 Regenerator)로 이동하는데 충분한 압력을 제공해 줄 수 있는 한 큰 영향이 없다. 촉매층의 Level이 변하면 Reactor  $\Delta P$ 와 Transfer Line  $\Delta P$ 는 일정하게 유지된 상태에서 Slide Valve Position (Slide Valve  $\Delta P$ )만이 변하게 된다.

### 2) Regenerator Top과 Stripper Top의 압력이 다를 경우

Stripper와 Regenerator의 압력이 다르게 운전되는 경우는 대부분 압력측정이 부정확할 때(Pressure Tap이 Plugging될 경우) 생기며 측정오차가 매우 크지 않으면 일반적으로 Slide Valve를 조절하여 일정한 Circulation Rate를 유지하는 것이 가능하다. System  $\Delta P$ 가 지나치게 커지면, Slide Valve만으로는 그 차이를 보상시키지 못하게 되어 원활한 촉매 Circulation이 어렵게 된다.

$$\begin{aligned} \text{Regenerator } \Delta P + \text{System } \Delta P &= \text{Regenerator Slide Valve } \Delta P + \text{Reactor } \Delta P \\ \text{Stripper } \Delta P &= \text{Stripper Slide Valve } \Delta P + \text{Transfer Line } \Delta P + \text{System } \Delta P \\ \text{System } \Delta P &= \text{Regenerator Top P} - \text{Stripper Top P} \end{aligned}$$

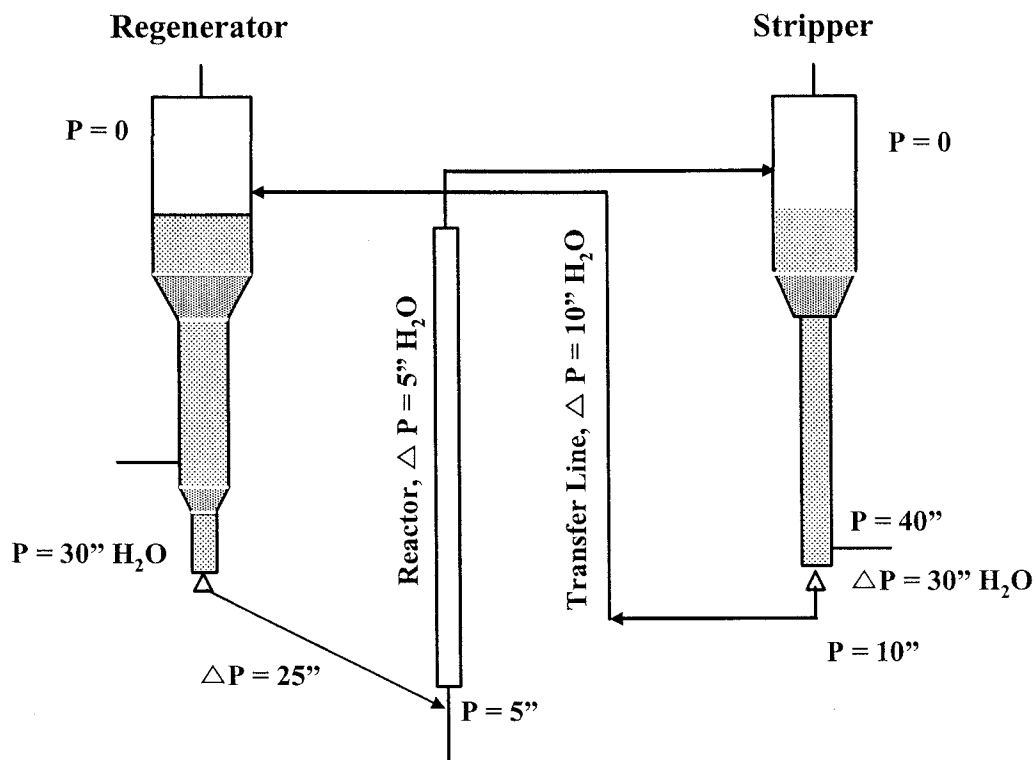


Figure 4. Schematic of DCR Pilot Unit

#### 마. DCR Pilot Unit에의 응용

##### 1) \* Under-fluidization 시의 문제점

###### o Regenerator

- 촉매층에 Channeling이 발생하여 Gas와 촉매간의 접촉효율이 떨어지게 되고, 따라서 촉매의 Regeneration이 불균일해짐.

