

石油化學工業의 概要

編輯部

1. 石油化學工業의 概念

石油化學工業은 一般的으로 石油 또는 天然가스를 原料로해서 化學製品을 製造하는 工業이라고 말할 수 있다. 그러나 石油化學製品이라 해도 반드시 石油나 天然가스로부터만 만들어지는 것은 아니다.

예컨대 ethylalcohol은 糖蜜이나 고구마로부터 醱酵法으로 製造하고 있는데 石油化學工業에서는 石油를 分解해서 얻어지는 ethylene 으로 부터 合成하고, benzene 은 從來 石炭乾溜時 副生가스로부터 取出했는데 石油化學方式에서는 gasoline 의 改質裝置나 石油化學原料가스를 얻기위한 分解裝置로부터 나오는 輕質油로부터 溶劑를 使用하여 抽出한다. 똑같은 化學物質을 製造하는데 石油化學工業이라고 이름을 부쳐서 特別히 重要視하는 理由는 從來 다른 原料에 의해서 얻던 것이 石油나 天然가스에 그 原料를 轉換하여 보다 豊富히 보다 安定된 低價格으로 얻는 利點이 있기 때문이다.

石油는 國際적으로 量 및 價格이 安定된 原料이며, 流體이기 때문에 취급도 매우 簡便한 利點이 있어서 石油를 化學製品의 原料로 해서 重視하게 되었다.

2. 石油化學工業의 粗原料

石油化學工業의 主粗原料는 ethylene, propylene, butylene

등의 olefine 類인데, 美國에서는 大規模의 製油所에서 나오는 가스 또는 石油系天然가스 중에 包含되어 있는 ethane, propane, butane 등의 飽和炭化水素가스의 脫水素에 의해서 얻으며, 美國一部와 유럽, 日本 等에서는 製油所로부터의 Naphtha 또는 燈輕油分을 熱分解해서 olefin 類를 얻고 있다.

芳香族炭化水素의 benzene, toluene, xylene 等도 石油化學製品 또는 그 原料로 해서 石油로부터 얻는다. 이것은 보통 gasoline 改質裝置인 platformer 로부터 얻어지는 改質油 또는 olefine 가스를 얻을 目的으로 하는 Naphtha 分解時 副生하는 分解油로부터 抽出된다.

Acetylene 은 Naphtha 分解를 高熱로 進行시켜 ethylene 과 같이 發生시키는 방식에 依하든가 또는 天然가스(methane)를 熱分解해서 얻는다.

石油化學工業에서 가장 重要하고 根本 바탕이 되는 olefine 類의 제조방법은, 工業적으로 대개 3 種類로 分類된다.

즉, steam cracking, 蓄熱式, acetylene 併産方式이 그것이다.

Steam cracking 에는 SW 式(Stone & Webster), Kellog 式, Lummus 式, ERE 式(Esso Research & Engineering), UOP 式(Universal Oil Products) 등이 있는데, 이들의 特徵은 ethylene 以外에 propylene, butadiene 등의 副生 olefin, 類의 生成이 많은 것이며 芳香族油分에 많이 있는 分解油의 量도 많은 것이다.

