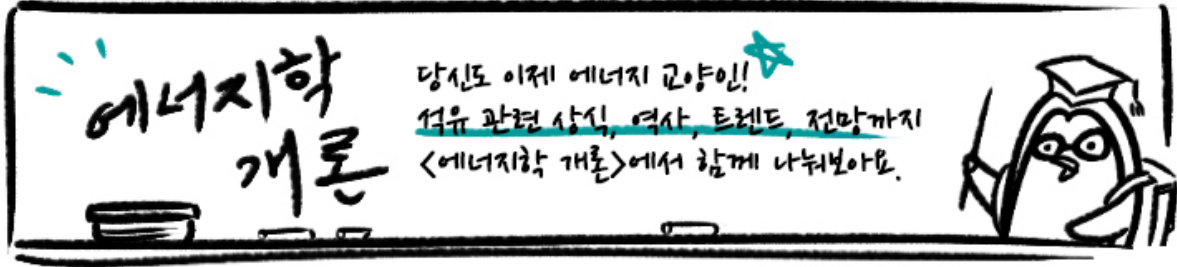


[에너지학개론] 제 25 강. 올레핀과 방향족 생산공정의 개요



[목차]

1. 납사를 이용한 올레핀과 방향족 생산
2. 올레핀 생산공정의 개요
3. 방향족 생산공정의 개요

납사를 이용한 올레핀과 방향족 생산

석유화학제품의 기반 원료는 **올레핀**(이중 결합이 있는 알켄 화합물)과 **방향족**이라 할 수 있다. 자세하게는 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔을 포함하며 방향족은 벤젠, 톨루엔, 자일렌(특히, 파라자일렌)를 포함한다. 현재 가동 중인 대부분의 공정은 **납사(Naphtha)**를 이용하여 올레핀과 방향족을 생산한다.

