

1. 원유

1.1 원유의 특성

1.2 원유의 생성과정

1.3 원유의 종류

1.3.1 원유의 종류 - 탄화수소 조성비율에 따른 구분

1.3.2 원유의 종류 - API 구분에 따른 구분

1.3.3 원유의 종류 - 황 함유량에 따른 구분

1.4 원유의 연소성

2. 정유공정

2.1 관련공정 소개

2.2 석유제품의 특성

3. 석유화학공정

3.1 관련공정 소개

3.2 올레핀 공정

3.3 아로마틱 공정

3.4 합성수지 공정

3.5 종합 계통도

3.6 석유화학제품의 용도

1. 원유

1.1 원유의 특성

: 인류에게 없어서는 안될 중요한 에너지원으로 각종 생활용품의 원료가 됨
지하의 유층(油層)에서 액체상으로 얻어지는 탄화수소의 혼합물. 소량의 황화물·질화물·산화물을 함유한다. 일반적인 원유의 조성(組成)을 무게%(중량백분율)로 나타내면 탄소 83~87%, 수소 11~14%, 황 5% 이하, 산소 0.5% 이하, 질소 0.4% 이하, 금속(회분) 0.5% 이하의 범위이다.
원유에는 가스상태인 탄화수소가 용해되어 있고, 이 밖에 채유(採油)할 때 진흙상태의 물질이나 염수 등도 혼입하므로, 실제로는 집유소(集油所)에서 정치(靜置)하거나 세퍼레이터(분리기)를 통해서 가스나 수분을 분리시킨다. 원유는 산지(유전)에 따라 성상(性狀)이 다를 뿐만 아니라, 같은 유정(油井)에서도 유층의 깊이에 따라 성상이 변한다.
보통은 점조(粘稠)한 액체로서 투과광선으로 보면 적갈색 내지 흑색이고, 반사광선에 대하여 녹색 형광을 발하는 것이 많다. 원유는 분류(分溜) 등의 정제공정을 거쳐 각종 석유제품의 원료가 될 뿐만 아니라, 원유가스화·원유연소 등 직접적으로 공업원료나 연료로 사용되기도 한다.

1.2 원유의 생성과정

:아직 명백히 밝혀지지 않음

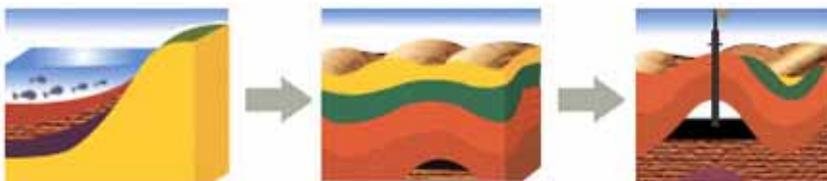
■ 무기적 성인설(無機成因說)

- ① 카바이드설:1866년 M.베르틀로
- ② 화산원설(火山源說):1909년 코스트
- ③ 우주원설(宇宙源說):1890년 소콜로프

■ 유기적 성인설(有機成因說)

- ① 육생식물 근원설(陸生植物根源說):1832년 B.실리먼
- ② 해서동물(海棲動物) 근원설:1888년 앵글러
- ③ 해생식물(海生植物) 근원설:1866년 레퀘르
- ④ 동식물 근원설:1905년 포토니

◆ 수억내지 수백만년 전 얇은 바다나 호수 등에서 물밑에 퇴적된 유기물이 지각 변동에 의하여 땅속 깊이 매몰되고, 그것이 지압과 지열을 받아 탄화수소로 변성되었다는 **유기성인설**이 가장 유력



