

[에너지학개론] 제 26강. 방향족 생산공정

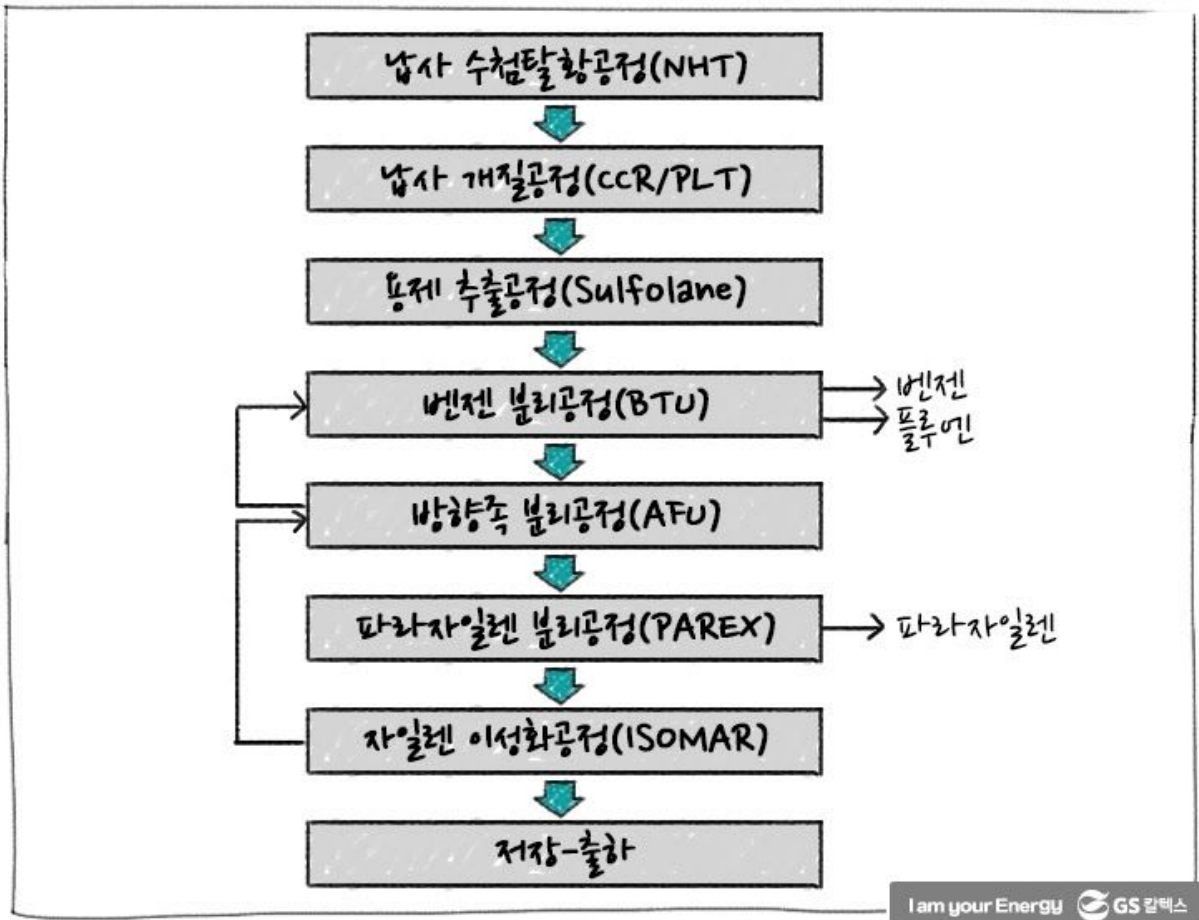
[목차]

1. 개요
2. 납사 전처리 공정
3. BTX 공정

개요

벤젠, 톨루엔, 자일렌 등은 다른 탄화수소와 달리 미량일 때 향긋한 냄새를 풍기므로 **방향족 탄화수소**라고 불리며, 석유 정제 공업이 발달하기 전에는 석탄을 건류하거나 특수한 목재를 건류하여 제조하였다. 또한 NCC(Naphtha Cracking Center)에서 생산되는 분해 가솔린 또는 납사를 원료로 하여 벤젠, 톨루엔 및 자일렌을 추출과 증류공정을 거쳐 분리 정제하고 있다. 일반적으로 벤젠은 스타이렌모노머(SM), 나이론 및 큐멘 등의 원료로 사용되며, 파라자일렌(PX)은 폴리에스테르 필름의 원료로 사용된다. 부가가치가 낮은 톨루엔은 톨루엔 전환시설을 통하여 벤젠 등으로 전환되어 사용된다.

