

나프타 열분해 공정시 생성되는 탄소침적체의 특성과 억제에 관한 연구

김관문, 김남희, 정성욱*, 김성현*

고려대학교 환경시스템공학과

고려대학교 화학공학과*

the Property and Inhibition of Coke in Naphtha Cracking

Kwan Moon Kim, Nam Hee Kim, Seong Uk Jeong*, Sung Hyun Kim*

Dept. of Environmental System Eng., Korea University

*Dept. of Chemical Eng., Korea University

서론

석유화학산업의 눈부신 발전은 현대사회를 더욱 풍요롭게 만들고 있으나 그와 함께 발생하는 엄청난 양의 석유화학 폐기물은 기존의 매립이나 소각에 의한 방법으로 처리하는데 한계가 있어 환경오염의 주요인이 되고 있다. 열분해는 열을 가하여 유기 물질을 분해 시킴으로써 고가의 원료 물질이나 연료를 회수 할 수 있고, 공정 자체에서 발생하는 대기 오염 물질이 거의 없으며 2차 오염물질이 없다는 장점으로 인해 매립과 소각을 대체할 수 있는 환경친화적 처리대안으로 기대를 모으고 있는 신기술 중 하나다. 하지만 열분해 공정이 아직 확립되어 지지 못한 이유는 바로 낮은 경제성 때문인데 이러한 낮은 경제성의 주원인으로 열분해 반응기 내에 발생하는 탄소 침적 현상을 들 수가 있다. 탄소 침적 현상은 반응기 내부에 발생하여 열전달을 저해하며 지속적인 탄소 침적 현상으로 인하여 공정을 멈추어야만 하는 결과를 초래한다. 또한 탄소 침적체를 제거하기 위하여 산화방법 및 직접 사람의 세척 작업을 필요로 하는데 이는 반응기내의 부식을 초래하며 반응기내의 열분해 가스로 인하여 인체에 매우 위험한 과정이다. 본 연구에서는 나프타(naphtha)의 열분해(steam cracking)시 관형 반응기 내에 발생하는 탄소 침적체의 원인을 규명하기 위하여 온도에 따른 탄소 침적의 영향과 나프타와 스팀(steam)의 질량비에 따라 탄소 침적량의 증감을 조사하였으며 마지막으로 황성분이 탄소침적체에 미치는 영향을 확인할 예정이다. 한편 폐윤활유의 열분해 실험을 통해 반응기 벽면의 굴곡변화에 따른 유동성향상으로 인한 탄소침적량의 증감을 연구하였다.

이론

열분해 공정은 일반적으로 free radical mechanism에 의해 설명되어 진다. 개시단계에서는 탄소와 탄소간의 결합이 열에 의하여 끊어지면서 라디칼을 형성하게 된다. 성장단계에서는 연속적인 열분해 반응으로써 지속적인 라디칼을 형성하게 되며 마지막으로 종결단

계에서는 라디칼 결합이나 재배치에 의해 안정된 형태의 생성물을 만들어 내게 된다. 열분해 공정시 자유라디칼 반응에 의하여 올레핀들이 다량 생성되는데 이러한 물질들은 계속적인 열분해 과정의 부반응으로 인하여 고리화반응, 탈수소화 과정을 거치면서 방향족 화합물을 형성시키게 된다. 이 과정에서 생성되는 올레핀이나 방향족 화합물들이 탄소 침적 전구체로 알려져 있다. 이렇게 생성된 방향족 화합물들은 계속적인 탈수소화 반응과 축합반응을 거치면서 polyaromatics 형태의 화합물들을 생성시키는데 이 화합물들이 연속적인 탈수소화 과정과 축합반응을 통하여 결국에는 반응기 벽면에 형성되는 탄소 침적체가 된다. 탄소 침적체는 탄소 침적 전도체를 경유하게 되며 이는 크게 고온에서 아세틸렌(acetylene)을 경유하는 경로와 저온에서 방향족(aromatic)을 경유하는 경로, 두가지로 알려져 있다.

