김일성종합대학학보 (자연과학) 주체105(2016)년 제62권 제1호
JOURNAL OF KIM IL SUNG UNIVERSITY (NATURAL SCIENCE) Vol. 62 No. 1 JUCHE105(2016).

회귀분석을 리용한 연유생산용변성비석촉매의 한가지 수명예측방법

김정국, 신명국, 리연아

위대한 령도자 **김정일**동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《원료와 연료, 동력문제를 해결하기 위한 과학기술적문제를 푸는데서 중요한것은 우리 나라의 자원을 널리 개발하기 위한 과학기술적문제를 푸는것입니다.》(《**김정일**선집》 증보판 제11권 134페지)

최근 각이한 촉매반응에서 촉매로화원인을 해명[3－6]하고 그것을 수학적으로 모형화하여 촉매의 수명을 예측하기 위한 연구가 심화되고있지만 고정층반응기[4]에서의 비석촉매수명에 대한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 페유로부터 연유를 생산하는 과정에 리용되는 변성비석의 촉매수명[1]을 통계적회귀분석법으로 예측하기 위한 연구를 하였다.

1. 접촉실험방법 및 결과

촉매는 우리 나라 천연비석과 고령석을 분쇄, 수열처리, 려과세척하여 ϕ18mm×30mm×6mm의 크기로 성형, 소성하였다.

페유조성을 보면 180℃이하의 가소린류분이 5%이하, 180～300℃의 디젤류분이 10%, 윤활유류분(300～480℃)이 80%정도이며 수분, 찌끼를 비롯한 기타 성분이 5%이다.

페유로부터 연유생산을 위한 간단한 접촉분해공정과 시험자료는 그림 1, 2와 같다.

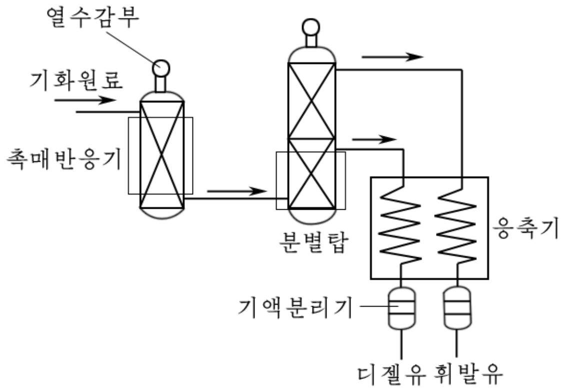

그림 1. 페유로부터 연유생산을 위한 간단한 접촉분해공정

이때 원료장입량은 20kg, 촉매량은 1kg, 반응온도는 400～450℃이며 촉매의 활성로화는 기본적으로 열분해생성물인 콕스에 의하여 일어난다고 본다.

수명예측지표는 시험회수에 따르는 생성량으로 설정하였다.

재생하지 않고 여러번 반복하여 쓸수 있는 촉매의 수명을 주기수명이라고 하며 촉매를 교체할 때까지의 시간을 촉매의 총수명이라고 한다.

시험회수는 새 촉매가 활성이 떨어져 재생반복하여 쓸수 있는 총회수이고 한 회당 촉매접촉분해시간은 1.8h이다.

