

석유화학산업의 분류 및 원천기술에 대한 이해

글 | 이덕근 | 플랜트사업부 부장 | 전화 02-3433-7336 E-mail : dklee@ssyenc.com

1 서론

석유화학산업이란 석유 또는 천연가스를 원료로 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등의 올레핀 제품과 벤젠, 톨루엔, 자이렌 등 방향족 제품을 생산하고 이를 원료로 합성수지, 합성섬유원료, 합성고무 및 기타 화학제품 등을 생산하는 산업이다.

이들 석유화학제품은 자동차, 건설, 전자, 통신, 생활용품을 비롯해서 합성섬유, 합성고무, 비료, 농약, 염료, 안료, 페인트, 제지, 펄프, 의약 등 인간생활과 연관을 맺고 있는 거의 전 분야에 직·간접적으로 원료를 제공하는 중요한 역할을 하고 있다.

보통 석유화학은 나프타를 원료로 하여 시작되며, 이 나프타는 정유 공장에서 각 유종을 분리하는 과정에서 생산되어 석유화학 공장으로 이송된다. 나프타를 원료로 한 석유화학산업의 계통도 및 각 프로세스에 대한 원천기술에 대해 이해하고자 한다.

2 단위 공정별 분류 및 원천기술

2-1. 나프타 분해공장

석유화학의 기초 원료인 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등 올레핀계 제품을 생산하는 공정으로 그 생산량은 한 나라의 화학공업의 수준을 평가하는 척도가 되기도 한다. NCC(Naphtha Cracking Center)라고 하며 원료인 액체 나프타를 열분해(Thermal Cracking)하여 주제품인 에틸렌 및 프로필렌을 생산하며 부제품으로 혼합C4류(Mixed C4's), 분해가솔린(Raw Pyrolysis Gasoline)등을 생산한다.

● 주요 원천기술

- Lummus(미국)
- M.W. Kellogg(미국)
- Stone & Webster(미국)

- 이 외에 IFP(프랑스), Linde AG(독일), Union Carbide(미국), KT(미국), Technip(다국적) 등이 있다.

2-2. BTX(Benzene, Toluene, Xylene) 추출 공장

BTX는 주요 방향족 제품인 Benzene, Toluene, Xylene을 추출하는 공장으로서 나프타를 분해하여 올레핀 제품을 제조한 후 부생되는 열분해 가솔린을 이용하는 방법과 정유공장의 Reformer에서 나오는 Reformate를 이용하는 방법으로 제조한다. 열분해 가솔린을 이용한 공정은 Pyrolysis Gasoline에 다량 함유되어 있는 이중결합을 제거하기 위한 수첨설비와 방향족 대상이 아닌 C5 및 C8이상의 성분을 분리하는 분류탑 및 Extraction 공정을 거쳐 BTX를 제조한다.

● 주요 원천기술

- U.O.P.(미국)
- HOUDRY(미국)
- Standard Oil(미국)
- Chevron(미국)
- 이 외에 Lummus(미국), IFP(프랑스), HRI(미국), MHC(일본) 등이 있다.

2-3. 에틸렌계열 공장

1) LDPE(Low Density Polyethylene)

에틸렌을 고압(약 2000 bar) 하에서 중합시킨 합성수지로 투명성, 내충격성, 내수성, 연신성이 우수하다. LDPE 제조 공정은 Autoclave공정과 Tubular Reactor공정으로 대별될 수 있으나 시설 투자비, 원료 원단위 면에서 크게 차이가 없다.

● 주요 원천기술

- ICI(영국) - Autoclave
- Dupont(미국) - Autoclave

- BASF(독일) - Tubular
- Mitsubishi Yuka(일본) - Tubular
- Dow(미국) - Tubular

2) EVA(Ethylene Vinyl Acetate)

에틸렌초산비닐의 공중합 수지인 에틸렌초산비닐 공중합체로서 고압법 폴리에틸렌 제조설비의 일부를 개조한 장치로 제조되고 있다. 유연성, 광학성, 접착성이 좋아 필름, 시이트, 성형품 등의 플라스틱 용도 이외에 석유왁스의 개질제, 핫멜트(Hot Melt) 접착제의 주원료로 사용되고 있다.

● 주요 원천기술

- ICI(영국)
- Exxon Mobil(미국)
- Dupont(미국)
- Atofina(프랑스)
- 한화석화(한국)

3) HDPE(High Density Polyethylene)

에틸렌을 중·저압의 중합 방법으로 제조한 제품으로서 충격강도, 연신성, 가성이 우수하여 전선피복, 파이프, 용기, 식기제, 필름, 완구제 등 폭넓게 사용되고 있는 범용 합성수지이다.

