

폴리올레핀 플라스틱 제조

韓洋化學 D. C. Dingwall

오늘 폴리올레핀 플라스틱 제조에 관하여 간단히 소개 하고자 합니다.

이 제목을 다음의 5개 항목으로 나누어 말씀 드리겠습니다.

1. 에틸렌 및 프로필렌의 제조
2. 폴리올레핀 제조 공정의 종류
3. 역사적 배경
4. 폴리올레핀의 제조공정 개요
5. 저밀도 폴리에틸렌 제조에 관련된 고압기술 및 안전문제

우선 폴리올레핀이라는 단어부터 정의를 내려보도록 하겠습니다. 폴리올레핀의 가장 간단한 정의는 올레핀을 중합반응시켜 만든 물질입니다. 올레핀은 적어도 한개 이상의 이중 결합을 가지고 있는 탄화수소물을 말하며 예로는 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌 등이 있고 폴리에틸렌과 폴리프로필렌은 가장 잘 알려진 폴리올레핀의 일종입니다. 제일차 석유화학공업계획을 완수한 한국은 이 두가지 즉 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 모두 생산하게 되었습니다.

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 제조방법을 설명하기

전에 에틸렌과 프로필렌의 제조방법을 간단히 말씀드리겠습니다. 에틸렌과 프로필렌은 납사를 분해하여 만들어집니다.

그럼에 원유로부터 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 나오기까지의 공정이 간략히 표시되어 있습니다. 원유에서 추출된 납사는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 벤젠 및 기타 탄화수소 화합물의 제조원료로 사용됩니다. 폴리에틸렌은 에틸렌을 고압하에서 중합반응하여 제조하며 폴리프로필렌도 프로필렌을 중합 반응하여 제조합니다. 그러나 그 제조공정은 완전히 다릅니다. 상세한 제조공정에 관해서는 차후 말씀드리겠습니다. 울산 석유화학단지내의 석유공사는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 벤젠 등 탄화수소 화합물을 제조하고 있습니다. 에틸렌은 파이프라인을 통하여 유공으로부터 한양화학공장으로 수송됩니다. 단, 한양화학공장에서는 에틸렌을 고압에서 반응시켜 저밀도 폴리에틸렌을 생산하고 있으며 대한유화는 유공으로부터 프로필렌을 파이프라인으로 공급받아 폴리 프로필렌을 제조하고 있습니다.

여기서 에틸렌과 프로필렌에 관하여 토의하기로 하겠습니다.

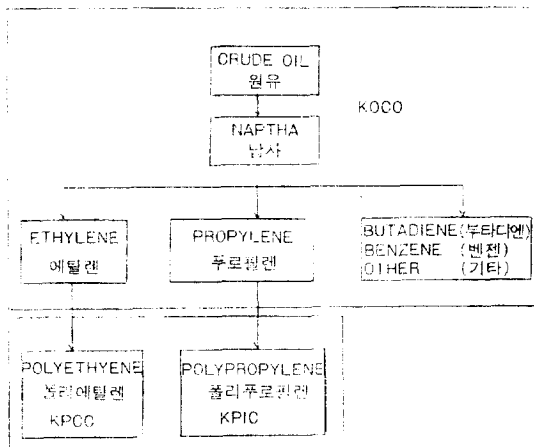


그림 1. Manufacture of Ethylene and propylene

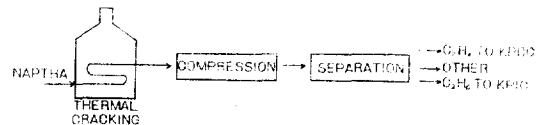


그림 2. Types of process for polyolefins

유공에서는 납사를 고온에서 분해시켜 에틸렌·프로필렌을 포함한 수종의 탄화수소의 혼합물을 만들어서 다시 이것을 압축하고 분리하여 여러가지의 단일물질을 생산합니다. 그중 에틸렌은 C_2H_4 , 프로필렌은 C_3H_6 의 화학구조를 각각 갖고 그 구조는 표 1과 같습니다.

표 1.

Ethylene C_2H_4	에틸렌	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ C & = & C \\ & \\ H & H \end{array}$
Propylene C_3H_6	프로필렌	$\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H - C & - & C = C \\ & & \\ H & & H \end{array}$

두 표 1에서 한가지의 공통점을 찾을 수 있습니다. 그것은 두 탄소원자 사이에 있는 이중 결합인 것입니다. 이미 말씀 드린바와 같이 이중결합이 올레핀계 탄화수소로 구분되는 것입니다.