蓄熱式에는 Lurgi-Ruhr 法이라고 불리우는 소위 sand cracking 과 還熱水蒸氣에 의해서 原料油를 分解하는 Koppers 式等

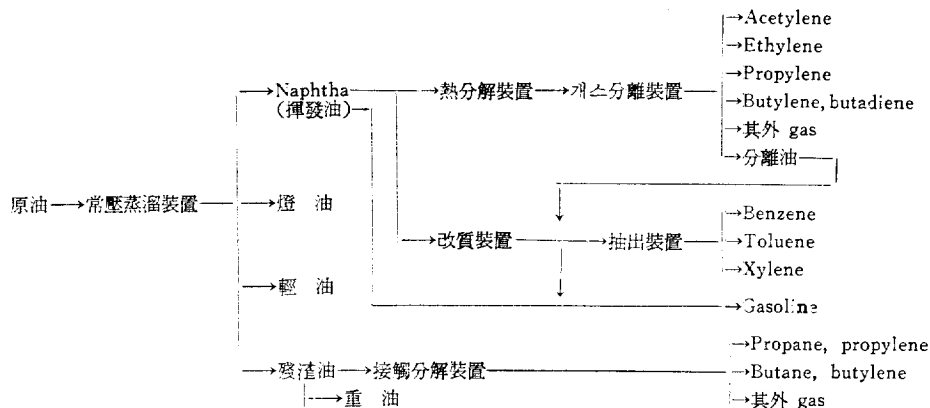


Fig 1. 石油精製와 石油化學原料

이 있는데 이 特徵은 ethylene 中心의 强分解가 되는 點이며 液狀油의 副生 및 P-P(propane, propylene)와 B-B(butane, butylene)留分의 副生도 적지 않다. 또 原料로 해서 廣範圍한 石油留分을 利用할 수 있다.

Acetylene 併産方式에는 SBA 式(Sociate Belge de l'Azote) Hoechst 의 HTP 法이 있다. 酸素를 使用해서 燃料을 燃燒시켜 이 高溫燃燒개스중에 Naphtha 를 注入시켜 分解를 進行시키는 方式으로 工業的으로는 acetylene 對 ethylene 의 比는 1:2 가 最適이라 볼 수 있다. P-P B-B 分解油等の 生成이 없고 off gas 의 量이 많은 것으로 acetylene 과 同時에 off gas 의 有効利用面이 計畵될 때 이 方式이 採用된다.

여기서 石油精製와 石油化學粗原料의 關係를 圖示하면 Fig 1

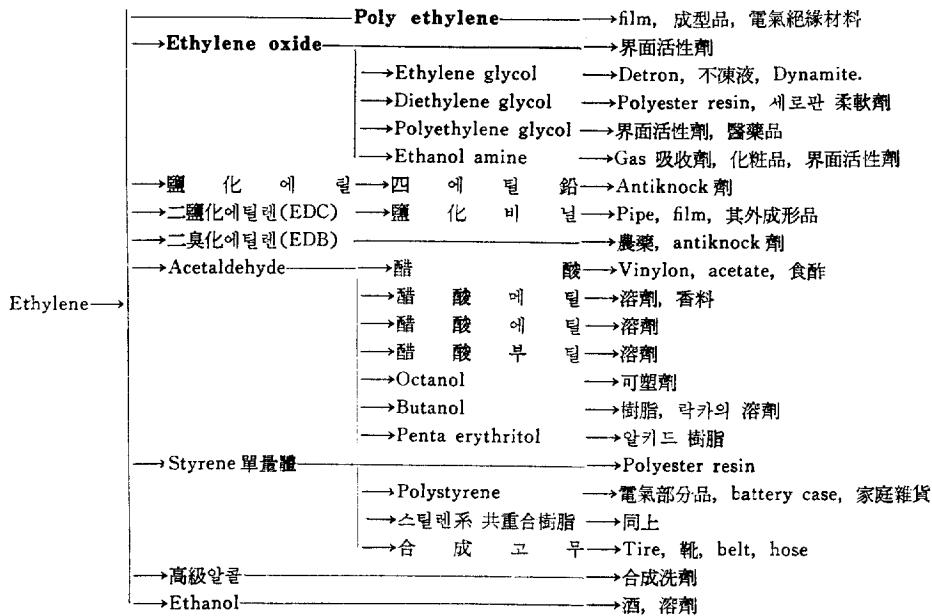


Fig 2. Ethylene 誘導品

a. Polyethylene.

ICI 社(英國)가 超高壓下에서 ethylene 개스를 壓縮시키고 微量의 酸素를 觸媒로해서 重合시켜 얻은 것이 最初이다. 第2次大戰中 美國의 du Pont 나 UCC 等の 化學會社에 이 技術이 傳해져 電波兵器의 部分品과 材料로서 큰 역할을 하였다.

그후 1953년에 西獨의 Ziegler 가 triethylaluminium 을 觸媒로하는 常壓重合에 成功해서 驚期的인 進展을 가져왔고, 이것은 또한 poly propylene, poly butylene 등 poly olefine 의 接觸重合法의 端緒가 되었다.

