한국대기환경학회 1999 추계학술대회 논문집
Proceedings of 29th Meeting of KOSAE (1999) pp. 443~444
Proceedings of Korean Society for Atmospheric Environment

PS40(CT19) 석유화학 BTX 공정 점토탑에서의 H_2S 및 공정 부식 발생 원인규명에 관한 연구

A Study on the Process Corrosion and Source of the Emitted H_2S from Clay Tower of Petrochemical BTX Process

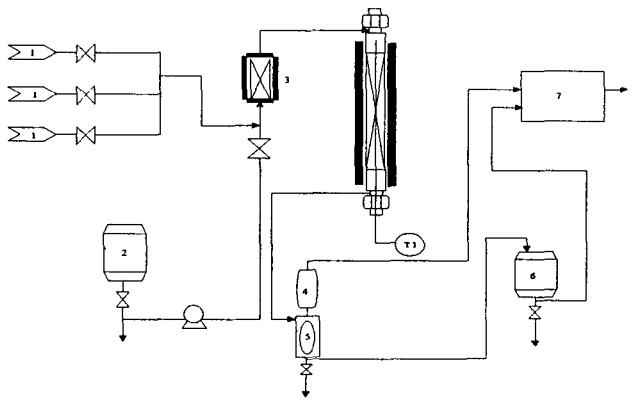
서 성 규 · 정 채 훈[1] · 문 정 선
여수대학교 건설환경공학부 , [1]LG석유화학 기술연구소

1. 서 론

악취는 냄새를 유발하는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감이나 혐오감을 주는 상태를 말한다. 악취물질은 정유공장, 화학공장, 하수처리장, 분뇨 및 축산 폐수처리장, 매립장 등의 다양한 발생원이 있으며, 여러가지 복합된 화합물이 원인이 되어 악취를 유발한다. 단위 물질로서 황화수소(H_2S)는 계란 썩는 냄새, 메르캅탄(mercaptan)류는 야채 썩는 냄새, 아민류는 생선냄새 등의 특이한 냄새를 유발하며, 최저 감지값은 물질별로 상당한 차이를 나타내고 있다(이광묵, 1993). 특히 석유화학 BTX공정에서 예상치 않게 생성되어 공정의 부식유발 및 악취(H_2S) 발생으로 인해 공정의 안정조업에 방해가 되어 왔다. 따라서 BTX공정에서의 황화수소(H_2S) 생성 메커니즘의 규명 및 방지대책(Hancock et al., 1998; Chun et al., 1998)이 절실히 요구되고 있는 실정이므로, 본 연구에서는 BTX공정에서의 황화수소(H_2S) 생성원인 규명을 위한 공정현황분석을 수행하였다.

2. 연구방법

석유화학 BTX공정에서 사용하는 점토의 성분은 대부분이 Al_2O_3(약 92wt.%)와 Fe_2O_3(약 7.6wt.%)로 약산성을 띠고 있다. 이러한 약산성기가 올레핀의 중합과 알킬화 반응을 증가시켜 불필요한 소량의 올레핀 성분을 제거하는데 사용되었지만, BTX성분 중에 소량 함유되어 점토탑으로 유입되는 황화합물 특히 티오펜(thiophene) 성분이 황화수소로 전환되는 것으로 추정되고 있다. BTX공정으로 유입되어 점토층을 통과하면서 황화수소로 전환 가능한 황화합물로는 크게 메르캅탄류와 알킬티오펜으로 나눌 수 있다. 따라서 실험에 사용한 반응물은 2-ethyl thiophene(E49207, CAS No.:872-55-9, Aldrich, USA)을 benzene(BS-1211, CAS No.:71-43-2, Tedia, USA)에 용해한 것과 BTX 현장에서 직접 채취한 시료를 사용하였으며, 점토는 clay(Engelhard, USA)를 사용하였다. 반응 장치는 Automatic Catalyst Evaluation System(XYTEL, Germany)을 사용하였으며, 반응장치의 개략적인 구성을 그림 1에 나타내었다. 또한 실험조건은 석유화학 BTX공정의 점토탑 운전 조건과 동일하게 설정하였다.



