

제올라이트 촉매상에서의 중질 납사 접촉 분해에 대한 연구

한상윤, 이철위, 김정리, 최선¹, 박용기*
 한국화학연구원, SK(주)¹
 (ykpark@pado.kRICT.re.kr*)

A Study on the Catalytic Cracking of Heavy Naphtha over Zeolite-based catalysts

Sang Yun Han, Chul Wee Lee, Jeong Ri Kim, Sun Choi¹, Yong-Ki Park*
 Advanced Chemical Technology Division KRICT, SK Co.¹
 (ykpark@pado.kRICT.re.kr*)

서론

에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질 올레핀은 석유화학제품 생산을 위한 중요한 기초 원료로서 현재 납사 열분해를 통해 생산된다. 납사 열분해란 원유의 상압 증류장치에서 얻은 가솔린 유부인 납사를 750-850°C에서 열분해하는 것으로 이 납사 열분해 기술은 에너지 효율을 최적화하기 위하여 크래킹로 개선, 열회수장치 등의 다방면에 걸쳐 기술 개선이 이뤄져 왔으나 기술적으로 거의 한계에 다다른 것으로 알려져 있다[1-3]. 현재 열분해법에 의한 경질 올레핀 제조 공정은 고온에서의 반응 때문에 석유화학 공업이 소비하는 에너지 약 40%를 소비하고 있다. 그러므로 지구의 환경과 기술의 경제성을 고려할 때 에너지 최적화 기술, 원료 절감기술, 이산화탄소 방출 최소화 기술 등과 같은 개선된 공정 기술을 필요로 한다. 또한 현재 열분해 공정에서는 생성 올레핀 조성의 조절이 어렵기 때문에, 수율 변동에 따라 올레핀 조성의 조절이 가능한 제조 기술의 필요성도 높아졌다[4]. 따라서, 새로운 경질 올레핀 제조 기술의 필요성과 기술적 한계를 극복하기 위해 촉매를 도입하는 다양한 접촉 분해 방법이 기존의 납사 열분해 공정을 대체할 방법으로 제안되었다[5-6]. 하지만, 많은 납사 접촉 분해 관련 특허가 보고되어 있음에도 불구하고, 아직 실용화시키는데는 적용되지 못하고 있다[7-8].

본 연구에서는 중질 납사 접촉 분해 반응에 있어서 사용되는 제올라이트 촉매가 납사 접촉 분해 반응의 전환율 및 선택도에 미치는 영향과, 특히 높은 경질 올레핀 수율을 보인 다공성 제올라이트 촉매에 대해 최적화 과정에 대해 조사하였다.

실험

실험에 사용된 촉매는 MFI형(Si/Al=15,25,40,75), BEA형(Si/Al=150), MOR형(Si/Al=12.5)촉매 및 AEL형 분자체를 수식 및 전처리하여 사용하였다. 접촉 분해 반응에 사용된 중질 납사의 조성은 표 1과 같다. n-파라핀 22.2 무게%, i-파라핀 33.20 무게%, 납센 19.8 무게%, 올레핀 11.5 무게% 및 방향족 화합물 13.6 무게%이며, 비중은 0.726 g/cc이다. 중질 납사 접촉 분해를 위해 고정층 반응기로 석영관 및 Inconel을 사용하였으며, 운반 기체로 헬륨을, 반응물인 납사와 물은 정량펌프를 사용하여 기화기를 거쳐 혼합된 후 반응장치에 주입하였다. 전처리로 550°C에서 약 1시간 동안 촉매를 활성화시킨 후 반응을 시작하였으며, 반응조건으로 온도는 550-700°C, 반응물인 납사/물은 무게비로 1-10, WHSV는 1.5-10h⁻¹의 범위에서 각각 실험을 수행하였다. 반응 생성물은 응축기

를 통과하는 동안 냉각되어 액체 생성물 및 물과 기체 생성물로 분리되어 액체 생성물은 회수되고, 기체 생성물은 온라인으로 연결된 HP 6890GC(column : NP-1)를 이용하여 분석하였다. 액체 생성물 또한 반응 후 DS 6200 GC(column : ATTM-PETRO)를 이용하여 정량분석하였다. 주입된 납사량에 대한 각 기체 생성물의 생성량으로써 전환율 및 선택도를 계산하였다.

