

Propane 의 分解反應에 關한 研究

金 英 傑 · 朴 相 勳

韓國科學院 化學工學科

(접수 1979. 10. 11)

A Study on Catalytic Cracking of Propane

Young Gul Kim and Sang Hoon Park

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science Seoul, 131, Korea

(Received October 11, 1979)

要 約

Silica-alumina 가 충전된 固定層 反應器內에서 propane 과 수증기의 混合物의 分解反應에 關하여 研究하였다. 反應機構에 關하여 考察하였으며 固體炭素의 形成, 그리고 反應物의 空間速度와 反應溫度가 전환율과 선택도 그리고 觸媒의 活性도에 미치는 영향을 實驗的으로 調査 하였다. 比較적으로 높은 溫度에서는 전환율은 거의 1에 가까웠으나 propylene에의 선택도는 急激히 減少되며 ethylene의 선택도는 增加한다. 또한 낮은 전환율에서는 生成된 gas 중 propylene과 ethylene의 비가 거의 1.0이었으며 여기서 ethylene과 propylene은 一次分解生成物이라는 것을 알 수 있다.

Abstract

Catalytic cracking reaction of propane was investigated over silica-alumina catalyst in a packed bed reactor with steam addition in the temperature range, 520 to 660°C.

A brief study of the mechanisms of propane cracking was carried out and coke formation was discussed. Also the effect of space velocity and reaction temperature on conversion, selectivities to ethylene and propylene, and catalyst activity were experimentally investigated.

1. 緒 論

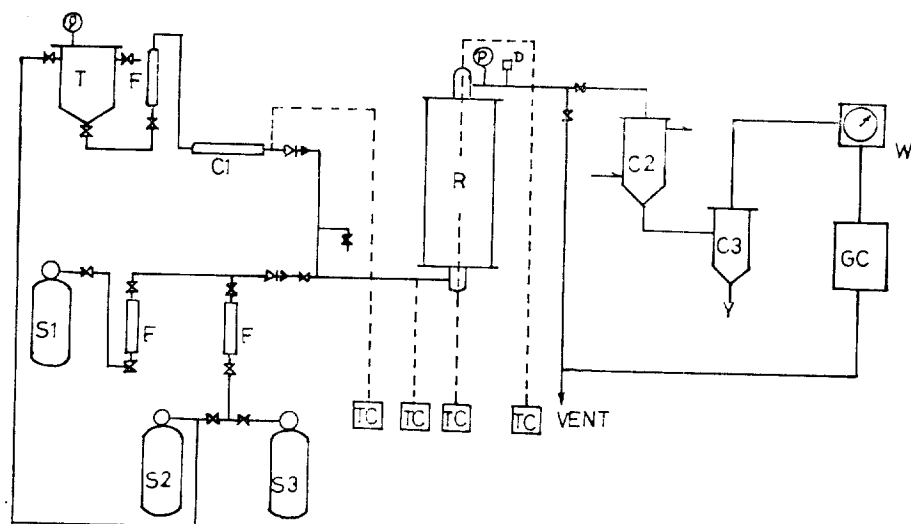
世界的으로 ethylene 과 propylene 을 生産하기 爲해서 여러가지 原料가 使用되고 있지만 ethane 이나 propane 이 그 原料로서 가장 有利하다고 생각된다. 例를 들면 美國의 경우 1970 年代에 生産되는 ethylene 과 propylene 의 75% 以上이 天然가스에서 分離되는 ethane 이나 propane 으로부터 만들어 지고 있으며,^{1,2)} 또한 그 生産量도 해마다 約 10%씩 增加하고 있는 實情이다.

우리나라의 경우도 現在 또는 1990 年度까지의 豫測되는 需要量에 比해 不足인 實情이다.^{3,4)}

또한 머지않아 液化天然가스를 導入하게 되는 경우 그로부터 얻어지는 propane 이나 refinery gas 등이 原料로 使用되면 經濟的인 面으로도 有利하다고 생각된다.

分解反應은 一次分解과 二次反應으로 크게 두 가지로 나누어 진다. Greensfelder 등⁵⁾은 Free radical mechanism 과 Carbonium ion mechanism 으로 나누어 각각의 反應조작을 說明 하였다.

