

3. 3. 11 Oligomerization of light olefins to diesel/gasoline

- 올레핀의 올리고머화는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 올리고머화하여 가솔린이나 디젤을 생산하는 공정으로 제올라이트나 다양한 고체 산촉매를 이용하여 가솔린이나 디젤뿐만 아니라 윤활유, 합성수지, 염료, 세정제 및 첨가제 등의 다양한 석유화학 제품을 생산하는 매우 중요한 공정이다.
- 고체산 촉매를 이용한 올레핀의 올리고머화는 촉매가 고체 담체에 활성의 감소 없이 지지될 수 있다면 많은 장점을 가지는 반면에 올리고머화 조절하는 촉매 시스템이 적합하지 않다면 원하는 생성물의 형성에 대한 선택도가 낮아진다는 단점이 있다. 또한 일반적으로 사용되는 촉매들이 산을 사용하기에 부식의 문제가 발생한다는 것이다.
- 특히 올레핀의 올리고머화 반응에 있어 많은 연구가 진행되고 있는 제올라이트의 경우에는 기공의 형태, 크기, 구조 등이 선택도에 많은 영향을 주며 반응 조건(온도, 압력, 공간속도 등) 등에 의해 결정되므로 이에 대한 개선 및 새로운 촉매의 개발이 필요하다. 또한 적절한 장치 디자인과 촉매의 비활성화에 대한 연구, 편리한 공정 및 반응 생성물에 대한 개선이 이루어져야 한다.
- 현재 국내에서는 가솔린이나 디젤 생산을 위한 올리고머화 기술은 거의 연구되고 있지 않으며 차후 외국의 기술을 도입할 경우에는 촉매 성능 및 공정 전반에 관한 데이터가 축적 될 수 없기 때문에 기술 개발이 더디어질 수 밖에 없다. 따라서 국가적인 에너지 수급 문제 및 석유화학 인프라를 위하여 기술 개발은 매우 중요하며 국가적 차원에서의 체계적인 지원이 필요하다.
- 기술의 개요
 - * F-T 합성으로 제조되는 탄화수소는 유힥분과 방향족을 함유하지 않기 때문에 환경적으로 깨끗한 연료로 주목되어 최근 기술개발과 경제성이 매우 향상되고 있다. 특히 액체연료 이외에 부생되는 알파올레핀과 왁스 등은 화학공업의 원료로 사용되어 그 경제성이 크게 향상되었으며, 천연가스를 원료로 하여 부가가치가 높은 화학제품의 제조도 포함하는 액체연료 제조 프로젝트들이 기업을 중심으로 계속 진행되고 있다.

* 촉매의 특성과 운전 조건 등에 관계없이 FT 합성은 항상 광범위한 올레핀들, 파라핀들과 산소가 들어있는 물질, 즉 알코올, 알디하이드, 산 및 케톤류 등을 생산한다. 이 생성물질의 분포에 영향을 주는 변수들로는 온도, 원료가스의 조성, 압력, 촉매의 형태와 촉진제 등이 있다.

* 올레핀의 올리고머화는 약 70년 전부터 시작되어 왔으며 대부분의 경우 산촉매(acid catalyst)를 이용하여 합성수지, 염료, 세정제 및 첨가제뿐만 아니라 가솔린, 디젤, 윤활유 등을 생산하는 매우 중요한 공정이다.

o 올레핀의 올리고머화 반응

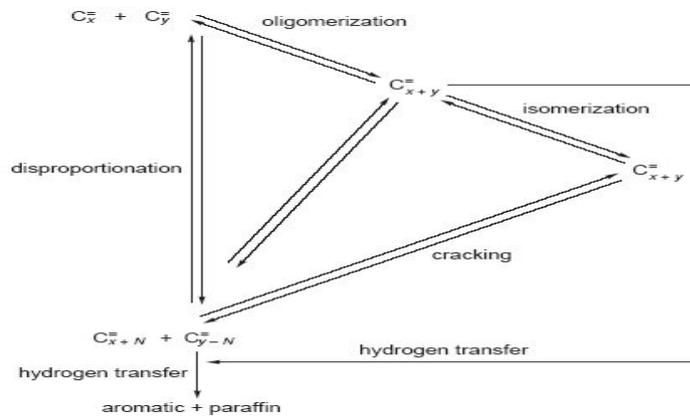
* Propylene과 butylene의 올리고머화는 1930년에 인산을 이용하여 가솔린 범위의 이소올레핀(C₆-C₁₀)을 생산하는 공정에 처음 산업적으로 도입되었다. 그러나 ethylene과 propene는 인산을 포함하는 산촉매를 사용하였지만 부식에 대한 문제로 인하여 인산을 포함하는 산촉매 대신 zeolite와 같은 다른 산촉매를 이용하는 방법에 대해 논의되었다.

