

## 천연가스로부터 합성유 제조 기술, GTL(Gas To Liquids)

### Synthesized Oil Manufacturing Technology from Natural Gas, GTL

배지한 (JiHan Bae) · 이원수 (WonSu Lee) · 이흥연 (HeoungYeoun Lee) · 김용현 (YongHeon Kim)\*

**요약** : 천연가스로부터 청정연료인 합성유를 제조하는 GTL기술은 1920년대 군수의 목적으로 독일의 Fisher와 Tropsch에 의해서 석탄으로부터 합성유를 제조하는 기술의 필요에 의해 처음으로 개발되었다. 이후, 1960년대 인종차별로 인한 정치적 고립으로 석유수급이 어려웠던 남아프리카공화국의 수송용 연료의 필요에 의해 Sasol사에서 본격적으로 FT(Fisher-Tropsch) 합성기술을 상용화하기 시작했다. 최근까지도 저렴한 석유자원으로 인해 GTL기술이 원유 정제기술로부터 얻어지는 석유제품에 비해 경제성을 확보하지 못하여 본격적인 상업화가 지연되어 왔으나, 에너지 자원의 수급 및 기타 경제적, 환경적 변화로 인해 GTL사업에 대한 관심이 고조되고 있으며 보유 석유자원이 한계에 다다라 상대적으로 풍부한 천연가스의 석유화를 목표로 하고 있는 카타르를 중심으로 GTL플랜트 건설이 추진되고 있다. 천연가스를 원료로 석유제품(디젤 및 나프타, 유탄유 등)을 만드는 GTL기술은 크게 3가지 공정으로 구분되는데, 천연가스에서 수소와 일산화탄소를 제조하는 합성가스 제조공정(Synthesis Gas Generation), 합성가스를 FT합성반응에 의해 고분자 선형탄화수소로 전환시키는 FT합성공정(FT Synthesis)과 FT합성유로부터 석유제품을 만드는 개질공정(Product Upgrading)으로 구성된다. 생산된 제품은 유황 및 질소화합물 등을 적게 함유하고 있고, 정유플랜트 연료보다 방향족 성분이 적어, 연소 시 인체에 해로운 물질을 적게 생산하는 청정연료이며, 천연가스를 저온 액화하는 LNG사업에 비하여 운송이 용이하고 안정성이 높다는 장점을 가지고 있다.

**주요어** : 천연가스, 액화 공정, 합성가스 제조공정, FT 합성 반응, 개질공정

**Abstract** : The GTL(Gas to Liquids) technology, manufacturing synthesized oil from natural gas, had been developed about 1920 for the military purpose by Fischer and Tropsch, German scientists. And 1960, Sasol company had started commercializing the FT(Fischer-Tropsch) synthesis technology, for the transport fuel in South Africa. Until a recent date, the commercialization of GTL technology had been delayed by low oil price. But concern about depletion of petroleum resources, and development in synthesizing technology lead to spotlight on the GTL businesses. Especially, Qatar, which has rich natural gas fields, aims at utilizing natural gas like conventional oil resources. Therefore, around this nation, GTL plants construction has been promoted. There are mainly 3 processes to make GTL products(Diesel, Naphtha, lube oil, etc) from natural gas. The first is synthesis gas generation unit reforming hydrogen and carbomonoxide from natural gas. The second is FT synthesis unit converting synthesized gas to polymeric chain-hydrocarbon. The third is product upgrading unit making oil products from the FT synthesized oil. There are quite a little sulfur, nitrogen, and aromatic compounds in GTL products. GTL product has environmental premium in discharging less harmful particles than refinery oil products from crude to the human body. In short, the GTL is a clean technology, easier transportation mean, and has higher stability comparing to LNG works.