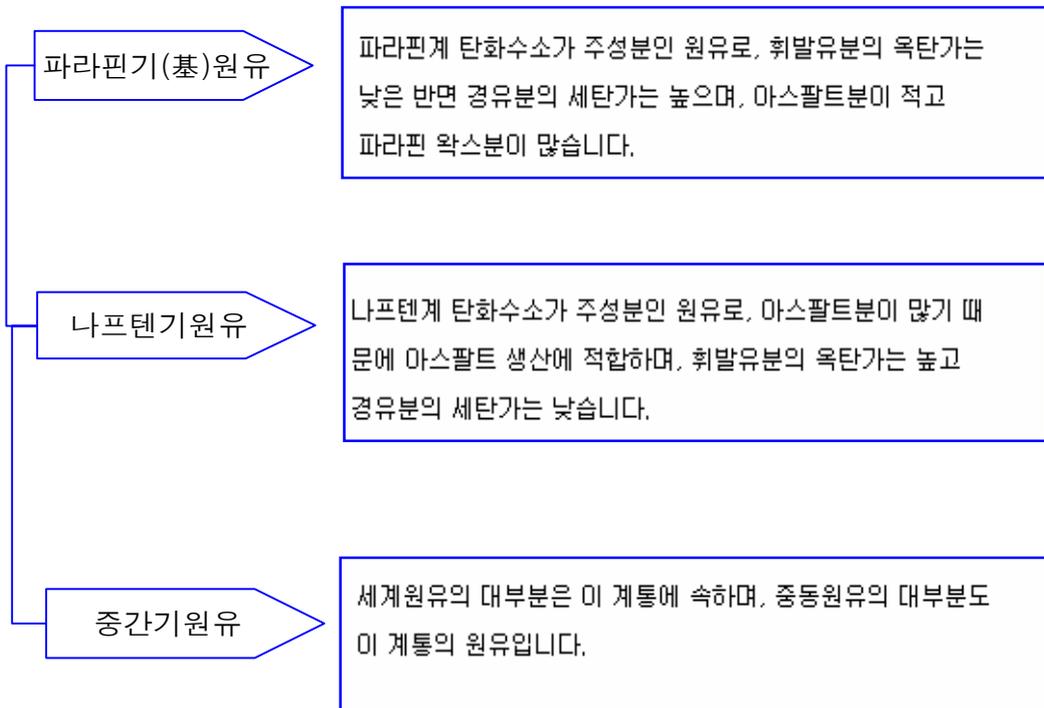
1.3 원유의 종류

:세계 여러지역에서 생산되고 있는 원유는 구성하고 있는 성분의 차이에 따라 물리적,화학적 성질이 달라진다.

원유를 구별하는 대표적인 기준

- ➡ 탄화수소 조성비율에 따른 구분
- ➡ API 비중에 따른 구분
- ➡ 황 함유량에 따른 구분

1.3.1 탄화수소 조성비율에 따른 구분



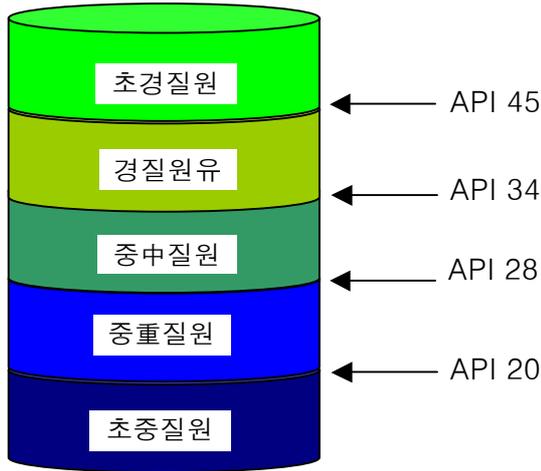
◆ 탄화수소의 분류

	파라핀계 탄화수소	나프텐계 탄화수소	아로마틱계 탄화수소	올레핀계 탄화수소
특징	:탄소가 사슬모양의	:탄소가 고리모양의	:분자내 벤젠 고리가	:사슬모양의 탄소결합
	단일결합으로 이루어짐	단일결합으로 이루어짐	있는 탄화수소	내에 이중결합이 존재
구조식 (예)	$ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $			$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $
	프로판	사이클로 헥산	벤젠	에틸렌
비고	원유속에 다량 함유		원유속에 함유된 양은 적으나 납사를 2차 가공시에 다량 생성됨	

1.3.2 API 비중에 따른 분류

물리적 성질에 의한 경우는 보통 API 비중에 의해 다음과 같이 분류한다.

- API 45 이상 : 초경질원유
- API 34 이상 : 경질원유
- API 28 ~ 34 : 중질원유
- API 28 이하 : 중질원유
- API 20 이하 : 초중질원유



$$API = \frac{141.5}{D_{60/60}^{\circ F}} - 131.5$$

ex)

D60/60°F	API 비중
0.966	14.98033

:American Petroleum Institute gravity

주로 비중(D15/4 °C:4 °C인 물에 대한 15 °C인 원유의 질량비)이 사용

- 1) 경질유(0.830 미만)
- 2) 중질유(中質油:0.904 미만)
- 3) 중질유(重質油:0.966 미만)
- 4) 특중질유(0.966 이상)

1.3.3 황 함유량에 따른 분류

- 1 wt.% 이하 : 저유황유 (Low Sulfur Crude Oil)
- 1 wt.% 이상 : 고유황유 (High Sulfur Crude Oil)

◆ etc..

국제 원유시장에서 기준으로 삼고 있는 유종은 크게 서부텍사스중질유 (WTI) ,브렌트유 ,두바이유 세 가지로 나뉘어 진다.

두바이유 는 아랍에미리트에서 생산되는 원유로 흔히 중동산 원유를 일컫는다. 우리나라는 전체 도입량의 70%를 두바이유에 의존하고 있다. 두바이유는 상대적으로 가격이 싸고 지리적 이점 때문에 아시아 국가들이 주로 사용한다.

서부텍사스중질유(WTI) 는 미 텍사스주 서부지역에서 생산되는 원유를 말한다. 미국에서 체결되는 원유거래의 기준가일 뿐 아니라 국제유가를 선도하는 지표로 활용되고 있다.

