

3. 3. 9 Upgrading of gasoline-range F-T products

- Fischer-Tropsch (F-T) 공정은 현재 gasoline 생산에 있어서 크게 두 가지 문제점을 안고 있다. 우선 gasoline(C₅-C₁₁)의 선택도가 이론적으로 제한되어 있고, 에너지원으로 사용하기에 부적절한 선형 올레핀과 파라핀이 주를 이룬다는 사실이다. 이를 산촉매 및 Pt 촉매를 이용하여 이소파라핀과 방향족화합물로 전환시켜 옥탄가를 높일 수 있다.

- Isomerization by solid-acid catalysts

* F-T 공정에 의해 고옥탄가의 가솔린을 직접 생산하는데 사용되는 촉매로 Fe와 Co 계열의 촉매가 높은 활성을 나타낸다고 알려져 있다. 가솔린의 옥탄가를 향상시키기 위한 촉매로, Fe와 Co 계열의 촉매를 강한 Brønsted 산점을 지니는 제올라이트 (ZSM-5) 촉매와 하이브리드시켜, 합성가스로부터 고옥탄가의 탄화수소 화합물을 직접 생성한다(하이브리드 촉매라 함은 촉매의 제조 공정에서 촉매를 화학적 결합에 의해 제조하는 것이 아니라 각각의 촉매를 제조 후, 단순히 물리적으로 섞어 놓은 것을 의미한다). 이렇게 하이브리드된 촉매의 경우 촉매의 이원기능(bifunctionality)을 동시에 기대할 수 있으며, 고옥탄가의 가솔린 생산에 있어서 공정을 단순화 시킬 수 있다. 최근에 발표된 논문을 토대로 현재 이용되고 있는 하이브리드 촉매의 특징을 살펴보면 다음과 같다.

- 제올라이트 촉매의 적절한 산점 조절
- 제올라이트 촉매의 기공크기에 따른 탄소 사슬의 선택성
- 제올라이트 결정 크기에 따른 선택도와 비활성화의 영향
- F-T 촉매에 조촉매 첨가 시 선택성에 미치는 영향
- 하이브리드 촉매에 적합한 반응기 설계

- Reforming by Pt/alumina

* F-T 공정을 통해 생산된 가솔린은 추가 공정에 의해 옥탄가가 향상되어야 한다. F-T 공정에 의해 생산되고 있는 거대 파라핀은 Pt 계열의 촉매를 이용하여 개질된다. 많은 연구 그룹에 의해 Ni, Co, Fe, Zn, La 등 여러 가지 금속 촉매들이 이성화반응에 응용되어 왔지만, 그 중에서도 Pt 촉매의 이소파라핀과 방향족 화합물의 선택도는 가장 좋은 것으로 보고

되고 있다. Pt는 주로 제올라이트나 무정형의 알루미나에 1% 전후로 담지되어 사용되는데, 이런 촉매에서 금속의 수소화 능력, 탈수소화 능력, 담체의 산점 수, 기공크기와 기하학적인 형태도 중요한 인자로 작용한다. 이러한 반응에 사용되는 촉매 연구를 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

- Pt/alumina 촉매 및 Pt/Zeolite 촉매의 특성에 관한 연구
- Pt/alumina에 조촉매가 첨가된 촉매의 특성 연구
- 제올라이트와 알루미나에 기타 무기물과 유기물 첨가 시 촉매의 비활성화에 미치는 영향에 관한 연구
- Pt/alumina 촉매와 황화합물이 포함된 하이브리드 촉매의 특성에 관한 연구

