

연유생산용변성비석의 촉매적수명예측

김정국, 리강호, 최상석

최근 여러가지 촉매반응생산공정과 공정조작을 경제적실리에 맞게 하기 위하여 촉매 활성의 로화과정을 수학적으로 모형화하는 방법으로 촉매의 수명을 예측하기 위한 연구가 심화되고있다.[5]

석유화학공업에서는 촉매의 로화원인을 콕스나 중금속에 의한 로화[2]로 보고 촉매의 활성로화에 대한 동력학적모형과 해석법[4]을 제기하였다. 그러나 고정층반응기[3]에서의 촉매수명에 대한 자료는 발표된것이 없다.

우리는 폐유로부터 운수용연유를 얻는데 리용한 변성비석의 촉매적수명을 통계적회귀분석법으로 예측하고 생산회수와 생산량을 추정하였다.

변성비석촉매의 제조 원료로는 비석과 고령석을 리용하였다.

먼저 비석을 0.1mm이하로 분쇄하고 10% HCl(고액비 1 : 3)로 90~100℃에서 수열처리한 다음 중성이 될 때까지 려과세척하였다. 다음 120℃에서 2h동안 건조하고 500℃에서 3h동안 소성하여 점토(고령석)와 비석의 질량비를 1 : 9로 되게 한 다음 여기에 물유리를 일정한 량 넣고 잘 반죽하였다. 이것을 타정기($\Phi_{\text{겔}}$ 18mm, $\Phi_{\text{안}}$ 6~30mm)로 성형하고 자연 건조한 후 700℃에서 3h동안 소성하였다.

폐유의 조성 폐유는 류분으로 180℃이하의 휘발유성분 5%이하, 180~300℃의 디젤유성분 10%, 운할유성분(300~480℃) 80%정도이며 수분, 찌끼를 비롯한 기타성분이 5%이다.

촉매반응공정과 조건 폐유로부터 연유생산을 위한 고정층접촉분해공정은 그림 1과 같다.

폐유를 기화시켜 휘발유성분은 전자변 11을 통해 열교환기로 보내고 다음 류분부터는 촉매반응기에 보내여 접촉분해시킨다. 한번 생산에서 폐유의 량은 20kg, 반응기에서 촉매 량은 1kg, 분해온도는 400~450℃, 반응압력은 0.08~0.1MPa, 공속은 3 500~4 500h⁻¹이다.

촉매반응은 흡열반응이며 촉매에 가해지는 열에 의하여 열분해생성물인 콕스가 형성된다. 콕스는 촉매활성겔면을 덮으며 따라서 활성이 떨어져 점차 활성로화가 일어난다.

촉매의 활성을 재생시키기 위하여 분해공정에는 재생공정이 함께 설치된다.

반응이 끝난 촉매 탱의 촉매를 질소분위기에서 휘발

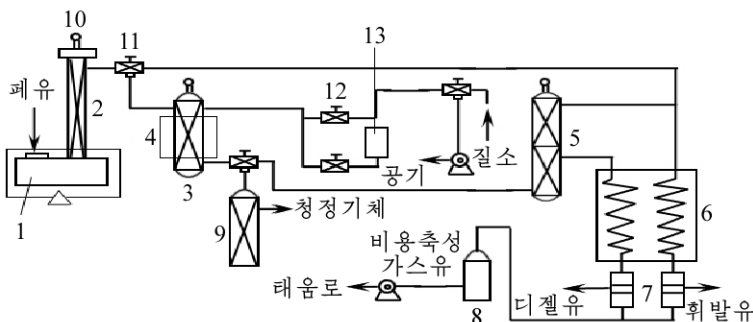


그림 1. 폐유로부터 연유생산을 위한 고정층접촉분해공정
1—가열로, 2—기화기, 3—접촉분해탑, 4—가열기, 5—분별증류탑,
6—열교환기, 7—기액분리기, 8—수분 및 기름분리기, 9—청정기,
10—열전대, 11—3방변, 12—2방변, 13—물공급기

류분을 날려보내고 600℃에서 질소공기변과 공기뿔프로 50~70min동안 폭스를 산화시킨다. 다음 500℃에서 수분을 적하하는 방법으로 15~25min정도 활성화하고 활성화한 촉매는 다시 반응에 참가할수 있다.

수명예측인자설정 공정에서 측정한 인자들은 표 1과 같다.

