

나프사의 촉매적열분해에 의한 저급올레핀생성반응에 미치는 몇가지 인자들의 영향

정철국, 강명철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《경공업공장들의 생산을 정상화하는데서 나서는 중요한 문제는 원료, 자재문제를 원만히 푸는것입니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 11페이지)

각종 수지, 섬유, 고무 등 경공업제품생산원료의 중요한 몫을 차지하는 저급올레핀 및 방향족화합물은 현재 나프사나 천연가스를 열분해하여 얻고있다. 최근에는 촉매적열분해(CP)법으로 에너지를 보다 적게 들이면서도 더 무거운 원유류분까지 분해하여 경공업제품생산원료인 저급올레핀을 얻기 위한 첨단과학기술연구[2-4]가 광범히 진행되고있다.

우리는 고정층반응기에서 USY-ZSM-5촉매에 의한 나프사열분해반응생성물의 분포에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

원유류분의 접촉열분해반응온도보다 더 높은 온도를 보장하면서 짧은 접촉시간과 촉매와 반응원료의 질량비(C/O비), 원료희석제와 반응원료의 체적비(S/O비)를 합리적으로 조절할수 있는 실험실적인 고정층CP반응기를 구성하였다.

일정한 량의 USY-ZSM-5촉매(직경 2~3mm)[1]를 석영관반응기(내경 12mm, 길이 20mm)중간부분에 충전하고 기밀상태를 보장한 다음 주어진 반응온도(700℃)까지 4℃/min의 속도로 가열하였다. 30min동안 반응기온도를 유지한 다음 주어진 량의 반응원료와 희석제를 반응기윗부분으로 주입하였다.

생성된 기체의 총량은 회전식기체류량기(《VEB JUNKALOR》)로, 기체성분 및 함량은 기체크로마토그래프(《IGC-12》)로 결정하였다.

실험후 촉매는 질소를 불어넣으면서 700℃까지 가열한 다음 압축공기를 불어넣어 촉매에 침적된 코스를 제거한 후 100mL의 수증기(10mL/min)를 통과시켜 재생하였다.

반응원료의 몇가지 특성은 표 1과 같다.

표 1. 반응원료의 몇가지 특성

특성	초비점	30% 증류점	50% 증류점	70% 증류점	90% 증류점	종비점	d_4^{20}	\overline{M} /(g·mol ⁻¹)	API	UOP /K
값	150℃	191℃	202℃	224℃	236℃	240℃	0.889 5	280.4	27.6	11.8

실험결과 및 해석

S/O비의 영향 S/O비에 따르는 기체생성량의 변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 S/O비가 커짐에 따라 기체생성량은 점차 감소하였다. 즉 S/O비를 작게 하여야 한다. 그러나 희석제의 량을 지내 작게 할수 없으므로 우리의 경우 S/O비를 0.3으로 하였다.

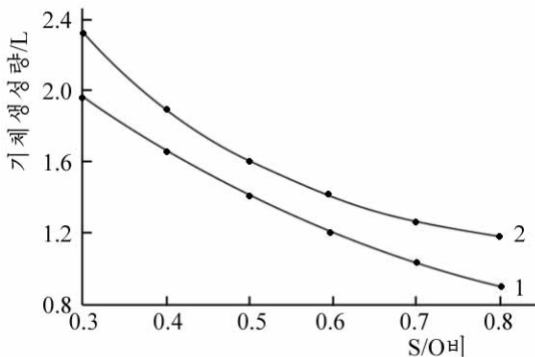


그림 1. S/O비에 따르는 기체생성량변화
1, 2는 C/O비가 각각 1.104, 1.654인 경우,
나프사주입속도 0.6mL/min

C/O비의 영향 S/O비 0.3, 나프사주입속도 0.6mL/min의 조건에서 C/O비에 따르는 기체성분들의 생성량은 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 C/O비가 커질수록 기체생성량이 늘어난다는것을 알수 있다. 이것은 C/O비가 커지면 촉매량이 많아지면서 반응이 세차게 일어나기때문이다. 그러나 촉매의 량을 지내 크게 할수 없으므로 우리의 경우 C/O비를 1.104로 하였다.

표 2. C/O비에 따르는 기체성분들의 생성량(L)

C/O비	총기체량	메탄	에탄	에틸렌	프로판	프로필렌	부탄	부틸렌
0.540	4.31	0.74	0.47	1.18	0.28	1.09	0.27	0.22
1.104	4.64	1.54	0.54	1.44	0.20	0.75	0.10	0.06
1.654	4.98	1.21	0.54	0.99	0.45	1.14	0.34	0.31

생성물기체의 조성분석결과 S/O비 0.3일 때 C/O비와 나프사주입속도에 따르는 기체생성물속에서 성분들의 생성량을 측정 한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 기체생성물속에서 성분들의 생성량(L)

