

KVO₃/α-Al₂O₃ 촉매상에서 올레핀 수율증대를 위한 납사접촉분해 연구

정상문, 채종현, 이원호

LG화학/기술연구원, 화학공정연구센터

Study on the Catalytic Pyrolysis of Naphtha over KVO₃/α-Al₂O₃ Catalyst for Enhancement of Olefin Yield

Sang Mun Jeong, Jong Hyun Chae, and Won-Ho Lee

Chemical Process & Catalysis Research Institute,

LG Chemical Ltd./Research Park

1. 서론

에틸린과 프로필렌 같은 올레핀은 석유화학 산업의 가장 중요한 원료물질이다. 납사를 이용하여 올레핀을 생산하는 일반적인 방법은 고온 수증기 열분해 (steam thermal cracking) 공정이다. 그러나 열분해에 의한 올레핀 생산은 고온을 필요로 하며 에틸린에 대한 낮은 선택도 등과 같은 단점을 가지고 있다 [1]. 최근 열분해의 단점을 보완하기 위해 탄화수소의 접촉분해 (catalytic cracking) 와 같은 신기술이 주목받고 있다 [2,3]. 접촉분해는 올레핀 수율을 증가시키고 반응온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 납사 접촉분해의 단점으로는 촉매 표면의 코크의 침적에 의한 압력강하의 증가 및 촉매의 성능 저하, 또한 촉매 내의 활성물질의 휘발 등이 알려져 있다. 현재 가장 잘 알려진 접촉분해 공정은 표면적이 낮은 α-알루미나에 담지된 KVO₃ 촉매시스템을 사용하는 VNIOS 공정이다 [4]. 그러나 KVO₃/α-Al₂O₃ 촉매를 이용한 납사 접촉분해에 대한 문헌이 많지 않은 실정이며, 촉매성분인 KVO₃ 와 첨가제로 사용되고 있는 B₂O₃ 의 역할에 대해서도 아직 명확하지 않다.

본 연구에서 KVO₃ 촉매시스템을 이용하여 접촉분해에서의 올레핀 수율 및 촉매의 특성 연구 및 반응동안 생성된 coke 의 정량분석을 포함하는 납사의 접촉분해 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 촉매는 1 m²/g 이하의 표면적을 갖는 α-Al₂O₃ 담체 (5 mm sphere)

로 KVO₃ 전구체 용액을 함침시켜 제조되었다. 전구체 용액은 약 70 °C 의 KOH 용액에 V₂O₅를 완전히 녹인 후 boric acid 가 용액에 첨가되었다. 담지 후, 촉매는 120 °C 의 오븐에서 완전히 건조된 후 750 °C 에서 3시간 동안 소성된다. 소성 후 KVO₃ 의 분산도는 SEM을 이용하여 확인되었으며, 이때 담체 무게를 기준으로 KVO₃ 와 B₂O₃ 는 각각 10 wt% 와 1 wt% 였다. 제조된 촉매는 수소에 의한 Temperature programmed reduction (TPR) 실험이 수행되었으며, 반응 후 촉매의 산화상태가 XPS 에 의해 확인되었다.

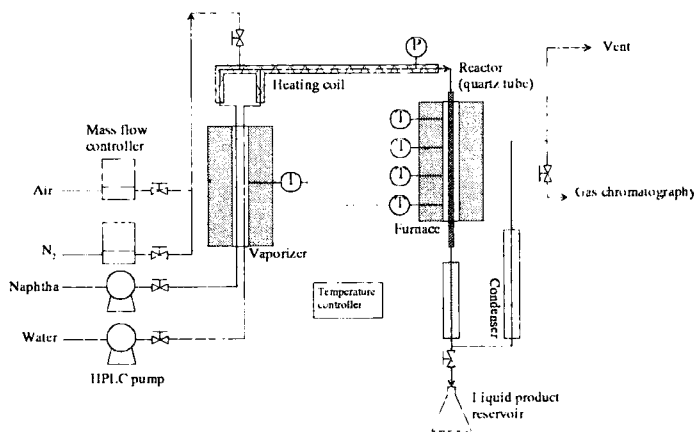


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

본 연구에 사용된 납사의 물성이 Table 1 에 보여졌다. 납사는 주로 C4-C10 의 혼합물이며, 분자량은 80-85로 확인되었다.

