

촉매-크래킹에 의한 나프타로부터 경질 올레핀 제조기술

박용기 · 전종열 · 한상윤 · 김정리 · 이철위[†]한국화학연구원, 화학기술연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2003년 3월 22일 접수, 2003년 5월 28일 채택)

Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins

Yong-Ki Park, Jong Yeol Jeon, Sang Yun Han, Jeong Ri Kim and Chul Wee Lee[†]Advanced Chemical Technology Division, KRICT, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 22 March 2003; accepted 28 May 2003)

요 약

세계적으로 에틸렌 생산공장에서 배출되는 이산화탄소의 양은 매년 141백만 톤에 이르며, 석유화학산업에서 소비되는 전체 에너지 중 약 40%는 나프타 스팀크래킹에 사용된다. 이로인한 지구 온난화를 막기 위하여 에너지 효율 증대를 통하여 이산화탄소 배출량을 최소화할 수 있는 나프타 크래킹 기술개발이 시급하다. 또한 천연가스로부터 얻어지는 에틸렌의 양이 점점 증가하기 때문에 프로필렌/에틸렌 비를 증대하기 위한 연구가 필요한 실정이다. 그러므로 에틸렌과 프로필렌 수요를 맞추기 위한 thermal cracking의 대안으로 촉매를 이용한 크래킹기술이 시도되고 있다. 본 논문에서는 나프타로부터 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질 올레핀 제조에 관하여 지난 수 년간 공개된 특허와 실용화 가능한 공정 기술을 소개하고자 한다.

Abstract – In the whole world, the amount of CO₂ emission from the ethylene plant is about 141 million tons per year, and currently about 40% of the energy in petrochemical industry is used for steam cracking of naphtha. So, global warming issues have stimulated the development of new cracking process of naphtha which can minimize CO₂ emission through the increase of energy efficiency. Also there is an effort to increase the ratio of propylene/ethylene in naphtha cracking since the natural gas cracker which can produce ethylene preferentially increases more and more. Therefore, catalytic cracking of naphtha has been studied as an alternative of thermal cracking to balance ethylene and propylene demand and to reduce CO₂ emission. This paper will review the various routes which have been investigated and applied over the past years, but will focus particularly on the recently patented and commercially demonstrated processes for the production of lower olefins from naphtha.

Key words: Cracking, Naphtha, Catalyst, CO₂, Light Olefins

1. 기술의 중요성

나프타는 올레핀을 얻기 위한 석유화학의 중요한 원료이다. 올레핀을 얻기 위한 열분해에는 에틸렌 수율이 좋은 경질나프타(light naphtha: 끓는점 35-130 °C)가 주로 원료로 사용되고 있으며, 경우에 따라서는 중질나프타(heavy naphtha: 끓는점 130-220 °C) 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. 나프타는 올레핀을 얻기 위한 열분해 외에도 접촉개질에 의한 벤젠·톨루엔·크실렌의 제조, 접촉수증기 개질을 통한 메탄올 합성, 직접산화에 의한 초산 합성, 고온 열분해로 생성된 아세틸렌 및 에틸렌과 염소의 반응을 통한 염화비닐 제조

등과 같은 많은 용도를 가지고 있다.

현재 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질 올레핀은 나프타를 수증기 존재 하에서 열분해 즉, 스팀크래킹하여 생산된다. 고온 반응조건을 가지는 스팀크래킹 공정에서 에너지 효율을 최적화하기 위하여 다방면에 걸쳐 그 기술을 개선하고 있는 실정이다.

예를 들어, 크래킹 로(cracking furnace; radiant tube, coil), 열회수 장치 등이 그것이다. 그러나 단순한 공학적 기술 개선으로는 에너지 효율을 개선하기가 용이하지 않다. 현재 스팀크래킹 공정에서는 전체 석유화학산업에 소요되는 에너지의 40%를 사용하고 있다. 그러므로 지구의 환경과 기술의 경제성을 고려할 때 에너지 최적화기술, 원료절감기술, 이산화탄소 배출 최소화 기술 등과 같은 개선된 공정기술을 필요로 한다. 더욱이 현재 스팀크래킹 기술로는 생성되는 올레핀의 조성을 조절하기가 용이하지 않으므로, 이에 대한 개선기술이 요구되고 있는 실정이다.

나프타 분해공정은 전 세계 250여개의 plant가 있으며, 에틸렌 생산 규모가 2001년 기준 106백만 톤/년[1], 프로필렌이 40백만 톤/년 정도를

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@kriict.re.kr

차지하고 있고, 국내 에틸렌 생산 공정은 7개사 11개 plant가 있으며 규모는 연간 560만 톤, 프로필렌은 약 350만 톤[2]으로 세계 6위 수준에 해당하며, 이로 인한 CO₂ 발생량은 국내기준 연간 7백만 톤(전 세계 기준 141백만 톤 수준)이다. 따라서 에틸렌 제조공정 신공정 개발을 통한 에너지절감이야말로 CO₂ 저감의 가장 효율적인 방안이라 해석된다. 일반적으로 크래킹공정에는 fluid catalytic cracking[3], deep catalytic cracking[4], catalytic pyrolysis[5], steam cracking[6] 등이 있는데, 대부분 공정의 효율을 최적화하기 위하여 적절한 촉매를 사용하고 있다.