* 이 후 zeolite 촉매의 기공 구조의 조절에 의해 생성물의 선택도를 조절하는 공정이 개발되었으며 ZMS-5류의 zeolite를 사용하는 MOGD(Mobil olefin to gasoline and distillate)공정에 의해 저분자 올레핀을 고분자 가솔린이나 디젤로 전환하는 공정이 나타났다.

* 올레핀의 올리고머화는 주로 산촉매의 존재 하에 진행되는데 제올라이트를 사용하는 경우가 대부분이며 여러 가지 금속이온, 인산, 니켈을 포함하는 촉매도 사용되고 있다.

* 사슬의 성장은 반응분자의 수에 의존하게 되며 $n=2$ 일 경우 dimerization, $2 < n < 100$ 일 경우 oligomerization, $n > 100$ 일 때 polymerization이라 한다. Oligomerization은 propagation(사슬 성장)과 elimination(수소 제거)의 두 단계로 이루어지며 단일 반응이 아니라 여러 가지 반응이 동시에 진행하게 된다. Oligomers, aromatics, coke 및 saturates 등이 얻어질 수 있는데 이는 cracking, isomerization, dehydrocyclization, methyl 및 hydrogel transfer의 발생을 의미 한다.

다음은 oligomerization 반응을 간단히 나타낸 [그림 58]이다.



[그림 13] 올레핀의 올리고머화 반응 모식도

o Ethylene oligomerization

- * 에틸렌의 올리고머화에서 가장 중요한 생성물은 알파 올레핀으로 수십 년간 선형 올레핀의 생산에 기여해 왔다. 알파올레핀의 생산은 trialkyl ammonium(Chevron and Ethyl)과 nickel complex(Shell)의 균일 촉매하에서 진행되어 왔으며 불균일 반응에서의 생성물이 더 다양하다.
- * 불균일 반응 촉매로는 제올라이트, 고체산, 니켈 담지촉매로 구분될 수 있다. Light olefin은 gasoline 및 lube oil-range 생성물뿐만 아니라 고분자량 distillate fuel을 생성하며 이는 반응조건과 촉매의 구조에 영향을 받는다.
- * 에틸렌의 경우 다른 light olefin에 비해 상대적으로 낮은 반응성을 갖으며 특히 C_2 - C_5 hydrocarbon의 혼합물일 경우 낮은 반응성을 극복하기 위해 다양한 조건과 방법들이 시도되어 왔다. 즉 다양한 온도, 압력, 촉매를 사용하는 다단 반응시스템이 연구되었다.
- * 제올라이트를 사용한 에틸렌의 연료 및 윤활유로의 제조는 많은 연구가 되어 왔다. 에틸렌의 올리고머화는 제올라이트의 성질과 산성점의 수에 관련되어 있다.
- * 일반적으로 ZSM-5 촉매를 이용한 에틸렌의 올리고머화 속도는 다른 올레핀에 비해 느리고 더 높은 온도에서 반응하게 된다. 프로필렌 및 부틸

렌 등의 전환율이 약 50-90%정도인 것에 비해 에틸렌의 전환율은 10-30% 정도이다.