**Keywords** : GTL, Gas to Liquids, Syngas Generation, FT Synthesis, Product Upgrading

## 서 론

19세기 후반 이후 오늘날에 이르기까지 원유의 탐사와 개발은 산업발전의 견인차 역할을 하였고, 원유로부터 정제된 각종 석유제품은 경제성장을 이루는 바탕이 되었다. 원유의 탐사과정에서 대량의 천연가스전들이 발견되어 세계 에너지 수요의 상당부분을 대체하고 있지만 생산, 저장 및 수송 등의 편리성 때문에 석유가 화석연료 시장에서 아직도 가장 높은 비중을 차지하고 있고, 앞으로도 수십 년간은 세계 1차

에너지원 중 가장 높은 비중을 차지할 것으로 예상되지만, 환경측면에 따른 천연가스의 빠른 소비증가를 비롯하여 추가적인 에너지 수요증가는 결국 기타 에너지 종류의 개발 및 효율적 활용을 요구하고 있다. 이는 지역적 에너지 자원의 편재를 극복하고, 다양한 자원의 개발로서 에너지 종속관계를 완화하려는 노력의 과정이며, 특히, 최근 국가적으로 친환경 경제 에너지로서의 재생에너지 기술개발 및 활용을 늘리려는 노력과도 일맥상통할 것이다.

전 세계적으로 석유자원 감소 및 생산시설의 한계에 따른

\*한국석유공사 석유개발연구원(Petroleum Technology Institute, Korea National Oil Corporation, Anyang 431-711, Korea)

Corresponding author: Tel: +82-31-380-2615, E-mail: kimyh@knoc.co.kr

에너지수급 불안정으로 인해 최근 들어 급격한 유가상승에 이어 장기적인 고유가시대를 예견하고 있다. 또한 지구온난화에 따른 기후변화로 인해 자연재해가 심각해지면서 화석연료에 대한 환경규제가 급속도로 강화되고 있다.

GTL(Gas to Liquids) 기술은 천연가스를 가지고 액화제품(가솔린, 디젤, 납사, 메탄올, 디메틸에테르 등)을 생산하는 기술을 통칭한다. 현재 GTL공정은 Shell, ExxonMobil, BP, Sasol/ChevronTexaco, ConocoPhillips, Syntroleum, Rentech 등 메이저를 중심으로 한 세계적인 석유회사가 주도적으로 대규모 상업적 생산을 추진 중이며, 이러한 메이저 석유회사의 주도로 현재 카타르, 남아공, 이란, 말레이시아, 인도네시아 등에서 대규모로 사업이 활성화 되고 있다. 이것은 최근 수년간 GTL 기술의 발전으로 생산시설투자비 등 감소에 따른 경제성 증가로 석유 산업에서 새롭게 주목을 받고 있기 때문이다.

GTL 기술은 가스의 대체 연료화, 비경제성 가스(Stranded Gas) 활용, 환경 규제 강화에 대한 대응 CO<sub>2</sub>, 황성분등의 규제, 효율적인 자원 이용 등의 이점이 있다.

### GTL 공정

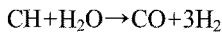
GTL공정은 천연가스를 합성가스로 전환하는 리포밍공정과 합성가스를 액상 연료유로 합성하는 FT(Fischer-Tropsch) 합성공정 그리고, 합성유를 정제하는 Hydrocracking공정으로 나뉜다.

제1단계: 천연가스로부터 합성가스(CO와 H<sub>2</sub> 혼합가스, Syngas) 제조

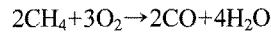
천연가스→합성가스(Syngas): 개질(Reforming) 반응

\*합성가스 생성법

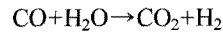
가. Steam Reforming



나. Partial Oxidation

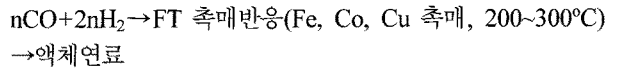


다. Water Gas Shift

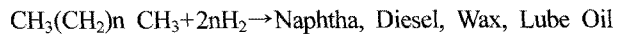


제2단계: FT촉매 반응으로 액체 연료 합성

합성가스(Syngas)→액체 연료



제3단계: 정제(Hydrocracking, 수소화 분해법)



### GTL 사업의 상업적 검증 및 전망

GTL 사업에서 상업적 검증을 완료했거나 진행중인 공정들은 Fisher-Tropsch 반응을 채택한 것으로 다음 공정들이 향후 시장을 주도할 것으로 예상된다.