이 활성이 높은 이중 결합이 중합 반응을 이루어지게 하는 것입니다. 여기서 상용화 되있는 폴리올레핀 제품의 제조공정의 종류에 대해 잠깐 살펴보기로 하겠습니다.

폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌의 두가지로 나누어 집니다. 저밀도 폴리에틸렌을 제조하는데는 오토 크라이브식제조공정과 튜블라식 제조공정의 두 가지 방법이 있습니다.

이 두공정은 중합반응에 사용하는 반응로와 촉매가 상이할 뿐, 두 공정이 다 중합반응에 고압기술을 채택한다는데서 동일합니다. 한편 고밀도 폴리에틸렌의 제조공정은 상당히 다릅니다.

상용화 되 있는 고밀도 폴리에틸렌의 제조 공정에는 필립스 공정, 지글러식 공정 및 인더아나 스탠다드오일식 공정이 있습니다.

고밀도 폴리에틸렌의 생산에 있어서 중합반응은 비교적 저압력에서 이루어집니다. 폴리프로필렌의 제조공정은 고밀도 폴리에틸렌의 제조공정을 이용한 것입

니다. 제조특히는 여러 회사들로부터 획득할 수 있습니다.

폴리올레핀계 폴라스틱중 저밀도 폴리에틸렌이 가장 먼저 상용화되었습니다. 또한 재미있는 역사를 지니고 있습니다.

폴리에틸렌의 개발은 2차대전시 영국의 레이다 개발과 밀접한 관계를 갖고 있습니다. 레이다 장치에 사용되는 고주파 전선피복에는 전기전도성이 극도로 낮은 물질이 필요로 하였습니다.

그런데 ICI 라고도 불리는 영국 제국화학회사가 이 문제를 해결한 것입니다. 이것이 바로 폴리에틸렌이었습니다. 고압을 사용한 관계로 ICI는 폴리에틸렌의 개발에 있어서 많은 폭발을 겪어야만 했던 것입니다. 1938년 영국 윈체스터 놀워치라는 곳의 파이롯트공장 에서 최초의 폴리에틸렌이 생산되었고 1940년에는 생산량이 100여톤에 달했으며 이차대전 말엽에는 영국의 총연간생산량이 1,500 여톤에 달했습니다. 이 대전중 ICI의 제조공정에 의한 폴리에틸렌 생산은 두개의 미국화학회사에 이루어졌습니다. 대전후 폴리에틸렌의 제조 및 사용은 민수용으로 급증 하였습니다. 그러나 생산은 원태 처음 두개회사에만 국한되 있었으며 1952년에 가서야 미국연방법원은 ICI의 제조공정특허를 타 회사도 사용할 수 있도록 판결을 내렸습니다. 이로써 수개의 제조업체가 폴리에틸렌의 제조에 참여하게 되었고 현재 거의 대부분의 미국 및 구라파의 대단위 화학회사들은 저밀도폴리에틸렌을 제조하고 있습니다. 동부 아시아에서는 일본, 한국, 대만 만이 폴리에틸렌을 생산하고 있습니다. 여기서 폴리에틸렌의 제조공정을 그림을 통하여 살펴 보기로 하겠습니다.

에틸렌은 압력에 의해 공정으로 수송되어 단계적으로 압축이 시작됩니다. 이때 각 압축과정은 에틸렌 자체의 가열을 수반하게 되어 각 압축과정마다 중간후 열

표 2 Types of commercial processes for the manufacture of polyolefin products

Polyethylene (폴리에틸렌)	Polypropylene (폴리프로필렌)
Low density polyethylene 1. autoclave 2. tubular High density polyethylene 1. Phillips 2. Ziegler 3. Standard oil of Indiana	The processes for the manufacture of polypropylene are adaptations of the high density polyethylene processes. Commercial licenses for polypropylene are available from several companies

