

알루미나 촉매상에서의 납사의 접촉 열분해

채종현 · 변영창 · 정상문 · 이원호[†]

LG화학 기술연구원 화학공정연구센터 촉매공정연구실
(2001년 7월 30일 접수, 2001년 10월 30일 채택)

Catalytic Cracking of Naphtha over Alumina Catalysts

Jong Hyun Chae, Young Chang Byun, Sang Mun Jeong and Won Ho Lee[†]

Chemical Process & Catalysis Research Institute, LG Chemicals Research Park,
104-1, Moonji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380, Korea
(Received 30 July 2001; accepted 30 October 2001)

요 약

물리화학적 성질이 다른 α -알루미나상에서 납사의 접촉 열분해 반응을 수행하여 알루미나의 충전 효과를 조사하였다. 납사의 LHSV는 3-10, 반응온도는 800-880 °C로 조절하면서 상압하에서 납사 분해 반응을 실시하여 알루미나가 납사 분해 반응의 전환율 및 선택도에 미치는 영향을 순수한 열분해 반응 결과와 비교하여 조사하였다. 알루미나 상에서의 접촉 열분해는 동일한 반응 조건에서의 순수 열분해 반응에 비하여 에틸렌 수율은 10%, 프로필렌 수율은 2% 정도 증가하였으며, 에틸렌 및 프로필렌의 선택도는 순수한 열분해의 경우와 동일하였다. 알루미나 접촉 열분해에서 에틸렌 및 프로필렌 수율이 향상되는 것은 알루미나가 열매체로 작용하여 반응물의 온도를 증가시키고, 소위 “표면 효과”에 의하여 알루미나 표면이 라디칼 생성을 촉진하였기 때문인 것으로 해석되었다. 납사의 알루미나 접촉 분해 반응에서는 알루미나의 기공 특성에 따라 에틸렌 수율이 최대 3% 정도 차이가 났는데, 수십 μm 이상의 거대 기공을 갖는 알루미나가 접촉 열분해 반응에 유리한 것으로 나타났다. 알루미나의 기공이 큰 경우에는 내부 물질 전달 저항이 작고, 코킹에 의한 기공 막힘이 천천히 진행되기 때문에, 납사 분해 반응이 쉽게 일어나며 그에 따라 에틸렌 수율도 증가하는 것으로 해석하였다.

Abstract – We have studied the effect of physical and chemical properties of α -alumina on the catalytic cracking of naphtha at atmospheric pressure in the temperature range 800-880 °C and LHSV range of naphtha 3-10 hr⁻¹. Catalytic effect of alumina on the activity and selectivity for the naphtha cracking was investigated, and the performance of catalytic cracking with alumina was compared with that of thermal cracking. The ethylene and propylene yields increased 10% and 2%, respectively, in naphtha cracking in the presence of α -alumina compared with the non-catalytic thermal cracking at the same experimental condition. However, the selectivity toward ethylene and propylene was about the same for both non-catalytic thermal cracking and catalytic cracking on the α -alumina. The enhancement in the ethylene and propylene yields can be attributed to both the enhanced heat transfer from the reactor wall to the reactant through α -alumina acting as a heat transfer medium and “the surface effect” of the alumina enhancing the formation of the radical. We observed the difference in the ethylene yield by 3 wt% depending on the pore characteristics of α -alumina. It was found that the α -alumina having large pore openings of several tens of μm or higher is favorable in catalytic cracking of naphtha. We ascribe the result to the fact that in such large pores, the mass transfer resistance is less and the pore blocking by coking progresses slowly. That is, the naphtha cracking would take place in the large pores more effectively compared to the small pores and as a result, the higher ethylene yield would be expected in naphtha cracking in the presence of the α -alumina having larger pore openings.

Key words: Naphtha, Catalytic Cracking, Ethylene, Propylene, Alumina

1. 서 론

에틸렌 및 프로필렌은 석유화학 제품의 중요한 기초 원료이다. 이들 올레핀 화합물은 주로 천연가스나 납사, 가스 오일 등과 같은 파라핀계

탄화수소를 수증기 분위기 하에 800 °C 이상의 고온에서 열분해하여 제조한다. 탄화수소의 수증기 분해 반응은 탄화수소-수증기 혼합물이 외부에서 가열되는 고온의 열분해관을 통과하면서 일어나며 분해 정도 (cracking severity)는 반응 온도, 체류 시간, 탄화수소/수증기 비로써 조절한다. 탄화수소의 수증기 분해 반응에 있어서 올레핀의 수율을 높이기 위해서는 탄화수소의 전환율을 높이거나 올레핀의 선택도를 높여야 하는데, 순수한 수증기 열분해 반응으로 전환율이나 선택도를 향상시키

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whlee@lgchem.co.kr

는 데는 거의 한계에 이른 것으로 알려져 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 열분해 반응 공정에 촉매를 도입하는 다양한 접촉 분해 방법이 제안되어 왔는데, 몇몇 접촉 공정에 대해서는 상업화를 위한 연구개발도 진행중인 것으로 보고 되고 있다[1].

에틸렌 제조용 탄화수소 분해 촉매로는 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KVO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, alkali polyaluminate 등 알루미늄이 사용된 촉매와 Sb/ZrO_2 - MgO 와 MnO/ZrO_2 , K/ZrO_2 등 ZrO_2 를 포함한 촉매, Fe-MgO 혹은 Mn-MgO 와 같이 MgO 를 기본으로 하는 촉매 등이 보고되었다[2-9]. 앞에서 언급한 대부분의 촉매는 표면적이 매우 작다는 공통점을 갖는데, 이는 촉매표면에 누적되는 코크를 줄이기 위한 것으로 알려져 있다[10].