###### o Stripper

- 촉매의 Stripping 효율이 떨어짐

\* Vessel 내부에 Bridge가 생겨 촉매의 Flow가 정지되는 경우도 발생함

##### 2) $\Delta P$ 측정

DCR에서는 촉매층의 Level과 Circulation Rate를 계측 및 제어하기 위한 ΔP Gauge가 9개 설치되어 있다.

o 촉매 Level 측정용

- ① PDT 24: Regenerator ΔP ( RSV 전단 (G16) ↔ Reg. Top (G1) )
- ② PDT 23: Regenerator Disengager ΔP ( Reg. Mid (G14) ↔ Reg. Top (G1) )
- ③ PDT 63: Stripper ΔP ( SSV 전단 (S8) ↔ Str. Top (S1) )
- ④ PDT 62: Stripper Disengager ΔP ( Str. Mid (S5) ↔ Str. Top (S1) )

o 촉매 Circulation Rate 측정용

- ⑤ PDT 103: Riser ΔP ( Riser Inlet (R8) ↔ Riser Outlet (R2))
- ⑥ PDT 102: Transfer Line ΔP ( Reg. Top (G1) ↔ SSV 후단 (S12) )
- ⑦ PDT 25: RSV 전후단 ΔP ( RSV 전단 (G16) ↔ RSV 후단 (G19) )
- ⑧ PDT 64: SSV 전후단 ΔP ( SSV 전단 (S8) ↔ SSV 후단 (S12) )

o Riser Bottom Plugging 감지용

- ⑨ PDT 104: Reg./Riser Trans Line ΔP ( RSV 후단 (G19) ↔ Riser Inlet (R8) )



### 3. General Data Collection

#### 가. Pressure 측정

##### 1) Pressure Gauges & Transducers

- ① PI-61/PT-61: DCR Unit Pressure (Stripper Top)
- ② PI-40/PT-40: Oil Feed Pump (P-43) Discharge Pressure
- ③ PI-51/PT-51: Stripper Steam Pump (P-51) Discharge Pressure
- ④ PI-52/PT-52: Riser Steam Pump (P-52) Discharge Pressure

##### 2) ΔP Gauges & Transducers

촉매층의 Level과 Catalyst Circulation Rate의 계측제어 및 Unit Pressure 제어에 사용 (PDT 61: Unit Pressure 제어용 ΔP Transducer)

##### 3) Pressure 측정 System

- DCR이 고온에서 운전됨으로 기기보호를 위해 모든 Pressure Gauge와 Transducer (PDI 80/PDT 80 제외)는 DCR 본체와 별도로 분리된 Flow Control Cabinet에 장착되어 있다.
- Pressure Tap을 사용한 Pressure 측정 System (Fig.5 참조)

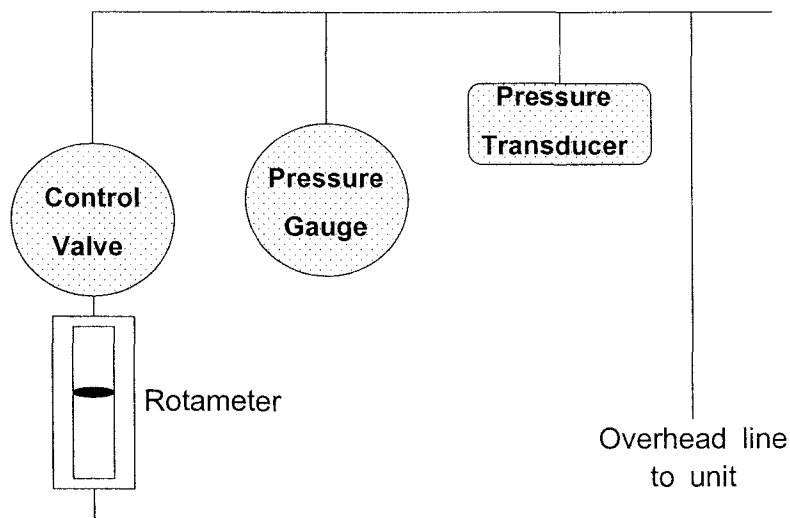


Fig. 5. Pressure Measurement by Pressure Tap

- Pressure Tap의 장점

- 1) 고온으로 운전되는 DCR과 멀리 떨어진 위치에 계기설치가 가능
- 2) 복수의 Gauge와 Transducer 연결이 가능
- 3) Nitrogen을 흘려보냄으로 장치부식이나 Plugging을 유발하는 물질로부터 계기를 보호

- Pressure Tap으로 흘려보내는 Nitrogen의 양이 지나치게 많으면 Gas Product를 희석시켜 분석오차를 크게 할 수 있으며, Pressure Reading에도 영향을 미칠 수 있다.

## 나. 온도측정

- o DCR의 온도측정은 Stabilizer를 제외하고 모두 K-type Thermocouple (chromel- alumel)을 사용
  - Stabilizer에는 저온 측정에 사용되는 T-type Thermocouple을 사용 (TE-81, TE-82, TE-83)
- o 사용되는 Thermocouple은 크게 Process Read, Control, Safety Cutoff 용의 3 가지로 나눌 수 있음.