실험방법

대상물질은 나프타의 주성분인 헥산(hexane)과 펜탄(pentane)으로 선정하였으며 각각의 열분해 실험을 실시하였다.(그림1) 정량펌프를 이용 물과 납사를 일정한 비율로 공급하였고 공급된 물과 납사는 300°C로 가열되어 증기로 변하게 된다. 여기에서 증기로 혼합된 반응물들은 주 반응기로 주입되어 반응이 일어나게 되는데 주 반응기는 네 개의 Heating Zone으로 나누어져 있다. 첫 번째의 Heating Zone은 Preheater의 역할을 하게 되며 600°C로 유지되고 800°C~900°C의 Heating Zone를 지나게 되면서 주 반응인 열분해 반응을 일으키게 되며 생성물로 전환된다. 여기에서 세 개의 Heating을 세 개의 다른 제어기로 제어를 함으로써 반응기의 온도가 반응이 일어남으로 일어나는 흡열반응의 반응온도를 일정하게 유지시킨다. 생성된 기체상의 생성물들은 두 개의 응축기를 거치면서 액체상의 생성물로 변환되도록 하였다. 헥산 또는 펜탄과 steam의 ratio에 따른 coke 침적량을 정량적으로 확인하였다. 또한 굴곡이 탄소침적에 미치는 영향을 알아보기 위하여 연속식 반응기 상단 내부에 굴곡을 준 8cm, 8.5cm, 9cm의 알루미늄 시편을 설치하여 반응기 벽면에 탄소침적체의 양을 측정하였으며 이때 주입물은 폐윤활유를 넣어 시편 자체에 생성되는 탄소침적체의 양도 측정하였다. (그림6)

실험결과 및 고찰

- ① 반응온도가 800°C에 비해서 900°C에서 탄소침적체의 양이 약 2.5배 증가하였다. (그림 3) 탄소침적체는 온도가 상승할수록 증가하며, 탄소침적량에 가장 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 나프타와 스팀간의 질량비는 질량비가 증가할수록 탄소침적체의 양이 줄어들며, 스팀이 약 50%정도 주입될때 무려 탄소침적량이 50%이상 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만 질량비를 0.5에서 두배, 세배, 네배 이상 높여 스팀을 공급했을때 탄소침적량의 감소는 스팀의 양에 비해 그리 효율적이지 못한것으로 보여진다. (그림 4, 5)
- ② 황화합물은 1-Dodecanethiol과 1-Butanethiol을 선정하였으며 황의 첨가는 탄소침적량을 감소시킨다. 나프타 열분해시 황을 포함하는 화합물을 첨가하는 경우 탄소침적 현상이 감소하는 것으로 알려져 있는데 황 성분은 반응기 금속 표면을 덮어 탄소침적의 활성점이 되는 것을 막아주는 역할을 한다. 다시 말하면 황 성분은 철과 결합하여 산화철이 탄소침적의 촉매역할을 하는 것을 저해하면서 탄소침적을 줄이는 효과를 가져오는 것이라 할 수 있다.

③ 일정한 굴곡을 준 금속시편을 반응기 내부 중앙에 벽면과 닿지 않게 설치하였으며 이때 반응기 자체에 탄소침적체의 양은 굴곡을 많이 줄수록 줄어들었다. 굴곡에 의한 난류 형성 및 유체의 유동성의 증가로 반응기 벽면의 탄소침적이 줄어드는 것이라 할 수 있다. 한편 금속시편 자체에 생성되는 탄소침적체의 양은 증가하였으며 이는 시편내 굴곡이 위치한 부분에 많은 탄소침적체가 생성되었기 때문이라 판단된다.(그림6)

결론

나프타 열분해 공정시 스팀의 첨가는 탄소침적체의 양을 현저하게 감소시키게 된다. 스팀과 나프타의 질량비가 0.5 이상에서 두배, 세배 증가함에 따라 탄소침적체의 양은 미세하게 감소하며 황은 탄소침적을 억제하는 효과가 있다. 반응기 벽면의 굴곡이 심할수록 유체의 유동성을 증가시켜 탄소침적 현상을 억제한다.

감사

본 연구는 한국학술진흥재단의 BK 21 사업과 LG화학 기술연구원의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사드립니다.

Reference

1. M. Bajus, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 741(1981)
2. J. B. Price, M. J. Bennett, "Oxidation of an Ethylene Steam Cracker Pyrolysis Tube Deposit in Water Vapor and Its Enhancement by Inorganic Catalysts", *Coke Formation on Metal Surfaces*, ACS Symposium Series, New York, 202(1982).
3. L. F. Albright, J. C. Marek, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 751(1988)
4. M. L. Poutsma, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **54**, 5(2000).
5. K. Shekhar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1364(1999).