에틸렌 제조용 탄화수소 분해 촉매에 관한 연구는 주로 촉매 성분의 종류나 산화상태 등 촉매의 화학적 성질이 촉매 성능에 미치는 영향을 규명하거나, 촉매의 물성과 코크 생성량과의 상관관계를 조사하는 것이었다[2-11]. 그러나 촉매의 물성(공극률, 표면적, 기공크기, 형태 등)과 탄화수소의 열분해 성능과의 상관 관계에 대해서는 보고된 예가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 탄화수소 접촉 분해 반응에 있어서 촉매 혹은 촉매의 담체로서 자주 사용되는 알루미늄을 선정하여 알루미늄의 충전 효과를 조사하였으며, 특히 알루미늄의 물성(표면적, 기공부피, 기공크기)과 에틸렌 수율과의 상관관계를 조사하였다. 또한, 순수한 열분해 반응 결과와 알루미늄상에서의 접촉 열분해 반응 결과를 비교하여, 알루미늄이 납사 분해 반응의 전환율 및 선택도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

Table 1에는 납사의 접촉 분해 실험에 사용한 알루미늄의 물성을 나타내었다. 알루미늄 A-G(Norton alumina)는 5 mm 직경의 구형이며, 표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이고 기공 크기가 $1 \mu\text{m}$ 이상인 α -알루미늄이다. 또한 알루미늄 H, I(Nikkato alumina ball)는 기공이 없는 5 mm 직경의 기밀 질 알루미늄이다.

Table 2에는 반응 실험에 사용한 납사의 물성 및 조성을 나타내었다. 납사는 C4-C9으로 구성되어 있으며 n-파라핀, i-파라핀, 납젠, 아로마틱의 조성은 각각 39.5%, 38.9%, 15.3%, 6%이다. 납사성분은 6-port valve가 5개가 장착된 GC(HP5890-AC PIONA, Column 5종; OV-275, OV-101, 13X molecular sieve, 5A molecular sieve, Pt column)로 분석하였다. 또한, IBP와 FBP 측정에는 ASTM "D"-86(측정기기: ADA-IV, PRECISION)를 이용하였다.

Fig. 1에는 납사 수증기 분해 반응 장치를 나타내었다. 반응물인 납사와 물은 정량펌프로 반응장치에 주입하는데 이때 납사와 물의 주입 비율은 무게비로 2 : 1이 되도록 하였으며 납사의 유량은 LHSV가 10이 되도록 조절하였다. 반응장치로 주입된 납사와 물은 각각 기화기를 거쳐서 혼합된 다음에 550°C 로 가열되는 1차 예열기를 통과한 후 650°C

Table 2. Properties and composition of naphtha

Physical properties				
Specific gravity, g/cc	0.675			
Initial boiling point, °C	30.9			
Final boiling point, °C	160.7			
Chemical composition(wt%)				
Carbon no.	n-Paraffin	i-Paraffin	Naphthene	Aromatics
C4	2.7	0.5	0.0	0.0
C5	17.4	14.6	1.2	0.0
C6	12.9	14.8	6.9	3.2
C7	4.2	6.2	5.1	1.9
C8	1.1	1.9	1.5	1.0
C9	0.7	0.9	0.6	0.3
C10	0.4	0.1	0.0	0.1
SUM	39.5	38.9	15.3	6.3

로 가열되는 2차 예열기를 거쳐서 반응기로 주입된다. 반응기(외경: 1/2 inch, 촉매층 길이: 60 cm)는 3 단으로 구성된 전기로에 의해 $800\text{--}880^\circ\text{C}$ 로 가열된다. 수증기-납사 혼합물의 반응기내에서의 접촉 시간은 약 0.1-0.2초이며 이 동안에 열분해 반응이 일어난다. 반응 온도는 반응기 외부에서 측정하였으며 반응기 출구에서의 반응 생성물의 온도는 별도의 thermocouple로 측정하였다. 반응기를 통과한 반응 생성물은 직렬로 연결된 2개의 응축기를 통과하는 동안 물과 heavy oil이 액상으로 응축 분리되고, 나머지 기상 혼합물은 온라인으로 연결된 가스 크로마토그래피(HP 6890)로 분석된 후 배출된다. GC에 사용한 column은 Chromosorb 102이며 TCD와 FID를 직렬로 연결하여 H_2 , CO , CO_2 및 탄화수소 성분을 분석하였다. 본 연구에서 에틸렌 수율의 정의 및 계산 방법은 다음과 같다.

에틸렌 수율(무게기준)=에틸렌 생성량(g)/납사 주입량(g) $\times 100$

에틸렌 수율(중량%)=기상 혼합물 수율 \times 기상의 에틸렌 중량%(GC결과)

기상혼합물 수율(중량%)=(납사 주입량-액상의 heavy oil량)/(납사 주입량)

3. 결과 및 고찰

3-1. 순수한 열분해 반응 결과

반응 온도 및 체류 시간(residence time)에 따른 납사의 열분해 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 반응 온도가 증가하거나 반응 원료의 체류 시간이 길어질수록 메탄 및 에틸렌 수율은 선형적으로 증가하다가 둔화되는 경향을 보였다. 프로필렌의 경우는 반응 온도 및 체류 시간이 증가함에 따라 함께 증가하다가 약 16%의 최대 수율을 보인 후 다시 감소하였다. 프로필렌 수율이 감소하는 것은 납사가 과도 분해되어, 생성되는

