

KOSHA

석유화학공정 심사기술편람

상압원유 정제공정



한국산업안전공단
KOREA OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH AGENCY

목 차

1. 정유공정의 개요	
1.1 원유정제공정의 특징	1
1.2 석유의 용도	1
1.3 원유 및 석유제품	2
1.4 주요 취급 물질의 위험성	5
1.5 국내외 정유정제용량	6
2. 원유정제공정	
2.1 원유정제공정도	7
2.2 원유정제 공정 개요	8
2.3 Topping공정	9
3. 상압원유 정제공정의 주요설비	
3.1 증류탑	12
3.2 Desalter & Fire Heater	18
3.3 LPG Recovery unit	20
3.4 LPG Sweetening	20
3.5 Naphtha Return & Sweetening	21
3.6 Naphtha Hydro-treating Unit & Reformer	2
3.7 Steam Stripper	24
3.8 Middle Distillate Treating Unit	24
3.9 Hydro-Skimming Unit	26
3.10 Cracking 공정	28

4. 공정별 유해·위험요인분석

4.1 Desalter 공정	32
4.2 Fired Heater 공정	33
4.3 Crude Distillation Tower 공정	34
4.4 Compressor 공정	35
4.5 LPG Recovery Unit 공정	36
4.6 LPG Sweetening 공정	37
4.7 Naphtha Return & Sweetening 공정	38
4.8 Naphtha Hydro-treating & Reformer 공정	39
4.9 Steam Stripper 공정	40
4.10 Middle Distillate Treating Unit 공정	41

5. 석유화학공장에서의 부식

5.1 전면부식(Uniform attack)	42
5.2 갈바닉 부식(Galvanic corrosion)	43
5.3 틈부식(Crevice corrosion)	45
5.4 공식(Pitting)	47
5.5 입계부식(Intergranular corrosion)	49
5.6 탈성분 부식(Demetallification : selective leaching)	51
5.7 Erosion-Corrosion	53
5.8 응력부식균열(S.C.C ; Stress Corrosion Cracking)	55
5.9 부식피로(Corrosion fatigue)	59
5.10 수소손상(Hydrogen damage)	60
5.11 고온부식(High temperature corrosion)	65
5.12 Ammonium Bisulfide 부식	67

6. 상압원유 정제공정의 사고사례 및 사고 분석	
6.1 사고사례	72
6.2 사고사례 분석	78
7. 심사시 주요 검토사항	
7.1 설비검토	86
7.2 P&ID 검토	107
8. 위험성평가 고려사항	
8.1 공통사항	113
8.2 주요설비	113
9. 참고문헌	117

1 정유공정의 개요



1.1 원유정제공정의 특징

고도의 기술 및 자본집약형 장치산업으로 대형, 옥외방식의 연속 Process가 대부분이며, 중간 원료 및 제품을 생산하는 단위공장들이 유기적으로 접속되어 있다. 또한 설비의 장치간은 Pipe Line으로 Cross 결합되어 있고, 공장운전은 중앙조정실(Control Room)에서 기계와 Computer에 의해 감시, 이동, 조작, 제어한다. 또한 생산원가에서 원료비가 차지하는 비중이 높다.(정유공장 85% 이상, 석유화학 70~80% 정도)

1.2 석유의 용도

용 도	사 용 처	종 류
엔 진 용	가솔린 엔진 디젤 엔진 터보 엔진	휘발유, C4 LPG 경유 등유, 항공유
연 료 용	도시가스 난방취사용 보일러	LPG, LNG 등유, LPG 경유, 벙커 A,B,C유
석유화학용	NCC(에틸렌센터)	나프타, 경유, LPG
기 타	윤활용 솔벤트 도로포장	윤활유, 그리스 나프타 아스팔트

1.3 원유 및 석유제품

1.3.1 석유의 성분

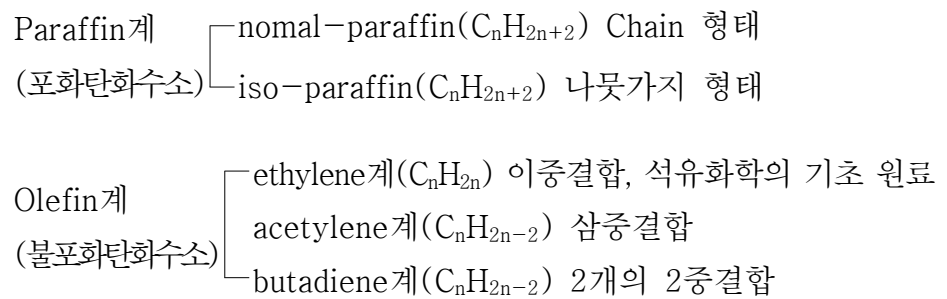
가. 화학적 성분

주성분 : 탄소 + 수소(탄화수소 Hydrocarbon)

불순물 : 유황(S), 질소(N), 산소(O)

금속성분(니켈, 바나듐, 철, 나트륨)

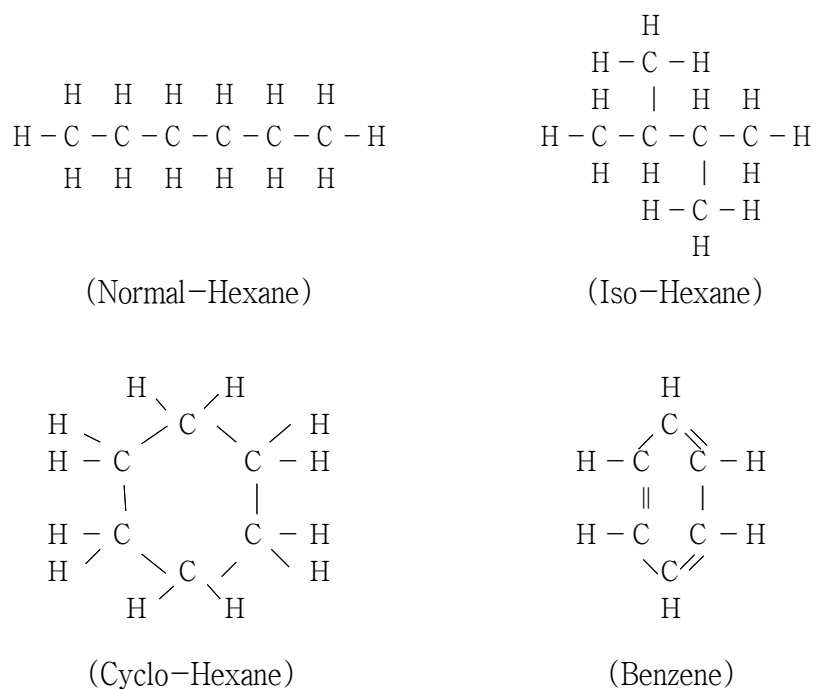
나. 탄화수소의 형태(PONA)



Naphthene계(C_nH_{2n}) : cycloparaffin(환상탄화수소)

Aromatic계(C_nH_n) : Benzene ring을 기본으로 하는 방향족계
BTX(benzene, toluene, xylene)의 원료

(예) C_6 의 경우



옥탄가 C ₆ :	24	73~101	83	106(B)
C ₇ :	0	45~88	75	110(T)
C ₈ :	-19	55~100	45~80	115(X)

일반적으로 옥탄가 $n-P < N < i-P < A$

세탄가 $P > N > A$

1.3.2 원유의 구분

가. 원유의 단위

BPSD : (Barrel per Stream Day)

1 Barrel = 0.8 Drum = 0.14 Ton

1 Year = 330 Stream day(30일은 정기 보수기간)

나. 원유의 종류

비중과 유황함량에 따라 구분

- 1) ☐ 경질원유 : API 30 이상(비중 0.88 이하)
 - ☐ 중질원유 : API 30 이하(비중 0.88 이상)
- 보통 API 20~40 범위에 있음

* API도 ↑ ~ 비중 ↓ (API 1차이 ~ 0.005)

- 2) ☐ 저유황원유 : 유황분 2% 이하
- ☐ 고유황원유 : 유황분 2% 이상

1.3.3 석유제품

구분	제품종류	탄소수	비 중	생산비율(%)
석유가스	LPG	$C_3 - C_4$	0.5 - 0.6	2 - 3
경질유	휘발유	$C_5 - C_{10}$	0.7 정도	10
	나프타		0.65 - 0.75	15
	항공유	$C_{10} - C_{15}$	0.75 - 0.83	10 - 15
	등 유		0.8 정도	
	경 유	$C_{15} - C_{20}$	0.8 - 0.85	20 - 30
중질유	병커A	$C_{20} - C_{50}$	0.95 - 1.0	40 - 60
	병커B			
	병커C			
기 타	아스팔트		1.05 정도	
	석유코크스			

가. 석유가스(LPG와 LNG)

- LPG : Liquefied Petroleum Gas(액화 석유가스)
주성분 C_3/C_4 , 공기보다 무거움, 취사, 자동차 연료
- LNG : Liquefied Natural Gas(액화 천연가스)
주성분 C_1/C_2 , 공기보다 가벼움, 취사

나. 휘발유(Gasoline)

- 직류나프타 (Straight Run N.) - 상압탑에서 직접 증류된 것, 옥탄가 60 정도
- 개질나프타 (Reformate N.) - 백금촉매로 반응시켜 옥탄가를 95-100으로 올린 것으로 휘발유의 주성분임
- 분해나프타 (Cracked N.) - 중질유를 분해시켜 생산된 것

다. 항공유(Jet Fuel)

- JP-4 : 군수용 나프타 + 등유
- JA-1 : 민수용 등유가 주성분

라. 등 유(Kerosene)

- 가정용(백등유) : 난방용 및 취사용
- 일반용 : 터빈, 발동기용

※ 인화점 : KS규격 38℃ 이상

마. 경 유(Diesel)

- 고유황 1.0%
- 저유황 0.2%

바. 중 유(Bunker Fuel)

- Bunker A
- Bunker B (유황 1.6%, 초저유황 1.0%)
- Bunker C : 연료유의 주종(유황 4.0%, 산업용, 발전용)

1.4 주요 취급 물질의 위험성

취급물질	인화점	발화점	폭발한계 (상한/하한)	TWA	독성치 (LC50)	증기압
원유 (Crude Oil)	-7℃ ~ 32℃	400℃이하	0.6 % / 15%	5 mg/m ³ (OSHA)	LD ₅₀ > 4,300mg/kg	—
프로판 (Propane)	-105℃	450℃	2.1 % / 9.5 %	1000 ppm	—	6,536 mmHg (@20℃)
부탄 (Butane)	-60℃	287℃	1.9 % / 8.5 %	800 ppm	658 mg/m ³ /4hr 흡입-취	1,557 mmHg (@20℃)
나프타 (Naphtha)	-42℃ ~ -32℃	223℃ ~ 338℃	1.0 % / 7.5 %	300 ppm (OSHA)	> 5mg/L/4hr	0.41 mmHg (@37.8℃)
가솔린 (Gasoline)	-42℃ ~ -32℃	223℃ ~ 338℃	1.0 % / 7.5 %	300 ppm (OSHA)	> 5mg/L/4hr	0.41 mmHg (@37.8℃)
등유 (Kerosene)	40℃ ~ 50℃	225℃	1.2 % / 6.0 %	200 ppm	28,000 mg/kg	14.1 mmHg (@37.8℃)
경유 (Gas Oil)	116℃ ~ 120℃	338℃	0.5 % / 5.0 %	200 ppm	2 g/kg ~ 5 g/kg	—
중유 (Bunker Oil)	100℃ 이상	407℃ 이상	—	—	5 g/kg ~ 15 g/kg	< 0.0001 mmHg

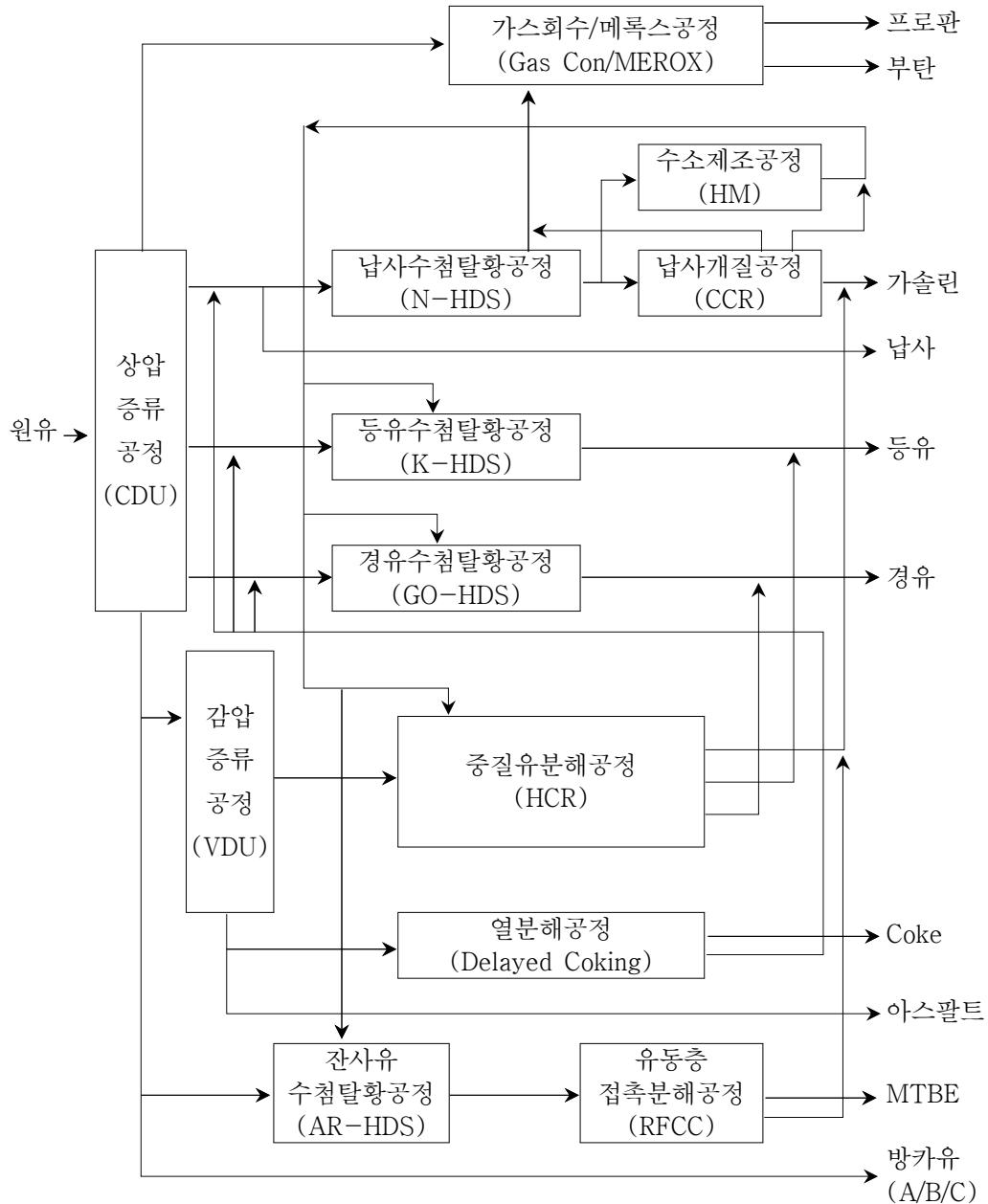
1.5 국내외 정유정제 용량

순위	업체명	위 치	상업증류량, 만배럴/일
1	SK Energy Corp.	Ulsan, Incheon, South Korea	1,125
2	Paraguana Refining Center	Cardon-Judibana, Falcon, Venezuela	940
3	GS Caltex Oil Corp.	Yeosu, South Korea	650
4	Exxon/Mobil Corp.	Jurong/Pulau Ayer Chawan, Singapore	580
5	Reliance Petroleum Ltd.	Jamnager, India	540
6	Hovensa LLC	St.Croix. Vergin Islands	525
7	S-Oil Corp.	Ulsan, South Korea	525
8	Exxon/Mobil Corp.	Baytown, Tex USA	508
9	Exxon/Mobil Corp.	Baton Rouge, La USA	485
10	Russian Investment Co.	Angarsk, Russia	441
11	Hyundai Oil Bank	Daesan, South Korea	390