결과 및 결론

각 촉매에 대한 납사 접촉 분해 반응의 전환율 및 선택도는 순수한 열분해 반응 결과와 비교하여 그림 1에 나타내었다. 650°C에서 순수한 열분해 반응의 에틸렌 및 프로필렌 생성량은 12.9 무게%이며, BEA형(Si/Al=150) 및 MOR형(Si/Al=12.5), AEL형 분자체는 각각 11.2 무게%, 15.2 무게% 및 13.3 무게%로 촉매에 의한 올레핀 수율 증가는 나타나지 않았다. 반면, MFI형(Si/Al=15)을 촉매로 사용하였을 경우, 37.6무게%로 뚜렷한 수율 증가를 확인할 수 있으므로, 올레핀에 대한 전환율 및 선택도가 뛰어난 것을 알 수 있다. 따라서, MFI형 제올라이트에서의 산점과 세기에 대한 영향을 살펴보기 위해, Si/Al 몰비(Si/Al=15,25,40,75)에 따른 접촉 분해 반응을 수행하였다(그림 2).

열분해는 자유 라디칼 반응인 반면에 접촉 분해는 보다 더 선택성이 있는 카르보늄이온 반응경로를 따른다. 접촉 분해는 Hydride ion, :H 혹은 methide ion, :CH₃를 수반하며 접촉 분해의 총괄 반응은 탄소수가 많은 긴사슬의 파라핀 탄화수소가 탄소수가 적은 올레핀과 파라핀으로 분해된다. 따라서, Si/Al 몰비가 낮은 MFI형 제올라이트 촉매에서 많은 산점에 의해 초기 분해 활성이 높음을 알 수 있다. 또한, 반응 중 hydrogen transfer reaction도 용이하게 이루어져 방향족 화합물이 상대적으로 많이 생성되었다. 반면, 탄소 침적에 의한 활성 저하도 빠르게 진행 될 것이라 예상된다.

MFI형(Si/Al=15)촉매를 이용하여 반응의 최적화 조건을 찾기 위해서 중요한 반응 변수인 온도 및 반응물인 납사와 물의 무게비, 접촉 반응 시간에 대한 실험을 수행하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 자유 라디칼 반응 생성물인 에틸렌은 선형적으로 증가하지만, 프로필렌의 경우 반응 온도와 함께 증가하다가 다시 감소함을 알 수 있다. 이는 반응 온도 증가에 따라 생성되는 프로필렌의 양보다 분해되는 프로필렌의 양이 더 많아짐에 기인한다(그림 3).

반응물인 납사/물의 무게비 변화에 따른 접촉 분해 반응은 물의 양이 증가할수록 방향족 화합물의 생성량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 기체 생성물 또한 물의 함량을 증진시키면 에틸렌, 프로필렌 생성량이 서서히 증가함을 볼 수 있다. 따라서 나프타 분해시 물을 공급하는 것이 필요하며 반응 수율을 증진시키거나, 촉매 비활성화를 방지하기 위하여 필수적이라 해석된다.

또한, 주어진 반응 조건에서 접촉 시간(WHSV)이 증가할수록 점차적으로 올레핀 수율이 증가하였다. 액체 생성물 분석 결과 접촉 시간이 감소하면, 반응물이 촉매에 의해 분해되지 않고 미반응물로 남아 있음을 확인할 수 있었다.

따라서, 위의 최적화 조건(온도:675°C, 납사/물 무게비:2, WHSV:2h⁻¹)에서 증질 납사에 대해 접촉 분해 실험을 수행하였다. 납사 접촉 분해 결과, 에틸렌 및 프로필렌 수율은 48.5 무게 %를 얻을 수 있었다. 뿐만 아니라, 반응 조건의 변화에 의해 에틸렌/프로필렌 생성비를 0.7-1.3으로 올레핀 조성의 조절이 가능하였다.

참고문헌

1. 한국석유화학총람 2000, 씨스켄닷컴(주).
2. Robert J. Gartside, USP 4,663,019(1987).
3. Tetsuo Ueda, USP 4,259,177(1981).
4. Y.Yoshimura, *Catalysis Surveys from Japan* **4** (2000) 157.
5. T. Komatsu, *Applied Catalysis A:General* **214** (2000) 103.
6. S.Melancon, *Catalysis Letters* **80** (2002) 103.
7. T.Tsunoda, USP 6,307,117B1(2001).
8. David L.Johnson, USP 6,222,087B1(2001).