### ① Read Thermocouple (TI)

- Tap을 통해 Vessel 내부로 삽입하여 장착
- 실제 Process의 온도를 가장 정확하게 나타냄.

### ② Control Thermocouple (TC)

- Heating Tape와 Vessel Wall 사이에 장착
- Heater Output에 신속하게 반응함으로 안정된 온도제어가 가능해짐

### ③ Safety Cutoff Thermocouple (TSS)

- Computer Control System이나 Thermocouple이 오작동시 Heater Output을 끊어 과열로 인한 장비의 손상이나 화재를 미연에 방지함

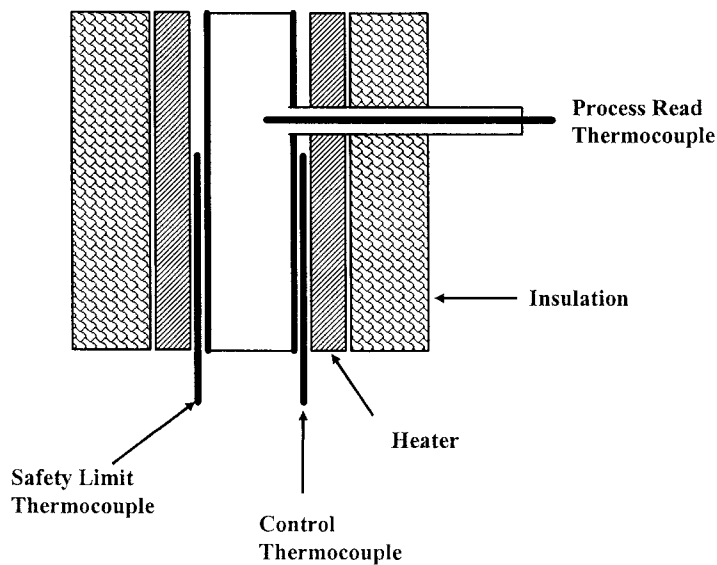


Figure 6. Thermocouple Configuration

## 다. 촉매 Circulation Rate 측정

o 운전중에 촉매 Circulation Rate를 측정하는 방법에는 Transfer Line 양단의  $\Delta P$  correlation, 온도 Correlation 하는 방법, 및 열교환기 Correlation 방법이 사용되는데 이중 열교환기 Correlation 방법이 가장 정확하다.

### o 열교환기 Correlation 방법

- Catalyst Transfer line에 설치된 열교환기에 흐르는 Cooling Air와 Catalyst의 Input 및 Output 온도차이를 이용하여 촉매 Circulation Rate (열교환량에 비례)를 계산
- 운전온도와 실내온도의 영향을 받지 않으며, 촉매의 Heat Capacity만 알면 계산이 가능함

$$\text{Catalyst Circulation Rate} = (\text{Constant1}) * (\Delta T_{\text{air}})/(\Delta T_{\text{Catalyst}}) + (\text{Constant2})$$

## 라. Gas 측정

### 1) Product Gases

Stabilizer에서 분리된 C<sub>4</sub> 이하의 Light Gas Product는 Wet Gas Meter (FQT-81)에서 Volume이 측정된 후, On-Line G.C.에 의해서 조성이 분석됨

### 2) Flue Gases

Regenerator에서 나온 Flue Gas는 Dry Gas Meter (FQT-21)에서 Volume이 측정된 후 가스분석기 (AT-21,22,23,24)에 의해 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>/NO의 농도가 분석됨

### 3) Nitrogen Balance

Gas 분석과 장치운전상의 Consistency를 점검하기 위하여 Nitrogen Balance를 본 실험에 들어가기 전에 항상 Check 함.

$$\text{Input 유량} = (\text{Pressure Tap에 공급되는 N}_2 \text{ (FT-1, FT-2)}) + (\text{Regenerator Air 유량조절용 MFC (FTC-30)의 유량})$$

$$\text{Output 유량} = (\text{Wet Gas Meter (FQT-81) 유량}) + (\text{Dry Gas Meter (FQT-21) 유량})$$

※ 모든 Input 유량은 Regenerator Air를 제외하고 Rotameter와 Needle Valve에 의해 Control 됨.

## 마. Liquid 측정

## 1) Oil Feed

Feed의 일정시간 동안(4분)의 무게변화량을 구하여 Feed Rate를 구하고, 이로부터 Gear Pump(P-43)의 회전속도를 조절하는 변속기를 Manual 로 조정하여 Feed Rate를 Control 함

## 2) Liquid Product

- Stabilizer Bottom으로부터 Product Tank (V-81, V-82)에 Batch로 Collect 되며 Light Hydrocarbon Gas (C<sub>4</sub> 이하)를 제거하기 위해 Product Tank를 약 110°F (43°C)로 가열시킴.
- 채집된 Liquid Product는 Funnel을 사용하여 Water를 제거한 후 SIMDIS와 Product 물성분석에 사용됨.

