

## 촉매이용 나프타 분해공정 상용화에 성공

**나**프타분해기술이란 석유화학산업의 기초 원료인 경질올레핀(에틸렌, 프로필렌)을 생산하기 위한 기술로서 철강산업에서 제철산업이 하는 역할을 화학산업에서 한다고 볼 수 있다. 즉, 각종 합성수지 및 화학제품을 생산하기 위한 기초화학원료를 만드는 기술이다.

### 프로필렌 선택적 생산 나프타분해기술

나프타 분해공정은 대단위 화학공정으로서 석유화학산업 전체에서 사용하는 에너지의 40% 이상을 사용하는 대표적 에너지 다소비 공정이며, 2009년 기준 SK, LG 석유화학, 여천 NCC 등 7개 국내 석유화학회사에서 생산하는 에틸렌 생산량은 722만톤/연으로 세계 6위에 위치하고 있다. 이들 에틸렌을 비롯한 경질 올레핀을 생산하기 위하여 440만톤/연의 막대한 양의 에너지가 사용되고 있으며, 이로 인하여 배출되는 이산화탄소 발생량이 740만톤/연에 이르고 있다. 따라서 에너지 소비를 줄이고 경질올레핀의 수율을 높일 수 있는 나프타분해 공정 개발은 경제적 측면뿐만 아니라 이산화탄소 배출을 줄여 2005년 2월 발효된 세계 기후변화협약에 대비한다는 측면에서 매우 의미 있는 기술로 인식되고 있다.

최근 들어 원유가가 80달러/배럴 이상을 상회하고 있으며, 원유가 점점 중질화돼 비교적 가격 경쟁력을 갖는 천연가스 또는 중질유분

### 국내 석유화학사별 에틸렌 생산능력(2009)

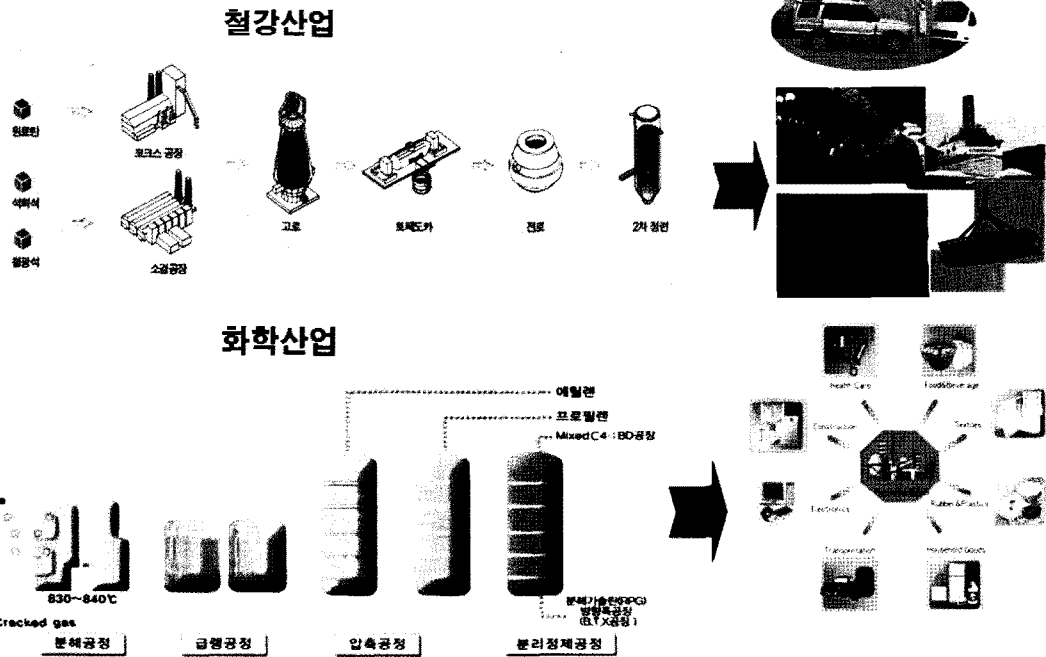
회사명	에틸렌 생산능력(천톤/연)
여천NCC(주)	1,805
LG화학(주)	1,610
호남석유화학(주)	970
롯데대산유화(주)	700
SK에너지(주)	870
삼성토탈화학(주)	850
대한유화공업(주)	410
합 계	7,215