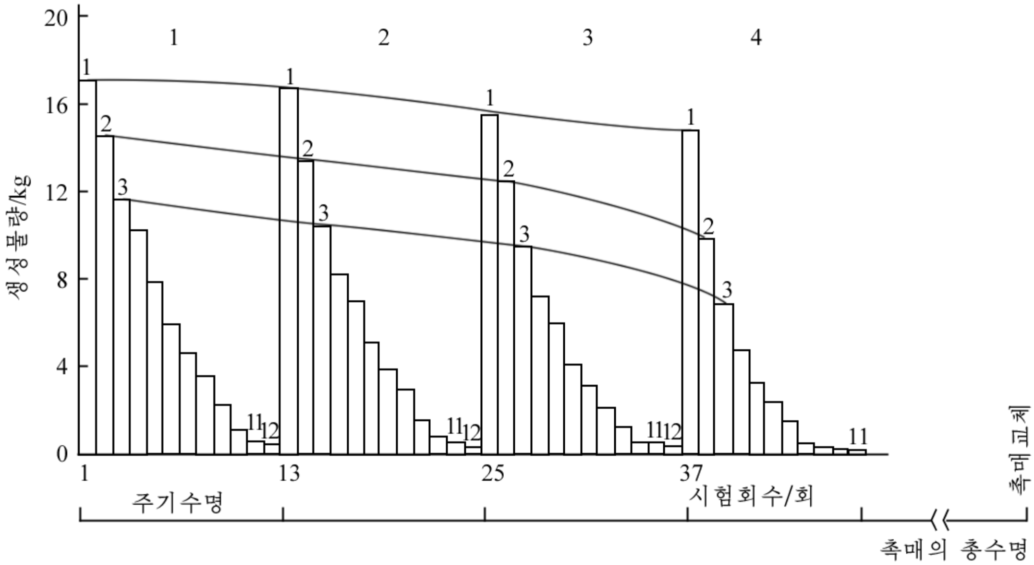

그림 2. 시험회수와 재생회수에 따르는 생성물량
1—새 촉매, 2—재생 1, 3—재생 2, 4—재생 3

2. 예측방법 및 결과

예측방법 그림 2에서 재생촉매들에서의 첫번째, 두번째, 세번째 시험점들끼리 각각 련결하고 통계적회귀분석법[2]을 리용하여 기여률(R^2)이 높은 모형을 얻은 결과 2차함수에서 $R^2 > 0.91$이였다. 따라서 회귀모형을 2차함수로 설정하였다.

설정모형

$$y = a + bx + cx^2 \tag{1}$$

에 대하여 변환 $x = x_1$, $x^2 = x_2$ 를 실시하면 1차모형

$$y = a + bx_1 + cx_2 \tag{1′}$$

로 넘어간다.

회귀결수를 추정하기 위한 정규방정식은 다음과 같다.

$$\begin{cases} Na + b\sum_\alpha x_{1\alpha} + c\sum_\alpha x_{2\alpha} = \sum_\alpha y_\alpha \\ a\sum_\alpha x_{1\alpha} + b\sum_\alpha x_{2\alpha} + c\sum x_{1\alpha}x_{2\alpha} = \sum_\alpha x_{1\alpha}y_\alpha \\ a\sum_\alpha x_{2\alpha} + b\sum x_{1\alpha}x_{2\alpha} + c\sum_\alpha x_{2\alpha}^2 = \sum_\alpha x_{2\alpha}y_\alpha \end{cases} \tag{2}$$

여기서 N은 측정된 시험점의 개수(재생회수+1)이며 $x_{1\alpha}$ 는 α째 시험점이고 $x_{2\alpha}$ 는 $x_{1\alpha}^2$ 을 의미한다.

한번 재생하여 시험을 하다가 시험값이 일정한 값보다 작아지면 다시 재생한다.

우리는 4번의 재생시험결과가 주어졌을 때 촉매의 수명을 예측하였다.

재생후 첫번째 시험점에서의 값은 12간격으로 4개의 쌍으로 주어진다. 이 4개의 쌍을 가지고 2차모형을 최소두제곱법에 의한 정규방정식 (1)로 풀어 구한 예측곡선을 $y_1(x)$ 라고 하면 $y_1(1)$, $y_1(13)$, $y_1(25)$, $y_1(37)$ 은 각각 촉매를 4번 재생한 후 주어진 첫 시험값으로 볼수 있다. 그러면 다섯번째로 재생한다고 볼 때의 첫번째 시험예측값은 $y_1(49)$ 로 보아야 할것이다.

같은 방법으로 얻은 12개의 예측곡선을 $y_i(x),\ i=1,\ 2,\cdots,\ 12$ 로 표시하자.

