

올레핀(Olefin) 생산 공정에서 발생하는 이산화탄소 배출 저감을 위한 신기술 적용 효과 Contribution of Advanced or Alternative Process to Carbon-Dioxide Emission Reduction in Olefin Production Plant

위정호[†] · 최경식* · 김정인** · 이상훈
Jung-Ho Wee[†] · Kyoung-Sik Choi* · Jeongin Kim** · Sang-Hoon Lee

가톨릭대학교 환경공학과 · *환경관리공단 환경분석연구센터 · **중앙대학교 산업경제학과

Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

*Department of Environmental Research & Analysis Center, Environmental Management Corporation

**Department of Industrial Economics, Chung Ang University

(2008년 10월 29일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

ABSTRACT : Light olefins are very important hydrocarbons widely used as the raw materials of the most petrochemicals including plastics and medicines. In addition, the nation's olefin production capacity is regarded as one of the key indicators to predict the nation's economic scale and growth. Steam cracking of naphtha (or called "NCC (Naphtha Cracking Center) technology"), the traditional process to produce light olefins, is one of the most consuming energy processes among the chemical industries. Therefore, this process causes tremendous CO₂ emission. To reduce the energy consumption and CO₂ emission from NCC process, the present paper, firstly, investigates and analyses some alternative technologies which can be potentially substituted for traditional process. Secondly, applying the alternative technologies to NCC process, their effects such as energy savings, CO₂ emission reduction and CER (Certified Emission Reduction) were estimated.

It is found that the advanced NCC process can reduce approximately 35% of SEC (Specific Energy Consumption) of traditional NCC process. This effect can lead to the reduction of 3.3 million tons of CO₂ and the acquisition of the 128 billion won of CER per year. Catalytic cracking of naphtha technology, which is other alternative processes, can save up to approximately 40% of SEC of traditional NCC process. This value equates to the 3.8 million tons of CO₂ mitigation and 147 billion won of CER per year.

Key words : Carbon-dioxide emission decrease, Carbon capture and storage, Naphtha cracking center, Olefin, Catalytic cracking of naphtha

요약 : 플라스틱에서부터 의약품에 이르기까지 대부분 일상 제품의 핵심적 기초 원료가 되는 경질올레핀은 한 국가의 경제 규모와 성장을 예측할 수 있는 중요한 지표이다. 이러한 경질올레핀을 생산하는 NCC (Naphtha Cracking Center) 기술은 석유 관련 기간산업 중에서 가장 많은 에너지를 소비하는 공정으로 다량의 CO₂를 발생 시킨다.

본 연구에서는 다량으로 방출되는 CO₂를 감축, 저감시킬 수 있는 새로운 NCC 공정의 기술 수준과 개발 현황 및 기술 적용 가능성을 검토하였으며, 새로운 기술이 적용될 경우 CO₂ 저감 효과 및 그에 따른 탄소배출권, 그리고 에너지 절감량 등을 정량적으로 산출 하였다.

그 결과 고급 NCC 기술을 적용하면 기존 NCC 공정의 총 에너지 소비량의 약 35%를 줄일 수 있어 연간 약 330만톤의 CO₂ 감축과, 약 1,280억원의 탄소배출권 및 중유 약 152만 kL를 줄일 수 있다. 또한 촉매 접촉 분해 기술을 적용하면 연간 최대 약 380만톤의 CO₂를 저감할 수 있고 1,470억원 규모의 탄소배출권 및 약 174만 kL의 중유 소비를 줄일 수 있다.

주제어 : 이산화탄소 저감, 탄소 포집 및 저장, 수증기 열분해, 올레핀, 촉매접촉분해

1. 서론

최근 온실가스 배출 증가로 인한 지구온난화는 인류의 생존을 위협하는 가장 큰 문제로 인식되고 있으며¹⁾ 이를 해결하기 위해 전 세계는 다양한 노력을 기울이고 있다. 에너지 소비량 세계 7위, CO₂ 배출량 10위인 우리나라는 현재 온실

가스 의무감축국은 아니지만 발리로드맵에^{2,3)} 의해 2013년 도부터는 더욱 강화된 포스트 교토 체제로 편입됨에 따라 2009년까지 우리나라의 온실가스 감축 목표 설정과 행동의지를 보여야 한다. 따라서 우리나라도 당장, 국내 실정에 맞는 온실가스 감축 조치를 취하면서 정량적으로 가능한 목표 설정과 함께 측정, 보고, 검증이 가능한 온실가스 감축 방법

[†] Corresponding author : E-mail : jhwee@catholic.ac.kr Tel: 02-2164-4866 Fax: 02-2164-4765

을 구체화 해야만 한다. 다시 말해 우리나라도 시급을 다투어 온실가스의 대부분을 차지하는 CO₂ 배출을 획기적으로 저감해야한다.⁴⁾

CO₂ 배출을 줄이는 방법은 크게, CO₂ 발생 자체를 줄이는 방법과 발생하는 CO₂를 포집 저장하는 방법인 CCS (Carbon Capture & Storage) 기술로 나눌 수 있다.^{5,6)} 이러한 두 가지 방법 중, 전자의 방법은 별도의 CCS 공정이 불필요한 장점이 있으나 CCS 기술보다 더 많은 비용이 투자될 수 있고, 안정적으로 운전되고 있는 기존 공정의 많은 부분을 개선해야 하는 복잡성, 투자비에 비해서 CO₂ 저감 효율이 저하 될 수 있는 가능성, 그리고 기술 효과가 나타나는 데 오랜 시간이 소요된다는 점, 또한 기술의 한계 및 기술의 적용 분야가 좁다는 등의 이유로 현재 CCS 기술 개발 연구가 더 많은 주목을 받고 있는 게 사실이다. 하지만 특정한 산업 분야에서는 CO₂ 발생 자체를 줄이는 기술 적용이 CCS 기술 보다 훨씬 효과적으로 적용될 수 있다.

언급한 두 가지 기술 중, 어떤 기술을 선택할 것인가를 결정하는 가장 중요한 요인은 적용되는 산업의 특성이다. 예를 들어 2006년 기준, 국내 발전부문의 CO₂ 배출 비율은 총 에너지부문에서 발생하는 CO₂량의 약 36%인데⁷⁾ 발전부문에서 CO₂ 저감 방법은 기술의 특성상 CCS 기술을 이용한 연구가 효율적이며 이미 상당한 연구가 진행되고 있다. 반면, 수송부문에서는 전기자동차 또는 수소 연료전지 등의 대체 에너지 기술 등이 개발되어야 한다.

에너지부문 중 제조업, 특히 석유 및 정유부분은 CO₂ 발생 자체를 저감시킬 수 있는 기술이 적용될 수 있는 상당한 잠재력이 있는 분야이다. 예를 들어 기존 경질올레핀(Light olefin; 에틸렌, 프로필렌 등) 생산 공정의 에너지 소비량을 줄일 수 있는 새로운 올레핀 생산 공정 개발은 CO₂를 발생 자체를 줄일 수 있는 매우 좋은 방법이 되고 있어 현재 활발한 연구가 진행 중에 있다.^{8~26)}

따라서 본 논문에서는 CO₂ 발생을 줄이는 기술을 적용하기 적합한 분야로 올레핀을 생산하는 기존 납사분해공정(NCC; Naphtha Cracking Center, NCC, 이하 NCC라 함)을 선택하여 이 분야에서 에너지 소비를 줄이고 CO₂ 발생을 저감시키기 위해 현재 고려되고 있는 새로운 올레핀 생산 기술 수준을 소개하고 향후 기술 전망에 대한 검토를 통해 새로운 공정 기술을 적용했을 경우 얻을 수 있는 에너지 소비 및 CO₂ 배출 저감 효과, 그리고 이로 인해 확보 가능한 탄소배출권(CER; Certified Emission Reduction) 등을 정량적으로 추정하여 향후 온실가스 배출 저감에 대한 새로운 기술 적용 및 그에 대한 파급 효과에 대해 언급하였다.