방향족 생산을 위한 원료로 대체적으로 중질 납사(Heavy Straight Run Naphtha, HSR)를 사용하는데, 크게 납사 전처리 공정과 **BTX**(Benzene, Toluene, Xylene) 공정으로 구성되어 있으며 세부적인 공정 구성은 아래의 그림과 같다.

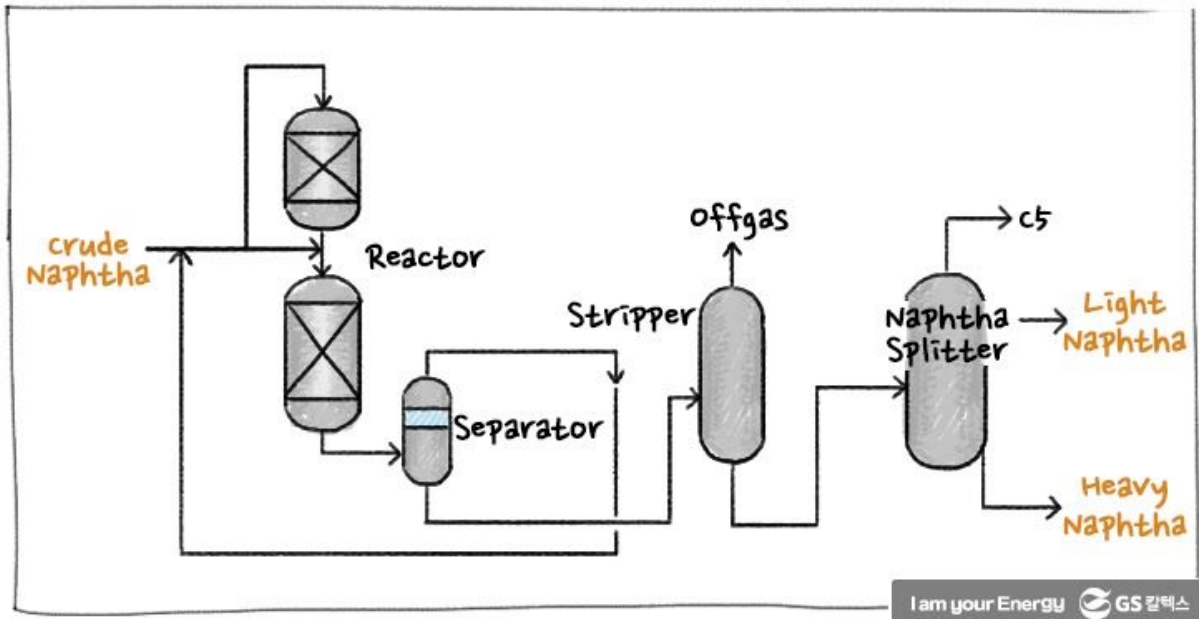


납사 전처리 공정

BTX를 생산하기 위한 납사 전처리는 크게 수첨탈황공정(NHT)과 개질공정(PLT)으로 구분한다.

