

Ethylene 製造에 對하여

編輯部

1. Ethylene 製造의 原料

Ethylene 製造의 石油系 供給源은 대략 다음의 4 種이다.

- (1) 石油精製副生가스
- (2) Ethane, propane, butane 등
- (3) 天然 gasoline, 石油輕質溜分(即 Naphtha)
- (4) 原油(重質溜分)

(1) 石油精製副生가스로부터의 回收

石油精製 副生 gas는 處理 原油의 3.2 wt. %이며 이 중에 利用가능한 ethylene 量은 約 0.4 wt. % 이나 ethane, propane 을 다시 分解하면 約 1.3 wt. %까지 얻을 수 있다.

그러나 ethylene 生産價格을 低級炭化水素의 熱分解로 얻는 정도까지 저하시키려면, 約 150 T/D 以上の ethylene 生産容量을 가하여야 하며, 이는 約 75,000 B/D의 原油를 處理하여야 가능한 것이다.

(2) Ethane, Propane, Butane Ethane은 普通 轉化率이 60%程度이며, 未轉化分은 再循環시킬 경우, ethylene 收率は 約 75%로, ethylene 原料中 最高의 收率을 나타낸다. 그러나 ethane은 安定하므로 아주 高溫에서 分解시켜야 하고, 또 輸送費가 비싸서 隣接 裝置의 副產品으로서 얻을 수 있는 경우에 원료로 사용함이 보통이다.

Propane은 ethane보다 低溫에서 分解가능하며, 最高收率は 40~45 wt. %이다.

Butane은 安價로 供給할 수 있는 地域에서만 ethylene 원료로 사용하고 있을 뿐이다. 이 경우 一次分解에 의해 生成하는 ethane을 따로 管狀爐에서 分解시키고, 다시 C_3 , C_4 溜分을 循環分解하여야 하며, 最高收率は 40 wt. %이다.

(3) 天然 Gasoline, 輕質石油溜分 最近 高 octane 價가 要求되어, 低沸點의 naphtha는 그 用途가 없어지게 된다. 이러한 naphtha는 olefine 製造原料로 有望하며, ethylene의 收率は, ethane을 循環시키지 않을 경우 20~30wt. %, 循環시킬 경우에는 25~27 wt. % 정도이다.

(4) 原油(重質溜分) 輕質 炭化水素를 쉽게 利用할 수 없는 地域에서는 原油 或은 重質溜分을 철저히 分解하여 ethylene 등의 olefine을 製造하고 있다.

2. Ethylene 製造의 概略

Naphtha의 熱分解는 吸熱反應으로서 여기에 必要한 熱을 供給하여야 한다. 炭化水素는 먼저 過熱 steam을 加하여 熱分解한다. 이 steam은 反應物質의 濃度を 묽게하고 炭化水素의 分

壓을 低下시켜 不適當한 副反應 및 炭素化를 防止한다.

分解가스는 爐를 나오는 即時로 熱交換器를 通하여 間接冷却시키거나 直接으로 冷却水를 分解가스中에 注入하여 急冷시킨다. 이것은 熱分解 및 脫水素反應을 最適狀態에서 멈추게하고, 또 重合 및 環化反應 등의 副反應에 의한 olefine의 損失을 防止하기 爲하여 行한다. 急冷된 分解가스를 精製, 分離하여 製品 olefine을 얻는다.

3. 熱分解方式

加熱方式은 外熱式과 內熱式으로 나눈다.

外熱式은 가장 普遍的인 方法으로서 管狀爐(coil furnace)가 이 방식에 屬한다. 即 外部로부터 加熱된 管속으로 炭化水素를 보내어 氣狀에서 分解하는 方式인데 一般으로 觸媒를 使用하지 않지만 Catarole 方式에서는 Cu-Fe系 觸媒를 使用한다.

Lummus, Foster-Wheeler, Stone & Webster 法 등이 이에 屬한다.

內熱式은 被分解物을 加熱體와 直接 接觸시켜서 分解하는 方式이다.