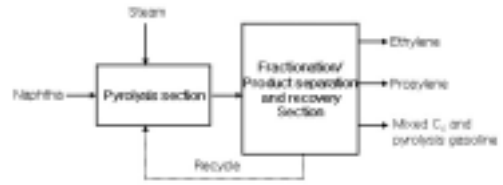


Fig. 1. Traditional NCC process for olefin production.

2. 나프타를 이용한 기존 올레핀 생산 기술 (NCC 기술)

2.1. 기술 일반

컴퓨터에서부터 의약품에 이르기까지 대부분 일상 제품의 원료가 되는 경질올레핀은 최근 다른 화학물질에 비해 그 수요가 급속히 증가하고 있고 특히 프로필렌의 수요는 한 국가의 경제 규모를 예측할 수 있는 중요한 지표가 된다. 경질올레핀은 주로 나프타를 원료로(또는 에탄 및 중질 탄화수소) 수증기 열분해(Steam cracking of naphtha) 반응 공정인 납사분해공정(NCC)에 의해 생성되는데, 국내 올레핀 생산도 거의 NCC 공정에 의존하고 있다. 유럽의 경우도 95%의 에틸렌과 70~75%의 프로필렌이 NCC 공정으로, 그 외 정유 공장의 유동층 촉매 열분해(FCC; Fluidized catalytic cracking) 공정으로 28%, 프로판 탈수소화(Dehydrogenation) 또는 치환법(Metathesis)으로 2% 정도가 만들어 지고^{8,11,27)} 현재 세계적으로 약 250여개의 NCC 공정이 운전되고 있다.²⁸⁾ 이러한 기존 NCC 공정은 크게 두 가지 세부 공정으로 이루어지는데 이를 Fig. 1에 표시하였다.

첫 번째 세부 공정인 열분해 공정(Pyrolysis section)은 NCC 공정의 핵심부분으로 Fig. 1에서처럼 원료인 나프타가 과열수증기와 함께 반응온도 750~900℃ (최대 1,100℃)로 촉매가 존재하지 않는 관형 반응기로 공급되어 열분해가 일어나고 열교환을 거쳐 냉각되어 올레핀을 형성한다. 두 번째 공정은 정류 및 생성물 분리회수 공정(Fractionation/ product separation and recovery)으로 열분해 공정에서 형성된 올레핀과 기타 혼합물 등이 증류, 냉각, 추출을 거쳐 분리, 회수되는 공정으로 대규모 분별증류탑이 사용된다. 이 과정에서 불필요한 생성물은 제거, 분리되며 공정 중 생성된 일부 유효한 물질은 원료로 재 사용하기 위해 순환되기도 한다.

NCC 공정은 석유 관련 기간산업 중에서 가장 많은 에너지를 소비하는 공정 중의 하나이며 Ren⁸⁾ 등에 따르면 NCC 공정은 제조업에 사용되는 총 에너지 소비의 약 8%, 그리고 전체 석유화학산업 에너지 소모량의 40%를 차지하는 다량의

Table 1. Overview of the traditional NCC process according to the feedstocks⁹⁾

	Ethane	Naphtha
SEC (GJ/t ethylene)	17-21(typical) 15-25(max.)	26-31(typical) 20-40(max.)
CO ₂ emission (tCO ₂ /t ethylene)	1.0-1.2(typical)	1.8-2.0(typical)
Ethylene yield (wt%)	80-84	29-34(30% typical)
Propylene yield (wt%)	1-1.6	13-16
Butadiene yield (wt%)	1-1.4	4-5
Aromatics and C ₄ yield (wt%)	2-3	10-16

CO₂ 방출 공정으로 알려져 있다.

2.2. 에너지 소비 및 CO₂ 방출

NCC 공정에서 소비되는 총 에너지 사용량은 비에너지 소비량인 SEC (Specific energy consumption)로 표시되는데 SEC는 NCC 공정에서 일어나는 모든 반응에너지와 공정에서 소요되는 연료, 스팀, 전기 등의 합으로 식 (1)로 표시 될 수 있다.

$$SEC = \frac{\text{열역학적으로 필요한 생성물의 이론적 생성 에너지} + \text{공정 중에 발생하는 에너지 손실}}{\text{에너지}} \quad (1)$$

SEC 값은 일반적으로 NCC의 효율을 비교하는 지표로 쓰이고, 공정 중에 발생하는 CO₂ 배출량과 직접적인 상관관계가 있으므로 대단히 주요한 값이다. 식 (1)에서 공정 중에 발생하는 에너지 손실 값은 올레핀 생산을 위해 투입된 총 에너지 양과 그 중에 올레핀 생산 후 회수된 에너지의 차이로써 식 (2)로 표시 될 수 있다.

$$\text{공정 중에 발생하는 에너지 손실} = \text{투입된 에너지 (Energy input)} - \text{회수된 에너지 (Energy output)} \quad (2)$$

일반적으로 SEC 단위는 GJ/톤(t)으로 표현하며 각 성분을 기준으로 표시 가능한데 에틸렌 1톤 생산 시, SEC 값은 GJ/t ethylene으로 표현 가능하다. 기존 NCC 공정에서 나프타를 원료로 사용하는 경우, 에틸렌의 SEC는 일반적으로 Table 1에서 보인바와 같이 25~40 GJ/t ethylene으로 알려져 있다.⁸⁾

에틸렌 1톤을 생산하기 위해 식 (1)에서 표현된 이론적인 열역학적 에너지 값은 약 8 GJ/t ethylene이며 이러한 이론적인 열역학적 에너지 값을 고려하면 에너지 손실 값은 에틸렌 1톤 생산 시 17~32 GJ/t ethylene으로 CO₂ 배출을 줄이기 위해서는 이러한 에너지 손실 값을 최대로 줄여야 한다. 또한 앞서 언급한 NCC 공정의 두 가지 세부 공정에서의 총 에너지 소비 비율은 분석자들에 따라 약간의 차이를 보이나 열분해 공정에서는 전체 SEC의 75%, 생성물 분리, 회수부분에서는 25% 정

Table 2. Global ethylene production capacity and CO₂ emissions in 2004^{8,28)}

Country	Ethylene capacity		Estimated CO ₂ emissions (mil. tCO ₂)
	Million metric tons(mil.t)	Percentage (%)	
US	28.1	25.5	53.39
Japan	7.2	6.5	13.68
Saudi Arabia	6.2	5.6	11.78
China	5.9	5.4	11.21
South Korea	5.7	5.2	10.83(Global standard)
Germany	5.5	5.0	10.45
Canada	5.2	4.7	9.88
India	4.0	3.6	7.60
Netherlands	3.9	3.5	7.41
France	3.4	3.1	6.46
Brazil	3.0	2.7	5.70
Subtotal (Major 11 countries)	78.1	71	148.4
Total	110~113		19,800~22,000

도이다.^{8,29)} 따라서 열분해 부분의 에너지 소비를 줄이기 위한 공정 개선이 더욱 중요하겠다. 이와 같은 다량의 에너지 소비 공정인 NCC는 상당량의 CO₂를 배출하는데 Table 1에서처럼 1톤의 에틸렌이 생산될 때 1.8~2.0 tCO₂/t ethylene의 CO₂가 발생한다.^{8,30)} (국내기준²⁵⁾: 1.15 tCO₂/t ethylene)

3. 올레핀 생산량과 CO₂ 배출량

3.1. 세계 올레핀 생산량 및 CO₂ 배출량

Ren^{8,28)} 등에 따르면 2004년 기준, 세계 올레핀 생산량은 에틸렌인 경우 연간 약 1억1,000~1억1,300만톤, 프로필렌은 약 5,300~5,500만톤이며 이러한 올레핀 생산을 위해 원료인 나프타와 에탄 등이 연간 약 3억만톤 가량 소모되어 약 2~3 Exa J의 에너지가 소비 되었다. 미국과 일본을 비롯한 약 10여개 중요 에틸렌 생산국가와 생산량을 Table 2에 표시하였는데 이들 국가의 총 생산량이 전 세계 총 생산의 약 71%를 차지하고 있다.