● 주요 원천기술

- DSM(네덜란드)
- Dow(미국)
- Dupont(미국)
- Phillips(미국)
- Solvay(독일)
- Mitsui(일본)
- UCC(미국)
- BP(영국)

4) LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)

제3의 폴리에틸렌으로 불리는 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조공정은 저압법 폴리에틸렌 제조기술을 응용 확장한 공정으로 에틸렌과 부텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1 등과 같은 α -올레핀을 공중합시켜 직쇄상의 폴리머에 적당수의 단쇄분지를 도입하여 저밀도화시킨 것이다. 제조공정을 크게 분류하면 기상법, 용액법 및 고압법의 세 가지 공정이 있다.

● 주요 원천기술

- UCC(미국) - 기상법
- Dupont(캐나다) - 용액법
- DSM(네덜란드) - 용액법
- Dow(미국) - 용액법

5) EDC(Ethylene DiChloride)

무색 유상의 액체인 EDC는 VCM 제조 원료와 폴리아미노산 수지, 필름세정제, 유기용제, 의약품 등에 사용된다.

에틸렌 염소화 반응은 250~300℃에서 수행되며 주축매는 염화구리를 사용하여 염화구리의 휘발에 의한 촉매활성의 열화를 방지하기 위해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염을 가하여 승화를 억제함과 동시에 희토류금속염을 조축매로 하여 활성을 증가시킨다. 염소화 반응 후 응축시키고 정제하여 이염화에틸렌을 생산한다. 제조방법에는 아세틸렌법, EDC법, 혼합가스법 등이 있다.

● 주요 원천기술

- BP Goodrich(영국) - 옥시염소공정, 염소화공정, 유동화축매 등 사용
- HOECHST(독일) - EDC법 사용
- PPG(미국) - EDC법 사용
- Dow(미국)

6) VCM (Vinyl Chloride Monomer)

EDC를 열분해 탈염산하여 제조되는 염화비닐(VCM)은 폴리염화비닐(PVC)의 원료로 사용되며 염화비닐-초산비닐 공중합체의 합성 등에도 사용된다. 에틸렌과 염소, 공기를 반응시켜 제조한 EDC를 분해로에 도입하여 열분해하면 EDC, VCM, HCl이 생성되며 이를 급냉시켜 EDC는 회수하여 원료로 재순환시키며 HCl은 에틸렌의 염소화 반응원료로 사용하고 VCM은 정제하여 제품으로 생산한다. 제조방법에는 아세틸렌법, EDC법, 혼합가스법 등이 있다.

● 주요 원천기술

- BP Goodrich(영국) - 옥시염소, 염소화, 유동화축매 등 사용
- HOECHST(독일) - EDC법 사용
- PPG(미국) - EDC법 사용
- Dow(미국)

7) PVC (Poly-Vinyl Chloride)

VCM을 원료로 중합하여 제조되는 PVC는 가장 광범위하게 이용

되는 범용수지로 경질제품과 연질제품으로 나누어지며, 경질제품은 각종 배관용 파이프, 건축자재, 자동차부품, LP 레코드 등으로, 연질제품은 전선피복재, 포장재, 시트 및 완구류 등으로 사용된다. PVC제조에는 Emulsion 중합법과 Suspension 중합법이 있으며, 대표적 제조 기술로는 GOODRICH사의 Suspension 중합법이 많이 사용되고 있다.

● 주요 원천기술

- CdF CHIMIE(프랑스) - Emulsion 중합법, Suspension 중합법
- Goodrich(영국) - Emulsion 중합법, Suspension 중합법
- HOECHST(독일) - Emulsion 중합법, Suspension 중합법
- HUELS(독일) - Emulsion 중합법, Suspension 중합법
- CONOCO - Suspension 중합법
- DENKA(일본) - Suspension 중합법
- NISSAN Chemical(일본) - Suspension 중합법
- TOYO SODA(일본) - Suspension 중합법

8) EO/EG (Ethylene Oxide / Ethylene Glycol)

EO는 에틸렌을 산소 또는 공기와 산화반응 시킨 제품으로 EG, Ethoxylate, Ethanolamine의 원료로 사용된다. EG는 고압, 고온에서 에틸렌옥사이드를 물과 수화반응 시켜 제조하며, EO의 최대 유도품이다. MEG, DEG, TEG의 3가지 제품이 생산되며 폴리에스터, 자동차 부동액, 불포화 폴리에스터 수지 등에 이용된다.