<표 10> 산촉매에 의한 Isomerization

Source	하이브리드 촉매	내 용
<p>Botes et al. Appl. Catal. A 267 (2004) 217.</p>	<p>Fe-alkali 조촉매와 HZSM-5</p>	<p>단일 반응기를 통한 촉매 반응에 있어 물리적으로 섞어놓은 촉매의 경우에는 알칼리 금속이 Fe 촉매의 표면에서 제올라이트 촉매로 이동하여 촉매의 이원기능(bifunctionality)을 기대 할 수 없다. 따라서 단일 촉매 반응기에 작은 체 역할을 하는 그물망을 이중으로 설치하여 알칼리 철 촉매와 제올라이트 촉매를 분리하여 단일 공정에 적용할 경우 가솔린의 수율과 선택도가 증가하는 결과를 보였다.</p>
<p>Chang et al. J. Catal. 56 (1979) 268 Caesar et al. J. Catal. 50 (1979) 274</p>	<p>F-T Fe 촉매와 ZSM-5</p>	<p>단일 반응 공정에서 추가되는 ZSM-5 촉매는 방향족 화합물과 이소파라핀 생성을 기존 촉매에 비해 향상시키는 결과를 가져왔으며, 이러한 탄소화합물의 재배열이 제올라이트의 산점에서 일어난다고 보고 하였다.</p>
<p>Guan et al. Catal. Today 30 (1996) 207</p>	<p>Fe/MnO 와 Ga이 조촉매로 첨가된 ZSM-5</p>	<p>270°C에서 최대 50% 정도의 방향족 가솔린을 생성하는 결과를 가져왔지만, 일산화탄소의 전환율이 22시간이 되기 전에 80%에서 9%로 하락하는 촉매 비활성화 현상이 나타났으며, Ga이 첨가되지 않은 ZSM-5의 경우 촉매의 비활성화가 더디게 진행되지만 방향족 가솔린의 수율이 줄어드는 결과를 가져왔다.</p>

<표 10> (계속)

Source	하이브리드 촉매	내 용
<p>Tsubaki et al. Catal. Comm. 4 (2003) 108</p> <p>Li et al. Catal. Today 84 (2003) 59</p>	<p>Co/SiO₂, ZSM-5, Pd/SiO₂</p>	<p>합성가스로부터 선형 파라핀이나 방향족 화합물을 거쳐 이소파라핀을 생성하는 과정과는 달리 합성가스로부터 이소파라핀을 직접 생산하는 방법을 시도 하였다. 이들은 삼원계 촉매를 사용하였으며, 물리적으로 혼합된 촉매를 사용하였다. 긴 사슬의 선형파라핀은 Co-based/SiO₂ 촉매에 의해 수소이성화 반응과 수소화 분해반응에 의해 이소파라핀으로 바뀌고, 제올라이트의 기공은 C₄-C₁₀의 이소파라핀을 형성시키는 역할과 동시에 hydrogen spillover를 통해 제올라이트의 활성을 안정화 시키는 역할을 한다.</p>
<p>Botes et al. Appl. Catal. A 284 (2005) 21</p>	<p>F-T의 Fe catalyst 와 ZSM-5</p>	<p>Fe 계열의 F-T 촉매와 ZSM-5를 사용하여 단일 반응기에서 촉매층을 두개로 분리하여 연구하였다. ZSM-5의 강한 산점은 다량의 방향족과 저분자량의 파라핀 생성을 가져오며 비활성화는 빠르게 진행된다고 하였다. 반대로 낮은 산점의 ZSM-5는 촉매의 활성을 떨어뜨리지만 비활성화가 더디게 진행된다고 보고하였다. 또한 반응온도가 상승할수록 촉매의 성능은 향상되고, 제올라이트의 Al 함량이 낮을수록 촉매의 수명은 길어진다고 보고하였다. 이처럼 Al 함량은 촉매 활성에 중요한 역할을 하며, 생성물의 선택도와 제올라이트 촉매의 안정성에 중요한 영향을 미친다.</p>
<p>Martinez et al. Appl. Catal. (2005) in press</p>	<p>KFeCo 촉매와 ZSM-5</p>	<p>촉매가 생성물의 선택도에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 제올라이트가 첨가된 혼합 촉매를 사용할 경우 높은 옥탄가의 이소파라핀과 방향족화합물의 선택도를 얻을 수 있는데, 이는 제올라이트의 산점에 의해 진행된다고 보고 하였다. 좀더 구체적으로 C₁₃ 이상의 탄소화합물의 분해반응, 수소이성질화 반응, 작은 사슬의 방향족화가 진행된다고 보고하였다. 또한 1μm의 균일한 결정 크기를 가지는 제올라이트는 이소파라핀과 방향족화합물의 선택도에 유리하며, 이는 Brønsted 산점의 밀도가 높은 것에 기인하는 것으로, 이러한 산점에 코크가 침적되며 산점이 죽어버리게 된다. 결정의 크기가 100nm 정도로 줄어들면 비활성화 속도가 줄어든다고 보고하였다.</p>