브렌트유는 영국 북해에서 생산되는 원유. 브렌트는 북해의 대표적인 유전 이름이다. 북해유전은 영국과 노르웨이가 반분하고 있으나 하루 평균 생산량이 50만 배럴에 불과하다

1.4 원유의 연소성

원유(탄화수소)의 공통적인 화학적 성질은 타기 쉬운 성질, 즉 연소성이 크다는 것이다.

연소성은 탄화수소의 조성에 따라 차이가 있다.

탄화수소의 조성	연소성	내연기관	점화방식	연료	연료평가
파라핀계	크다	디젤엔진	자연발화	경유	세탄가
나프텐계, 아로마틱계	작다	가솔린엔진	전기점화	휘발유	옥탄가

세탄가 : 자연 발화가 잘 되는 경향

옥탄가 : 자연 발화가 잘 되지않는 경향

2.정유공정

: 원유편에서 학습한 바와 같이 원유 그 자체는 여러 종류의 탄화수소 화합물들로 구성된 가연성 액체에 불과합니다. 이러한 원유를 가공하여 제품화하는 첫 과정이 바로 정유공정인데, 넓은 의미의 정유공정은 원유선에서 하역된 원유를 증류, 정제등을 거쳐 각종 석유제품 및 반제품을 제조하여 각종 출하시설을 통해 출하시키는 단계까지를 말합니다.

한편 좁은 의미의 정유 공정은 위 단계 중, "제품 제조공정" 만을 대상으로 합니다. 제품 제조공정 즉, 협의의 정유 공정은 다음과 같이 3단계로 구분할 수 있습니다.

증류 (Distillation)

염분이 제거된 원유를 가열한 후, 상암증류탑에 투입하여, 원유를 구성하고 있는 각종 탄화수소의 비등점 차이를 이용, 탑의 상부에서 부터 가벼운 탄화수소 성분의 순서 즉, LPG, LSR, 납사, 등유, 경유, 잔사유구 순으로 성분을 분리하는 과정입니다.

정제 (Purification)

증류 과정을 통해 분리, 유출된 성분에는 불순물이 많이 함유되어 있어, 이러한 불순물을 제거하고, 제품의 품질을 향상시키기 위한 과정입니다.

(예:메록스공정, 접촉개질공정, 수첨탈황공정등)

배합 (Blending)

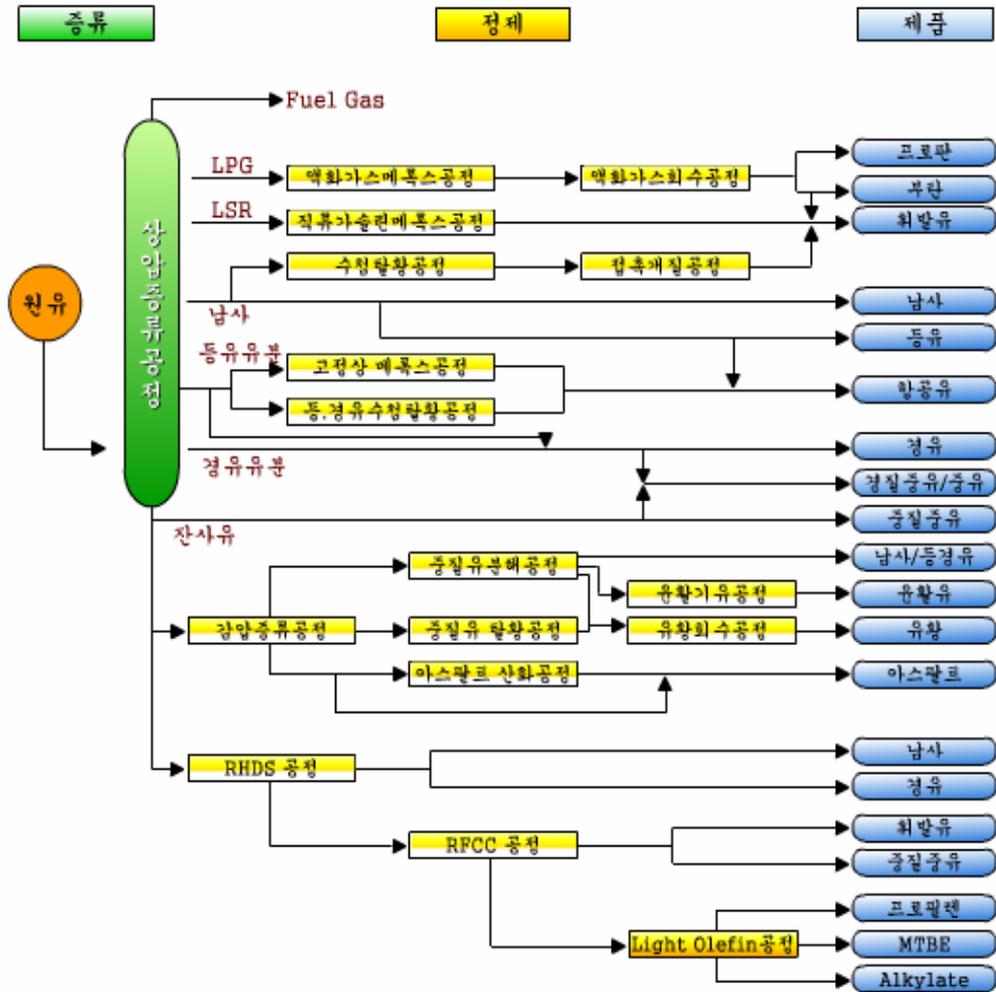
증류나 정제 과정을 거친 각종 성분을 적합한 비율로 혼합하거나 첨가제를 주입하여 요구되는 규격에 맞는 제품을 만드는 과정입니다.

