

[에너지학개론] 제 27강. MFC와 PE/PP 공정

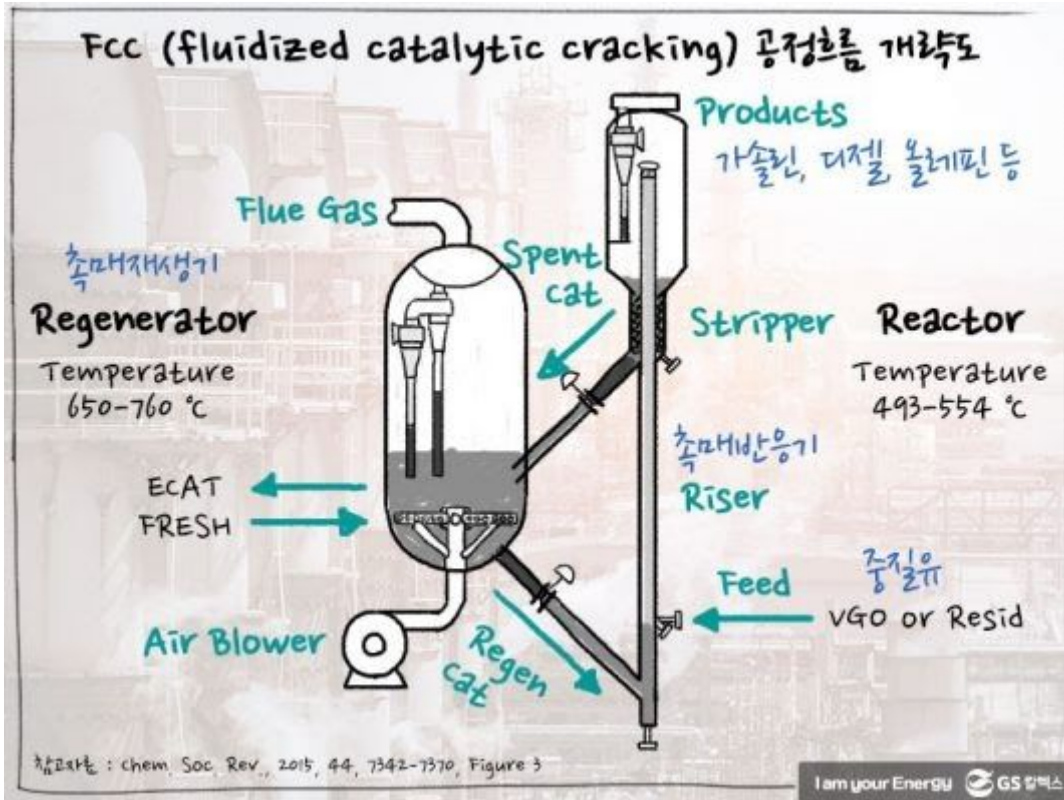
[목차]