본 논문에서는 최근 세계적으로 기술개발이 요구되고 있는 나프타의 촉매-크래킹기술에 관한 국내 외 최근 기술 개발 동향을 조사·비교함으로써 향후 연구방향을 제시하고자 한다.

2. 기술의 배경

2-1. 최근기술 동향

나프타분해(naphtha cracking)란 원유의 상압 증류장치에서 얻은 가솔린 유분인 나프타를 750-850 °C에서 열분해하여 석유화학제품의 기초 원료인 에틸렌,프로필렌,벤젠 등을 생산하는 반응으로서, 석유화학공업에서 가장 중요한 제조공정 중의 하나이다[7]. 분해방식으로는 긴 반응관에 나프타와 수증기를 넣고, 관의 바깥쪽을 가스버너로 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. 이 둘 중에서 고정층 반응법이 일반적으로 널리 사용되고 있는데, 고정층 반응법은 분해공정과 분리정제공정으로 나누어진다. 이 기술에서는 수증기를 나프타의 20-60%의 무게비로 가하고, 0.3-1.5 초 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. 분해 생성물은 수소를 비롯하여 끓는점 400-500 °C 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%, 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 °C)가 3-5%이며, 특정한 물질만을 선택적으로 생산하기에는 용이하지 않다. 나프타 분해에 의한 경질 올레핀 생산에 관한 최근 실용화 기술을 Table 1에 수록하였는데, 대부분 적당한 촉매를 사용함으로써 경질 올레핀 생산을 극대화하고 있다.

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[8, 9]. 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[10, 11]. 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, 미국특허 USP 5,264,115, 미국특허 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[12]. 이는 끓는점이 350 °C 이상인 중질 탄

Table 1. Commercialized technology for the production of light olefin from naphtha

Process	Summary	Inventor
Maxenem	Continuous process via adsorption/desorption for recovery of C ₅ -C ₁₁ n-paraffin from naphtha Decomposition of n-paraffin into ethylene in a cracker New technology from Sorbex of UOP Ethylene yield >30% from naphtha More than 100 technology transfers (Sorbex) in the world	UOP
Steam cracking	Thermal decomposition with heterogeneous catalyst Catalyst : KVO ₃ /B ₂ O ₃ /mullite-corundum Ethylene 30-34wt%, propylene 18-20wt% @ 760-910 °C, LHSV=3.0-3.5h ⁻¹ Demonstration unit 7.5t/h	VNIOS Co.+Russian University of Oil and Gas+Angar sk Petchem. Co
RxCat	Production of ethylene and propylene from the distillate containing low concentration of aromatics (>20 wt%) Contains dual riser, dual reaction zone Use ZSM-5 series additives from improving shape selectivity, high yield and minimized hydride transfer reaction during cracking Connect catalyst recycle line and MxRTM, and connect with riser, so that suppress the formation of lower alkanes and improve low olefin yield via second cracking	Upson & Nelson (under development for improved technology with UOP)
CPP (Catalytic pyrolysis process)	Good for heavy feedstock Riser reactor containing continuous reaction/regeneration/recycle process Catalyst : modified zeolites with dual functions Similar to FCC reactor/regenerator Working at lower temperature than Steam cracking unit Not necessary of expensive alloy for reactor Yield : ethylene 22%, propylene 20%	Stone & Webster (demonstrated in 2000)

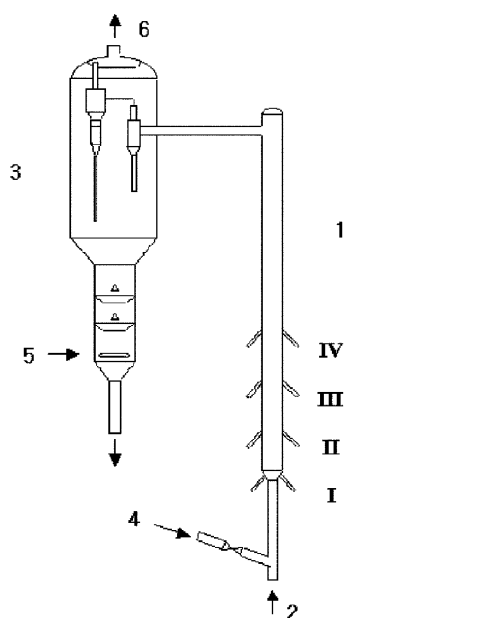


Fig. 1. Schematic diagram of the lift pipe reactor.

