

프로필렌 제조공정 PDH(Propane De-Hydrogenation) 열교환기의 Heavy Hydrocarbon 형성

프로필렌 제조공정에 있어서 탈수소 반응식은 $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 이며, 산화 반응식은 $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ 입니다.

위 반응식에서 탈수소 반응식은 프로판 분자가 C_2H_4 (에틸렌)과 H_2 (수소)로 분해되며, 산화 반응식은 프로판 분자와 산소(O_2) 분자가 반응하여 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)이 생성됩니다. 프로판 탈수소 공정에서는 이 두 반응이 동시에 일어납니다.

프로판의 탈수소 반응에서 생성되는 고분자의 하이드로카본은 일종의 타르로, 열교환기 내에서는 쉘-앤-튜브 타입의 열교환기가 사용됩니다.

이 열교환기에서는 프로판과 공기의 산화 반응과 함께 프로판 분자의 탈수소 반응이 일어나면서 매우 높은 열이 발생합니다. 이러한 열로 인해 생성된 고분자의 하이드로카본은 열교환기 내에서 쉘사이드의 튜브외벽에 축적되며, 튜브 내부의 열전달을 방해합니다. 이 고분자의 하이드로카본은 점차 쌓여가면서 열교환효율을 저하시키며, 장기간 누적되면 열교환효율이 매우 낮아져서 운전 상태에 문제를 일으킬 수 있습니다.

이러한 고분자의 하이드로카본을 제거하기 위해서는, 일반적으로 열교환기를 분해하여 내부를 청소하는 CIP(Cleaning-In-Place) 공정이나, 적극적인 유지보수 및 청소 관리가 필요합니다.

프로판 탈수소화 중 콜드박스 열 교환기의 열 전달 표면에 중질 탄화수소가 형성되는 원인은

부반응에 의해 중질 탄화수소가 응축되어 축적되며, 온도가 낮은 지역에서 더 무거운 탄화수소의 응축이 촉진됩니다.

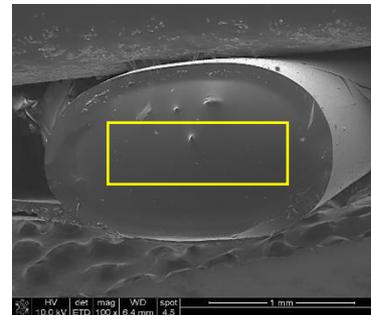
부반응으로 형성된 부텐(C_4H_8), 펜텐(C_5H_{10}), 헥산(C_6H_{14})은 중합 반응을 일으키며, 여러 올레핀 분자가 결합하여 더 크고 복잡한 분자를 형성합니다. 이러한 중합된 올레핀은 타르 및 아스팔틴 성분의 고분자량을 형성합니다. 올레핀은 수소화 또는 중합, 축합반응에 의해 타르와 아스팔틴의 포화 탄화수소(알칸)가 발생할 수 있습니다. 유동점이 약 $70^\circ C$ 인 중질 탄화수소의 단순화된 표현은 다음과 같은 분자식을 갖는 고 분자량의 알칸과 알켄으로 구성될 수 있습니다. 중질 탄화수소의 실제 분자식은 사슬 길이와 가지가 다양한 광범위한 탄화수소 분자와 기타 유기 화합물이 존재하기 때문에 훨씬 더 복잡할 수 있습니다. 탄소 수는 $60 \sim 100$ 개가 되며 예상되는 분자식은 알칸계 탄화수소(C_nH_{2n+2})의 예는 $C_{60}H_{122} \sim C_{100}H_{202}$, 알켄계 탄화수소(C_nH_{2n})의 예는 $C_{60}H_{120} \sim C_{100}H_{200}$ 입니다.