- * 에틸렌 올리고머화에서 촉매의 성능은 제올라이트의 외부나 내부의 표면 산점에 관련되어 있다. 또한 프로필렌 올리고머화에서 ZSM-5의 촉매의 성질은 결정크기에 관련되어 있으며 결정의 크기는 Si/Al의 비율과 관련되고 Si/Al이 감소하면 올레핀의 올리고머화는 증가하게 된다.
- * 촉매의 수명은 coke의 생성비율에 의존하게 되며 외부 표면적보다는 내부에서 발생하게 되고 이는 외부 표면적이 촉매의 수명을 좌우하게 된다.
- * Ni-exchanged NaY-zeolite는 낮은 온도에서의 에틸렌 올리고머화에서 diesel-range hydrocarbon을 생성한다.
- * 가솔린 및 디젤 생산을 위한 에틸렌 올리고머화에 대한 연구를 아래 표에 정리하였다.

< 12 > Ethylene oligomerization

Year	Catalysts	Reaction condition/remarks	Products	Ref.
1994	ZSM-5 of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =25, OH/SiO ₂ =0.2-0.3, H ₂ O/SiO ₂ =50, (TPaBr)/SiO ₂ =0.01-0.1, small crystal size (30-50 nm) large external surface area	400 °C, 0.1 MPa, C ₂ H ₄ /N ₂ =50/50 the external surface area was 3 times greater than that of other zeolites, which indicates that the lifetime of zeolite in oligomerization depends on the external surface area or crystal size; consequently the coke selectivity was low on the zeolite with large external surface area	Gasoline-range hydrocarbons	1
1993	P r i m a r y oligomerization over a surfacedeactivated (by a sterically h i n d e r e d trialkylpyridine), medium pore zeolite (ZSM-5 or ZSM-23) and second oligomerization over a supported group VI(B) metal, S i O ₂ -s u p p o r t e d reduced Cr oxide	Multistep process: WHSV 0.21, 6.21 MPa, 200 °C, resulting in 91% propylene conversion and yielding 78.6 % product: lubricating oil 54.1, diesel fuel 20.5 and kerosene/jet fuel 15.0 wt%	Lubricating oil (bp >343 °C, viscosity 50 cSt at 100 °C) and high cetane number (cetane no. 50-75 after hydrogenation) fuels(bp 177-343 °C)	2
1993	ZSM-5 of medium pore size, e.g. 5-7 Å and having a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio of about 20 : 1 or greater	Fluidized bed, WHSV >0.1, 0.14-1.5 MPa, 342-482 °C, sufficient for concurrent oligomerization of light olefins while cracking n-paraffins	C ₅ + gasoline and dewaxed distillate	3
1991	amorphous SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Si/Al=72 : 1), impregnated or ion-exchanged with Ni	Ion-exchanged catalyst is better for ethene oligomerization to diesel fuel, C ₁₀ + fraction in product was 41% vs. 23% for impregnated catalyst	Diesel fuel	4
1991	HZSM-5	Fluidized catalyst bed, 5.5 MPa, 300-650 °C, conversion 50 wt%	Fuel, C ₅ -C ₁₀ hydrocarbons	5

<표 12> (계속)

Year	Catalysts	Reaction condition/remarks	Products	Ref.
1990	ZSM-5 with a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 70 : 1	Multi-stage reactor: first reactor for contacting feed with a medium pore shape-selective zeolite catalyst for converting the C ₃ -olefinics to liquid hydrocarbons comprising C ₅ +, in second stage the process conditions should be effective to convert a major amount of ethene	C ₅ + gasoline	6
1989	An inner core portion, e.g. ZSM-5 or ZSM-23, and an outer portion comprising a fluoride-containing crystal shell		High viscosity lubricating oils, and gasoline	7
1988	ZSM-5 3, 7.8 wt% WO ₃ on SiO ₂ 1, and MgO ₃ parts by weight	Reaction time 5 h under oligomerization conditions >99 % C ₂ H ₄ conversion and 67-75 % selectivity	C ₅ + gasoline	8
1988	Ni-exchanged ZSM-5	WHSV1, 1.83 MPa, 376 °C, 7.5 days, 89.0 wt% conversion, the selectivity to C5 fraction 82.3 wt%	Gasoline with octane no. (R+O) 93.1	9
1988	Ni-exchanged zeolite Y (10-40%)	3.5 MPa, at 100-150 °C or at 300-330 °C, at low temperature the oligomerization proceeds by a selective growth reaction, 26% C ₁₀ + product, at high temperature, about 300°C, a purely acidcatalysed oligomerization	Diesel-range products	10
1985	ZSM-5	Four fixed bed reactors	Gasoline and jet fuels	11
1984	ZSM-5	Fixed-bed, staged oligomerization; zeolites partially deactivated in a primary stage are used before regeneration in a secondary stage at high temperature	Gasoline	12
1984	ZSM-5 type medium pore zeolites, with a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio of 70 and extruded with 35 % alumin	1) In distillate mode (fixed bed, WHSV 0.5-1, 4-10 MPa, 190-310 °C; (2) in gasoline mode (0.4-3 MPa, 285-385°C)	(1) 80 % of the product was distillate fuels C ₁₁ -C ₂₀ with a cetane number a f t e r hydrogenation of over 50; (2) C ₅ + olefinic gasoline with octane no. 92	13