2 원유 정제공정

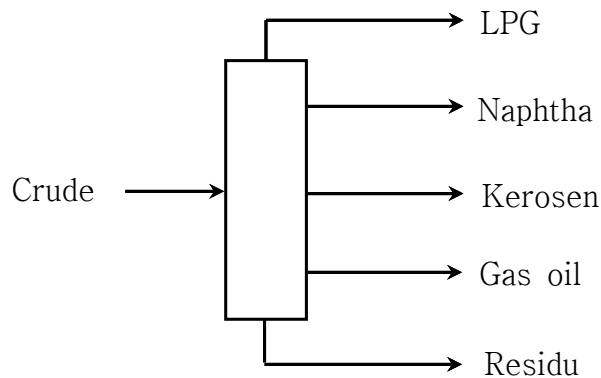


2.1 원유 정제공정도



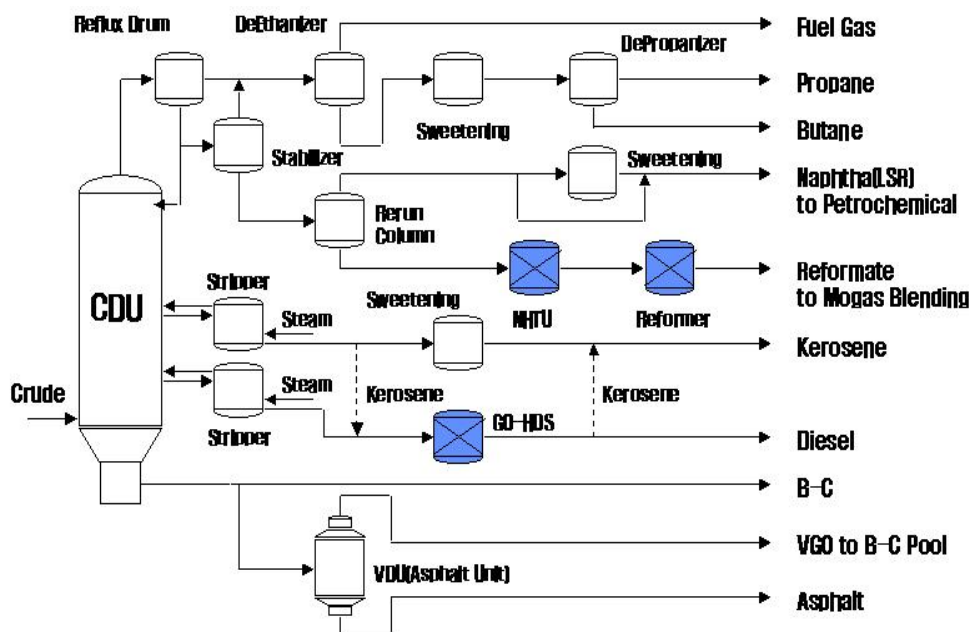
2.2 원유 정제과정 개요

원유의 상압증류는 석유정제공정의 제1단계로서 원유 속에 포함된 각 성분별 탄화수소화합물의 비등점 차이를 이용하여 LPG, 납사(naphtha), 등유(kerosene), 경유(gas oil) 및 상압 잔사유(atmospheric residue)로 분리하는 공정으로서 일반적으로 Topping이라고도 함.



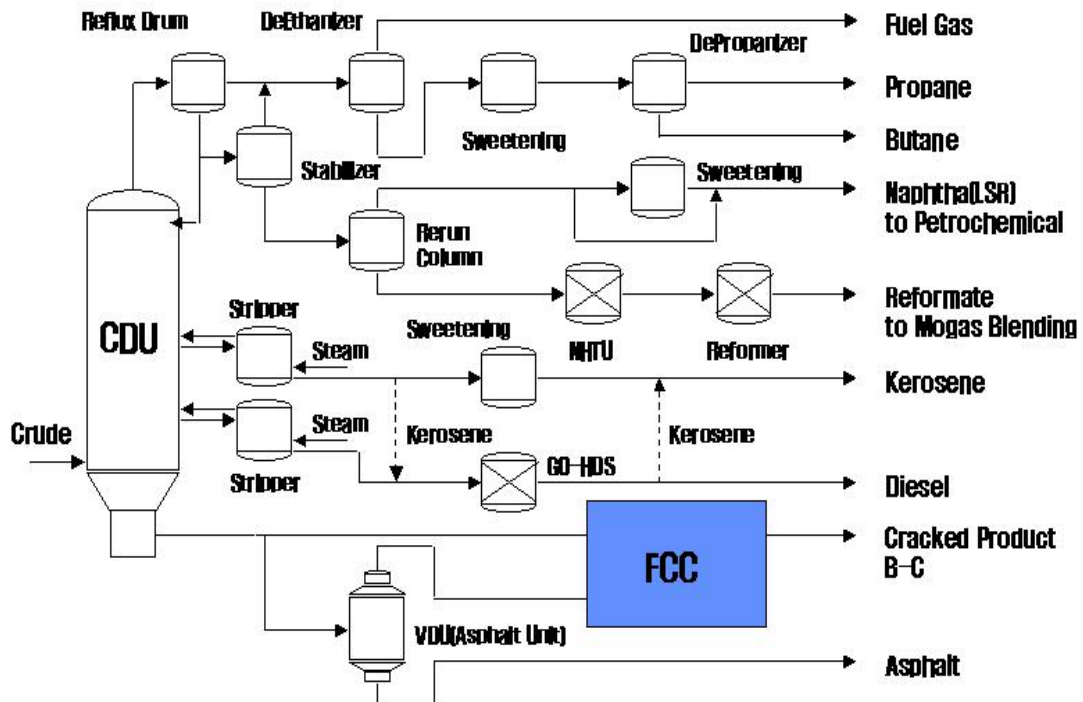
<그림 2-1> Crude distillation

Topping에서 생산된 naphtha, kerosene, gas oil 등은 연료유로 사용하긴 황(S*), 질소(N*), 금속류 등의 불순물이 많이 존재하기 때문에 이들의 유분에 수소를 첨가하여 고급 연료로 생하는 것을 hydroskimming unit라 하며, hydroskimming에는 naphtha hydrotreating unit, naphtha reformmer unit(gasoline제조), kerosene 및 gas oil hydrotreating unit 등이 있음.



<그림 2-2> Hydro-skimming

또한, topping에서 생산된 탑의 잔사유는 asphalt 등으로 사용하나, 경제성이나 시장성으로 인하여 이를 수소첨가 분해나 촉매유동 접촉개질 등으로 고부가성 연료를 생산하는 공정을 cracking공정이라 함.



<그림 2-3> Cracking

2.3 Topping공정

2.3.1 상압증류공정 개요

증류의 이론은 원유를 약 340~360℃ 정도로 가열시켜 약 2기압으로 운전되는 증류탑의 flashing zone에 가열된 유분을 그 온도·압력 하에서 증기화시키어 탑(tower)의 상부로 이동하며, 탑의 상부는 각각 외부에서 유입되는 환류(reflux)에 의하여 온도가 떨어진다. 탑 내의 트레이(tray)에서 가액 접촉에 의하여 높은 비등점을 가진 유분은 응축되어 탑 내의 응축유분 생성부위(draw-off fan)로 빠지게 된다. 생성된 유분 중 일부는 다음 단계의 공정을 위해 이송되고, 일부는 냉각되어 탑 내로 다시 보내어져 외부의 환류가 된다. 탑의 하부에서는 flashing zone에서 증기화되지 않은 유분과 일부의 증기화된 고비점 유분이 탑 내를 상승하였다가 다시 하강하여 탑저로 모인다.

탑 주입 유분의 온도는 탑저 유분의 비점보다 조금 높게 하여 분리효율을 좋게 하며, 유분의 열분해를 막기 위해 온도를 350℃이하로 유지하는 것이 바람직함.

상압증류공정은 가열로, 증류탑, 스트립핑탑, 납사안정화탑, 열교환기, 탈염기, 펌프, 배관류 및 계기류로 구성되어 있으며 그 운전조건은 원유의 조성, 비점범위, 열에 의한 안정성, 제품의 규격 등에 따라서 결정된다. 특히 증류탑의 조작에 있어서는 다음과 같은 조작상의 사항을 염두에 두어야 함.

- 제품수율은 원유조성의 변수임으로 증류의 정도에 의존되지 않음.
- 탑 내의 tray단수는 제품의 비점범위를 변화시킴.
- 탑측유에는 필히 경질유분이 들어가고, 그 초기 비등점(initial boiling point)은 항상 낮으므로 스팀 스트립핑이나 재증류(rerun)로 조정
- 탑측유의 cut-point는 제품생산량을 적당히 증감하여 조정

원유저장탱크로부터 공급된 원유는 가압펌프에 의해 이송되어 열교환기를 거쳐 폐열을 회수하여 135℃정도로 예열된 후, 원유 속에 존재하는 염분을 제거하기 위해 탈염기(desalter)로 들어간다. 탈염기에서 염분, 회분, 수분 등을 제거한 후에 다시 열교환기를 거쳐 예열되고, 가열로에서 340℃로 승온되어 상압증류탑으로 보내어 증류, 분리 됨.

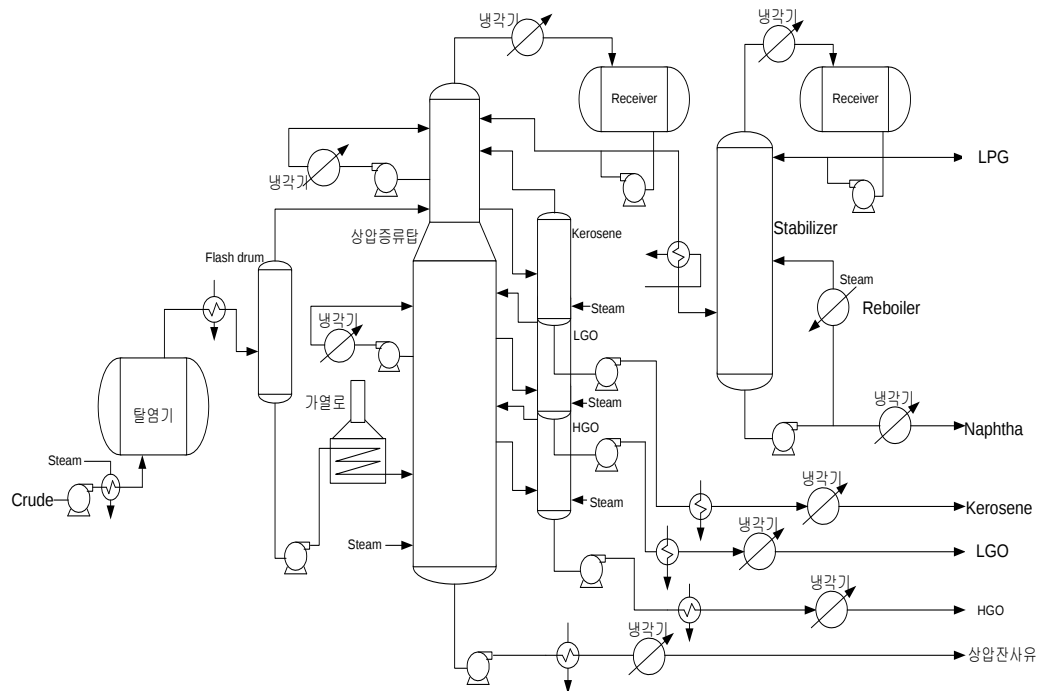
증류탑에서는 증류효과를 상승시키기 위하여 탑의 상부에 주입하는 냉환류(cold reflux), 탑 내부의 온도와 같은 온도로 주입하는 열환류(hot reflux) 및 중간부위에서 실시하는 순환환류(pump around, 일명 측류라고도 한다)를 실시함.

탑상에서 나온 가스상의 LPG와 납사는 냉각, 압축하여 액화시킨 후 납사안정화탑(naphtha stabilizer)으로 이송된다. 이 과정에서 비응축성 gas와 안정화탑 상부의 gas는 공장 내의 가열로 연료로 사용하기 위해 가스회수공정(Light End Recovery Unit)으로 이송함.

안정화탑에서 분리된 액화가스(프로판 및 부탄)와 납사는 유황분 제거 및 제품의 안정화를 위해 액화가스는 LPG메록스공정(LPG Merox Unit)으로 이송되고, 납사는 납사수첨탈황공정(Naphtha Hydrotreating Unit)으로 이송되며, 납사의 일부는 제품저장탱크로 보내짐.