外熱式에서는 管狀爐에 使用하는 耐熱鋼의 耐熱限界溫度로 分解溫度가 制限을 받게된다. 그러나 內熱式에서는 耐熱性 ball, 即 pebble 또는 sand를 反應器 内部에서 加熱, 直接 原料와 接觸시키기 때문에 分解溫度를 比較의 高溫으로까지 올릴 수 있다. 이 방식은 Philipps社에서 始作, 獨逸의 Otto 및 Lurgi社에서 계속 研究하였다.

이 밖에 酸素의 部分燃焼에 의한 部分酸化法이 있다.

어떤 方法의 選定 要件은 ① 原料油에 對하여 發生하는 가스 量이 많고, ② 그中 ethylene의 含有率이 크며, ③ acetylene과 같은 高度의 不飽和炭化水素의 副生이 極力抑制되고, 副生物은 benzol 및 toluol을 多量 含有하고 있어야 할 것 등이다. 이 條件은, 原料油가 一定한 경우, 分解工程의 接觸時間, 溫度 및 壓力에 따라 좌우된다.

一定溫度에서 ethylene의 收率は 接觸時間에 좌우되며, 接觸時間이 길면, 水素 및 methane, acetylene 및 carbon의 生成이 증가한다. 分解의 最適溫度는 700~800°C 附近이다.

反應壓力은 反應速度에 진히 影響을 주지는 않지만 1次分解 生成物의 縮合 또는 重合을 促進시킨다. 工業적으로는 大體로 30 lb./in²g 程度의 壓力이 採用되고 있다.

反應油蒸氣의 分壓을 내리게하는 目的으로 稀釋氣로 使用되는 水蒸氣는 比熱이 比較의 커서, 열 分解의 吸熱에 依한 溫度 降下를 防止하며, 水性가스反應의 生成으로 탄소의 堆積을 抑制한다.

第1表 重質 Naphtha 에 의한 分解가스의 組成

原料油 轉化度	轉化 Naphtha		輕油	
	低轉化 分解가스組成(wt. %)	高轉化	低轉化	高轉化
水素	0.4	0.8	0.2	0.5
Methane	6.2	10.9	6.1	9.0
Ethylene	11.8	22.5	11.0	21.3
Ethane	3.0	2.4	4.0	3.1
Propylene	10.5	12.0	10.6	14.6
Propane	0.4	0.4	0.9	0.6

4. 分解가스의 分離 · 精製

Ethylene 을 原料로 polyethylene, 酸化 ethylene 등을 製造할 때 黃化水素等 黃化物의 存在는 觸媒의 機能을 阻害시키고 裝置의 腐蝕을 빠르게 한다. 또한 acetylene 및 炭酸가스도 接觸反應의 觸媒毒으로 되는 경우가 많다.

또 水分은 分解가스가 低溫蒸溜過程에서 氷晶 또는 氷水合物을 生成하여 valve의 閉塞等 致命的인 故障의 原因이 된다.

따라서 ethylene 을 有効하게 利用하기 爲해서는 脫水, 脫 acetylene, 脫黃等の 精製가 필요하다.

(1) 分解가스中の 水分除去 脫水는 (ㄱ) 冷却法, (ㄴ) 冷却壓縮法, (ㄷ) 吸着法, (ㄹ) 吸收法 등으로 行한다.

이中 2, 3 가지를 組合하여 使用하는 수도 있다.

(2) Acetylene 의 除去 Oline gas 中の acetylene 은 普通의 物理的인 方法으로는 完全히 分離 除去하기가 困難하다.

Acetylene 除去法은 (a) 接觸水素添加法, (b) 溶劑抽出法, (c) 部分酸化法 등이 있으나 (c)가 가장 많이 使用되고 있다.

(3) 黃化物의 除去 苛性소다로 除去한다.

가스分離에는 吸收法, 抽出法, 吸着法, 化學分離法等의 方法도 있으나 低溫分溜法이 가장 많이 適用되고 있다.

低溫分溜法은 本質적으로는 分別蒸溜와 同一한 것으로서 그 對象이 主로 C₁~C₄인 氣狀炭化水素이며, 液體狀態에서 處理하기 때문에 適當한 壓縮과 冷却이 必要하다.