이어서 美國에서는 金屬酸化物的 觸媒를 使用해서 中程度의 壓力에서 poly ethylene 을 製造하는 技術이 完成되었다.

b. Ethylene Oxide.

Ethylene glycol, ethanol amine 및 界面活性劑等の 中間原

과 같다.

3. 石油化學製品

3.1 Ethylene 系製品

Ethylene 은 제일 簡單한 構造의 olefine 으로 石油化學工業의 初期로부터 多數의 重要한 石油化學製品이 이것으로부터 展開되어 왔다. 美國等에서도 olefine 製造用의 分解精製裝置를 ethylene plant 라 부르며 ethylene 은 石油化學의 中核의 存在라 할 수 있다.

Ethylene 의 主誘導品은 Fig. 2 와 같다.

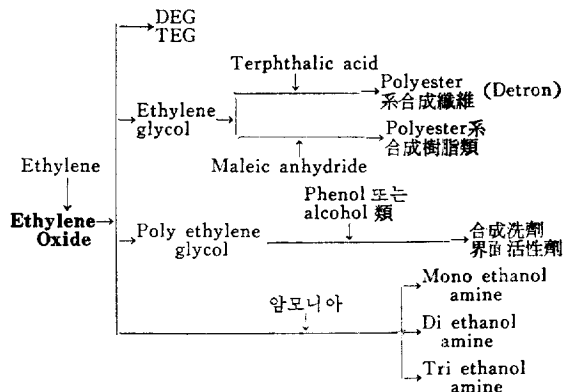


Fig 3. 中間體로서의 Ethylene Oxide

재료이며, poly ethylene 다음으로 消費가 크다.

Ethylene oxide는 ethylene의 直接酸化 또는 chloro hydrine 化—脫鹽素로 製造하며 美國에서는 거의 60%가 直接酸化 法에 의한다.

c. **Styrene.** Poly styrene, 合成 고무(SBR), poly ester 樹脂, 其他 共重合樹脂의 中間體로, ethylene과 benzene의 alkyl 化工程과 여기서 얻어지는 ethyl benzene의 脫水素工程으로 제조된다.

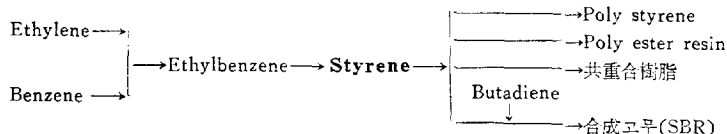


Fig. 4. 中間體로서의 Styrene

d. **Acetaldehyde.** 最近 西獨의 Hoechst 및 Wacker社에 大幅的인 價格低下가 되었다. 의해서 ethylene으로부터의 直接酸化에 의한 製造가 發明되어,

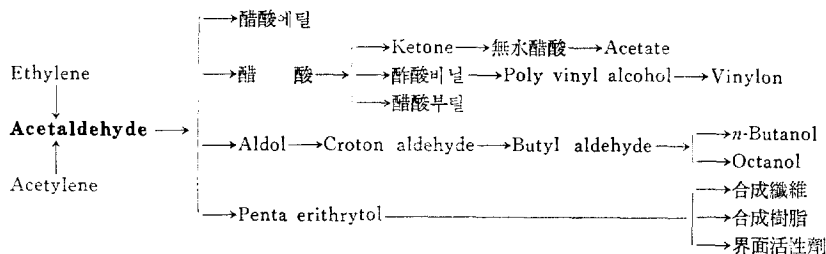


Fig. 5. 中間體로서의 Acetaldehyde

e. 二鹽化에틸렌 및 鹽化에틸

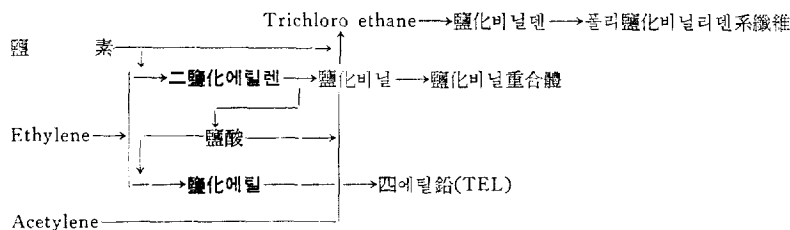


Fig. 6. 中間體로서의 二鹽化에틸렌 및 鹽化에틸렌

f. **高級 Alcohol(Alfol 法).** Ethylene를 Ziegler 촉媒에 의해서 直鎖狀의 1價 alcohol로 만드는 方法이 西獨 Schering社, 美國의 Continental Oil社에 의해서 開發되었다.