Table 1. Physicochemical properties of the various alumina catalysts

Catalysts	Median pore diameter(μm)	Pore volume(cc/g)	Surface area(/g)	Silica(wt%)
A	1.2	0.28	0.75	0.05
B	3	0.26	0.25	0.3
C	10	0.54	0.82	0.1
D	18	0.21	0.05	12
E	130	0.3	0.008	12
F	20	0.27	0.05	12
G	4	0.3	0.29	6
H	-	-	-	0.5
I	-	-	-	7

*Data source: Norton(A-G), Nikkato(H, I)

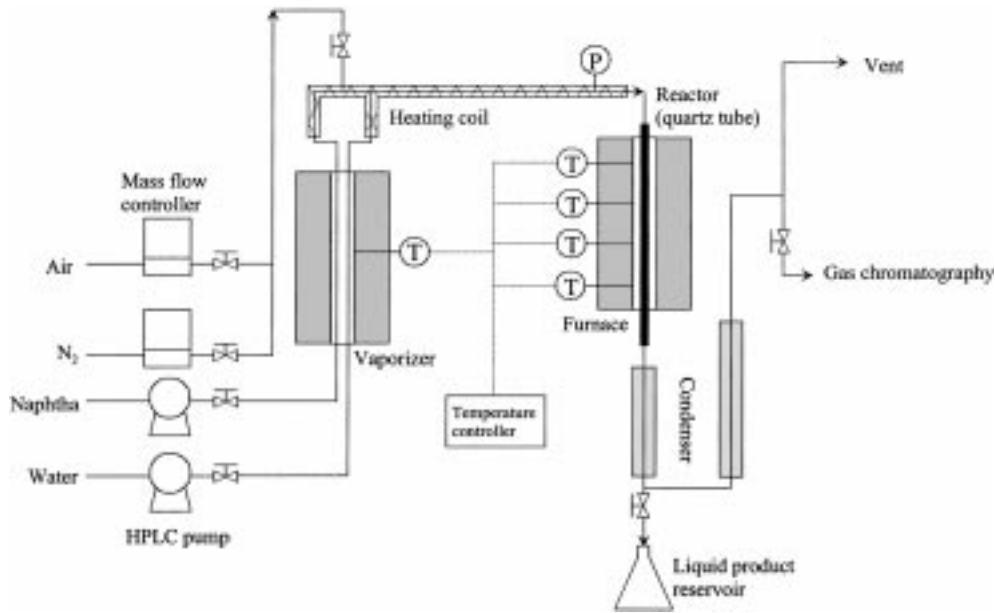


Fig. 1. Schematic diagram of naphtha cracking unit.

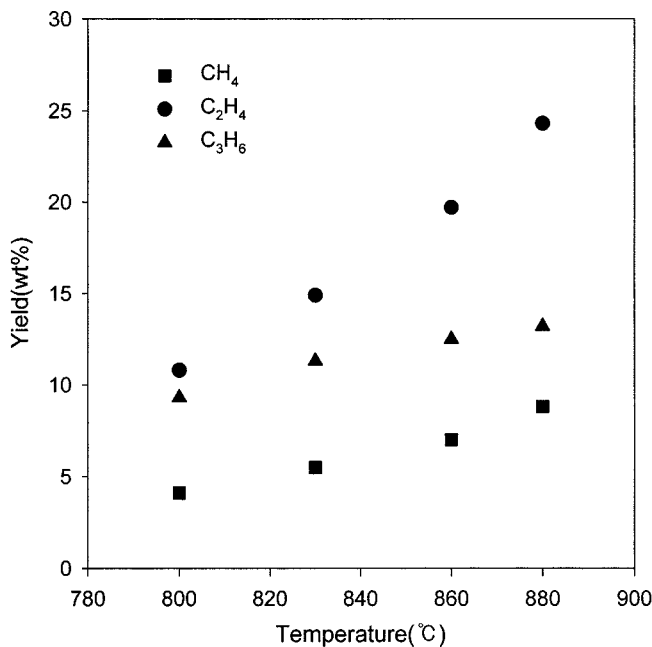


Fig. 2. Methane, ethylene and propylene yield with respect to reaction temperature in thermal cracking.

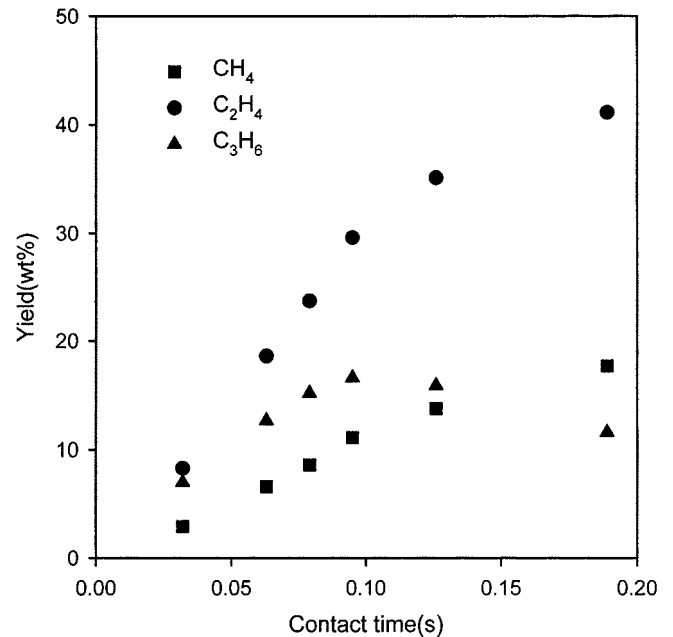


Fig. 3. Methane, ethylene and propylene yield with respect to contact time in thermal cracking.