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

화수소를 직접 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 경질 방향족 화합물로 전환시키는 기술로서 중질 탄화수소를 스팀 및 과립형 촉매(알칼리금속 혹은 알칼리토금속 산화물 및 전이금속 산화물로 수식된 알루미늄 실리케이트(alumino silicate))와 혼합하여 piston flow 반응기(Fig. 1참조)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, 에틸

렌, 프로필렌 및 부틸렌 등이 주 생성물이고 부산물로는 에탄 및 경질 방향족화합물이 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).

Table 2에는 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 발표되었지만, 그 어느 것도 나프타 촉매-크래킹 기술을 실용화시키는데는 적용되지 못하고 있다. 그

Table 3. Various technologies for olefin production

```

graph LR
    A[Methane upgrading  
(Oligomerization)] --- B[Oxidative coupling  
(CH4 + O2 -> C2H6 + H2O -> C2H4 + others)]
    A --- C[Pyrolysis]
    A --- D[Synthesis gas]
    A --- E[Oxyhydrochlorination]
    D --- F[MTO  
(2CH3OH -> C2H4 + 2H2O)]
    D --- G[Fischer Tropsch  
(2CO + 4H2 -> C2H4 + 2H2O)]
    D --- H[Methanol homologation  
(CH4 + Cl -> CH3Cl -> C2H4, C2H2)]
    I[Dehydrogenation] --- J[Non-oxidative]
    I --- K[Oxidative]
    I --- L[Equilibrium shift]
    I --- M[Reaction coupling]
    N[Cracking] --- O[Thermal cracking  
(Steam cracking)]
    N --- P[Catalytic cracking]
    O --- Q[Quench cracking]
    O --- R[Furnace]
    O --- S[Fluid bed]
  
```

Table 2. 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)	Cracking temperature: 800-1,200 °F Residence time: 0.05-0.5 sec. Catalyst/feedstock (wt): 3-15 Cracking pressure: 0-350 psig Product composition: C ₂ 1.7%, C ₄ 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 >18 wt%	China Petrochemical Co. (China)
Method for Producing Ethylene and Propylene (US Pat. 6,307,117) (2001)	Catalysts: ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =200-5,000) type zeolite containing IB elements (Cu, Ag, Au) Cracking temperature: 400-700 °C, Pressure: 1-10 atm WHSV=1-1,000h ⁻¹ Feedstock: at least 20 wt% hydrocarbon containing one of C ₄ -C ₁₂ , or ethylene 10 wt%, propylene 30 wt%, butene 21 wt% 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 4. Performance of various naphtha cracking processes [13]

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

럼에도 불구하고 특히 에틸렌의 경우 올레핀 생성수율, 저에너지 소비를 위하여 많은 연구개발이 계속 수행되고 있다. 게다가 메탄, LPG, gas oil, crude oil, 에틸알콜 등과 같이 다른 종류의 feedstock을 사용하는 기술도 많이 연구되고 있으나(Table 3참조), 기존 나프타가 가장 바람직한 feedstock으로 알려져 있다. 왜냐하면 스팀-크래킹에 사용하고 있는 여러 시설이 이미 갖추어져 있어 이들을 최대한 활용할 수 있기 때문이다.

2-2. 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(Table 4참조). 기존 스팀크래킹과 비교할 때 Ag-mordenite/Al₂O₃, CuH-ZSM-5, 수열 처리한 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-Al₂O₃, WO₃-K₂O-Al₂O₃, KVO₃/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 빈 공간에 라디칼에 의한 연쇄반응이 이루어지는 것으로 예상된다. 염기성 촉매 중에서 VNIOS(all-union research institute for organic synthesis) 공정의 경우 780 °C, KVO₃/Corundum 상에서 38 무게% 에틸렌, 14.5 무게% 프로필렌을 생성하는 것이 가장 우수한 것으로 평가받고 있다. 그러나 고온(770-820°C) 수증기의 고속 주입으로 인하여 에너지 효율이 저하되고 있는 것으로 해석된다.

반면, Cr₂O₃/Al₂O₃와 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.

Fig. 2에는 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

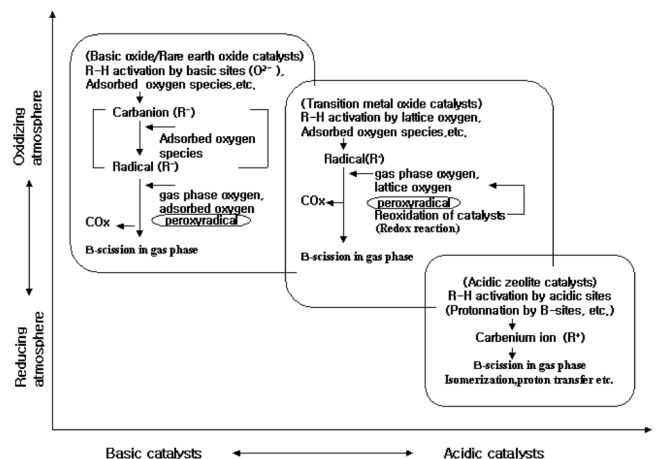


Fig. 2. Performances of typical catalysts in the catalytic cracking process.