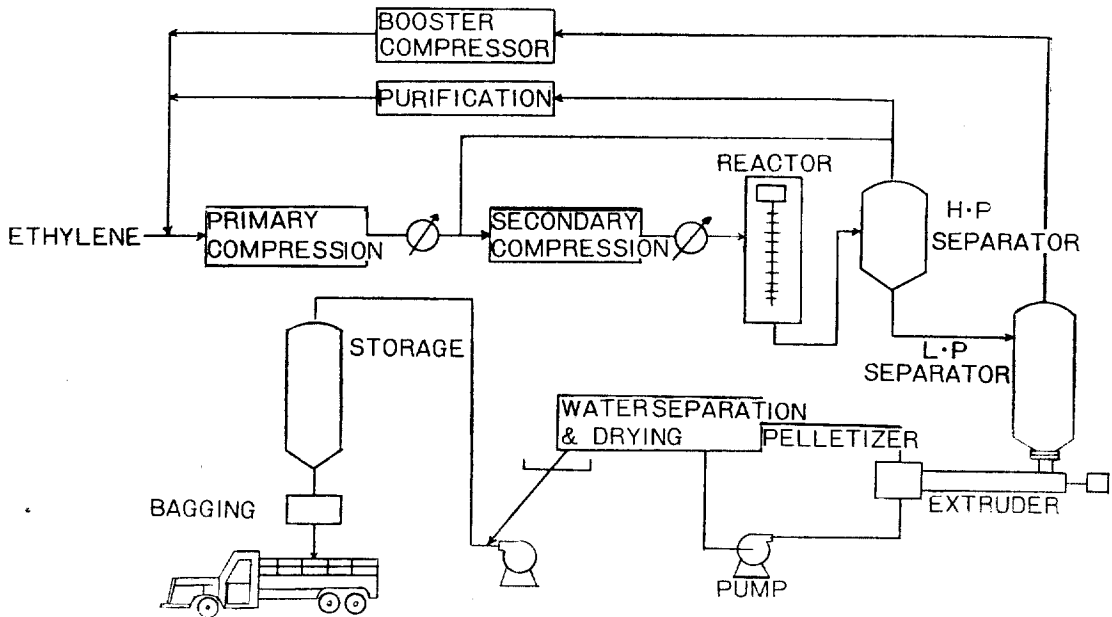


그림 3. Simplified flow sheet for the production of low density polyethylene

교환기를 통한 수냉각 과정을 밟게 됩니다. 이렇게 에틸렌가스는 반응로에 들어가기전에 약 1,200 Kg 또는 그 이상으로 압축 됩니다. 이 압력은 생산 제품에 따라 다르게 됩니다. 반응로는 두터운 벽으로 되어 있으며 내부에는 교환기가 장치되어 있습니다. 압력은 반응로 하부의 조정변으로 조절되며 주입된 에틸렌가스는 반응로에서 완전히 반응이 이루어지지 않아서 반응로에서 나오는 물질은 미 반응된 에틸렌가스와 반응된 폴리에틸렌의 혼합물로 구성되어 있습니다. 이 혼합물은 분리기에서 분리되어 일부 미 반응된 에틸렌 가스는 다시 순환되어 압축장치를 거쳐 반응로로 다시 들어오게 됩니다.

폴리에틸렌공장으로 보내지는 원료 에틸렌가스는 이산화탄소, 메탄, 에탄 등의 비활성물질이 포함되어 있으며 이 가스들은 반응로에서 반응되지 않습니다.

이 비활성물질의 농도를 최소로 줄이기 위하여 에틸렌가스의 일부는 정화공정을 거치게 되며 이곳에서 메탄, 에탄 등은 중류장치에서 제거되고 이산화 탄소는 물레cula 썬브 라고 불리우는 특수 장치에서 제거됩니다. 제일차 분리기에서 나오는 용융된 폴리마는 저압

분리기라고도 불리우는 이차분리기로 들어가 나머지 가스가 분리되고 분리된 가스는 역시 압축기로 재순환 됩니다. 저압분리기에서 나오는 액체 폴리마는 압축기로 들어갑니다. 이 압축기 끝부분은 제립기에 연결되어 있어 용융된 폴리마는 수십개의 구멍을 통해 제립기내로 압출됩니다. 제립기 내에는 냉각수가 흘러 폴리마는 응고되며 이는 회전하는 칼날에 의해 잘려져 작은 폴리에틸렌 입자가 됩니다. 이 입자는 냉각수와 함께 분리기에 들어가 물과 분리되고 건조기에서 건조 됩니다. 건조된 입자는 기압수송기에 의해 고속 공기와 함께 저장조로 운반 됩니다. 저장조에서 다시 포장조로 운반된 폴리에틸렌은 포장되어 수요자에게 트럭으로 운반하게 됩니다.