또한 Archibald 등⁶⁾은 接觸分解反應과 水素添加 分解反應의 경우 paraffin 이나 olefin 의 一次分解反應의 機構가 거의 같다고 밝혔으며, ionic mechanism 의 反應開始와 傳播가 接觸分解 觸媒의 산점(acid site)의 活性도에 基因한다고 說明하였다. Archibald⁶⁾, Oblad⁷⁾들은 接觸分解 觸媒上에서 水素添加 分解反應의 경우 이성화反應은 分解反應과 併行하여 일어나게 되며 分解反應에 carbonium ion mechanism 을 따르고 덧붙여 水素化反應이 일어난다고 밝혔다. 또한 Conradt 등⁸⁾은 水素化反應의 活性도가 산점 活性도보다 높은 경우 反應物은 한번 分解되는데 比해 水素化反應의 活性도가 낮은 경우 두번 分解反應이 일어나서 分子量이 작은 炭化水



C1; Evaporator
C2; Quenching Column
C3; Separator
F; Rotameter
GC; Gas Chromatograph
R; Reactor

S1; Feed Propane
S2; Nitrogen
S3; Air
T; Deaerated Water
TC; Temp. Controller
W; Wet Test Flowmeter

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus

素를 生成하게 된다고 밝혔다.

Propane을 脫水素反應 시키면 平衡限度 때문에 propylene의 收率에는 限界가 있으나 分解反應의 경우 二次分裂과 異性化反應 때문에 副生成物이 생기지만 전환율은 90% 이상을 얻을 수 있다.

이제까지의 研究로 보아 分子量이 큰 炭化水素에 關해서는 接觸分解反應이나 水素添加分解

反應에 對해 어느 程度 알려져 왔으나 炭素數가 작은 炭化水素에 對해서는 아무런 研究가 되어 있지 않다.

2. 實 驗

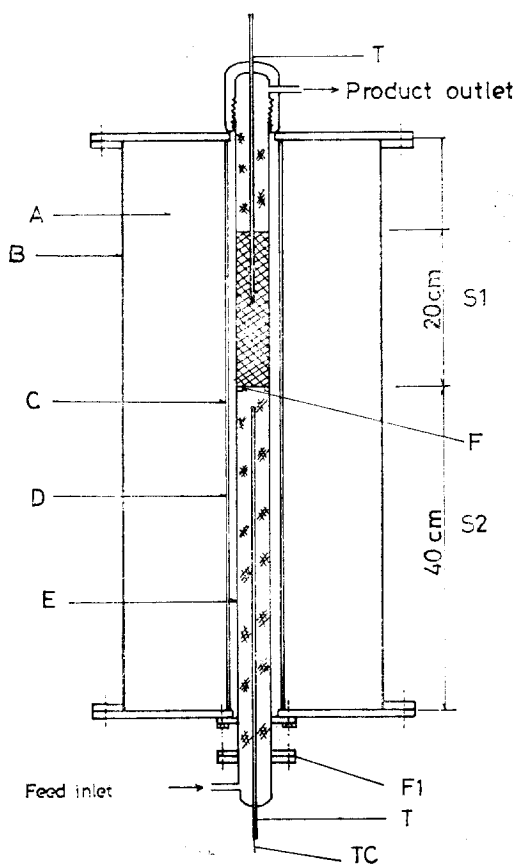
(1) 實驗裝置 및 材料

實驗裝置는 Fig. 1, 2에 나타낸 바와 같으며 反應物로는 99% 이상의 propane(1% 未滿의 butane, propylene, ethane 包含)을 使用하였으며 觸媒로는 silica-alumina(Air Products Co. 提供, Al_2O_3 12.15%, SiO_2 87.5%, BET 表面積 290~315 m^2/g)를 使用하였다.