<표 11> Pt/알루미나 Isomerization

Source	촉 매	내 용
<p>Tim D. et al. Appl. Catal. A 233 (2002) 45.</p>	<p>Pt/Zeolite, Pt/alumina</p>	<p>Pt/alumina 촉매에 Cl이나 nitrate 등의 무기물과 카르보닐, 아세틸아세토네이트 등의 전구체를 도입하여 94%의 선택도와 72%의 전환율을 보였다. 이들은 1.0%와 1.5%의 백금을 담지하여 반응 활성과 선택도를 증가 시켰는데, 특히 Pt/Faujasite 촉매는 분해와 이성화반응에 좋은 특성을 나타내었다.</p>
<p>Juan C. et al. Appl. Catal. A 286 (2005) 71</p>	<p>Pt/ZrO₂ Pt/SiO₂, Pt/C, Pt-헤테로폴리산 (HPA)/ZrO₂</p>	<p>n-옥탄의 이성화반응에서 여러 가지 담체로 활용하여 가솔린의 옥탄가를 향상시켰다. 담지된 HPA 촉매는 비담지 HPA 촉매보다 높은 활성을 나타내었으며, HPA/ZrO₂ > HPA/C > HPA/Si > 비담지 HPA 순으로 촉매활성이 나타났는데, 이들은 모두 코킹에 의해 비활성화 되었다. Pt는 촉매 표면에 수소 이온을 충분히 많이 생성시켜 촉매를 빠르게 안정화 시킨다. 이러한 기능에 의해 HPA에 Pt가 첨가된 촉매의 경우 높은 활성을 보였으며 코킹에 의한 비활성화도 크게 줄어들었다.</p>
<p>Grau et al. Appl. Catal. A 217 (2002) 71</p>	<p>Pt/Al₂O₃와 SO₄²⁻-ZrO₂의 하이브리드 촉매</p>	<p>ZrO₂에 황이 포함된 촉매는 코킹에 의한 비활성화를 줄여주며, 코크 전구체를 수소화 반응으로 전환시키는 역할을 한다.</p>

3. 3. 10 Upgrading of diesel-range F-T products (cold flow property 개선)

o Hydroisomerization

* GTL/CTL 경유의 일반 물성

- GTL/CTL 경유는 무색의 연료로, 주로 straight chain paraffin 탄화수소로 구성되어 밀도는 일반 경유보다 낮고 cetane Number는 높음. Sulfur와 aromatic은 없으며 Hydrogen 함유량은 높는데, 이 외 주요 특성은 아래와 같음.
 - (1) Density : 0.784 g/cm³ (일반경유 : 0.84)
 - (2) Cetane Number : 82.6 (일반경유 : 50)
 - (3) Sulfur : < 1ppm (일반경유 : < 30ppm, 2006)
 - (4) Aromatic : 0.0 vol% (일반경유 : 25~35 vol%)
- 상기와 같은 특성으로 인하여, GTL/CTL 경유를 diesel engine에 사용시 emission을 획기적으로 줄일 수 있어 기존공정의 후처리 공정과 경쟁관계에 있다 판단됨.
- 증류 범위는 일반경유와 거의 유사하며 IBP는 189℃이며 FBP는 346℃임. Straight chain paraffin 탄화수소의 특성으로 녹는점이 높아 cloud point(0℃), cold filter plugging point(CFPP, 0℃) 및 pour point(PP, 0℃) 등이 일반경유보다 높은 경향이 있어 저온에서의 유동성이 열등함. (참고로 일반경유(한국)는 cloud point(-7~0℃), cold filter plugging point(-17℃ 이하), pour point(-25~-30℃)로 관리하고 있음. 즉, CTL 경유는 저온유동성을 제외하면 JIS No.2 경유규격을 만족시키지만 저온유동성은 JIS No.1 경유이하로 성능이 저하됨.