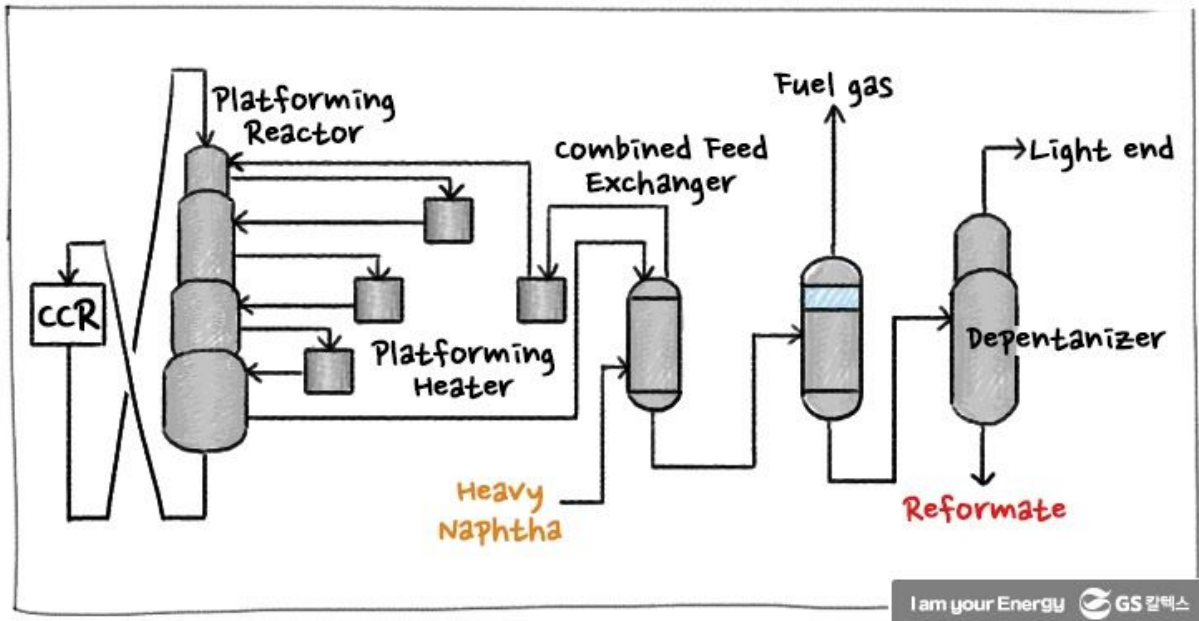
납사 수첨탈황공정(NHT, Naphtha Hydro-Treater)

원료인 중질 납사를 개질하기 위해서 함유되어 있는 황, 질소, 산소, 중금속 등을 미리 제거하는 공정이다. 특히, 중금속은 개질 촉매 활성에 대하여 재생할 수 없는 영구독(Poison)이 되며, 황, 질소, 산소 등은 일시적인 촉매독이 된다. 이러한 화합물을 제거하기 위해 코발트와 몰리브덴이 주성분인 촉매를 이용해 높은 온도(약 325 °C) 및 압력(약 38기압)에서 수소와 반응시키면 황은 황화수소로 질소는 암모니아로 산소는 물로 제거된다. 중금속은 촉매 금속과 결합하여 제거된다. 이때 불순물인 불포화 탄화수소는 포화 탄화수소로 전환된다.



납사 개질공정(CCR/PLT, Continuous Catalyst Regenerator/Platforming)

중질 납사 중의 방향족 탄화수소의 총 함량은 원유에 따라 차이가 있으나 대략 10~20 중량%에 불과하여 이러한 농도로는 BTX 수율이 너무 낮아 경제성이 없다. 그래서 백금이 흡착된 알루미나 담체의 촉매를 이용해 수소와 반응하면 납사성분 중 파라핀(Paraffin) 계통의 유분이 방향족(Aromatic), 이소파라핀(Iso-Paraffin) 계통으로 변화되며 동시에 납사의 탈수소반응에 의한 방향족 생성반응과 파라핀의 탈수소 환화반응, 파라핀의 이성화반응, 파라핀의 수첨분해반응이 일어난다. 이들 반응을 통해 방향족 함량을 60 중량% 이상으로 증가시키며, 개질된 납사를 Reformate라고 부른다.



납사 개질공정은 반응부, 재접촉부 및 안정화부로 구성된다. 먼저 수소를 다량 함유한 순환가스와 중질 납사는 함께 예열기와 가열로를 통과하면서 약 520 °C, 4기압까지 가열 및 승압 되어 3개의 반응기를 차례로 통과한다. 반응기 내에서 알루미나에 백금과 염소가 입혀진 금속촉매가 반응물과 함께 이동한다. 일반적인 충전 타입을 선호하지 않는 이유는 반응에 의해 코크(Coke)가 쌓이는 문제로 인해 촉매 재생을 반드시 필요로 하기 때문이다. 촉매의 연속적인 재생을 위해 사용하는 장비를 CCR(Continuous Catalyst Regenerator)이라 부른다. 이를 통해 공정의 가동 중단 없이 연속적으로 촉매를 재생시켜 줌으로써 활성을 높게 유지시켜 준다. 국내에서는 UOP사의 CCR Platformer가 많이 사용된다.