5. Naphtha 分解에 의한 Ethylene의 製造工程

Naphtha의 熱分解에 의한 ethylene의 製造工程은 圖 1과 같다.

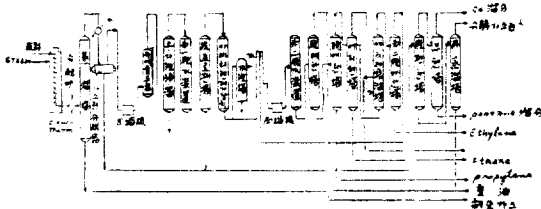


그림 1. Ethylene 製造工程圖

(1) 分解工程 原料 naphtha 는 먼저 熱交換器에서 豫熱시킨

서 分解爐로 送入, steam 을 混合시킨 후 700~800°C 에서 分解시킨다.

普通 分解爐管에서는 18—8 stainless steel 이 使用되지만 이때에는 局部過熱 및 管表面溫度의 上昇을 막기 위하여 burner 및 管의 配列에 特別한 考慮를 하여야 한다.

一般的으로 使用되는 SELAS 式分解爐의 構造를 圖 2 및 圖 3에 表示한다. 爐의 兩側에는 多數의 burner가 均一하게 配置되어 있고 爐의 中央에 2列並列(條件에 따라서 1列)의 管이 위로부터 아래로 配列되어 있다.

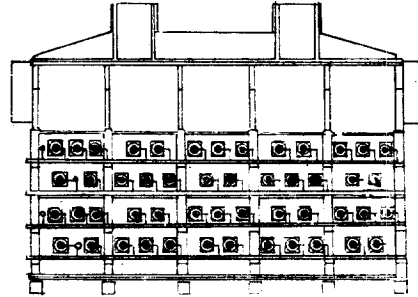
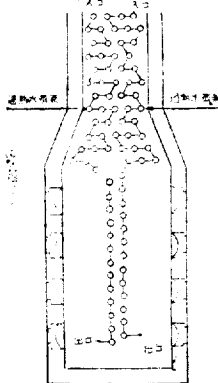


그림 2. SELAS 式 分解爐(側面圖)

그림 3. SELAS 式 分解爐 (斷面圖)



Burner와 管의 距離는 1m 以內로서 아주 近接하여 있다. Burner 先端의 周圍는 圖 3과 같이 耐火性磁器로 內張되어 있고 nozzle 은 burner 方向과 直角으로 向하고 있어서 燃燒가스가 直接耐火磁器를 炸熱시키고 炸熱된 磁器의 輻射熱로서 管을 加熱하도록 되어 있다. 그러므로 燃燒가스의 火焰의 길이 가 아주 짧아서 管에 直接 닿을 危險은 전혀 없다.

分解爐를 나온 分解가스는 대부분 daw-therm 을 利用한 熱交換器로 急冷시킨 후에 再次 冷却하여서 豫備蒸溜工程으로 보낸다.

(2) 豫備蒸溜工程 適當한 溫度까지 冷却된 分解가스는 蒸溜

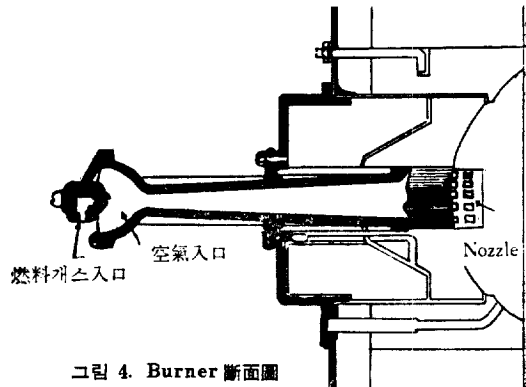


그림 4. Burner 斷面圖

탑으로 들어가서 탑頂에서는 分解개스와 gasoline 이 나오고 塔底로부터는 重油가 分離되어 나온다. 塔頂의 混合物은 물로 常溫까지 冷却시키면 分解 gasoline 은 液化되어 分解개스와 分離된다. 分解 gasoline 은 脫 propane 塔의 塔底液과 混合시킨 후 高溫蒸溜工程에서 處理된다.