- 1) Shell : Improved Middle Distillate Synthesis Process
- 2) Sasol : Advanced Synthol/Slurry Phase Distillation Process

현재 GTL기술의 상업화 현황은 Fig. 1과 같다.

전세계 상용중인 GTL플랜트는 아래와 같다.

- 말레이시아 Bintulu 플랜트
  - 용량 : 14,700 bpd
  - 방식 : Shell 공정
  - 가동 : 1993년
- 남아공 Mossel Bay 플랜트
  - 용량 : 22,000 bpd
  - 방식 : Sasol 공정
  - 가동 : 1993년
- 카타르 Oryx GTL 플랜트
  - 용량 : 34,000 bpd
  - 방식 : Sasol 공정
  - 가동 : 2007년

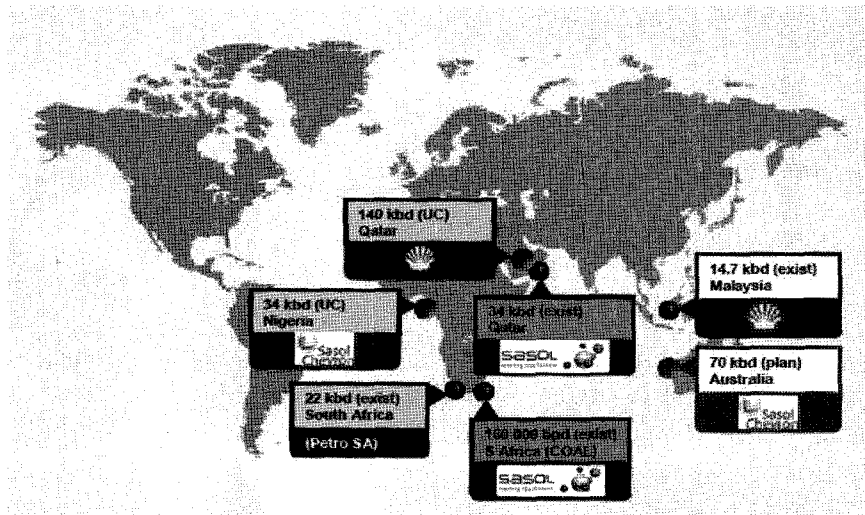


Fig. 1. Commercial and upcoming GTL Plant.

향후, 석유 의존을 탈피하기 위한 에너지 전환공정으로 개발이 지속적으로 될 것으로 예상되며, 상용화 플랜트가 더욱 늘어날 전망이다.

**GTL기술의 장점**

GTL을 통해 합성된 연료는 황 함량(Sulfur)이 거의 없고 방향족 함유량이 낮은 반면 세탄가가 높은 고품질의 연료로서 대기오염 등 환경 문제가 없는 청정연료이다. 이는 향후 규제가 강화될 제품 스펙에 맞는 친환경적 연료로서 직접 사용가능 및 수요가 증대할 것으로 전망하고 있다. 또한, 고유황의 제품등과 브랜딩을 통한 기존 정유제품의 품질 향상을 가능하게 하는 블렌딩 스택(Blending Stock)으로서의 역할도 가능하다. 기존유전의 수익성 증대 및 신기술을 통한 사업기회 확대에 기여할 수 있고, 특히 원유생산 과정에서 Stranded 가스 처리 및 활용가능이 기대되고 있다. 이는 Stranded 가스 문제로 폐쇄된 유전의 새로운 개발이 가능하다. 또 다른 큰 장점으로는 해양 수송, 선적, 하역의 용이성으로 인해 별도의 시설 불필요하여 운송이 편리한 점을 들 수 있다.

**GTL기술의 향후 개발방향**

GTL 기술의 후발주자인 우리나라의 경우, 외국기술을 도입하게 될 경우 높은 기술료를 지불해야 할 뿐만 아니라 선진국의 경우 기술 이전 자체를 기피하고 있는 상황이어서, 독자적인 국내기술에 의해 천연가스로부터 합성석유를 생산하는 기술의 개발이 매우 필요한 상황이다. 특히, Capital costs와 operating costs의 절감에 의한 GTL 기술을 좀 더 경쟁력있게 만들 필요가 있고, Operating costs의 향상을 위해서는 Thermal Efficiency와 Carbon Efficiency의 추가 향상이 필요하다.

