

한국에너지공학회(2001년도)
추계 학술발표회 논문집 P83~86

폐윤활유 열분해 반응기에서 탄소 침적 현상에 관한 연구

정성욱, 김관문*, 김성현

고려대학교 공과대학 화학공학과
*고려대학교 공과대학 환경시스템공학과

Coke Formation in Pyrolysis Reactor of Waste Lubricating Oil

Seong-Uk Jeong, Kwan-Moon Kim*, Sung-Hyun Kim

Dept. of Chemical Eng., Korea University
*Dept. of Environmental System Eng., Korea University

서론

최근 에너지 고갈 환경문제 등으로 인해 폐유, 폐플라스틱 및 탄화수소류의 폐기물 재활용에 관한 여러 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서 처리방법이 간단하고 경제적인 열분해 공정에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 열분해 공정은 과도한 에너지 소비, 타르 생성, 반응기 내의 탄소 침적 현상등의 해결해야 될 문제들이 남아있다. 이 중에서 탄소 침적현상은 탄화수소의 열분해 과정에서는 반응기 벽면에서의 국부적인 과열로 인해 필요이상으로 공급된 고에너지가 열분해 반응물의 주사슬인 탄소와 탄소간 결합을 끊는 대신 탄소 주위의 치환체들을 분해시킴으로써 불안정해진 탄소들이 서로 뭉쳐져 덩어리를 형성하는 현상을 의미한다. 반응기 벽면에 형성된 탄소 침적체는 열전달과 유동흐름을 저해함으로써 에너지 소모를 증가시키며 고온과 균일한 혼합상태를 필요로 하는 열분해 반응이 더 이상 진행되지 못하도록 만드는 결과를 초래한다. 현재까지 여러 연구자들에 의하여 탄화수소의 열분해 반응에 관한 많은 연구가 수행되었지만 폐윤활유의 탄소 침적에 관한 연구는 수행되어진 바 없다. 본 연구에서는 폐윤활유 열분해 시 발생하는 탄소 침적 현상에 대한 실험적인 접근방법으로 탄소 침적 현상 발생의 원인, 운전 조건에 따른 탄소 침적, 폐윤활유 내에 존재하는 여러 가지 금속원소들에 의한 탄소 침적 발생의 민감도를 확인하였다. 또한 첨가제 주입에 의한 탄소 침적 방지를 위한 연구를 수행하였다.

이론적 배경

① 열분해 과정에서 탄소 침적체 형성 기작

열분해 과정에서 발생하는 탄소 침적체 형성의 mechanism은 그림 1과 같다. 열분해 과정에서 반드시 탈수화 과정을 거치게 되며 이는 올레핀과 방향족 화합물을 생성시킨다. 이러한 물질들을 탄소 침적 전도체라고 하는데 이 물질들의 condensation-dehydrogenation과정의 연속적인 반복으로 인하여 탄소 침적체가 형성된다.

탄소 침적체 형성의 반응경로는 크게 두 가지로 나누어진다. 첫 번째의 반응 경로는 acetylene을 경유하는 경로로 ethylene으로부터 탈수소화 과정을 거쳐 탄소 성분끼리의 반응으로 인하여 생성되며 이는 900-1000℃에서 이루어진다. 두 번째는 방향족 화합물의 탈수소화로 인한 라디칼들의 결합으로 polyaromatics가 형성된 후 연속적인 탈수소화로 인하여 발생하며 이는 400-600℃에서 발생한다.

② 윤활유 첨가제에 의한 탄소 침적

윤활유에는 윤화유의 성능을 향상시키기 위한 여러 가지 첨가제가 20%정도 혼합되어있다. 첨가제 중에는 여러 가지 금속원소(Ca, Mg, Cd, Pb 등)이 포함되어 있으며 이는 탄소 침적에 영향을 준다. Zn 계열의 화합물들은 산화 방지제, 부식 방지제, 마모 방지제 등으로 사용되는데 이는 탄소 침적 증가시키는 역할을 한다.

실험 방법

탄소 침적 현상에 관한 기초적인 연구를 수행하기 위하여 그림 2과 같은 실험장치를 이용하여 실험을 수행하였다. 저장용기에 저장된 윤활유, 폐윤활유, 윤활기유 또는 첨가제를 액체 주입용 펌프를 이용하여 1.00g/min으로 열분해 반응기에 주입하였다. 윤활기유에 첨가된 첨가제들을 모두 분산시키기 위하여 교반기를 이용하였다. 반응기로 들어가는 액체의 주입 속도를 느리게 하여 반응기로 주입된 모든 시료들이 열분해 되어 탄소 침적체의 최대 값을 측정하고자 하였다. 주입된 폐윤활유는 반응기를 지나면서 열분해 반응이 진행되어 더 작은 탄화수소들로 분해되어 기체상태의 생성물을 발생시키고 기체생성물들은 응축기를 지나면서 액체상태의 생성물로 전환된다. 반응기내의 반응온도를 500℃ 또는 600℃로 일정하게 유지시키기 위하여 반응기를 두 부분으로 나누었으며 각각 열전쌍을 설치하여 반응기 온도를 균일하게 유지하였다. 반응기의 재질은 stainless steel(sus 316L), Hastelloy로 기계적인 세척 작업을 통하여 반응기 벽면에 다른 이물질이 없도록 처리하였다. 1회 반응시간은 2시간으로 하였고 각 반응 후 반응기 밑부분에 반응하지 않은 미반응물들을 제거하였다. 각각 실험후 반응기 무게의 증감으로 탄소 침적 경향을 확인하였으며 유기 원소 분석 등을 통하여 탄소 침적체를 분석하였다.