Fig. 2에서 나타낸 것처럼 反應器는 內徑 2.1 cm, 길이 70 cm 인 고정층 反應器이며, 두 部分으로 나뉘어 上端 20 cm는 觸媒 충전층이며, 下端 50 cm는 ceramic raschig ring으로 채워 原料 propane과 증기의 均一한 混合과 熱傳達를 좋게 하며 豫熱部分으로 使用된다. 反應器의 溫度는 均一하게 維持하였다. 물은 head tank로부터 供給되어 metering valve로 流量이 조절되며 蒸發管에서 증발되어 propane과 混合되어 反應器로 들어가게 된다. 生成物은 冷却器에서 急冷되고 水分이 除去되어 濕式流量計에서 流量이 測定되며 生成가스의 成分은 gas-chromatograph(Varian Model 920)로 分析하였다.

(2) 實驗方法

空氣가 除去된 물을 蒸發管을 通하여 水蒸氣로 만들어 metering valve로 水蒸氣對 propane의 混合比를 調節하면서 反應器로 供給한다. 反應器는 一定한 溫度로 維持하며 反應溫度範圍는 $500^{\circ}C \sim 670^{\circ}C$ 에서 實驗하였다. 生成된 가스의 流量은 濕式流量計로 測定하였으며 그 成分은 gas-chromatograph로 分析하였다. Gas-chromatograph의 column은 Porapak Q로 충전하였으며 oven의 溫度는 $100^{\circ}C$ 이었다. 一定한 反應條件에서 反應時間은 1時間으로 하였으며, 分析은 十分마다 實施하였다. 전환율은 40~50 분



- A; Calcined Alumina Powder
- B; Reactor Wall, 12" OD
- C; Alumina Tube
- D; Heating Coil
- E; Reactor st. st 1" OD
- F; st. steel screen
- F1; Copper ring
- S1; Reaction part
- S2; Preheater
- T; Thermo well
- TC; Thermocouple, CA

Fig. 2. Details of reactor

Table 1. Comparison of product distribution before and after catalyst regeneration.

	Weight Ratio							WHSV=0.248, avg. contact time 0.690, steam/propane 3.01
	H ₂	C	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Conversion
Before regeneration	0.102	0.428	0.094	0.199	0.019	0.064	0.094	0.905
After regeneration	0.103	0.446	0.089	0.191	0.017	0.062	0.091	0.909

에서 가장 높았으며, 그以後에는 該媒上에 固體炭素 粒子가 生成하기 때문에 活性도가 低下되어 觸媒를 再生하였다.

(3) 觸媒의 再生

反應始作 1 時間後에는 15 分동안 室素를 使用

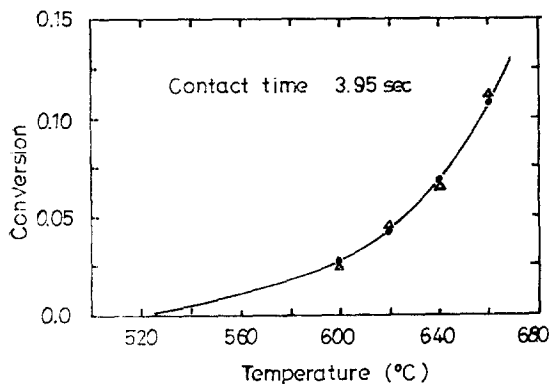


Fig. 3. Conversion and Selectivity in blank run. (avg. contact time 3.95 sec)