(예:유황분 배합, 옥탄가 배합, 증기압 배합, 동점도 배합등...)

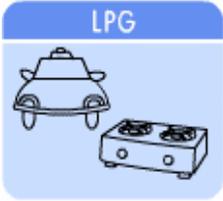
:이와 같은 과정을 거친 제품 중에는 휘발유, 경유 등과 같이 소비자에게 직접 공급되는 제품도 있지만, 일부 납사와 같이 반제품으로서 석유화학공정의 원료로 사용되는 것도 있습니다. 따라서 석유화학공정과 관계에서 보면, 정유 공정은 석유화학공정의 상류 부분(Upstream)이 되며, 원유가 가공되어 제품화되는 첫번째 과정이라 할 수 있습니다.

2.1 관련공정 소개

◆ 상압증류공정



2.2 석유제품의 특징



LPG (Liquefied Petroleum Gas)는 일반적으로 프로판, 부탄 등 가벼운 석유계 탄화수소의 혼합물을 의미하며, 국내에서는 그 주성분 함량에 따라 프로판 (C3순도 : 95%이상), 부탄 (C4순도 : 95%이상)으로 구분 시판하고 있습니다. LPG는 상온, 상압에서는 기체이지만 인위적으로 적당한 압력을 가하면 쉽게 액체상태로 되어 부피가 굉장히 줄어들기 때문에, 저장과 수송이 용이할 뿐만 아니라 무공해성이고 유효 열량이 커 가정 난방용, 취사용, 자동차연료 및 공업용 연료로 다양하게 사용됩니다.



원유를 증류할 때 LPG와 등유유분 사이에서 추출되는 것으로서, 일반적으로 이것을 경질납사(Full Range Naphtha)와 중질납사(Heart Cut Naphtha)로 구분하여 사용하고 있습니다. 경질납사는 증류범위가 약 35~130℃, 비중이 0.65~0.70 정도로써 주로 열분해 화학공업 원료로 사용되므로, 열분해되기 쉬운 파라핀계 탄화수소가 많고 황성분이 적을수록 양질로 평가되며, 이를 열분해하면 석유화학 기초유분인 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등이 생산됩니다. 중질납사는 증류범위가 약 70~170℃, 비중이 0.70~0.75 정도로써 접촉개질공정의 원료로 주로 사용되므로, 방향족화 되기 쉬운 나프텐계와 아로마틱계 탄화수소가 많은 것이 양질로 평가되며 접촉개질공정을 거치면 접촉개질유(Reformate)가 생산되는데, 이는 자동차용 휘발유 주배합원료로 사용되거나 벤젠, 톨루엔, 자일렌 제조원료 등으로 사용됩니다.



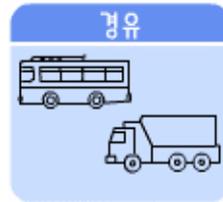
휘발유(Gasoline)는 원유를 정제한 저비점(30~200℃)의 탄화수소 화합물이 수백종 모인 화합물로 전기착화식 내연기관의 연료로 사용됩니다. 휘발유 자동차의 요구조건을 충족시키기 위하여 LSR, Reformate, 부탄, MTBE 등을 계절에 따라 적절하게 배합하여 휘발유를 제조합니다.



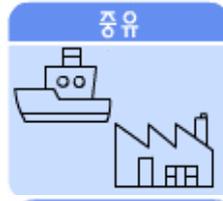
항공유(Jet Fuel)는 주로 제트엔진에 사용되는 연료유로서, 군용항공기에 사용되는 JP-5, JP-8과 민간항공기에 사용되는 Jet A-1으로 구분합니다. 항공유는 고공의 저온·저압하에서도 결빙되지 않고 증기폐쇄를 일으키지 않아야 하므로, 빙점(Freezing Point)이 중요하며 제품성상보완을 위하여 일반적으로 부식방지제, 결빙방지제, 정전기 방지제, 산화방지제 등의 첨가제를 사용합니다.