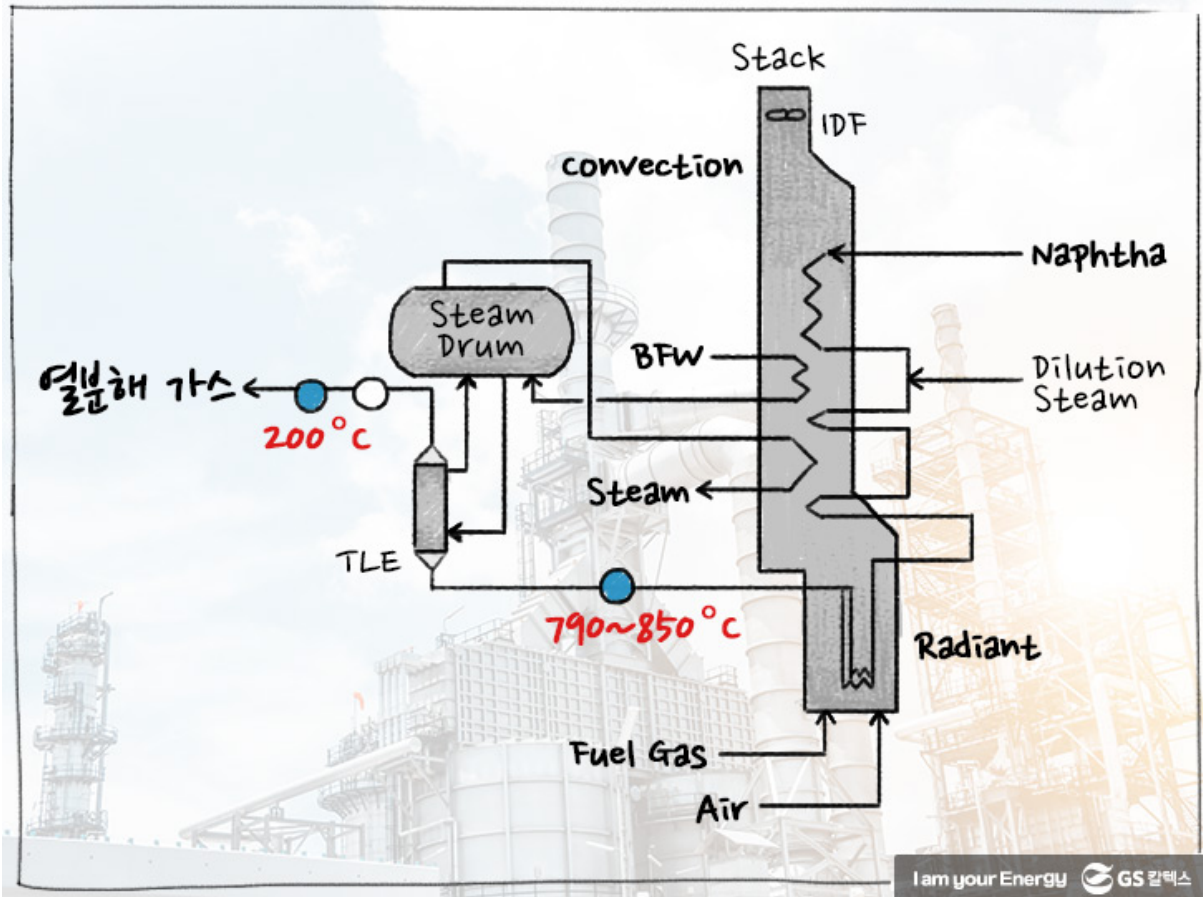
상압 증류탑(CDU)에서 추출된 납사(Whole Straight Run Naphtha, WSR)는 후처리를 통해 경질납사(Light Straight Run Naphtha, LSR)와 중질납사(Heavy Straight Run Naphtha, HSR)로 분류된다. 이중 경질 납사는 납사분해설비(NCC, Naphtha Cracking Center)를 통해 에틸렌, 프로필렌, BTX 등 기초 유분으로 전환된다. 반면 100~220 °C 범위에서 증류되는 중질 납사는 수첨설비(Hydrotreater), 개질설비(Reformer), 이후 분리정제를 통해 벤젠, 톨루엔, 파라자일렌 등의 방향족으로 전환된다.

올레핀 생산공정의 개요

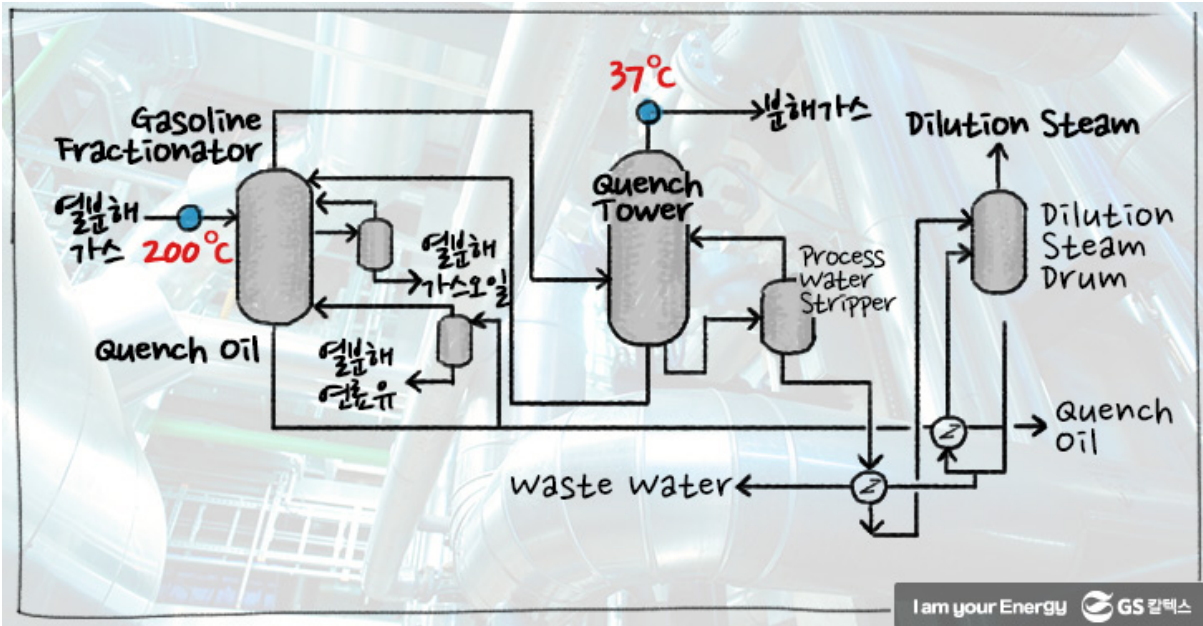
올레핀 생산을 위한 납사 분해는 크게 열분해(Thermal cracking), 촉매접촉열분해(Catalytic cracking), 수첨열분해(Hydrocracking) 등으로 구분할 수 있는데, 운전 방식의 차이로 인해 생산물의 조성이 많이 다르다. 하지만 대부분 열분해 방식을 채택하여 NCC를 운전하고 있다.