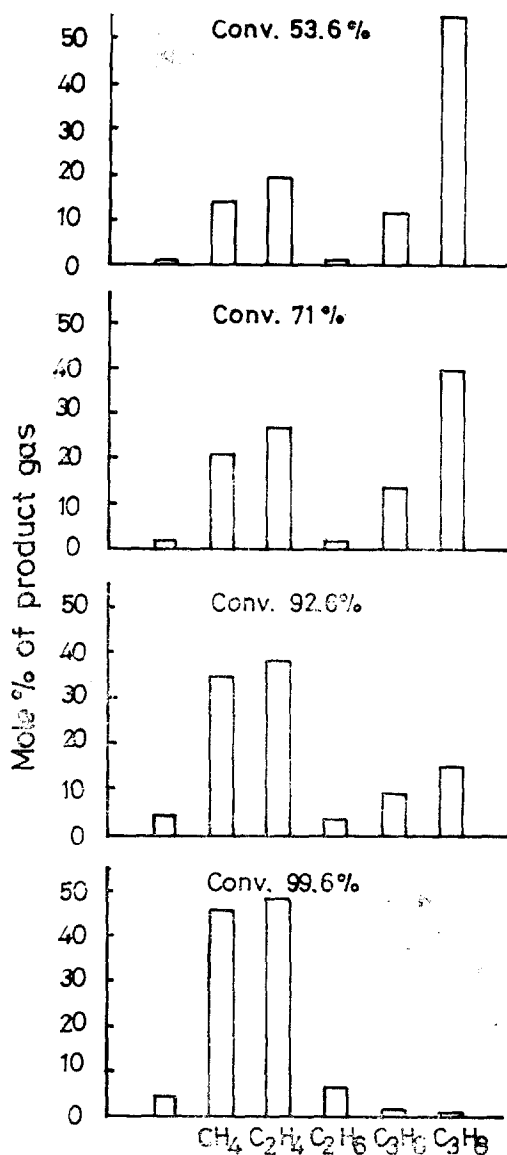


Fig. 4. Product distribution in cracking over silica-alumina at 610°C.

하여 purge 하고 30 分 동안 空氣를 使用하여 같은 反應溫度에서 炭素粒자를 태운 다음 다시 15 分間 室素를 通過시켰다. 每 實驗 때마다 같은 條件下에서 實驗을 反復하여 觸媒의 活性度를 調査한 結果 低下되지 않았으며, 같은 전환율과 收率을 얻을 수 있었다. 다음 Table 1 에 再生하기 前後의 전환율과 收率 및 各成分의 分布를 나타내었다.

3. 實驗結果 및 考察

(1) 熱分解反應의 影響

熱分解反應 및 反應器 自體의 觸媒作用을 調査하기 爲하여 觸媒를 충전하지 않고 實驗을 하여 보았고, 그 結果를 Fig. 3-a(溫度와 轉換率), Fig. 3-b(選擇度和 轉換率)에 나타내었다.

여기서 轉換率이라 함은 反應한 propane의 量數와 導入된 propane의 物數의 比이고 選擇度

는 反應한 propane 1 몰에 對해 生成된 各 成分의 數의 比이다.

(2) 生成物の分布と反応特性

Propane 이 silica-alumina 觸媒上에서 反應한 結果를 Fig. 4 에 나타내었다. 相對的으로 낮은 전환율에서는 propane 은 分解되어 methane, ethane, ethylene, propylene 等으로 比較的 高 르게 전환한다. 그러나 높은 전환율에서는 C_1 , C_2 成分이 支配的이다. Carbonium ion theory^{5,9)} 에 따르면 炭化水素에서의 carbonium ion 의 形成은 몇가지의 다른 方法을 거쳐 일어난 다.

Olefin은 proton을 받아들여 carbonium ion을 形成하고 paraffin은 hydride ion(H^-)을 잃어 버리므로서 carbonium ion을 만들게 된다.

Silica-alumina 觸媒上에서 pronane 은 Fig. 5 에서 나타낸 것과 같이 hydride ion 을 잃고 carbonium ion 을 形成한다(r_1). carbonium ion 으로부터 proton 이 다시 觸媒上으로 移動되므