을 활용하여 올레핀을 얻으려는 노력들이 시도되고 있다. 특히, 천연가스전을 갖고 있는 중동, 미국, 유럽 등을 중심으로 에틸렌만을 선택적으로 생산할 수 있는 천연가스 열분해로 건설이 빠른 속도로 증가하여 에틸렌 생산의 30% 이상을 천연가스로부터 생산하고 있으며, 미국의 스톤&웹스터, UOP 및 중국의 시노펙 등을 중심으로 값싼 중질유로부터 에틸렌, 프로필렌을 생산할 수 있는 DCC, CPP, LOCC 등의 공정이 개발 중에 있다. 이와 같은 경질올레핀 공급상황을 고려해 볼 때, 경질올레핀 중



글 박용기 한국화학연구원 책임연구원

ykpark@kricr.re.kr  
글쓴이는 서울대학교 화학공학과 졸업 후 한국과학기술원에서 석사·박사학위를 받았으며, 한국과학기술원과 UC버클리에서 박사후과정을 거쳤다.



▶▶ 나프타 분해기술의 역할

에서도 에틸렌보다는 프로필렌을 선택적으로 생산할 수 있는 나프타 분해기술의 개발이 요구되고 있는 상황이다.

프로필렌은 세계적으로 약 8천만톤/년의 수요를 갖고 있으며, 최근 10년간의 가격 동향 및 수요증가율을 살펴보면, 가격측면에 있어서는 에틸렌에 근접하는, 그리고 경우에 따라서는 상회하는 현상이 발생하고 있으며, 수요증가율 측면에서도 에틸렌보다 1~2% 정도 높게 유지됨을 알 수 있다. 따라서 프로필렌의 공급 불균형을 해소할 수 있는 분해기술의 개발, 즉 에틸렌보다는 프로필렌을 선택적으로 생산할 수 있는 나프타 분해기술 개발이 중요한 의미를 갖는 상황에 있다.

나프타 또는 중질유로부터 경질올레핀을 생산하기 위한 개발 기술 또는 실용화 기술들은 대부분의 경우, 올레핀의 수율을 극대화하기 위하여 촉매를 사용하는 접촉분해 방식을 사용하고 있으며, 촉매를 사용하기 때문에 기존 열분해 공정 대비 프로필렌의 수율이 상대적으로 높다. 경질올레핀을 얻기 위한 접촉분해의 공급원료로 나프타 외에도 가격이 저렴한 중질유분을 사용하려는 시도가 있으며, 그 대표적 예로 스톤&웹스터와 시노펙에서 공동으로 개발한 DCC & CPP 공정을 들 수 있다. 국내의 경우에는 (주)LG화학에서 1999년부터 기존 열분해관에 촉매를 충전하여 경질

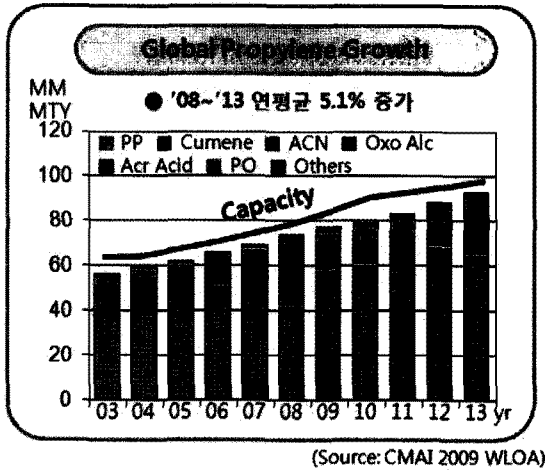
나프타를 분해하는 접촉분해기술 개발을 시도한 바 있다. 그러나 여러 가지 어려움으로 인해 상용화되지 못하였으나 최근 SK 이노베이션(주)이 촉매를 적용한 나프타분해 미니 상용공장규모의 데모 플랜트 건설을 통해 세계 최초로 상용화의 가능성을 확인하였다.