C/O비	나프사주입속도 (mL · min ⁻¹)	메탄	에탄	에틸렌	프로판	프로필렌	부탄	부틸렌
0.540	0.6	0.316	0.187	0.502	0.101	0.338	0.102	0.138
1.104	0.6	0.846	0.215	0.593	0.038	0.134	0.023	—
1.654	0.6	0.782	0.328	0.446	0.228	0.359	0.117	0.060
0.540	1.0	0.238	0.155	0.362	0.095	0.304	0.071	0.075
1.104	1.0	0.421	0.213	0.572	0.083	0.348	0.032	—
1.654	1.0	0.269	0.140	0.366	0.103	0.372	0.093	0.105
0.540	2.0	0.188	0.131	0.273	0.082	0.323	0.095	0.006
1.104	2.0	0.275	0.112	0.316	0.082	0.270	0.047	0.060
1.654	2.0	0.161	0.069	0.180	0.117	0.408	0.126	0.149

표 3에서 보는바와 같이 나프사주입속도가 빨라질 때 C_2 -탄화수소생성량은 감소하고 C_4 -탄화수소생성량은 조금 커졌다. 또한 에틸렌은 C/O비가 1.104일 때 0.540일 때의 1.16~1.58배, 1.654일 때의 1.33~1.76배로 생성되었고 프로필렌은 C/O비가 1.654일 때 0.540일 때의 1.22~1.26배, 1.104일 때의 1.07~2.70배로 생성되었다.

따라서 에틸렌생산을 목적으로 할 때에는 C/O비를 1.104정도로, 시료주입속도는 0.6mL/min으로 하여야 하며 프로필렌생산을 목적으로 할 때에는 C/O비를 1.654정도로, 시료주입속도는 2mL/min정도로 하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

C/O비 1.104에서 접촉시간에 따르는 성분들의 생성량은 표 4와 같다.

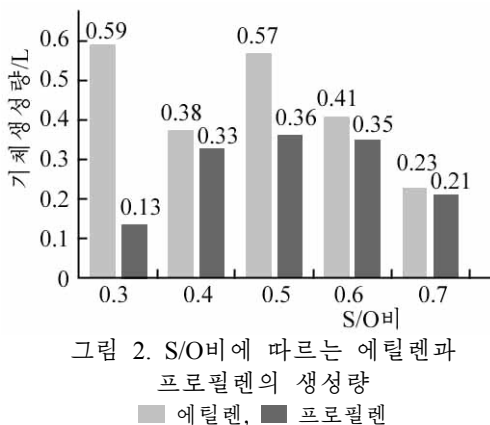
표 4. C/O비 1.104에서 접촉시간에 따르는 성분들의 생성량(L)

접촉시간/s	총기체량	메탄	에탄	에틸렌	프로판	프로필렌	부탄	부틸렌
0.57	1.20	0.188	0.131	0.316	0.082	0.323	0.095	0.006
1.14	1.30	0.238	0.155	0.362	0.095	0.304	0.071	0.075
1.71	1.41	0.316	0.187	0.502	0.101	0.338	0.102	0.138
2.33	1.67	0.421	0.213	0.572	0.083	0.348	0.032	흔적
3.49	1.85	0.846	0.215	0.593	0.038	0.134	0.023	흔적
5.12	2.32	0.782	0.328	0.446	0.228	0.359	0.117	0.060

표 4에서 보는바와 같이 접촉시간이 길어질수록 총기체량은 증가하지만 C_3 -, C_4 -탄화수소의 생성량에서는 규칙적인 변화가 없다. 그러나 접촉시간을 길게 하면 내부확산영향으로 2단계반응이 우세해진다. 따라서 접촉시간을 1~3s정도로 하는것이 합리적이다.

C/O비 1.104, 접촉시간 3.49s에서 S/O비에 따르는 에틸렌과 프로필렌의 생성량은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 에틸렌생성량은 S/O비 0.3근방에서 최대이지만 프로필렌생성량은 S/O비 0.5근방에서 최대이다.



맺 는 말

마이크로고정층반응기에서 USY-ZSM-5 촉매를 리용한 나프사의 촉매적열분해반응에서 총기체생성량은 C/O비가 클수록, 접촉시간이 길수록, S/O비가 작을수록 크다.

에틸렌을 최대로 얻자면 C/O비 1.104, S/O비 0.3, 접촉시간 1.5~3.5s를, 프로필렌을 최대로 얻자면 C/O비 1.654, S/O비 0.3, 접촉시간 1~2s를 보장하는것이 합리적이다.

참 고 문 헌

- [1] Dong Xiaoli et al.; Petroleum Science, 2, 1, 32, 2005.
- [2] Zhang Jinling et al.; Petroleum Science, 3, 3, 212, 2006.
- [3] John Everett et al.; World Intellectual Property Organization, 31, 2, 198, 2010.
- [4] Haohua Gao et al.; Energy Fuels, 26, 1880, 2012.

주체104(2015)년 4월 5일 원고접수

Influence of Several Factors on Product Reaction of Light Olefin by Catalytic Pyrolysis of Naphtha

Jong Chol Guk, Kang Myong Chol

The influence of several factors on distribution of naphtha catalytic pyrolysis products by USY-ZSM-5 catalyst on the fixed bed reactor was considered and rational catalytic pyrolysis conditions of producing light olefin was found.

When the mass ratio of C/O is 1.104, the mass ratio of S/O is 0.3 and contact time is 1.5~3.5s, the amount of ethylene is the best and when the mass ratio of C/O is 1.654, the mass ratio of S/O is 0.3 and contact time is 1~2s, the amount of propylene is the best.

Key words: light olefin, catalytic pyrolysis