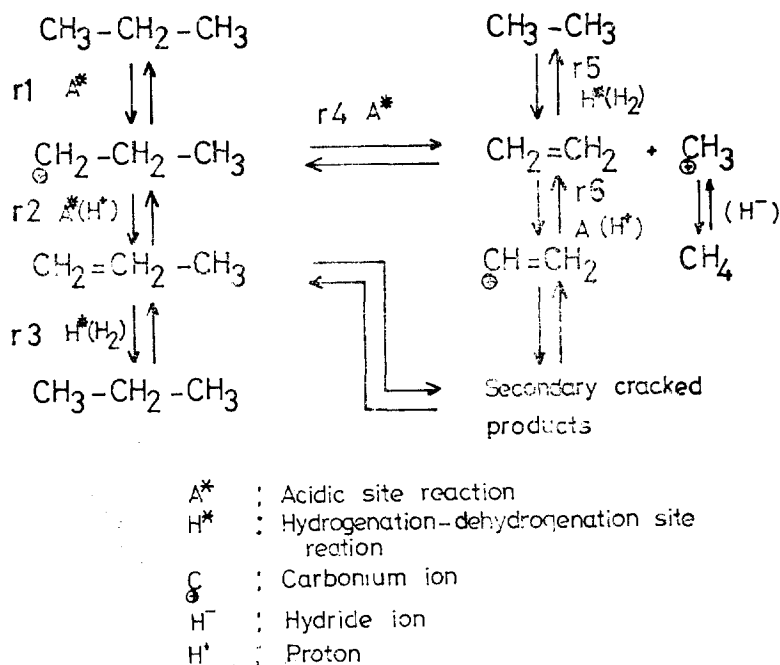


Fig. 5. Reaction scheme of propane cracking.

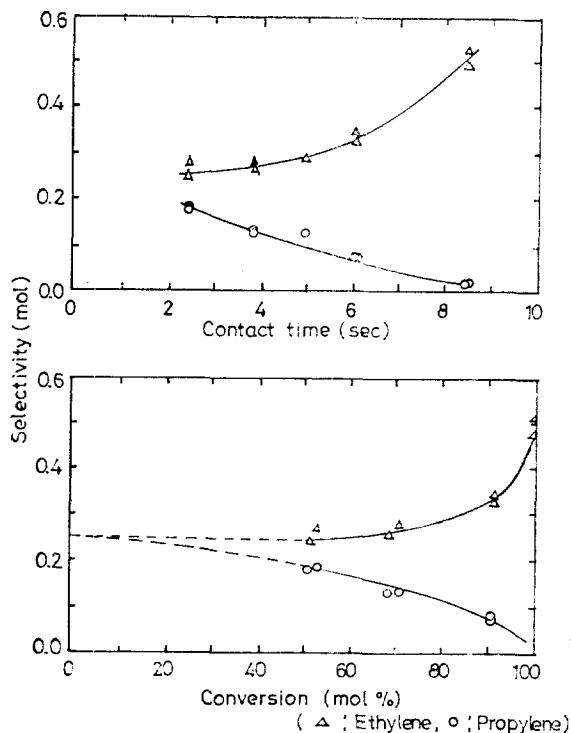


Fig. 6. Selectivity to Ethylene and Propylene at 610°C.

로서 carbonium ion은 propylene으로轉換된다(r_2).

또한 carbonium ion은 炭素와 炭素의 結合

에서 一次 分解가 일어나서 ethylene과 또 다른 carbonium ion을 形成하게 된다(r_4). 새로 形成된 carbonium ion은 propane의 水素原子와 結合하여 methane을 形成하고 또다른 carbonium ion을 만든다.

本 實驗에서 使用된 silica-alumina 觸媒는 水素化反應에 對한 活性도가 낮기 때문에 일단 生成된 不飽和炭化水素는 새로운 飽和炭化水素로 是 전환되지 않는다. 전환율이 높아질수록 propylene의 수율은 낮아지며, methane과 ethylene의 수율은 높아진다.

即 分解反應이 脫水素反應보다 더 많이 일어난다.

Fig. 6에 ethylene과 propylene의 生成比, 即 分解生成物과 脫水素生成物의 比를 나타내었다.

Methane의 경우는 ethylene과 거의 같은 傾向을 보여준다. Fig. 6에서 얻어진 曲線들은 각기 0에 가까운 接觸時間 또는 전환율로 外삽하여 보면, ethylene과 propylene은 propane의 전환反應에서 一次 生成物임을 보여 준다.

即 Fig. 5에서 反應速度 r_2 와 r_4 는 거의 같음을 알 수 있다. 또 Fig. 7에는 propylene對 ethylene의 生成比와 ethylene對 ethane의 生成比를 나타내었다.