실험결과 및 결론

① 탄소 침적체 형성 경향

폐윤활유 열분해시 나타나는 탄소 침적체의 온도에 따른 형성 경향을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에 나타난 결과에 의하면 반응기 벽면에 생성되는 탄소 침적체는 3회 열분해 실험이후에 급격한 증가를 나타내고 있다. 이는 처음에 생성된 탄소 침적체는 탄소 침적 전도체와 친화성이 높아서 탄소 침적체 형성 시 탄소 침적 현상을 급격히 증가시킨다. 유기 원소 분석 방법에 의한 탄소 침적체의 C:H의 원소 비율은 1:0.5, 타르 1:0.67, 폐윤활유 1:1.8로 나타났다. 이 결과로부터는 탄소 침적체가 생성되는 과정에서 탈수소화 과정이 진행됨을 확인할 수 있었다.

② 황성분의 영향

윤활유에 첨가되는 첨가제 물질 중에 존재하는 황성분은 탄소 침적 현사에 많은 영향을 준다. 황성분은 반응기 표면에 산화철과 반응하게 되며 산화철은 FeS계열로 변환된다. 이렇게 변환된 반응기 표면은 매우 안정하게 되며 반응기 표면에서 탄소 침적 촉매작용이 없어지게 되며 탄소 침적 현상을 줄일 수 있다. 또한 황은 탄소 침적체 형태를 변환시키게 되어 구형 탄소 침적체가 아닌 판형 탄소 침적체를 형성한다.

③ 반응기 재질의 영향

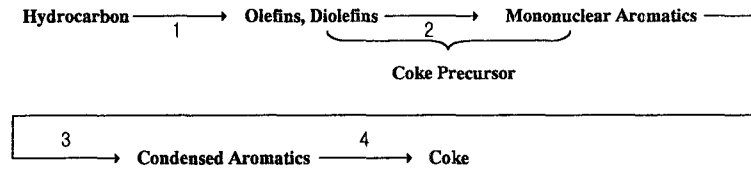
반응기의 재질은 반응기 벽면에 형성되는 탄소 침적체 형성에 큰 영향을 미친다. 반응기의 재질이 Fe계열로 이루어진 경우에는 반응기의 산화로 인하여 산화철로 전환되며 이는 탄소 침적 발생의 촉매제 역할을 하여 탄소 침적을 증가시킨다. Ni계열의 반응기를 사용할 시에는 탄소 침적 감소의 경향을 보인다. 이는 Ni계열에서 탄소 침적이 증가하는 납사 열분해 결과와 상반되는 결과이다.

감 사

본 연구는 유변공정연구센터(한국과학재단 ERC)의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사드립니다.

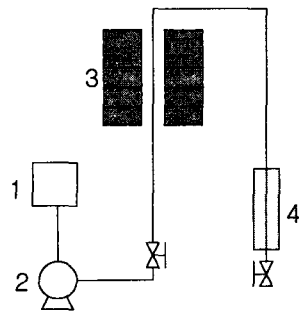
Reference

1. Shekhar Kumar, "Triethyl Phosphite Additive-Based Fouling Inhibition Studies", Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1364-1368
2. L. F. Albright, R. T. K. Baker, "Coke Formation on Metal Surfaces", ACS Symposium series 202, 1982
3. Trimm, D. L., "Coke formation and minimisation during steam reforming reaction", Catalysis Today, 1997, 37, 233-238
4. Valerio Cozzani, "Characterization of Coke Formed in the Pyrolysis of Polyethylene", Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 5090-5095
5. L. F. Albright, "Importance of surface reaction in pyrolysis unit. In Pyrolysis: theory and industrial practice; L. F. Albright, Academic Press, New York, 1983



1-pyrolysis 2-cyclization-condensation 3-dehydrogenation-condensation
 4-multistepwise dehydrogenation-condensation

그림 1. 탄소 침적체 형성 모식도



1. Storage 2. Liquid Pump
 3. Furnace 4. Condenser

그림 2. 열분해 장치도

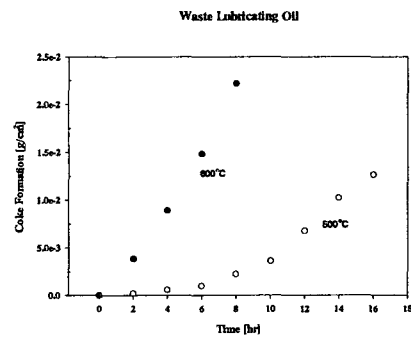


그림 3. 폐윤활유 열분해시 탄소 침적 경향

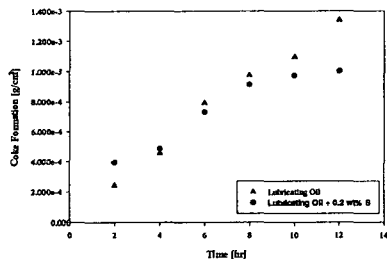


그림 4. Sulfur 첨가 시 탄소 침적 감소 영향

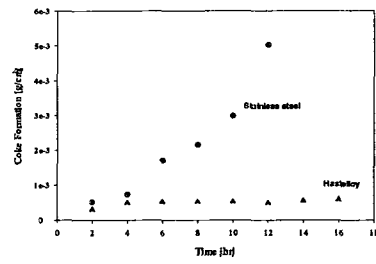


그림 5. 반응기 재질에 따른 탄소침적 경향