

Naphtha 의 熱分解에 依한 Olefin 의 生成에 關하여

南 宮 寔* · 表 孝 廣**

On the Olefin Formation by Thermal Cracking of Naphtha

Shik Namkoong* · Hyo-Kuang Bae**

*, **Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Thermal cracking of n-Hexane, the major component of naphtha was carried out the similar temperature range of commercial naphtha cracking unit operation, in order to search the data for reactor design.

In this work the lighter fraction of naphtha and the n-Hexane were decomposed thermally at the reaction temperature range 650—800°C and catalytically at 600~700°C for the comparison.

The gaseous product was analyzed by gas chromatography.

The combination of the mole fractions of gaseous product and equilibrium constants (K_n) of several subsystems in all the decomposition reaction was plotted against the pyrolysis severity function ($t \cdot \theta^{0.06}$).

Then, distribution of the major gas components could be roughly predicted by the severity function.

The actual weight percent of ethylene was 15~25% in the range of pyrolysis severity function 1300~1500 and was compared with the estimated value from the empirical equation proposed by H. R. Linden and J. M. Reid⁽¹⁾.

It is possibly considered that n-Hexane can be used as the representative component to obtain the reactor design data of naphtha cracking unit experimentally, for the difference of gas distribution between naphtha and n-Hexane cracking was not clearly found.

1. 緒 論

Naphtha 를 熱分解하여 ethylene 을 얻는 工程에는 大別하여 (a) 管式加熱爐法(tubular heater 法), (b) Steam cracking 法, (c) 移動層法(T. P. C. 法, Pebble heater 法, Sand cracker 法, Höchst 法, F. T. C 法) (d) 蓄熱爐法, (e) 部分燃燒法, (f) Catalole 法⁽²⁾ 등이 있으며 工業的인 分解溫度는 700~800°C 가 普通이다.

本實驗에서는 naphtha의 溜分(55~175°C)과 n-Hexane 을 650~800°C 에서 熱分解하여 그 組成을 求하였다. 元來 naphtha 는 炭化水素의 多成分의 混合物이며 熱分解反應에서는 反應生成物의 種類가 많으므로 어느 反應

이 反應系를 支配한다고 말하기는 매우 困難하나 이들 反應中에 몇 個의 subsystem 을 생각하면 氣體生成物中의 主成分인 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , H_2 등의 組成을 大略豫測할 수 있다⁽³⁾. 卽 이 subsystem 의 平衡定數(K_n)와 生成氣體組成의 組合에 對하여 Pyrolysis severity function ($t \cdot \theta^{0.06}$)을 plot 하고 氣體成分中 水素의 mole 分率을 適當히 假定하면 다른 成分의 mole 分率을 알 수 있다. 이때 mole 分率의 和이 거의 1 이 될 때까지 水素의 mole 分率을 假定하여야 한다. 또한 ethylene 의 收率(wt%)도 實驗値와 實驗式⁽¹⁾에서 計算한 理論値를 比較하였다.

熱分解時와 同一方法으로 Silica-Alumina 觸媒를 使用하여 接觸分解하여 生成氣體의 組成과 그 中の ethylene 收率을 熱分解時와 比較하였다. 또한 多成分系인 naphtha

*, ** 漢陽大 工大 化工科

와純粹한 n-Hexane의熱分解時生成된氣體組成과前述한 plot을檢討하므로써 naphtha分解裝置設計에必要한 data를 얻는데 n-Hexane을使用하여도無關할지를檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 試料

Naphtha: 大韓石油公社의 naphtha(比重 0.767)을 Raschig Ring으로充填한小形 packed column蒸溜裝置로 55~175°C의溜分을取하고每實驗마다 100 ml을取하였다.

n-Hexane: E. Merck製 一級試藥을 그대로 100 ml씩取하여實驗하였다(比重 0.667).