* Propene oligomerization

- * 프로필의 올리고머화는 윤활유뿐만 아니라 C₅+ 가솔린과 디젤을 생성하는 반응이다. 이들 생성물은 같은 촉매를 사용하더라도 반응조건에 따라 다양한 생성물을 얻을 수 있다.
- * 가솔린(C₅-C₁₀)은 높은 온도와 적당한 압력(상압에서 5.5 MPa까지)에서 얻을 수 있으며 적당한 온도와 상대적으로 높은 압력에서는 C₂₀+ aliphatic 생성물을 얻을 수 있다.
- * 현재까지 ZSM-5가 light olefin을 고분자량의 distillate fuel이나 gasoline으로 전환시키는데 가장 우수한 물질로 평가되고 있으며 MOGD 공정에 적용된 이후 최적화되어 왔다.
- * 높은 압력에서의 프로필렌의 올리고머화에 다른 형태의 zeolite (ZSM-5, boralite, offretite, HY, mordenite, omega)는 액체 생성물의 선택도에 관련된 . WHSV가 1이고 4.8 MPa에서 silica-alumina의 비가 78인 ZSM-5는 300°C 이하에서는 낮은 활성을 나타낸다. 그러나 비슷한 조건에서 boralite는 더 높은 활성을 나타내며, H-omega와 H-offretite는 반응 온도가 200°C에서 350°C로, 150°C에서 250°C로 증가함에 따라 활성이 증가하는 것으로 나타났다.
- * HZSM-5와 같은 shape-selective acidic zeolite의 올리고머화는 두 가지가 있는데 하나의 반응은 채널 내부의 brønsted acid site에서 일어나서 linear material을 생성하는 것이고 다른 하나의 반응은 외부 표면에서 발생하여 more branched material을 생성한다는 것이다. 이것은 제올라이트의 외부표면 산점을 감소시킴에 따라 methyl branching의 감소가 일어나고 결과적으로 높은 점도와 높은 cetane number를 갖는 생성물을 만들어 낸다.
- * 프로판의 올리고머화에서 ZSM-5의 Si-Al의 비는 결정 크기에 큰 영향을 미치는데 그 최적 조건은 약 20정도이며 이 조건에서 우수한 촉매 수명과 활성을 나타낸다.

- * ZSM-5 이외에도 다양한 제올라이트들이 프로필렌의 올리고머화에 사용되었으며 HZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, HZSM-22, MCM-22, MCM-49 등과 이들의 표면 산도를 개선한 제올라이트가 사용되었다.
- * C₂-C₄ alkene의 올리고머화에 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 가 많이 사용되어왔다. WO_x/ZrO₂ 촉매는 높은 수율의 디젤과 윤활유를 생성한다.
- * 가솔린 및 디젤 생산을 위한 프로필렌 올리고머화에 대한 연구를 아래 <표 65>에 정리하였다.
- * C₂-C₄ 올레핀은 가장 중요한 화학물질로서 C₄ 올레핀의 올리고머화는 액체 연료나 윤활유를 생산하는 매우 유용한 방법이다.
- * 제올라이트가 여러 가지 목적을 위해 butene의 올리고머화에 사용되어 왔으며, 올리고머화에 대한 촉매의 성능은 촉매 제조, 전처리, 그리고 반응조건에 따라 매우 다양하게 변화한다.
- * 가솔린 및 디젤 생산을 위한 부틸렌 올리고머화에 대한 연구를 <표 66>에 정리하였다.