(3) 分解개스의 精製工程 分解개스는 15 氣壓까지 壓縮된 후 soda 洗淨器에서, 黃化水素, 炭酸개스 및 其他의 酸性物質이 除去된다. 이어서 第一脫水裝置에서 氣中에 飽和되어 있는 水素가 除去된다.

脫水된 分解개스는 脫 propane 塔에서 蒸溜되며 塔頂으로부터는 水素, methane, ethylene, ethane, propylene 및 propane 의 混合物이 나오고 塔底로부터는 C_4 以上の 重質物이 나온다.

塔底液은 gasoline-gas 分離器에서 分離된 gasoline 과 混合시킨 후 다시 蒸溜한다.

脫 propane 塔의 塔頂개스는 acetylene 除去裝置內에서 acetylene 이 ethylene 으로 變成되어 除去된다. 이 때의 水素添加觸媒은 各社의 特權한 것이 使用되고 있다. Acetylene 除去裝置를 나온 개스는 混入되어 있는 銅煤粉末을 除去, 冷却하기 위하여 水洗塔에서 洗淨된다.

(4) 低溫蒸溜工程 Acetylene 이 저장된 개스는 約 30 氣壓으로 加壓된 後 第二脫水裝置에서 脫水된다. 다음에 最低溫($-105^{\circ}C$), 最高壓인 脫 methane 塔에서 蒸溜된다. 이 塔의 塔頂에서 水素 및 methane 의 混合물이 副生개스로 나오며 塔底에서는 ethylene, ethane, propylene (순도 90~95 mol%) 및 propane 의 混合物이 나온다.

脫 ethane 塔의 塔頂개스는 다시 ethylene 塔 및 ethylene 精溜塔에서 蒸溜되며, 이때 塔頂으로는 ethylene, 塔底로는 ethane 이 分離된다.

Ethylene 蒸溜塔의 塔頂개스는 第二脫 methane 塔을 통과, 少量混入되어 있는 methane 은 塔頂으로부터, 塔底로에서는 99.8%의 ethylene 이 나온다.

冷煤로서는 極低溫部分에는 ethylene 이, 其他部分에서는 propylene 이 使用된다.

(5) 高溫蒸溜工程 Gasoline-gas 分離器에서 分離된 分解 gasoline 과 脫 propane 塔의 塔底液을 混合한 후 脫 pentane 塔으로 보낸다. 塔頂으로부터 C_4 溜分과 pentane 溜分の 混合物이, 塔底에서는 分解 gasoline이 나온다. 塔頂物은 C_4 溜分을 butadiene原料로 하는 경우에는 再次 pentane 塔에서 蒸溜, C_4 溜分과 pentane 溜分을 分離한다.

脫 pentane 塔의 塔底 分解 gasoline 은 再蒸溜塔에서 蒸溜하여, 分解 gasoline 과 重油分을 分離한다.

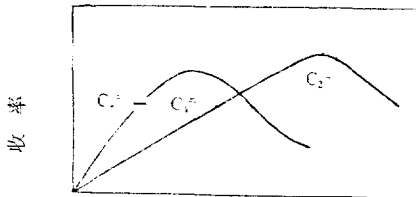
6. Ethylene 製造에 있어서 各製品收率의 傾向

(1) 分解率과 生成不飽和炭化水素 및 Benzene 收率과의 關係

圖 5의 Curve (A)는 $C_2 \sim C_4$ 의 合計量과 轉換率의 率關係 (B)는 $C_3 \sim C_4$ 의 合計量과 轉換率과의 關係이다. 圖 6은



轉換率
그림 5. 轉換率과 生成不飽和炭化水素 및 Benzene 收率과의 關係



轉換率
그림 6. 轉換率과 生成不飽和炭化水素收率

圖 5에서 ethylene 部分만 取하여 $C_2 \sim C_4$ 의 合計量과 比較한 것이다.