등유 (Kerosene)는 실내등유와 보일러등유로 구분되며, 실내등유는 주로 실내 난방용으로 사용되므로, 소비자 사용시 화재등 안전성이 우선되어야 하며, 연소시 연기 또는 그을음이 없어야 하고 불쾌한 냄새가 나지 않아야 하며, 연소시 인체에 해가 없도록 가능한 한 유황함량이 적어야 합니다.



경유 (Diesel)는 원유를 증류할 때 등유 다음으로 유출되는 비점범 위 170~370℃, 탄소수 10~20개 정도의 탄화수소 혼합물입니다. 주로 자동차와 건설기계등 고속 디젤엔진에 사용되기 때문에 착화성이 양호해야하고 점도수준이 일정범위를 유지해야 하며, 계절 또는 지역적인 여건변화에도 연료공급이 원활히 이루어 질 수 있어야 하며, 내연기관의 수명연장을 위하여 불순물 함량이 낮아야 합니다.



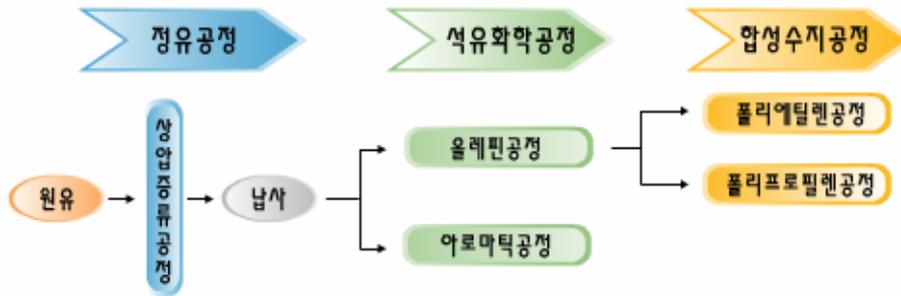
중유는 원유를 증류할 때 증류탑의 탑저에서 나오는 잔사유나 감압 증류 공정에서 나오는 유분을 경유 유분과 함께 제품규격에 맞게 배합한 것입니다. 비중이 무겁다는 의미에서 중유로 통칭되고 있으나 그 취급에 따라 예열이 필요없는 경질중유(B-A) 및 연소시 예열이 필요한 중유 (LRFO), 중질중유(B-C) 로 구분되고, Bunker-A는 선박용 소형 엔진기관, LRFO는 선박용 중형엔진기관 및 보일러, nker-C는 일반보일러 및 대형저속기관의 연료로 사용됩니다.



아스팔트(Asphalt)는 원유를 상압증류할 때 탑저 제품으로 나오는 잔사유(Reduced Crude)를 감압증류하여 가벼운 경질유분을 제거시킨 감압잔사유(Vacuum Residue)로부터 생산됩니다.

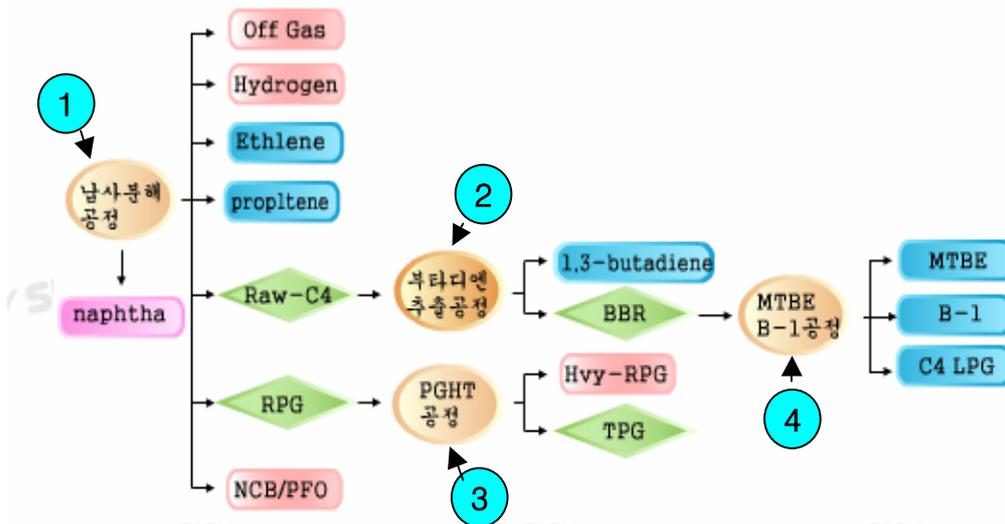
3. 석유화학 공정

3.1 관련공정 소개



◆ 납사 분해 공정

3.2 올레핀 공정



1

열분해란, 일반적으로 가열에 의해 일어나는 분해를 지칭하는 말로 특히 공업적으로는 크래킹(Cracking)이라 합니다. 따라서 납사분해공정은 원유를 상압증류탑에서 증류할 때 35~130도의 범위에서 추출되는 경질납사를 분해로(Furnace)라 불리는 장치 안에서 크래킹 시키는 공정이라 볼 수 있습니다. 즉, 탄소의 수 6~9개 (C6~C9)로 구성된 납사의 탄화수소 성분을 고온에서 분해하여 탄소수가 2,3개인 에틸렌(C2=)과 프로필렌(C3=)으로 만드는 것입니다. 특히 에틸렌은 석유화학공업의 가장 기본적인 물질로, 합성 유기화학에서 극히 중요한 물질이며, 그 생산량과 사용량은 그 나라 화학공업의 규모를 나타내는 척도가 되기도 합니다.