< 13 > Propylene oligomerization

Year	Catalysts	Reaction condition/remarks	Products	Ref.
1997	ZrO ₂ -supported WO ₃ using impregnation and co-precipitation methods	Fixed-bed tubular reactor, 7 mlh ⁻¹ , 2.76 MPa, 160 °C; the conversion was 94.4 and 69.8 % for co-precipitated and impregnated catalyst, respectively	For co-precipitated catalyst, the C ₅ + distribution was 29.5 gasoline, 61.6 diesel and 8.9 % lube; for impregnated catalyst, the C ₅ + distribution was 38.5 gasoline, 56 diesel and 5.5 % lube	14
1995	(1) Fe-silicate, with a Si/Fe atomic ratio of 100; (2) Pt/H-Fe-silicate for oligomerization and hydrogenation (0.01 wt% Pt)	GHSV of 1000-5000, 290 °C, tubular reactor	Gasoline synthesis from light olefins	15
1995	Amorphous micro/mesoporous silica-alumina gel having surface area of 500 m ² g ⁻¹ with a molar ratio of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ≥ 30:1	WHSV: 4 g propene/g active phase/h, 3.8 MPa, 120-180 °C, and reaction time about 240 h	Gasoline and jet fuel	16
1993	Medium pore, shape-selective zeolite	WHSV about 1, 6 MPa, 130-250 °C	Gasoline and diesel hydrocarbons	17
1991	Silica-alumina co-gel dispersed in alumina matrix		Gasoline and diesel fuel	18
1989	Mixture of pillared clay (e.g., bentonite) and WO ₃ SiO ₂	The catalyst was more active for conversion of C ₃ H ₆ to liquid fuel than a mixture of unpillared clay and WO ₃ /SiO ₂	C ₅ + hydrocarbons (liquid fuel)	19
1988	Ni-exchanged pillared silicotitanate (surface area 299 m ² g ⁻¹ , containing TiO ₂ 70.2, SiO ₂ 21.7, and Na 3.3 wt%)	10.03 MPa, 150 °C for 24 h	Liquid product gasoline, containing C ₆ 16.6, C ₉ 56.7, C ₁₂ 17.7, C ₁₅ 6.7, C ₁₈ 2, and C _{≥21} 0.4 wt%	20

<표 13> (계속)

Year	Catalysts	Reaction condition/remarks	Products	Ref.
1986	ZSM-5 zeolite, HZSM-5 of 1.22 wt% alumina, ZSM-5 poisoned with a large excess of hexamethyldisilazane in order to replace the acidic surface hydroxyl groups by trimethylsiloxy groups, addition of 4-methylquinoline to the feed supposed to neutralize the sites due to alumina at external surface of zeolite	Fixed bed, 2.4 MPa, 189-359 °C. Low temperature gives dimer, trimer, tetramer, etc. without shape selectivity; reaction occurs on the external surface of the zeolite rather than within the channel. At higher temperature the external surface is poisoned and shape-selectivity is apparent	Diesel fuel	21
1986	HZSM-5	3 catalyst beds, 0.6-1 VHSV, 4.2-10.4 MPa, 205-290 °C	C ₉₋₁₀ fraction with bp 165-290°C, diesel fuel and/or jet aircraft fuels	22
1986	ZSM-5	Oligomerization conditions as function of temperature, pressure and space velocity 10.4 MPa, 110°C	Gasoline (C ₅₋₁₀), and diesel (C ₁₀₋₂₀)	23
1985	ZSM-5	Approx. 5.8 MPa, 315°C, conversion about 95%	Gasoline and diesel fuels	24
1983	Al ₂ O ₃ -free silicate molecular sieve	Oligomerization conditions	Liquid fuel-range products	25
1983	CZM or zeolite impregnated with Cd and/ or Zn	Oligomerization conditions	Liquid fuel-range products	26
1981	Zeolites	Oligomerization conditions	Liquid fuel	27
1979	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ or fluorinated SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.4 MPa, 100-300 °C	Hydraulic fluids, gasoline with high octane no., and jet fuels or white spirittype solvent	28
1970	Mixture of SiO ₂ and polyphosphoric acid		Gasoline with high octane no.	29