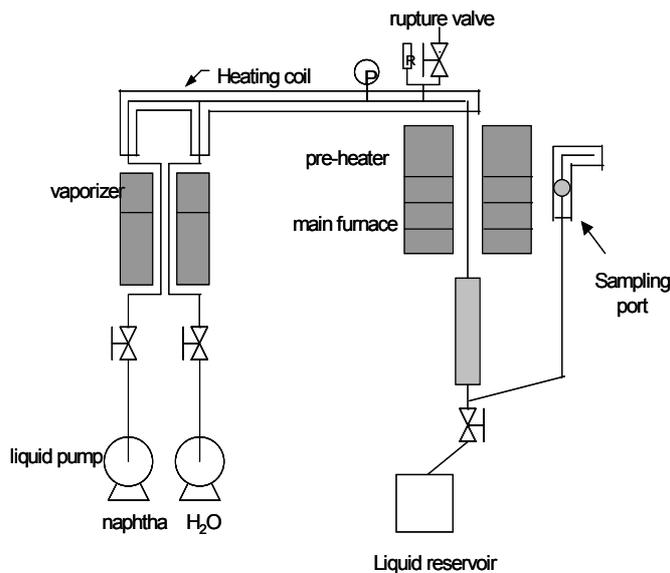


그림 1. 나프타 열분해 장치

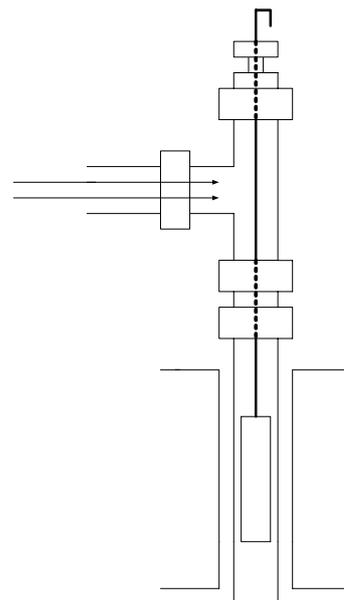


그림 2. 금속시편 설치 단면도

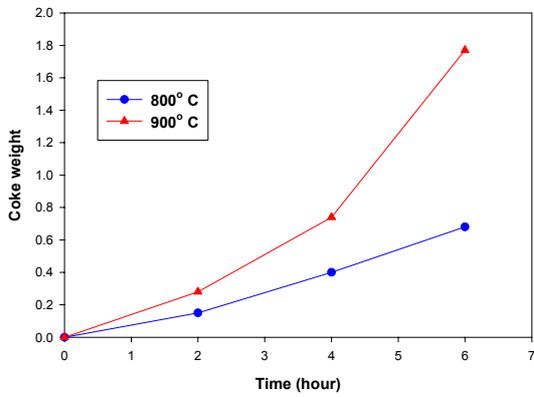


그림 3. 온도에 따른 탄소침적량

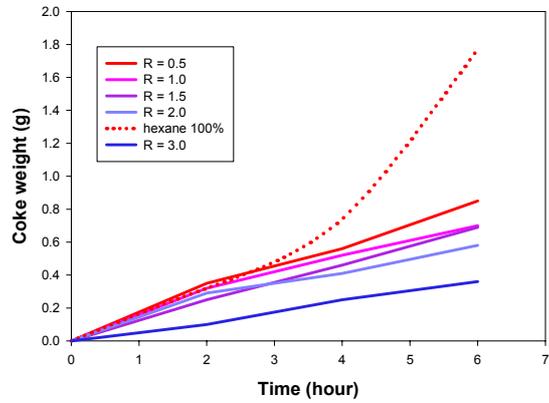


그림 4. 헥산 열분해시 스팀/나프타 질량비에 따른 탄소침적량의 변화

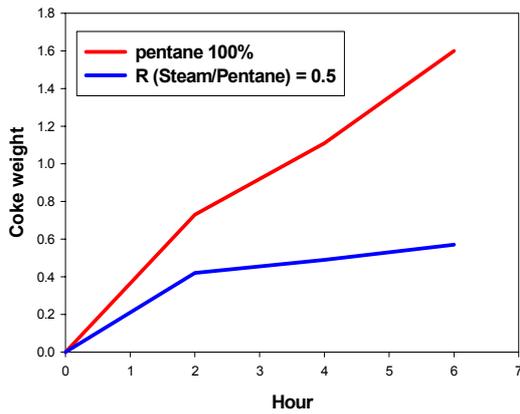


그림 5. 펜탄 열분해시 스팀/나프타 질량비에 따른 탄소침적량의 변화

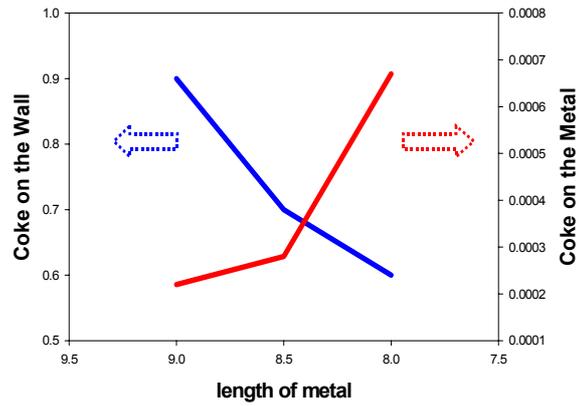


그림 6. 반응기 굴곡에 대한 탄소침적량의 변화