제조방법은 에틸렌을 산화반응시켜 EO를 제조 후 수화반응을 통해 EG를 생산하는 방법이 대부분이며, EG를 에틸렌의 산화에 의해 생산하는 옥시란법도 있다.

● 주요 원천기술

- SHELL(다국적) - EO 수화법
- Scientific Design(미국) - EO 수화법
- NIPPON SHOKUIBAI(일본) - EO 수화법
- TEIJIN(일본) - 옥시란법

2-4. 프로필렌계열 공장

1) PP(Poly-propylene)

폴리프로필렌은 분자구조가 입체적, 규칙적인 배열구조를 가진 관계로 융점이 높고 가벼우며 강도가 높은 특징 및 전기적 특성, 내약품성, 내구성, 가공성 등이 뛰어나 포장용기, 농·어업 자재, 의료기기, 건재, 자동차 부품, 통신 및 전기기기 등 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 폴리프로필렌 제조공정에는 벌크중합법, 용액중합법, 슬

러리중합법, 기상중합법 등이 있다. 이중 대표적인 기술인 HIMONT 공정인 벌크중합법을 중심으로 살펴보면 중합원료인 프로필렌과 공중합체 원료인 에틸렌을 일산화탄소, 이산화탄소, 물 등 촉매독을 제거하고 촉매와 조촉매를 프로필렌을 사용하여 반응기로 주입 후 원료 프로필렌을 액상 반응기로 주입시켜 적절한 반응조건에서 펌프로 순환시키며 단중합체 및 랜덤공중합체를 생산한다.

● 주요 원천기술

- HOECHST(독일) - 슬러리법
- Amoco(영국) - 슬러리법
- Himont(이태리) - 벌크중합법
- Phillips(미국) - 벌크중합법
- SHELL(다국적) - 벌크중합법
- MITSUI(일본) - 벌크중합법
- Union Carbide(미국) - 기상중합법

2) AN(Acrylo Nitrile)

무색이며 대단히 반응성이 높은 액체인 AN은 아크릴계 합성섬유, 합성고무, ABS/SAN의 제조, 섬유수지 가공, 합성수지, 도료 등의 원료로 사용된다. 프로필렌, 암모니아, 공기는 유동층 촉매에 의해 2 ATM에서 반응하여 AN과 부산물인 HCN, ACETONITRILE이 생성된다. 1880년 이후의 신설 공장에는 BP의 SOHIO 공정만이 사용되었으며 최근 들어 BP는 프로필렌 대신 프로판과 증기를 사용한 최신공정을 개발하였다.

● 주요 원천기술

- BP/SOHIO(영국)

3) Octanol

옥탄올은 DOP, DOA, TOTM 등의 PVC 가소제 원료로 주로 사용되며, 이외에 합성윤활제, 계면활성제 등의 중간원료로 사용된다. 프로필렌은 합성가스(H₂ + CO)와 함께 로듐촉매를 사용하는 옥소반응기로 투입되어 Butylaldehyde를 생성하게 되며 탄화수소와 촉매혼합물로 분리된 후 탄화수소 성분은 스트리퍼로 이송된다. 스트리퍼의 탄화수소는 Fresh Syn Gas에 의해 스트리핑되어 미반응 프로필렌 및 합성가스는 옥소반응기로 회수되고 탑저의 Butylaldehyde 성분은 분류탑으로 이송되어 i/n-Butylaldehyde로 각각 분리된다.

분류탑저의 n-Butylaldehyde는 알코올촉합반응기로 도입되어 축합, 탈수 반응에 의해 2-ethylhexenol을 생성한 후 수침반응기로 이

송되며, 수소첨가에 의해 옥탄올이 생성된다.

- 주요 원천기술
 - HOECHST(독일) - 비교적 고온, 고압 공정이며 n/i-Butylaldehyde의 생성비율이 높음.
 - DAVY MCKEE(영국) - 가장 널리 보급되어 있는 기술로서 비교적 저온, 저압의 기술로서 n/i-Butylaldehyde의 생성비율이 낮음.
 - Mitsubishi Kasei(일본) - Davy Mckee Process와 유사함.

2-5. C4계열 공장

1) MMA(Methyl Methacrylate)

MMA는 뛰어난 투명성과 내후성을 가진 메타크릴수지(PMMA, MBA, MABS 등)의 원료로 이용되며 조명, 간판, 광학재, 도료 등에 널리 사용되고 있다.