## 4. Process Control Setup

### 가. PID Control

#### 1) Proportional Control

공정변수와 Set Point의 차이에 비례하여 보정하므로 차이가 클수록 Controller Output도 크게 변화시킴.

#### 2) Integral (or Reset) Constant

공정변수가 Set Point와 다른 값을 가지는 시간에 근거하여 보정함으로 시간이 길어질수록 보정치도 크게 됨. FIX S/W에서는 Reset Constant가 보정주기를 의미하며, 수치가 작을수록 Responsive 해짐.

#### 3) Derivative (or Rate) Constant

공정변수가 Set Point의 변화에 비례하여 반응하므로 단시간에 급격하게 변하면 Controller Output도 크게 변화시킴. FIX S/W에서는 수치가 클수록 Derivative Action도 커짐. 대부분에 있어 System의 급격한 변화가 일어나는 경우가 거의 없으므로 Derivative Constant는 필요가 없음.

### 나. Feedback Control Loop

Input Device (TC, PT, FT, O<sub>2</sub> Detector 등)에서 Signal을 전류나 전압의 형태로 Control Device에 전송하면 Controller에서는 Input Signal과 Set Point를 서로 비교하여 보정치를 결정하여 Output Signal을 Output Device (Heater, PCV, MFC 등)에 보낸다. Output Device는 이에 준하여 공정조건을 변화시키고 이는 다시 Input Device에서 새로운 값으로 읽혀져 새로운 Input Signal을 Controller에 전송하게 된다 (Fig. 7 참조).

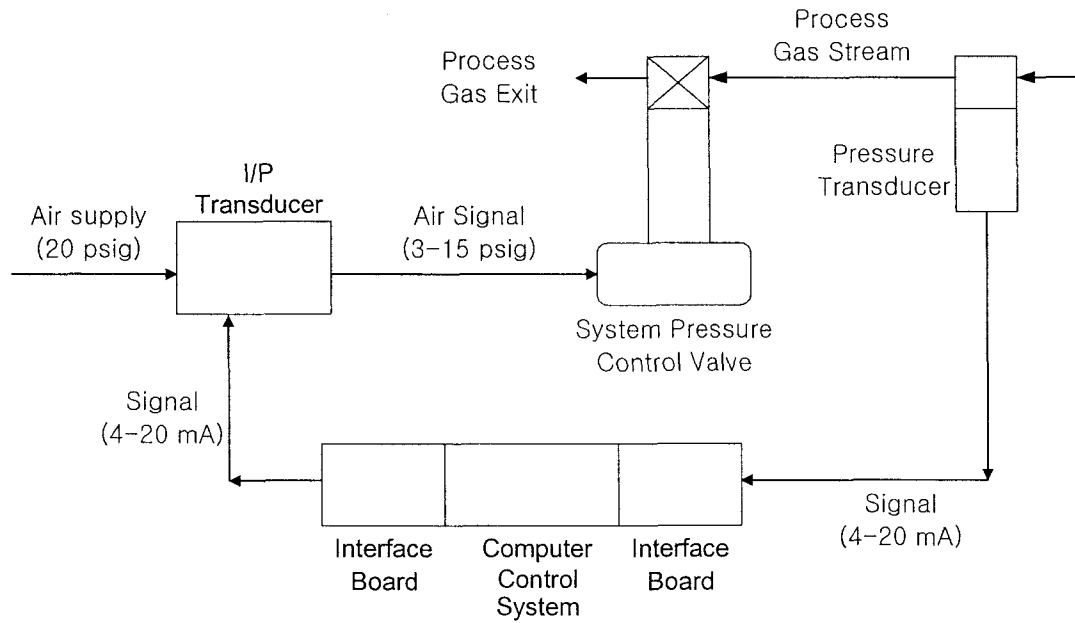


Figure 7. Example of Simple Feedback Control Loop

#### 다. Cascaded Control Loop

Cascaded Control Loop는 2개의 Control Loop를 묶어 놓은 것으로 한 Loop의 Output이 두 번째 Loop의 Set Point가 된다 (Fig. 8 참조). 이 방법은 Vessel의 촉매 Level Control에 매우 유용하게 사용될 수 있다. Vessel에 유입되고 유출되는 촉매 Flow의 양이 Vessel의 크기에 비해 매우 작을 경우 촉매 Level의 변화를 감지하여 유입 또는 유출속도를 보정하는데 걸리는 시간이 매우 길기 때문에 Upsets에 대한 Response가 늦고, Level 측정상의 Noise에 민감하게 반응하게 되어 Control이 매우 어렵게 된다.