만일 촉매를 매번 재생하여 리상적으로 12번 리용할수 있다고 가정하면 촉매의 최대 재생회수와 수명의 예측값은 $y_1(12\times n+1)$ 이 일정한 값보다 작아지게 되는 재생회수 n 과 시험회수 $T=12\times n+1$ 로 평가할수 있다.

그러나 얻어진 자료와 예측곡선에서 보는바와 같이 촉매를 재생할 때마다 시험값은 감소하며 결국 재생회수가 늘어남에 따라 반복할수 있는 시험회수도 줄어들게 되므로 우와 같은 방법으로 예측할수 없다.

따라서 우리는 다음과 같은 방법으로 예측하였다.

n_0 번째로 재생한 후의 시험값이 처음으로 일정한 값보다 작아질 때까지의 반복회수를 $m=12$ 라고 하면 다시 재생하여 시험하는 첫 시각은

$$T=(n_0+1)\times 12+1 \tag{3}$$

이 되지만 만일 n_0 번째로 재생한 다음 시험값이 일정한 값보다 작아질 때까지의 반복회수 m 이 12이하라고 하면 다시 재생하여 시험하는 첫 시각은 리상적인 시각(식 (3))보다 $12-m$ 만큼 줄어들어

$$T=n_0\times 12+m+1 \tag{4}$$

로 되며 이때의 예측값은 새로운 값으로

$$\overline{y}_1(T):=y_1((n_0+1)\times 12+1) \tag{5}$$

과 같이 값주기한다.

달라진 값을 포함하는 (n_0+2)개 쌍의 자료로 다시 정규방정식 (2)를 풀어 새로운 m 개의 예측곡선 $\overline{y}_i(x),\ i=1,\ 2,\cdots,\ m$ 을 얻는다.

이러한 방법을 계단식으로 반복하면서 수명을 예측하는 알고리듬은 다음과 같다.

$$\begin{cases}\overline{y}_1(0\times 12+1-(12-12)):=y_1(0\times 12+1)>0\Rightarrow\\ \overline{y}_2(0\times 12+2-(12-12)):=y_2(0\times 12+2)>0\Rightarrow\\ \qquad\vdots\qquad\qquad\qquad\qquad\vdots\\ \overline{y}_{12}(0\times 12+12-(12-12)):=y_{12}(0\times 12+12)>0\Rightarrow\end{cases}\begin{cases}\overline{y}_1(1\times 12+1):=y_1(1\times 12+1)>0\Rightarrow\\ \overline{y}_2(1\times 12+2):=y_2(1\times 12+2)>0\Rightarrow\\ \qquad\vdots\qquad\qquad\qquad\vdots\\ \overline{y}_{12}(1\times 12+12):=y_{11}(1\times 12+11)>0\Rightarrow\end{cases}$$

$$\begin{cases}\overline{y}_1(2\times 12+1):=y_1(2\times 12+1)>0\Rightarrow\\ \overline{y}_2(2\times 12+2):=y_2(2\times 12+2)>0\Rightarrow\\ \qquad\vdots\qquad\qquad\qquad\vdots\\ \overline{y}_{12}(2\times 12+12):=y_{12}(2\times 12+12)>0\Rightarrow\end{cases}\begin{cases}\overline{y}_1(3\times 12+1):=y_1(3\times 12+1)>0\Rightarrow\\ \overline{y}_2(3\times 12+2):=y_2(3\times 12+2)>0\Rightarrow\\ \qquad\vdots\qquad\qquad\qquad\vdots\\ \overline{y}_{11}(3\times 12+11):=y_{11}(3\times 12+11)>0\Rightarrow\\ \overline{y}_{12}(3\times 12+12):=y_{12}(3\times 12+12)\le 0\Rightarrow\end{cases}$$

재생후 12번씩 반복하다가 처음으로 다음의 식이 성립한다고 하자.