1. MFC(Mixed feed cracker) 공정
2. PE/PP 공정

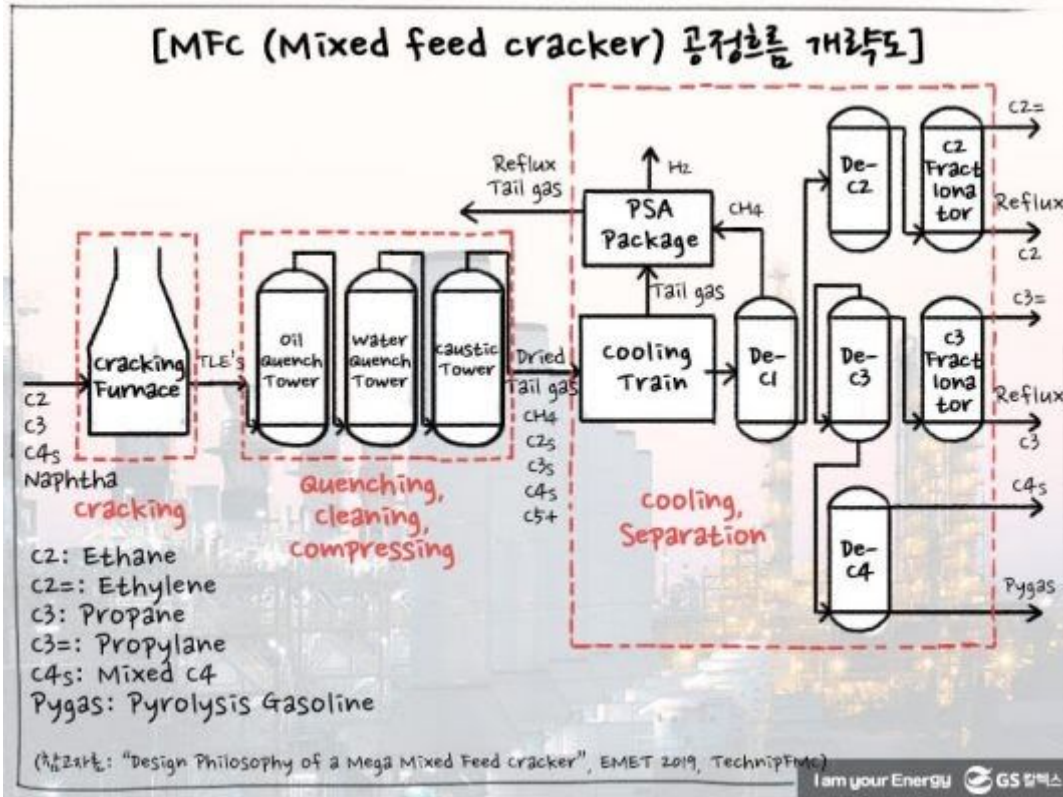
MFC (Mixed feed cracker) 공정

MFC 공정은 기존의 원유로부터 유래된 납사로부터 올레핀, BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌) 등의 기초 유분을 생산하는 NCC 공정 (Naphtha cracking center)과 함께, 저부가가치의 공정부산물인 에탄, 프로판, 부탄(C2-C4 파라핀)을 원료로 사용하여 에틸렌, 프로필렌, BTX 등의 기초 석유화학 제품으로 전환하는 고도의 고부가화 공정입니다. 기존의 NCC 공정과 비교하여 액상의 납사와 함께 기상의 저부가가치 공정 부산물인 에탄, LPG(액화석유가스)등을 동시에 고부가가치의 석유화학 제품으로 전환할 수 있다는 면에서 NCC 공정 보다 높은 원료경쟁력을 지니고 있습니다.

정유공정에서 발생하는 부생가스를 사용하면서 MFC 공정에서 추가로 생산되는 수소, 중질연료유 (Pyrolysis fuel oil, PFO) 등은 다시 기존 FCC (Fluidized catalytic cracking) 공정 등의 원료로 재활용 할 수 있어 전체 공장의 효율을 높일 수 있는 장점이 있습니다. FCC 공정은 다음과 같이 촉매반응기 및 촉매재생기로 구성되어 연속 조업을 통하여 중질유 등으로부터 다양한 기초유분 및 연료유를 생산할 수 있는 공정입니다.



상기의 MFC공정은 NCC공정과 유사하지만, Gas 분해공정(ECC)과 Liquid 분해공정(NCC)의 분해로(Furnace)와 냉각부(Cooling train)의 세부 공정을 결합함으로써 공정 전체의 설치비를 줄이고 경제적인 운전이 가능한 공정이며, 개략적인 공정도는 아래와 같습니다.



크래킹 공정의 핵심인 분해로는 납사 및 C2-C4파라핀을 원료로 스팀과 함께 공급하여 주로 C2-C4 올레핀으로 전환하는 공정입니다. MFC 공정의 분해로는 에탄을 분해하기 위한 Gas 분해로와 프로판, 부탄, 납사를 분해하기 위한 Liquid 분해로로 주로 구성되어 있습니다. 예열된 원료는 고온·고압의 스팀과 함께 분해되며, 분해로 출구에서 코크스 생성을 억제하기 위하여 급냉부에 도달하기 전에 열교환이송로(TLE, Transfer line exchange)를 지나며 200°C 정도로 냉각됩니다. 분해로의 출구가스에는 타르 및 중질유분이 존재하여 이를 압축 전에 제거하기 위해 연속으로 증류탑(Oil quench tower, Water quench tower)을 지나며 유분(PFO)을 먼저 제거하고, 수분을 제거합니다.