- 이소부틸렌법에 의한 MMA 합성
이소부틸렌은 2단계의 산화반응기를 거치면서 공기와 기상산화반응하여 MAA(Methacrylic Acid)로 합성되며 세척탑으로 이송된 후 수세척에 의해 미반응 Methacrolein은 2차 반응기로 순화되고 물, MAA 혼합물질은 추출탑으로 이송된다. 추출탑에서는 유기용매의 추출에 의해 물은 탑저로 배출되고 용매, MAA의 혼합물이 탑정으로 배출되어 용매분리탑에서 각각 분리된다.

용매 분리탑에서 분리된 MMA 성분은 에스테르 반응기로 도입되어 에탄올과의 액상반응에 의해 MMA를 합성하게 되며 추출, 증류계를 거치면서 고순도의 MMA가 생산된다.

- 주요 원천기술
 - MITSUI TOATSU(일본) - 에틸렌법
 - BASF(독일) - 에틸렌법
 - ROHM GMBH(독일) - 프로필렌법
 - ASHLAND CHEM(미국) - 프로필렌법
 - ASAHI Glass(일본) - isobutylene법
 - ARCO(영국) - isobutylene법
 - ICI(영국) - ACH법
 - ROHM & HAAS(미국) - ACH법
 - DUPONT(미국) - ACH법

2) Butadiene

BR, SBR, NBR 등의 합성고무 및 ABS 수지의 원료로 광범위하게 사용되며 제조방법으로는 나프타 분해공장의 혼합 C4유분으로부터 추출하는 방법과 부탄 및 부텐의 탈수소화반응에 의해 제조하

는 방법이 있다.

나프타 분해공장에서 생산되는 혼합유분은 용매와 함께 1차 추출 분리탑으로 도입되어 용해도 및 선택도 차이를 이용하여 부타디엔보다 용해도가 낮은 성분들은 탑정으로 분리되고 부타디엔 및 용해도가 높은 성분들은 용매와 함께 탑저로 추출되어 1차 용매 회수탑으로 이송된다. 용매 회수탑의 탑저로 배출되는 용매는 순환 사용되고 탑정의 부타디엔을 포함한 용해도가 높은 탄화수소는 2차 추출 분리탑으로 이송된다.

2차 추출분리탑에서는 용매에 의한 부타디엔보다 용해도가 높은 성분이 용매와 함께 탑저로 배출되어 2차 용매 회수탑에서 용매 및 탄화수소로 분리 회수되며 탑정의 부타디엔 성분은 정제공정으로 인입되어 2단계의 정제탑을 거치면서 저비점 및 고비점 성분을 제거한 후 고순도의 부타디엔 제품을 생산하게 된다.

- 주요 원천기술 : 추출 용매에 따라 NMP/DMP/DMA Process 등이 있다.
 - BASF(독일) - NMP, 운전 온도, 압력이 비교적 낮으며 용매의 순환 유량이 많음.
 - NIPPON ZEON(일본) - DMP, 운전 온도, 압력이 비교적 높으며 용매의 순환량이 적음.
 - Union Carbide(미국) - DMA, 용매로 DMA 사용

3) SBR (Styrene Butadiene Rubber)

SM 및 BD의 중합체이며 합성고무 중에서 가장 오랜 역사를 가지고 있으며, 현재도 생산량이 가장 많은 대표적인 범용고무로서 자동차 타이어, 타이어코드, 접착제, 스펀지, PS의 내충격 개량제, 신발 밑창 등 여러 고무제품 제조에 이용된다.

SBR제조에 널리 이용되고 있는 유화중합은 SM과 BD를 물, 유화제, 중합개시제, 중합 촉매 등과 함께 혼합하여 중합을 시키고 일정한 중합비율에 도달하였을 때 중합을 멈추게 하는 중합방지제를 첨가한 후 미반응된 SM과 BD를 회수하고서 남은 LATEX에 노화방지제를 첨가하고서 응고, 세척, 건조의 단계를 거쳐 최종 제품을 생산한다. 제조공정은 용매를 사용하여 중합을 하는 용액중합과 물과 기름같이 서로 섞이지 않는 물질들을 혼합 상태로 만들어주는 유화제를 사용하여 중합하는 유화중합방법으로 대별된다.