Fig. 7-a를 보면 낮은 전환율과 反應初期에는 propylene對 ethylene의 比는 거의 1에

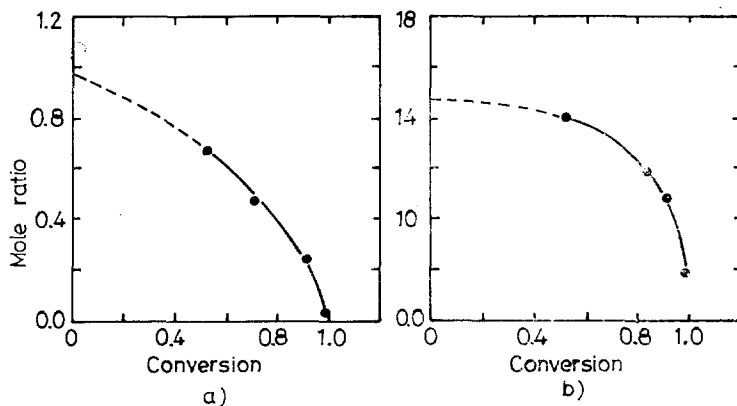


Fig. 7. a) Mole ratio of propylene to ethylene b) Mole ratio of ethylene to ethane

가깝지만 전환율이 높아질수록 그 비는 減少한다.

即 接觸時間이 길수록, 또 전환율이 높을수록 炭素와 炭素사이의 結合에서 分解程度가 甚하여 진다는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 7-b에서 보면, ethane은 전환율이 增加할수록 그 量이 늘어남을 알 수 있다. 이것은 水素原子移動이 活潑하여 짐을 뜻한다. 마찬가지로 0 전환율로 의 察하여 보면, 反應初期의 ethylene對 ethane의 비는 15 程度되며 ethane의 生成反應은 二次의 反應임을 알 수 있다.

(3) 轉接率과 選擇度에 미치는 溫度의 影響

여러 溫度에서 轉換率과 接觸時間의 關係를 Fig. 8에 나타내었다. 溫度가 높아짐에 따라 전환율은 繼續 높아지며 거의 1.0에 가까워 짐을 볼 수 있다. 또한 選擇度和 接觸時間의 關係를 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 分解反應의 경우 生成物의 分布는 溫度에 매우 敏感함을 알 수 있다.

여러 溫度에서 選擇度和 전환율의 關係를 Fig. 10에 나타내었다.