NCC는 경질 납사를 원료로 이용한다. 지난 24 강에서 NCC 공정을 개략적으로 설명한 바와 같이([제 24 강 바로가기](#)), 크게 열분해-급냉-압축-정제 과정으로 구성되어 있다.

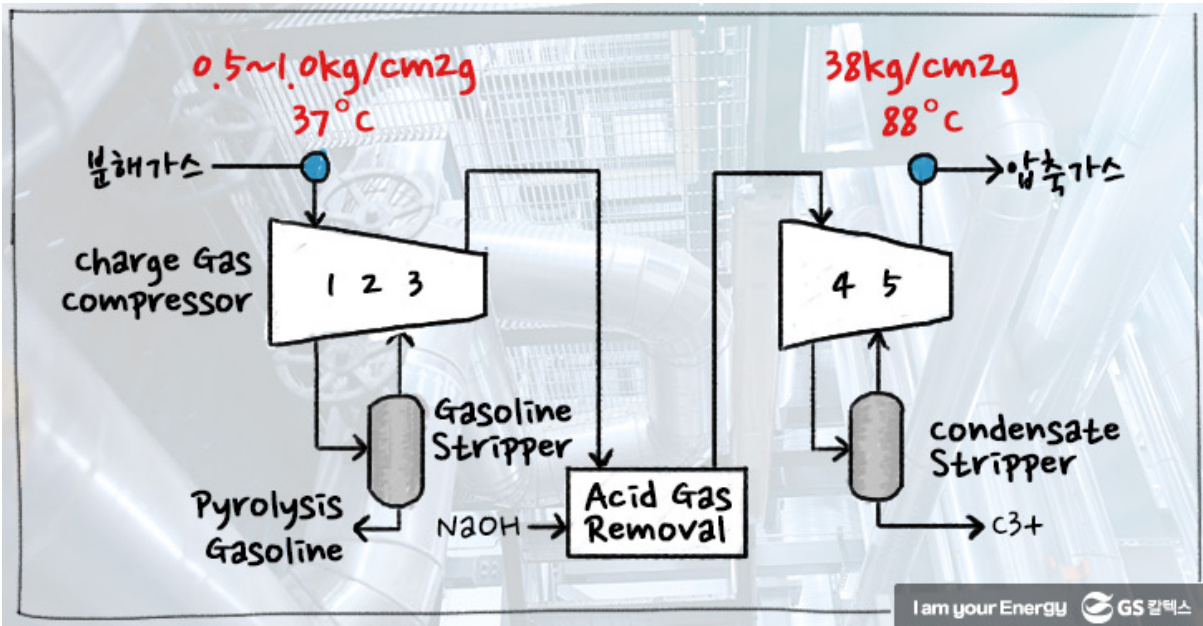
1) NCC 공정의 핵심은 열분해로(Pyrolysis Furnace)라고 할 수 있다. 원료인 납사와 희석 증기(DS, Dilution Steam)를 주입하고 고온으로 가열하여 올레핀과 방향족 등으로 열분해시키는 장비이다. 크게 복사부, 대류부, 스팀발생장치로 구성되어 있으며, 예열기에서 원료를 예열하고 다시 대류부에서 예열되어 부분적으로 증발하며 각 코일에 유량조절되어 들어가는 DS와 같이 합쳐져 재차 예열된 후 분해로의 복사부에 유입된다. 복사부에서 들어간 원료는 고온의 열에 의해 열분해 된다. 이후 냉각 과정을 통해 약 200 °C의 열분해 가스를 얻을 수 있다. 열분해로의 핵심은 원료가 들어가는 코일의 형태에 달려 있다. 정상 운전시 분해로 내부 온도는 1000 °C 정도에 도달하여 열 손실을 최소화하기 위한 여러 층의 단열재로 단열되어 있다.