2

부타디엔 추출공정
(butadien extraction unit)
납사분해공정의 디부타나이저 탑정에서 나오는 Raw C4로부터 1,3-부타디엔만을 추출·분류하는 공정으로 여기에서 나오는 순도99.0% 이상의 부타디엔 제품은 합성고무 제조원료로 사용됩니다.
부타디엔 추출은 Raw C4 성분의 휘발도가 비슷하기 때문에 용제를 넣어 줌으로써, 서로간의 휘발도 변화를 주어 추출·증류합니다.



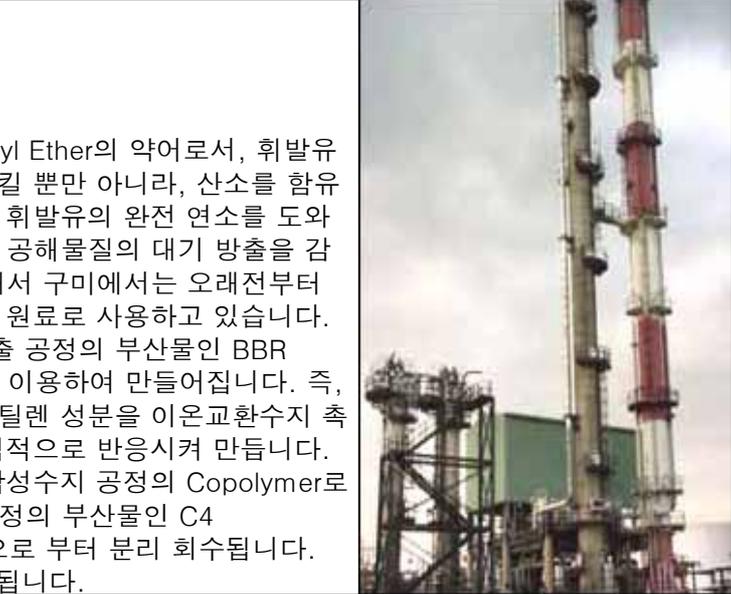
3

PGHT 공정
(PYROLYSIS CASOLINE HYDROTREATING UNIT)
납사분해공정의 부산물인 RPG(Raw Pyrolysis Gasoline)를 촉매 존재하에 수소첨가시켜 불포화기를 포화시켜 Sulfolane 공정의 원료로 사용되는 TPG를 생산하는 공정입니다. RPG의 중질유분은 별도로 분류하여 Heavy RPG라 하고, 석유수지 제조원료로 사용됩니