활성화(activation) 시켜주는 활성자리가 서로 상이한데, 염기성 산화물 촉매에서는 O²⁻, 전이금속 산화물에서는 격자산소, 산성촉매에서는 산성점 등에 의하여 탄화수소가 활성화되어 carbanion(R⁻), radical(R[•]), carbenium(R⁺)가 형성되고, β-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[13]. 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 제조방법에 관한 핵심기술을 확립하였다. 1995년과 1997년 사이 모델 분자를 대상으로 산소 공존 여부 조건에 따른 전이금속산화물, 고체산 촉매에 대한 기초 성능을 평가 기술을 확립하였다. 기존 나프타는 n-과 라핀, i-과라핀, 나프텐, 방향족 화합물, 올레핀, 헤테로원자 함유 화합물 등이 혼합되어 있다. 촉매-크래킹에 사용된 경질나프타의 조성은 Table 5와 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 선정하였는데, 특히 희토류금속 촉매와 희토류원소로 수식된 제올라이트 촉매가 우수하였다. 그리고 이들을 대상으로 성능을 최대화하기 위한 최적화 반응조건을 알아내었다. 최종적으로

Table 5. Properties of light naphtha[13]

Specific gravity (15/4°C)	0.643
Av. molecular weight	74.6
Sulfur (wt ppm)	30
Carbon number	
C ₄ (wt%)	7.5
C ₅ (wt%)	59.8
C ₆ (wt%)	30.6
C ₇ (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

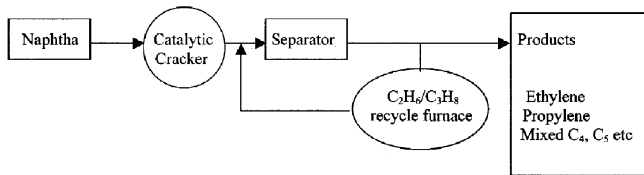


Fig. 3. Process for Production of light olefin by naphtha catalytic cracking.

La₂O₃/P/ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=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 감소 시킴으로써 에너지 소모량을 절대적으로 절감할 수 있었다. Fig. 3에는 생성물 중 에탄과 프로판 등과 같은 경질 파라핀화합물이 재순환되어 올레핀으로 전환되는 과정을 나타낸 그림이다. Table 6에는 적용한 반응조건을 나타내었다.

1차적으로 생성된 에탄과 프로판을 재순환하여 열분해시켜 올레핀 전체 수율이 약 70.6 무게%이고 에틸렌+프로필렌 수율은 57 무게%이다.

Table 7에는 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 type catalytic cracking unit를 비교할 때(3,000톤-나프타/일 규모의 성능평가 시), 생성되는 1톤의(에틸렌+프로필렌)당 최소 20%의 에너지 절감효과와 약 20%의 CO₂ 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, 실용화시기를 앞당길 것으로 예상된다.

최근 Mao 등[14, 15]은 n-헥산을 모델분자로, ZSM-5 계열 분자체를 촉매로 사용하여 '촉매지레대(catlever)'라는 신개념을 도입함으로써 반응 효율과 생성물 분포를 조절할 수 있는 가능성을 제시하였다. 이 반응기술은 온도가 서로 다른 예비촉매구역(precatalytic zone, T₁)과 촉매구역(catalytic zone, T₂)으로 나뉘어져 있다. 즉, Fig. 4에서 표시하였듯

Table 6. Reaction conditions of used in the feasibility study [13]

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

^aStart of run, ^bEnd of run

^cWeight of catalysts (kg)/volumetric feed rate (m³/sec)

Table 7. Comparison of naphtha catalytic cracking and steam cracking [13]

	Catalytic cracking	Steam cracking
Temperature (°C)	600-650	780-870
Steam/Oil feed (wt)	0.5	0.5
Pressure (kg/cm ² G)	1.0	1.0
Propylene/ethylene (wt)	0.67	0.44-0.66
Yield (wt%)		(in olefin max mode)
Ethylene	34.7 ^a (46.3) ^b	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)

^aYield in once-through reaction

^bOverall yield after recycling of ethane/propane

이, 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, 촉매 없이 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 방법외에 촉매-크래킹과 열분해 기술을 각각 순차적으로 공정에 적용함으로써 경질 올레핀의 수득률이 개선되는 경우도 있는데, 최근 미국특허에서는 n-헥산을 모델 반응물로 하여 스팀 처리된 ZSM계열 산성 촉매상에서 반응시킴으로써 에틸렌의 수율이 적어도 3%가 증진되었다[16].

촉매를 설계함에 있어 다공성 담체를 사용하는 경우 반응물과 생성물의 흡/탈착을 원활히 진행시킬 수 있도록 하는 것이 중요한 변수인데, Mao[17]는 미세세공과 메조세공을 함께 가지고 있는 혼성촉매를 설계 제조함으로써, n-부탄의 방향족화 반응 및 n-프로판의 촉매-크래킹 반응 효율을 개선하였다. 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 제한된 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.