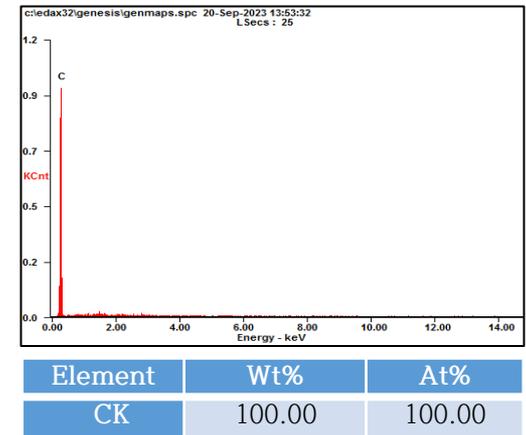
△ 열교환기 튜브외벽에 축적된 heavy Hydrocarbon



△ $70^\circ C$ 이상에서 유동



△ SEM image



△ Heavy Hydrocarbon 의 EDS 분석 결과

QuickClean-MX 세정제에 의한 Heavy Hydrocarbon의 용해



Deposition of Heavy Hydrocarbon



Stirring in QuickClean-MX @80°C



Cleaned out Heavy Hydrocarbon

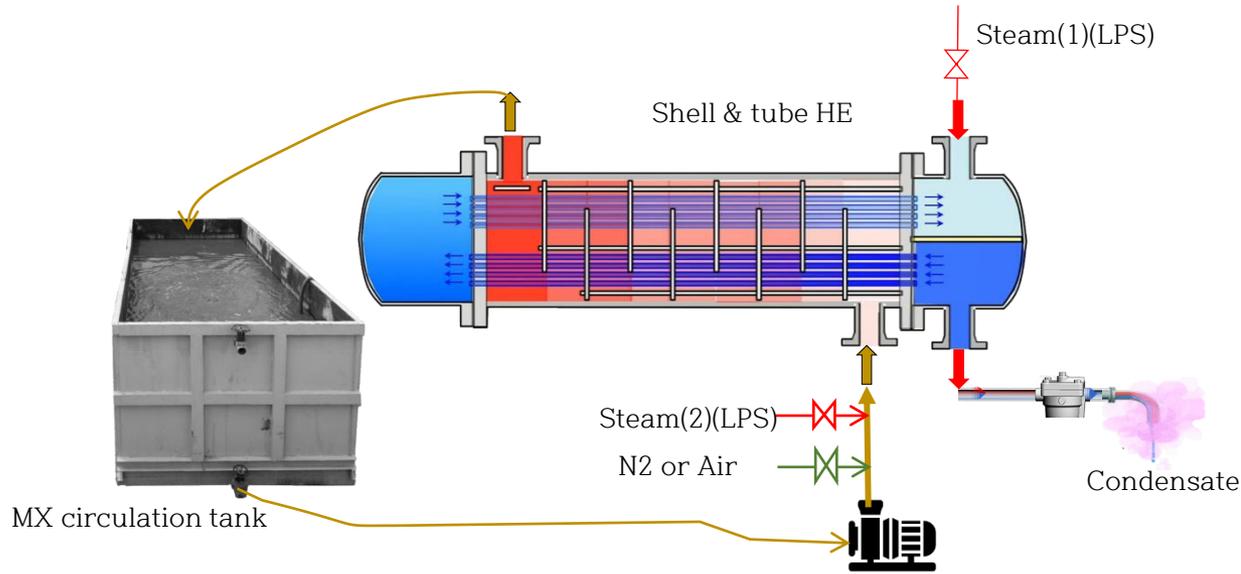


Pour point : 70°C



Dissolved Heavy Hydrocarbon

프로필렌 제조공정 Heavy Hydrocarbon fouled 열교환기 화학세정 절차서

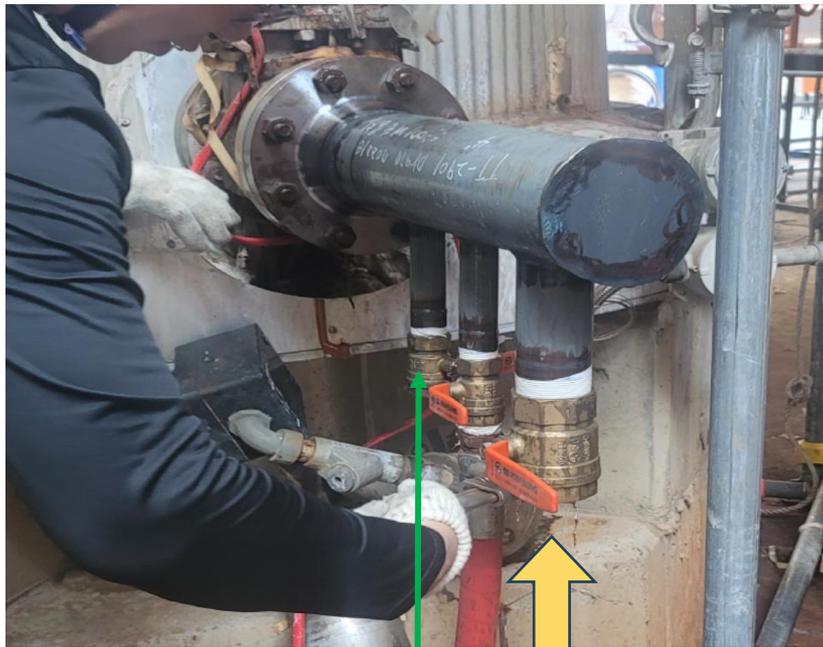


1. LPS : 3.5kg/cm²g / 147.8°C
2. MPS: 10kg/cm²g / 183.33°C
3. HPS: 40kg/cm²g / 250.69°C

세정 작업 절차 (Heavy hydrocarbon cleaning step)

1. 순환 세정을 위한 가설 배관을 설치하고, 세정제 순환탱크에 세정제와 용수를 1:1의 비율로 채운다.
2. 순환펌프를 가동하여 shell side로 세정제를 주입하고, 열교환기의 상부로 overflow 하여 순환탱크로 return 하여 순환시킨다.
(순환 세정 중 순환탱크의 세정제에서 거품이 발생하면, 소포제를 투여한다. 투여량은 세정액의 0.1%)