타 회사에서는 보통 대부분이 포장되지 않고 펠크로 수요자한테 수송되고 있습니다.

고밀도 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 기본적인 제조 공정은 유사합니다. 원료인 에틸렌 또는 프로필렌은 20~30 Kg 정도의 압력하에서 반응로로 들어갑니다.

반응로에는 이 원료를 용해하며 또한 사용되는 촉매 운반 역할을 하는 용매가 들어있어 중합반응은 용해된

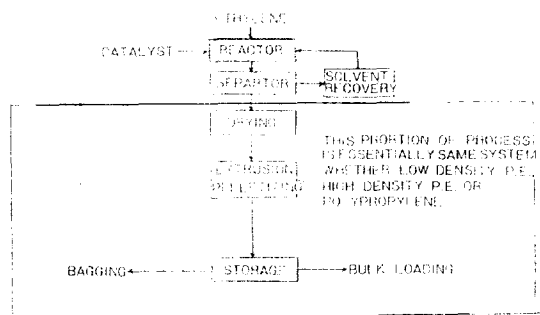


그림 4. Simplified flow sheet for the production of high density polyethylene and polypropylene

원료가 고도로 활성인 촉매와 접촉하므로써 이루어 집니다. 이 촉매는 극도로 고반응성이므로 조심스럽게 취급 됩니다.

중합 반응이 일어남과 동시에 생성되는 폴리마는 용매와 함께 반응로에서 배출되고 용매는 다시 반응로로 재순환 됩니다.

분리된 폴리에틸렌은 건조된 후 압출 제립되어 저장조로 운반됩니다. 이 과정은 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌이나 모두 동일합니다. 여기서 당 한양화학의 저밀도 폴리에틸렌 공장을 보시겠습니다. 당공장은 오토크레이브식 공정을 사용합니다.

여기서 저밀도 폴리에틸렌을 생산하는데 사용되는 고압기술의 특유한 결과 안전문제에 관해서도 말씀드리겠습니다.

<슬라이드 1>

한양화학 공장의 전경입니다. 왼쪽의 부분이 VCM 공장이고 중앙이 행정건물, 공동 유틸리티 및 정비공장, 오른쪽이 폴리에틸렌공장과 저장조 창고입니다.

<슬라이드 2>

한양화학은 다우사와 한국 종합화학의 합작회사이며 양사는 동수의 주식을 소유하고 있습니다. VCM과 저밀도 폴리에틸렌제조공정기술은 다우사가 제공 하였습니다.

<슬라이드 3>

약 14개월간 가동한 당 폴리에틸렌공장은 오토크레이브제조공정을 사용하고 있습니다. 이 슬라이드 전면 에 압출실과 기압수송장치의 일부가 보이며 폴리에틸렌이 저장되는 저장조가 보이며 이 저장조에서 포장기 위에 위치한 포장조로 운송되어 포장 됩니다.

<슬라이드 4>

모든 압축장치는 한개의 압축실 건물에 설치되어 있습니다. 이 건물은 상부에는 강제식 환기장치가 되어있으며 하부는 최소 우천 등에 의한 기기의 보호와 최대한의 자연환기가 되도록 건물은 밀폐를 피하도록 설계 되었습니다.

에틸렌가스는 공기와 혼합되었을 때 폭발성이 극히 강한 기체이므로 폴리에틸렌공장을 설계할 때는 건물내 장치로부터 가스가 새는 경우를 대비하여 되도록 단시간에 분산되도록 적절한 환기에 세심한 주의를 기울여야 합니다.

<슬라이드 5>

고압장치들은 강한 "방폭벽"으로 둘러싸여져 있습니다. 이는 일단 에틸렌이 폭발될 경우 모든 폭발이나 화재가 이 방폭벽 내부에서만 일어나도록 한것입니다. 공장운전 중에는 이 방폭벽 내부에는 아무도 들어가지 못하게 되어 있습니다.

<슬라이드 6>

이것은 정화장치입니다. 여기서 메탄, 에탄, 이산화탄소 등의 불순물이 제거 됩니다.

