

납사 접촉 분해 반응의 코크 형성에 관한 연구

채종현, 정상문, 강전한, 박상구, 이원호
LG화학 기술연구원 공정기술센터 촉매공정연구실

Study on the coke formation in catalytic pyrolysis of naphtha

Jong Hyun Chae, Sang Mun Jeong, Jun Han Kang, Sang Ku Park, Won Ho Lee
Chemical Process & Catalysis Research Institute, LG Chemical Research Park

서론

에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀 화합물은 석유화학 제품의 중요한 기초 원료이다. 이들 올레핀 화합물은 파라핀계 탄화수소를 주요성분으로 하는 납사, 경유 등을 열분해하여 제조한다.

흡열 반응인 탄화수소의 열분해 반응은 통상적으로 버너로 가열되는 고온의 분해관에 수증기 존재하에 진행된다. 탄화수소의 회석제로 사용되는 수증기는 코크를 제거하고, 탄화수소의 분압을 낮추어 올레핀 선택도를 향상시키는 역할을 한다. 상업 공정에서의 반응 온도는 반응기 출구 온도를 기준으로 약 830 °C이고, 반응물의 체류 시간은 0.1~0.2초이며, 수증기 유량은 무게비로 탄화수소 유량의 0.4~0.7배이다. 탄화수소의 열분해 공정에서는 코크가 심하게 발생하며, 이는 열분해관 벽면에 누적되어 열전달 저항을 증가시킨다. 반응 조업중에 올레핀 수율을 일정하게 유지하기 위해서는 반응기 출구 온도를 일정하게 유지해 주어야 하는데, 코크 침적으로 인하여 열분해관의 열전달 저항이 증가되면 이를 보상해주기 위하여 열분해관의 표면 온도를 점진적으로 상승시켜 주어야 한다.

코크가 열분해관 벽면에 누적됨에 따라 분해관의 표면 온도가 증가하고 열분해관의 압력 강하가 증가하는데, 분해관의 표면온도나 압력 강하가 운전 한계치에 도달하면 조업을 중단하고 코크를 제거해 주어야 한다.

납사 분해 공정의 올레핀 생산성을 높이기 위한 방법으로서 코크를 줄일 수 있는 다양한 방법이 제안, 적용되어 왔는데 본 연구에서는 분해관 벽면에 침적되는 코크양을 감소시키고 올레핀 수율도 향상시킬 수 있는 촉매를 이용한 납사 분해 방법을 제시하였다.

실험 방법

파일럿(Pilot) 규모의 반응기에서 납사의 접촉분해를 실시하였다. 반응물인 납사는 기화하여 반응장치에 공급하였으며, 수증기는 유틸리티로 공급되는 수증기를 반응장치에 주입하였다. 납사 유량은 상업 조건인 LHSV=10, 수증기 비(dilution steam ratio)는 0.5로 조절하였다. 납사는 730 °C로 가열되는 기화기를 거치면서 300 °C로 승온하였다. 기화된 납사는 210 °C의 수증기와 혼합되어 예열기로 이송되며, 납사-수증기 혼합물은 950 °C의 예열기를 거치면서 650 °C로 승온되어 납사분해 반응관으로 주입되었다. 납사분해 반응관은 5구역으로 구성된 전기로에 의하여 가열되며 전기로의 온도는 균일하게 조절된다.

전기로의 온도는 1000 ~ 1100 °C로 조절하며 이 전기로에 의해 가열되는 납사분해 반응관을 납사-수증기 혼합물이 통과하면서 납사분해 반응이 일어난다. 납사분해 반응관을 통과한 생성물은 수증기로 냉각되어 기상과 액상의 혼합물로 분리되어 처리된다. 납사분해관에서 나오는 반응생성물의 일부는 시료 채취 라인으로 주입되어 냉각기를 거쳐 기체와 액체 혼합물로 분리된 후 이 중 기체 혼합물은 온라인으로 연결된 GC로 분석하였고, 액체 혼합물 중의 오일 성분은 분액깔대기로 분리하여 오프 라인 GC로 분석하였다.

Table 1에는 반응에 사용한 납사의 조성을 나타내었다.

Table 1. 납사의 조성

비중 (g/cc)	0.675
초기 끓는점 (°C)	30.9
종말 끓는점 (°C)	160.7
n-파라핀 (중량%)	39.5
l-파라핀 (중량%)	38.9
나프텐 (중량%)	15.3
방향족 (중량%)	6.3

결과 및 토론

Fig. 1에는 납사 접촉 분해 반응을 40일 동안 조업하는 동안에 메탄, 에틸렌, 프로필렌의 수율을 나타내었다. 메탄, 에틸렌, 프로필렌의 초기 수율은 각각 16.3%, 31.5%, 16.6% 이고 40일째 수율은 16.2, 29.3, 16.9%였다. 메탄과 프로필렌 수율은 운전 기간동안 일정하게 유지되었으나 에틸렌 수율은 약간 감소하였다. 에틸렌 수율의 감소는 코킹에 의한 촉매의 기공 막힘 때문인 것으로 보인다.