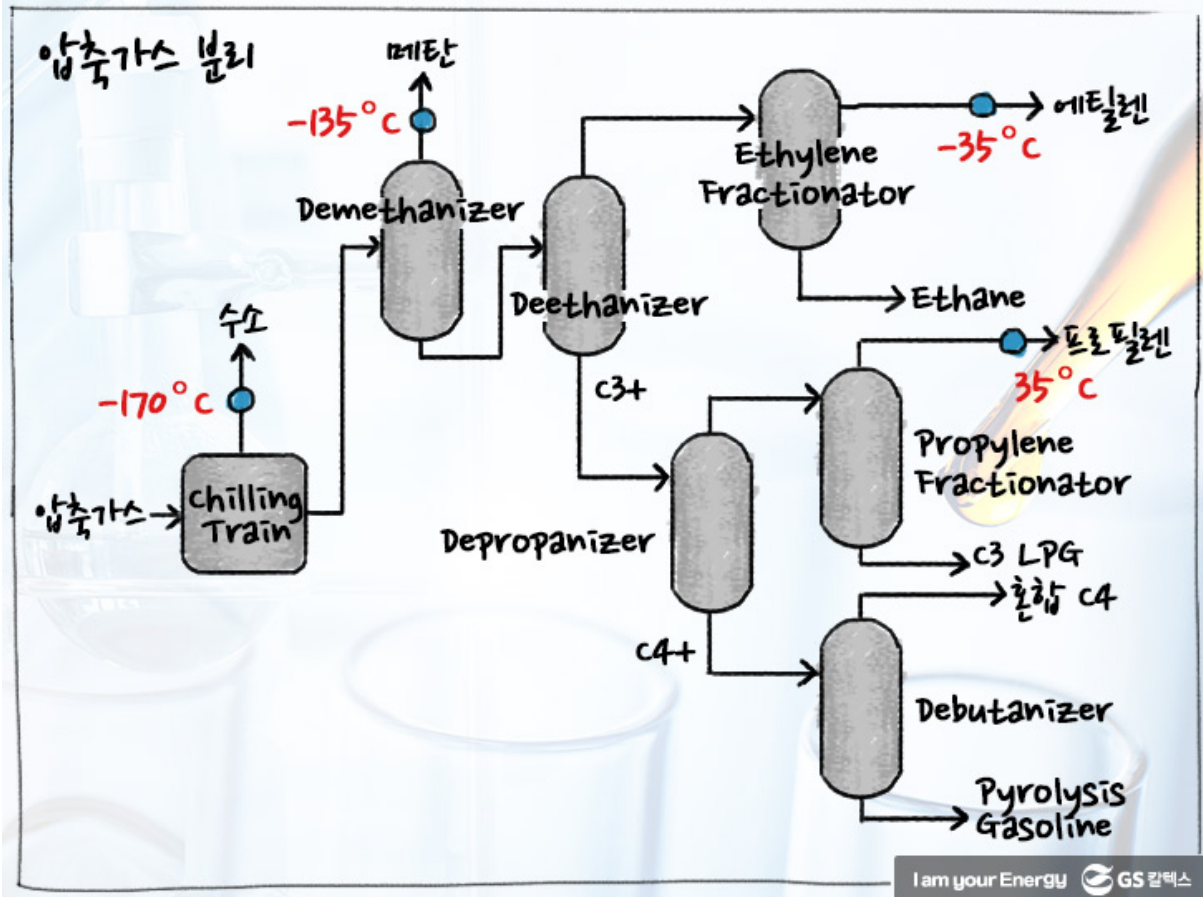
2) 분해로 출구물질 등의 여러 가지 성분은 고압 하에서만 경제적으로 분리 및 정제가 가능하다. 하지만 분해로 출구 물질 중에는 분해가스 압축기를 오염시키는 타르 및 중질유분 성분이 포함되어 있으므로 압축기로 도입되기 전에 이들을 제거하기 위하여 급냉을 반드시 해야 한다. 또한 분해로 출구물질 중의 스팀(DS)을 응축시켜야 하며 분해가스 압축기의 흡입온도를 떨어뜨림으로써 압축기의 부하를 낮춰 소요 마력을 줄이고 분해가스 내에서 고분자가 압축기를 오염시키는 것을 방지해야만 한다. 이를 통해 온도 37 °C의 분해가스를 얻게 된다.