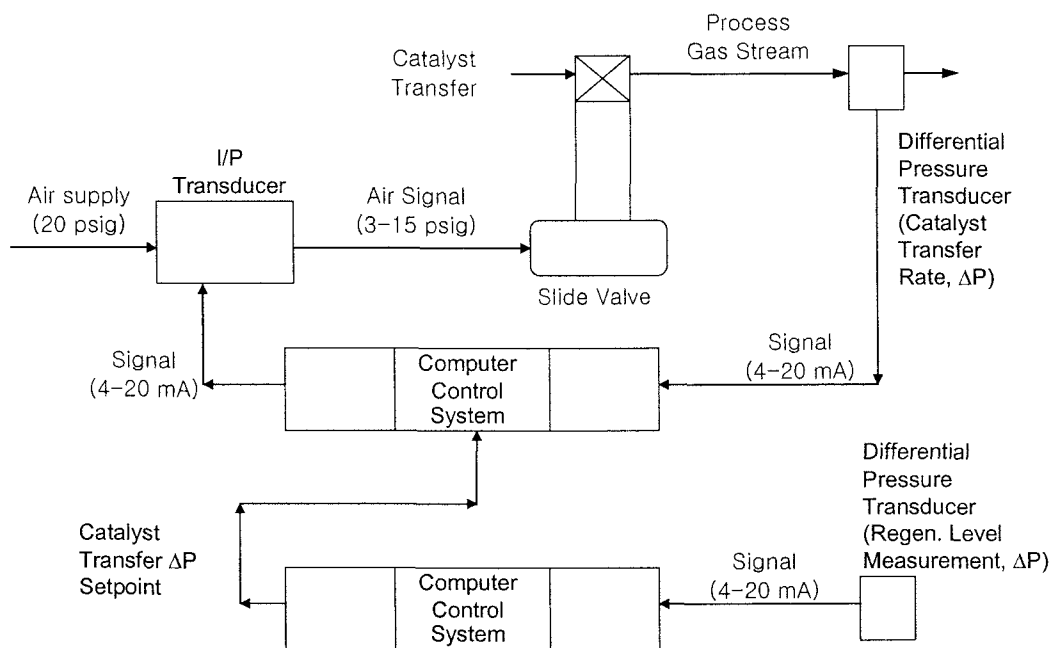
Vessel의 Level을 유출속도를 이용한 Cascaded Control Loop로 Control 하면 Level Control Loop에서 유출속도 Control Loop에 Setpoint를 주게 된다. 유출속도에 변화가 생기면 신속하게 반응하게 되므로 반응이 느린 Vessel Level의 변화에 의해 반응할 필요가 없게 되어 안정된 Control이 가능해진다.

##### 1) Isothermal Mode :

DCR에서는 Isothermal Mode 운전의 경우 반응기에 유입되는 촉매의 유입속도와 Regenerator의 촉매 Level을 연결한 Cascaded Control Loop로 Regenerator의 촉매 Level을 일정하게 유지시킨다.

##### 2) Adiabatic Mode :

Adiabatic Mode의 경우에는 Stripper에서 Regenerator로 유입되는 촉매의 속도로 Level을 Control 한다. 한편 온도 Control에도 이를 이용할 수 있는데 이 경우에는 Tube 내부의 온도가 외부의 온도 Control Loop에 Setpoint를 결정해주게 된다.



**Figure 8. Cascaded Control Loops; Regenerator Level Control by Rate of Catalyst Transfer**

o Control Scheme Depending on the Operation Mode

Operation Mode	사양 및 내용
<b>Adiabatic</b>	<p>i) Reactor <math>\Delta P</math> : RSV-21을 작동시키기 위한 Control Loop의 Input 값으로 사용. Reactor 온도 Control Loop로부터 Set Point를 받음</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controller: PIC-103 (Cascaded control)</li> <li>- Input: PDT-103 (0-5V)</li> <li>- Output: RSV-21 (4-20 mA)</li> <li>- Remote Input (Set Point): TIC-101 Output (4-20 mA)</li> </ul> <p>ii) Stripper Transfer Line <math>\Delta P</math> : SSV-61을 작동시키기 위한 Control Loop의 Input 값으로 사용. Regenerator Level Control Loop로부터 Set Point를 받음.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controller: PIC-102 (Cascaded control)</li> <li>- Input: PDT-102 (0-5V)</li> <li>- Output: SSV-61 (4-20 mA)</li> <li>- Remote Input (Set Point): PIC-24 Output (4-20 mA)</li> </ul>
<b>Isothermal</b>	<p>i) Reactor <math>\Delta P</math> : RSV-21을 작동시키기 위한 Control Loop의 Input 값으로 사용. Regenerator Level Control Loop로부터 Set Point를 받음.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controller: PIC-103 (Cascaded control)</li> <li>- Input: PDT-103 (0-5V)</li> <li>- Output: RSV-21 (4-20 mA)</li> <li>- Remote Input (Set Point): PIC-24 Output (4-20 mA)</li> </ul> <p>ii) Stripper Transfer Line <math>\Delta P</math> : SSV-61을 작동시키기 위한 Control Loop의 Input 값으로 사용. Operator가 Set Point를 설정함. 즉, 원하는 Circulation Rate를 얻기 위하여 Operator가 Set Point를 입력함.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controller: PIC-102</li> <li>- Input: PDT-102 (0-5V)</li> <li>- Output: SSV-61 (4-20 mA)</li> <li>- Set Point: by operator</li> </ul>