증류탑 중간부위에서 유출된 등유와 경유는 각 분리탑에서 유분속에 포함된 경질분과 가스성분을 회수하기 위해 스팀 스트립핑(steam stripping)공정을 거친다. 여기에서는 과열증기가 증류탑의 하단부에서 도입되어 유분의 분압을 감소시키고, 회수분의 증발잠열을 보상함.

2.3.2 Block Flow Diagram



<그림 2-4> 상압증류공정의 흐름도



<사진 2-1> CDU 전경

상압증류공정은 6개의 단위
공정으로 이루어져 있다.

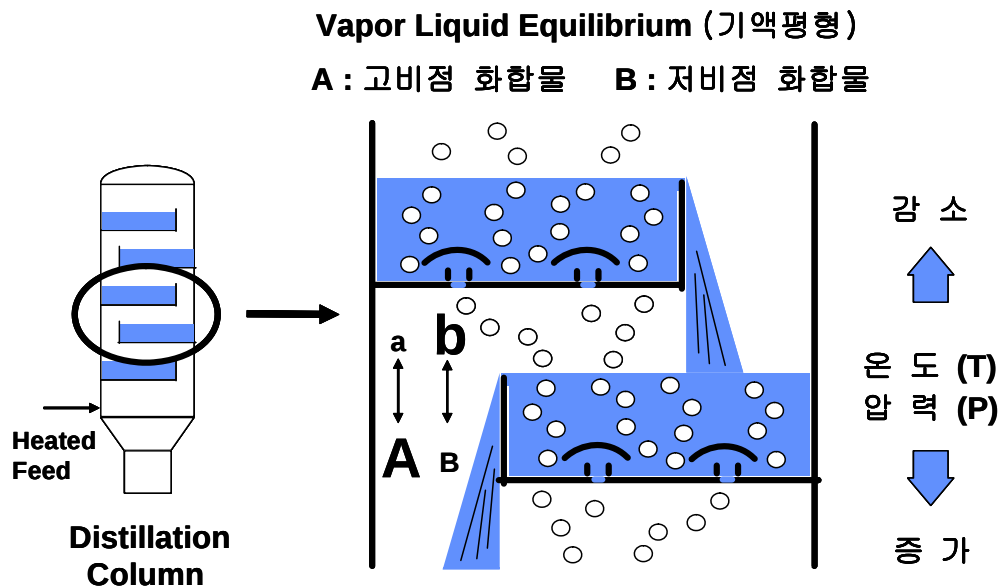
- 원료저장 및 공급공정
- 원료의 승온 공정
- 탈염 공정
- 원료의 재승온 공정
- 원료의 가열 공정
- 증류 공정
- 제품의 냉각 공정
- 제품의 저장 및 다음
공정의 원료공급 공정

3 상압원유 정제공정의 주요 설비



3.1 증류탑

3.1.1 Tray Tower

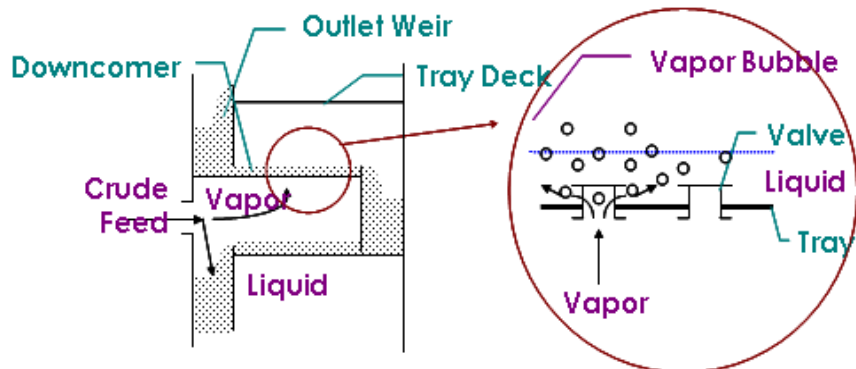


<그림 3-1> 증류탑 원리

증류탑은 그림과 같이 내부에 유체가 통과할 수 있는 판(tray)을 다량 설치하고 있는데 대부분 Bubble cap tray라 함.

하단의 tray에서 증류한 저비점 성분의 증기는 tray에 설치된 수많은 라이저(raiser)를 상승시켜 라이저 위에 씌워진 bubble cap에 유도되고 캡 주위의 슬라이드에 tray상의 액 증으로 분출된다. 여기서 증기와 액은 서로 접촉하여 증기는 액에 열을 가하여 응축되고 액 중의 저비점인 성분은 증발하여 상단의 tray로 상승함.

고비점의 성분은 액이 되어 넘쳐서 독을 넘고 다운컴마(Down comer)를 흘러내려 하단의 tray로 유도된다. 이 때 증발하여 상승하는 증기 중에는 물방울이 증기는 액에 열을 가하여 응축되고 액중의 저비점인 성분은 증발하여 상단의 tray로 상승한다. 고비점인 성분은 액이 되어 넘쳐 독(Weir)을 넘고 다운컴마를 흘러 하단의 트레이로 유도 됨.



<그림 3-2> 증류탑 원리

3.1.2 Tray의 종류

가. Bubble cap tray

Bubble cap tray는 부하가 변동되어도 기액 접촉은 확실하게 행해지나 구조상 압력 손실이 크고 장시간의 운전에서는 tray 상에 오염이 축적되는 결점이 있음. 부품 형상이 복잡하고 중량도 크며 가격도 비싸므로 최근 사용이 줄고 있음.

나. Uniflux tray

Uniflux tray는 S형 부재라 불리는 1.6mm 정도의 얇은 강판을 굽혀서 만들어진 유닛을 조합시킨 구조임. 증기는 액의 흐름 방향으로 분출하므로 액정사를 작게 할 수 있고 Bubble cap tray보다 증기 유로 면적이 크게 될 수 있으므로 균등한 흐름과 양호한 기액 접촉을 기대할 수 있음. Uniflux tray 특징은 표준화된 S형 부재를 사용함으로써 tray를 경량화하고 호환성이 좋으며 조립이 간단하여 경제적임.

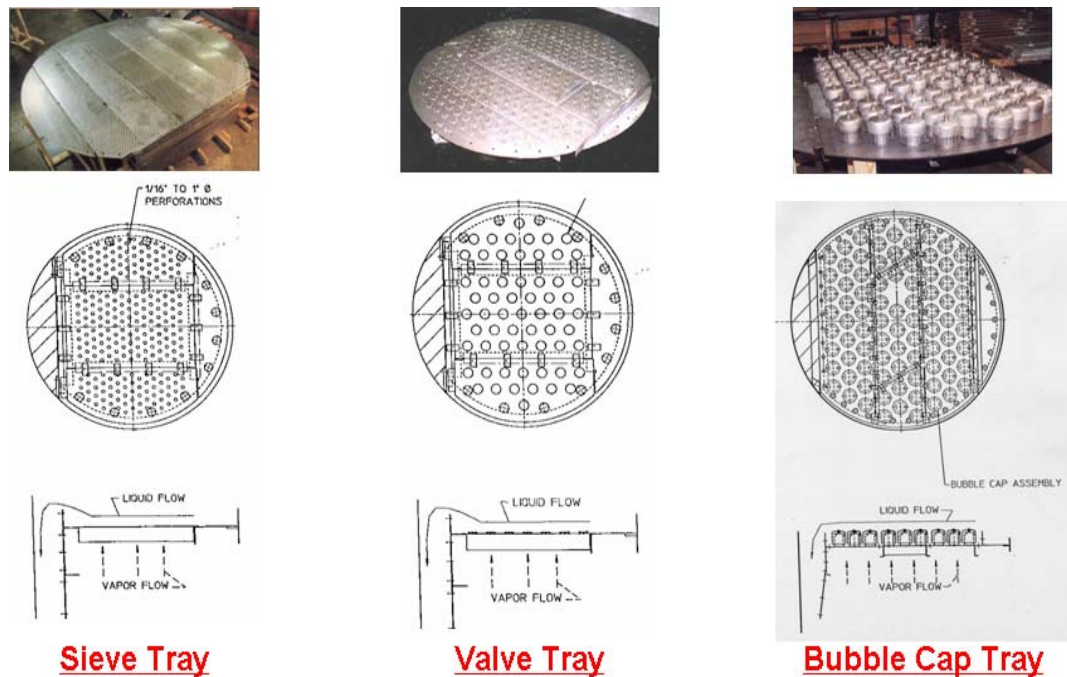
다. 다공판 tray

시브 트레이(sieve tray) 또는 퍼포레이티드 트레이(perforated tray)라 불리는 다공판 tray는 평면에 수많은 구멍을 뚫은 구조임.

구멍지름은 2.4mm~25mm 범위이고 3~6mm 지름을 표준으로 하여 오염이 많을 때 12mm정도까지로 하는 경우가 많다.

증기는 이 구멍에서 액중으로 분출하여 트레이 상의 액과 접촉해서 응축되고 다운컴마로 향하여 흐르는 형식이다. 이 때문에 부하가 변동하여 증기량 또는 액량이 작아질 때는 운전이 불안정해서 효율이 저하되는 경향이 있음.

다공판 tray는 Bubble cap tray에 비해 압력 손실이 작고 처리량은 크며, 운전 조건이 적절하면 효율도 높다. 구조는 간단하고 가격도 싸며 트레이 상에 돌기물이 없는 등 제작 또는 보수 보전 면에서도 우수함.



<그림 3-3> 일반적으로 많이 사용되어 지는 Tray의 종류

라. Valve tray

Valve tray는 큰 구멍 위에 증기량에 따라 자동적으로 개도를 조절하는 뚜껑판을 씌운 구조임. tray는 플렉시 트레이(flexi tray), 밸러스트 트레이(ballast tray), 플로트밸브 트레이(float-valve tray)가 다수임. 이들 트레이는 증기 분출 면적이 증기량에 따라 자동적으로 조절되기 때문에 증기 속도는 거의 일정하고 부하 변동에 대해서도 안정되고 광범위한 운전이 가능함.

Bubble Cap tray에 비해 기액 처리 용량이 크고 압력손실도 작으며 개구부가 운동하고 있기 때문에 오염이 많을 때나 부식에 대해서도 우수한 성능을 지님.

마. Cascade tray

Cascade tray는 슬라이드가 붙은 얇은 접시형의 트레이를 계단상으로 배열한 구조의 tray이다. tray 상의 액과 접촉하는 증기 흐름이 액의 이동 방향과 같도록 설계되어 있으므로 압력 손실이 작고 진공 조작에 적합하다. cascade tray는 구조가 복잡하고 설비비가 높은 것이 결점임.

바. Venturi tray

Venturi tray는 액의 흐름 방향으로 굽혀진 수많은 구멍이 뚫린 방해판을 조합시킨 구조의 tray이다. 이들 방해판은 독으로서의 역할도 겸하고 있으므로 cascade tray보다는

액 경사가 작아진다고 알려져 있다. 증기와 액의 접촉은 대단히 좋아지나 액봉 부분이 없으므로 증기 유량이 감소될 때는 사용되지 않음.

3.1.3 증류탑의 Flooding

가. Tray Flooding

Flooding은 증류탑 내부에서 액체가 과도하게 축적되는 현상으로 화재폭발의 위험성이 크므로 심사시 고려하여야 함.

1) Spray Entrainment Flooding

Tray 내부에서 액체 유량이 적은 상태에서, Tray가 Spray Regime 상태에서 운전되며, 대부분의 액체가 Tray에서 Liquid Drop 형태로 존재하며, Tray Vapor 속도가 증가하게 되는 운전 조건으로 진행되면, Liquid Drop Bulk가 상단으로 비말 동반하게 된다. 즉, 하단 Tray로 흘러 내려 가야할 Liquid가 상단 Tray에서 축적되는 현상임.

2) Froth Entrainment Flooding

Tray 내부에서 액체 유량이 많은 상태에서, Tray가 Froth(거품) 형태로 분산되어 운전되며, Tray Vapor 속도가 증가하게 되면 Froth 높이가 증가함.

Tray 간 간격이 작을 경우 Froth는 상단 Tray까지 발전하게 된다. 이 Froth 표면이 상단 Tray까지 접근하면, Entrainment는 급속히 증가하게 되며 상단 Tray에서 Liquid Accumulation이 나타남.

Tray간격이 크면(>18 Inch to 18 Inch) Froth는 Tray 상단까지 거의 접근하지 않는다. Tray Vapor 속도가 증가하게 되면, Froth는 Spray상태로 변환되어 위에서 언급한 Spray Entrainment Flooding이 발생함.

3) Downcomer Backup Flooding

Tray간 Pressure Drop, Tray에서의 액위 높이, Downcomer에서의 마찰 손실로 인해, 액체가 Downcomer에 축적(Back-up)되는 현상이다. Tray에서의 액체 유량이 증가할 때, Vapor유량 증가에 따라 Tray Pressure Drop이 증가할 때 모두 일어날 수 있는 현상임.

이렇게 Downcomer에서 Liquid가 Back-up되어 Tray 간격을 초과상단 Tray에 축적되면 Flooding을 유발됨

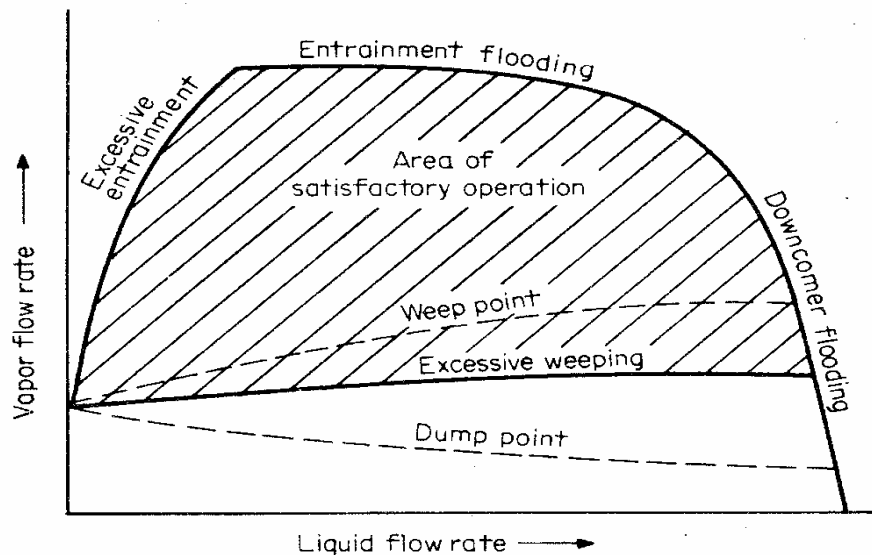
4) Downcomer Chock Flooding

액체 유량이 증가하면, Downcomer에서의 유속은 증가하게 된다. 이 유속이 일정 수준을 벗어나게 되면, Downcomer에서의 마찰 손실이 크게 증가하여 Tray 하단으로 액체가 내려갈 수 없고, 이로 인해 Tray에서 액체 축적이 일어나 Flooding이 발생함.