3) 압축 공정은 분해로 출구물질을 경제적으로 분리하기 위해 압축기를 이용해 38.4 kg/cm²G 까지 압력을 올리도록 설계되어 있다. 다만 압축을 하는 중간에 분해가스 내에 포함된 산성가스(H₂S, CO₂)를 제거하는 MEA(mono Ethanol Amine)계와 가성소다계가 설치되어 있다.



4) 마지막으로 분리정제공정은 여러 개의 증류컬럼으로 구성되어 있다. 제거되는 생성물의 명칭을 따는데, 메탄은 demethanizer, 에탄은 deethanizer, 프로판은 depropanizer, 부탄은 debutanizer 라고 한다. 이런 연속적인 분리를 거쳐 에틸렌, 프로필렌, C₃ LPG, 혼합 C₄ 그리고 열분해 가솔린이 얻어진다.



최근 세일가스의 보급과 NCC 설비의 고도화 등으로 인해 올레핀 생산은 다양하게 변화되고 있다. 세일가스 등장으로 인해 주목을 받고 있는 에틸렌 생산설비는 ECC(Ethane Cracking Center)이다. 원료로 납사가 아닌 에탄을 활용하는 관계로 가장 수율이 높은 제품은 에틸렌이라 할 수 있다. 한편 최근 MFC(Mixed Feed Cracker) 또한 주목을 받고 있다. 납사 이외에도 LPG, 부생가스 등 정유 공정에서 나오는 다양한 물질을 원료를 활용하여 에틸렌, 프로필렌 뿐만 아니라 C4, 방향족 유분까지 모든 석유화학 기초유분을 생산할 수 있어 경제성 면에서 매우 유리한 공정이라 할 수 있다.