$$\begin{cases} \bar{y}_1(n_1\times 12+1) := y_1(n_1\times 12+1) > 0 \Rightarrow & \cdots \\ \bar{y}_2(n_1\times 12+2) := y_2(n_1\times 12+2) > 0 \Rightarrow & \cdots \\ \quad\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots & \vdots \\ \bar{y}_{m_1}(n_1\times 12+m_1) := y_{m_1}(n_1\times 12+m_1) \le 0 \Rightarrow & \cdots \end{cases}$$

여기서 n_1 은 재생회수이고 m_1 은 시험값이 일정한 값보다 작아질 때까지의 반복시험회수로서 처음으로 $m_1 < 12$ 일 때의 값이다.

그러면 다음번 예측값이 $12 - m_1$ 만큼 당겨지게 되므로

$$\begin{cases} \bar{y}_1(n_1\times 12+m_1+1) := y_1((n_1+1)\times 12+1) \\ \bar{y}_2(n_1\times 12+m_1+2) := y_2((n_1+1)\times 12+2) \\ \quad\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ \bar{y}_{m_1}(n_1\times 12+m_1+m_1) := y_{m_1}((n_1+1)\times 12+m_1) \end{cases}$$

로 값주기 한 다음 $n+1$ 개의 자료쌍에 의한 새로운 예측곡선 $\bar{y}_i(x),\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ m_1$ 을 얻는다.

시험을 진행하면서 반복회수가 처음으로 $m_2 < m_1$ 즉

$$\begin{cases} \bar{y}_1(n_1\times 12+n_2\times m_1+1) > 0 \\ \bar{y}_2(n_1\times 12+n_2\times m_1+2) > 0 \\ \quad\vdots \\ \bar{y}_{m_2}(n_1\times 12+n_2\times m_1+m_2) \le 0 \end{cases}$$

이 되면 우와 같은 방법으로 새로운 예측곡선 $\bar{y}_i(x),\ i=1,\ 2,\cdots,\ m_2$ 를 구한다. 여기서 n_2 는 n_1 번 재생한 후 같은 반복회수 m_1 을 유지한 재생회수이며 m_2 는 처음으로 시험값이 일정한 값보다 작아진 반복시험회수이다. 이때는 다음단계의 예측값을

$$\begin{cases} \bar{y}_1(n_1\times 12+n_2\times m_1+m_2+1) := \bar{y}_1(n_1\times 12+(n_2+1)\times m_1+1) \\ \bar{y}_2(n_1\times 12+n_2\cdot m_1+m_2+2) := \bar{y}_2(n_1\times 12+(n_2+1)\times m_1+2) \\ \quad\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ \bar{y}_{m_2}(n_1\times 12+n_2\times m_1+m_2+m_2) := \bar{y}_2(n_1\times 12+(n_2+1)\times m_1+m_2) \end{cases}$$

와 같이 값주기할수 있다. 이러한 과정을 반복해나가면

$$\bar{y}_1(n_1\times 12+n_2\times m_1+n_3\times m_2+\cdots+n_l\times m_{l-1}+1) \le 0$$

과 같게 된다. 여기서 $n_i,\ \ i=1,\ 2,\ \cdots,\ l$ 은 m_{i-1} 번의 반복시험을 진행한 재생회수이다.

그러면 총 재생회수의 예측값은

$$n = \sum_{i=1}^{l} n_i$$

로 되며 촉매의 예측시험회수는

$$T = n_1\times 12+n_2\times m_1+n_3\times m_2+\cdots+n_l\times m_l+1$$

로 된다.

예측한 2차함수의 결수와 기여률은 표와 같다.