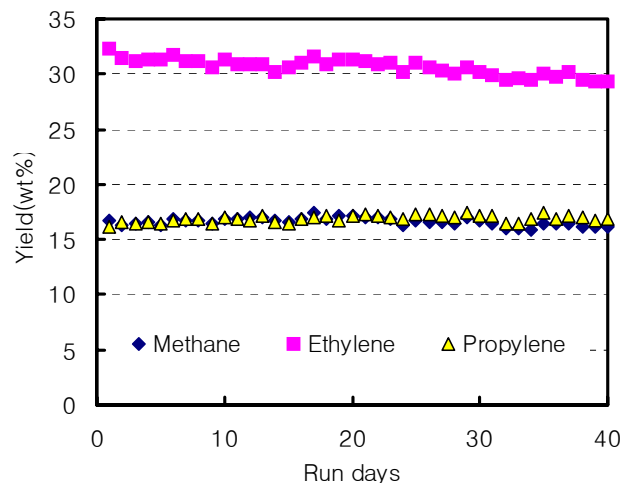


Fig. 1. Methane, ethylene and propylene yield during long run operation.

40일 long run 후의 반응관 벽면 및 촉매층에 누적된 코크양을 조사하기 위하여 반응관 입구부터 출구까지 10등분하여 반응관 벽면 코크 및 촉매를 채취하였다. Table 2는 40일 동안의 납사 접촉 분해 반응 후의 분해관의 코크층의 두께 및 촉매에 침적된 코크양을 보여준다. 벽면 코크의 두께는 1-5mm 두께 범위에서 관축을 따라 증가하며, 촉매 코크 또한 관축을 따라 10%에서 25%로 증가하였다.

Table 2. Amount of coke on tube-wall and catalysts

Axial location	Coke on tube(mm)	Coke on catalyst(wt%)
1-Inlet	0.7	-
2	-	13.3
3	1.2	15.5
4	-	11.5
5-Middle	2.2	14.7
6	-	14.8
7	2.9	18.9
8	-	21.6
9-Outlet	3.5	23.3

코크의 생성 속도는 온도와 코크 전구체의 농도의 함수이다. 납사 분해 반응은 흡열반응으로서 반응기 입구에서 출구로 갈수록 반응 혼합물의 온도는 증가한다. 또한 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀(catalytic coke와 pyrolytic coke의 주된 전구체임)도 관을 따라서 증가한다. 그러므로 관과 촉매상의 코크양 변화 경향은 튜브 축을 따라서 반응혼합물의 온도 및 코크 전구체의 농도가 증가하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

한편, 촉매 표면에 침적된 코크의 일부는 촉매의 decoking 기능에 의해 CO, CO₂로 가스화된다. 촉매의 decoking 기능은 촉매층에 코크 침적에 의해 발생하는 압력 강하의 증가를 완화시켜주고 이는 분해로의 run length를 연장하는데 기여한다.

Fig. 2는 납사 접촉 분해 반응시에 40일 동안의 분해로 온도의 변화를 보여준다. 코크가 반응관 표면에 서서히 침적됨에 따라서 cracking severity를 유지하기 위하여 분해로 온도를 서서히 올려주어야 한다. Start시의 분해로 온도는 1042℃이고 40일 동안 24℃ 증가하여 shutdown시에는 1066℃에 이르렀다.

통상적인 상업 공정의 분해로 운전에 대한 TMT(tube metal temperature) 증가는 70-100℃이다. 이러한 TMT 증가와 비교시 촉매를 사용한 납사 접촉 분해의 파일럿 결과는 적은 분해로 온도 증가를 보여준다. 파일럿 시스템에서는 분해로 온도의 증가는 TMT 증가와 같기 때문에 촉매 존재하에 TMT의 작은 증가(상업 분해 반응기의 1/3 이하에 해당)는 분해관 벽면에 코크 침적이 덜 됨을 보여준다.

이러한 코크 침적의 감소는 촉매의 기능으로 설명할 수 있다. 촉매를 사용한 파일럿 테스트 결과는 TMT를 빈 튜브에 비하여 낮출 수 있음을 보여준다. 그러므로 catalytic coking에 비하여 관 벽면의 코크 생성은 촉매 존재하에 감소될 수 있다. 게다가 반응관 내부의 촉매는 반응관 벽면에 침적될 기상의 코크나 코크 전구체를 포집한다. 이러한 기능 또한 반응관 벽면의 코크 침적을 줄이고 TMT 증가를 늦추는 역할을 한다.