방향족 생산공정의 개요

앞서 설명한 것처럼 방향족은 HSR을 원료로 이용하며, 개질설비(Reformer)를 통해 방향족 성분의 수율을 증가시킨다. 하지만 개질설비에 앞서 HSR에 존재하는 황(S), 질소(N), 금속(Metal) 등을 제거하고 올레핀을 포화시키는 공정이 반드시 포함되어야 하는데, 이들 성분들이 개질설비에 들어가는 촉매의 효율을 떨어뜨리는 독으로 작용하기 때문이다. 이 설비를 NHT(Naphtha Hydro-Treater) 설비라 한다. 일반적으로 고온, 고압의 조건에서 수소를 첨가하고 촉매를 활용하여 황, 질소, 금속 등을 제거한다. NHT를 통해 처리된 물질은 개질설비에 공급되는데, 이때 납사에 존재하는 납센(Naphthene)과 파라핀(Paraffin)을 방향족(Aromatic)으로 변화시켜 방향족 성분이 많아진다. 일반적으로 개질 시설은 고정상(Fixed Bed) 촉매층으로 건설되지만, HSR 처리 시 반응에 의해 촉매에 코크(Coke)가 쌓이는 문제가 있어 촉매 재생을 반드시 필요로

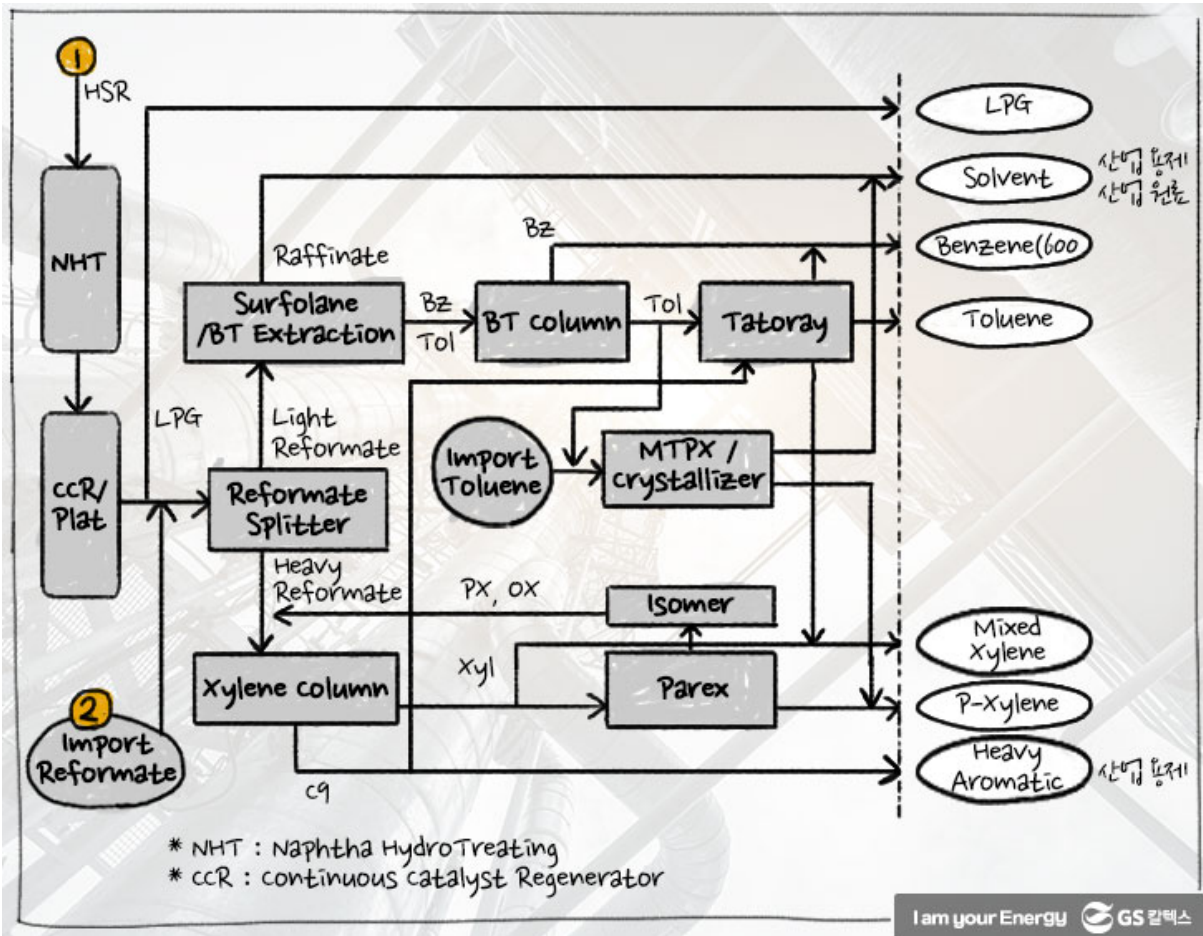
한다. 촉매 재생의 형태에 따라 semi-regeneration type 과 continuous-regeneration type 으로 구분된다. 전자의 경우에는 Chevron 사의 Rheniformer, UOP 사의 Platformer 등이 있고, 후자의 경우에는 UOP 사의 CCR(Continuous Catalyst Regenerator) Platformer 가 있다. 국내에서는 대부분 CCR 이 많이 사용되는데, 이는 별도의 촉매 재생을 위한 가동 중단 없이 연속적으로 재생시켜 줌으로써 촉매의 활성을 높게 유지시켜 준다.