표. 회귀분석법으로 구한 2차함수의 결수와 기여률

시험회수	a/kg	b/(kg·회$^{-1}$)	c/(kg·회$^{-2}$)	R^2	시험회수	a/kg	b/(kg·회$^{-1}$)	c/(kg·회$^{-2}$)	R^2
1	−0.001 2	−0.031 3	17.178	0.991 0	7	−0.001 4	−0.013 9	4.715	0.990 4
2	−0.002 8	−0.013 9	14.439	0.983 5	8	−0.001 7	0.008 6	3.512	0.996 4
3	−0.002 6	−0.018 1	11.573	0.982 3	9	−0.000 3	−0.031 3	2.459	0.973 1
4	−0.000 9	−0.107 6	10.519	0.980 1	10	2E−18	−0.025 0	1.350	1.000 0
5	−0.003 0	0.014 9	7.724	0.990 1	11	−0.000 5	0.017 7	0.443	0.915 3
6	−0.001 7	−0.015 0	6.022	0.997 5	12	−0.000 3	−0.020 8	0.600	1.000 0

회귀분석법으로 예측한 그라프는 그림 3과 같다.

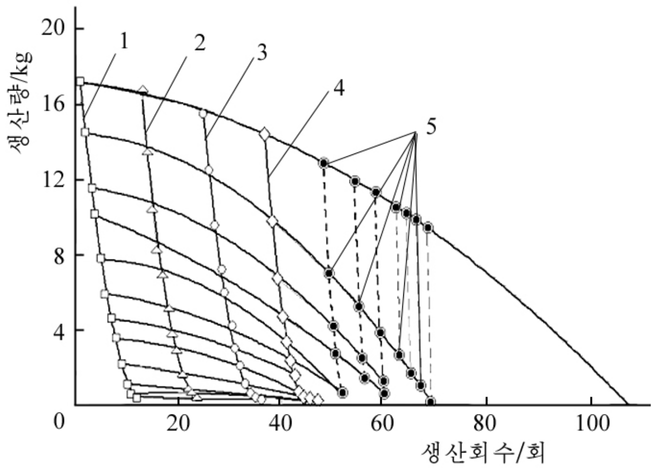

그림 3. 시험회수에 따르는 생성물량의 예측변화
1—새 촉매, 2—재생 1, 3—재생 2, 4—재생 3, 5—추산점

예측결과 추산한 시험회수는 107회이며 1회당 접촉분해반응시간이 1.8h이므로 총수명은 192h이다.

촉매를 10회까지 재생할수 있으며 시험회수 69회까지는 재생하여 2회이상 반복리용할수 있지만 70회부터는 1회 리용하고 다시 재생해야 한다는것을 알수 있다. 예측한 생성물의 량은 550.6kg이다.

맺는말

우리 나라의 풍부한 원료로 만든 변성비석의 촉매적수명을 통계적 회귀분석법으로 예측하는 한가지 방법을 제기하였다.

변성비석촉매 1kg으로 폐유 20kg을 처리할 때 촉매의 수명은 192h정도이며 최대로 550.6kg의 연유생산능력을 가진다는것을 예측하였다.

참고문헌

[1] **김일성**종합대학학보(자연과학), **61**, **1**, 74, 주체104(2015).

[2] 김철호; 통계수학, **김일성**종합대학출판사, 135～140, 주체103(2014).

[3] A. G. Gayubo et al.; Chemical Engineering Science, **58**, 5239, 2003.

[4] J. A. Moulin et al.; Applied Catalysis, **A 212**, 3, 2001.

[5] Esben Tearning et al.; Energy & Envionmental Science, **4**, 793, 2011.

[6] 出井一夫 等; 化學工學論文集, **21**, **6**, 972, 1995.

주체104(2015)년 9월 5일 원고접수

A Prediction Method of Life Time of the Modified Zeolite Catalyst for Production of Fuel Oil using Regression Analysis

Kim Jong Guk, Sin Myong Guk and *Ri Yon A*

We predicted the catalytic life time of the modified zeolite for the production of fuel oil by using statistical regression analysis and estimated the operation time and the amount of product.

When the 20kg of waste oil is treated with 1kg of modified zeolite catalyst, the life time of catalyst is 192h and the maximum productive capacity is 550.6kg.

Key words: fuel oil, catalytic life time, regression analysis