- 주요 원천기술
 - Japan Synthetic Rubber(일본)
 - Nippon Zeon(일본)
 - Goodrich(영국)

4) BR(Butadiene Rubber)

BR은 BD로 만들어지는 합성고무로 1982년 소련에서 상업생산이 시작된 이래 1962년 미국에서 Ziegler 촉매라는 특수촉매를 사용하여 BR의 합성이 가능하게 됨에 따라 이 후 세계 각국에서 상업화되기 시작했으며 자동차타이어, 신발밑창, PS의 내충격 개량제, 고무벨트 등의 제조에 이용된다.

제조공정은 사용하는 촉매에 따라 다소 차이가 있으나 BD를 용제와 혼합하고 여기에 중합을 도와주는 중합촉매, 분자량을 조절하여 주는 분자량 조절제 등을 첨가하여 반응기 내에서 반응시키고 일정한 중합률에 도달한 후 중합을 멈추게 하는 중합방지제를 첨가한다. 중합이 완료된 후 처음 사용되었던 용제를 직접 증발시키는 방법이나 증기에 의해 미반응된 BD와 함께 용제를 회수하는 방법으로 응고시킨 후 건조하여 최종 제품을 생산한다.

● 주요 원천기술

- Montecatini(이탈리)
- Goodrich(영국)
- Shell(다국적)
- Bridgestone(일본)
- Firestone(미국)

2-6. Aromatic계열 공장

1) SM(Styrene Monomer)

SM은 벤젠과 에틸렌의 합성에 의해 제조되는 주요 석유화학 중간체로 합성수지인 폴리스틸렌, ABS, SAN 및 합성고무인 SBR의 원료로 사용된다. SM제조 공정은 크게 EB(에틸벤젠) 공정과 SM 공정으로 구성된다.

EB공정은 에틸렌과 벤젠이 혼합되어 Alkylation 반응을 거쳐 에틸벤젠으로 전환되고 에틸벤젠과 부반응에 의해 생성된 Off gas, 폴리에틸벤젠, Heavy Residue 및 미반응 벤젠을 분별증류를 통해 분리, 회수하여 Off gas와 Heavy Residue는 연료로 사용하고 벤젠과 폴리에틸벤젠은 반응계로 순환시키며 제품인 에틸벤젠은 SM공정으로 이송된다.

SM공정은 증기와 함께 에틸벤젠을 탈수소반응 촉매를 통과시켜 SM과 수소로 분해하는 공정으로 수율을 높이기 위하여 2개의 반응기를 직렬로 사용한다. 생산된 SM과 부생성물인 벤젠/톨루엔, Heavy End, 미반응 EB를 제품 SM과 분리하는 과정 중 SM의 중합 방지를 위하여 감압 분별증류를 사용한다.

● 주요 원천기술

- Lummus(미국)
- Monsanto(미국)
- Mobil
- RE&C(미국)
- UOP(미국)

2) ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)

ABS 수지는 AN, BD, SM 3종의 단량체가 공중합한 형태로 결합되어진 열가소성수지로 폴리스틸렌의 장점인 경도와 유동성을 살리면서 단점인 연약함을 고무성분인 BD를 첨가함으로써 경도와 유연성을 조화시킨 제품으로 자동차, 전기, 전자, 사무기기, 통신기기, 일반잡화에 이르기까지 매우 폭넓은 분야에 사용되고 있다.

ABS 중합공정은 크게 Polybutadiene, SAN 및 ABS 중합공정 등 3가지로 대별된다. Polybutadiene 중합은 스티프 및 냉각수의 순환에 의해 일정 반응온도를 유지하고 있는 반응기에 순수한 Butadiene과 반응개시제를 투입하여 중합시킨다.

생성된 Polybutadiene은 감압증류법에 의한 회수공정에서 미반응 Butadiene을 분리하고 ABS 중합공정으로 이송한다. ABS 중합공정은 Polybutadiene Latex를 Seed로 하여 스티렌과 아크로니트릴을 그라프팅시키는 공정으로 자켓반응기에 스티프를 가열하면서 교반반응시킨다. 반응이 끝난 중합물은 응집공정에서 고형화시킨 후 정제 및 건조공정을 거쳐 Dry powder의 형태로 Silo에 저장된다.

● 주요 원천기술

- JSR(일본) - 유화중합법
- Dow(미국) - 괴상중합법, 현탁중합법, 유화중합법
- Monsanto(미국) - 괴상중합법, 유화중합법
- Toray(일본) - 현탁중합법
- Bayer(독일) - 유화중합법
- BASF(독일) - 유화중합법
- SUMITOMO(일본) - 유화중합법

3) Caprolactam

카프로락탐은 주로 페놀 및 사이크로헥산을 최초 출발원료로 하여 Nylon-6 섬유제조에 쓰이는 합성섬유 원료 중 하나이며 일부는 Nylon-6 수지제조에 이용된다.