(a) 不飽和炭化水素의 合計量이 最高收率을 나타내는 轉換率과 Benzene 收率이 最高로 되는 轉換率과의 사이에는 약간의 差異가 있다. 즉 芳香族成分을 더 원하는 경우에는 高轉換率을 採用할 必要가 있다. (b) $C_3 \sim C_4$ 와 C_2 의 最高收率을 얻는 轉換率은 各各 틀린다. 따라서 轉換率을 變化시켜 ethylene, propylene 및 butadiene의 수율을 調整할 수 있다.

(2) 原料와 不飽和炭化水素收率과의 關係 生成 olefine, diolefine 收率은 原料油의 水素含有率이 增大됨에 따라서 增加한다. 이 傾向은 process의 如何에 관계없이 炭化水素의 分解에서 共通인 現象이다.

7. 反應에 影響을 미치는 諸因子

反應 機構은 原料炭化水素의 分子量이 增加됨에 따라 더욱 複雜하여 低分子量의 炭化水素를 低轉換率에서 分解하는 경우에 對해서만 第一次分解의 機構가 解明되어 있다.

(1) 接觸時間 溫度가 一定한 경우 接觸時間이 ethylene의 收率에 가장 큰 影響을 미친다. 工業的인 操作에 있어서는 ethylene의 最大收率을 얻기 위해서는 되도록 接觸時間을 짧게 調節하여야 하며 未轉化物은 生成物과 分離하여 循環分解을 行하여 全量收率의 增大를 期해야 된다.

(2) 反應溫度 石油系 炭化水素의 第1次分解生成物의 組成은 反應溫度에는 無關係한 것으로 報告되어 있다. 그러나 芳香族生成 및 carbon生成等을 包含한 第2次反應은 反應溫度에 크게 左右된다. 一定 接觸時間에서 反應溫度를 올리면 ethylene 收率은 어느 溫度에서 極大值를 나타낸다.

(3) 壓力 Paraffin系炭化水素 熱分解의 第1次反應은 均一反應이며 또 一分子反應이다. 따라서 反應壓力은 反應速度에 別

로 影響을 미치지 않는다. 그러나 高壓에서는 分解一次生成物은 2 分子縮合이나 重合이 일어나기 때문에 工業的으로는 30 lb/in²g 以下에서 操作하고 있다.

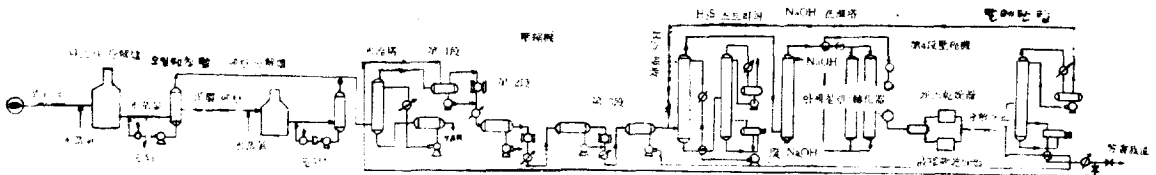
反應物의 分壓을 낮게 하기 爲하여는 稀釋劑 特히 水蒸氣가

使用되고 있다.

8. UOP 式 Ethylene 製造法의 一例

(1) Process

그림 8. UOP 式 Ethylene 製造法 工程圖(熱分解及 氣處理部門)



第3表 概略 Utilities 所要量

水蒸氣		
80 lb/in ²	消費量	430 tons/day
	生成量	525 "
	剩餘	95 tons/day
450 lb/in ²	消費量	65 tons/day
	生成量	100 "
	剩餘	35 tons/day
燃料가스	消費量	94 × 10 ⁷ kcal/day
	生成量	112 × 10 ⁷ "
		18 × 10 ⁷ kcal/day
冷却水		16,300 kl/day
電力		260 KW

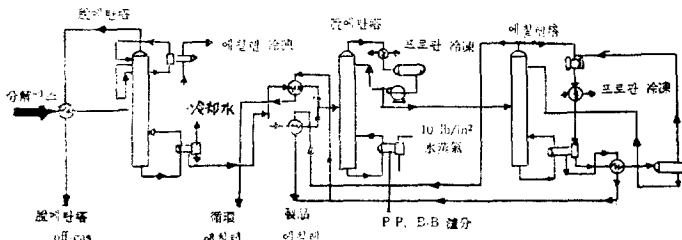


그림 9. UOP 式 Ethylene 製造法 工程圖(Gas 分離部門)

Process는 熱分解部門, 分解가스精製部門 및 精溜部門의 3 部門으로 構成되어 있다.