특정연구개발사업 연구결과 활용계획서				
사업명	중사업명	21세기프론티어연구개발사업		
	세부사업명	이산화탄소저감및처리기술개발사업단		
과제명		중질 나프타 접촉 분해 기술 개발		
연구기관	한국화학연구원	연구책임자	박용기	
총연구기간		'02년. 10월. 01일. ~ '05년. 03월. 31일. ( 30개월)		
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	687,000	690,000	1,377,000	
기술분야		석유화학공업		
참여기업		SK(주)		
공동연구기관				
위탁연구기관		전남대학교		
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화(√)	2. 기술이전( )	3. 후속연구추진( )	4. 타사업에 활용( )
	5. 선행 및 기초연구( )	6. 기타목적활용(교육,연구)( )	7. 활용중단(미활용)( )	8. 기타( )
<p>특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2005년 1월 7일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 박 용 기 (인) 연구기관장 : 김 충 섭 (직인)</p> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">과학기술부장관 귀하</p>				

[첨부1]

## 연구결과 활용계획서

### 1. 연구목표 및 내용

석유화학산업의 기초 원료인 올레핀(에틸렌과 프로필렌) 제조를 위한 연속 재생방식의 에너지 절약형 중질 나프타 접촉 분해기술의 개발

- 접촉분해온도 < 700°C
- 에너지 소비량 < 20 GJ/ton ethylene
- C<sub>2</sub>= + C<sub>3</sub>= yield > 50%
- 연속 재생방식 유동층 접촉분해기술
- Catalyst attrition index : < 2%

### 2. 연구수행결과 현황(연구종료시점까지)

#### 가. 총괄 현황

	논문 게재				논문 발표		특허			
	국내		국외		국내	국외	국내		국외	
	SCI	n-SCI	SCI	n-SCI			출원	등록	출원	등록
1차년도					1					
2차년도		2			6	2				
3차년도			1		1		1			
총계		2	1		8	2	1			

- 논문이 “accepted”, “in press” 상태일 경우, 실적으로 간주 (“submitted” 경우 제외)

#### 나. 특허 등 자료목록

발명명칭	출원번호	출원일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
접촉분해용 고체산 촉매 및 이를 이용하여 전범위 납사로 부터 경질 올레핀을 선택적으로 제조하는 공정	10-2004-0072644	2004. 09. 10	최 선, 박덕수, 김석준, 최안섭, 김희영, 박용기, 이철위, 최원춘, 한상윤, 김정리 (한국화학연구원, SK 주식회사)	대한민국	

다. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

라. 노하우 내역

마. 발생품 및 시작품 내역

- 나프타 접촉 분해용 microspheroidal 촉매
- 연속 재생 방식 나프타 유동층 접촉 분해 장치

바. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적 (필요시 별지사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재 여부
HWAHAK KONGHAK	촉매 크래킹에 의한 나프타로부터 경질 올레핀 제조기술	2003년 10월	41	한국화학공학회	대한민국	
Studies in Surface Science & Catalysis	Selective formation of light olefins by cracking of heavy naphtha over acidic catalyts	2004년 10월	153	Elsevier	네덜란드	○
Korean J. Chem. Eng.	Catalytic Cracking of <i>n</i> -Octane over Zeolites with Different Pore Structure and Acidities	2004년 7월	21(4)	한국화학공학회	대한민국	
계: 3 건						

- 논문이 “accepted”, “in press” 상태일 경우, 실적으로 간주 (“submitted” 경우 제외)