이 과정에서 발생한 전 세계의 CO₂ 배출량은 약 2억톤에 이르며 우리나라의 경우 이 부문에서 연간 약 850만톤³¹⁾ (국내기준: 700만톤; 1.15 tCO₂/t ethylene, 세계기준: 1,000만톤; 1.8~2.0 tCO₂/t ethylene을 평균한 값임)의 CO₂가 발생한다는 추정이 가능하다.

3.2. 국내 올레핀 생산량 및 CO₂ 배출량

국내 에틸렌 생산량은 2004년 기준 570만톤, 2006년 632만톤, 2007년 672만톤이며, 현재 2008년 기준으로는, 6개

Table 3. Ethylene producers in Korea and their capacity^{32~38)} (2008)

Producer	Ethylene capacity (mil. t./y)
Yeochon NCC	181
Samsung Total	85
SK	73
Honam Petrochem	75
LG Chem	166
Lotte Daesan Petrochemical Corp.	100 (including capacity expansion in 2008)
Total	680

사가 약 680만톤을 생산하고 있으며 이를 Table 3에 자세히 표시하였다.

현재, 국내의 총 온실가스 배출량 및 관련 자료들은 2006년도 값이 가장 최신 자료이기 때문에 본 논문에서의 국내 에틸렌 생산과 관련된 자료는 모두 2006년도 값을 기준으로 사용하였다. 따라서 2006년도 국내 올레핀 생산량은 약 632만톤으로 생산 금액으로는 11조원, 이를 원료로 생산되는 석유화학제품은 약 42조원으로 국내 총 GDP의 5.3%에 이르는 막대한 규모이다. 또한 632만톤의 에틸렌을 생산하면서 배출된 CO₂량은 약 942만톤으로 이 값은 2006년도 우리나라 총 온실가스 배출량의 1.7%, 에너지부문 총 CO₂ 배출량의 1.9%로 제조업 및 건설업 배출량 기준으로는 6.3%에 해당하는 양이다.

3.3. 향후 세계 올레핀 생산량 및 CO₂ 배출량 전망

1990년대 들어 중국의 에틸렌 수요의 급속한 증가로, 세계 에틸렌 생산은 연 평균 7~8%로 급성장 하였고 프로필렌 생산 증가 속도는 폴리프로필렌 수요의 증가에 따라 에틸렌 생산 속도보다 더 빠르게 증가하였다. 하지만 최근 경질올레핀 시장 규모 증가 속도는 약 3~4%로 저하되었고 프로필렌 생산은 여전히 에틸렌 보다 약 1~3% 정도 더 빠른 성장을 하고 있다. 1995년 이후 세계 에틸렌 생산량과 수요량, 2020년까지의 예상되는 세계 생산량 및 수요량에 대한 자료를 Fig. 2에 표시하였다.

세계 에틸렌 생산규모는 지난 2006년 1억2,089만톤이었으며 향후, 20년 동안 에틸렌 생산은 완만하게 증가할 것으로

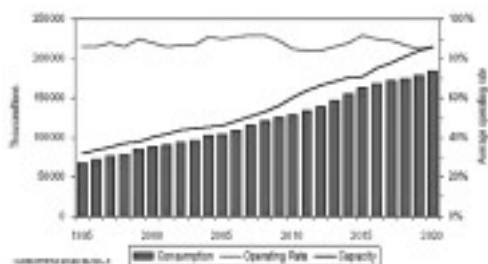


Fig. 2. Global ethylene consumption and capacity^{28,39)} (1995~2020).

예상되어 2011년에는 1억5,632만톤, 2020년도에는 약 1억 7,500만톤으로 예측되고 있다.^{28,39)} 이와 같은 올레핀 생산 증가량을 기존 공정으로 계속 생산한다면 이 부분에서 세계 CO₂ 배출량은 2011년에 약 3억톤, 2020년도에는 약 3.3억톤 정도로 증가 할 것으로 추산된다.

3.4. 향후 국내 올레핀 생산량 및 CO₂ 배출량 전망

Table 3에서와 같이 국내 경질올레핀은 2008년 기준, 에틸렌 약 680만톤, 프로필렌 약 460만톤이 생산되었다. 2010년 이후 국내 올레핀 생산량을 추정하기 위해 현재 우리나라 올레핀 생산 비율이 전 세계 생산량의 5.2%를 차지한다는 가정을 적용하면 2011년에 연간 약 810만톤, 2020년도에는 연간 약 910만톤의 에틸렌 생산이 가능할 거라 예상되고 향후에도 올레핀 생산 공정 기술이 현재와 변화가 없다면 이로 인해 발생하는 CO₂양은 2011년에 약 1,560만톤, 2020년도에는 1,720만톤으로 계산된다. 이와 같이 CO₂ 배출량에 있어 큰 비중을 차지하는 기존 올레핀 제조 공정에 대해 최근 에너지 최적화 기술, 원료 절감기술, CO₂ 방출 최소화 기술 등과 같은 공정 개선 및 대체 기술에 대한 연구와 관심이 증대되고 있으며 이에 대한 집중적인 연구와 개발 노력이 절실히 요청되고 있다. 다음 장에서 이와 관련하여 새로운 기술 개발의 필요성과 공정을 소개하고 그 적용 효과에 대해 언급하였다.

4. NCC 공정 기술의 개선 및 대체, 대안 기술

4.1. 필요성

기존 NCC 기술을 개선하거나 대체 또는 대안이 될 수 있는 새로운 공정을 연구 개발해야 하는 필요성은 다음과 같은 4가지 이유로 설명 될 수 있다.

4.1.1 에너지 소비 감소를 통한 CO₂ 저감

가장 중요한 이유로써 SEC 감소로 인한 CO₂ 배출 저감 효과이다. 기존의 NCC 공정은 막대한 에너지 소비와 그에 따른 다량의 CO₂를 배출한다. 따라서 에너지 절감과 CO₂ 저감이 가능한 신 공정 기술 개발이 필연적이다.²⁹⁾

4.1.2 NCC 공정이 모든 관련 산업에 끼치는 역할

NCC 공정과 생성물인 경질올레핀은 관련 산업의 핵심 부분으로 다른 화학 산업에 미치는 파급 효과가 대단히 크다. 따라서 이 분야에서 얻은 성과들은 타 화학 산업의 공정 개선 및 신 공정 개발에 막대한 영향을 미친다.