2.2 實驗方法

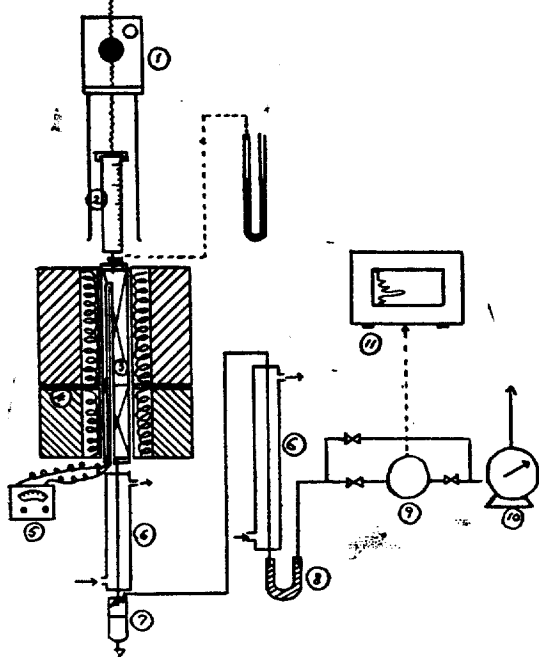


Fig. 1 Experimental apparatus of naphtha (or n-Hexane) cracking

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| ① Microfeeder | ⑦ Trap |
| ② Syringe(5) ml, 190 ml) | ⑧ Glass wool |
| ③ Reactor | ⑨ Gas collector |
| ④ Electric furnace | ⑩ Gas flow meter |
| ⑤ Pyrometer | ⑪ Gas chromatography |
| ⑥ Condenser | ⑫ Manometer |

實驗裝置의 略圖는 Fig. 1에 圖示하였다. 試料 100 ml을注射器에取하여 Microfeeder에裝置하고反應時間을調節하기爲하여 Microfeeder Screw의降下速度와注射器의크기를바꾸어試料供給速度를 1.05~1.98 ml/min 되게하였고,反應器의길이를 8.5 cm(22 mmφ, 石英片充填)와 28 cm(22 mmφ, 充填物없음)의

石英管을使用하여分解反應時間을調節하였다.

反應器下部에急冷 condenser를 붙여生成物을急冷시켜氣液成分을分離하였고分離된氣體를 Gas collector에小量捕集하고大部分을 Gas flowmeter로 보내어生成된氣體量을測定하였다.每實驗마다 trap을 열게되므로外部에서들어간空氣가 완전히 씻어나왔는지를알기爲하여試料의約半量이供給되었을때부터 종종生成氣體의小量을採取하여 "MS-13X" Column으로生成氣體中の空氣痕跡을調査하였다. Recorder에空氣의痕跡이 거의 나타나지 않을때 Gas collector에生成氣體를小量捕集하고注射器로 1~1.5 ml을取하여 DMF (Dimethyl Formamide) Column으로定量하였다. DMF column은 750°C~800°C에서燒成된 60~80 mesh의 Activated Alumina 100 g에對하여 38 g의 DMF를吸着⁽⁴⁾시켜 column 1 m當 10~12g을充填하여使用하였다.

2.3 氣體成分의 分析, 確認 및 組成計算

Gas chromatography는 mV-Recorder를購入하여本研究室에서組立한 것이며 그操作條件은 다음과 같다.

Column length: 3 m

Cell current: 105~115 mV

Chart speed: 12.5 mm/min

Carrier gas: H₂ (about 30 ml/min)

Pressure [psig]: 6.5~7.0

Temperature: Room temp.

氣相炭化水素의 Chromatograph가 이미 알려져 있으므로⁽⁶⁾ 同一條件(充填物, Column의 길이, Carrier gas의流速等)에서分析하고各成分의保持時間을測定하므로써各成分을確認할 수 있었다. Fig. 2는 Chromatograph의 한例이다.

各成分氣體의組成은 peak의面積에各成分의相對灵敏度⁽⁶⁾를 곱하고 이總和에對한各成分의百分率로부피比를 나타내었다. 水素는生成氣體가理想氣體라고 생각하여氣體의全體 무게, 부피와液體의 무게, 試料의 무게 등에서 rough하게計算하였다.