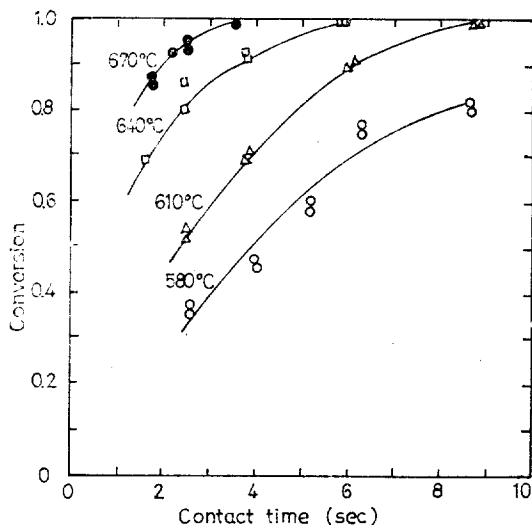


Fig. 8. Conversion of propane cracking at various temperature

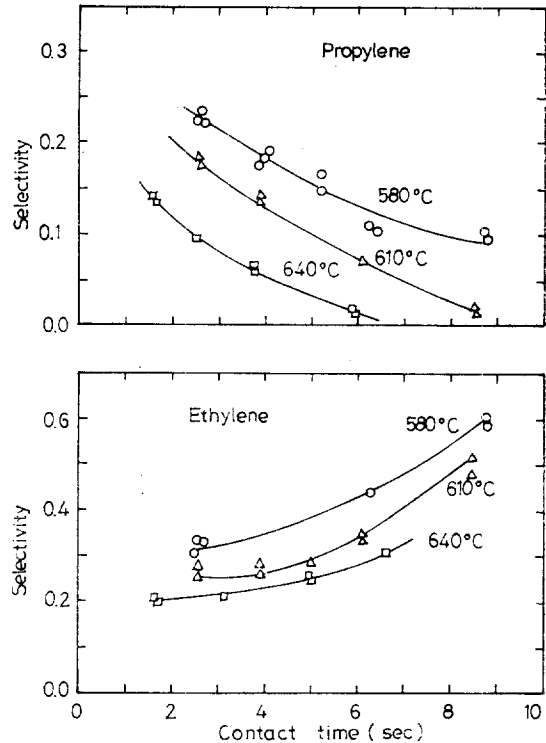


Fig. 9. Selectivity of Propylene and Ethylene

Table 2. Comparison of products from hydrocracking and catalytic cracking.

Products	Moles/100 moles feed	
	Hydrocracking Conv. 89.7% 640°C	Catalytic crack- ing Conv. 89.4% 640°C
Hydrogen	253.9	317.0
Carbon	182.9	232.1
Methane	18.4	7.9
Ethylene	22.3	7.4
Ethane	1.6	0.4
Propylene	6.3	2.9
Unreacted Propane	10.3	10.6
Total	495.7	578.3

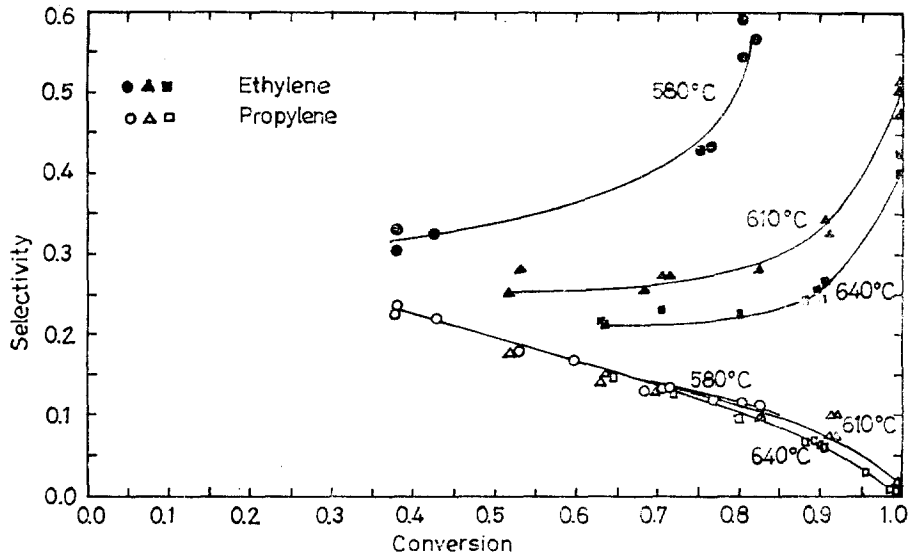


Fig. 10. Selectivity vs. conversion in propane cracking.

(4) 蒸氣添加分解反應과 接觸分解反應의 比較

Table 2에 蒸氣를 使用하였을 경우와 그렇지 않을 경우, 生成物의 分布를 같은 전환율, 89%에서 나타내었다. 蒸氣를 使用하지 않을 경우 ethylene과 propylene의 收率은 相當히 減少한다.

即 一次分解反應에서 生成된 olefin이 더 쉽

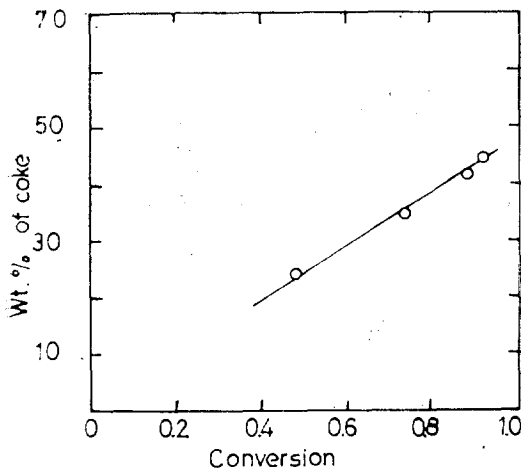


Fig. 11. Coke formation in propane cracking

게 吸着되어 二次分解反應이 增加된다고 생각된다.