GTL 기술은 천연가스의 액체연료화 기술은 촉매기술, 재료기술, 공정기술, 엔지니어링기술 등 화학, 화공, 기계분야의 각 요소기술이 유기적으로 결합되어야만 개발 될 수 있는 종합기술이며, 개발될 경우 산업에의 파급효과가 매우 클 것으로 생각된다.

**합성가스의 생산**

**합성가스 정의**

개질 공정에서 생산되는 합성가스는 수소와 일산화탄소로 구성된 혼합물로서, 주로 암모니아, 메탄올 등과 같은 고가의 화학제품 합성의 반응물로서 사용될 수 있다. 또한, 차세대 연료인 DME(Dimethylester) 합성, FT 합성공정의 반응물로서 사용되기 때문에 리포밍 공정은 합성연료 제조에 필수적인 세부기술이라 볼 수 있다. 그리고 합성되는 생성물의 종류에 따라 합성가스의 비( $H_2/CO$ )가 달라지고(Fig. 2; Aaberg-Petersen *et al.*, 2001)에 따라 리포밍 기술의 형태도 달라지기 때문에 각 공정에서 요구되는 적절한 합성가스 비와 그에 맞는 개질 기술이 제대로 선정되어야 한다.

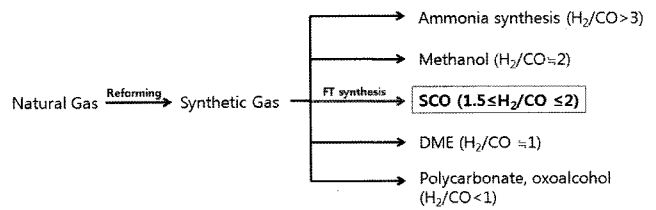


Fig. 2. Routes for conversion of NG to various compounds.

**합성가스 연구의 필요성**

GTL 공정 체계는 천연가스의 개질(Reforming) 공정에서부터 생산된 합성가스(Synthetic-Gas, Syngas)가 FT 합성 반응을 통해 합성원유(Synthetic Crude Oil, SCO)로 전환되고, 합성원유를 화학적 처리과정에 거치게 하여 등유(Kerosene), 경유(Diesel), 중간 유분(Middle distillate) 등과 같은 액체 연료를 얻을 수 있도록 구성되어 있다(Fig. 3).

GTL 기술은 대부분 석유 메이저 기업인 Sasol, Shell, Exxon Mobile 등에 독점되어 있어, 우리나라와 같이 GTL에 있어 후발주자인 나라들은 기술 도입시 발생하는 리스크와 높은 기술료로 인해 쉽사리 사업화에 도전하지 못하게 된다. 따라서 유리한 조건의 GTL 사업 진출을 위해서는 적극적인 기술 개발 투자와 더불어 핵심기술의 독자적인 기술보유가 필요하다. 특히 합성가스를 생산하는 개질 공정은 GTL 공정 투자비용의 60% 이상을 차지하고 있기 때문에, 경제성 있는 개질 기술의 개발이 시급하다.

GTL 공정에서 사용되는 합성가스 비( $H_2/CO$ )는 1.5~2가 적합하다. 만일 일산화탄소가 다량 함유된 합성가스( $H_2/CO < 1.5$ )가 FT 반응에 공급되게 되면 왁스(Wax)와 같은 고비점 탄화수소 화합물의 생성량이 많아지게 되고, 수소가 많은 경우( $H_2/CO > 2$ )에 있어서는 메탄 및 에탄과 같은 저비점 탄화수소 기체의 생성 선택도가 높아지게 됨으로 액체 연료 생성률이 떨어지게 된다. 따라서 합성가스 비( $H_2/CO$ )가 1.5~2로 형성될 수 있고, GTL 공정 비용을 줄이는 방향으로 개질 공정 기술 개발이 필요하다.