납사의 열분해와 접촉분해는 모두 관형의 석영반응기에서 수행되었다. 실험장치에 대한 개략도는 Fig. 1에 보여졌다. 납사와 물은 HPLC 펌프 (L-7110, Hitachi, Japan) 는 300 °C 로 유지되는 vaporizer 로 주입되며, 이 때 납사와 물의 유량은 각각, 1.5 g/min 및 0.75 g/min (Steam/Naphtha weight fraction = 0.5) 으로 고정되었다. Vaporizer 하단부에서 혼합된 feed 는 예열기 (600 °C) 로 들어간 후 10.5 mm i.d. 의 석영관을 통해 주입된다. 촉매층의 높이는 180 mm 이고 온도는 880 °C 로 유지되었으며로의 온도는 on/off 제어기에 의해 조절되었다. 반응 생성물은 2개의 응축기를 통해 흘러가며, 이때 응축된 액상 생성물과 기상 생성물이 분리된 후 기상 생성물은 Chromosorb 102 column을 통해 TCD 와 FID detector 가 장착되어 있는 GC로 정량분석 된다. 액상생성물의 조성은 무게측정을 통해 이루어지며, 액상생성물의 수율을 보정함으로써 정확한 각각의 올레핀 수율이 계산된다. 반응이 끝난 후 촉매를 꺼내어 원소분석기 (Elemental analyzer)를 이용하여 코크의 양이 측정이 되고 SEM 을 통해 촉매표면의 morphology 가 관찰되었다.

Table 1. Properties of naphtha feed

Density (kg/m ³)	660-680			
Viscosity (cP)	0.33			
Composition (wt%)	n-Paraffin	i-Paraffin	Naphthene	Aromatics
C4	1-3	0.5-0.7	0	0
C5	16-20	12-16	1-1.5	0
C6	11-12	11-13	5-7	1.2-2.0
C7	4-6	5-6		1.2-2.0
C8	1-2	2-3	5-8	0.5-2.0
C9	0.5-1.5	1-1.5		0.2-1.0
C10	0.2-0.5	0.5-0.7		0.1
Final Boiling Point (°C)	140-160			
Total Sulfur (wt. ppm)	200-500			

3. 결과 및 고찰

납사 접촉분해에서의 올레핀 수율향상을 살피기 위해 석영관 반응기 내에 촉매 및 비촉매 납사 분해반응을 800 - 880 °C 조건에서 수행하였다. 납사 분해반응에서의 주요 기상 생성물은 에틸렌과 프로필렌으로 확인되었으며 이외에도 메탄 (methane), 부텐 (butene) 및 부타디엔 (butadien) 등도 GC 에 의해 검출되었다. 납사의 열분해 및 접촉분해에서 올레핀 수율에 대한 온도의 영향이 Fig. 2 에 나타나 있다. 두가지의 분해반응에서 에틸렌 수율은 온도에 따라 증가하지만 프로필렌 수율의 경우 접촉분해에서는 온도증가에 따라 최적점을 보인 후 감소하고 열분해에서는 온도에 따라 증가한다. 이러한 이유는 열분해에서 프로필렌 수율의 최적온도가 접촉분해에 비해 더 높기 때문이다 [2]. 동일한 조업조건에서 납사 접촉분해에서의 에틸렌과 프로필렌 수율은 열분해에 비해 각각 10 % 와 5 % 더 높은 값을 보이며, 이러한

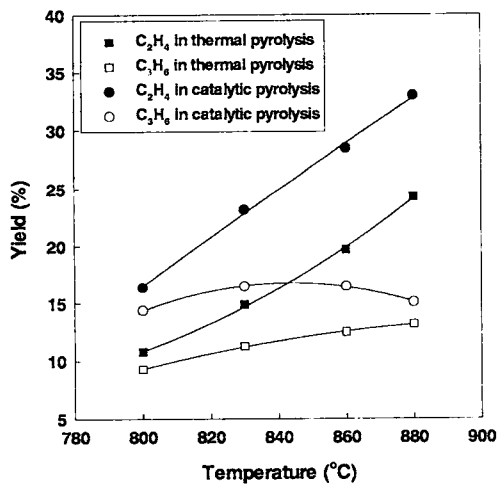


Fig. 2. Effect of temperature on ethylene and propylene yields in the naphtha cracking

올레핀 수율의 증가는 납사분해에서 가장 느린 반응인 자유라디칼의 initiation 단계를 촉진 시키기 때문인 것으로 사료된다 [2]. 라디칼 반응의 촉진은 촉매표면으로부터 반응기체까지의 열전달의 증가하기 때문이다 [3].

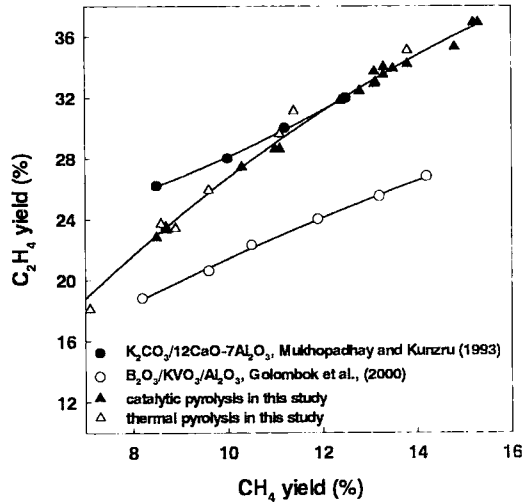


Fig. 3. C_2H_4 yield plotted versus severity measured by CH_4 yield.