가장 널리 이용되고 있는 직접산화법에는 크게 공기를 이용하여 원료인 사이크로헥산을 직접 산화하여 사이크로헥산올과 사이크로헥사논이 혼합되어 있는 일반적으로 KA 에이라 불리는 혼합물을

제조하여 사이크로헥사논만 분리하는 공정과 암모니아를 산화하여 히드록실아민을 제조하는 공정으로 나눌 수 있는데 암모니아 중화공정에서 부생하는 유안의 부생량을 조절하는 방법에 따라 DSM법, Inventa법, BASF법 등으로 구분이 되며, 이렇게 제조된 사이크로헥사논과 히드록실아민을 반응시켜 카프로락탐을 제조한다.

- 주요 원천기술
- DSM(네덜란드)
- Inventa(스위스)
- BASF(독일)
- SNIA(이탈리)

4) Phenol

페놀은 페놀수지, Bisphenol A, 알킬페놀, Aniline, Adipic Acid, 카프로락탐 등의 원료로서 대부분 페놀수지 제조용으로 사용되며 최근에는 에폭시수지, 폴리카보네이트 등의 원료인 EPA 제조용 수요가 증가 추세에 있다. 프로필렌과 벤젠은 기상으로 알킬반응기로 도입되어 알킬화반응에 의해 큐멘이 생성되며 스트리퍼로 이송된다. 스트리퍼 탑정의 탄화수소는 반응기로 순환되고 탑저의 큐멘성분은 큐멘 분류탑으로 이송되어 탑정으로 큐멘을 생산하여 산화반응기로 이송된다. 큐멘은 산화반응에 의해 큐멘하이드로퍼옥사이드로 전환된 후 분해반응기로 도입되어 페놀과 아세톤으로 분해되며 정제계를 거치면서 페놀과 아세톤 제품으로 생산된다.

- 주요 원천기술 : 벤젠의 알킬화 공정과 톨루엔의 산화공정, 벤젠의 설폰에이션 공정에 의한 제법이 있으나 벤젠을 원료로하는 큐멘공정이 주류를 이루고 있다.
- UOP(미국) - Cumen Process
- Lummus(미국) - Cumen Process
- Stamicarbon(네덜란드) - Toluene Oxidation Process
- Dow Chemical(미국) - Toluene Oxidation Process

5) MA(Maleic Anhydride, 무수말레인산)

1817년 처음으로 합성되었으며 이후 1920년에 벤젠을 이용하여 접촉기상 산화방법으로 MA를 제조하는 기술이 개발됨에 따라 이후 대규모 공업생산이 이루어지기 시작했으며 불포화폴리에스테르수지, THF, 합성수지 도료, 계면활성제 등의 제조에 이용된다. 벤젠기상산화법은 일명 SD법이라고 하는데 이는 미국의 Scientific Design사에 의해 개발된 것으로 벤젠을 공기와 함께 파라듐-몰리브덴계 촉매가 들어있는 반응기에 투입하여 반응시킴으로서 MA

Gas가 생성되며 생성된 Gas는 흡수탑으로 보내어져 물과 혼합되어 말레인산 용액이 되고 이어 탈수탑으로 이송되어 물을 탈수함으로써 최종제품 MA가 얻어진다. 공업적 제조방법은 벤젠의 기상산화법과 C4유분법으로 대별되며 현재까지는 벤젠의 기상산화법이 가장 많이 사용되고 있으며 이 중에서도 SD법이 가장 많이 이용되고 있고 또한 최근에는 C4유분법도 많이 사용되고 있다.