5) Column 운전압력과 Tray에서의 액체/기체 유량의 영향

그림은 운전압력과 Column 내부에서의 Liquid 대 Vapor(L/V) 비율이 Flooding Mechanism에 어떻게 영향을 주는 지에 대해 대략적 Information을 나타냄.

- Vacuum Column에서와 같이 낮은 L/V 비율에서 운전되는 Column은 보통 Spray Entrainment Mechanism에 의해 Flooding이 발생하기 용이함.



<그림 3-4> Tray에서 액체·기체 유량의 영향

- Column 운전압력이 높고, Vapor와 Liquid 밀도 차이가 작아질수록, Downcomer에서의 Liquid에서 Vapor 분리가 어려워져 Downcomer Flooding이 발생하기 용이함.
- Column 내 Liquid Flow Rate가 높아질수록 Tray간 Pressure Drop이 증가, Tray Liquid Level 증가, Downcomer에서의 마찰 손실이 증가되어 Downcomer Flooding이 발생하기 용이함

나. Packing Column의 Flooding

Packing Column에서의 Flooding은 일반적인 Pressure Drop 특징을 참고하여 설명됨.

- 매우 낮은 Liquid 유량영역, Packing 단면적은 Dry Bed에서의 단면적과 거의 같다. 그리고 Pressure Drop은 대략 Vapor 유량의 제곱에 비례함.
- Liquid 유량이 증가되면, Vapor가 흐를 수 있는 유효 단면적은 감소하고 Pressure Drop은 증가함.
- Vapor 유량이 증가됨에 따라, 상부에서 내려오는 Liquid Flow를 방해하기 시작하는 지점에 도달하게 되면, 이때 Pressure Drop은 급격히 증가하게 된다. 왜냐하면, Column 내부에서 급격한 Liquid Accumulation이 생겨 Vapor가 흐를 수 있는 단면적이 줄어들기 때문임.
- Liquid Accumulation이 증가함에 따라, Liquid 표면이 Packing Top까지 이르는 상태가 되고, 곡선의 기울기는 더욱더 증가하며, 이 지점에서는 약간의 Vapor Flow 증가는 급격히 Pressure Drop을 증가시킴.

다. 현장에서 Column Flooding 감지 방법

Flooding은 Column내에서 Liquid Accumulation 발생이 특징이다. 이 Accumulation은 Flooding이 일어난 Tray에서 상단 Tray로 전이된다. 심하면 Column 전체가 Liquid로 채워질 수 있음.

Flooding은 다음의 하나 혹은 둘 이상의 징후로 감지할 수 있음.

- ① Column에서의 과도한 압력차(Dp)
- ② Column Dp의 급격한 증가
- ③ Bottom Liquid Loss
- ④ Column Top Tray로부터 급격한 Entrainment 증가
- ⑤ 분리효율 상실(Column Temperature Profile 변화 감지)

① 과도한 Column pressure Drop

일반적으로, Tray 당 Pressure Drop이 해당 Tray Spacing 수두의 50~60%보다 크면 Flooding임을 감지할 수 있음.

② Pressure Drop 증가 속도의 급상승

Vapor Rate와 함께 Pressure Drop 상승속도의 급격한 증가는 Pressure Drop 크기보다 훨씬 더 Flooding인지 아닌지를 잘 나타냄.

Flooding Point는 Vapor 혹은 Liquid Flow 속도 대비 Pressure Drop을 그려 보면 쉽게 알 수 있음.

③ Column Top Tray로부터 급격한 Entrainment 증가

Reboiler Heat Input 증가없이, Reflux 혹은 탑정제품량 증가로 종종 알 수 있음.

④ 분리효율 상실(Loss of Separation)

Flooding이 Tray or Packing에서 일어나면, Vapor에 의해 Entrainment되는 Liquid량이 증가하며, 결과적으로 각 Tray에서 정상적인 상평형이 깨어져 분리 효율이 감소하게 됨.

◇ Vapor/liquid load

◇ Liquid Holdup

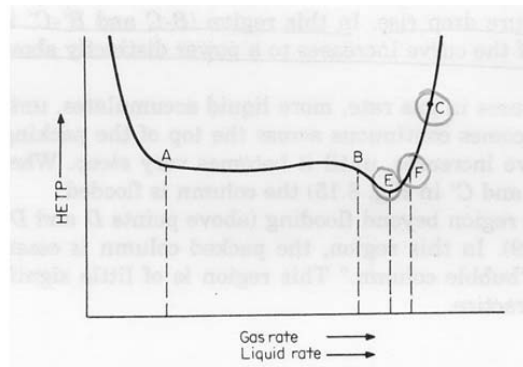
- Tower operation 중 Packed bed에 잔류하는 Liquid의 양
- Tower operation weight 계산시 필요

◇ Load Point

: 불안정한 Performance에 의해 Separation efficiency가 급격히 떨어지기 시작하는 Point

◇ Flood Point

: Excessive liquid hold-up에 의해 Separation이 전혀 일어나지 않는 Point



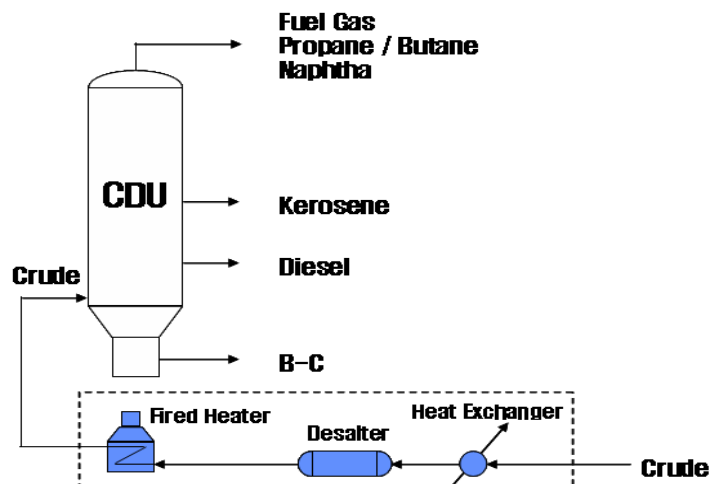
E: Load Point
C: Flood Point
*F: Efficiency Capacity

Typical Efficiency Characteristics

<그림 3-5> Tray에서 효율

3.2 Desalter & Fire Heater

CDU로 투입되는 원유는 투입전 탈염기 (Desalter) 및 가열로(Fired Heater)를 거침



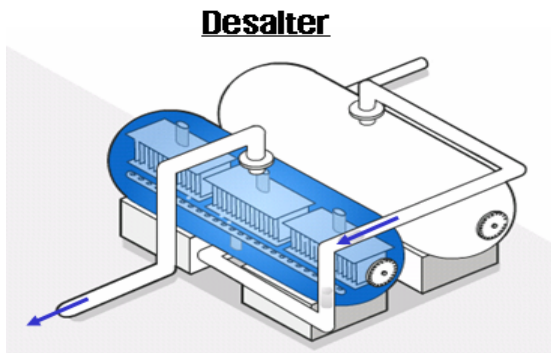
<그림 3-6> Desalter & Fire Heater공정도

3.2.1 탈염기(Desalter)

- 원유수송선의 Ballast Water로 인해 원유에 포함되는 염분은 정유시설 부식의 원인이 되므로 제거해야함.
- 전기탈염법, 화학탈염법 등이 있음.

3.2.2 가열로(Fired Heater)

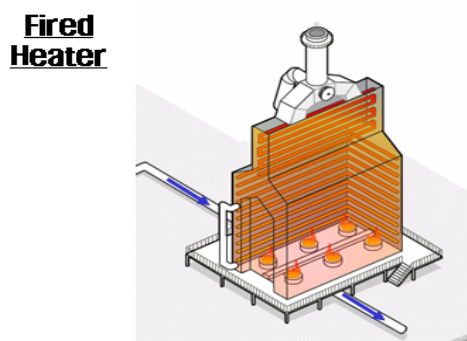
- 원유를 약 350℃로 가열함.
- CDU는 상압에서 운전되며 단수는 약 40-50단 정도임.



<그림 3-7> Desalter



<사진 3-1> Desalter

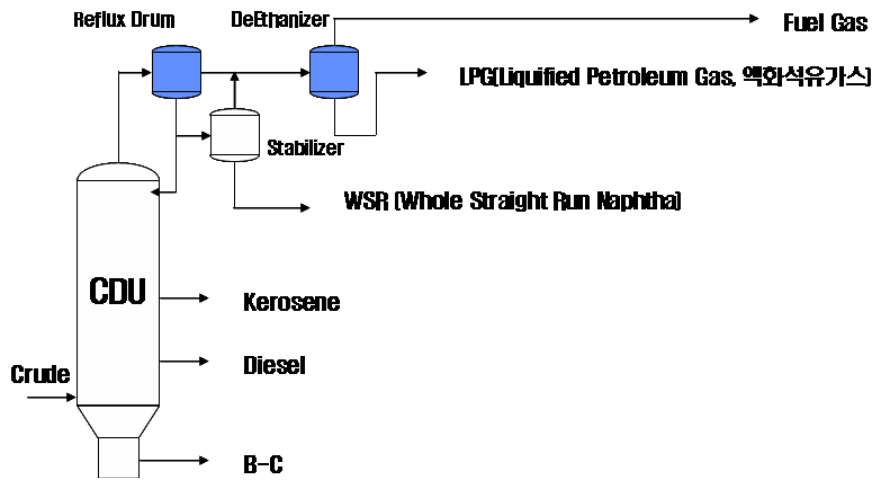


<그림 3-8> fire Heater



<사진 3-2> fire Heater

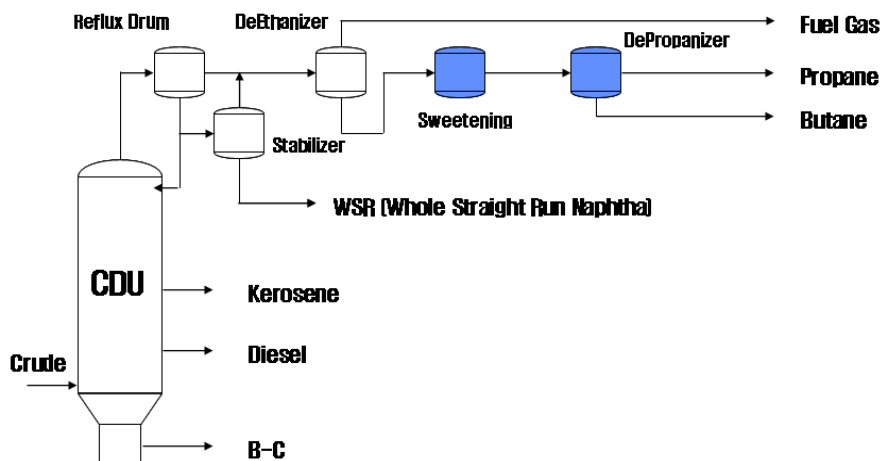
3.3 LPG Recovery unit



<그림 3-9> LPG Recovery Unit 공정도

- CDU의 Top으로 빠져나온 Gas들은 끓는점의 차이 때문에 Reflux Drum과 Stabilizer를 거치면서 LPG와 Naphtha로 분리됨.
- Stabilizer를 거치면서 비점이 낮은 LPG 및 Fuel Gas는 함께 Top으로 나와 DeEthanizer에서 LPG와 Fuel Gas로 분리되고, Bottom으로는 고비점의 Naphtha가 생산됨.
- DeEthanizer의 Top으로는 끓는점이 LPG보다 낮은 Fuel Gas(C1, C2, 기타)가 빠져나오고 Bottom으로는 LPG(Propane, Butane)가 생산됨.

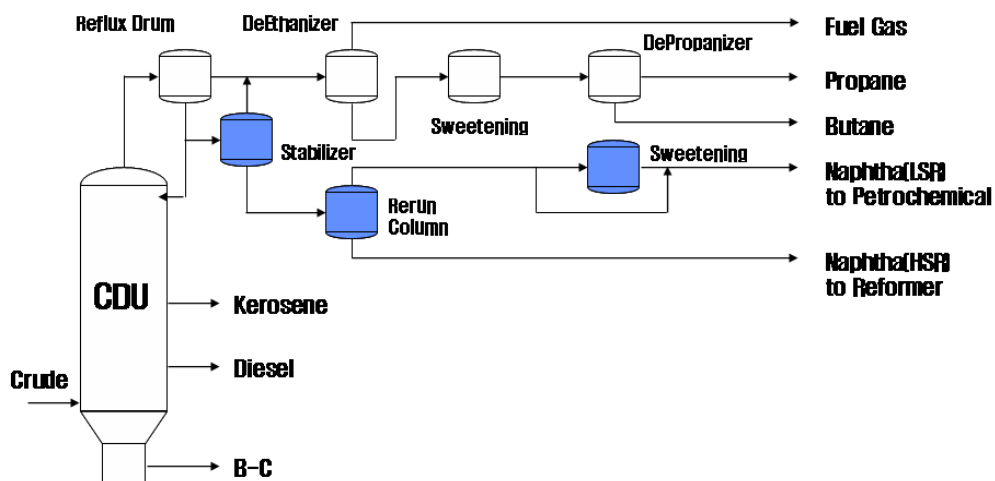
3.4 LPG Sweetening



<그림 3-10> LPG Sweetening Unit 공정도

- 생산된 LPG는 Sweetening Unit를 거치면서 화학 반응에 의해 독성의 Mercaptan이 제거됨.
- Mercaptan이 제거된 LPG는 DePropanizer를 거치면서 저비점의 Propane과 고비점의 Butane으로 분리되며, 출하직전에 미량의 Odorant를 첨가 하여 누출사고에 대비함.
- Propane과 Butane은 상온에서 고압의 기체이므로 타 제품과는 달리 구형의 Ball Tank에 액상으로 저장됨.