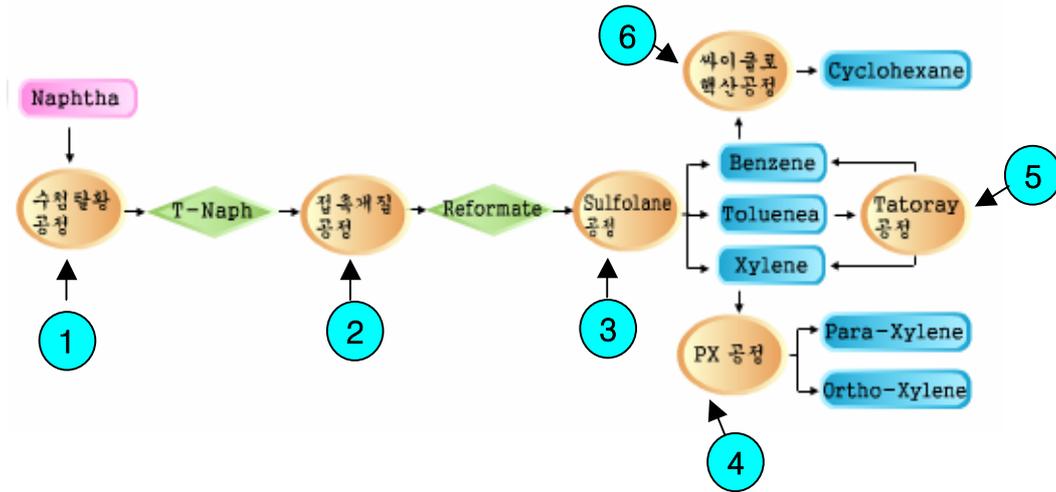


4

MTBE/B-1 공정
MTBE는 Methyl Tertiary Butyl Ether의 약어로서, 휘발유의 옥탄가를 탁월하게 향상시킬 뿐만 아니라, 산소를 함유하고 있어 자동차 엔진안에서 휘발유의 완전 연소를 도와 엔진을 청결하게 유지해주고, 공해물질의 대기 방출을 감소시켜 주는 물질입니다. 그래서 구미에서는 오래전부터 고옥탄가 무연 휘발유의 배합 원료로 사용하고 있습니다.
이러한 MTBE는 부타디엔 추출 공정의 부산물인 BBR (Butane Butene Raffinate)를 이용하여 만들어집니다. 즉, BBR에 포함되어 있는 이소부틸렌 성분을 이온교환수지 촉매 존재 하에서 메탄올과 선택적으로 반응시켜 만듭니다.
한편, B-1 즉, Butene-1은 합성수지 공정의 Copolymer로 사용되는데, 이것은 MTBE 공정의 부산물인 C4 Raffinate(BBR-2)라는 성분으로부터 분리 회수됩니다.
B-1제품은 순도 99%로 생산됩니다.



3.3 아로마틱 공정



1

수소 탈황 공정 (UNIFINING UNIT)
 상압증류공정에서 생산된 납사를 촉매 존재하에서 수소를 첨가 반응시켜 납사중의 불포화 탄화수소인 올레핀계 탄화수소를 포화시키고, 다음공정인 접촉계질공정의 촉매독이 되는 불순물 즉, 유황화합물, 질소화합물, 산소화합물 등을 제거하는 전처리공정이라 할 수 있습니다.



2

접촉 계질 공정 (PLATFORMING UNIT)
 수첨탈황공정에서 생산된 Treated Naphtha를 백금 촉매하에 수소를 첨가 반응시켜 고옥탄가를 가진 휘발유 원료유 (Reformate)로 전환시키는 공정입니다. 또한 이 Reformate 중에는 방향족 성분 (BTX)이 풍부하므로, 석유화학공정의 Sulfolane공정의 원료로도 사용 됩니다.



3

SULFOLANE 공정
 Sulfolane 공정은 Shell 사가 개발하고 U.O.P 사가 특허권을 가지고 있는 공정으로, 원료 (Reformate와 TPG) 중의 방향족 성분만을 먼저 추출공정에서 추출한 다음, 추출물을 분류공정에서 증류하여 고순도의 벤젠, 톨루엔, 자일렌 (Ortho-Xylene, Meta-Xylene, Para-Xylene 및 Ethyl Benzene 혼합물인 Mixed Xylene)을 생산하는 공정입니다.
 높은 회수율로 고순도의 방향족 제품을 얻을 수 있는 이유는, 용제 Sulfolane이 가지고 있는 여러종류의 탄화수소에 대한 특성 즉, 뛰어난 선택성과 용해성에 의한 것이며, 액-액 추출로 방향족을 추출해 내고 이를 분리할 수 있기 때문입니다.



4

PX 공정

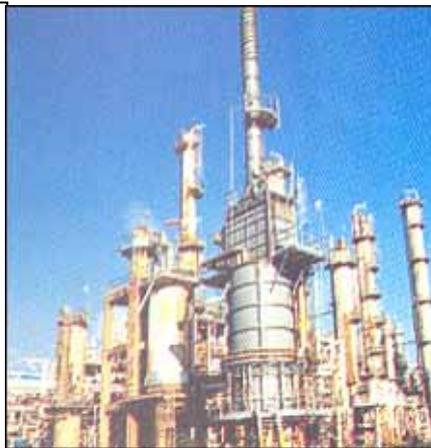
Sulfolane 공정에서 생산되는 Mixed Xylene (Ortho-Xylene, Meta-Xylene, Para-Xylene 및 Ethyl Benzene 혼합물)을 원료로 하여 PX (Para-Xylene)만을 선택적으로 흡착하여 연속 분리하는 공정입니다.



5

TATORY 공정

벤젠 또는 자일렌의 수요가 많아서 이를 더 많이 생산하여야 할 경우, BTX 수급조정을 원활히 하기 위해서 톨루엔을 촉매상에서 반응 시켜벤젠과 자일렌으로 전환시키는 공정입니다

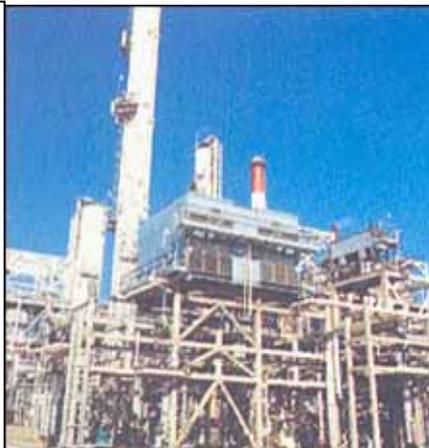


6

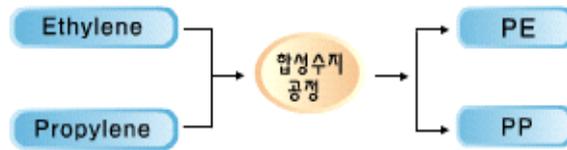
싸이클로 헥산 공정

(CYCLOHEXANE UNIT)

고순도의 벤젠에 수소를 첨가시켜 싸이클로헥산을 생산하는 공정으로, 싸이클로헥산은 카프로락탐 제조원료로 공급됩니다.