Table 8에는 나프타로부터 경질올레핀 제조에 사용되는 촉매에 대하여 특허자료를 중심으로 요약하였다. 대부분 산성도가 강하지 않고, 중간 정도의 동공크기를 갖는 제올라이트 계열이 소개되고 있으며, 수율을 최적화하기 위하여 수식한(modified) 촉매를 사용하고 있다. 경질올

Table 8. Recent patents on the catalysts for the production of light olefin from naphtha cracking

Catalyst	Summary	Source	Inventor
1-6 wt% USY 8-25 wt% Pentasil	Production of LPG, C ₃ , C ₄ olefins: LPG 40-65 wt%, lower olefin selectivity 40 wt%, WHSV=40-120 h ⁻¹ 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 ₂ /Al ₂ O ₃ =2-2000)	Catalytic cracking followed by thermal cracking for higher production of ethylene Temp.: 500-750 °C WHSV=0.1-100 h ⁻¹ Thermal cracking : 650-900 °C	US Patent 6,033,555 (2000)	Exxon
Zeolite/clay/phosphate (suitable for fixed-bed or fluidized bed reactor)	Zeolite: 0.5-40 wt%; clay: 50-94.5 wt%; phosphate 5-25 wt% Improved activity by 10% than the previous zeolite/clay/ phosphate catalyst Product: C ₃ -, C ₄ -olefin, i-butane etc	US Patent 6,103,949 (2000)	Bulldog Tech. (USA)
ZSM-5, ZSM-11, P or their mixture (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ >300) Matrix: silica, alumina, clay or their mixture	Conversion of C ₄ -C ₇ olefin and C ₄ -C ₇ paraffin into ethylene and propylene Zeolite: 5-75 wt%, matrix: 25-95 wt%, P: 0.5-10 wt% Propylene/ethylene>3 Propylene+ethylene=20 wt%	US Patent 6,222,087 (2001)	Mobil Oil
SAPOs (FCC catalyst)	Composition: Si 4-20 mol%, Al 40-55 mol%, P 30-50 mol% 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 30-75 wt%, metal oxide 10-40wt%, Y (or Pentasil) 0-30 wt%, kaolin 0-50 wt% Production of C ₂ -C ₄ olefin (39-54 wt%) from heavy oil residual feedstock Suitable for FCC and CPP	US Patent 6,342,153 (2002)	China Petrochemical Co.

래핀 제조용 탄화수소 분해 촉매로는 CaO-Al₂O₃, KVO₃/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃, alkali polyaluminate 등 알루미늄이 포함된 촉매와 Sb/ZrO₂-MgO와 MnO/ZrO₂, K/ZrO₂ 등 ZrO₂를 포함한 촉매, Fe-MgO 혹은 Mn-MgO와 같이 MgO를 기본으로 하는 촉매 등에 관하여 연구되었다[18-21]. 이러한 촉매는 모두 표면적이 작다는 공통점이 있는데, 이는 촉매 표면에 쌓이는 코크를 줄이기 위한 것으로 알려져 있다[22].

크래킹 이외 파라핀 화합물을 올레핀으로 전환시킬 수 있는 방법으로 산화성 탈수소화반응(oxidative dehydrogenation)이 있다[23]. 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(V-MgO) 촉매의 경우 프로판과 부탄으로부터 각각 프로필렌과 부텐을 생성하는데, Kung 등[24]은 540-600 °C 영역에서 부탄으로부터 55% 전환율과 58% 선택도(부텐+부타디엔)를, 프로판으로부터 33% 전환율과 42% 프로필렌 선택도를 보여준다. 일반적으로 oxidative dehydrogenation에서는 반응초기에 생성된 라디칼이 중요한 반응 중간체로서 반응중에 고체 표면에서 탈착되어 기체 부분으로 이동하여 균일계 촉매반응에 참여하게 된다[25]. 최근 Lopez Nieto 등은 수열합성법으로 제조한 Mo-V-Te-Nb 금속산화물이 에탄의 산화성 탈수소화 반응에 매우 우수한 활성을 나타낸다고 보고하였는데, 촉매를 합성한 후 질소 분위기에서(600-700 °C) 전 처리하면 400 °C에서 에틸렌 수율이 75%에 이르렀다[30]. 일반적으로 에탄의 산화성 탈수소화반응의 경우 촉매의 성질에 따라 반응조건과 반응 경로가 결정되는데 ① 환원되지 않는 촉매(예, Li/MgO 계열 촉매)는 600 °C 이상에서 작동하며 ② 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[27].