### 나프타 접촉분해기술·촉매 사용해 나프타 분해

나프타 열분해기술은 현재 나프타로부터 경질올레핀을 생산하기 위하여 사용하는 일반적인 기술로서 국내뿐 아니라 전 세계적으로 널리 보급되어 사용되고 있는 기술이다. 이 기술은 800~900℃의 높은 온도로 유지된 반응관에 나프타와 수증기만을 통과시켜 열분해가 일어나도록 하는 기술로서 높은 분해온도로 인하여 많은 에너지가 사용되어 에틸렌 1톤 생산을 기준으로 할 때 약 0.67톤의 연료 및 1.15톤의 이산화탄소가 발생한다. 이를 국내 총 에틸렌 생산량을 기준으로 환산할 때 연간 약 400만톤의 연료사용 및 700만톤의 이산화탄소 발생이 되고 있다.

단순 열분해를 할 경우 고온 분해로 인하여 에너지 소비가 클 뿐만 아니라 분해효율이 낮다는 단점을 갖고 있다. 즉, 양질의 경질 나프타를 원료로 사용할 경우에는 원하는 분해효율을 얻을 수 있으나 방향족 함량이 높고 분자량이 큰 중질

전세계적 프로필렌 생산 증가율



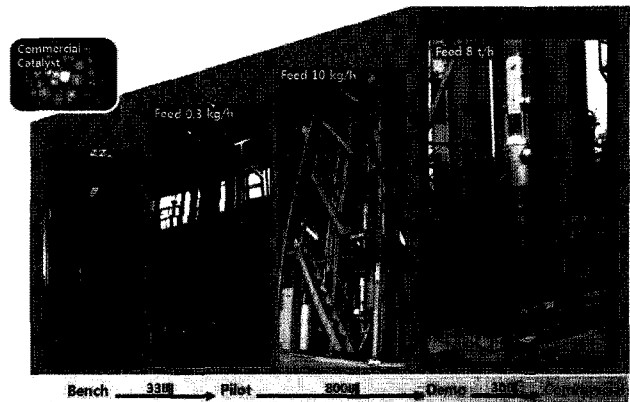
나프타를 원료로 사용할 경우에는 분해효율 및 운전효율이 낮아지는 단점을 가지고 있다. 따라서 향후 원유가가 상승하고 원유가 증질화되는 점을 고려할 때 장기적으로 열분해 기술의 한계를 극복할 수 있는 새로운 개념의 분해기술 개발이 요구되는 상황에 있다. 또한, 앞서 언급한 바와 같이 향후 프로필렌의 공급부족이 예상되고 있으며, 프로필렌 생산량이 에틸렌 대비 최고 50% 정도밖에 되지 않는 기존 열분해기술로는 프로필렌 생산량 증대에 한계가 있기 때문에 에틸렌 대비 프로필렌을 선택적으로 생산할 수 있는 나프타 분해기술의 개발은 큰 의미가 있다고 할 수 있다.

나프타 접촉분해기술은 800~900℃의 고온의 열만으로 분해하는 기존 열분해 기술과 달리 촉매를 사용하여 나프타를 분해시키는 기술로서 기존의 단순 열분해보다 150℃ 정도 분해온도가 낮은 650℃에서 나프타 분해가 가능하여 에너지소비를 줄일 수 있으며, 저급의 원료인 중질 나프타로부터도 높은 수율로 경질올레핀인 에틸렌과 프로필렌을 생산할 수 있을 뿐만 아니라, 프로필렌의 선택적 생산 및 에틸렌·프로필렌 생산비율 조절이 용이하기 때문에 시장 수급상황에 대처가 가능한 유연성을 확보하고 있다.