(2) 物質收支

第2表 UOP 式 Ethylene 製造裝置物質收支의 1 例

原料 Naphtha (190~340°F ent)	396.0 tons/day
生成物	
Off gas	68.0 tons/day
Ethylene (99%)	100.0 tons/day
P-P, B-B 溜分	101.0 "
芳香族油*	127.0 "
*註 芳香族油의 組成	
成分	重量 %
C ₅	11.5
Benzene	12.7
Toluene	9.4
Xylene	6.3
C ₇ -C ₈ (非芳香族)	8.0
C ₉ 以上	52.1

100.0

(3) 經濟的 諸元

(a) 概略裝置建設費. 本裝置의 概略建設費는 物質收支의 項에 記入된 製品 ethylene 이 年間 33,000 tons 容量일때 美國內에서 建設할 경우는 約 5,400,000 dollars 이다.

(b) Utilities. 이 裝置가 正常運轉時 utilities 所要量의 概略値는 第4表에 表示하였다.

9. Ethylene Cost 의 檢討

參考로 日本에서 施行하고 있는 諸方式의 資料를 記述하기로 한다.

(1) Naphtha 價格 現在 日本의 Naphtha 價格은 적어도 1kl 當 6000 圓이며 原料 naphtha 의 價格에 對한 ethylene 製造原價의 單位를 圖 10 에 表示한다.

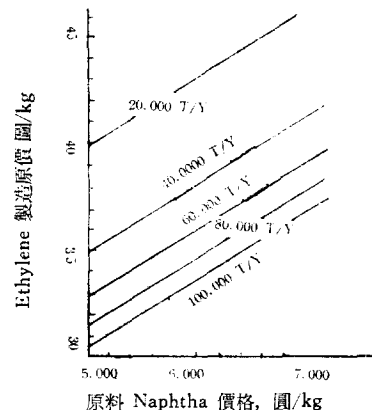


그림 10. 原料 Naphtha 價格이 Ethylene Cost 에 미치는 影響(SW 方式의 例)

※ Naphtha 1kl 當 6500 圓을 中心으로 하여 作圖한 것

(2) 技術的 條件. 現在 日本에서 採用되고 있는 ethylene

plant의 型式은 SW 式이 많고 다른 方式으로서는 東燃石油化學의 ERE 式(Esso Research and Engineering)과 丸善石油化學의 LR 式(Lurugi), 出光興産의 UOP 式(Universal Oil Products) naphtha 分解爐가 있다.

(3) 規模 Ethylene plant는 典型的인 裝置工業으로서 生産規模에 따라 cost의 低減效果 卽 scale effect가 크다. 그러면 規模에 依한 ethylene cost의 低減效果에 對해서 SW 法의 경우를 圖示하면 圖 11과 같다.

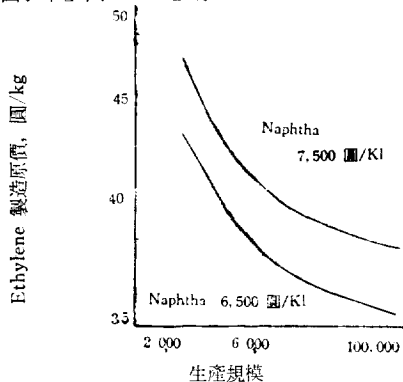


그림 11. Ethylene 生産規模에 依한 Cost 低減의 效果 (SW 法의 1例)

(4) 操業率. 裝置工業에 있어서 操業率의 高低가 cost에 미치는 影響이 크다는 것은 두말한 必要도 없다. 대부분의 plant는 그 容量에 餘裕를 지니고 操業하고 있으므로 需要가 非常히 活潑한 경우에는 公稱能力以上の 稼動 卽 100% 以上の 操業率을 나타내는 경우가 있는데 이런 경우의 cost 低減效果는 言う 難다고 할 수 있을 것이다. 그러나 設備의 full 稼動으로서도 需要의 增加에 따라갈 수 없다. 展望이 보이던 増設을 하게 되는데 増設設備의 稼動初期에는 稼動率이 낮게되어 cost도 自然히 높게되므로 適切한 増設計劃을 세우는 것이 經營上 큰 判斷問題인 것이다. 操業率의 變化가 ethylene cost에 미치는 影響은 圖 12에 圖示하였다.