촉매-크래킹에서 촉매의 이중기능성에 대하여는 이미 잘 알려져 있다[28]. 즉, 그 중 하나는 제올라이트의 알루미늄 자리에서 제공되는 브뢴스테드 산점에서 생성된 카보니움 이온이고, 또 다른 하나는 라디칼 촉

매 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 이동하고 이곳에서 양성자를 얻어 카메니움 이온(carbenium ion)이 되고, 곧 분자량이 작은 또 다른 카메니움 이온으로 바뀐다. 즉, 여기서 말하는 이중 기능성이라는 것은 루이스 산점에 의하여 반응이 시작되고, 브뢴스테드 산점에 의하여 진행된다(propagation)는 것으로 해석된다. 루이스 산점과 브뢴스테드 산점은 서로 상호 보완적이며 반응이 원활하게 진행된다. 제올라이트 골격에 있지 않는 알루미늄은 라디칼 촉매역할을 하는데, 라디칼 개시반응이 증가하면 코크 생성이 지연되고, 전환율이 개선된다. 실험적

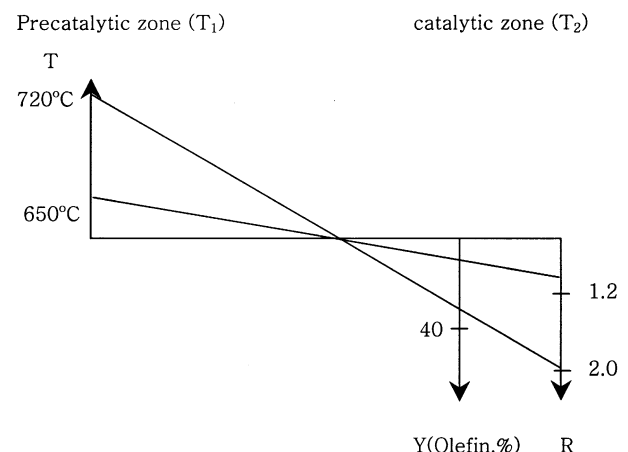


Fig. 4. Catlever concept in the catalytic cracking (T: temperature of precatalytic zone, Y (Olefin, %)=yield of light olefin, R=ratio of ethylene/propylene).

으로 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 [29]. 추가된 알루미늄으로 인하여 촉매의 루이스 산점이 증가되었다는 증거는 분광학적인 방법으로 규명 할 수 있다.

탄화수소의 크래킹 메커니즘에 대하여 수 없이 많이 연구되고 있지만 (지난 10년간 약 5,000개의 연구논문이 발표됨) 파라핀 크래킹에 있어 개시반응(initiation step)에 대하여는 아직도 논란이 많다[30, 31]. 특히 실제 현장에서 공급되는 feed를 적용할 경우 브룬스테드 산점과 골격 밖에 존재하는 알루미늄의 역할은 경우에 따라 다르기 때문에 예측이 용이하지 않다. 대개 높은 온도에서 촉매로부터 양성자(proton)가 C-C 혹은 C-H 결합을 공격 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[30]. 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 나누어진다. 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 C_3 , C_4 를 얻게 된다. 이 경우 1차 카베니움이온 형성이 용이하지 않아서 에틸렌, 에탄, 메탄 등은 관측되지 않는다. 그리고 원료물질(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 메커니즘에서 시작 단계는 단분자에 의해 산촉매상에서 카베니움 이온이 생성되고, 이 카베니움이온과 반응분자 사이에서 hydride 전이반응이 연속적으로 진행된다. 반응 중 1차 carbocation은 3차 carbocation에 비하여 상대적으로 불안정하기 때문에 3차 carbocation이 중간생성물로서 경과하는 경로로 반응이 진행될 가능성이 높다. Fig. 5에는 산촉매 상에서 3차 carbocation이 중간생성물로 형성되는 반응 메커니즘을 보여주고 있는데, 이러한 반응경로를 따르게 되면 iso-파라핀이 많이 생성된다. 반응경로가 β -scission 메커니즘을 따르면 가지친(branched) 이성체가, protolytic 메커니즘을 따르면 선형 파라핀, 메탄, 에탄, 에틸렌, 수소 등이 주로 생성된다[30].

1984년 Hagg와 Dessau에 의하여 제안된 두 번째 메커니즘(소위 'protolytic cracking'이라 칭함)이 더 설득력이 있는데, 이는 알칸분자가 양성자를 받아서 카보늄이온의 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 이루어지는 것으로 관측되는데[32], 작은 동공크기를 갖는 제올라이트에서는 소위 hydride transfer 전이상태가 쉽게 형성되지 않기 때문인 것으로 설명한다.

이와 같은 관점에서 van Santen 등은 제올라이트를 촉매로 사용하여 나프타 분해보로부터 경질올레핀 제조시 최적의 촉매를 예측하는 이론적 설명을 제시하였는데[33, 34] 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

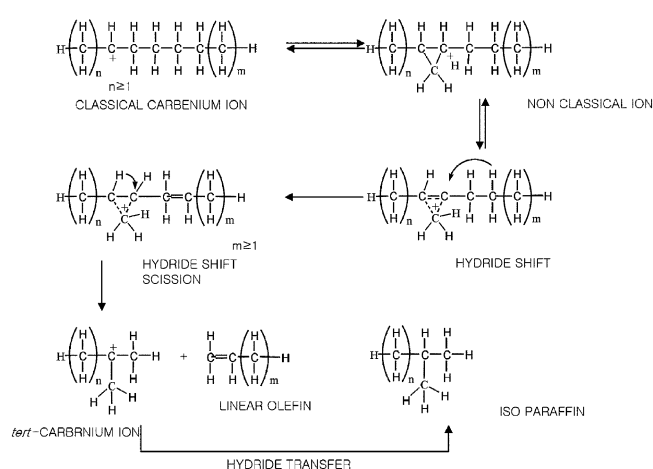


Fig. 5. Proposed mechanism of acid-catalyzed cracking of n-paraffins [30].

