

중질유분해액의 접촉열분해반응에서 V_2O_5 /USY-ZSM-5복합 촉매에 의한 저급올레핀생성특성

정철국, 강명철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《금속, 화학공업부문에서는 주체화, 현대화의 구호를 높이 들고 우리의 원료, 연료와 최신과학기술에 의거하여 생산을 추켜세우기 위한 투쟁을 힘있게 벌임으로써 인민경제전반을 활성화하고 인민생활을 향상시키는데 필요한 철강재와 여러가지 화학제품을 원만히 생산보장하여야 합니다.》

지금까지 경공업제품생산의 중요한 원료인 저급올레핀(에틸렌, 프로필렌)과 방향족화합물들은 대부분 나프사나 천연가스를 열분해시켜 합성하였다. 최근에는 보다 적은 에네르기로 나프사보다 더 무거운 원유류분까지도 분해시키는 접촉열분해(Catalytic Pyrolysis)반응에 대한 연구[3-5]가 광범히 진행되고있다.

우리는 고정층반응기에서 V_2O_5 /USY-ZSM-5촉매를 리용하여 나프사보다 무거운 류분인 중질유분해액을 접촉열분해시켜 저급올레핀을 합성하였다.

실험은 고정층식반응기에서 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 진행하였다.

반응원료인 중질유분해액의 특성은 표 1과 같다.

표 1. 중질유분해액의 특성

지표	값	지표	값
초비점/°C	150	종비점/°C	240
30% 증류점/°C	191	$d_4^{20}/(g \cdot cm^{-3})$	0.89
50% 증류점/°C	202	$\bar{M}/(g \cdot mol^{-1})$	180.4
70% 증류점/°C	224	API	27.6
90% 증류점/°C	236	UOP/K	11.8

실험에 리용한 촉매는 V_2O_5 과 USY-ZSM-5의 질량비가 1 : 4 되게 혼합하고 $Al(OH)_3$ 겔을 결합제로 하여 성형, 건조(120°C, 3h), 소성(750°C, 3h)하는 방법으로 제조하였다.

반응온도의 영향 C/O비 1.10, S/O비 0.3, 접촉시간 2.8s일 때 반응온도에 따르는 저급올레핀의 거둢률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 에틸렌거둢률은 증가하며 프로필렌거둢률은 660°C에서 최대이다. 또한 저급올레핀거둢률은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하다가 650~700°C에서 최대이며 그 이상에서는 감소한다. 이로부터 반응온도를 660~700°C로 보장하는것이 프로필렌이나 저급올레핀생성에 합리적이라는것을 알수 있다. 우리는 반응온도를 660°C로 선정하였다.

C/O비의 영향 원료주입속도와 S/O비가 각이할 때 C/O비에 따르는 에틸렌과 프로필렌의 거둢률변화는 그림 2, 3과 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 C/O비가 1.10일 때 에틸렌과 프로필렌의 거둢률이 최대이며 원

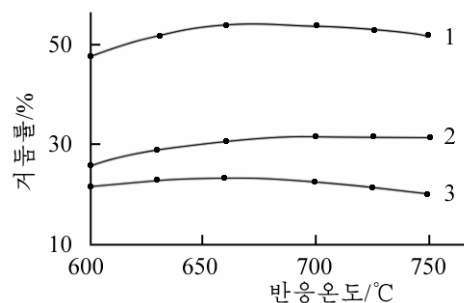


그림 1. 반응온도에 따르는 저급올레핀의 거둢률변화

1-저급올레핀, 2-에틸렌, 3-프로필렌

료주입속도가 0.67mL/min일 때 2.0mL/min일 때보다 더 크다. 따라서 원료주입속도를 0.67mL/min으로 선정하였다.