4.1.3 경질올레핀의 수요의 증가

1990년대 후반까지 세계 올레핀 시장은 고속 성장을 이루었으며 이는 중국에서의 수요가 급속히 성장한 원인이다. (현재 미국과 유럽에서의 에틸렌 수요는 정체 상태를 보이고 있음) 하지만 과거 2~3년 동안 올레핀 시장의 연 평균 성장률은 감소하고 있으나 그럼에도 불구하고 올레핀의 수요는 여전히 증가하고 있다. 따라서 최근에는 중앙아시아 및 중동에 대규모 공장이 건설 중이거나 건설을 계획 중에 있다.^{32,40)} 이와 같이 올레핀의 수요 증가는 저 에너지 소비 올레핀 생산 공정의 개발과 필요성을 더욱 부각시키고 있다.

4.1.4 중동 및 선진국과의 경쟁

현재 전 세계 올레핀 생산 업체들은 자기들의 장점을 최대한 이용하여 서로 치열한 경쟁을 하고 있다. 사우디아라비아를 비롯해 이란, 쿠웨이트, 카타르 등의 중동 산유국들은 원료 수급과 비용에 있어서는 최고 경쟁력이 가지고 있다. 중동의 대부분 공장은 나프타 보다 값싼 에탄을 원료로 사용하고 있으며(중동에서의 에탄 가격은 2004년도 대비 \$US 0.8~1.3 /GJ로 아시아에서의 가격인 \$US 4 /GJ 가격보다 훨씬 경쟁력이 있다) 이를 이용한 올레핀 생산 추세는 올레핀 시장의 성장을 더 가속할 것으로 예상되며 이를 바탕으로 중동 국가들은 전 세계 석유화학산업을 장악하겠다는 계획도 가지고 있는 것으로 알려지고 있다. 사우디아라비아는 현재 연산 800만톤의 에틸렌 생산 규모를 오는 2012년까지 1,900만톤으로 늘릴 계획이다.^{32,40)} 선진국 화학업체들인 경우 지난해 Akzo Nobel이 ICI (Imperial Chemical Industries)를, Basell이 Lyondell을 인수하는 등 규모의 확대로 올레핀 공정의 효율을 극대화 하려는 움직임을 보이고 있고⁴⁰⁾ 국내에서도 롯데대산유화와 호남석유화학의 합병이 예정되고 있다(2009년 1월1일 통합). 이러한 각 업체 간의 모든 노력들은 기존 NCC 공정의 원가 절감 등을 통해 치열한 경쟁을 하고 있다는 것을 의미한다. 이러한 관점에서 새로운 저 에너지 소비 공정의 개발 및 적용 성과는 매우 효율적인 경쟁 방법이 될 수 있다.

4.2. 기존 NCC 공정 개선 및 대체 기술 일반

Fig. 3에 현재 및 향후 예상되는 올레핀 생산 기술을 요약하였는데 본 분류는 두 가지 요소를 중요하게 고려하고 있다. 첫째는 SEC를 절감하는 문제이고 둘째는 사용되는 원료의 종류, 즉 기존의 원유 관련 원료를 사용하느냐, 아니면 기타 석탄이나 바이오매스 등을 사용하느냐에 관한 문제이다. 우리나라를

포함한 많은 비 산유국의 경우 대부분 나프타를 원료로 사용하므로 본 논문에서는 나프타를 원료로 사용하는 경우 SEC를 줄이고 CO₂ 저감이 가능한 최신 NCC 공정 개발에 대한 내용만을 설명하고 CO₂ 저감 효과와 에너지 소모량을 추정하였다.

4.2.1. 기존 NCC 공정의 최고 기술(State-of-the-art naphtha cracking)

본 기술은, 기존 공정의 중요 부분을 유지한 상태에서 약간의 공정 개선을 통해 에너지 절감을 실현하는 기술로 Technip-Coflexip, ABB lummus, Linde AG, Stone and webster, Kellogg Brown & Root 등의 유명 회사에 의해 연구가 진행되고 있다. 이들 기술 대부분은 열분해가 일어나는 분해로 코일(Furnace coil)의 최적화, 즉 열교환 효율의 증가, severity의 증가, 코킹의 최소화 및 올레핀 수율의 극대화에 초점을 두고 있다.⁸⁾ 본 기술들의 SEC는 18~25.2 GJ/t ethylene으로 알려져 있어 기존 NCC 공정 SEC 값의 (26~31 GJ/t ethylene) 20%를 절감시킬 수 있다. 하지만 발표된 본 기술들의 자료에는 가스터빈 기술 등에 관한 에너지 손실 비용이 배제되어 있다. 따라서 기존 NCC 공정에서도 가스 터빈에 관한 에너지 소비 비용을 고려하지 않을 경우, SEC는 20~25 GJ/t ethylene값을 가진다는 사실을 고려해볼 때 본 기술은 기존의 NCC 공정의 SEC를 크게 절감시키지 못한다. 그러나 이러한 소극적인 NCC 개선 기술은 100만톤 이상의 대규모 공장에서는 다소 효과가 있다.⁴¹⁾ 따라서 현재 기존 NCC 공장의 평균 용량이 연간 약 50만톤 ethylene임을 감안하면 이러한 기술은 일반적 규모의 공장에서는 별 효과가 없다. 하지만 본 기술은 축적되어 있는 기존의 NCC 기술을 최대한 활용할 수 있고 또한 그 만큼 위험 요소가 적기 때문에 최근 중동에서 본 기술을 적용한 100만톤(ethylene) 이상의 공장이 건설되었다. 최근 이란에 본 공정을 이용하여 연 120만톤 공장이 건설되었고 KBR (Kellogg Brown and Root)은 연 200만톤 규모의 공장 건설 계획을 발표하였다. 이러한 용량의 증가 추세는 에탄 공정에서도 마찬가지로 Stone and Webster는 캐나다 Nova에 연 127만톤 규모의 공장을 건설했고 이와 같은 최신 공정을 적용하는 공장의 용량이 대규모화 되고 있다.⁸⁾

4.2.2. 고급(Advanced) NCC 공정 개발 기술

NCC 공정에 있어 고급(Advanced) NCC 기술은(이하 A-NCC 기술이라 함) 기존 NCC 공장의 주요 공정을 유지한 채 비교적 적극적으로 공정을 개선하는 기술로 현재 활발한 연구 개발이 진행 중에 있으나 메이저급 회사들도 아직 본 기술의

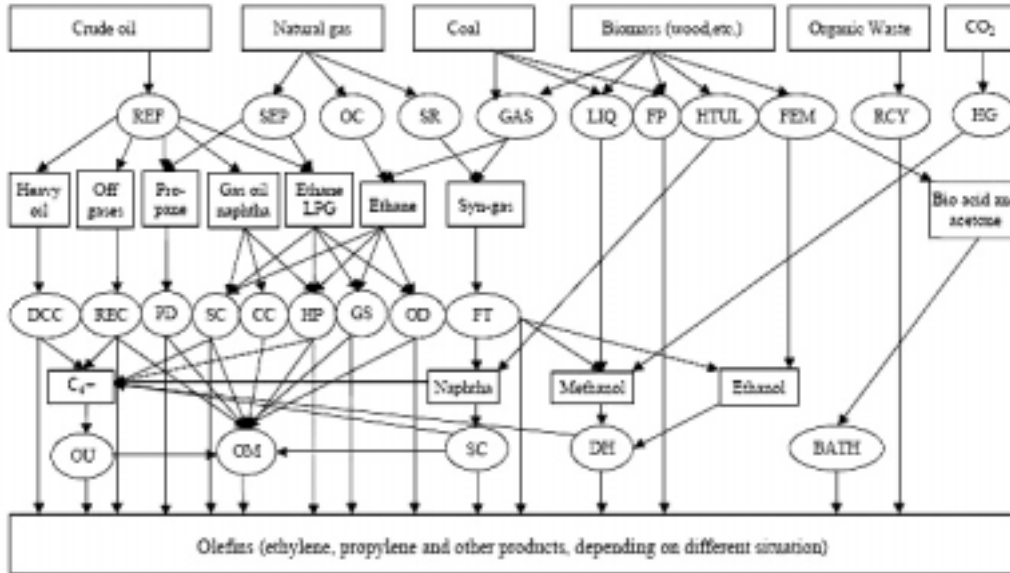


Fig. 3. Various olefin technologies: current and future8).