○ 학술회의 발표 실적(필요시 별지사용)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
제 19회 에너지 절약 기술 워크숍	Catalytic cracking of heavy naphtha for the production of propylene-rich light olefins	2004년 11월	19	한국에너지 기술연구원	대한민국
한국화학공학회/공업화학 회 공동 학술 대회	유동층 반응에서의 중질납사 접촉분해	2004년 10월		한국화학공학회	대한민국
한국화학공학회	성형 제올라이트 촉매상에서의 중질납사 접촉분해 연구	2004년 4월		한국화학공학회	대한민국
7th ICCDU	Selective Formation of Light olefins by the Cracking of Heavy Naphtha over Acid Catalysts	2003년 10월			대한민국
한국화학공학회	A Study on the Catalytic Cracking of Heavy Naphtha over Zeolite-based Catalysts	2003년 10월		한국화학공학회	대한민국



- 참여 기업과 기술 이전 협의 중

나. 활용방법

- 참여 기업과 기술 이전 및 실용화 가능성 협의 중

다. 차년도이후 활용계획 (6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

- 실용화를 위하여 1단계에서 완성하지 못한 기술 개발을 2단계에서 진행 예정

5. 기대효과

가. 기술적 측면

- ▶ 본 촉매를 사용한 중질 나프타 접촉분해 신공정이 개발될 경우, 그 동안 대표적인 에너지 고사용 공정으로 인식되어 왔던 나프타 분해공정의 이미지를 개선할 것으로 판단되며, 본 분야에 있어 세계 최고 수준의 기술로 인정 받을 수 있을 것으로 판단됨.
- ▶ 또한, 기존 나프타 분해공정에서 사용되는 에너지를 획기적으로 감소시킴으로서 CO<sub>2</sub> 발생 저감과 관련된 기술의 Package화를 통한 기술 수출의 기회도 모색할 수 있을 것으로 판단됨.
- ▶ 특히, 본 촉매적 방법에 의한 중질 나프타 분해기술은 전 세계적으로 다수의 업체가 치열한 기술개발을 통한 경쟁을 벌이고 있는 과제이며, 머지않아 상업화가 이루어질 수 있는 사업전개상 초기 단계에 있는 기술로서 이에 대한 기술 확보는 국가적으로도 기술우의를 접하는데 대단히 큰 의미를 가짐.

나. 경제·산업적 측면

- ▶ 나프타 분해공정은 전 세계 250여개의 Plant가 있으며, 에틸렌 생산 Capacity는 '02년 기준 연간 105백만 톤이며, '05년 120백만 톤 수준이 될 전망이다.
- ▶ 국내 에틸렌 생산 공정은 7개사 11개 plant가 있으며 규모는 연간 5백만 톤으로 세

계6위에 해당한다. 이로 인한 CO<sub>2</sub> 발생량은 국내기준 연간 7백만 톤, 전세계 기준 141 백만 톤 수준이다. 따라서 20%정도의 에너지를 절감할 경우, 국내기준 연간 1.3 백만 톤의 CO<sub>2</sub> 발생을 감소시킬 수 있음.

- ▶ 절감되는 에너지 20%를 환산할 경우 국내에서만 적어도 1억\$의 에너지 비용절감 효과가 있고, 또한 본 과제에서 개발될 기술의 상업화에 성공할 경우 전 세계적으로 약 2억\$의 시장 규모를 가지고 있어 이를 선점할 경우 대단히 높은 경제적 이득을 예상 할 수 있으며, 공정의 Package화를 통한 기술 수출 또한 기대됨.
- ▶ 본 과제를 통해 개발되는 중질 나프타 접촉분해 기술은 올레핀 수율이 낮아 사용되지 못하고 있는 중질 나프타를 효율적으로 활용하며, CO<sub>2</sub> 발생 저감을 위한 올레핀 제조공정으로 활용될 수 있음.
- ▶ 또한, 엔지니어링 회사와의 연계를 통하여, 접촉분해공정을 개발함으로써 참여기업을 통한 기술의 타회사로의 licensing이 가능할 것으로 판단됨. 이를 위해서는 Business System구축, Pricing System개발, 기술공급 방안 개발 등 다양한 업무가 필요하게 되나, 전문가 Group 의 Shared Service/Supporting을 통해 충분히 추진이 가능하리라 예상됨.
- ▶ 한편, 중질나프타 접촉분해 기술 연구를 통해 개발된 다양한 접촉분해 기술들은 에너지 절감을 위한 중질유로부터의 올레핀 생산에 확대 적용될 수 있을 것으로 판단됨. 이를 위해 우선적으로 접촉분해기술의 효과를 증명하고, 이에 성공할 경우, 국내/외 타 공정 확대 적용을 추진할 예정임. 이 경우 기술제공은 Solution Package 형태가 될 것이며 기술료는 사전협의를 통해 조정이 필요할 것으로 판단됨.