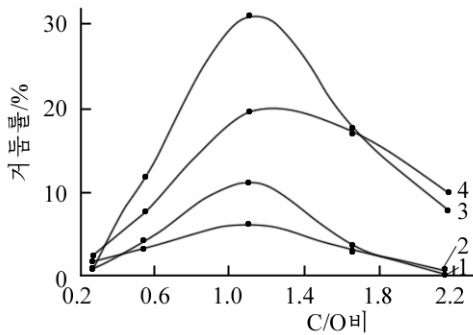


그림 2. 원료주입속도와 C/O비에 따르는 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률
1, 2는 원료주입속도가 2.0mL/min일 때 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률; 3, 4는 원료주입속도가 0.67mL/min일 때 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률
반응온도 660°C, S/O비 0.3

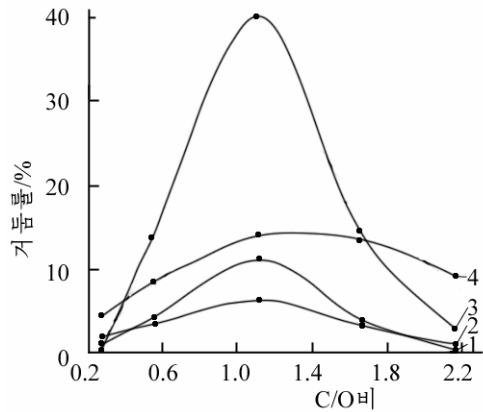


그림 3. S/O비와 C/O비에 따르는 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률
1, 2는 S/O비가 0.3일 때 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률; 3, 4는 S/O비가 0.6일 때 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률
원료주입속도 0.67mL/min, 반응온도 660°C

또한 그림 3에서 보는바와 같이 S/O비에는 관계없이 C/O비 1.10에서 에틸렌과 프로필렌의 거둬들임률이 최대이다. 이것은 촉매량이 많아지면 열분해의 2단계반응이 우세해지기 때문이다. 따라서 저급올레핀의 거둬들임률을 높이자면 C/O비를 1.10으로 보장해주는것이 좋다.

S/O비의 영향 반응온도 660°C, C/O비 1.10일 때 S/O비에 따르는 저급올레핀의 거둬들임률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 S/O비가 0.4일 때 저급올레핀의 거둬들임률이 최대이고 그 이상에서는 점차 감소한다. 이것은 S/O비가 커질수록 저급올레핀 함량이 증가한다는 선행연구결과[4]와는 다르다. 희석제량이 너무 많으면 점촉열분해반응의 효과가 떨어지며 희석제의 산화작용이 세지므로 산화반응에

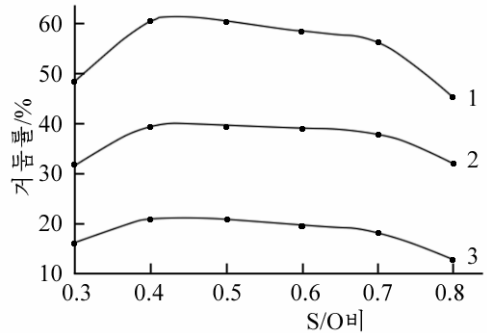


그림 4. S/O비에 따르는 저급올레핀의 거둬들임률변화
1-저급올레핀, 2-에틸렌, 3-프로필렌

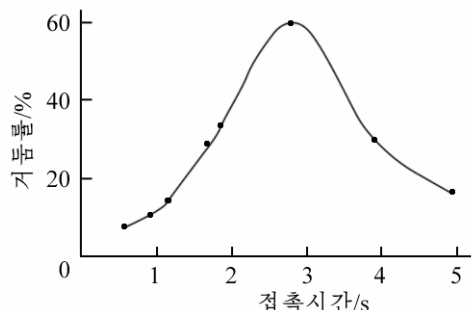


그림 5. 접촉시간에 따르는 저급올레핀의 거둬들임률변화

비한 환원반응의 몫이 상대적으로 작아지게 된다. 따라서 S/O비를 0.4~0.7로 보장해주어야 한다.

접촉시간의 영향 반응온도 660°C, C/O비 1.10, S/O비 0.6일 때 접촉시간에 따르는 저급올레핀의 거둬들임률변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 접촉시간이 길어짐에 따라 저급올레핀의 거둬들임률이 증가하다가 2.8s일 때 최대이고 그 이상에서는 감소한다. 이것은 접촉시간이 길어질수록 생성물의 2차분해가 일어나기 때문이

다. 따라서 접촉시간을 2.8s정도로 보장해주는것이 가장 합리적이다.