표 1. 중질 납사 성분

		Heavy Naphtha
Density(g/cc)		0.726
Composition	n-paraffin	22.0
	I-paraffin	33.2
	Naphthene	19.8
	Olefin	11.5
	Aromatic	13.6

표 2. 납사 접촉 분해 특성

	Heavy Naphtha	
	Feed	Product
n-paraffin	22.0	10.4
I-paraffin	33.2	18.8
Naphthene	19.8	8.6
Olefin	13.6	4.0
Aromatic	11.5	58.2
C2=	-	22.9
C3=	-	25.6
C2= + C3=	-	48.5
Total gas yield	-	71.7
C2=/C3	-	0.895

반응조건: 온도 675°C, WHSV=2h⁻¹, 나프타/물=2.0

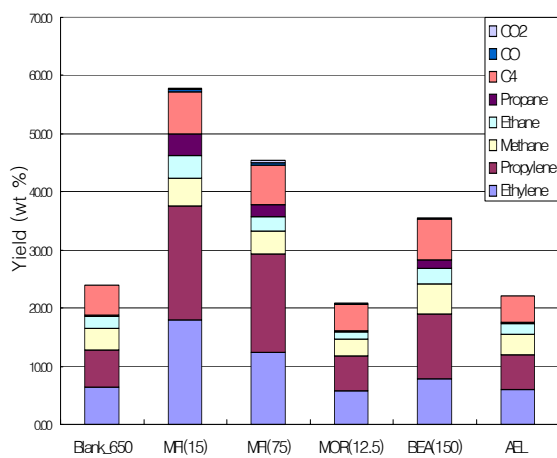


그림 1. 여러 촉매 상에서의 접촉 분해 반응 (반응조건: 온도650°C, WHSV=5h⁻¹, 나프타/물=2.0)

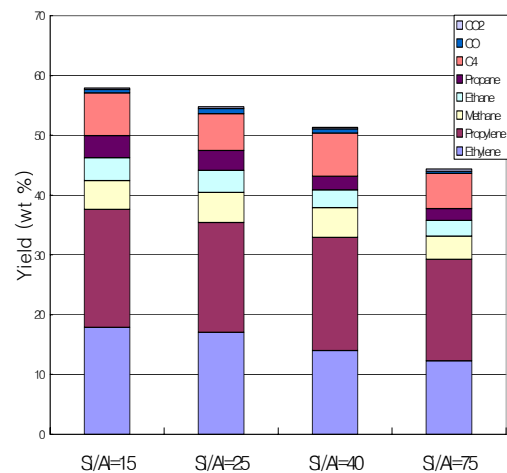


그림 2. MFI촉매 Si/Al 몰비에 따른 영향 (반응조건: 온도650°C, WHSV=5h⁻¹, 나프타/물=2.0)

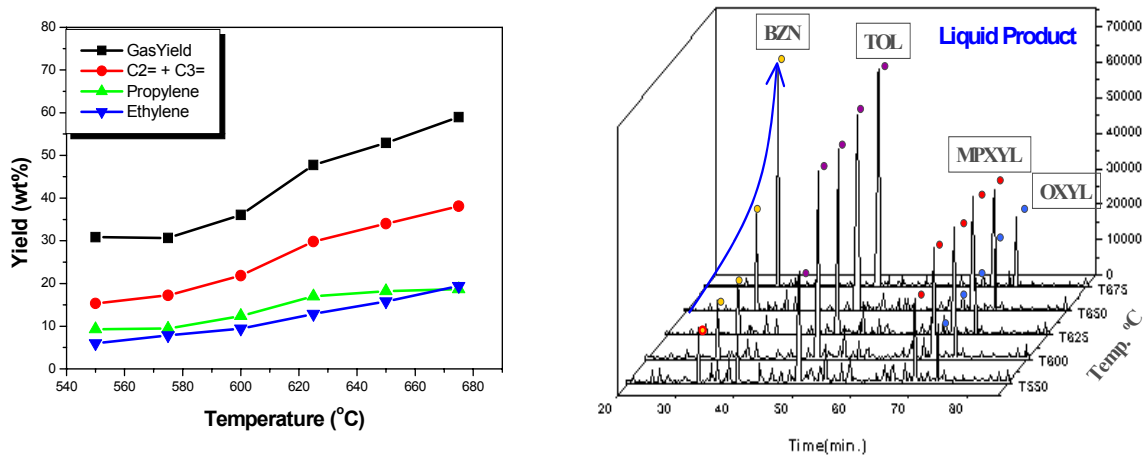


그림 3. 접촉 분해 반응에서 온도의 영향. (반응조건 : WHSV=5h⁻¹, 나프타/물=2)
BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌

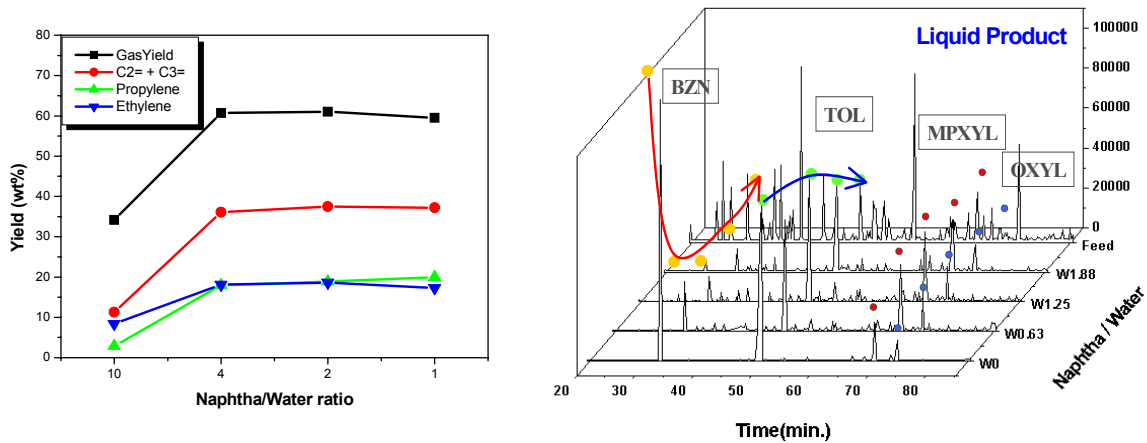


그림 4. 접촉 분해 반응에서 반응물 농도의 영향. (반응조건 : WHSV=5h⁻¹, 온도 650°C).
BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌

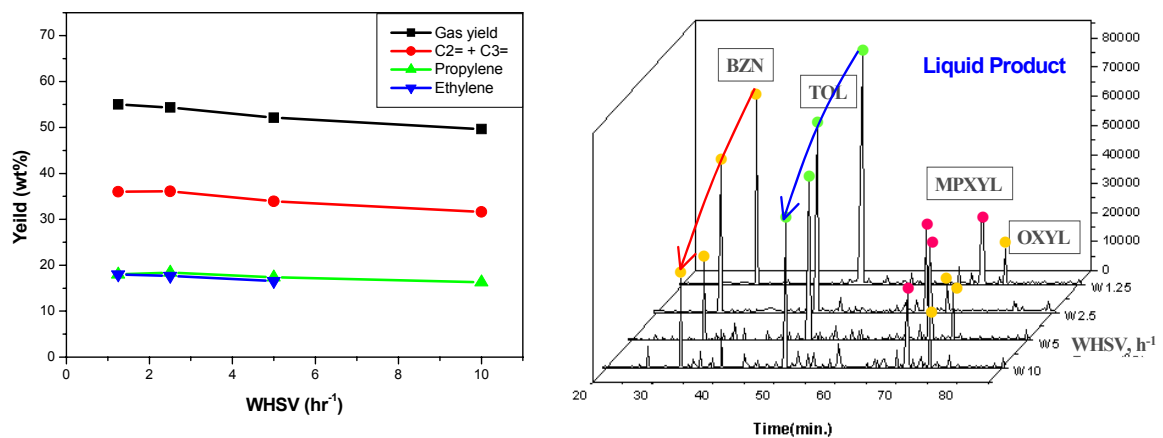


그림 5. 접촉 분해 반응에서 접촉 시간의 영향. (반응조건 : 나프타/물=2, 온도 650°C)
BZN=벤젠, TOL=톨루엔, MPXYL=메타, 파라크실렌, OXYL=오르토크실렌