* Abbreviation

- BATH : Bio-acid acetone to hydrocarbons
- CC : Catalytic Cracking or Catalytic Pyrolysis
- DCC : Deep Catalytic Cracking
- DH : De-hydration process
- FM : Fermentation
- FP : Flash pyrolysis, sometimes in the presence of methane
- FT : Fischer-Tropsch synthesis (using syngas CO and H2 mixture to synthesize methanol or other products)
- GAS : Gasification and liquefaction
- GS : Gas stream reactor technologies
- HG : Hydrogenation
- HP : Hydro-Pyrolysis
- HTUL : Hydro-Thermal Upgrading Liquefaction which produces naphtha from biomass feedstock
- OC : Oxidative coupling of methane via ethane
- OD : Oxidative Dehydrogenation of ethane
- OM : Olefin Metathesis
- OU : Olefins Upgrading (conversion of C₄-C₁₀) to light olefins
- PD : Propane dehydrogenation
- RCY : Re-cycling pyrolysis using organic waste, such as discarded plastics, used rubber, etc.
- REC : Recovery of refinery off gases, which contains ethylene, propylene, propane, etc.
- REF : Refinery processes. Distillation of crude oil produces naphtha and heavy oil. Catalytic cracking produces off gases Cryogenic separation and absorption produces ethane and LPG
- SC : Steam cracking (conventional)
- SEP : Gas separation process which produces methane, ethane and propane
- SR : Steam Reforming of natural gas to produce methanol

상용화를 이루지 못하고 있다. 실제로 몇 가지 기술은 상업화가 가능하나 기술 및 경제성 분석이 검증되지 않고 있다. 그럼에도 불구하고 향후 이러한 A-NCC 기술들은 SEC를 절감하는데 있어 상당한 잠재성이 있는 기술이다. 본 기술의 구체적 내용은 앞서 언급한 NCC 공정의 주요 두 부분에 적용될 수 있는데 이러한 고급 기술의 특성 등을 아래 정리하였다.

4.2.2.1. 분해로 부분에서의 고급 기술

분해로 부분에서의 기술 내용은 열교환 효율을 증가시키고 severity를 향상시키는데 그 초점을 두고 있다. 예를 들어 ① 열매체로써 고체인 모래나 코크, 기타 고체 캐리어(Carrier)

를 순환시키는 방법 ② Bed를 순환시키는 방법 ③ 프로필렌/에틸렌 비의 조절을 용이하게 하기 위해 라디언트 코일(Radiant coils)을 선택하는 방법 ④ 튜브나 코일에 세라믹을 코팅하거나 분해로의 재질을 향상시키는 방법 등에 초점을 맞추고 있다. 새로운 분해로의 재질 향상은 코킹을 줄이며 분해로 내 열교환 효율을 증가시킬 수 있다. 예를 들어 분해로를 cast-fin 같은 여러 가지 형태의 튜브와 코일로 제작하고 그 내부를 수용성 염 금속(Aqueous salt metals), 실리콘, 또는 인화합물(Phosphorus compounds)과 같은 세라믹을 코팅하면 분해로 내, 코킹 생성이 억제되어 기존 분해로 내의 코킹 억제를 위한 황(Sulfur) 성분의 화학적 처리가 불필요 하게 된

다. 또한 이러한 코팅은 올레핀 선택도에 있어서도 촉매 효과를 발휘하고 또한 높은 severity를 가능케 하여 에틸렌 수율을 증가시킬 수 있다. 또한 기존의 분해로 재질인 Cr-Ni 합금의 표면 허용 온도가 1,100°C에 불과 한데 반해 탄소실리콘(SiC; Sintered silicon carbide) 세라믹을 코팅하면 1,400°C까지 최대 분해 온도를 증가시킬 수 있고 높은 전도율을 유지할 수 있다. 이와 같은 분해로 재질의 향상으로 인해 기존 NCC 공정 SEC의 10%를 (2~3 GJ/t ethylene) 절감할 수 있다고 주장되고 있다.⁸⁾ 또 하나의 새로운 고급 기술은 가스터빈의 통합 기술이다. NCC 공정에 가스터빈을 통합 시키면 스팀과 전기를 동시에 얻을 수 있고 또한 분해로에서 원료를 가열하는데 쓰이는 고온의 연소 가스를 얻을 수 있다. 이렇게 되면 기존의 NCC 공정 SEC의 13% 에너지를 절감할 수 있다고 알려져 있다. 만약 위에서 언급한 분해로의 재질을 향상시키고 가스터빈 통합 기술을 동시에 적용한다면 A-NCC 기술은 기존의 NCC공정의 SEC의 약 20%를 절감할 수 있다.⁸⁾

4.2.2.2. 정류(압축)/생성물 분리회수 섹션에서의 고급 기술
NCC 기술의 정류/분리 공정 부분에서 연구되는 A-NCC 기술은 ① 물리 흡착(VSA; Vacuum swing adsorption), ② 기계적 증발 재압축법(MVR; Mechanical vapor re-compression), ③ 고급 증류탑(Advanced distillation columns) ④ 분리막과 통합 냉각 시스템(Membrane and combined refrigeration systems) 등이 있다. VSA 기술은 에탄과 프로판 같은 파라핀으로부터 에틸렌, 프로필렌을 고체흡착제를 이용, 선택적으로 흡착시키는 공정이다. 또한 MVR 기술은 기존의 프로판/프로필렌 splitter에 적용 가능하며 이 기술로 기존 NCC 공정 SEC의 5%를 (1 GJ/t ethylene) 절감할 수 있다.⁸⁾

고급 증류탑 개발 기술은 1930년대부터 꾸준히 진행되어 왔는데 최근 개발된 고급(Advanced) 증류탑은 두 가지 종류로 첫째는 부타디엔 추출을 위한 'divided-wall' 증류탑으로 이를 이용하면 기존의 부타디엔 증류에 소비되는 에너지의 16%를 절감할 수 있고 두 번째의 고급 증류탑은 네덜란드에서 개발된 열 통합 증류탑(HIDiC; Heat integrated distillation column)으로 이를 NCC 공정에 사용하면 정류부와 탈기부의 열교환 효율을 증가시킬 수 있다.⁸⁾ 이러한 고급 증류탑을 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 splitter에 적용시킬 경우 기존 NCC 공정의 증류에 소모되는 에너지의 60~90%의 에너지(0.1~0.3 GJ/t ethylene)를 절감할 수 있다.⁸⁾

A-NCC 기술 중의 한 분야로 연구되어 지고 있는 분리막 기술은 고분자 또는 무기물로 제조되는 분리막을 NCC 공정 중에 올레핀/파라핀, 가스(수소 회수)와 coke/water를 분리하는

데 적용하는 기술이다. 분리막은 높은 선택도와 투과성을 가져야 하는데 C₂/C₃ 분리에 분리막을 적용하면 약 8%의 에너지(1.5 GJ/t ethylene) 절감이 가능하다.⁸⁾ 하지만 이러한 분리막 기술은 아직 초기 개발 단계이며 또한 가혹한 운전 조건에서 작동되는 분리막 개발은 대단히 어려운 문제이다.