저급올레핀에 대한 선택성 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매와 $USY-ZSM-5$ 촉매[1]에 의한 중질유분해액의 접촉열분해반응에서 S/O비에 따르는 저급올레핀거듭률변화는 표 2와 같다.

표 2. S/O비에 따르는 저급올레핀의 거듭률변화

S/O비	저급올레핀거듭률/%		에틸렌거듭률/%		프로필렌거듭률/%	
	USY-ZSM-5	$V_2O_5/USY-ZSM-5$	1	2	1	2
0.3	66.1	86.8	21.1	32.1	4.6	16.8
0.4	58.6	93.9	13.6	39.3	11.8	21.1
0.5	52.1	83.6	20.4	36.8	12.9	20.4
0.6	46.8	82.5	14.6	37.5	12.5	19.6
0.7	40.7	81.4	8.2	41.4	7.5	18.2
0.8	32.1	72.5	7.5	32.1	7.1	12.9

C/O비 1.10, 접촉시간 2.8s, 원료량 10mL

표 2에서 보는바와 같이 $USY-ZSM-5$ 촉매를 리용할 때 S/O비가 커질수록 저급올레핀의 거듭률이 점차 감소하지만 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매를 리용하면 S/O비가 0.4일 때 저급올레핀의 거듭률이 최대이며 1.3배이상이다. 즉 산화바나디움촉매는 중질유분해액의 접촉열분해반응에서 저급올레핀의 거듭률을 높여준다는것을 알수 있다.

$USY-ZSM-5$ 촉매와 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매에 의한 중질유분해액의 접촉열분해반응에서 에틸렌, 프로필렌 및 저급올레핀에 대한 촉매의 선택성은 표 3과 같다.

표 3. $USY-ZSM-5$ 와 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매의 선택성

저급올레핀에 대한 선택성		에틸렌에 대한 선택성		프로필렌에 대한 선택성	
USY-ZSM-5	$V_2O_5/USY-ZSM-5$	USY-ZSM-5	$V_2O_5/USY-ZSM-5$	USY-ZSM-5	$V_2O_5/USY-ZSM-5$
0.49	0.60	0.32	0.37	0.17	0.23
0.55	0.66	0.35	0.42	0.20	0.24
0.64	0.69	0.39	0.44	0.25	0.25
0.58	0.72	0.31	0.46	0.27	0.27
0.52	0.73	0.27	0.49	0.25	0.24
0.46	0.69	0.23	0.45	0.23	0.24

표 3에서 보는바와 같이 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매의 저급올레핀에 대한 선택성은 $USY-ZSM-5$ 촉매보다 높다. 이것은 선행연구결과[2]와 잘 일치한다.

맺는말

$V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매를 리용한 중질유분해액의 접촉열분해반응에서 최적조건은 반응 온도 660~700℃, C/O비 1.10, S/O비 0.4~0.7, 접촉시간 2.8s이다.

중질유분해액의 접촉열분해반응에서 $V_2O_5/USY-ZSM-5$ 촉매의 저급올레핀에 대한 선택성은 0.68이며 그중 에틸렌에 대한 선택성이 0.44로서 저급올레핀생성에 유리하다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 61, 8, 85, 주체104(2015).
- [2] С. В. Вержичинская и др.; Химия и технология нефти и газа, ФОРУМ, 350~380, 2009.
- [3] Zhang Jinling et al.; Petroleum Science, 35, 3, 212, 2006.
- [4] John Everett et al.; World Intellectual Property Organization, 31, 2, 198, 2010.
- [5] Haohua Gao et al.; Energy Fuels, 26, 1880, 2012.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Product Characteristics of Light Olefin from the Cracked Fluid of Heavy Oil during the Catalytic Pyrolysis by V_2O_5 /USY-ZSM-5

Jong Chol Guk, Kang Myong Chol

In the catalytic pyrolysis of the cracked fluid of heavy oil by V_2O_5 /USY-ZSM-5, when the reaction temperature is 660~700°C, C/O ratio is 1.10, S/O ratio is 0.4~0.7 and the contact time is 2.8s, the selectivity of light olefin is 0.68.

Key words: light olefin, catalytic pyrolysis