산성가스(H₂S, CO₂)를 한번 더 제거한 후, C1-C5 유분의 효율적인 분리를 위해 38 kg/cm²g (약 38 bar)까지 가압 및 건조합니다. 가압된 가스는 냉각부에서 각 기체의 끓는점 차이를 이용해 연속적으로 증류됩니다. 분리된 H₂, CH₄는 타 공정의 원료 및 연료로 재활용되고, 에탄, 프로판은 다시 분해로로 환류되어 전체 공정의 생산성을 높하게 됩니다. 생산된 에틸렌, 프로필렌은 각각 폴리에틸렌(PE, Poly ethylene)과 폴리프로필렌(PP, Poly propylene) 생산 공정의 원료로 사용되고, Mixed C₄는 추출 증류를 통해 1,3-부타디엔(Butadien), Pyrolysis gasoline(Pygas)는 수첨공정과 추출분류를 통해 방향족 BTX를 생산하는데 사용됩니다.

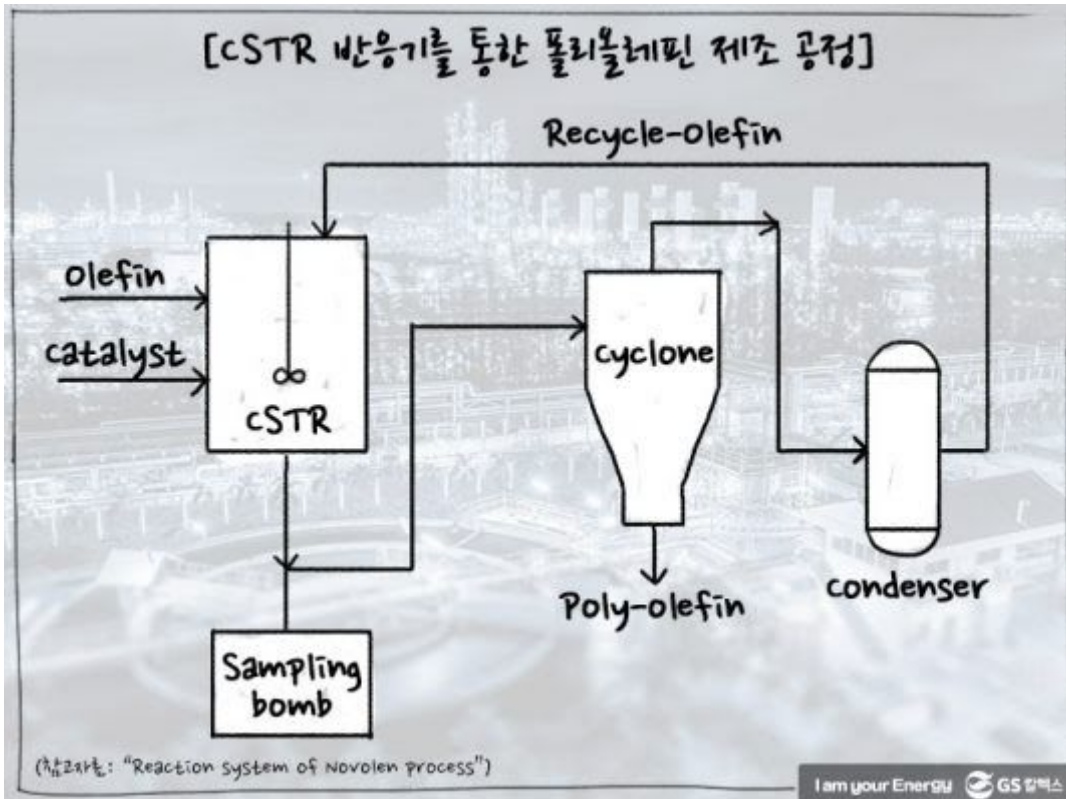
국내의 정유회사에서는 기존의 NCC 공정과 함께 경제성이 우수한 MFC 공정을 통하여 정유공정에서 발생하는 다양한 부생가스 등을 활용하여 기초 유분 및 연료유 생산을 위한 효율적인 공정 개발을 위하여 관련 분야의 기술 개발을 진행하고 있습니다.