## 6. 문제점 및 건의사항

[첨부2]

## 기술 요약서

■ 기술의 명칭

나프타를 접촉 분해시켜 경질 올레핀을 제조할 수 있는 1. 접촉 분해용 신축매 제조 기술 2. 연속 재생 방식의 유동층 촉매 분해 공정 기술
--

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	M102KP01001-04K1601-01120			
과제명	중질 나프타 접촉 분해 및 올레핀 상온 분리 기술개발			
사업명	이산화탄소 저감 및 처리 기술 개발 사업			
세부사업명	중질 나프타 접촉 분해 기술 개발			
연구기관	한국화학연구원	기관유형	출연(연)	
참여기관(기업)	(주)SK			
총연구기간	2002. 10. 01 - 2005. 3. 31			
총연구비	정부(687, 000)천원    민간(690,000)천원    합계(1,377,000)천원			
연구책임자 1	성명	박 용 기	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원, 화학기술연구부	E-mail	ykpark@kriect.re.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	042-860-7672
연구책임자 2	성명	이 철 위	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원, 화학기술연구부	E-mail	chulwee@kriect.re.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	042-860-7381
실무연락책임자	성명	최 원 춘	소속/부서	한국화학연구원, 화학기술연구부
	직위/직급	선임연구원	E-mail	mrchoi@kriect.re.kr
	전화번호	042-860-7626	FAX	042-860-7590
	주소	(305-600) 대전광역시 유성구 장동 100번지		



## ■ 기술의 주요내용

### [기술의 개요]

- (1) 저급의 중질 나프타로부터 고부가가치의 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌)을 얻기 위한 에너지 절약형 촉매식 접촉분해 기술을 개발함.
- (2) 일반적으로 경질올레핀은 나프타를 수증기 공존하에서 열분해시킴으로써 생산되는데, 이 기술은 공정상 고온 및 체류시간의 단축 등과 같은 반응 조건에 대처하고 에너지 효율을 최적화하기 위하여 다방면에 걸쳐 개선되고 있으나, 단순한 공학적 기술 개선 만으로는 에너지 효율 및 반응 효율을 개선하기가 용이하지 않음.
- (3) 또한 열분해는 반응 온도가 800-900℃ 수준이므로 많은 열에너지를 필요로 하며, 생성되는 올레핀의 조성을 조절하기가 쉽지 않아 기술 개선이 필요함.
- (4) 특히, 원유가 점점 중질화 됨에 따라 경질 나프타의 열분해 만으로는 수요를 맞출 수 없게되어 올레핀 제조에 있어 공급선의 다변화가 시도되고 있음.
- (5) 석유화학공업에서 원료로 가장 많이 사용되면서 가장 많은 에너지가 소비되는 기초 원료 제조 대체 신공정임.

### <기술적 특징>

- (1) 제올라이트 등과 같은 고체산 촉매를 바탕으로 하여 분무건조기를 사용하여 조성이 다른 microspheroidal 형태(입자크기 60~80 $\mu$ m) 촉매 제조 방법을 개발함.
- (2) 벤취 규모의 연속 재생방식 유동층 반응기를 설계, 제작하여 나프타 접촉분해 성능을 평가함.
- (3) 개발된 촉매의 attrition rate는 12 이하로서 실제 상용화가 가능한 강도를 보이며, 중질 나프타를 원료로 접촉분해한 결과 675℃에서 약 40-45 중량%의 에틸렌+프로필렌 수율을 얻을 수 있음 (촉매 2kg, 나프타 300g/h, steam 150g/h)
- (4) 기존 열분해에 비하여 경질올레핀 수율 및 선택도가 우수함.

### [용도·이용분야]

본 기술이 성공적으로 완성된다면,

- (1) 연간 130만톤 이산화탄소 저감 및 1억\$ 규모의 에너지 비용을 절감할 수 있으며,
- (2) 에너지 절약형 나프타 접촉분해 기술의 국산화 및 기술 수출이 가능함.
- (3) 나프타 접촉분해 기술은 아직 상업화된 예가 없기 때문에, 이 분야의 기술 선점은 기업 경쟁력 향상 뿐만 아니라 국가 차원의 산업 경쟁력을 높이는데 크게 기여할 것임.



\* 실용화예상시기 : 기술을 활용한 대표적인 제품이 최초로 생산이 시작되는 시기를 기재

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 기초, 탐색연구단계 : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
✓	② 응용연구단계 : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
	③ 개발연구단계 : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
	④ 기업화 준비단계 : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변 기술까지도 확보하는 단계
	⑤ 상품화 완료단계

[기술의 수명주기] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

✓	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ 기술적용 시작기: 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
	④ 기술적용 성장기: 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는단계
	⑤ 기술적용 성숙기: 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ 기술적용 쇠퇴기: 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
✓	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[ 기술개요 ]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[ 기술을 도출한 과제현황 ]

과제관리번호			
과제명			
사업명			
세부사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구비	합계 : (            )백만원 - 정부 : (            )백만원    민간 : (            )백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			