사용된다 [4]. 그러나 B_2O_3 의 역할은 아직 명확히 밝혀지지 않고 있다. Adel'son 등 [4] SEM 결과에 의해 B_2O_3 의 첨가는 촉매표면에서 KVO_3 를 균일하게 분산시키며 결정크기를 감소시키는 것으로 보고하였다. KVO_3 가 담지된 $\alpha-Al_2O_3$ 촉매의 환원 특성과 촉매내에서 첨가제로 사용되는 B_2O_3 의 역할이 TPR 실험에 의해서 관찰되었다. Fig. 4에서 볼 수 있는

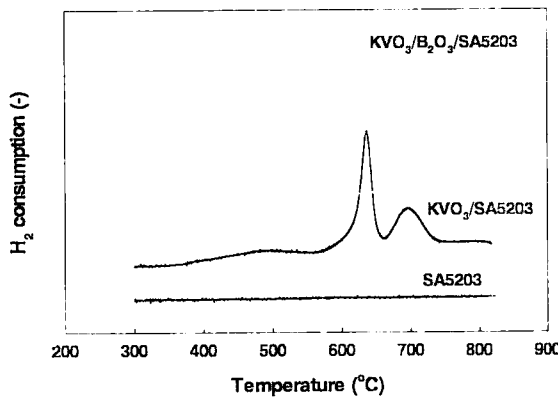


Fig. 4. Normalized TRP curves of various catalysts

것처럼, 순수한 $\alpha-Al_2O_3$ 담체는 5 vol% H_2/Ar 분위기에서 환원되지 않는다. 그러나, $KVO_3/\alpha-Al_2O_3$ 의 TPR 곡선은 630 °C 주변에서 최대 환원 피크를 보이며, 690 °C에서 2 번째의 대칭적인 완만한 피크를 보여주고 있다. 이러한 피크는 촉매의 K와 V의 환원, 즉, 각 원소의 낮은 산화상태로 진행함에 의해 생성이 된다. 수소 소모량을 정량분석함에 의하여, KVO_3 는 KVO_2 를 거쳐 $KVO_{1.5}$ 상태로 최종적으로 환원되는 것처럼 보인다. B_2O_3 가 첨가된 촉매의 TPR 곡선에서 첫 번째 및 두 번째 피크의 시작 온도는 약 80 °C 높은 온도로 이동하게 된다. 이 결과는 B_2O_3 가 금속산

화물인 KVO_3 와 담체인 $\alpha-Al_2O_3$ 사이의 강한 상호작용 (interaction)을 이끌게 한다는 것을 제시하고 있다 [6]. 이러한 강한 상호작용은 고온에서의 납사 접촉분해동안 KVO_3 의 휘발을 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 알칼리 금속을 함유하는 화합물은 코크의 가스화를 통해 납사 분해관에서의 코크의 침적을 줄이기 위해 널리 사용되고 있다. 바나듐을 포함하고 있는 촉매에 K_2O 를 첨가하면 V_2O_5 는 KVO_3 로 바뀌며 Bronsted 산도를 감소시킨다. KVO_3 촉매 시스템에서의 코크 생성에 대해 알아보기 위해 4 시간동안의 납사 접촉분해 후 반응기의 상단, 중단 하단 부의 촉매를 각각 꺼내어 원소분석기로 분석하였다. Fig. 5는 반응 온도에 대해 각 3 영역에서의 촉매 양을 반응동안 주입된 naphtha의 양을 기준으로 계산된 값을 보여주고 있다. 접촉분해 동

납사 분해반응에서 분해반응 정도는 보통 CH_4 수율에 근거한 severity parameter를 이용하여 표현된다. Fig. 3은 severity (CH_4 yield)에 대한 C_2H_4 수율을 보여주고 있다. 또한, 이 그림에서 납사 접촉분해에서의 C_2H_4 선택도에 대해 설명될 수 있다. 열분해반응과 비교해볼 때, C_2H_4 선택도에 대해서 KVO_3 는 어떠한 영향도 미치지 않는 것처럼 보인다. 이러한 결과는 납사 분해관에서 촉매의 존재는 분해반응의 총괄 속도만 증가 시키며, 생성물의 수율에는 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다. 본 연구에서 C_2H_4 수율이 이전의 문헌 약간 다른 값을 보이며, 이는 분해관의 직경 등과 같은 실험방법 상의 차이인 것으로 보인다.