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.

촉매-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[35-37]. 일반적으로 다음 4 가지 메커니즘이 알려져 있다.

- ① Pyrolytic coke formation (radical coke formation)
- ② Catalytic coke formation
- ③ Condensation of high boiling component
- ④ 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 10^2 - 10^4 배 빠른 속도로 코크를 형성한다. 유사한 탄화수소들 간에는 분자량이 큰 탄화수소가 더 빠르게 코크를 생성한다. Catalytic coke formation의 경우 촉매의 활성자리와 올레핀이 π -결합을 형성함으로써 코크가 생성되는 출발점이 된다. 예를 들어 프로판올 크래킹하여 생성되는 에틸렌, 프로필렌이 코크생성에 전구체 역할을 한다 [38]. 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 촉매에 알칼리금속을 첨가하면 코크형성을 억제하는 것으로 알려져 있다[39]. 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 500 ppm 투여함으로써 0.3-0.4 무게%로서 코크 생성을 50% 정도 억제시킨 예가 있다. 이때 첨가제에 의하여 생성물 분포에는 영향을 미치지 않는다[40].

n-헵탄을 모델 화합물로 사용하여 MoO_3 촉매상에서 크래킹 반응을 시도한 예가 있는데 여기에서는 전환율을 매우 낮으나, 에틸렌(29 몰%), 프로필렌(35 몰%), 부텐(19 몰%), 펜텐(5 몰%)에 대한 선택도가 우수한 특징이 있으며 알칸 즉, 메탄(7 몰%), 에탄(4 몰%), 프로판(1 몰%)에 대한 선택도는 매우 낮다. 이 경우 촉매는 비활성화 속도가 매우 느리며, XPS 분석결과 활성점은 MoO_xC_y 로 밝혀졌다[41].

Table 9. Current status of naphtha cracking technologies in the world

Thermal cracking	Acidic cracking	Catalytic pyrolysis
★ABB lummus	●Sinopec	●VNIIOS
★Brown & Root	○ABB Lummus	○Toyo
★Linde	○Stone & Webster	○IIT
★Stone & Webster	○Asahi	○Stone & Webster
★TECHNIP	○AIST	○Idemitsu
★Kellogg		○LG

★Commercial, ●Commercial test, ○Research or Pilot

Table 9에는 세 개의 대표적인 나프타 접촉분해 기술 개발 현황을 비교하였는데, 열분해기술은 이미 상용화되어 기술 보급이 완성된 것에 비하여 산성 촉매-크래킹, 촉매-열분해는 대부분 연구개발이나 파일럿 수준이므로 향후 이 분야의 집중적인 연구가 필요할 것으로 예상된다.

2-3. 국내의 기술동향

국내의 경우에는 (주)LG화학에서 1999년부터 나프타 접촉분해기술(catalytic steam cracking) 개발에 착수하여 현재 파일럿 시험 단계에 있으며[42-44], 촉매를 이용한 접촉분해 기술 개발과는 별도로 (주)SK에서는 기존의 열분해관에 코크 침적을 억제할 수 있는 anti-coking 물질 및 물질을 주입하는 기술을 개발하여 이를 상업화하는데 성공하였다고 발표하였다. 이 기술은 열분해 공정의 decoking 주기를 연장함으로써 에틸렌 생산성을 향상시키는 기술로 평가받고 있다.

3. 결 론

올레핀 제조를 위한 나프타 수증기 열분해기술은 1950년대에 개발되어 긴 역사를 가지고 발전해 왔으며, 수 년 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 열분해만으로는 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 이루어지고 있는 상황이다. 이와 같이, 에틸렌 원료의 다변화로 인하여 각각의 원료에 따른 새로운 분해기술의 개발이 요구되고 있는데 특히, 원료 성분 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 50만 톤/년 이상의 이산화탄소 저감효과를 가져오게 될 것으로 예상된다.