**합성가스 생산 기술**

GTL 공정에서 개질 공정과 FT 합성은 촉매 반응기에서 이루어지는 공정이다. 촉매는 반응 활성화 에너지를 낮추게 하여 반응속도를 증진시키는 제 3의 물질로서, 자체 변화가

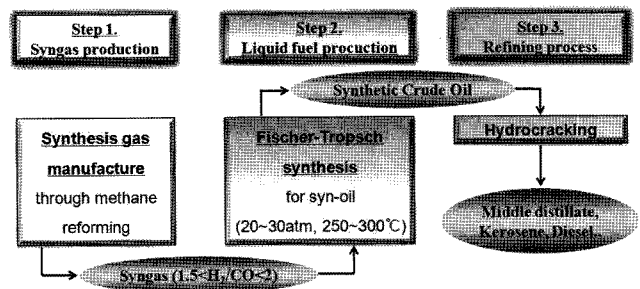


Fig. 3. Steps for production liquified hydrocarbon fuels from GTL.

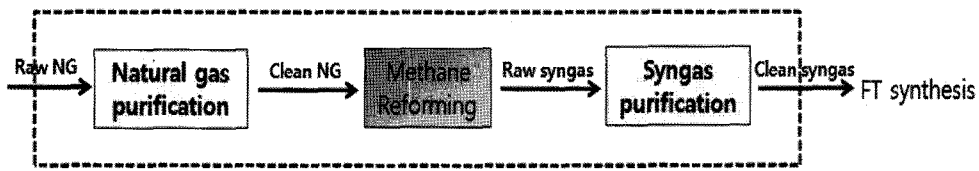


Fig. 4. Overall steps for syngas production.

수반되지 않고 반응에 직접 참여하여 반응활성을 개선시켜주는 물질이다. 이론적으로 봤을 때 촉매의 영구성은 거의 보장된 것처럼 보이지만, 실제로는 그렇지 못하다. 이는 열로 인한 촉매 구조 변화와 여러 종류의 불순물과 부생성물들에 의한 촉매 비활성도가 높아지기 때문이라 볼 수 있다. GTL에서도 공정상의 어려움이 없도록 하기 위해 천연가스와 합성가스에 포함된 불순물 농도를 최소화 시키는 것이 중요하다(Fig. 4). Table 1과 2에서는 천연가스와 생성된 합성가스를 Clean-up 하는 방식과 피셔 트롭쉬(FT) 반응기에 투입되는 합성가스 속의 적절한 불순물 농도를 표현하였다.

Table 1. Components removed from raw natural gas (Ertl *et al.*, 2008)

Compound in raw NG	Typical removal options
H <sub>2</sub> S, Mercury, Moisture	Adsorption
COS, thiols, organic sulfur	Hydrogenation, sulfur removal
MEG	Condensation
NGL	Cold fractionation
Organic chlorides	Hydrogenation and adsorption
Higher hydrocarbon, Olefins	Pre-reforming

Table 2. Typical syngas specification for the FT synthesis (Thompsett, 2003)

H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> +CS <sub>2</sub>	<1 ppmv
NH <sub>3</sub> +HCN	<1 ppmv
HCN+HBR+HF	<10 ppbv
Alkaline metals	<10 ppbv
Solids (soot, dust, ash)	Essentially nil
Tar, Benzene, Toluene, Xylene	Below dew point
Phenols and similar	<1 ppmv

Table 3. Advantages and drawbacks of different reforming processes

	Advantage	Disadvantage	H <sub>2</sub> /CO ratio
POX <sup>1)</sup>	·Fast start ·Highly dynamic operation	·Difficulty to control reaction temperature due to exothermic reaction	about 2 (suitable to FT and methanol synthesis)
SMR <sup>2)</sup>	·Ease to control reaction temperature ·Lower coking deposition	·Energy intensive process due to highly endothermic property	more than 3 (suitable to NH <sub>3</sub> synthesis and Fuel Cell)
DR <sup>3)</sup>	·Attracted much interest due to environmental and commercial reasons	·Heavy carbon formation on catalyst surface ·Energy intensive process due to highly endothermic property	less than 1 (suitable to oxoalcohols and polycarbonates synthesis)