프로필렌 양보다 분해되는 프로필렌의 양이 더 많아지기 때문이다[12].

3-2. 알루미늄 충전 효과

Table 3 및 Fig. 4, 5에는 열분해관에 5 mm 알루미늄을 충전한 후 열분해 반응을 실시한 결과를 나타내었다. 알루미늄은 반응기 하단부터 충전하였으며, 충전량은 열분해관 부피의 1/4, 2/4, 3/4, 4/4로 달리하여 열분해 온도를 800-880 °C로 변화시켜 가면서 열분해를 실시하였다.

Fig. 4에 나타난 결과에 따르면 에틸렌 수율은 800-880 °C의 온도 범위에서 알루미늄 충전량에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 반응온도 880 °C에서 순수한 열분해인 경우에 에틸렌 수율은 24%, 반응기 전체를 알루미늄으로 충전한 경우에는 에틸렌 수율이 34%로서 순

수 열분해에 비해 에틸렌 수율이 10%나 증가하였다. 프로필렌도 알루미늄의 충전량에 따라 증가하는 경향을 보였으나 16-17% 최대값을 보인 후에는 다시 감소하는 것으로 나타났다. 알루미늄 충전시 에틸렌 및 프로필렌 수율이 증가하는 주요 원인으로는 충전된 알루미늄의 열전달 효과를 들 수 있다. Fig. 6은 알루미늄 충전시에 반응기 출구의 온도가 증가함을 보여 준다. 이는 전기로에 의해 가열되는 열분해 반응기에 알루미늄이 충전되었을 때 알루미늄이 열매체로 작용하여 반응 생성물의 온도를 높이기 때문이다. 따라서 외부 가열 온도가 동일한 조건에서는 알루미늄을 충전한 경우가 순수한 열분해 반응에 비하여 반응생성물의 온도가 높아지면서 에틸렌과 프로필렌의 수율도 그만큼 증가하게 된다.

Fig. 7에는 알루미늄 점촉 열분해시의 에틸렌 수율과 순수한 열분해 반응에서의 에틸렌 수율을 동일한 반응기 출구 온도에서 비교하여 나

Table 3. Product distribution of naphtha cracking reaction

Component	Thermal	Amount of alumina			
		8.2 g	16.6 g	25.0 g	33.3 g
CH ₄	8.8	9.4	10.5	11.7	13.0
C ₂ H ₄	24.3	26.0	29.2	31.9	34.0
C ₂ H ₆	1.9	2.0	2.3	2.4	2.4
C ₃ H ₆	13.2	15.5	16.5	17.1	16.2
C ₃ H ₈	0.7	0.7	1.0	1.3	1.6
C3 others	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5
C4	11.8	13.1	13.9	13.6	12.2
C5	14.7	11.4	9.7	7.4	5.4
C6+	24.2	21.4	16.3	14.0	14.7
SUM	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

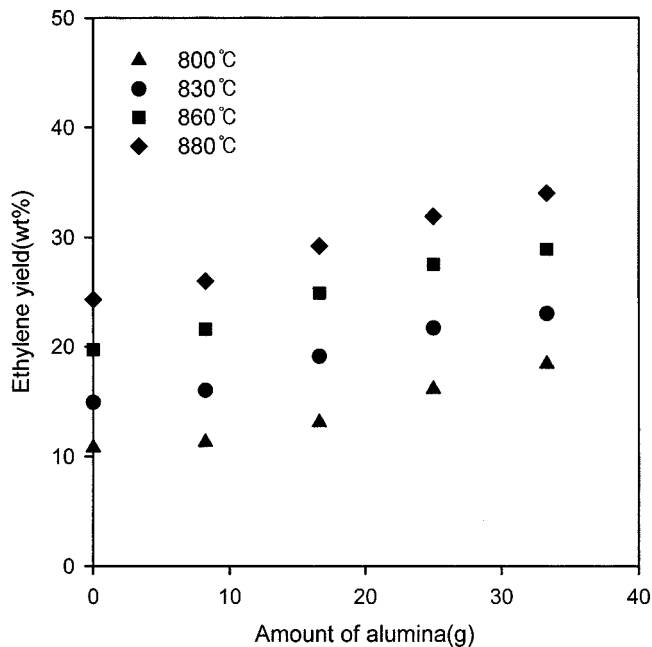


Fig. 4. Effect of alumina catalysts on the ethylene yield.

타내었다. 반응기 출구 온도가 동일한 경우에 알루미늄 접촉 열분해시의 에틸렌 수율은 순수한 열분해의 에틸렌 수율과 거의 일치하였다. 알루미늄을 충전하게 되면 반응기의 void fraction은 0.6 정도가 되며 그에 따라 기상에서의 반응물의 체류 시간(residence time)은 순수한 열분해 반응에 비하여 40% 감소하게 된다. 알루미늄 충전시에 체류 시간(residence time)이 크게 감소하는데도 불구하고, 반응기 출구 온도가 동일한 조건에서 에틸렌 수율이 순수한 열분해와 같게 나타나는 것은 알루미늄이 열매체로서 작용하는 것 외에도, 알루미늄의 표면과 내부 기공이 분해 반응에 기여하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 탄화수소의 열분해 반응에 있어서 기공이 없는 알루미늄과 기공을 갖는 알루미늄간에 에틸렌 수율의 차이가 있음을 보여 준다. 두 경우 모두 반응기 출구 온도는 동일하였기 때문에 알루미늄의 기공의 유무에 따른 열전달 효과의 차이는 없는 것으로 판단되었다. 따라서 알루미늄의 기공은 납사의 열분해 반응에 기여하는 반응 부피(reaction volume) 혹은 반응 표면(reaction surface)을 제공함으로써 에틸렌 수율을 증가시키는 것으로 보인다.