이 高級 alcohol은 主로 高級 alcohol系洗劑, 界面活性劑, 特殊可塑劑等에 使用된다.

g. **四에틸鉛.** 四에틸鉛은 鹽化에틸과 鉛으로부터 製造되어 EDC, EDB, 其他 助劑를 加해서 에틸液으로하여 gasoline의 antiknock劑로 使用된다.

3.2. Propylene系 製品

Propylene源은 ethylene plant 또는 製油工場의 接觸分解裝置에서의 off gas로부터 얻어지는 것이 제일 一般的이다.

Propylene은 合成原料로서의 利用率은 一般的으로 낮다. 美

國의 경우, 10% 程度가 石油化學에 使用되고, 90%는 燃料等으로 消費된다. Propylene系製品의 系統圖을 圖示하면 Fig. 7과 같다.

a. **Poly propylene.** Poly ethylene과 같이 polyolefine의 一種으로 해서 石油化學工業에서는 重要한 製品이다. film, 成型品의 分野에서 相當히 많은 需要를 지니고 있으며, 또 最後의 纖維, 絹의 纖維, 第3의 纖維等 話題의 樹脂 및 合成纖維로 合成 改良의 餘地가 있다.

b. **Iso propanol.** Propylene誘導體中에서 제일 먼저 工業化된 것으로 製造法에는 酸化 텅스텐의 金屬酸化物觸媒를 使用하는 propylene의 直接水和法과 propylene을 黃酸化後 加水分解하는 間接水和法이 있다.