* 성능 평가

- GTL/CTL 경유의 성능특성을 일반경유와 비교하면 아래와 같으며, 전체적으로 일반경유와 유사한 성능을 나타냄.
- Oxidation stability JIS K2267 방법으로 성능평가지 induction time 이 1,440min 이상으로 일반경유 성능과 동등이상임. ASTM D2274 방법으로 성능평가지 실험 후 침강되는 부피가 커서 일반경유 성능과 동등이상임.
- Metal Compatibility: JIS K2531 방법으로 성능평가지 구리와 동에 약간의 흔적이 있었으나 문제되지는 않음. 일반경유 성능과 동등.

- Lubricity (Abrasion): JPI-5S-50-98방법으로 성능평가지 첨가제를 사용하여 잘 적용됨. 일반경유 성능과 동등함.
- Elastomer Compatibility: JIS K6258방법으로 성능평가지 일반경유 보다는 우수한 성능을 나타내지만, NBR계열의 고무로 sealing시에는 fuel leakage현상이 발견됨.
- Storage Stability: ASTM D4625방법으로 성능평가지 침강물질이 존재하지 않아 일반경유 성능과 동등함.

o Cold flow 성능

- * 앞에서 언급했듯이 GTL/CTL경유 자체로는 저온성상에 문제가 있으므로 CFI(Cold Flow Improver)를 첨가한 후의 성능으로 재평가하였음. CFI로는 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)를 사용하였으며 이는 침강된Wax를 정제하고 분산시켜 저온성상을 개선하는 기능을 가지는 첨가제임.
- * 성능평가 기준은 No.2 Gas Oil의 JIS 규격인 CFPP -5°C, PP -7.5°C임. Test는 일반경유와 CFI농도 증가(0~500ppm)시 GTL/CTL경유 혼합비에 대한 PP 및 CFPP변화에 대한 성능을 평가하였음.
 - PP 및 CFPP, 모두 일반경유 혼합비 증가 및 CFI주입에 따라 개선됨.
 - PP의 경우에는 CFI주입양에 따라 쉽게 개선되었으나, CFPP는 일반경유를 50%이상 섞지 않으면 CFI를 다량 주입해도 개선되지 않았음.
 - GTL/CTL경유의 특성(Straight-Chain Paraffin Caron Number)이 일반경유와 상이하야 CFPP의 경우, 침강된 Wax가 CFI에 의해 정제되거나 분산되는 정도가 달라 50%이상의 일반경유를 혼합하여야 본 성능을 나타내는 것으로 판단됨. PP의 경우에는 침강된 Wax가 Wax Settling에 의하여 하단부에 존재하므로 상층부에서의 저온성상은 일반경유와 유사하게 CFI로 쉽게 조절이 가능함.

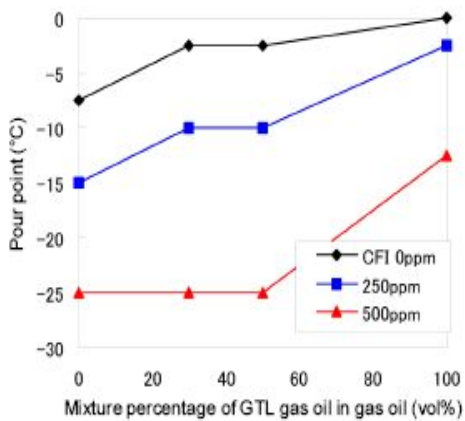


Figure 6: Change in Pour Point Due to Addition of CFI to GTL Gas Oil and to Gas Oil Mixture