탄화수소의 열분해 반응에서 고체 표면의 역할에 관해서는 여러 문헌에서 언급하고 있는데 열전달을 향상시키는 이외에 라디칼 생성에도 관여하는 것으로 알려져 있다[13]. Gartside 등[1]은 열분해 반응 실험을

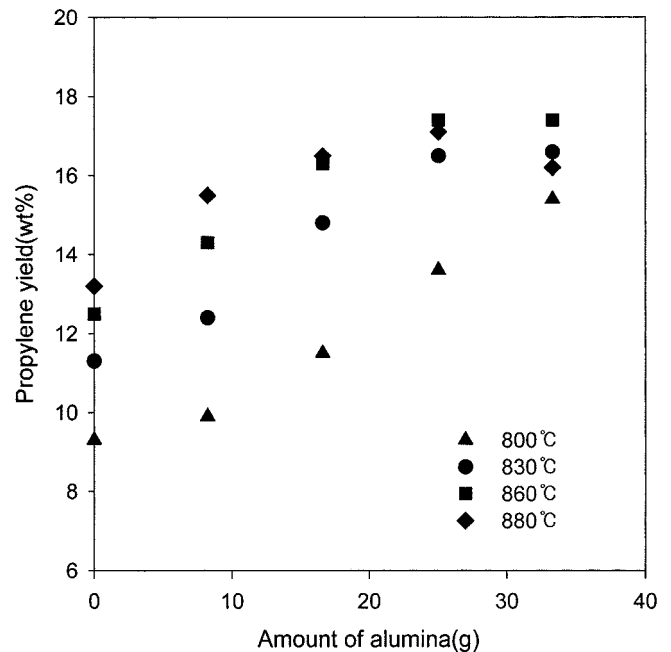


Fig. 5. Effect of alumina catalysts on the propylene yield.

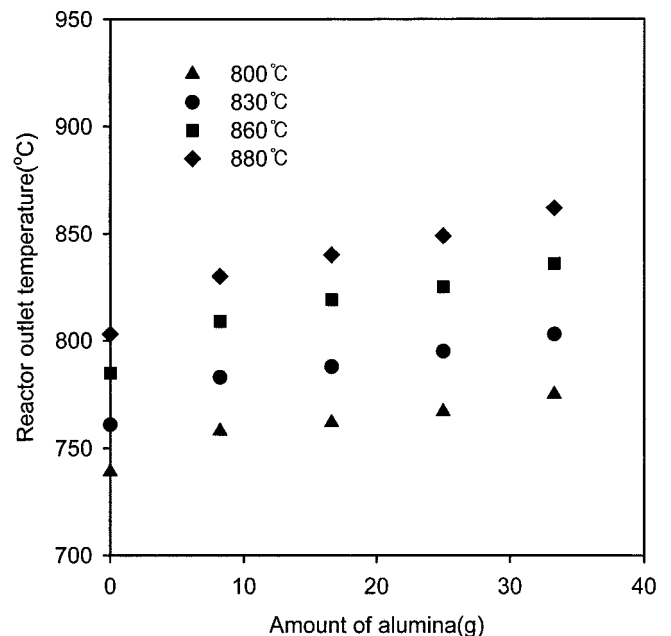


Fig. 6. Effect of alumina catalysts on reactor outlet temperature.

통하여 특정한 촉매 활성을 갖지 않는 비활성의 고체 표면에서도 자유 라디칼 생성이 촉진되며, 이러한 표면 효과로 인하여 순수한 열분해 반응 온도보다 30-50 °C 낮은 온도에서도 동일한 에틸렌 수율을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다.

3-3. 에틸렌 및 프로필렌 선택도

Fig. 9에는 순수한 열분해 반응 결과와 알루미늄 접촉 분해 반응의 올레핀 선택도를 비교하여 나타내었다. 메탄 수율은 반응 온도나 접촉 시간에 거의 선형적으로 증가하기 때문에 납사의 분해 정도(cracking severity)를 나타내는 척도로서 자주 사용된다[12]. 알루미늄 접촉 분해 반응에서의 에틸렌 및 프로필렌의 선택도는 순수한 열분해의 경우와 거

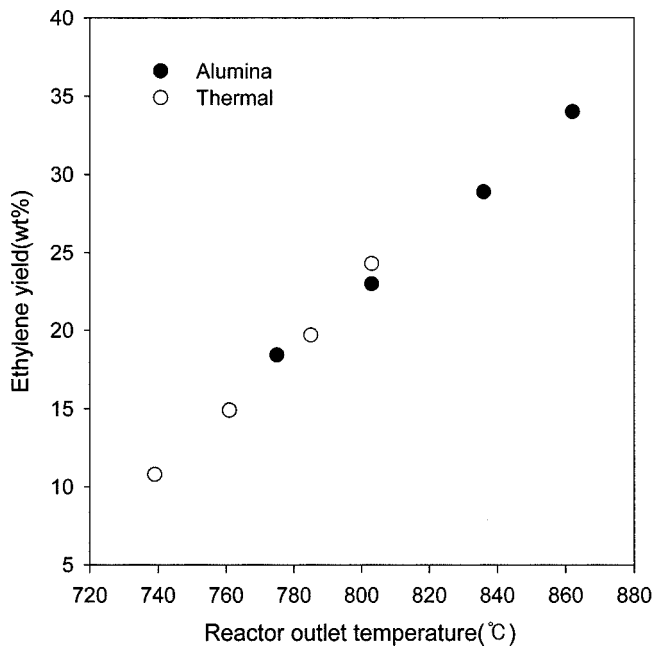


Fig. 7. Comparison of ethylene yield based on reactor outlet temperature.