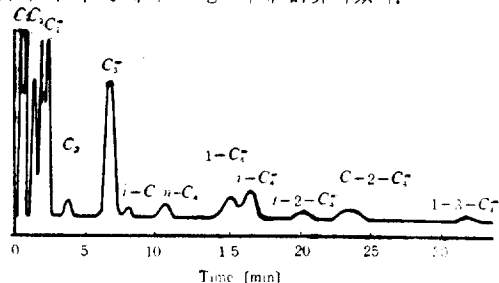
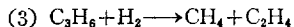
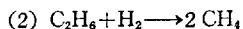
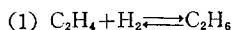


Fig. 2 Gas Chromatograph of Hydrocarbons(Carbon No. 1~4) when used Dimethyl Formamide column

3. 實驗結果 및 考察

H. H. R. Linden, et al은 petroleum oil, natural gas oil, Shale oil 등을 熱分解하였을 때 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , H_2 등이 主成分이라 보면 이들의 氣體成分의 組成은 二次的氣相反應에 依하여 解釋할 수 있다고 報告하였다⁽¹⁾⁽³⁾. 一次的分解反應이 거의 일어났을 경우에 二次的 氣相反應이



와 같은 Subsystem이라 하면 廣範圍한 實驗 data에서 다음과 같은 關係가 있다고 하였다. 但

$$y_{\text{C}_3\text{H}_8}/\pi^{1/3} \cdot y_{\text{CH}_4} = \phi_3(t \cdot \theta^{0.06}) \quad (1)$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_6}/\pi^{1/3} \cdot y_{\text{CH}_4} = \phi_2(t \cdot \theta^{0.06}) \quad (2)$$

$$f_3/K_3 = \phi(t \cdot \theta^{0.06}) \quad (3)$$

$$y_{\text{CH}_4}/\pi^{1/3} \cdot y_{\text{H}_2} = \phi_1 \cdot \phi_3 \cdot K_3 = \alpha \quad (4)$$

단 $f_3 = \frac{y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{y_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot y_{\text{H}_2}}$ 이다.

따라서 y_{H_2} 를 適當히 假定하므로써 다음의 (6)式에 따라 그 組成을 豫測할 수 있다. 또한 總供給試料에 對한 ethylene의 收率(%)를 쉽게 알기 爲하여 試料의 C/H比, $t \cdot \theta^{0.06}$, π 의 函數로 表示된 (5)式을 提出하였다⁽⁴⁾.

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{의 } \omega\% = \left[\frac{220}{(\text{C/H})} - 16 \right] \left[e^{-\left\{ \frac{t \cdot \theta^{0.06} - 1750}{45(\text{C/H})} \right\}} \right] [1 - 0.75 \log \pi] \quad (5)$$

여기서 t 는 反應溫度이다.

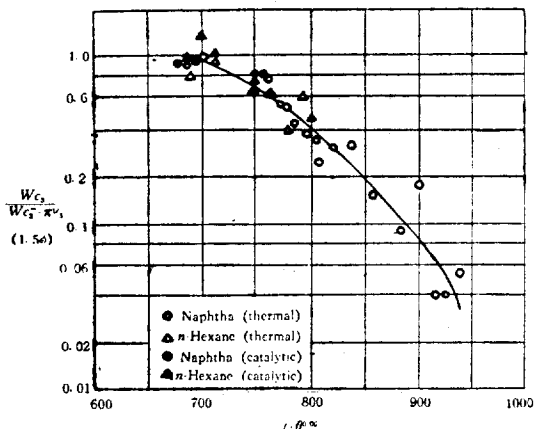


Fig. 3 Effect of Pyrolysis Severity on $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ Weight ratio. ($t \rightarrow ^\circ\text{C}$)

本實驗의 Data로써 Fig. 3, 4, 5와 같이 $t \cdot \theta^{0.06}$ 에 對하여 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 를 plot하고 Fig. 6에에서는 θ 에 對하여 α 를 plot하였다. Naphtha와 n-Hexane의 差異, 分解方法에 다른 差異를 發見하기 爲하여 한 graph內에 함께 plot하였으나 試料, 分解方法에 따른 差異는 發見할 수 없었으며 거의 같은 傾向을 나타내고 있다.