3.5 Naphtha Return & Sweetening



<그림 3-11> Naphtha Return & Sweetening unit 공정도

- Stabilizer에서 회수된 Naphtha(WSR : Whole Straight Run Naphtha)는 ReRun Column을 거치면서 온도차에 의해 LSR(Light Straight Run Naphtha)과 HSR (Heavy Straight Run Naphtha) 로 분리됨.
- Sweetening시설을 거친 LSR은 Solvent,JP-4,Gasoline Blending 등에 사용되고 Raw LSR은 석유화학시설 (NCC : Naphtha 분해시설)의 원료가 됨.
- HSR은 접촉개질시설(Reformer) 의 원료로 사용됨.

<Sweetening>

- “sweetening”이란 일반적으로 Merox(Mercaptan Oxidation)공정을 일컫는 말로서, Hydrocarbon 내에 Mercaptan(RSH) 형태로 존재하는 유황성분을 제거 또는 전화시키는 공정을 말함.

- Sweetening은 좀 더 세부적으로 1) Extraction 및 2) (작은 의미의) Sweetening으로 나뉘어짐.

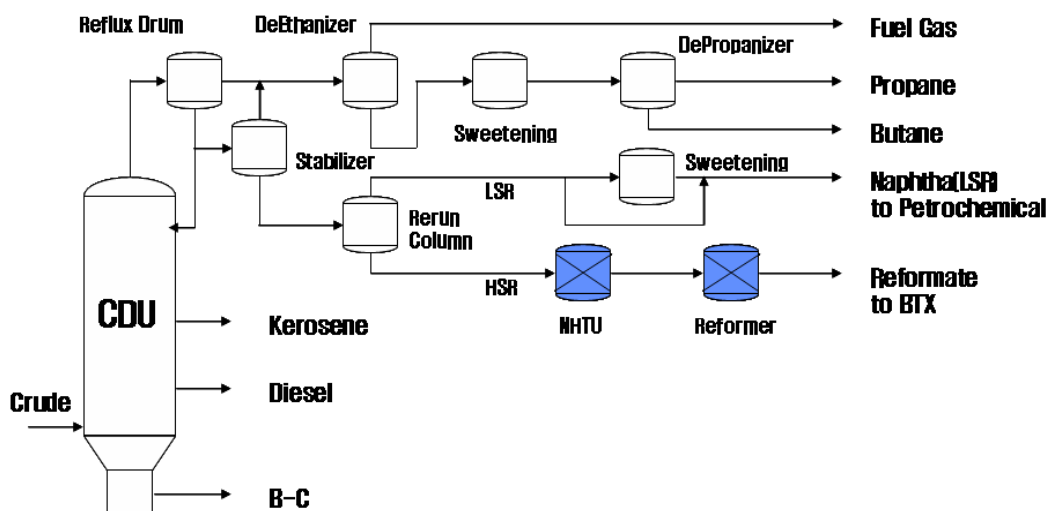
(1) Extraction

Caustic(NaOH) 용액을 이용해 Hydrocarbon 내의 Mercaptan을 추출/제거하는 공정

(2) Sweetening

- Extraction에 의해 완벽하게 제거되지 않는 Mercaptan에 대해 적용하는 공정으로, Mercaptan을 Disulfide(RSSR)의 형태로 전화시키는 공정
- 유황성분을 실제적으로 감소시키지는 않으나, Mercaptan을 상대적으로 증기압이 낮고 악취 및 부식성이 적은 Disulfide로 전화시켜 유해성을 줄이는 공정임.

3.6 Naphtha Hydro-treating Unit & Reformer



<그림 3-12> Naphtha Hydro-treating unit & reformer unit 공정도

- HSR은 Reformer에 투입되기 전에 Naphtha HTU (Naphtha HydroTreating Unit)를 거쳐 탈황됨.
- 이는 HSR에 함유되어있는 유황분이 Reformer의 귀금속 촉매를 피독 시키기 때문임.
- Reformer에서 생산된 Reformate는 고옥탄가의 방향족 화합물로 BTX생산의 원료가 됨.

3.6.1 촉매 재생

- Reformer의 초기운전(SOR, Start Of Run)시 촉매의 활성을 가장 좋으나 상당기간 운전후에는 촉매상의 Coke Build-up으로 인해 제품의 Quality 및 수율을 더 이상 유지하기 힘들어지는데 이때를 EOR(End Of Run)이라고 함.
- 경제적 운전을 위해 EOR 상태의 촉매를 SOR 상태로 회복시키는 작업이 필요하며 이를 촉매의 재생이라고 함.

3.6.2 Semi-Regeneration Reformer

- 촉매의 Life Cycle이 "SOREOR재생SOR"의 형태를 띠는 것, 즉 일정기간 운전 후 공정 S/D 및 촉매재생을 행하는 Type의 Reformer를 말함.

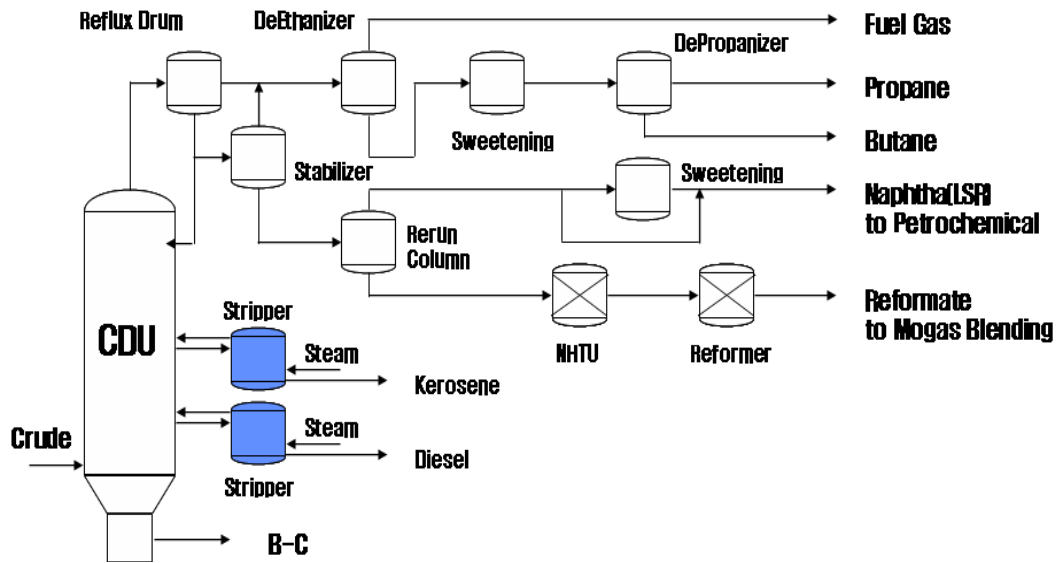
3.6.3 CCR(Continuous Catalyst Regeneration) Reformer

- Reformer외에 별도의 재생기를 설치하여, 운전 중 촉매의 일정량이 연속적으로 재생됨으로써 높은 활성을 유지할 수 있도록한 Type의 Reformer를 말함
- 공정의 가혹도(Severity)가 높아 잦은 촉매 재생이 필요하거나, 촉매 활성의 저하를 최대한 억제해야 하는 경우에 채용됨.



<사진 3-3> Naphtha Hydro-treating unit & reformer unit

3.7 Steam Stripper



<그림 3-13> Steam Stripper 공정도

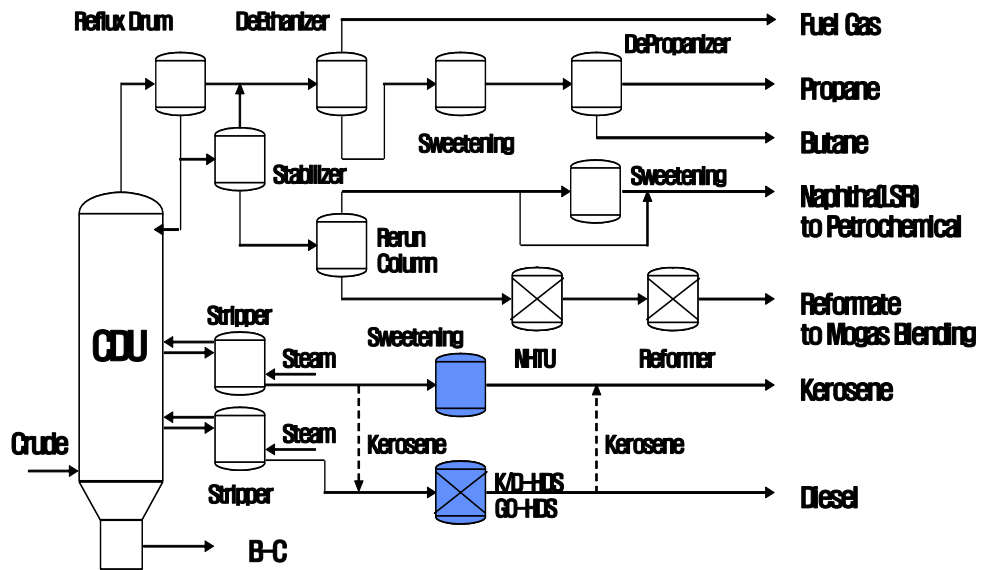
<Steam Distillation>

Steam을 불어넣어 Hydrocarbon의 분압을 낮춤으로써 좀 더 낮은 온도에서 끓어 분리되도록 하는 방법임.

- 추출된 유분에 포함되어있는 저비점 화합물을 스팀을 불어넣음으로써 분리해내는 작업을 함(Steam Distillation).
- Steam Stripping의 목적은 저비점 화합물을 제거함으로써 제품의 인화점 (Flash Point)를 높이는데 있음.

3.8 Middle Distillate Treating Unit

- 중간유분(등유, 경유)의 유황함량을 수소와 촉매를 이용하여 낮추는 K/D-HDS (Kero/Diesel HydroDeSulfurization Unit) 및 GO-HDS Unit (Gas Oil HydroDe Sulfurization Unit)와 등유의 Mercaptan만을 제거하는 Kero Sweetening Unit가 있음.



<그림 3-14> Middle Distillate Treating Unit 공정도



<사진 3-4> Kerosene/Diesel HDS & Gas Oil HDS

- B-C 유분을 상압에서 약 350℃ 이상 가열하면 분리가 일어나는 것이 아니라 Coking현상이 일어나 고체의 탄소덩어리로 변함.
- 따라서 증류탑 내부의 압력을 진공상태로 감압시킨 후 가열하면 감압경유 (Vacuum Gas Oil) 와 감압잔사유 (Vacuum Residue)로 분리됨.

- 감압정유는 재처리 후 윤활유의 원료인 윤활기유 제조에 사용하거나 B-C 유 Blending에 사용함.
- 감압 잔사유는 바로 아스팔트로 출하하거나 탈황후 저유황 B-C 유로 출하함.

3.9 Hydro-Skimming Unit

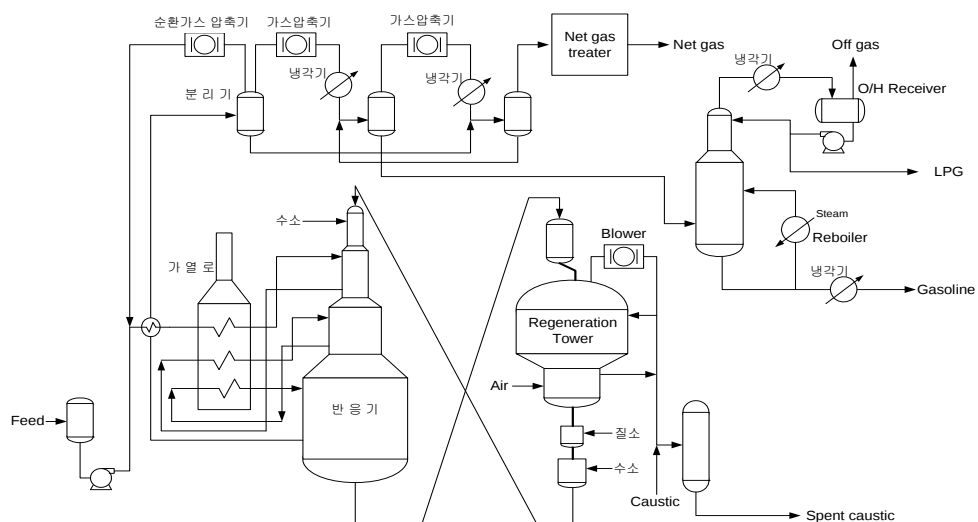
3.9.1 Naphtha hydrotreating 및 Reformer

납사개질공정은 납사수첨탈황공정에서 공급되는 납사의 탄화수소간의 연결모양을 바꿈으로 유분의 성질을 개조하여 가솔린 엔진의 연료로 사용하기 위한 것이다. 주반응은 백금이 흡착된 알루미나 담체의 촉매층을 통과하면서 수소와 반응하여 납사성분중 파라핀계통의 유분이 탄화수소 분자구조가 밀집된 방향족, 이소파라핀계통으로 변화되며 주요 반응은 다음과 같음.

- 나프텐의 탈수소반응에 의한 방향족 생성
- 파라핀의 탈수소 고리화반응
- 파라핀의 이성화반응
- 파라핀의 수첨분해반응

위의 반응중에서 탈수소반응에서 생성되는 수소는 다른 수첨탈황공정, 방향족 정제공정 및 기타 수소를 사용하는 공정으로 공급됨.

이 공정이 고정식 납사개질공정과 다른 점은 촉매가 재생탑에 의하여 연속적으로 재생, 순환되므로 반응기의 압력을 낮출 수 있고, 따라서 제품의 수율과 옥탄가를 높게 유지할 수 있음.