(5) 溜分の 總合的인 利用 Naphtha 分解에는 各種製品이 한

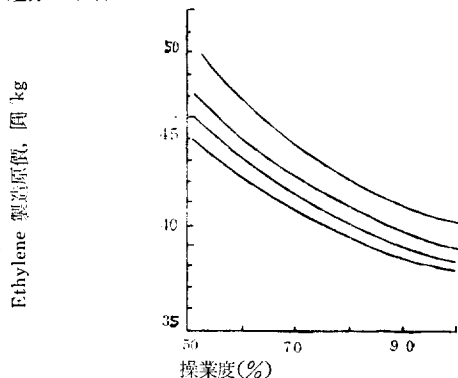


그림 12. 操業率이 Ethylene Cost에 미치는 影響 (SW 法의 1例) Naphtha: 6,500 圓/Kl

거면에 生産됨으로 이러한 것들을 各各 有効하게 利用하는 것은 대단히 重要的 것이며 만약 그 一部를 버린다고 한다면 다른 溜分の cost가 높아지는 것은 簡單한 算數問題이다. 現在 日本의 一般石油化學 Combinat에서는 一部를 除外하고는 propylene의 利用度나 낮고, $C_4 \sim C_5$ 에 對해서는 檢討하는 것을 止연하는 것 등 問題가 많다.

(6) 補助部門 및 其他 만일 生産의 直接的 條件에 있어서 優劣의 差異가 없다고 해도 用水, 電力, steam 등의 utility部門에서 差異가 있다면 이것은 競爭力에 影響을 미칠뿐 아니라 ethylene cost에 있어서도 競爭力의 差가 생기는 原因이 됨은 물론이다.

그러므로 utility部門은 그 scale effect가 크므로 이것을 共同化 乃至 共有化 하여서 合理化를 꾀하는 方法도 生覺할 수 있으며 이것이 實現되면 原料 olefine 및 2次製品의 cost에도 좋은 影響을 미치게 될 것이다.

(7) Cost 要素의 總合

(a) Ethylene 需要가 增加하는 경우에 있어서 規模와 ethylene cost와의 關係, (b) propylene 및 $C_4 \sim C_5$ 溜分の 利用.

卽 生産規模, 操業率 및 總合利用의 問題에 對하여 檢討한 후 ethylene의 目標價格을 檢討하고 있다. 그러면 同資料에 揭提된 graph를 組合하여 SW 法에 있어서 plant의 規模別, 操業率別, naphtha 價格別의 cost 曲線을 圖 13에 圖示한다.

但 13圖에 있어서의 ethylene 價格은 11kl 當 6000 圓을 基準으로 하여 作成한 것이다.

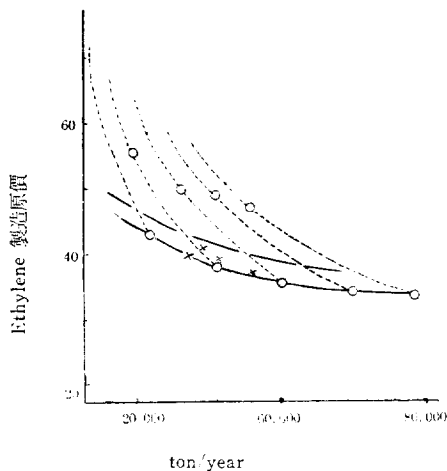


그림 13. 生産規模, 操業率과 Ethylene Cost의 關係 (Naphtha 6,000 圓/kl의 경우)

(劉 光 男)