* Butene oligomerization

<卅 14> Butene oligomerization

Year	Catalysts	Reaction condition/remarks	Products	Ref.
1996	HZSM-5 impregnated with Cr salts	Oligomerization conditions	diesel fuel and lubricant oil	30
1985	Acidic Al ₂ O ₃	0.1 MPa, 310 °C	15.4 wt% C ₅ + fraction (at 84.8% conversion) and motor octane no. 94 and 81, respectively	31
1996	A novel zeolite	NESKO process	Diesel, solvent, and lube oil	32
1994	Zeolites	Catalytic distillation reactor system, temperature range from ca. 150 °C to approx. 350 °C depending on catalyst type	Gasoline, diesel fuel, solvents, and lubricant stock	33
1992	Halogen-stabilized silicalite, or a zeolite	Oligomerization conditions	Gasoline with high octane no.	34
1992	Large pore size metallosilicate structure of MCM-41 with uniformly distributed honeycomb pores in the 100-200 Å range	WHSV 1, 3.45 MPa, 96 °C and conversion 84wt% propylene, the same conditions except WHSV 0.25 conversion >98 wt%. Increasing temperature results in high MW product, increasing pressure causes increase in activity and a shift in selectivity to lower MW products, improved activity compared with ZSM-5 and ZSM-23 also provide higher C ₉ and C ₁₂ for propylene oligomerization	For propylene WHSV 0.25, 3.45 MPa, 96 °C, C ₆ =2, C ₉ =43, C ₁₂ =34, C ₁₅ =12, C ₁₈ = 5, and C ₂₁ =3 wt%, C ₉ and C ₁₂ hydrogenated to provide clean gasoline and diesel fuel.	35
1977	Zeolite	288-482 °C	Gasoline with a good octane no.	36

o 국내외 기술 동향

가. 국내 기술 동향

- * 국내의 경우 GTL이나 FT 반응에 대한 연구들은 계속 수행되어 왔으나 FT 반응 부산물의 활용, 특히 올레핀을 가솔린이나 디젤로 전환하는 연구는 다른 선진국에 비해 거의 전무한 실정이며, 단지 알파 올레핀에 대한 연구가 한국화학연구원, 엘지환경연구원, 경희대 등에서 연구가 수행되어지고 있다.

나. 국외 기술 동향

- * FT 공정은 남아프리카 공화국의 Sasol 공장은 가장 먼저 가동된 곳으로 1단계로 석탄으로부터 합성가스를 얻고 있다. 현재 상업적으로 가동 중인 곳은 Sasol, Mossgas, Shell 등이 있다.
- * GTL에 집중하고 있는 기업 중에서 보유 기술 및 자금력을 바탕으로 현재 Sasol, Shell, ExxonMobil의 3개사가 주도적인 위치를 차지하면서 우위를 점하고 있으며, ConocoPhillips가 그 뒤를 따르고 있다.
- * Light olefin으로부터 gasoline, diesel, distillate products를 얻는 공정은 ExxonMobile을 중심으로 진행되고 있으며 새로운 촉매의 개발 및 제조 공정 최적화를 중심으로 수행되고 있다.
- * Isomerization, hydrogen transfer/cyclization과 같은 올레핀의 산촉매 반응들은 중간크기의 기공을 가지는 zeolite를 사용함으로써 상용화되어 MOGD (Mobil's olefin to Gasoline and Distillate process)와 MOG (Mobil's olefin to Gasoline process)같은 공정들이 1990년 이후로 진행되었으며, MOGD는 light olefin을 전환하는 가장 안전하고 환경친화적인 공정으로 인식되고 있다.
- * 현재 MOGD 공정의 경우 원유에 비해 경제성은 떨어지지만 현재와 같이 원유의 가격이 높거나 향후 원유의 생산량이 감소할 경우에는 상대적으로 경제적으로 우위에 설 수 있다.