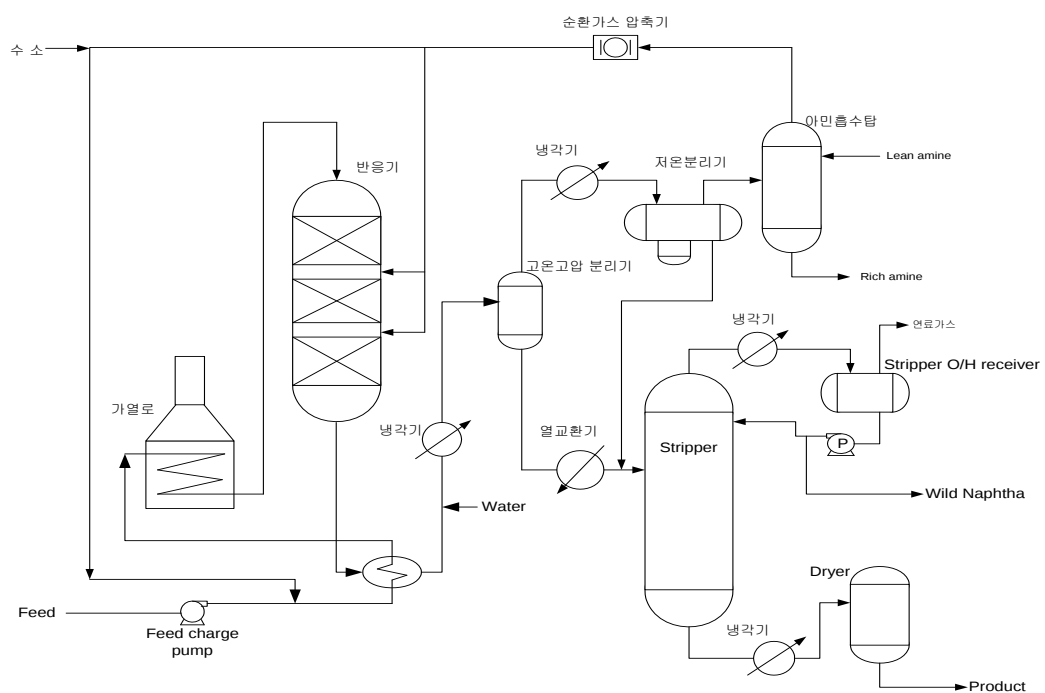
<그림 3-15> Naphtha reformer의 흐름도



<사진 3-5> Naphtha reformer의 전경

3.9.2 Kerosene and gas oil hydrotreating unit

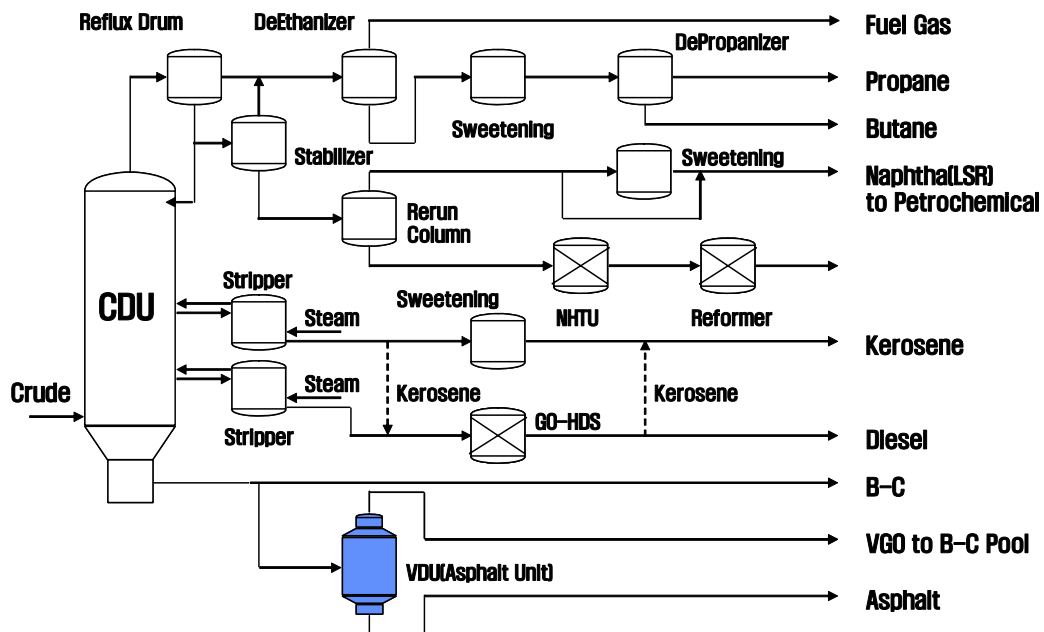
스트리핑된 등유는 유황성분의 제거와 유분의 안정화를 위해 등유수첨탈황공정(Kerosene Hydrotreating Unit), 경유는 경유수첨탈황공정(Gas oil Hydrotreating Unit)으로 보내지며, 수소를 첨가하여 촉매하에서 반응하여 양질의 등경유를 생산하며, 제품은 저장탱크로 각각 보내짐.



<그림 3-16> Kerosene/Gas oil hydrotreating unit

3.9.3 A/R hydrotreating unit

상업증류탑의 탑저부에서 분리된 잔사유는 감압증류공정(Vacuum Distillation Unit)이나 중유 수첨탈황공정(A/R Hydrotreating Unit) 및 저장탱크로 이송.



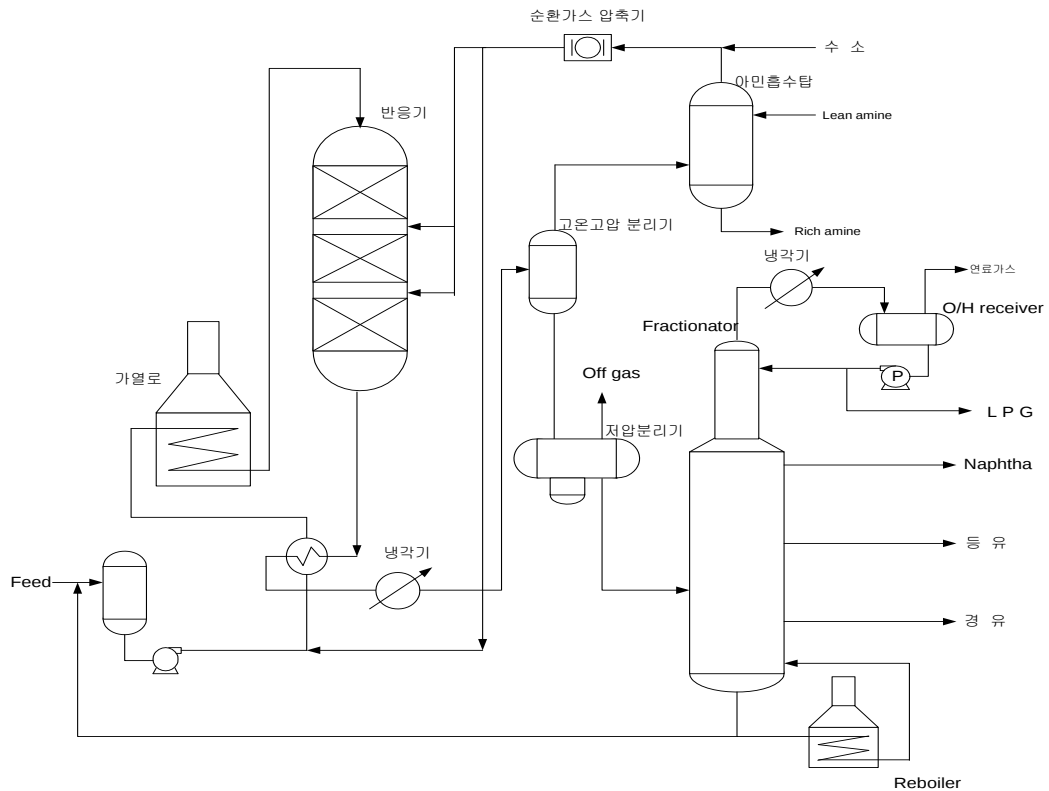
<그림 3-17> Asphalt unit 공정도

3.10 Cracking 공정

3.10.1 Hydrocracking(HCR) unit

원료유인 중질유분은 액상상태로 니켈과 텅스텐이 흡착된 실리카-알루미나 촉매층을 통과하면서 고온(420℃), 고압(200기압)하에서 주입된 수소와 반응하여 다음과 같이 전환됨.

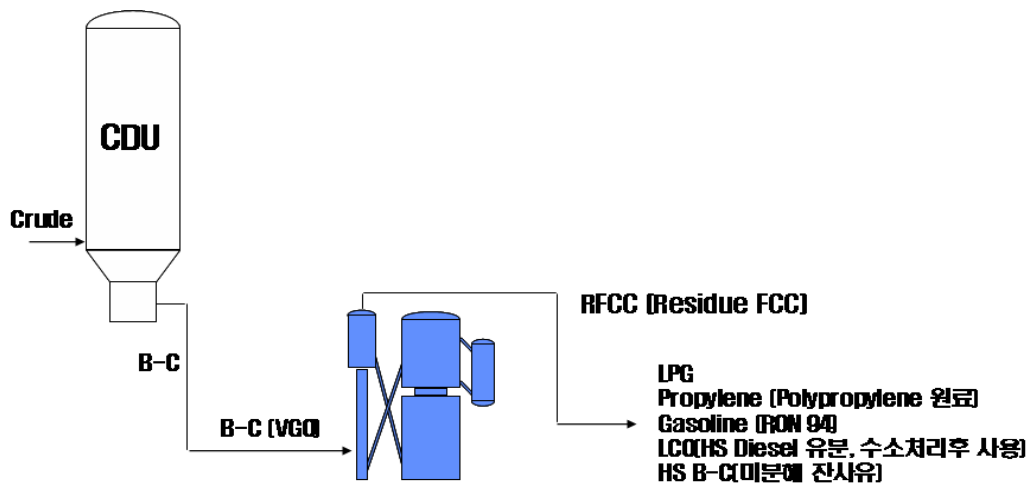
주 반응은 불순물 제거반응이다. 원료유에 함유되어 있는 유황, 질소, 산소, 금속 화합물은 대기오염을 유발하는 공해성 물질이다. 이러한 불순물은 수소와 반응하여 유황성분은 황화수소(H_2S)가스로 질소성분은 암모니아(NH_3)가스로, 산소성분은 물(H_2O)로 전환되고 또한 금속성분은 촉매층에 흡착되어 불순물이 완벽하게 제거됨으로서 고품질의 초청정유분을 얻게 되는 반응임.



<그림 3-18> 수첨분해공정(HCR)의 흐름도

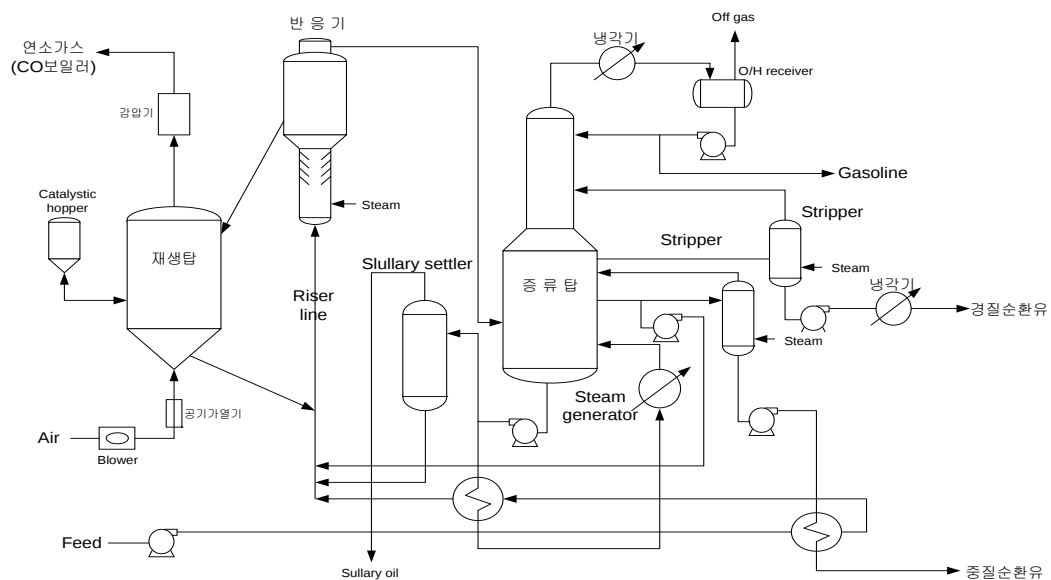
3.10.2 Fluid catalyst cracking unit

유동층 촉매접촉분해공정은 석유류의 고비점 유분을 유동화된 촉매와 접촉시켜 이를 분해하여 고옥탄가의 가솔린을 제조하는 공정임.