1)POX : Partial OXidation

2)SMR : Steam-Methane Reforming

3)DR : Dry Reforming

천연가스의 주성분인 메탄을 개질하는 방법에는 메탄을 산화시키는 산화제 종류에 따라 크게 3가지로 분류할 수 있다 (Table 3). 첫 번째는, 산소로부터 산화되어 합성가스가 생성되는 부분 산화 공정이다. 이것은 촉매를 사용하지 않고 1300~1400도에서 메탄을 부분 산화시켜 합성가스를 생산하기도 하고, 반응온도를 낮추기 위해 촉매를 사용하여 반응을 시키기도 한다. 전자와 같은 부분 산화 반응을 무촉매 부분 산화반응(Non-Catalytic Partial Oxidation, POX)라 하며, 후자를 촉매 부분 산화반응(Catalytic Partial Oxidation, CPO)라고 한다. 부분 산화 반응을 통해 얻어지는 합성가스 비는 대략 2정도 되기 때문에 FT 공정에 매우 적합한 공정이며, 기체 반응물의 공간속도가 매우 높은 편이어서 시간에 따른 생성물 회수 속도가 빠른 편인데다가 에너지 소모가 높지 않아 대규모 공정에 유리한 부분이 많다. 그러나 발열반응이기 때문에 반응중에 발생하는 열로 인해 반응기 내부가 등온으로 유지되기 어렵고, 반응기 내부 온도가 상승됨에 따라 촉매 비활성도가 촉진되기 때문에 생산효율이 떨어지는 것이 단점이다.

다음으로는, 메탄을 수증기로부터 산화시켜 합성가스를 생산하는 수증기 개질(Steam-Methane Reforming, SMR)법이다. 이는 메탄가스와 수증기가 백금(Pt)이나 로듐(Rh)과 같은 촉매와 함께 약 800도에서 반응이 진행되게 된다. 수증기 개질 공정은 흡열 반응이기 때문에 반응기 내부의 온도 조절이 대체적으로 유리하지만, 흡열량이 높아 상당량의 열에너지를 요구한다. 게다가, 평형 상태로 도달되기까지 반응속도가 상대적으로 낮아서 규모가 큰 공정 설비가 이루어져야 하기 때문에 플랜트를 대규모화 시키기에는 다소 어려움이 있다. 또한 수소와 이산화탄소의 생성수율이 높은 편이고, 합성가스 비가 3 이상으로 FT 공정은 적합하지 않지만, 역수성 가

스의 전이반응이나 PSA와 같은 분리공정을 거치게 하여 합성가스비가 조절되면 GTL용 개질 공정으로 활용가능하다. 현재, 수증기 개질공정은 대부분 수소를 많이 필요로 하는 암모니아 합성 및 수첨분해(Hydrocracking) 공정, 연료전지 등에 주로 사용되고 있다.

그리고 온실가스의 주범으로 알려져 있는 이산화탄소로도 메탄을 산화시켜 합성가스를 생산할 수 있다. 이를 메탄-이산화탄소 개질(CO<sub>2</sub> Reforming of Methane) 혹은 건식개질(Dry Reforming) 공정이라 한다. 이는 온실가스인 이산화탄소를 합성가스 생성반응물에 활용한다는 것에 큰 의미가 있으며, 이산화탄소 배출 규제법에 적절히 대응할 수 있어, 경제성이 높은 공정으로 볼 수 있다. 생성된 합성가스비와 수소 수득율이 매우 낮아, 건식개질로부터 생성된 합성가스는 GTL공정용으로 적절하지 못하지만, 고가의 화학제품인 아세트산, 폴리카보네이트, 옥소알코올 등을 합성하는 과정에서는 활용 가능하다. 하지만, 메탄과 마찬가지로 이산화탄소에도 탄소원자가 포함되어 있기 때문에 반응물이 활성화되는 과정에서 다량의 코크가 생성될 수 있어 촉매 비활성은 물론이고 반응기 내부를 막아버릴 수도 있고, 수증기 개질공정보다 높은 열에너지를 요구하기 때문에 상업화를 이루기에는 다소 무리가 있는 것으로 판단된다.