NCC 공정에서 각각의 개별 공정을 통합 하는 경우에도 에너지 절감이 가능한데 예를 들어 천연가스 액화공장, LNG의 분별증류 그리고 에틸렌 공장에의 냉각을 위해 이 3가지 냉각 공정이 통합된 한 유닛(Unit)에서 일어난다면 에틸렌 공장에서 냉각에 필요한 에너지 60~80%가 (1 GJ/t ethylene) 절감 가능하다.⁸⁾

이상, 기존 NCC 기술의 각 부분 공정에 개별적인 A-NCC 기술 적용에 대해 언급했지만 이러한 대부분의 고급 기술은 아직 개발 초기 단계이고 따라서 에너지 절감율을 정확하게 산출하기는 힘들다. 하지만 언급한 바와 같이 열분해 및 정류/분리공정 모두에서 이러한 고급 기술들을 적절하게 통합, 운용한다면 A-NCC 기술은 기존 최신 NCC 공정 SEC의 35% 정도의 에너지 절감이 가능하고 향후 상당한 잠재성이 있는 기술이라 하겠다.

4.2.3. 기존 NCC 공정의 대체 및 대안 기술

본 공정은 앞서 언급한 두 가지 기술보다 훨씬 적극적인 기술 적용 공정으로 기존의 NCC 공정의 대안 또는 대체 기술이라 할 수 있다. 그러나 본 기술도 기존 NCC 기술의 첫 번째 공정인 열분해 부분에서만 기존의 NCC 기술과 차이가 있고 나머지 정류/분리 공정 부분은 기존의 NCC 기술과 큰 차이는 없다.

나프타를 원료로 하는 이러한 대안 기술은 촉매 접촉 분해 기술(Catalytic cracking of naphtha, 이하 CCN 기술로 표현)과 습식 열분해 기술(Hydro-pyrolysis) 등 2가지 정도가 있으나 습식 열분해 기술은 경제성 문제로 최근 산업계에서는 더 이상 연구 되지 않고 있다.⁸⁾ 그러나 CCN 기술은 기존의 NCC 공정을 가장 성공적으로 대체 할 수 있는 기술로 주목 받고 있다. 본 기술은 국내의 LG Chem^{26,42)}과 일본의 AIST⁴³⁾(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan)에 의해 개발되어 현재 국내는 물론 중국과 일본에서도 매우 활발한 연구가 진행되고 있으며 다음 절에 본 기술에 대해 자세히 언급 하였다.

4.2.3.1. 촉매 접촉 분해 기술(Catalytic cracking of naphtha)

기존 NCC 공정은 무촉매 반응으로 앞서 언급한 대로 과 에너지 소비 공정이나 본 기술은 열분해 반응 시 다양한 금속 촉매를^{9,10,18,26,44)} 투입하여 나프타의 분해 반응온도를 낮추

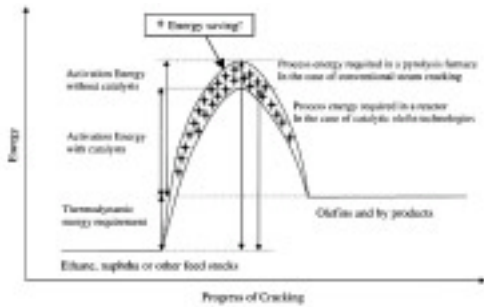


Fig. 4. Simplified energy profile of conventional NCC and catalytic olefin technologies.⁸⁾

고 촉매를 통해 공정을 효율적으로 운전함으로써 소요되는 총 SEC를 줄이는 공정이다.

(1) 촉매 사용

본 기술에서의 촉매 사용 및 촉매 개발 기술은 가장 핵심적 내용으로 열분해에 소요되는 상당량의 에너지 절감을 가능케 한다. 촉매 사용으로 인한 에너지의 절감의 가장 큰 이유는 촉매가 Fig. 4에서 보이는 것처럼 기존의 NCC 반응의 활성화 에너지를 낮추기 때문이다.

따라서 열분해 반응이 낮은 온도에서 일어나게 되는데 보통 본 반응의 온도는 기존의 NCC 반응 온도보다 150~250℃ 정도 더 낮다. 또한 이러한 낮은 반응 온도는 촉매의 수명을 연장시키는 데도 도움이 된다. (대부분의 촉매들은 기존의 NCC 공정 반응 온도와 압력인 1,100℃와 700 bar를 견딜 수 없다) 또한 사용되는 촉매를 통해 열분해 중에 발생하는 코킹을 용이하게 제거할 수 있다. 즉 촉매의 재생이나 촉매의 디코킹을 통해 기존의 NCC 공정에서 보다 쉽게 코킹을 제거할 수 있다. 따라서 본 공정은 반응 온도가 낮고 코킹을 쉽게 제거 할 수 있기 때문에 궁극적으로 상당량의 에너지를 절감 할 수 있으며 이는 곧 CO₂의 발생량 저감을 의미한다. 또한 촉매는 고가인 프로필렌 수율과 선택도를 높이는 역할도 하는데 기존의 NCC 공정과 같은 반응 조건에서 본 기술의 총 올레핀 수율은 최소 15% 높다.⁸⁾ 촉매 기술이 낮았던 과거에는 본 기술에 대한 평가가 상당히 부정적이었다. 과거에 개발된 촉매의 성능 관점에서, 본 기술은 열역학적 평형문제, 코킹의 증가, 올레핀의 낮은 수율, 가치 없는 부산물의 생성 등을 유발하고 매우 비효율적 공정이라 평가되었지만 최근 개발된 최신 촉매는 이러한 문제점을 상당히 해결 하였는데 이에 관한 내용은 다음과 같다.

- 반응 평형의 제한성 문제

CCN 공정에서는 초기 반응을 시작하기 위해 산소가 공급되어 원하는 반응을 일으키고 산화에 의해 열을 생성한다. 그 결과 반응에 필요한 과량의 열공급과 고압을 유지할 필요가 없어 에너지가 절감되며 동시에 산소가 촉매상의 코킹을 태워 디코킹이 용이하다. 또한 무기 촉매막을 쓰면 원하지 않는 반응을 감소시키기 위해 산소, 에탄/나프타, 수소 등의 분리가 가능하여 화학적 평형 상태를 이동시켜 전환율을 증가 시킬 수 있다.⁸⁾

- 코킹 및 내구성

과거에 개발된 촉매는 코킹이 쉽게 발생하고 빠르게 활성이 저하되었다. 따라서 고온인 반응 조건에서 내구성이 약한 촉매는 짧은 반응 체류시간이 불가피하고 따라서 촉매효과가 매우 낮았다. 하지만 최근 개발된 제올라이트계, 금속계, 실리카계 및 혼합 촉매 (Hybrid) 등은 코킹이 적고 내구성이 강해 더 높은 온도에서도 상당한 효과를 발휘한다.⁸⁾

(2) 반응기

CCN 기술에서 사용되는 반응기는 보통 기존 NCC 공정에서 사용되는 관형반응기와 유사하다. 또한 본 공정에 반응기와 촉매들은 기존의 FCC 기술에 적용되는 고정층 반응기나 유동층 반응기의 사용도 가능하다. 본 기술에 적용 가능한 FCC 반응기는 기존 NCC 공정의 분해보다 크기가 작고 반응기내 촉매와 원료를 밀착시켜 결과적으로 반응 효율을 증가시키게 된다. 본 기술에 FCC 반응기를 적용할 경우 기존 NCC 공정의 SEC 값인 5~9 GJ/t ethane or naphtha 보다 약 2~3 GJ/t feedstock을 절감시키며⁸⁾ 또한 반응 온도가 기존 NCC 공정 보다 낮기 때문에 폐열을 공정에 사용할 수 있는 장점도 있다. 이와 같이 CCN 공정은 열분해 부분에 적절한 촉매와 반응기를 사용하고 또한 정류/분리 공정 부분에 현재 연구 되고 있는 최신 기술을 통합한다면 본 기술은 기존의 최고 NCC 기술 SEC의 40% 정도까지의 상당한 에너지 절감이 가능하다.⁸⁾