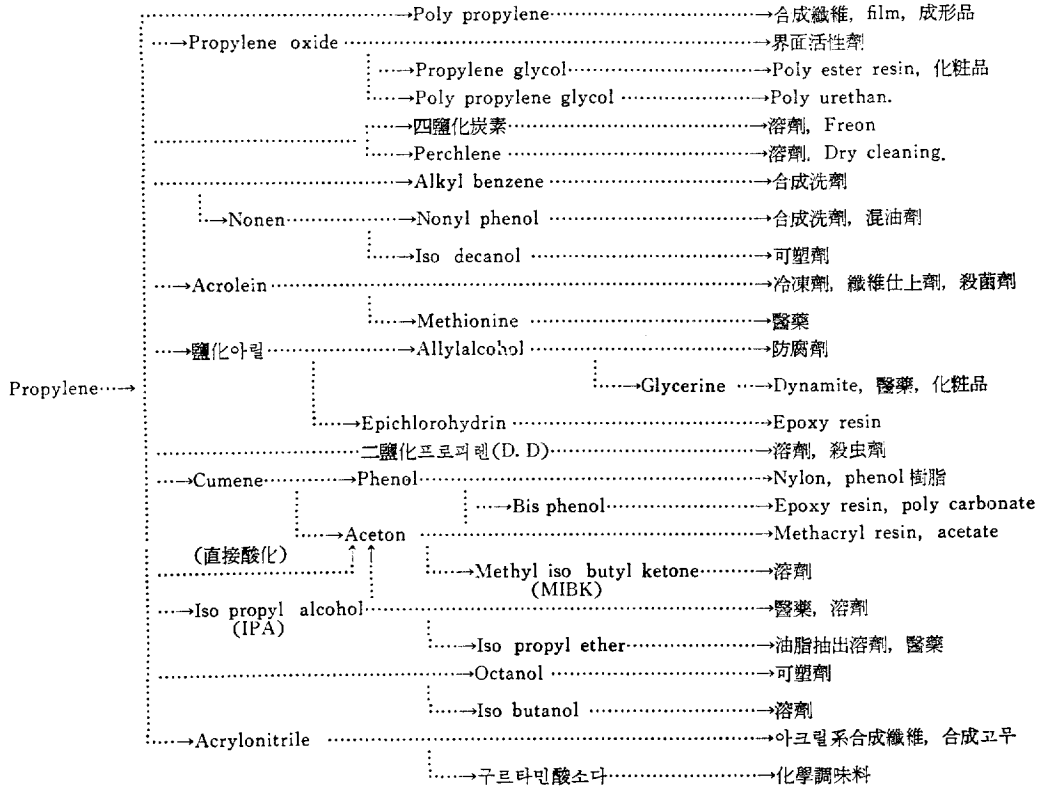


Fig. 7. Propylene 誘導品

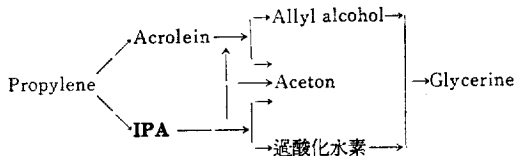


Fig. 8. 中間體로서의 IPA

c. Acetone. 製造法은 IPA 의 脫水素法, cumene 法, propylene 의 直接酸化法의 三方法이 있다. 이는, Fig 9 와 같이 많은 用途를 지닌 重要한 製品이다.

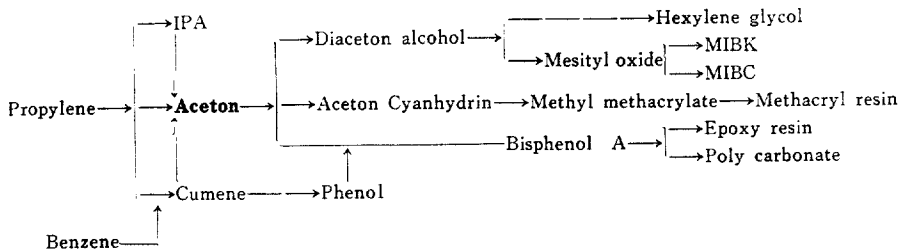


Fig 9. 中間體로서의 Acetone

d. Octanol, Isobutanol. Ethylene, propylene, butylene 等の olefine 을 原料로 하는 方法이 發展되고 있다. Iso butanol

은 Oxo 法으로 butyl aldehyde 를 만들 때의 副生物 iso butyl aldehyde 를 還元해서 製造된다.

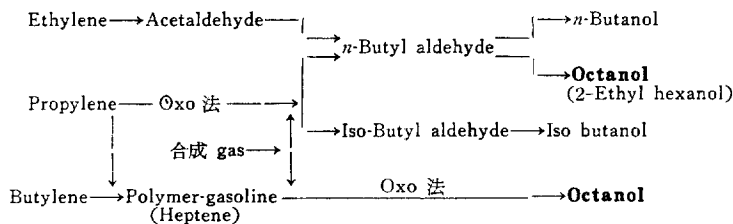


Fig. 10. Octanol의 製造

e. **Alkyl Benzene.** 合成洗劑中 鎔油系洗劑라고 불리워지는 sodium alkyl benzene sulphonate의 原料이다. 製法은 propylene을 重合해서 普通 4 重合을 中心으로한 低重合物로 하고 이것을 benzene에 alkylation시키는 2個의 工程으로 되어 있으며 用途에 따라서 이 重合物의 重合反應分布가 다르다.

f. **Propylene Oxide와 Propylene Glycol.** 製造法은 propylene을 chlorohydrin 化하고 脫鹽化水素해서 propylene oxide를 얻는 Chlorohydrin 法이 工業化되고 있다. Propylene glycol의 重合인 poly propylene glycol은 ether型 poly urethan의 原料로 注目을 끌고 있다.