Fig. 3, 4, 5, 6과 다음 (6)式에서 各成分의 大略의 組成을 豫測할 수 있다. 卽,

$$y_{\text{H}_2} = \text{Assumed value}$$

$$y_{\text{CH}_4} = \alpha y_{\text{H}_2} \pi^{1/3}$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_6} = \alpha \phi_2 / K_3 \cdot \pi^{1/3}$$

$$y_{\text{C}_3\text{H}_8} = \alpha \phi_1 \phi_2 / K_1$$

(6)

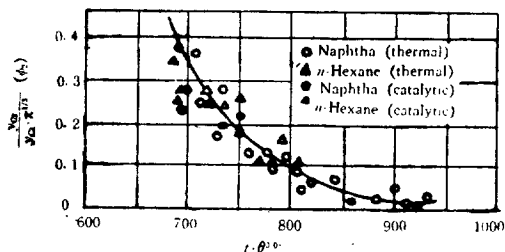


Fig. 4 Effect of pyrolysis severity on $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ mole ratio. ($t \rightarrow ^\circ\text{C}$)

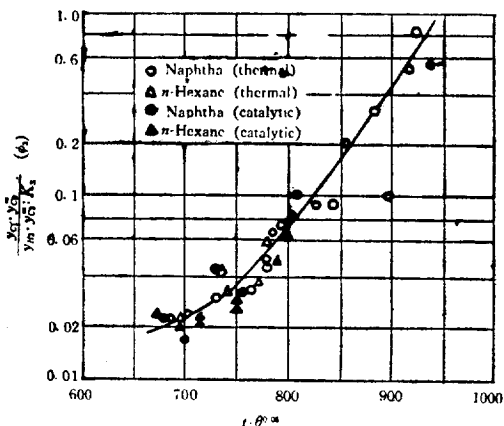


Fig. 5 Effect of pyrolysis severity on approach of $\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ system to equilibrium ($t \rightarrow ^\circ\text{C}$)

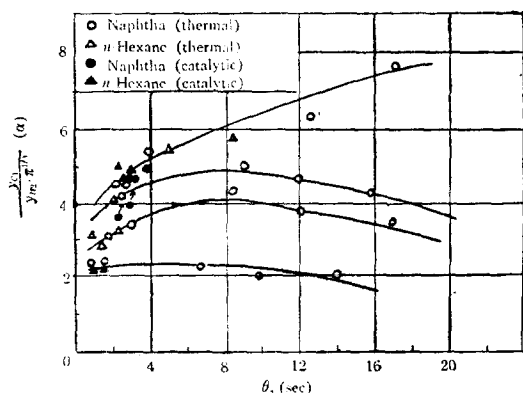


Fig. 6 Relationship between pyrolysis temperature ($t^{\circ}\text{C}$), reaction time (θ) and calculated CH_4/H_2 mole ratio

에서 y_{H_2} 를 假定하면 各組成이 計算되고 그 組成의 합이 거의 1이 될 때까지 試行錯誤方法에 依하여 組成을 求할 수 있다.

Subsystem의 平衡定數(Kn)는 標準自由에너지(ΔF°_T)에서 求하였다⁽⁸⁾. ΔF°_T 를 溫도의 函數로 나타내면 다음의 (7), (8), (9)式과 같다

Subsystem (1)

$$\Delta F^{\circ}_T = -30900 + 17.3 T \log T - \frac{4.9}{10^4} T^2 + \frac{4.67}{10^7} T^3 - 18.7 T \quad (7)$$

Subsystem (2)

$$\Delta F^{\circ}_T = -1475 + 5.59 T \log T + \frac{9.57}{10^4} T^2 - \frac{3.28}{10^7} T^3 - 19.7 T \quad (8)$$

Subsystem (3)

$$\Delta F^{\circ}_T = -9157 + 9.17 T \log T - \frac{8.65}{10^4} T^2 + \frac{3.9}{10^7} T^3 - 28.1 T \quad (9)$$

여기서 T 는 Kelvin degree이다.

Table 1. K values at the reaction temperature

Temp [$^{\circ}\text{C}$]	650	700	750	800
Subsystem				
(1)	11.7	4.51	1.95	0.2
(2)	11000	8710	4270	2950
(3)	355	234	193	133

Fig. 7은 實驗에서 얻은 ethylene의 收率과 Linden의 實驗式(5式)에서 求한 計算値를 함께 plot하여 比較하였다. Fig. 8은 接觸分解時의 ethylene의 收率을 나타내고 있다.