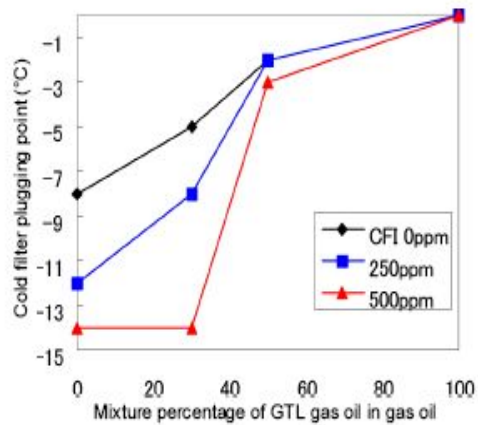


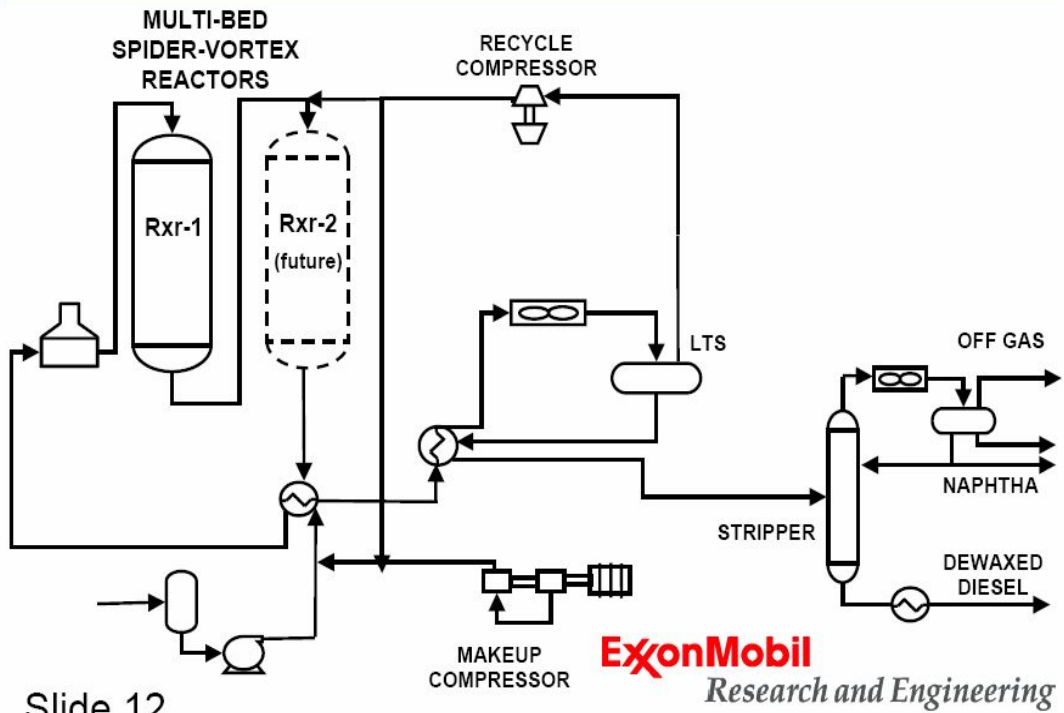
Figure 7: Change in Cold Filter Plugging Point Due to Addition of CFI to GTL Gas Oil and to Gas Oil Mixture

[그림 11] GTL 가스오일과 가스오일혼합물에 CFI를 주입하였을 때 PP변화 (좌)와 CFPP 변화 (우)

o 저온성상개선 공정 (through Hydroisomerization)

- * 저온성상을 개선하기 위해서는 경유 내의 Wax 특성을 Straight Chain에서 Branched Chain형태로 변화시키는 Hydroisomerization기술(수소이성화공정)이 대표적임. 촉매는 Zeolite 촉매를 사용하며 일반 탈황공정 (Hydroprocessing)과 같은 Scheme임.
- * Hydroisomerization기술을 보유하고 있는 회사는 EMRE (ExxonMobile), CLG, Shell, Sud-chemie로 특히, EMRE는 MSDW-2촉매를 사용하는 MWI 공정이 GTL에서 나온 Heavy Wax도 이성화할 수 있는 촉매/공정으로 알려져 있으며 수율은 50%~70% 수준이지만 GTL/CTL경유처리에는 문제없음. 대표적인 Process Scheme은 아래와 같음.

OMV Burghausen Unit Overview



[그림 12] 대표적인 Hydroisomerization 공정 Scheme