CCR 에서 생성된 개질유(Reformate)를 분별하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌, C9 방향족 등을 최종적으로 생산한다. 경질 개질유(Light reformate)에 존재하는 방향족은 용제로 솔포란(Sulfolane)을 사용하여 추출하고 이후 끓는점 차이를 통해 벤젠, 톨루엔, C8 방향족을 생산한다. 일반적으로 톨루엔과 자일렌의 순도를 향상시키는데 유리한 솔포란 공정이 많이 사용되고 있다.

여기서 생성된 톨루엔은 C9 방향족과 반응하여 벤젠과 자일렌으로 전환될 수 있는데, 톨루엔의 불균등화 반응(Disproportion)과 톨루엔과 C9 방향족의 트랜스알킬화 반응(Transalkylation)이 촉매를 통해 일어난다. 처음 개발한 Toyo Rayon Company 의 이름을 따서 일명 Tatoray 공정이라고 부른다.

중질 개질유(Heavy Reformate)는 파라자일렌(PX, Para-xylene)을 높은 수율로 생산하는데 사용된다. 중질 개질유의 분별 증류를 통해 확보한 자일렌으로부터 파라자일렌을 선택적으로 분리하기 위해 PAREX(Para-xylene Extraction) 공정이 사용되고 있다. PAREX 공정은 흡착분리법을 이용하는데 자일렌 이성질체, 에틸벤젠, 비방향족 성분의 흡착성능 차이를 이용하여 분별하는 것이다. PAREX 공정의 산물인 혼합자일렌(MX, Mixed Xylene)은 파라자일렌을 생산하는데 재처리된다. 이때 Isomar(isomerization of Aromatics) 공정이 활용되는데, 촉매 이성질화 반응을 통해 혼합자일렌을 평형상태의 조성으로 전환시킨다. 이외에도 MTPX(Mobil Toluene to Para-Xylene) 공정을 통해 파라자일렌을 생산할 수 있다.

[방향족 생산공정 개략도]



참고문헌

1. 한국산업안전공단, 석유화학공정 심사기술편람, “납사분해(NCC) 공정”

함께 보면 더 유익한 에너지학개론 관련글

- [\[관련글\] 사진으로 보는 쉬운 에너지이야기 - 나프타편 \(중요한 기초 원료가 되다\) >> 더보기](#)
- [\[관련글\] 생활 속의 석유화학이야기 - 석유의 개질과 크래킹 >> 더보기](#)
- [\[관련영상\] \[에너지식백과\] 플라스틱의 재료 올레핀을 만드는 MFC 공정! >> 더보기](#)
- [\[관련글\] GS칼텍스 방향족-석유화학 제품의 중요한 기초 원료가 되다 >> 더보기](#)