PE/PP 공정

열분해 반응기에서 생산된 에틸렌 및 프로필렌은 중합반응을 통하여 PE(polyethylene) 및 PP(polypropylene)으로 전환됩니다. PE는 대표적인 열가소성 플라스틱으로, 가볍고 화학적으로 안정적이며 성형이 쉬우며 분자량 및 분자 배열에 따라 물성 조절이 용이하다는 장점이 있습니다. 반응기 종류, 공정 조건, 공단량체(comonomer), 촉매 종류 등에 따라서 고분자의 측쇄 (side chain)의 생성 정도를 조절할 수 있으며 이를 통하여 결정성과 분자량분포가 결정되어 PE의 밀도가 결정됩니다. 밀도에 따라서 PE는 LDPE(Low density polyethylene), HDPE(High density poly ethylene) 등으로 구분하며 LDPE는 주로 필름, 포일, 시트와 같은 제품으로 사용되며 HDPE는 플라스틱 병, 관개 파이프 등의 제품을 제조하는데 사용되고 있습니다.

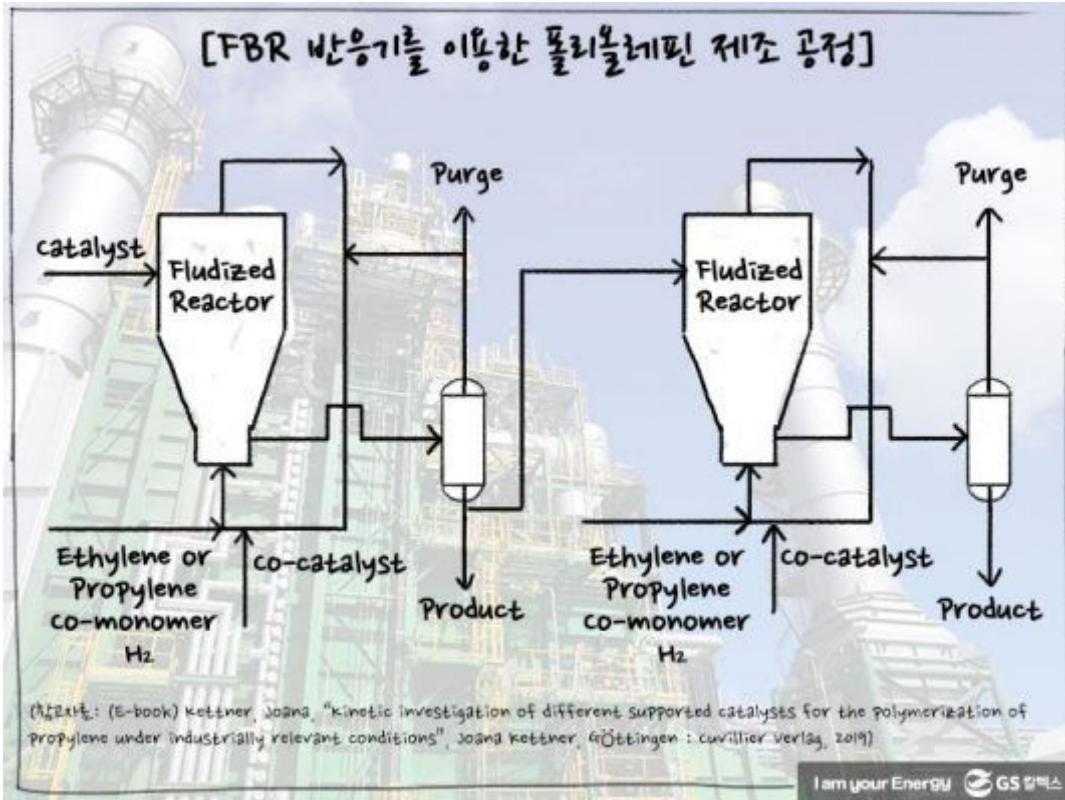
PE/PP 제조 공정에서는 중합열의 조절이 가장 중요하며, 에틸렌의 경우에는 중합반응 시에 에틸렌 1g당 3.5 kJ의 많은 열을 방출하기 때문에 이를 계속적으로 반응기 외부로 배출하지 못하는 경우에는 열점(Hot spot) 발생에 의한 제품 품질 저하, 반응온도 상승(Reactor runaway)에 따른 폭발 위험이 있어, 적절한 반응시스템을 구성하여 문제를 해결하고 있습니다.