반응기를 나온 유분은 분리를 통해 수소를 다량 함유한 가스와 액상으로 분리된다. 분리된 가스는 다시 순환되며, 잉여 가스는 수소를 사용하는 공정으로 보내진다.

BTX 공정

BTX 공정은 그림과 같이 용제추출(Sulfolane), 벤젠 톨루엔 분리(BTU), 톨루엔 전환(Tatoray), 방향족 분리(Aromatic Fraction), 자일렌 분리(PAREX) 및 이성화 (ISOMAR) 공정으로 구성된다.

을 회수하는 2개의 증류탑으로 구성된다. 2번째 증류탑을 통해 회수되는 톨루엔은 전환 공정으로 이송되고, 탑 하부의 제품은 파라자일렌을 회수하기 위한 원료로 사용된다.

전환 공정(Tatoray, Transalkylation by Toyo Rayon Company)

BTU 공정으로부터 회수되는 톨루엔과 방향족 분리설비에서 나오는 C9 방향족을 원료로 하여 벤젠과 자일렌을 생성하는 공정을 말한다. 반응기에서는 수소 분위기 하에서 톨루엔의 불균등화 반응(Disproportion)과 톨루엔과 C9 방향족의 트랜스알킬화 반응(Transalkylation)이 촉매를 통해 일어나며, 이때 온도 및 압력은 각각 382~495 °C, 29기압 정도이다.

방향족 분리공정(AFU, Aromatics Fractionation Unit)

이 공정은 여러 설비의 원료를 생산하는 설비로서 개질납사 분리공정, 자일렌 분리공정 및 중질방향족 분리공정으로 구성되어 있다.

자일렌 분리공정(PAREX, Para-xylene Extraction)

이 공정에서는 자일렌과 에틸벤젠 및 C8 비방향족 유분을 선택적으로 연속 흡착분리하여 파라자일렌을 생산하며, 흡착 및 탈착 설비, 잔류물 분리설비 및 탈착제 정화설비, 파라자일렌 분리/정화설비로 구성되어 있다 고체 흡착제와 액상 탈착제 및 순환형 밸브를 사용하여 높은 순도의 파라자일렌이 들어있는 추출물(Extractor)과 C8 방향족 및 비방향족 유분을 포함하고 있는 잔류물(Raffinate)로 분리한다. 추출물은 액상 탈착제를 제거한 후 파라자일렌 제품을 생산하고 잔류물은 액상 탈착제 제거 후 다음 이성화 공정으로 보내 재순환시킨다.

자일렌 이성화공정(ISOMAR; Isomerization of Aromatics)

이전 PAREX 공정에서 유입되는 잔류물을 촉매를 이용하여 파라자일렌 및 벤젠으로 전환시켜 주는 공정으로, 파라자일렌 및 벤젠 생산을 최대화하는데 목적이 있다. 이 공정에서는 비평형 상태의 혼합 자일렌을 평형에 근접한 이성질체 조성으로 전환시켜 주는 이성화반응이 일어난다. 사용되는 촉매는 이중 기능을 가지는 금속 촉매가 사용되며, 이성화반응 이외에도 에틸벤젠의 탈알킬화반응을 통해 벤젠을 생성한다.

참고문헌

1. 한국산업안전공단, 석유화학공정 심사기술편람, "BTX 공정"

함께 보면 더 유익한 에너지학개론 관련글

- [\[관련글\] GS칼텍스 방향족-석유화학 제품의 중요한 기초 원료가 되다 >> 더보기](#)
- [\[관련글\] \[에너지학개론\] 제 25강. 올레핀과 방향족 생산공정의 개요 >> 더보기](#)



한양대학교 화학공학과 교수 서영웅

본 콘텐츠는 한양대학교 화학공학과 서영웅 교수로부터 기고를 받아 재구성한 것입니다.

본 콘텐츠의 IP/콘텐츠 소유권은 GS칼텍스에 있으며 Reproduction을 제한합니다.



에너지학개론

당신도 이제 에너지 교양인! 석유 관련 상식, 역사, 트렌드, 전망까지 <에너지학개론>에서 살펴보세요!