3. 열교환기의 tube side에 Steam(1)을 주입하고, 응축수를 tube side 하부로 배출시킨다. 튜브 외벽으로 열이 전달되어 세정제의 온도는 85~95°C에 이르게 되며, Heavy hydrocarbon의 유동점이 낮아져 세정 효과가 극대화 된다.
4. 세정대상 열교환기의 다른 형식(fin tube type)에 따라서는 순환 세정액의 승온을 위한 또 다른 방법은 세정제 순환가설배관에 작접 Steam(2)를 주입할 수 있으며, 이때, 주입된 steam 이 응축되어 세정액의 부피가 증가하는 것을 고려한다.
5. 세정액의 온도가 85°C 이상으로 순환되면, 부착물이 용해되어 세정제 순환탱크로 배출되며, 순환 세정 중 세정제 주입 가설 배관에 N2 또는 Air를 단속적 또는 일정량을 연속 주입하여 열교환기 내부에 와류를 형성시켜 tube 외벽의 부착물이 효과적으로 용해 및 유화 되도록 한다.
6. 일정시간 순환 세정 후 (시간 : 4~8시간)순환을 중단하고 세정제를 일부 Drain 시킨 후 연결된 flange를 open 하여 세척 상태를 확인한다.
세정상태가 미흡하면, 일정시간 순환세정을 추가로 시행하여 세정 작업을 완료한다.

장치의 순환 세정을 위한 가설 배관의 설치의 예 (정유 화학 시행 사례)



- 순환 세정을 위한 가설 배관 설치의 예 (Shell & tube)
- 세정제 : Heavy Oil 의 유화 및 용해
- 스팀: 세정제 가운
- Air or N2 : 와류 및 bubble shock 형성



- QuickClean-MX(heavy hydrocarbon세정용) 제조



- QuickClean-MX(heavy hydrocarbon세정용) 출하