수증기 분해 공정에서는 반응 압력이 높아지면 에틸렌 수율이 감소하고 반응기 조업상 몇몇 제약을 가져 온다. 따라서 수증기 분해 공정에 촉매를 도입하였을 때 가능한한 촉매층의 차압을 낮게 유지해주어야 한다. 납사 접촉 분해의 파일럿 테스트 결과에 따르면 촉매층의 차압이 낮게 유지되면서 올레핀 수율은 크게 증가하였다.

Fig.2에는 납사 접촉 분해 반응에서 조업 일수에 따른 압력강하를 나타내었다. Start시와

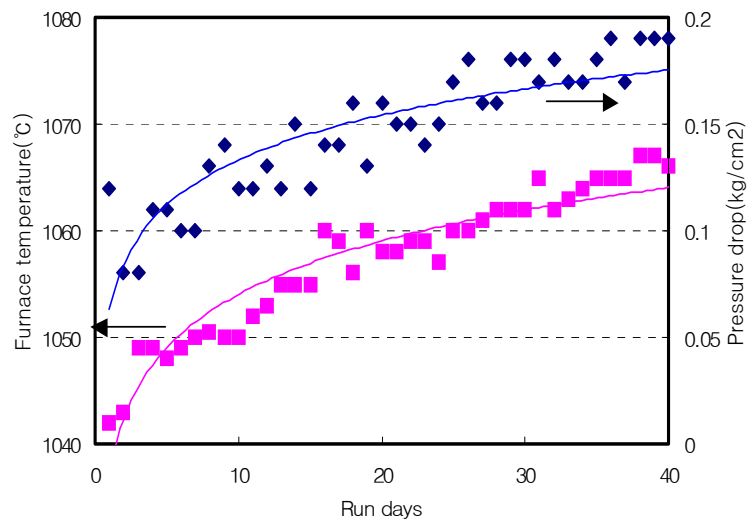


Fig.2. Furnace temperature and pressure drop of reactor during long run operation

shutdown시의 반응관에서의 압력강하는 각각 0.08, 0.19kg/cm²였다. 반응관 벽면 및 촉매에 누적된 코크양이 많지 않았기 때문에 40일 동안의 압력 강하의 증가폭은 0.11 기압에 불과하였다.

문헌[1]에 따르면 에틸렌을 생산하는 32개 기업 중에서 액체 feed를 사용시, 60%가 21-40일의 분해로 조업 일수를 가지고 20%가 41-80일, 나머지 20%가 80일 이상의 조업일수를 가진다. 이번 납사 접촉 분해 반응의 분해로 조업은 가혹한 운전 조건에서도 40일 동안 지속되었으며 이는 상업 분해로의 평균 조업일수에 해당한다. 촉매층에서 발생하는 압력 강하에도 불구하고 촉매 사용에 따른 이로온 효과는 분해로의 long run을 가능하게 한다. 이는 촉매 공정이 통상적인 수증기 분해 공정의 대체 공정으로서 전망이 있음을 보여주는 것이다.

결론

납사 접촉 분해 반응은 반응관의 표면 온도를 기존의 순수한 열분해 반응관 온도보다 낮은 상태로 유지하면서 운전이 가능하므로 반응관 내부 표면에 생성되는 표면 코크(surface coke)의 생성속도를 줄일 수 있다. 그리고 반응관 내부에 충전된 촉매는 반응관 내부 벽면에 침적될 기상의 열분해 코크(pyrolytic coke)를 포집하는 역할을 하여 반응관 벽면의 코킹을 줄일 수 있어서 반응관의 열전달 효율을 좋게 유지하는 역할을 한다. 따라서 납사 접촉 분해 반응은 올레핀 수율을 향상시키는 효과 이외에도 납사 분해반응관 내부 벽면에 침적된 코크로 말미암아 발생하는 반응관 벽면 온도의 상승을 크게 줄일 수 있어 연속 조업 기간을 연장할 수 있는 효과가 있다. 한편, 납사 분해 반응이 진행되는 동안 촉매에 침적된 코크는 촉매의 decoking 작용에 의하여 CO 혹은 CO₂로 제거되어 촉매층의 과도한 압력강하를 유발하지 않는다.

참고문헌

1. Wysiekierski, A.G., Fisher, G., and Schillmoller, C.M., Hydrocarbon processing, Jan, 97(1999)