중합 반응기는 주로 내부 열교환이 수월한 연속교반반응기(Continuous stirring tank reactor, CSTR)와 유동층반응기(Fluidized bed reactor, FBR)를 사용하며, 전체 공정은 중합도 및 분자량 분포 조절을 위해 다양한 조합의 반응 시스템으로 구성되어 있습니다. 아래의 CSTR 반응기에서는 에틸렌, 지지촉매, 공중합체 및 첨가제의 혼합물이 용매에서 중합반응이 생성된 PE는 용매 및 미반응 에틸렌과 함께 사이클론에서 분리되고 에틸렌은 냉각 후, 용매는 정제 후에 다시 반응기로 투입되어 반응열을 중화하는 방식의 공정을 사용하고 있습니다.



미국의 Union Carbide 사에서 개발한 유동층 반응기를 활용하는 기상 제조 공정은 비교적 저온, 저압의 반응조건에서 촉매 및 성장중인 고분자를 반응기 내부에서 부유시켜 PE를 합성하는 방법입니다. 티타늄, 알루미늄계 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매를 사용하여 중저압 및 저온 중합을 통해 PE를 합성하여 HDPE를 제조할 수 있습니다. 공단량체(Co-monomer) 로 1-부텐과 같은 알파-올레핀을 사용하며, 제품의 밀도를 공단량체의 양과 반응기 운전 온도로 조절할 수 있는 장점이 있습니다.

유동층 반응기 내부에서 성장 중인 고분자 입자층은 가스 흐름에 의해 유동화되어 반응기 내부에서 순환하고, 반응기 상부에서 배출된 에틸렌 등 미 반응물은 냉각, 환류를 통하여 반응열을 회수하고, 하부에서는 중합이 완료된 고분자를 연속적으로 배출하게 됩니다. 배출된 고분자는 건조와 분리를 통해 단량체를 제거하고, 첨가제 혼합 및 압출 성형 등의 과정을 거쳐 최종적인 형태의 PE 제품이 생산됩니다.



국내의 정유회사 및 석유화학사에서는 원유로부터 다양한 석유화학 제품을 생산하는 공정을 운영하고 있으며, 최근에는 메탈로센 촉매를 활용하는 기술을 개발하여 보다 경쟁력이 우수하며 제품 품질이 우수한 폴리머 생산 공정을 운영하고 있습니다. 메탈로센(Metallocene) 촉매는 차세대 폴리올레핀 중합촉매로, 기존의 지글러-나타 촉매와 달리 화합물의 구조가 명확하고 단일 반응활성점을 가져 중합의 메커니즘이 알기 쉽다는 장점이 있으며, 메탈로센 촉매의 구조를 조절함으로써 폴리올레핀의 물성을 용이하게 조절할 수 있어, 기존의 중합기술로는 제조하기 어려운 고부가 가치, 고기능성 폴리올레핀 제조가 가능한 기술입니다.

참고문헌

1. 한국산업안전공단, 석유화학공정 심사기술편람, “납사분해(NCC) 공정”
2. 한국산업안전공단, 석유화학공정 심사기술편람, “LDPE/HDPE공정”

함께 보면 더 유익한 에너지학개론 관련글

- [\[관련글\] \[에너지식백과\] 플라스틱의 재료 올레핀을 만드는 MFC 공정! >> 더보기](#)

- [\[관련글\] \[에너지학개론\] 제 25강. 올레핀과 방향족 생산공정의 개요 >> 더보기](#)
-



성균관대학교 화학공학부 교수 배종욱

본 콘텐츠는 성균관대학교 화학공학부 배종욱 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!