- 주요 원천기술
- Scientific Design(미국) - 가장 많이 쓰이는 대표적인 공정, 벤젠의 기상 산화법
- BASF(독일) - 벤젠의 기상산화법, C4유분법
- 일본촉매(일본) - 벤젠의 기상산화법
- 삼릉화학(일본) - C4 유분법
- Davy Mckee(영국) - 국내에서 가동 중임, C4 유분법

6) o-xylene / p-xylene

혼합 Xylene은 o-, m- 및 p-xylene과 Ethylbenzen을 포함하는 화합물이며 이들 성분의 공업적 이용은 이성체 분리 기술의 진보로 급속하게 발전하고 있다. 이 혼합 Xylene에서 분리되는 o-xylene은 무수프탈산, xylydiene, 합성고분자 모노머의 제조 원료로 사용되며 p-xylene은 텔레프탈산, DMT, p-toluic acid 등의 원료로 사용된다. 혼합 xylene을 상압 정류탑에서 분리한 다음 비점차에 의해 탑상부로 나오는 p-xylene 및 m-xylene, ethylbenzen을 흡착탑으로 보낸다. 이곳에서 흡착제를 이용하여 p-xylene을 얻게 되며 m-xylene 성분이 많은 미추출된 물질들은 소수를 첨가하여 백금촉매 하에 15atm 조건 하에서 이성화 반응으로 전화시켜 다시 흡착탑으로 보낸다. 상압정류탑 탑저부에서는 비점이 높은 o-xylene 및 C9이상의 물질은 o-xylene 정류탑에서 정제되어 98.8wt% 이상의 o-xylene 제품을 얻는다.

- 주요 원천기술
- UOP(미국) - p-xylene 분리 process
- MOBIL(미국) - MHTI Isomerization Process
- Chevron Research(미국)
- Krupp - Kopper
- Lummus(미국)

7) PA(Phthalic Anhydride)

PA(무수프탈산)은 독일의 BASF사에서 나프탈렌의 액상산화법으로 공업 생산되기 시작했으며 그 후 획기적인 생산방식인 기상산

화법이 개발되어 상업화됨으로써 PA의 대량생산이 가능하게 되었으며 프탈산계 가소제, 폴리에스테르수지, 염료 중간체 등의 제조에 이용된다. 현재 가장 많이 이용되고 있는 고정상법은 나프탈렌, o-xylene 또는 이의 혼합물을 기화기를 통하여 기화시킨 후 공기와 혼합하여 반응기에서 반응을 시키고 이 때 생성된 PA가스는 냉각기를 거쳐서 액체로 만든 후 소량의 황산과 알칼리 금속염을 첨가하여 200℃ 부근에서 열처리하고 정류하여 PA 제품을 제조한다.

● 주요 원천기술 : PA의 공업적 제법은 크게 촉매의 사용방법에 따라 유동상법과 고정상법으로 대별되며 고정상법은 나프탈렌 및 o-xylene을 이용할 수 있는 SD(Scientific Design)법과 o-xylene만을 이용할 수 있는 BASF법으로 구분되며 유동상법은 나프탈렌만을 이용할 수 있다.

- RE&C(미국) - 주로 미국에서 많이 이용. 부산물이 적음. 유동상법
- BASF(독일) - 가장 널리 이용되고 있음. 고정상법
- Amoco(영국)
- SD(미국)

8) TPA(Tere-Phthalic Acid) / DMT (Di-methyl Terephthalate)

TPA/DMT는 의류용 섬유산업의 발전과 함께 사용량이 크게 증가하였으며 초기에는 DMT를 주로 사용하였으나 저가 고품질의 PTA(Purified Tere-phthalic Acid)가 개발되어 보다 양질의 저렴한 Polyester의 공급이 가능해졌다.

최근 선진국들은 기술개발을 통한 TPA/DMT의 용도 확대로 마그네틱 테이프, 필름 등과 같은 첨단제품엔지니어링 플라스틱(PET/PBT)의 제조에 사용함으로써 TPA/DMT의 고부가가치화를 활발히 진행하고 있다.

p-xylene을 코발트, 망간, 브롬 등을 포함한 촉매 하에서 약 15%의 초산 촉매 중에서 공기로 산화시키면 액상반응은 약 204℃, 12atm 하에서 진행되는데 p-xylene은 88%의 높은 선택도를 가지고 반응하며 부산물로 여러 가지 산화중간체가 형성된다.

반응 후 생성된 혼합물은 냉각하여 결정화된 TPA로 회수하며 초산은 정제 후에 회수되어 산화반응기로 재순환되고 Crude TPA는 고온고압의 물에 용해한 후 파라듐, 라듐 촉매 하에서 수침하여 알데히드를 제거하여 TPA를 제조한다. 한편, DMT는 Crude TPA에 메탄올을 반응시켜 생산한다.