$t \cdot \theta^{0.06}$ 이 約 1400以上에서는 Linden式에서의 計算値와 本實驗値의 큰 差異는 없으나 約 1350以下에서는

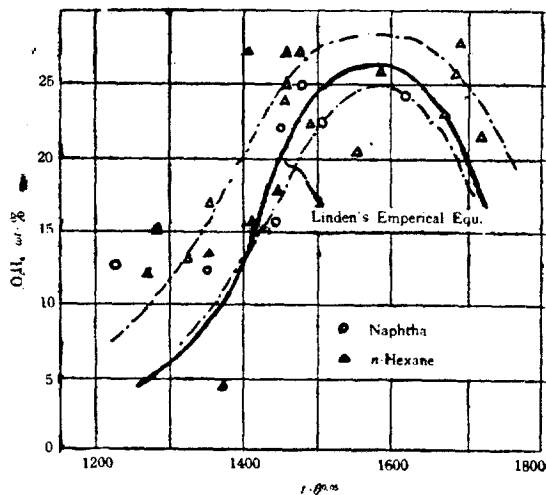


Fig. 7 Effect of pyrolysis severity function on ethylene yield ($t \rightarrow ^{\circ}\text{F}$)

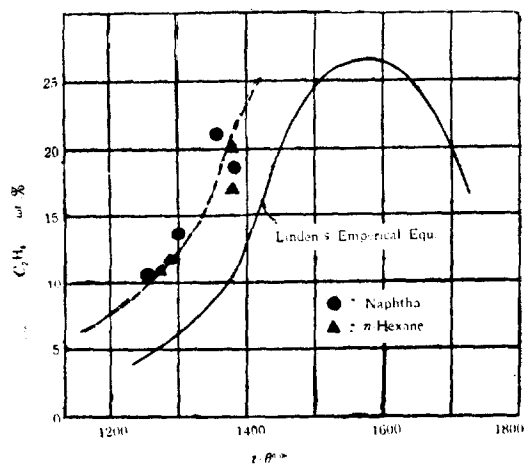


Fig. 8 Effect of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst on ethylene yield ($t \rightarrow ^{\circ}\text{F}$)

크게 差異가 있었다. Fig. 8에서 ethylene 收率에 對한 觸媒의 影響은 거의 發見할 수 없으나 pyrolysis severity function에 對한 關係는 熱分解時와 같은 傾向을 나타내고 있다.

4. 結 論

(1) Naphtha와 n-Hexane은 앞의 plot에서 현저한 差異를 發見하지 못하였으며 Naphtha 分解裝置設計에 對한 諸因子의 究明에 n-Hexane이 代置될 수 있는 餘地를 보였다.

(2) Pyrolysis severity function이 1400以上에서는 既往의 實驗式値와 거의 一致하며 ethylene의 收率은

20~25%이었다(Fig. 7 參照).

(3) Naphtha 등을 熱分解할 때 前述한 實驗條件의 範圍에서 pyrolysis severity function ($t \cdot \theta^{0.06}$), 反應時間(θ), subsystem 의 平衡定數(K_n) 등을 알 수 있을 때 主要成分의 組成을 大略豫測할 수 있다.

(4) 觸媒使用時의 ethylene 의 收率は 熱分解時와 거의 差異가 없었다.

記 號

C/H; Carbon-Hydrogen weight ratio of feed.

f_n ; partial pressure product.

K_n ; f_n at equilibrium.

t ; Maximum temperature in flow reactor [$^{\circ}\text{C}$ or $^{\circ}\text{F}$]

θ ; Reaction time based on π , free volume of reaction zone and total exit gas flow rate, neglecting volume contribution of non gaseous products as calculated from ideal gas law [sec.]

y ; Mole fraction of components in total exit gas.

z ; weight of one gas component converted per unit mass of sample [%]

參 考 文 獻

- (1) Linden, H.R. and J.M. Reid; Chem. Eng. Prog. **55**, 71, 77 (1959)
- (2) 日本石油學會編; 分解, 酸化, pp. 58~70, 朝倉書店(日本) (1962)
- (3) Linden, H.R. et, al; Ind. Eng. Chem., **47**, 2467 (1955)
- (4) 荒木 峻, 益子洋一郎, 丸川正生; ガスクロマトグラフィ―第三集, p. 60, (東京南江堂) (1962)
- (5) 荒木 峻, 益子洋一郎, 丸川正生; ibid p. 59 (東京南江堂) (1962)
- (6) 日本化學會編; 實驗化學講座 續 9, ガスクロマトグラフィ―, p. 141 (日本丸善) (1956)
- (7) Smith, J.M. and H.C. Van Ness; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, p. 416 McGraw Hill (1956)