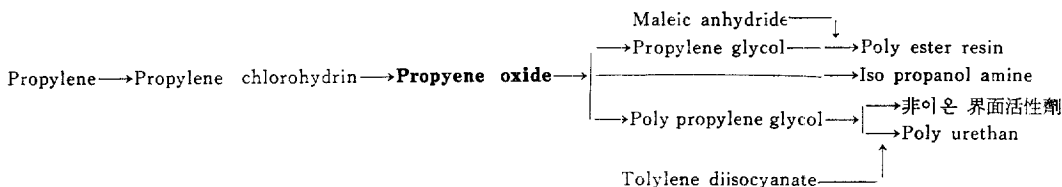


Fig. 11. 中間體로서의 Propylene Oxide

g. **Acrylonitrile.** Acrylonitrile은 合成纖維 NBR(니트릴 고무), styrene과의 共重合物等 用途가 넓다. 現在 acetylene과 靑酸으로부터 生産되고 있는데 propylene과 ammonia와 空氣(또는 酸素)로부터 一段에서 合成하는 Sohio 法 (Stan-

dard Oil, Ohio의 技術)의 出現으로 漸次 이 方法으로 바뀌어지고 있다. 이 方法은 原料價格이 싸고 또 裝置의 建設費도 싸다.

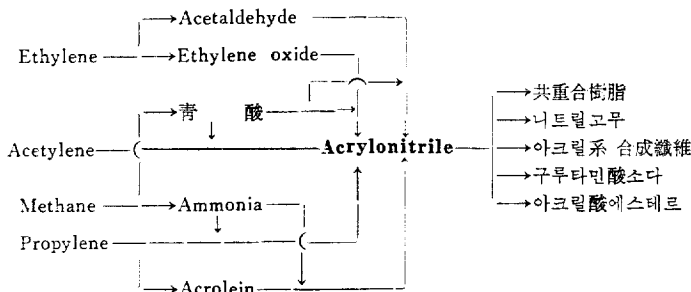


Fig. 12. 中間體로서의 Acrylonitrile

3.3 Butylene系 製品

SW 式 또는 이것과 類似한 Naphtha 分解를 進行할때 ethylene에 對해서 約 50% 程度의 B·B 留分이 얻어지며 이 中 約 10%의 butadiene이 包含되어 있다. 이들의 有效利用은 ethylene의 cost에 큰 影響을 주는 것이다. Fig 13에 誘導品을 圖示했다.

a. **Butadiene系製品.** SBR, NBR 外에 새로운 合成고무로 注目되고 있는 poly butadiene이 있다. 立體特異性고무, poly

isoprene(合成天然고무라고 부른다)과 같이 今後의 開發이 期待되고 있는 것이다. 合成樹脂로서는 acrylonitrile과 같이 styrene과의 共重合에 依해 耐衝擊性이 優秀한 樹脂가 얻어진다. 이 以外에 UCC의 monomer-type의 epoxy 樹脂, adiponitrile, iso sebacic acid 등이 butadiene으로부터 合成된다.

b. **Iso Butylene系 製品.** 개스非透過性의 特徵을 지니고 있는 butyl 고무는 tube 外에 電線用等으로 使用된다.

이 外에 methacryl 樹脂, iso octane, stereorubber의 原料로 되는 iso plene(iso butylene과 formaline으로부터 合成됨) 등의 重要한 誘導品이 있다.