일반적인 KVO_3 촉매 시스템에서, B_2O_3 가 촉매 표면에 코크 생성을 억제하기 위한 첨가제로 사용된다 [4]. 그러나 B_2O_3 의 역할은 아직 명확히 밝혀지지 않고 있다. Adel'son 등 [4] SEM 결과에 의해 B_2O_3 의 첨가는 촉매표면에서 KVO_3 를 균일하게 분산시키며 결정크기를 감소시키는 것으로 보고하였다. KVO_3 가 담지된 $\alpha-Al_2O_3$ 촉매의 환원 특성과 촉매내에서 첨가제로 사용되는 B_2O_3 의 역할이 TPR 실험에 의해서 관찰되었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼, 순수한 $\alpha-Al_2O_3$ 담체는 5 vol% H_2/Ar 분위기에서 환원되지 않는다. 그러나, $KVO_3/\alpha-Al_2O_3$ 의 TPR 곡선은 630 °C 주변에서 최대 환원 피크를 보이며, 690 °C에서 2 번째의 대칭적인 완만한 피크를 보여주고 있다. 이러한 피크는 촉매의 K와 V의 환원, 즉, 각 원소의 낮은 산화상태로 진행함에 의해 생성이 된다. 수소 소모량을 정량분석함에 의하여, KVO_3 는 KVO_2 를 거쳐 $KVO_{1.5}$ 상태로 최종적으로 환원되는 것처럼 보인다. B_2O_3 가 첨가된 촉매의 TPR 곡선에서 첫 번째 및 두 번째 피크의 시작 온도는 약 80 °C 높은 온도로 이동하게 된다. 이 결과는 B_2O_3 가 금속산

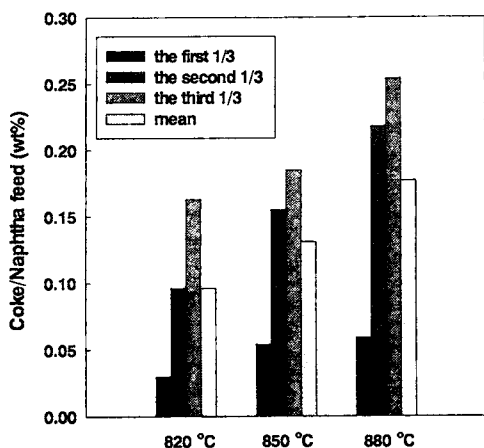


Fig. 5. Coke weight fraction based on total amount of naphtha fed into reactor for 4 hr.

증가를 통해 이루어진다.

4. 결론

5 mm 촉매 크기의 $KVO_3/\alpha-Al_2O_3$ 촉매 시스템 상에서 납사 접촉분해가 석영관에서 수행되었다. 동일한 조업조건에서 C_2H_4 와 C_3H_6 의 수율은 열분해에 비해 접촉분해의 경우 각각 10% 와 5% 정도 증가한다. 이러한 올레핀 수율의 증가는 증가된 열전달에 의해 라디칼 반응이 촉진되었기 때문이다. 접촉분해동안 KVO_3 의 역할은 올레핀 수율증대 보다는 주로 코크의 생성억제에 있으며, B_2O_3 는 KVO_3 와 담체인 $\alpha-Al_2O_3$ 의 interaction을 증가시키는 것으로 확인되었다. 접촉분해 동안 생성된 촉매의 양은 반응온도에 따라 지속적으로 증가한다. 또한 코크의 침적은 반응온도에 관계없이 반응기 하단부로 갈수록 증가하게 된다.

5. 감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구소 (NRL) 사업을 통해 연구비를 지원받았습니다. 이에 감사드립니다.

6. 참고 문헌

- [1] A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, E. J. Hirschberg and R. J. Bertolacini: Ind. Eng. Chem. Res., 28, 524 (1989).
- [2] B. Basu and D. Kunzru: Ind. Eng. Chem. Res., 31, 146 (1992).
- [3] M. Golombok, M. Kornegoor, P. van den Brink, J. Dierickx and R. Grotenbreg: Ind. Eng. Chem. Res., 39, 285 (2000).
- [4] S. V. Adel'son, F. G. Zhagfarov, E. M. Rudyk, G. Y. Smirnova: Zh. Fiz. Khim. 62, 2216-2218 (1988).
- [4] V. A., Kumar, K. K., Pant and D. Kunzru: Applied Catalysis A: General, 162, 193-200 (1997).
- [5] G. Xanthopoulou: Applied Catalysis A: General, 182, 285-295 (1999).
- [6] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana: Appl. Catal. A: General, 176, 189-199 (2000).