<슬라이드 7>

폴리에틸렌공장의 운전에 들어가기 전에는 항상 모든 기계장치는 완전히 퍼지해야 합니다. 퍼지하는데 사용된 모든 가스는 폐기가스 처리탑에서 태워버립니다(홀래어스택). 이는 폴리에틸렌공장의 또 하나의 안전 및 공해방지 시설인 것입니다.

<슬라이드 8>

이것이 압출기이며 이 압출기에는 회전속도 조절장치와 제립기 등의 제반설비가 갖추어져 있습니다.

<슬라이드 9>

이것은 제립기내의 다이의 전면과 제립기의 간단한 확대한 사진입니다.

<슬라이드 10>

입자화된 모든 폴리에틸렌은 송풍기를 사용 압축용 기압으로 수송됩니다.

<슬라이드 11>

이 슬라이드는 저장조와 기압수송되는 파이프입니다. 이들 파이프는 전부 알루미늄으로 제작되었습니다.

<슬라이드 12>

폴리에틸렌은 자동저울로 정확히 25 kg씩 포장됩니다. 당사가 사용하는 말브식 포대는 제품이 포장되는 즉시 자동으로 밀폐하게 되었습니다.

<슬라이드 13>

모든 포대는 팔렛트에 실려 포크리프트트럭으로 운

받습니다.

<슬라이드 14>

제품을 트럭에 실을 때는 손으로 옮겨지며, 동시에 여러개의 트럭에 적재작업을 할 수 있습니다.

<슬라이드 15>

공장내의 냉각용으로 쓰이는 모든 냉각수는 이 강제식 통풍장치가 된 냉각탑에 순환됩니다.

<슬라이드 16>

당 공장에는 광범위한 지하 소화장치가 설치되어 있으며 소방수를 사용할 경우 즉시 압력전달에 의해 자동으로 펌프가 작동되게 되어 있습니다. 중요한 지역에는 고정소화장치가 배치되어 있고 가연성 물질을 함유하는 시설 주위에는 스프링클러세스켄 즉 자동 소화수분무장치가 설치되어 보호하도록 되어 있습니다.

<슬라이드 17>

가압되어 있는 지하소화수 파이프와 자동소화수분무기는 더루지발프로 연결되어 있으며 이 발브는 열탐지장치에 의해서 자동으로 개, 폐작동되고 현장에서 수동으로 작동되기도 하고 또한 중앙조정실에서 원거리조정으로도 작동됩니다.

또한 위험한 가스의 유출의 탐지를 위하여 공장의 여러지역에 폭발성가스 탐지기를 배치시키어 에틸렌가스가 누출될 때 중앙조정실의 자동 경보기가 작동되어 가스누출지역을 즉각 알리게 되어 있습니다.

폴리에틸렌공장의 주요 위험은 장치의 파열에서 오는 위험이 아니라 고압운전하에 있으므로 미세한 유출원으로부터 다량의 가스가 단시간 동안에 누출될 수 있다는 사실인 것입니다.

에틸렌가스는 공기와 혼합될 경우 대단히 광범위한 농도범위에서 폭발될 수 있습니다. 대부분의 재해는 가스가 무지중에 누출되어 공장내부 일정지역에 점차 누적되어 다량의 폭발혼합물을 형성하여 있다가 우연한 점화에 의해 폭발하는 것입니다.

고압 폴리에틸렌의 생산공장들은 이들 공장의 안전기준을 발전시키는데 면밀한 협조를 하여 왔습니다. 이 안전기준은 모든 파이프라인은 절대로 불가능한 부분을 제외하고는 전부 용접 연결되어야 하며, 용접되지 않은 곳은 특수 후렌지를 사용하도록 하고 있습니다. 가스의 유출이 가능한 곳은 고성능 강제식 환기장치의 설치를 필요로 하며, 모든 위험한 지역은 자동경보기를 배치하여 가스의 누출을 탐지할 수 있도록 하고 또한 위험지구는 집화될 수 있는 모든 가능성을 철저히 배제하도록 하는 것입니다.

이 공정은 언제까지나 근본적으로 위험한 공정인 것이 틀림없으니 여태까지 일어난 사고들이 남긴 교훈은 장래에는 기타 가연성물질을 취급하는 타 화학공장에 비해 더 위험한 공장으로는 되지 않게끔 인도하게 될 것입니다.