현재 본 공정의 상업화를 위해 전 세계 유수의 메이저급 석유회사와 촉매 제조 회사들이 활발한 연구와 투자를 하고 있다. 대표적으로 Sinopec/Stone & Webster, ABB Lummus, UOP, ExxonMobil, Kellogg Brown & Root (KBR), Philips, BASF, Fina, VNIOS, Davison Catalysts 등이며 중국과 일본에서는 China petrochemical corporation, Mitsui Chemicals, Asahi Kasei Chemicals^{43,44)}, Toyo, IIT, Idemitsu 등과 같은 회사와 유명 연구소인 AIST, RIPP (Research Institute of

Table 4. Obtainable effects by applying the advanced or alternative process to traditional olefin production plant.

Olefin production process		Advanced NCC (A-NCC)	Catalytic cracking of naphtha (CCN)
Individual energy reduction rate relative to traditional NCC process (%)	Pyrolysis section	20	10-20
	Fractionation and separation section	15	20
Total energy reduction rate relative to traditional NCC process (%)		35	40 (max.)
Total amount of energy reduction (GJ/y) (Equivalent to bunker C oil consumed, kL/y)		6,304 (1,520,000)	7,204 (1,738,000)
Total amount of CO ₂ reduction (t/y)		3,300,000	3,800,000
CERs acquired (bil. won/y)		128	147

Petroleum Processing) 등은 이러한 최신 촉매와 공정개발에 에 박차를 가하고 있다. 한편 국내에서도 활발한 연구가 진행되고 있는데 LG Chem이 ABB Lummus와 공동 연구 개발 중에 있으며^{26,42)} 화학연구원(KRICT)^{25,44)}과 SK는 미국의 KBR 사와 전략적 제휴관계를 맺고, 본 기술(ACO기술)을 울산공장에 적용해 2009년부터 하반기 가동을 목표로 하고 있다. 하지만 본 기술은 아직 상업화에 성공한 사례가 보고되지 않아 기술의 상업화가 쉽지 않고 또한 해결해야 할 문제점이 남아 있어 상당한 불확실성도 존재 한다.

5. 기존 NCC 공정의 개선 및 대체 기술의 효과

고급 기술인 A-NCC 공정과 CCN 기술이 국내 올레핀 제조 공정에 적용되어 성공적으로 운용될 경우, 에너지 절감량 및 CO₂ 감축량, 그리고 그로 인해 확보되는 탄소배출권을 정량적으로 추산하여 이를 Table 4에 정리하였다.

A-NCC는 기존 NCC 기술 SEC의 약 35%를 CCN 기술은 약 40%의 SEC를 절감할 수 있으며 이러한 에너지 절감 효과는 CO₂ 발생 저감에 정비례 한다고 가정할 수 있다. 따라서 이를 정량적으로 계산하면 두 기술을 적용했을 경우 국내에서 저감 가능한 CO₂ 감축량은 각각 연 330만톤 내지 연 380만톤으로 추정할 수 있다. 이 값을 탄소배출권 가격으로 환산하기 위해 2008년 10월 현재 유럽시장의 탄소배출권 평균 가격인 23유로/tCO₂와 45) 환율(1유로=1,700원)을 적용하면 확보 가능한 탄소배출권은 약 1,280억원~1,470억원의 규모로 예상할 수 있다.

1톤의 에틸렌 생산 시 필요한 평균 SEC양은 28.5 GJ일 때 우리나라에서 올레핀 632만톤 생산을 위해 소비한 총 에너지 양은 1억8,012만GJ이다. 여기에 두 기술의 에너지 저감 비율을 적용하면 A-NCC 기술과 CCN 기술로 각각 연간 6,304만 GJ과 7,204만GJ의 에너지를 절감할 수 있다. 현재 국내 NCC 공정에서 사용되는 주 에너지 연료는 중질 중유로써(B-C유) B-C유의 발열량을 고려하여 이를 B-C유 양으로 환산하면 A-NCC 기술의 경우 152만 kL와 CCN기술인 경우 174만 kL

를 절감할 수 있다는 계산이 가능하다. 이와 더불어 신 기술의 개발로 그와 관련한 장치, 촉매, 기계 및 부품 소재의 향상을 기대할 수 있으며 특히 NCC 공정이 석유화학 및 정유부문 전 분야에서 차지하는 막대한 위치를 볼 때, 타 석유화학 산업에서도 CO₂ 발생 저감 공정 개발을 유도할 수 있는 커다란 파급 효과 또한 기대 할 수 있겠다.

6. 결 언

경질올레핀 생산을 위한 기존의 NCC 공정은 다량의 에너지 소비 공정으로 2006년도 국내에서 발생된 이 분야 CO₂량은 약 940만톤으로 이 값은 국내 총 온실가스 배출량의 1.7%에 해당하는 값이다. 따라서 최근 SEC 및 CO₂ 발생 자체를 줄이기 위해 기존 NCC 공정을 개선하거나 대체 및 대안이 되는 기술 개발과 이를 적용하려는 연구가 매우 활발하게 검토, 진행되고 있다.

본 논문은 이러한 연구 내용과 동향에 대해 조사, 검토하였다. 그 결과 이러한 연구는 크게 ①기존 NCC 공정의 부분적 개선 기술, ②기존 NCC 공정의 고급 개선 기술, ③기존 NCC 공정의 대체 및 대안 기술 등의 내용으로 진행됨을 알 수 있었고 이들 기술 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 기존 NCC 공정의 첫 번째 공정 단계인 열분해 부분에서는 총 에너지 사용량의 65%가 소비되고 총 에너지 손실량의 75%값을 소모하므로 열분해 부분에서의 새로운 기술 적용이 대단히 중요하다.
- 현재 메이저급 회사들이 제공하는 최신 NCC 공정의 부분적 개선 기술은 기존 NCC 공정의 에너지 비용을 절감하는데 한계가 있으나 에틸렌 연간 생산량 100만톤 이상의 공장에서는 어느 정도 효과가 검증되고 있다.
- 고급 NCC 개선 기술(A-NCC)을 적용하면 기존 NCC 공

정의 첫 번째 공정인 열분해 부분에서 약 20%를, 분리 공정에서 약 15%의 SEC를 줄일 수 있어 총 SEC의 35%를 줄일 수 있다. 이를 국내에 적용하는 경우, 연간 약 330만 톤의 CO₂ 감축이 가능하고, 약 1,280억원의 탄소배출권을 확보할 수 있으며 중유 약 152만 kL를 줄일 수 있다.

- 촉매 접촉 분해 기술은(CCN) 최대, 기존 NCC 공정 SEC의 40%를 절감 할 수 있다. 이는 CO₂ 발생 저감에 직접적으로 기여하여 이를 국내에 적용하면 연 380만톤의 CO₂ 배출 감소, 1,470억원 규모의 탄소배출권 확보 및 약 174만 kL의 중유 소비를 줄일 수 있다.