<그림 3-19> Fluid Catalytic Cracking unit 공정도

- B-C 또는 VGO를 유동 촉매층으로 이루어진 반응기 내에서 수소를 사용하지 않고 분해하여 고옥탄가의 휘발유 생산을 주 목적으로 하는 시설임
- 온도는 높으나 압력이 매우 낮고 수소가 사용되지 않으므로 Hydrocracker에 비해 부대시설도 필요 없고 건설비도 상대적으로 낮음
- 투입된 원료의 약 90% 정도가 분해되며, 생산된 휘발유는 옥탄가가 높아 Sweetening 후 바로 휘발유로 사용할 수 있음 (수율은 약 50~60%)
- 연속 촉매재생 공정으로 가동율이 높으나, 생산된 분해정유는 수소처리 후에만 경유로 사용할 수 있음



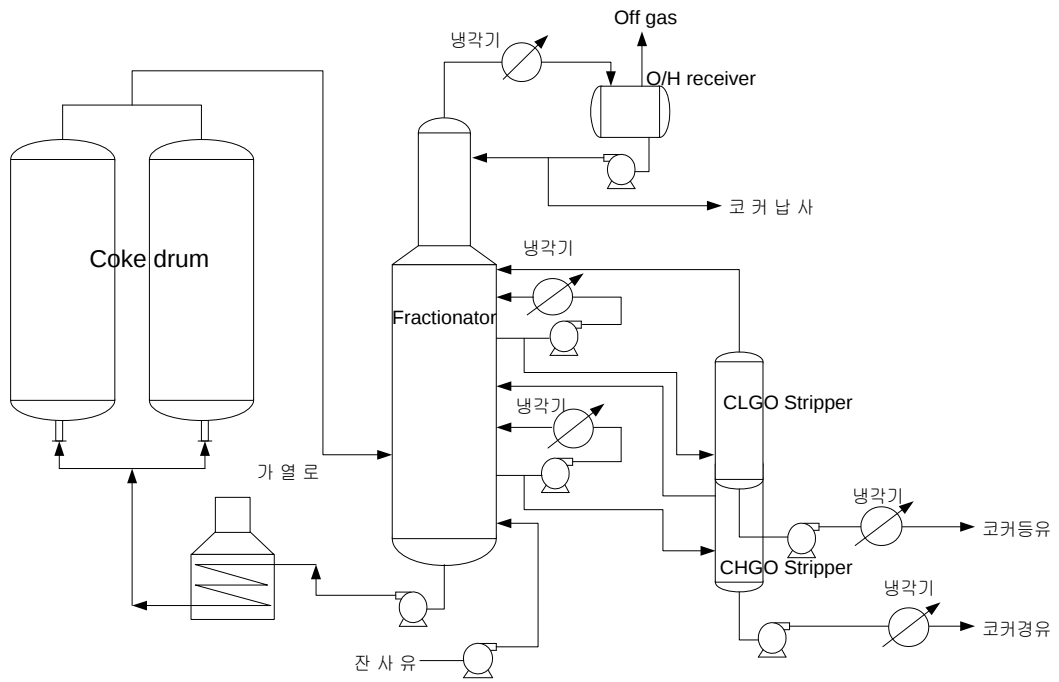
<그림 3-20> FCC의 흐름도

3.10.3 Delayed Coke unit

감압잔사유(VR)의 약 80%는 고온(490°C)하에서 열분해되어 코크스와 경질유분 및 가스로 된다. 이 공정은 수소의 첨가없이 유분자체를 열분해 시키는 것이다. 원래 감압잔사유가 포함하고 있는 레진(Resine), 아스팔텐(Asphalten), 그리고 아로마틱(Aromatic)과 같은 고비점 성분들을 다음 반응에 의하여 분해됨.

첫째 고온하에서 아스팔텐을 둘러싼 막을 형성하고 있는 레진성분이 분리되면서 아스팔텐성분들이 상호 연쇄상의 결합에 의해 아모포스(Amorphous)형 격자를 구성하여 코크스를 형성하고,

둘째는 아로마틱 성분들이 열에너지를 흡수하여 서로 중합반응(Polymerization)과 응축반응(Condensation)에 의해 결정구조형태의 코크스를 형성함.

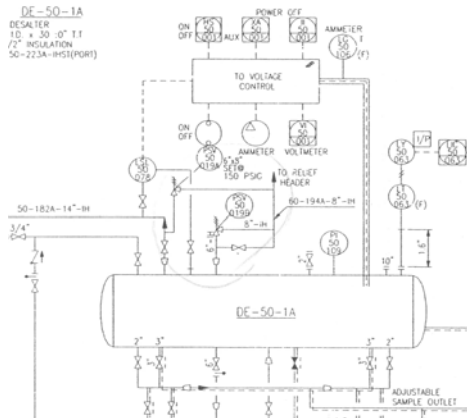


<그림 3-21> Delayed coke unit

4 공정별 유해·위험요인 분석



4.1 Desalter 공정



공정설명

- 135°C 정도로 예열된 원유의 불순물을 탈염기에 서 염분, 회분, 수분 등을 제거한 후에 다시 승온예열하기 위해서 열교환기로 이송된다. 압력은 1.0MPa 정도 유지하여야 한다.

사용설비

- Desalter
- Pump
- Mixer
- 승압 변압기
- 안전밸브

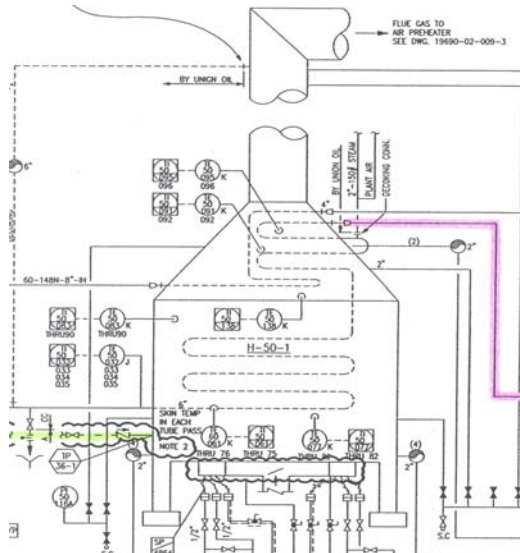
유해·위험 요인

- 온도는 135°C로 예열된 원유
- 압력은 최저 0.5MPa 유지(water flashing)
- 안전밸브 inlet의 press drop
- 안전밸브 outlet의 액체 dead zone
- 부식위험
- ※ 부식에 대한 별도자료 참조

유해·위험 물질 사용 현황

- 원유 속에는 가스, LPG, Naphtha, ker- osene, gas oil 등이 존재함으로 특히 ker- osene의 발화점은 233°C임

4.2 Heater 공정



공정설명

- 원유를 distillation하기 위해 온도를 350°C로 가열한 후 증류탑으로 이송함.
- 연료는 중유(bunker-oil)를 많이 사용하고, pilot burner는 자체에서 생산되는 가벼운 가스를 사용함

사용설비

- Heater
- Burner
- Pilot burner
- F. D. fan
- I. D. fan
- Tube

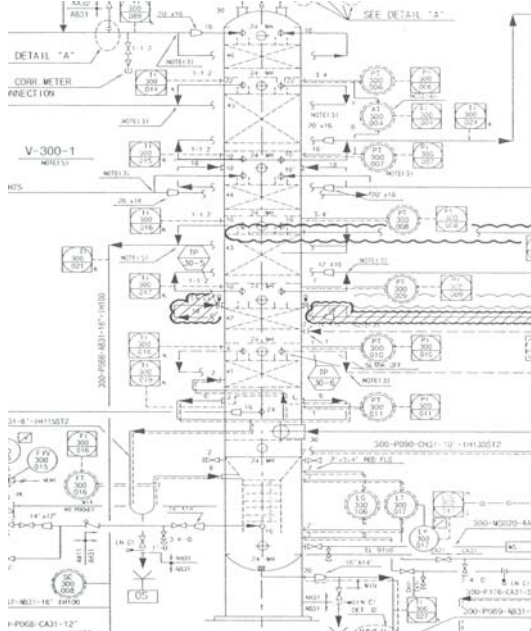
유해·위험 요인

- 온도를 350°C이상으로 가열하면 분해반응이 일어남.
 - 가열 tube의 skin temp.
 - Burner의 균등한 arrangement
 - Heater의 운전절차(back fire)
 - Tube의 재질
 - Heater outlet에 high high temp. s/w 설치여부
- *별도자료 참조

유해·위험 물질 사용 현황

원유를 고온으로 가열함으로 원유속의 모든 유분이 가열로 내부 또는 외벽에 접촉하면 점화원으로서 화재폭발이 일어남

4.3 Crude Distillation Tower 공정



공정설명

- 350℃ 정도의 원유 속에 포함된 각 성분별 탄화수소 화합물의 비등점 차이를 이용하여 LPG, 납사, 등유, 경유 및 상압 잔사유로 분리하는 공정

사용설비

- Crude distillation tower
- Cold reflux system
- Pump around system
- Hot reflux system

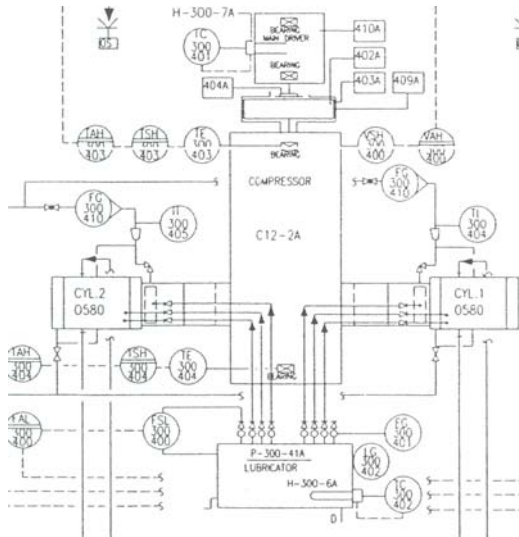
유해·위험 요인

- 탑 상부는 황화수소가 생성됨
- 탑의 상부에 방식제 주입
- 고온부위의 보온
- 탑 저부의 재질(고온 creep현상)
- * 별도자료 참조

유해·위험 물질 사용 현황

원유의 증류로 H/C gas, LPG, kerosene, gas oil 등의 유분이 탑저부에 접촉하면 자연발화됨으로 고온부위는 철저한 보온을 하여야 함.

4.4 Compressor 공정



공정설명

- 원유 내부에 포함된 가스성분을 고압 Cpm-pressor로 압축하여 이를 회수하는 공정

사용설비

- Compressor
- Suction drum
- 전동기
- 윤활유 계통

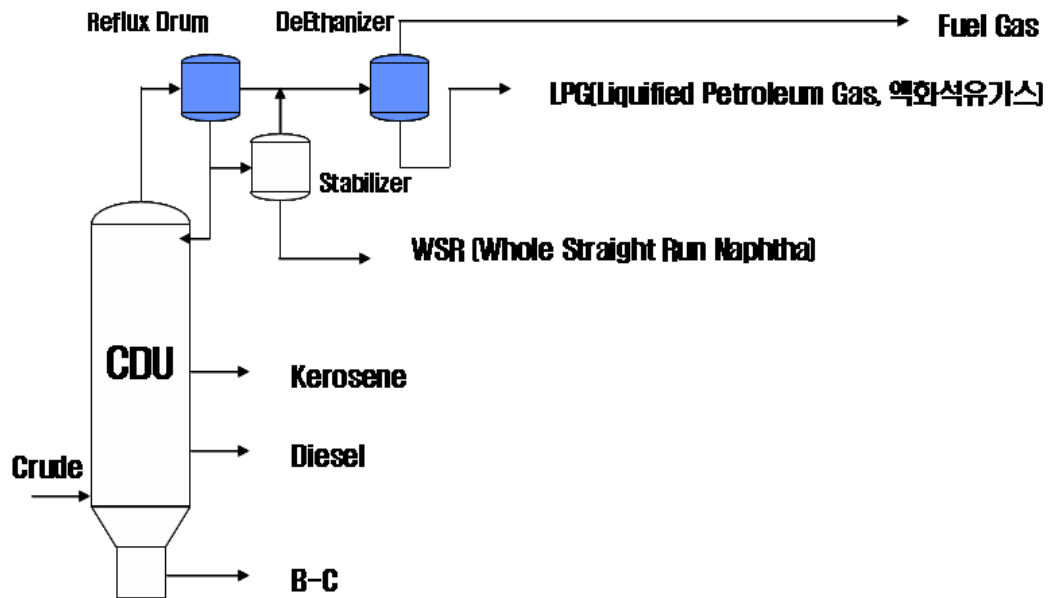
유해·위험 요인

- Compressor에 액체가 유입되면 실린더가 파손될 위험이 있음
- 배관이 과압될 위험
- 윤활유의 냉각 불량으로 누출시 화재 및 화상위험이 있음
- 윤활공급 실패로 설비가 고온으로 파손될 위험

유해·위험 물질 사용 현황

- 원유 속에 포함된 가스(LPG 포함)성분을 회수하기 위해 가스를 압축함

4.5 LPG Recovery Unit 공정



공정설명

- CDU의 Top으로 나온 Gas들을 끓는점의 차이를 이용 메탄/에탄(Fuel Gas) 과 프로판/부탄으로 분리하여 LPG를 제조

사용설비

- Reflux Drum
- Stabilizer
- De-ethanizer

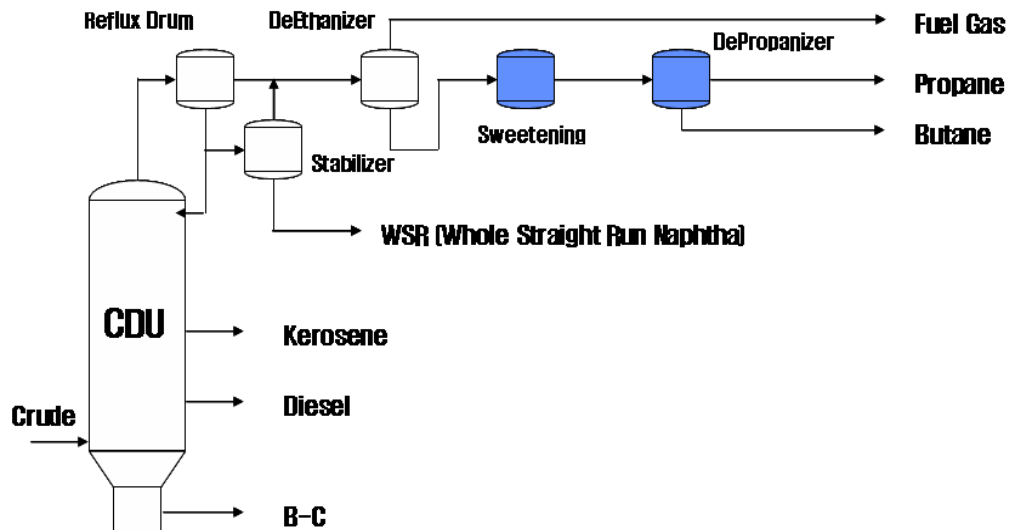
유해·위험 요인

- 메탄/에탄/프로판/부탄의 저온 분리
- Utility Failure시 과압 위험
- 가연성가스에 누출에 의한 화재·폭발 위험

유해·위험 물질 사용 현황

- 가연성 가스
- Fuel Gas (C1, C2)
- 프로판 가스
- 부탄 가스

4.6 LPG Sweetening 공정



공정설명

- De-Ethanizer로 하부로부터 배출되는 Propane/Butane등으로부터 Mercaptan을 제거하고 DePropanizer에서 Propane과 Butane을 분리