나프타 접촉분해 기술의 핵심은 유동층 반응기술 및 이에 필요한 고효율·고수율안정성 촉매에 있다고 할 수 있다. 유동층 반응이란 관모양의 반응기에 촉매를 충전시킨 후 반응물을 통과시켜 반응하는 일반적 개념의 고정층 반응이 아니고, 반응기 내의 빠른 기류 속에서 반응물과 촉매

가 함께 이동하면서 반응이 이루어지고 반응 후 촉매가 생성물로부터 분리 및 재생되어 다시 반응기에 연속적으로 재투입되기 때문에 반응물과 촉매의 짧은 접촉시간 및 촉매의 연속적 재생이 가능한 것을 특징으로 들 수 있다. 이와 같은 유동층 반응의 특성으로 인하여 나프타 분해효율 향상 및 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택도를 높일 수 있는 장점을 가지고 있다.

유동층 접촉분해에 있어 촉매는 나프타 분해 효율 및 선택적 프로필렌 생산에 매우 중요한 역할을 하고 있으며, 현재까지는 제올라이트계 고체산 촉매를 사용하는 것이 가장 효율적인 것으로 알려져 있다. 촉매는 유동층 반응기 내에서 유동이 용이하도록 하기 위하여 60~100mm 크기의 미세한 구형 입자 형태를 취하고 있으며, 유동상태에서도 마모가 되지 않도록 충분한 기계적 강도를 갖도록 제조되어야 한다.

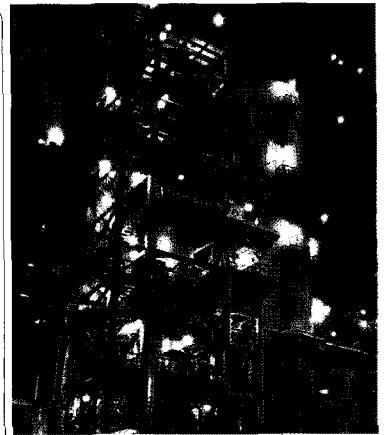
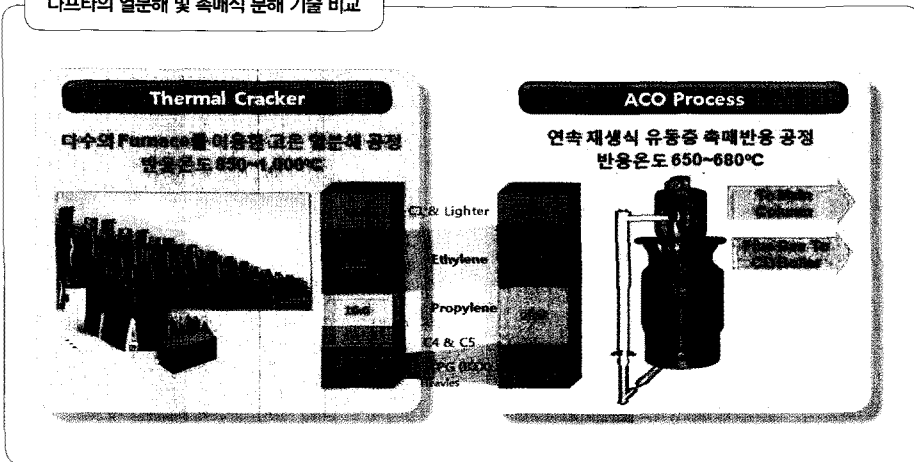


▶▶ 촉매식 나프타분해기술 개발과정

유동층 나프타분해기술로 에너지·CO<sub>2</sub> 획기적 저감

위의 그림은 촉매식 유동층 나프타분해기술의 개발과정을 나타내고 있다. SK에너지(주)와 한국화학연구원이 2002년부터 과학기술부 '21세기 프론티어 연구개발사업'의 일환인 '이산화탄소저감및처리기술개발사업단'의 지원으로 개발을 추진하였으며, 실험실 규모, 벤치 규모, 파일럿 규모의 연구를 거쳐 2010년 말 연간 4만톤의 경질올레핀을 생산할 수 있는 데모 플랜트의 준공 및 운전을 성공적으로 수행하였다. 촉매식 유동층 나프타분해기술은 80년의 역사가 있는 기존 나프타열분해기술을 대체할 수 있는 신기술로서 기업 및 정부의 꾸준한 지원 하에 10여 년간의 산·학·연 공동연구를 통하여 개발된 기술이다.