- 주요 원천기술 : 초기에는 질산, 황산암모늄을 이용한 산화법이 채용되었으나 최근에는 공기산화법이 개발되어 주류를 이루고 있다.
- AMOCO(영국) - 공기산화법

- TORAY(일본) - 공기산화법
- MOBIL - 공기산화법
- EASTMAN KODAK(미국) - 공기산화법
- MITSUBISHI(일본) - 톨루엔을 CO와 반응시킨 후 산화시켜 제조함

2-7. Methanol계열 공장

1) MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)

MTBE는 분자구조 내에 산소를 함유하고 있는 에테르화합물로서 자동차 휘발유 옥탄가 향상제로서 널리 사용되고 있는 물질이며, 옥탄가 향상제 중 원료의 조달, 물성치, 가격 등의 측면에서 유리하여 대표적인 가솔린 혼합물로 사용되고 있다. 또한, MTBE를 크래킹하면 고순도 이소부텐을 생산할 수 있다.

나프타 크래킹의 혼합 C4유분 중 BD를 추출한 C4 잔사유는 BD공정의 추출 용매인 NMP 등의 불순물을 함유하고 있으므로 전처리 공정에서 Water washing에 의해 불순물이 제거된 후 메탄올과 함께 이온교환 수지가 충전된 2단계 반응기에 투입되며 메탄올과 이소부텐이 선택적으로 반응, MTBE가 합성된다. MTBE를 크래킹하면 고순도의 이소부텐을 생산할 수 있다.

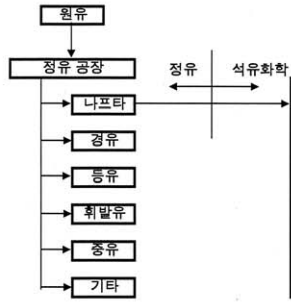
● 주요 원천기술 : MTBE 2차 합성 반응기가 종래 Fixed type에서 Catalytic Distillation Type을 선호하는 추세이다.

- UOP(미국) - Fixed bed reactor 및 Catalytic Distillation Type
- CD TECH(미국) - Fixed bed reactor 및 Catalytic Distillation Type
- Huels(독일)
- Snamprogetti(이탈리) - Tubular Reactor 및 Fixed bed reactor
- IFP(프랑스) - Fixed bed reactor

3 맺음말

석유화학산업은 섬유 · 타이어산업 · 자동차 · 전자 · 정밀화학 · 신발 등 수요가 많은 분야에 기초 원료를 공급하는 소재산업으로 세계 각국에서 합성섬유 · 합성수지 · 합성고무 등 각종 제품을 개발함에 따라 그 원료물질들을 확보하기 위한 중요한 산업이 되었다. 특히, 최근 석유화학 산업이 장기호황에 접어든 상황을 고려하면 앞으로 세계적으로 많은 석유화학 플랜트의 발주가 예상된다. 이에 대비하여 석유화학산업의 구조 및 원천기술에 대하여 기본적인 지식을 확보할 필요가 있다. S

석유화학 계통도



약어표

- ABS : Acrylonitrile Butadiene Styrene
- AN : Acrylo Nitrile
- BPA : Bisphenol-A
- BR : Butadiene Rubber
- BTX : Benzene, Toluene, Xylene
- DMT : Di-Methyl Terephthalate
- DNT : Di-Nitro-Toluene
- EDC : Ethylene Dichloride
- EG : Ethylene Glycol
- EO : Ethylene Oxide
- EPDM : Ethylene Propylene Diene Monomer
- EPS : Expanded Poly-Styrene
- EVA : Ethylene Vinyl Acetate
- HDPE : High Density Poly-Ethylene
- IPA : Iso-Propyl Alcohol
- LDPE : Low Density Poly-Ethylene
- LLDPE : Linear Low Density Poly-Ethylene
- MA : Maleic Anhydride
- MDI : Methylene Diphenyl Di-Isocyanate
- MEK : Methyl Ethyl Ketone
- MIBK : Methyl Iso-Buthyl Ketone
- MMA : Methyl Methacrylate
- MTBE : Methyl Tertiary Butyl Ether
- NCC : Naphtha Cracking Center
- PA : Phthalic Anhydride
- PG : Propylene Glycol
- PMMA : Poly-Methyl Methacrylate
- PO : Propylene Oxide
- PP : Poly-Propylene
- PPG : Poly-Propylene Glycol
- PS : Poly Styrene
- PVA : Poly-Vinyl Alcohol
- PVC : Poly-Vinyl Chloride
- SBR : Styrene Butadiene Rubber
- SM : Styrene Monomer
- TDI : Toluene Di-Isocyanate
- TPA : Tere-Phthalic Acid
- VAM : Vinyl Acetate Monomer
- VCM : Vinyl Chloride Monomer