사용설비

- Sweetening Unit
- De-propaizer

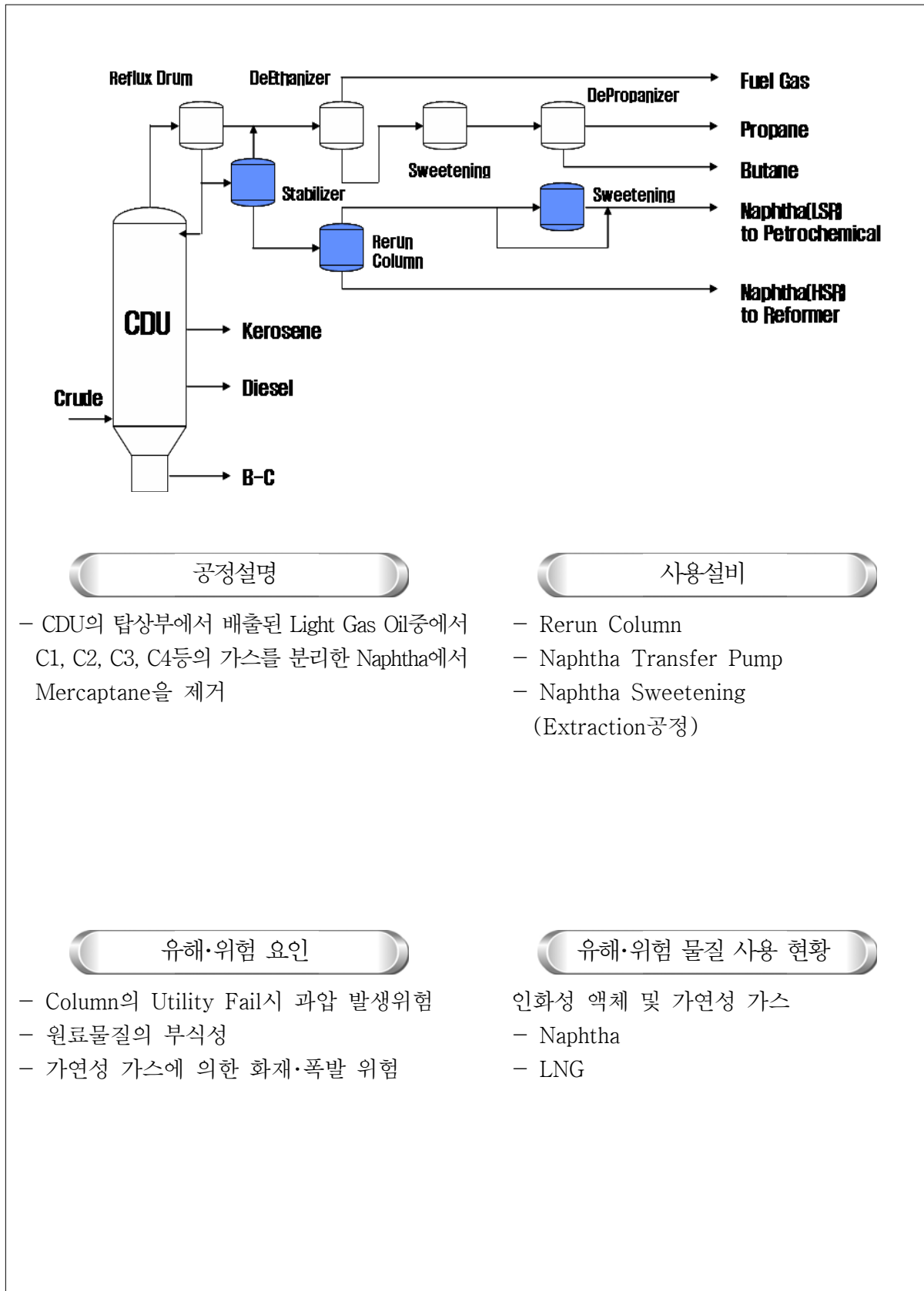
유해·위험 요인

- 프로판/부탄의 저온분리
- Utility Fail시 과압될 위험
- 가연성 가스에 의한 화재·폭발 위험

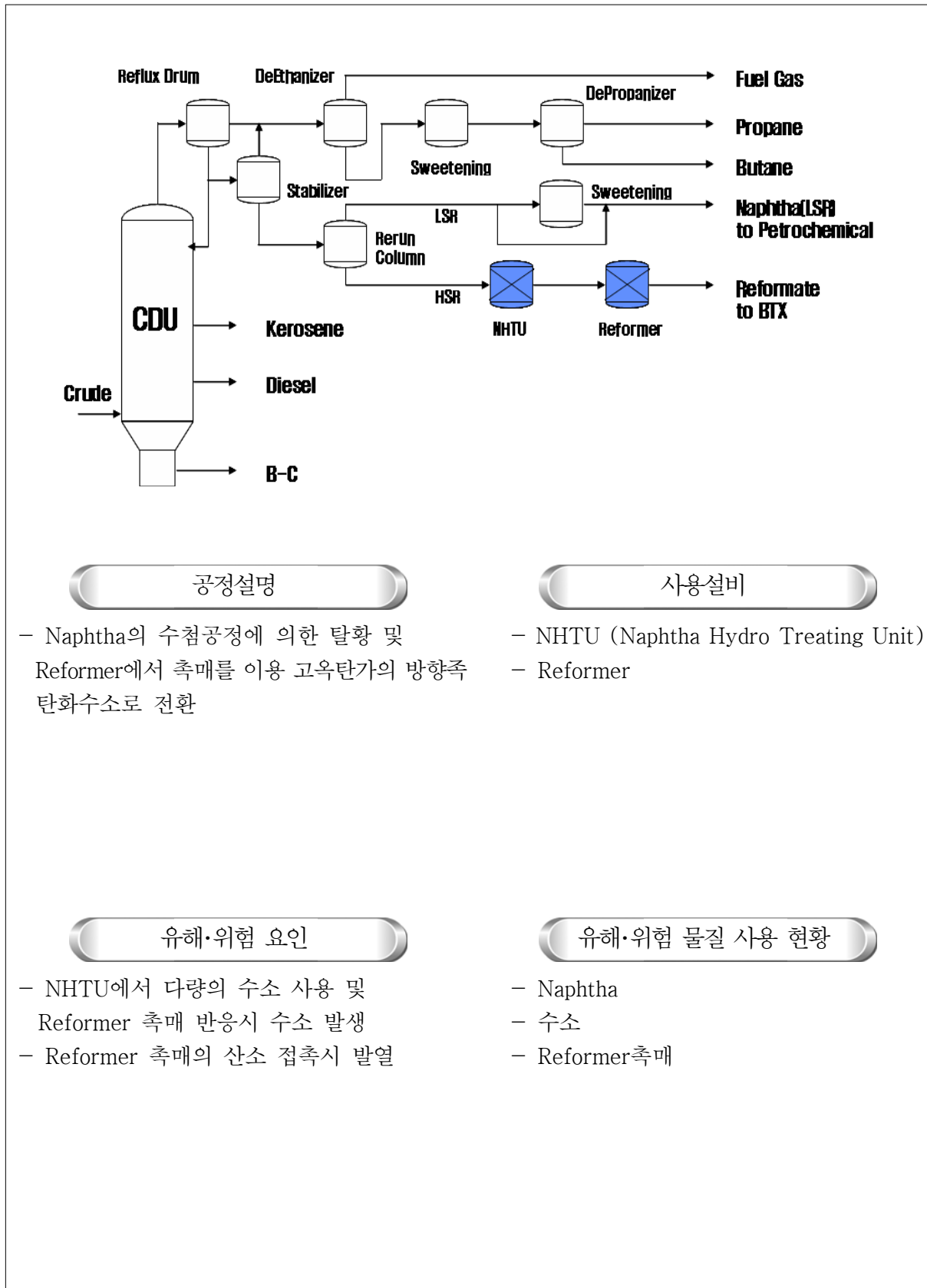
유해·위험 물질 사용 현황

- 가연성 가스
- 프로판 가스
- 부탄 가스

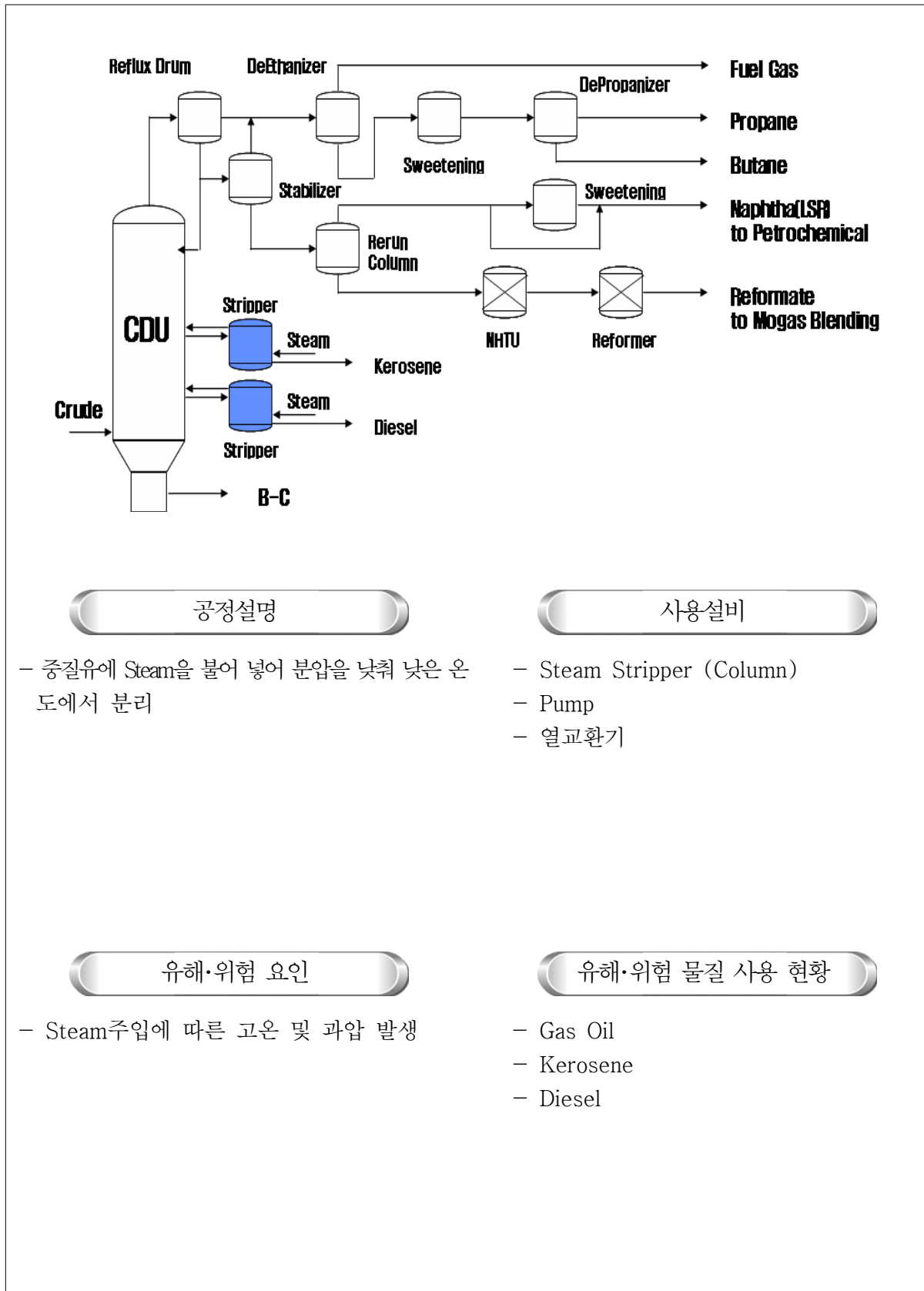
4.7 Naphtha Return & Sweetening 공정



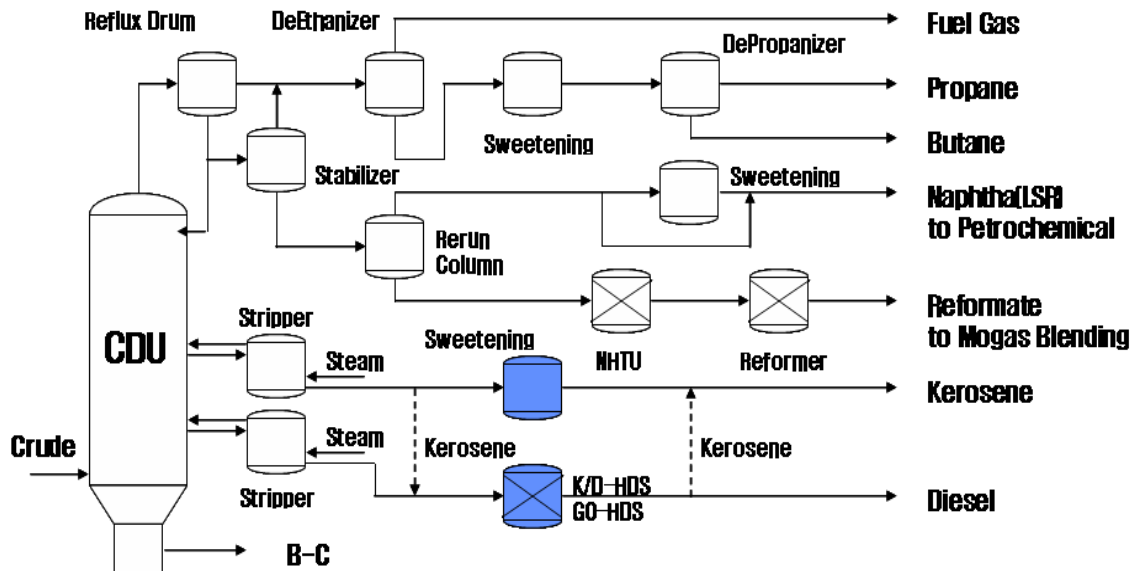
4.8 Naphtha Hydro-treating & Reformer 공정



4.9 Steam Stripper 공정



4.10 Middle Distillate Treating Unit 공정



공정설명

- Kerosene/ Diesel에 함유되어 있는 황을 제거 하는 공정

사용설비

- 열교환기
- Amine Stripping Column
- Vacuum Ejector
- Amine Regenerator

유해·위험 요인

- 고온, 고압의 수소를 첨가하여 촉매와 접촉시켜 등 /경유에 포함된 유황분, 질소분, 유화수소, 암모니아 등을 제거 하는 공정중으로 누출시 화재, 폭발 위험이 있음

유해·위험 물질 사용 현황

- Caustic
- Amine
- Kerosene
- Diesel
- H₂