1. Gas feed
2. Liquid feed cylinder
3. Preheater
4. Gas liquid separator
5. Level gauge
6. Product cylinder

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

반응물과 생성물의 분석은 Gas Chromatograph(HP-5890series II, Hewlet Packard, USA)와 Integrator (HP-3396 series II, Hewlet Packard, USA)를 사용하였으며, Detector는 황화합물 분석용인 SCD(Sulfur Chemiluminescence Detector, Model 704E, Antek, USA)를 이용하였다. 또한 BTX공장의 부식생성물의 분석은 X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF; Model EX-310, Jordan Valley, USA)를 사용하였다. BTX공정에서 생성된 황화수소 제거를 위해 Fe계통의 액상촉매를 이용하는 공법인 미국 Dow사의 공정 (Recycle Extract Dual Extraction Based Process)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

BTX공정 중 벤젠탑 상부에서 발생하는 황화수소의 양은 납사분해공장으로부터 유입되는 황화합물의 양에 따라 차이가 나므로 분석결과 값은 일정하지 않았다. 점토층을 거치면서 생성된 황화수소의 낮은 끓는점(b.p) 때문에 점토탑 다음 공정인 정제탑(벤젠탑) 상부에 농축되어 정제탑을 부식시키고 상부탑의 밸브 개방시 심한 악취가 발생되는 것으로 보여진다. BTX공정 중 벤젠탑 하부에서 발생하여 펌프필터를 막는 부식 생성물을 XRF장비로 분석한 결과 그림 2와 같이 대부분이 철과 황으로 구성되어 있으며, 부식율 측정결과 벤젠탑의 상부가 부식되고 있는 것으로 볼때 b.p가 낮은 황화수소가 벤젠탑의 상부에 누적 되어 부식을 유발하는 것으로 판단된다.

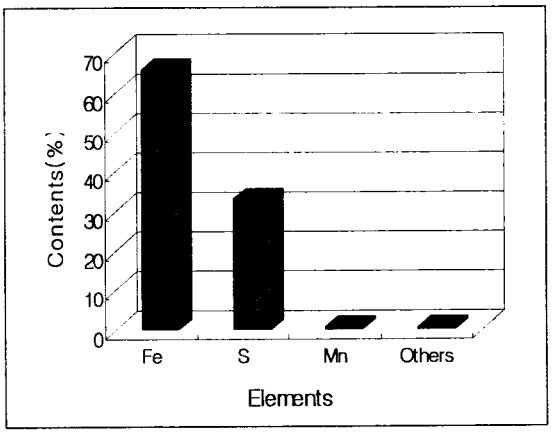


Fig. 2. Element analysis of scale occurred in BTX plant by XRF.

본 연구를 통해 석유화학공장 BTX공정에서 문제가 되는 황화수소의 발생으로 인한 악취 및 부식의 원인은 다음과 같다. 석유화학공장 BTX공정의 황화수소 발생은 원료 중 미량의 황화합물이 점토탑에서 전환되는 것을 알 수 있었다. 황화수소 발생으로 인한 BTX공정의 부식을 방지하기 위하여 BTX유입 황화합물을 가능한 한 억제하여야 한다. 황화수소의 b.p가 매우 낮아 증류탑 상부에 누적됨을 감안할 때 황화수소 발생지점(탑)에서 공정운전에 문제가 되지 않는 범위 내의 계속적인 vent를 실시하여 증류탑에 누적되지 않도록 해야한다. 방출된 황화수소 처리를 위해 사용한 액상 촉매법의 처리효율은 95% 이상이었다.

참 고 문 헌

이광묵 (1993) 화학물질의 독성: 황화수소, 산업보건, 대한산업보건협회, 3, 29~33

Hancock, F.E., King, F., Flavell, W.R. and Islam, M.S. (1998) Catalytically Enhanced Absorption of Sulphur Species from Odorous Air Streams: A New Technology for Odour Abatement, Catalysis·Today, 40, 289~296

Chun, S.W., Jang, J.Y., Park, D.W., Woo, H.C. and Chung, J.S. (1998) Selective Oxidation of H_2S to Elemental Sulfur over TiO_2/SiO_2 Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 16, 235~243