나프타의 열분해 및 촉매식 분해 기술 비교



SK 이노베이션(주) 울산 공장의 ACO™ 데모플랜트

기존 열분해 기술과 촉매식 유동층 나프타 분해 기술(ACO™)의 비교결과를 보면 ACO™ 기술을 적용할 경우 기존 열분해 기술 대비 반응온도를 150℃ 정도 낮출 수 있으며, 기존 열분해 공정 대비 20% 이상의 에너지 및 이산화탄소 발생량을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 프로필렌 생산량이 크게 향상됨을 알 수 있다. 또한, 올레핀 수율 측면에 있어서도 기존 열분해 방식이 50% 수준에 머물러 있으나, ACO™ 기술을 적용할 경우 60% 이상의 수율을 얻을 수 있다.

SK 이노베이션(주)이 울산 콤플렉스에 설치한 나프타 촉매 분해 기술 데모 플랜트는 크게 유동 상태에서 반응물인 나프타의 촉매 분해 반응이 일어나는 유동층 반응기, 반응 후 촉매와 반응 생성물을 분리하기 위한 분리기, 사용된 촉매를 연속적으로 재생하여 반응기로 되돌려 보내는 재생기의 세 부분으로 구성되어 있다. 60~100mm 크기의 구형 촉매입자들이 반응기 → 분리기 → 재생기를 연속적으로 순환하게 되며, 이 과정에서 나프타가 분해되어 에틸렌과 프로필렌으로 전환되게 된다.

이상과 같이 나프타 분해에 있어 신개념의 에너지 절약형 유동층 접촉분해 기술을 채택할 경우 150℃ 이상의 분해 온도 저감과 열분해 기술 대비 65% 이상의 프로필렌 수율 향상 및 25% 이상의 경질 올레핀 수율 향상을 꾀할 수 있기 때문에 향후 상업화 성공 시 국내 올레핀 생산 규모로 판단해 볼 때 연간 약 1억 달러 상당의 에너지 절감을 통한 140만 톤 규모의 이산화탄소 발생 저감이 가능하고 세계기후변화협약 대비가 가능할 것으로 예상된다. 또한, 국내 올레핀 시장 규모가 연간 7조 원인 점과 프로필렌의 수요 증가

를 고려할 때, 상용화 시 국내 석유화학산업의 재도약과 국제 경쟁력 향상에 크게 기여할 것으로 보인다.

유동층 접촉분해를 통한 올레핀 생산 기술은 선진국에서도 경쟁적으로 개발 중인 기술이라는 점을 고려하면, 10년간 국내 산·학·연 협력 연구에 의해 완성된 ACO™ 기술이 상용화에 이르게 될 경우 그동안 대부분 외국에 종속되어 왔던 국내 석유화학산업 체제를 기술 종속형에서 기술 주도형으로 탈바꿈하는 계기가 마련될 것으로 기대된다.

산·학·연 협력 통해 얻어진 연구 결과

앞서 언급한 바와 같이 본 나프타 분해 기술은 석유화학산업의 근간이 되는 대단위 촉매 공정 기술로서 화학산업에 미치는 파급효과가 큰 기술이긴 하지만 세계의 우수 석유화학 회사 및 엔지니어링 회사들이 관심을 갖는 분야이기 때문에 경쟁이 치열할 뿐만 아니라 그에 따르는 위험 부담도 크다. 이러한 상황에서 산·학·연 협력을 통해 얻어진 연구 결과를 바탕으로, 국내 대기업이 상용화의 마지막 단계인 실증화 ACO™ 데모 플랜트를 완성하고 성공적으로 실증·평가하였다는 점은 큰 의미가 있다고 할 수 있다.

그러나 세계적 경쟁 속에서 보다 확실한 기술 우위를 지니는 궁극적 상용화의 성공을 위해서는 촉매의 수율 안정 특성을 보장하는 핵심 원천 소재 확보 및 독창성 있는 공정 개발 노력이 뒷받침되어야 할 것이다. 이를 위해 SK 이노베이션(주)과 한국화학연구원은 보다 긴밀하게 협력 연구를 진행할 예정이다. 또한, 개발 기술이 조속히 상용 플랜트 건설로 이어질 수 있도록 마케팅을 본격적으로 추진할 예정이다. (S) (D)