표 1. 생산회수와 재생회수에 따르는 생산량(kg)

생산회수	새 촉매	재생 1	재생 2	재생 3	생산회수	새 촉매	재생 1	재생 2	재생 3
1	17.1	16.7	15.5	14.8	7	4.6	3.8	3.1	1.5
2	14.5	13.4	12.5	9.8	8	3.5	2.9	2.1	0.5
3	11.6	10.4	9.5	6.8	9	2.2	1.5	1.2	0.3
4	10.2	8.2	7.2	4.7	10	1.1	0.8	0.5	0.2
5	7.8	6.9	5.9	3.3	11	0.6	0.5	0.5	0.1
6	5.9	5.1	4.1	2.3	12	0.4	0.3	0.3	—

생산회수는 한번 재생하여 쓰는 반복회수이며 1회당 촉매접촉분해하는 시간(1.8h)이다. 수명예측인자로는 생산회수에 따르는 생산량으로 설정하였다.

수명예측방법 통계적회귀분석법[1]을 리용하여 매 생산회수의 첫점, 두번째 점, 세번째 점 및 그밖의 점들을 연결하는 곡선을 기여률(R^2)이 높은 모양으로 얻었다. 얻어진 2차함수는 $R^2 > 0.91$ 이었다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 추산한 2차함수의 연장으로 재생회수와 생산회수, 총수명을 추산할수 있으며 지적된 변성촉매로 생산할수 있는 생산량을 예측할수 있다.

추산한 $y = ax^2 + bx + c$ 함수의 결수와 기여률은 표 2와 같다.

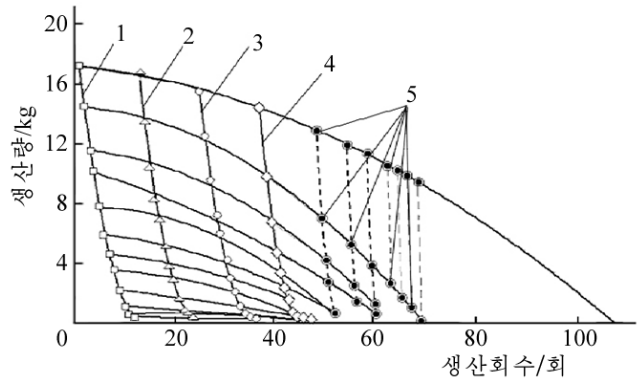


그림 2. 생산회수에 따르는 생산량의 변화
1—새 촉매, 2—재생 1, 3—재생 2,
4—재생 3, 5—추산점

표 2. 회귀분석법으로 구한 2차함수결수와 기여률

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

추산한 생산회수는 107회이며 1회당 접촉분해반응시간이 1.8h이라는데로부터 예측한 총수명은 192h정도이다.

또한 재생을 10회까지 할수 있으며 생산회수 69회까지는 재생하여 2회이상 반복리용할수 있으나 70회부터는 1회 리용하고 다시 재생해야 한다는것을 알수 있다.

예측한 생산량은 550.6kg이다.

맺는 말

폐유로부터 연유를 생산하는데서 우리 나라의 풍부한 원료로 만든 변성비석의 촉매적수명을 통계적회귀분석법으로 예측하였다.

예측한 촉매수명은 192h정도이며 10회 재생후로는 매번 재생하며 550.6kg의 연유를 얻을수 있다.

참고 문헌

- [1] 한광룡; 통계적추론, 김일성종합대학출판사, 130~150, 주체99(2010).
- [2] J. A. Moulijn et al.; Applied Catalysis, A 212, 3, 2001.
- [3] A. G. Gayubo et al.; Chemical Engineering Science, 58, 5239, 2003.
- [4] 出井一夫 等; 化學工學論文集, 21, 6, 972, 1995.
- [5] 山本靖夫 等; 化學工學論文集, 24, 4, 972, 1998.

주체103(2014)년 10월 5일 원고접수

The Prediction of Catalytic Life Time of the Modified Zeolite for Production of Fuel Oil

Kim Jong Guk, Ri Kang Ho and Choe Sang Sok

We have proposed the method using statistical regression analysis to predict catalytic life time, product volume, operation time of the modified zeolite catalyst. The life time is 192h and fuel oil can be obtained 550.6kg when we treated 20kg of waste oil with modified zeolite catalyst 1kg.

Key words; fuel oil, modified zeolite, catalytic life time