3.4 합성수지 공정



폴리에틸렌 공정(Poly Ethylene:PE)

폴리에틸렌은 에틸렌을 중합시킨 것으로, 주로 납사를 열분해하여 얻은 에틸렌을 중합시킨 것입니다. 중합법에는 중합시의 압력범위에 따라 저압법, 중압법, 고압법의 세종류가 있는데, 사이클로헥산을 용매로 하는 용융 중압법(LAPE)과 노말헥산을 사용하는 슬러리 저압법(HDPE)을 사용하고 있습니다. PE는 유백색·반투명의 열가소성수지로, 그 특성에 의해 부드러운 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 단단하고 강인한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 분류되며, 폴리에틸렌의 분자량은 대부분 5만 ~ 100만 정도이고 각종 용기, 포장용필름, 섬유, 파이프, 패키징, 도료등에 사용됩니다.

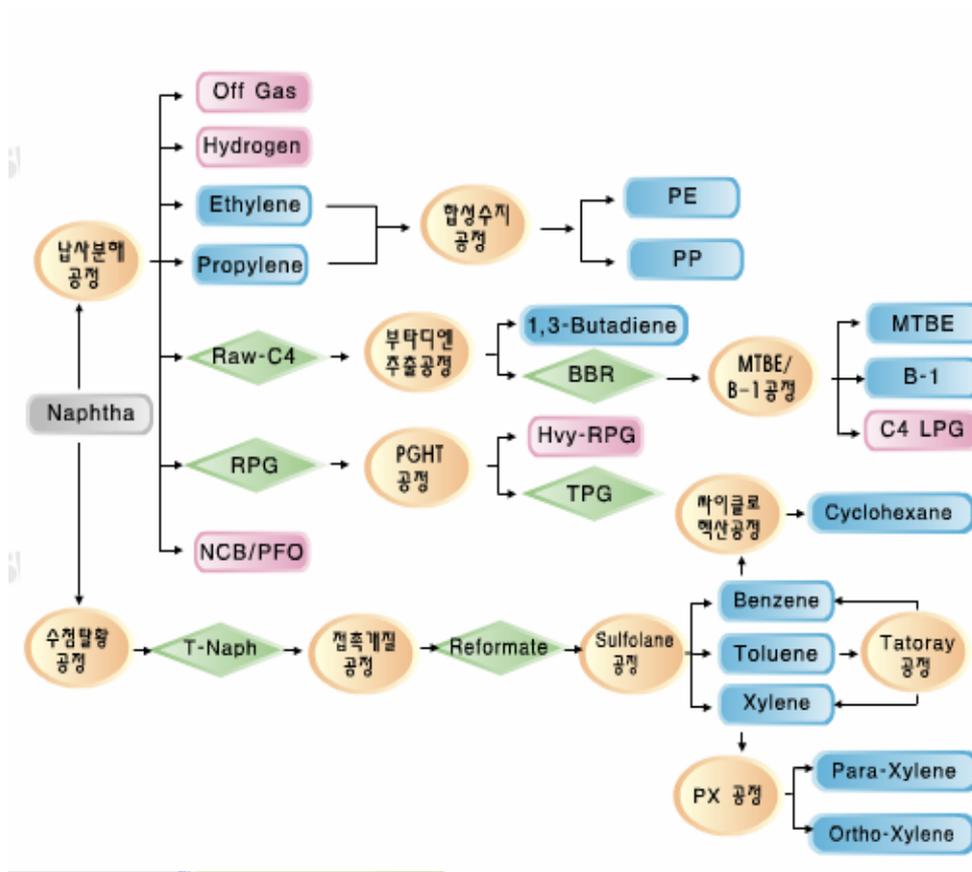


폴리프로필렌 공정(Poly Propylene:PE)

프로필렌을 주원료, 에틸렌, 부텐-1, 수소 등을 부원료로 하여 용융 중합법을 이용하여 폴리프로필렌을 생산하는 공정입니다. 폴리프로필렌은 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌과 함께 4대 플라스틱의 하나로 비중 0.9 정도 의 가장 가벼운 플라스틱이며, 고성, 내충격성, 전기적 특성이 뛰어나고 값이 싸 이용범위가 넓습니다. 주요 용도로는 포장용 필름, 섬유, 파이프, 일용잡화, 완구, 공업용 부품, 테이프, 컨테이너 등입니다.



3.5 종합계통도



3.6 석유화학 제품의 용도