結果의으로 蒸氣를 使用하건 안하건 生成物의 分布比는 비슷하나 일단 生成된 olefin의 二次分解反應 即 coke의 生成을 抑制하는 性格이 다르다고 할 수 있다.

(5) 固體炭素粒子的 形成

分解反應의 경우 一次的으로 形成된 olefin으로부터 trimer나 tetramer 같은 高分子가 形成되며, 이것은 매우 不安定하여 쉽게 分解되어 水素의 含量이 작은 炭化合物로 變하여 固體炭素를 生成하게 된다. 炭素生成反應은 매우 複雜하여 polymerization과 分解를 經由한다.

本 實驗에서는 生成된 固體炭素의 量을 直接測定할 수 없었고 物質收支로 부터 그 量을 推定하였다. 610°C에서 전환율에 따른 固體炭素의 量을 Fig. 11에 나타내었다.

4. 結 論

以上の 實驗으로서 다음과 같은 結論을 내릴 수 있다.

(1) 전환율이 높을수록 propylene의 選擇度は 減少하여 ethylene과 methane의 收率は 增加한다. 따라서 C-C結合의 分解가 C-H結合의 分解보다 더 많이 일어남을 알 수 있다.

(2) 낮은 전환율에서는 生成된 propylene對 ethylene의 比는 1.0에 가까웠으며, 이것은 두 成分이 모두 一次的 生成物임을 알려주며 ethane은 二次的 生成物임을 알 수 있다.

(3) 相對적으로 높은 溫度에서는 2~3秒의 接觸時間에 전환율은 85%에 達하였으나 propylene의 選擇度は 急激히 減少되고, ethylene의 選擇度は 전환율이 99%의 경우 45%까지 增加한다. 이와 同時에 觸媒의 活性度は 相對적으로 더 빨리 減少 되었다.

(4) 蒸氣가 添加될 경우와 그렇지 않을 경우에 生成物의 分布는 비슷하나 olefin의 二次的 反應은 蒸氣添加時 相當히 減少되어 固體炭素의 形成이 적어짐을 알 수 있다.

References

1. J.T. Quant, Chem. Eng. Prog., Vol. 73, No. 11, 25(1977).
2. D.S. Standers, D.M. Allen, and W.T. Sappenfield, "Propylene as a petrochemical feed stocks," CEP, Vol. 73, No. 7, 40 (1977).
3. "Annual 1976, Petrochemicals Market in Korea," KOCO Petrochemical division, 1977.
4. "Petrochemical demand and forecasting, 1977~1986," Korea Petrochemical Industry Association, 1977.
5. B.S. Greensfelder, H.H. Voge, and G.M. Good, I & EC, Vol. 41, No. 11, 2573 (1949).
6. R.C. Archibald, B.S. Greensfelder, G. Holtzmann, and D.H. Rowe, I & EC, Vol. 52, No. 9, 745(1960).
7. G.A. Mills, Heinz Heinemann, T.H. Milliken, and A.G. Oblad, I & EC, Vol. 45, No. 1, 134(1953).
8. H.L. Conradt and W.E. Garwood, I & EC, Vol. 3, No. 1, 38(1964).
9. E.M. Gradrow, R.W. Krebs, and C.N. Kimberlin Jr., I & EC, Vol. 45, No. 1 (1953).
10. C.G. Meyers and G.W. Munns, Jr., I & EC, Vol. 50, No. 12, 1727(1958).
11. J.M. Reid and H.R. Linden, CEP, Vol. 56, No. 1, 47(1960).
12. H.L. Conradt, F.G. Ciapetta, W.E. Garwood, W.K. Leaman, and J.N. Miale, I & EC, Vol. 53, No. 9, 727(1961).
13. Albert Grosselin, US pat. 3,373,220(1968).
14. Wheeler, A. "Advan. catalysis," Vol. 3, 249-327(1951).
15. SRI report, No. 29 A, 1971.
16. "장기 경제 사회발전 답신보고서", KDI, 1977.