이러한 효과 이외, 두 가지 최신 기술은 중장기적 측면에서 원료의 수급, 프로필렌의 수요증가, 공장 운용의 효율성, 그리고 올레핀 산업이 타 화학 산업에 미치는 파급 효과를 고려해 볼 때 이에 관련한 새로운 기술 개발에 더 많은 투자가 이루어져야 하겠다.

KSEE

사 사

본 연구는 2008년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

참고문헌

1. IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, home page, http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf (2007).
2. Schneider, M., Andreas, H., and Hoffmann, V. H., "Understanding the CDM's contribution to technology transfer," *Energ. Policy*, **36**(8), 2930~2938(2008).
3. UNFCCC, The United Nations Climate Change Conference in Bali, COP 13 Decisions and Resolutions, Bali Road Map, home page, http://unfccc.int/meetings/cop_13/items/4049.php (2007).
4. 환경부, "발리 로드맵 채택과 Post Kyoto 협상전략 연구," 환경부, 지구환경과(2008).
5. 김재창, 김준모, 박진원, 왕수균, 이관영, 이영무, 이창하, 정성호, 홍원희, "이산화탄소 포집 및 저장 기술", 청문각(2008).
6. 위정호, 김정인, 송인승, 송보윤, 최경식, "국내 전력 발전 및 산업 부문에서 탄소 포집 및 저장(CCS) 기술을 이용한 이산화탄소 배출 저감," *대한환경공학회지*, **30**(9), 961~971(2008).
7. 에너지경제연구원, "국가 온실가스 배출 통계," home page, <http://www.keei.re.kr/main.nsf/index.html> (2009).
8. Ren, T., Patel, M., and Blok, K., "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes," *Energy*, **31**(4), 425~451(2006).
9. Wan, J., Wei, Y., Liu, Z., Li, B., Qi, Y., Li, M., Xie, P., Meng, S., He, Y., and Chang, F., "A ZSM-5-based catalyst for efficient production of light olefins and aromatics from fluidized-bed naphtha catalytic cracking," *Catal. Lett.*, **124**(1-2), 150~156 (2008).
10. Cimino, S., Donsi, F., Russo, G., and Sanfilippo, D., "Optimization of ethylene production via catalytic partial oxidation of ethane on Pt-LaMnO₃ catalyst," *Catal. Lett.*, **122**(3-4), 228~237(2008).
11. Ren, T., Patel, M. K., and Blok, K., "Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs," *Energy*, **33**(5), 817~833(2008).
12. Ouyang, Z., Guo, Z., Duan, N., and Qiao, Q., "Experimental study on coke and heavy oil co-conversion process for production of light olefins and synthesis gas," *Energ. Convers. Manage.*, **48**(9), 2439~2446(2007).
13. Van Goethem, M. W. M., Barendregt, S., Grievink, J., Moulijn, J. A. and Verheijen, P. J. T., "Towards synthesis of an optimal thermal cracking reactor," *Chem. Eng. Res. Des.*, **86**(7), 703~712(2008).
14. Focus on Catalysts, "Consider new catalytic routes for olefins production," *Focus on Catalysts*, **2008**(6), 6~7(2008).
15. Hayim, A., H., "Cracking of naphtha range alkanes and naphthenes over zeolites," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 1244~1251(2007).
16. Chen, X., and Yan, Y., "Study on the technology of thermal cracking of paraffin to alpha olefins," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **81**(1), 106~112(2008).
17. Neelis, M. L., and Pouwelse, J. W., "Towards consistent and reliable Dutch and international energy statistics for the chemical industry," *Energ. Policy*, **36**(7), 2719~2733(2008)
18. Gao, L. L., and Meng, X. J., "Advances in catalytic pyrolysis of hydrocarbons," *Petrol. Sci. Technol.*, **23**(3-4), 243~255(2005).
19. Corma, A., Melo, F. V., Sauvanud, L., and Ortega, F., "Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production," *Catal. Today*, **107-108**(30), 699~706 (2005).
20. Plotkin, J. S., "The changing dynamics of olefin supply/demand,

- "*Catal. Today*, **106**(1-4), 10~14(2005).
21. Focus on Catalysts, "Asahi Kasei takes catalytic cracking technology to industrial level," *Focus on Catalysts*, **2006**(11), 3(2006).
 22. Focus on Catalysts, "Maruzen and AIST developing catalytic cracking for naphtha," *Focus on Catalysts*, **2007**(3), 6(2007).
 23. Focus on Catalysts, "Catalytic cracking for olefins gaining importance in Japan," *Focus on Catalysts*, **2006**(10), 6(2006).
 24. Focus on Catalysts, "Combined oxydehydrogenation and catalytic cracking," *Focus on Catalysts*, **2007**(1), 7(2008).
 25. 박용기, 전종열, 한상윤, 김정리, 이철위, "촉매-크래킹에 의한 나프타로부터 경질 올레핀 제조 기술," *화학공학*, **41**(5), 549~557(2003).
 26. Jeong, S. M., and Chae, J. H., "Catalytic pyrolysis of naphtha on the KVO₃ based catalyst," *Catal. Today*, **74**(3-4), 257~264 (2002).
 27. Gang Wang, G., Xu, C. and Gao, J., "Study of cracking FCC naphtha in a secondary riser of the FCC unit for maximum propylene production," *Fuel Process. Technol.*, **89**(9), 864~873 (2008).
 28. CMAI, Chemical Market Associates, Inc., World light olefins analysis, home page, <http://www.cmaiglobal.com/WorldAnalysis/wloabook.aspx> (2006).
 29. Hydrocarbon-processing. Refining processes, home page, www.hydrocarbonprocessing.com (2002).
 30. IPPC; Integrated pollution prevention and control, Large Volume Organic Chemical Industry, Lower olefins process BREF, home page, <http://eippcb.jrc.es/reference/lvoc.html> (2002).
 31. 한국석유화학공업협회, home page, <http://www.kpia.or.kr/index.html> (2004).
 32. EBN 화학정보 "증설·M&A 규모의 경제 실현한다(상)," **126**, (2007), EBN 화학정보 home page, <http://chem.ebn.co.kr> (2007).
 33. Yeochon NCC Co., home page, <http://www.yncc.co.kr>
 34. Samsung Total Petrochemicals Co., home page, <http://www.samsungtotal.com>.
 35. SK Energy Co., home page, <http://www.skenergy.com>.
 36. Honam Petrochemical Co., home page, <http://www.hpc.co.kr>.
 37. LG Chem., home page, <http://www.lgchem.co.kr>.
 38. Lotte Daesan Petrochemical Co., home page, <http://www.lottelpc.com>.
 39. Global ethylene outlook, Petrochemical Market Dynamics: Olefins, home page, <http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/Olefins%20Market%20Dynamics.cfm> (2007).
 40. EBN 화학정보, "석화 메이저 영향력 더욱 세진다." **153**, (2008), EBN 화학정보 home page, <http://chem.ebn.co.kr> (2008).
 41. O'Connor, P., "Chapter 15 Catalytic cracking: The Future of an Evolving Process," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **166**, 227~251(2007).
 42. Chemical Week, "LG develops catalytic naphtha cracking process," Chemical Week, 2002.
 43. Yoshimura, Y., Murata, K. and Mizukami, F., "Catalytic cracking of naphtha to light olefins," *Catal. Surv. Jpn.*, **2**(4), 157~169(2001).
 44. Han, S. S., Kim, J. N., Lee, C. W. and Park, Y. K., "Catalytic cracking of heavy naphtha and olefin separation in atmospheric temperature," Advanced Chemical Technology Division, KRICT Co., Seoul, Korea (2002). (See also: www.kRICT.re.kr)
 45. Point Carbon EUA OTC assessment, home page, www.pointcarbon.com (2008).