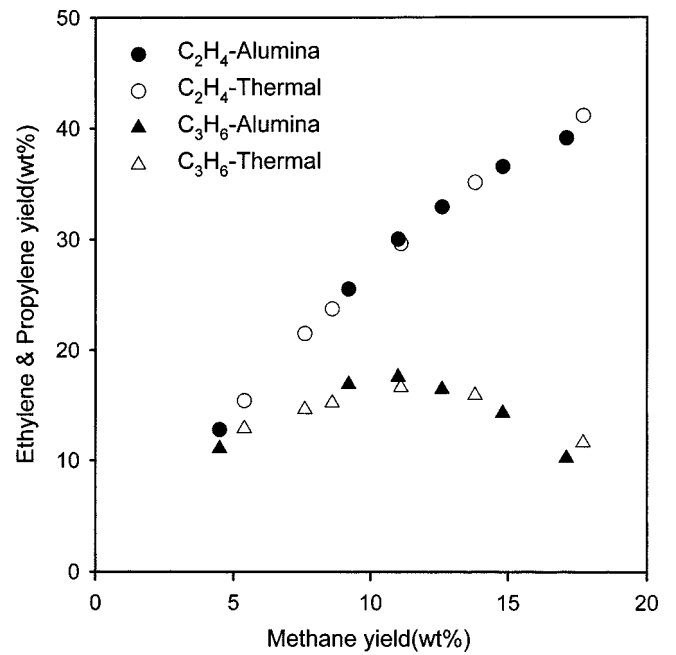


Fig. 9. Effect of alumina catalysts on the ethylene and propylene selectivity.

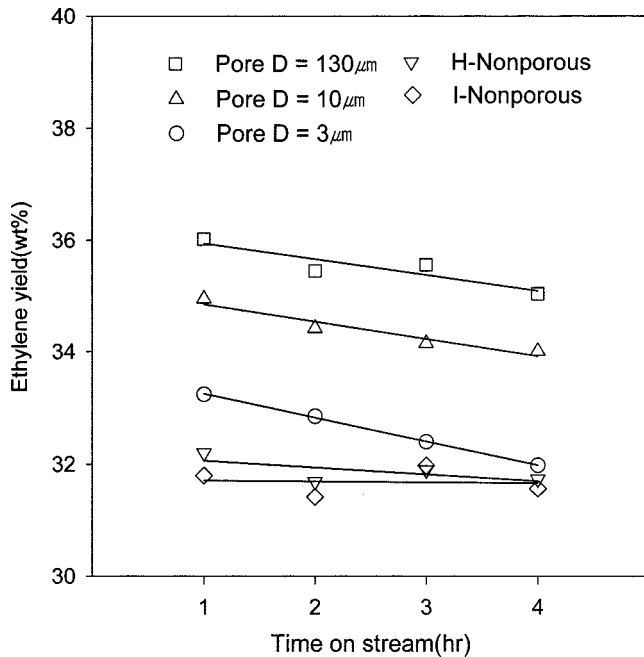


Fig. 8. Effect of pore diameter on the ethylene yield and decrease rate of ethylene yield.

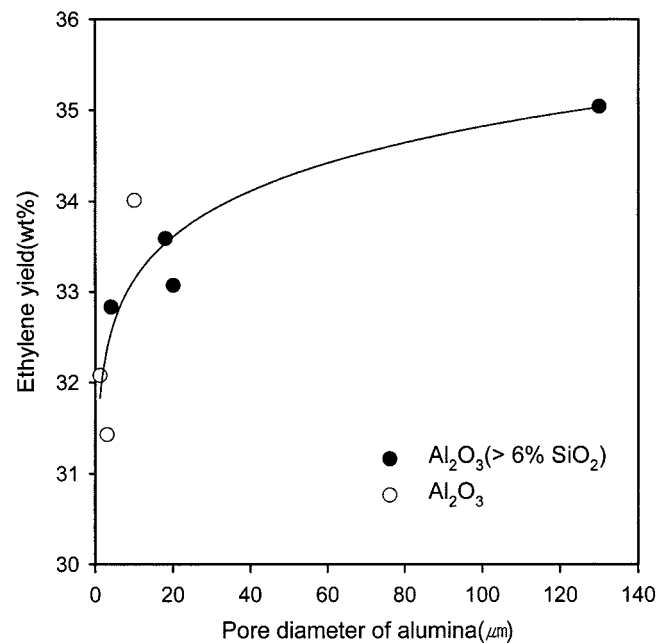


Fig. 10. Effect of pore diameter of alumina on the ethylene yield.

의 일치하였는데 이로부터 알루미나 접촉 분해 반응은 순수한 열분해와 동일한 라디칼 메커니즘을 따르는 것으로 해석되었다. Basu 등은 CaO-Al₂O₃ 촉매를 사용한 납사의 접촉 분해 반응에서 본 연구 결과와 유사한 실험 결과를 보고하였는데, 촉매 표면은 라디칼 생성을 촉진시켜 반응 속도를 증가시키지만 라디칼 전이 및 라디칼 종말 단계에는 관여하지 않기 때문에 분해 반응의 전환율은 높이지 선택도에는 영향을 미치지 않는다고 설명하였다[14].