감 사

이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 뉴프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리기술개발)의 일환으로 수행되었으며, (주)SK의

재정적 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. "Petrochemicals," Chemical & Engineering News **80**(11), 21-26(2002).
2. "Petrochemicals," Chemical & Engineering News **81**(11), 21-24(2003).
3. Wallenstein, D., Kanz, B. and Harding, R. H., "Evaluation of Sparse Data Sets Obtained from Microactivity Testing of FCC Catalysts," *Appl. Catal. A.*, **178**, 117-131(1999).
4. Wang, D. Z., "Deep Catalytic Cracking for Production of Light Olefins from Heavy Feedstocks," *Appl. Catal. A.*, **141**, N4-N5(1996).
5. Lemonidou, A. A. and Vasalos, I. A., "Preparation and Evaluation of Catalysts for the Production of Ethylene via Steam Cracking Effect of Operating Condition on the Performance of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst," *Appl. Catal.*, **54**, 119-138(1989).
6. Mao, R. Le van, "Catalysts for Up-Grading Steam-Cracking Products," U.S. Patent No. 4,732,881(1988).
7. Korea Petrochemical General Book 2000, CISChem.com.
8. Gartside, R. J., Johnson, A. R., Ross, J. L. and Duncan, D. A., "Olefin Production from Heavy Hydrocarbon Feed," U.S. Patent No. 4,663,019(1987).
9. Gartside, R. J., "Process for the Production of Olefins and Aromatics," EP 0381870A(1990).
10. Kolombos, A. J., McNeice, D. and Wood, D. C., "Olefins Production by Steam Cracking over Manganese Catalyst," U.S. Patent No. 4,087,350 (1978).
11. Ueda, T., Ohta, M. and Sugano, S., "Process for the Production of Olefins," U.S. Patent No. 4,259,177(1981).
12. Sha, Y., Cui, Z., Wang, G. and Wang, M., "Optimized Process for the Preparation of Olefins by Direct Conversion of Multiple Hydrocarbons," U.S. Patent No. 6,420,621, B2(2002).
13. 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).
14. van Mao, R. L. 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).
15. Melancon, S. and van Mao, R. L., "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).
16. Chen, T.-J. and Martens, L. R. M., "Sequential Catalytic and Thermal Cracking for Enhanced Ethylene Yield," U.S. Patent No. 6,033,555(2000).
17. van Mao, R. L., "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).
18. Kikuchi, K., Tomita, T., Sakamoto T. and Ishida, T., "A New Catalytic Cracking Process," *Chem. Eng. Prog.*, **81**, 54-58(1985).
19. Towfighi, J., Zimmermann, H., Karimzadeh, R. and Akbarnejad, M.M., "Steam Cracking of Naphtha in Packed Bed Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1419-1424(2002).
20. Kolombos, A. J., McNice, D. and Wood, D. C., "Olefins Production by

- Steam Cracking over Manganese Catalyst," U.S. Patent No. 4,087,350 (1978).
21. Koltz, J. H. and Detzer G. A., "Composition of Matter and Method for Conversion of C₃ and C₄ Hydrocarbons," E.P. 0212320 A2(1987).
 22. Lemonidou, A. A., Vasalos, I. A., Hirschberg, E. J. and Bertolacini, R. J., "Catalyst Evaluation and Kinetic Study for Ethylene Production," *Ind. Eng. Chem. Soc.*, **28**, 524-530(1989).
 23. 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).
 24. Chaar, 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).
 25. 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).
 26. 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).
 27. 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).
 28. Schuette, W. L. and Schweizer, A. E., "Bifunctionality in Catalytic Cracking Catalysis," *Stud. Surf. Sci. & Catal.*, **134**, 263-278(2001).
 29. 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).
 30. Corma, A. and Orchilles, A. V., "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking," *Micropor. and Mesopor. Mater.*, **35-36**, 21-30 (2000).
 31. 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).
 32. 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).
 33. Andron, B. G., Schumacher, R. R., van, Duren, R. Singh, A. P. and van Santen, R. A., "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).
 34. 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).
 35. Cai, H., Krzywicki, A. and Oballa, M. C., "Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production," *Chem. Eng. & Processing*, **41**, 199-214(2002).
 36. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. and Tomita, A., "Formation of New Type of Porous Carbons by Carbonization in Zeolite Nanochannels," *Chem. Mater.*, **9**, 609-615(1997).
 37. Blaikley, D. C. W. and Jorgensen, N., "Studies of Catalytically Enhanced Carbon Deposition and Removal Using a Gas Plasma System," *Catal. Today*, **7**, 277-286(1990).
 38. 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).
 39. 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).
 40. 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).
 41. Song, J. H., Chen, P., Kim, S. H., Somorjai, G. A., Gartside, R. J. and Dautzenberg, F. M., "Catalytic Cracking of n-Hexane over MoO₃," *J. Mol. Catal. A.*, **184**, 197-202(2002).
 42. Chae, J. H., Lee, W. H., Jeong, S. M. Park, K. H., "Thermal Cracking Reactor and its Utilization," Korean Patent No. 2002-0071649 (2002).
 43. Chae, J. H., Lee, W. H. and Jeong, S. M., "Catalyst for Producing Olefins by Steam Cracking of Hydrocarbon," Korean Patent No. 2002-0072694 (2002).
 44. Chae, J. H., Byun, Y. C., Jeong, S. M. and Lee, W. H., "Catalytic Cracking of Naphtha over Alumina Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 75-81(2002).