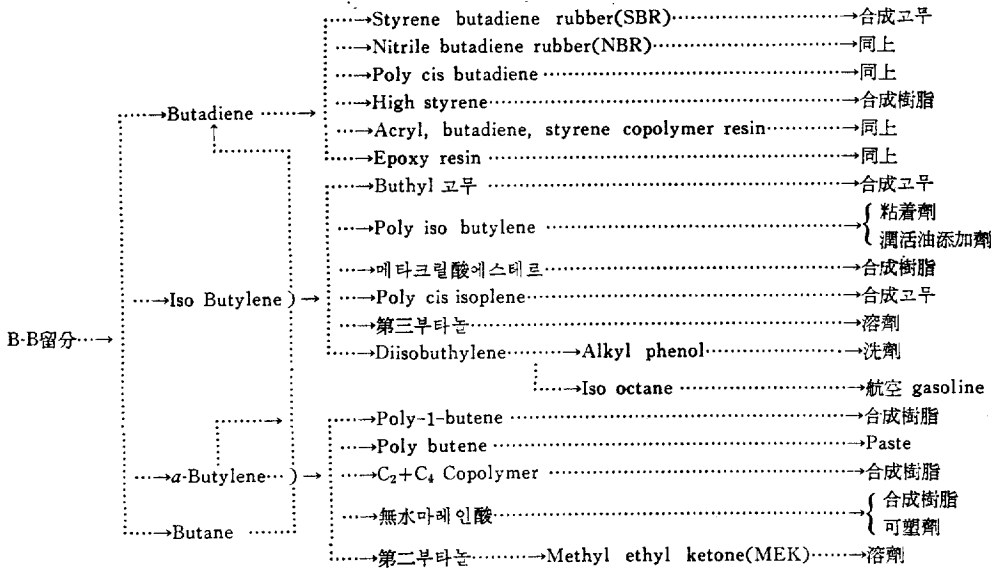


Fig. 13. B-B誘導品

c. *n*-Butylene系製品. 二次 butanol, MEK의 生産을 들 수 있고, poly ethylene, poly propylene 다음으로 第三의 poly olefine 으로서의 개발이 注目되는 poly-1-butene 이 있다. 以外 Oxo 法에 依한 amylalcohol, iso octylalcohol, 2-butene 을 氣相酸化해서 phthalic anhydride 를 얻는 것 등의 方法이 있다.

3.4 芳香族製品

石油系芳香族炭化水素의 所謂 BTX(Benzene, Toluene, Xylene)는 製油工場의 接觸改質裝置로부터 얻어지는 改質油和 Naphtha 分解를 할 때 分解揮發油로부터 抽出된다.

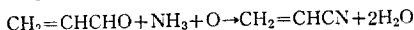
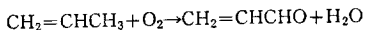
BTX는 그대로 塗料溶劑等으로 使用되는데 特히 合成樹脂

合成纖維의 原料로서 大量의 需要를 보이고 있다. Benzene 은 phenol, styrene, alkyl benzene 의 原料이며, toluene 은 lactam 을 거쳐 nylon 의 原料로 하는 SNIA Viscosa(英國)의 技術과, TDI 로해서 poly urethan 樹脂原料로 되는 것, terephthalic acid(第二 Henkel 法), phenol(Dow 法)의 合成原料로 되는것 등 新技術의 出現과, xylene 은 terephthalic acid 및 phthalic anhydride 의 原料로 해서 各各 重要하다. 一般의 으로 化學原料로 해서는 toluene 이 제일 많은 需要를 지니고 있어 石油化學方式의 生産에 있어서 特히 toluene 의 過剩量이 남아 있다고 生覺될 경우에는 上述한 toluene 을 出發原料로 하는 製法에 依해 從來 benzene 으로부터 誘導되고 있는 製品을 製造하든가 toluene 을 benzene 으로 轉化하는 Hydeal 法(UOP) 등이 採用될 可能性이 있다.

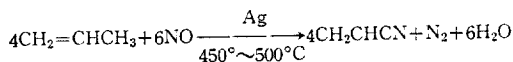
(鄭 雨 昌)

(263 頁에서 계속)

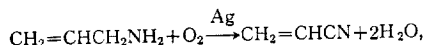
암모니아 二段法(1960)



또 du Pont 社에서 開發, 1962 年 稼動을 始作한 propylene 一酸化素法, (1932 年 特許)

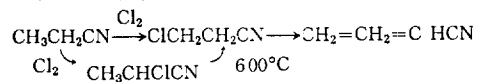


Shell 社의 特許로 收率이 86.5~83.8%인 arylamine 酸化法, (1945 年 特許)

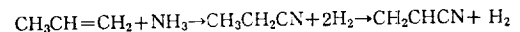


Propionitrile 의 鹽化物을 熱分解하는 Rohm & Hass 社法

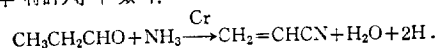
(1945 年 特許, 收率 52.8%)



Propionitrile 의 脫水素에 依한 Sinclair Refining 社法 (1948 年 特許),



Propionaldehyde 와 ammonia 를 使用한 Phillips 社法 (1946 年 特許) 등이 있다.



(金 光 善)