3-4. 알루미나 기공 특성의 영향

Fig. 10-12에는 에틸렌 수율을 알루미나의 기공크기, 표면적 및 기공

부피에 대하여 도시하였다. 에틸렌 수율은 알루미나의 기공 크기에 따라 증가하는 경향을 보였으나 알루미나의 표면적이나 기공 부피와는 상관관계가 거의 없는 것으로 나타났다. 탄화수소의 열분해 반응이 알루미나의 기공 내부에서도 일어나기 때문에 앞에서 언급한 내부 기공과 표면 효과의 역할을 고려하면 알루미나의 기공 부피나 알루미나의 표면적이 커질수록 에틸렌 수율이 증가하여야 한다. 그런데 에틸렌 수율이 알루미나 기공 부피나 표면적과 상관 관계가 없는 것으로 나타난 것은 기공 내부에서의 물질 전달 저항과 코킹에 의한 기공 막힘(pore blocking) 때문인 것으로 보인다.

Fig. 13은 납사 분해 반응을 4시간 진행한 후에 5 mm 알루미나 입자

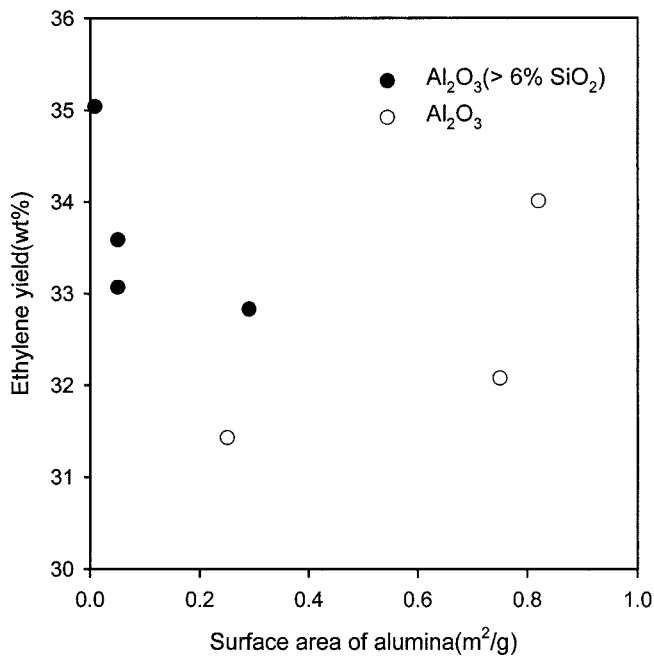


Fig. 11. Effect of surface area of alumina on the ethylene yield.

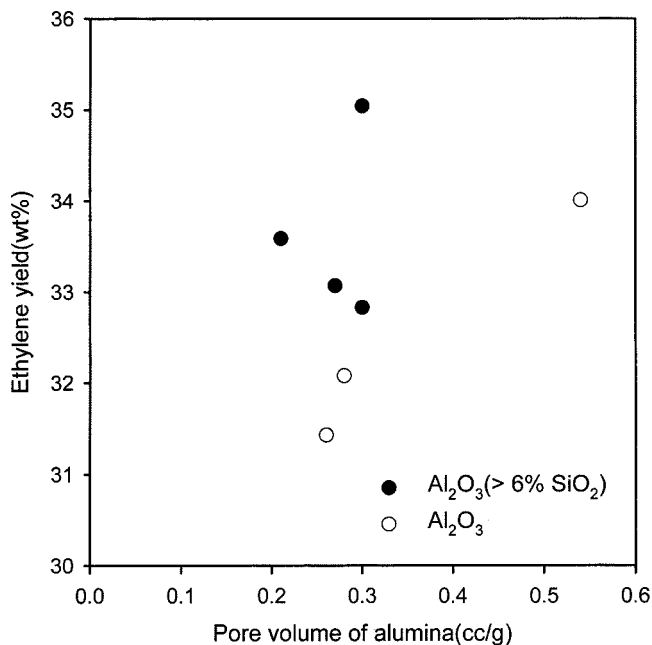


Fig. 12. Effect of pore volume of alumina on the ethylene yield.

의 외부 표면 및 알루미나 입자 단면의 중심에 누적된 코크층을 확대하여 나타낸 것이다. 알루미나 입자의 외부 표면 및 입자 중심의 코크 두께는 각각 2.5 μm , 1.5 μm 로서, 알루미나 기공 내부에서 코크가 덜 누적되었다. 알루미나의 외부 표면 및 기공 내부의 코크층 두께가 차이가 나는 것은 알루미나 기공 내부에서의 물질 전달 저항 때문인 것으로 이해되었다. 따라서 알루미나의 기공이 큰 경우는 기공 내부에서의 반응생성물의 확산 저항이 적게 걸리고 기공 막힘 현상도 상대적으로 덜 일어나서 열분해 반응에 보다 유효하고, 이와 반대로 알루미나의 기공이 작은 경우는 기공 내부의 표면적 및 기공 부피가 크더라도 물질 전달 저항이 심하게 걸리고 코킹에 의해 기공이 빨리 막히기 때문에 알루미나의 유효성(effectiveness)이 떨어지는 것으로 해석되었다.

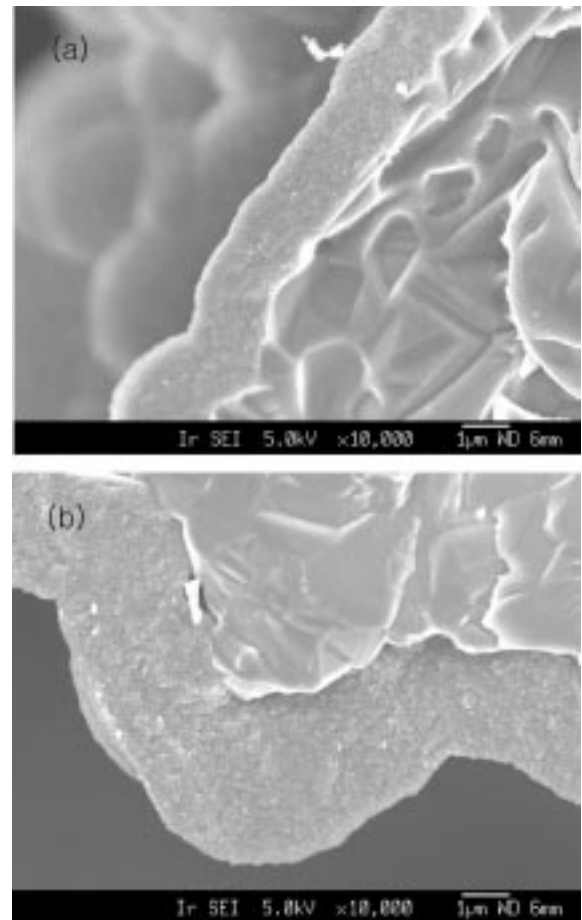


Fig. 13. SEM of coke deposited on the alumina.

(a) Coke on internal pore of alumina, (b) Coke on external surface of alumina.

Table 4. Deactivation rate with pore diameter of alumina

Median pore diameter(μm)	3	10	130	0	0
Decrease rate of ethylene yield(hr^{-1})	-0.42	-0.31	-0.28	-0.12	-0.015

앞서 보여준 Fig. 8의 결과는 알루미나의 기공 유무 및 알루미나의 기공 크기에 따라 에틸렌 수율 저하 속도가 차이가 남을 보여 준다. 에틸렌 수율은 선형적으로 감소하는 경향을 보였으며 그 기울기를 수율 감소 속도로 간주하여 Table 4에 나타내었다. 기공이 없는 기밀질 알루미나의 경우에는 기공이 있는 알루미나에 비하여 수율 감소 속도가 낮았으며, 기공이 있는 알루미나의 경우에는 기공 직경이 클수록 수율 감소 속도가 줄어들었다. 반응 시간에 따른 에틸렌 수율 감소의 주된 원인으로는 코킹에 의한 기공 막힘 때문인 것으로 보이며, 기공이 작을수록 코킹에 의한 기공 막힘이 심해지기 때문에 에틸렌 수율이 더 빨리 감소하는 것으로 생각된다.

한편, 순수한 알루미나(A-C)와 실리카가 6-12% 포함된 알루미나(D-G)가 충전된 반응기에서의 열분해 반응 결과를 Fig. 10-12에 비교하여 나타내었다. 순수한 알루미나와 실리카가 포함된 알루미나 사이에서 에틸렌 수율의 차이는 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

4. 결 론

납사 열분해 반응에서 5 mm 직경의 알루미나 충전 효과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 충전된 알루미늄나는 열매개체로 작용하여 반응 생성물의 온도를 증가시킴으로써 에틸렌 수율을 향상시킨다.

(2) 알루미늄나는 열매개체로서의 역할 이외에도, 라디칼 생성 속도를 증가시킴으로써 에틸렌 수율 향상에 기여하며 이는 알루미늄나의 표면 효과로 설명된다.

(3) 알루미늄나의 기공 특성에 따라 에틸렌 수율에 차이가 남을 관찰하였다. 알루미늄나의 기공 직경이 커질수록 에틸렌 수율이 증가하였으나, 알루미늄나 기공이 제공하는 표면적 및 기공 부피와 에틸렌 수율과는 상관관계가 없는 것으로 나타났다. 이는 기공 내부에서의 물질 전달 저항 때문에 알루미늄나의 유효성(effectiveness)이 영향을 받기 때문이다.

감 사

본 연구는 과학 기술부가 주관하는 국가지정 연구실 사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Gartside, R. J., Sumner, C. and Sundaram, K. M.: 9th Ethylene Technology Seminar, ABB Lummus Global, Napa, CA, June 14-17(1998).
2. Kikuchi, K., Tomita, T., Sakamoto, T. and Ishida, T.: *Chem. Eng. Prog.*, **81**(6), 54(1985).

3. Adelson, S. V., Vorontsova, T. A. and Melnikova, S. A.: *Neftekhimiya*, **19**, 577(1979).
4. Andersen, K. J., Fischer, F., Rostrup-Nielsen, J. and Wrisberg, J.: US patent 3,872,179(1975).
5. Komatsu, S. and Yamaguchi, G.: *Bulletin of the Japan Petroleum Institute*, **16**(2), 99(1974).
6. Senes, M., Lhonore, P. and Quibel, J.: US patent, 3,644,557(1972).
7. Colombos, A. J., McNice, D. and Wood, D. C.: US Patent, 4,087,350 (1977).
8. Wrisberg, J., Holte, G., Andersen, K. J. and Mogensen, E.: US patent, 3,839,485(1974).
9. Koltz, J. H. and Detzer, G. A.: EP 212,320 A2(1986).
10. Lemonidou, A. A. and Vasalos, I. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 524 (1989).
11. Jeong, S. M., Byun, Y. C., Chae, J. H. and Lee, W. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, in press.
12. Albright, L. F., Crynes, B. L. and Corcoran, W. H.: *Pyrolysis - Theory and Industrial Practice*, Academic press, New York, NY(1983).
13. Bajus, M., Vesely, V., Leclercq, P. A. and Rijks, J. A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**(1), 30(1979).
14. Basu, B. and Kunzru, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 146(1992).