앞서 소개된 3가지 개질공정에서 GTL공정에 활용된 것은 부분 산화 방식과 수증기 개질 방식이다. 각 개질 공정의 단점을 언급하였지만, 기술 개발의 진보로 인해 개질공정의 생산효율이 개선되어 많은 GTL 연구개발에 적용될 수 있었다. 대표적 사례를 보면, Shell사는 합성가스의 생산방식을 무촉매 부분 산화반응(POX)과 수증기 개질법(SMR)으로 채택하였고, Petro SA의 경우 수증기개질(SMR), Qatar Petroleum과 Conoco-Philips에서는 각각 무촉매 부분 산화반응(POX)와 촉매 부분 산화반응(CPO)법을 적용하였다(Table 4).

또는 부분산화, 수증기개질, 이산화탄소개질의 각 장점들이 부각될 수 있는 복합 리포밍(Combined Reforming)공정이 개발되었다. 현재까지 가장 잘 알려져 있고 복합개질공정은 자열 개질(Auto-Thermal Reforming, ATR)법으로써, 현재 Sasol, Oryx사와 같은 석유 메이저 회사에서 GTL플랜트에 사용되고 있다. 자열개질법은 흡열반응인 수증기개질 반응과 발열반응인 부분산화(Partial Oxidation) 반응이 동시에 일어나게 되어 부분 산화반응에서 발생된 열이 수증기 개질반응을 위한 열로 활용되기 때문에 조업에너지 절감 효과 높은 편이며, 반응기내에 온도조절이 유용하게 된다. 그리고 산화제인 물과 산소비에 따라 합성가스 수득률과 합성가스 비를 적절히 조절할 수 있고, 최소화된 기술 개발리스크와 대형 플랜트에 적합성이 높은 편이어서 GTL 공정용 합성가스 기술 중에서 가장 각광받고 있다. ATR공정에서는 산소가 공급되어야 하기 때문에 공기로부터 산소를 분리하는 ASU(Air Separation Unit)공정을 필요로 한다. 문제는 ASU의 공정비용이 높아서 ATR의 경제성이 떨어진다는 점이다. 이를 극복하기 위해 ATR공정에 소요되는 산소의 소비를 절감시키기

Table 4. Syngas generation technologies used in GTL plants (Ertl *et al.*, 2008)

Plant	Operation	Technology for reforming
Petro SA	1991~	SMR and ATR
Shell	1993~	POX(Shell) and SMR
Synhytech	1993~1994	Not reported
ENI/INP	2001	Not reported
Conoco-Philips	2003	CPO process
BP Amoco	2003	Compact ATR
Exxon Mobil	Not reported	Fluidized-bed ATR
Syntroleum	2003	Air-blown ATR
Statioil	2004	Not reported
Sasol	2004~	ATR
Oryx	2007~2009	ATR
EGTL	2009	ATR
Qatar	2009~2011	POX
Exxon mobil	Cancelled	ATR

위해 주입된 천연가스 및 산소의 온도를 올리거나, Air-blown ATR방식이나 막 분리 방식을 도입하여 산소분리 효과를 증진시키는 방법이 시도되고 있다. 그리고 반응기 규모가 증가되면서 발생하는 문제는 반응기 설계변수에 연관된 천연가스 및 산소 온도를 올리는 것과 스팀과 탄소 원자 공급비율을 줄이는 방법을 통해 해결하기도 한다. 남아공과 카타르의 자열개질 공정 분야의 대표주자인 Harldo Topsoc는 산소와 관련된 문제를 극복하기 위해 공정 중에 발생된 이산화탄소의 재순환을 통한 리포밍 공정을 제시한 바 있다.

ATR 개질 공정 이외에, 관심 대상이 되고 있는 다른 복합 개질 공정은 일본 JOGMEC사에서 개발된 수증기-이산화탄소 개질공정(Steam-CO<sub>2</sub> reforming, SCR)이다. SCR은 수증기개질(SMR)과 이산화탄소개질(Dry reforming)이 동시에 일어나게 되어 있고, ATR과 마찬가지로 물과 이산화탄소 공급비에 따라 합성가스 비가 적절히 조절되면서 GTL공정용 합성가스를 생산하게 된다. SCR은 이산화탄소가 다량 포함된 동남아 가스전과 같이 GTL사업의 적용이 어려운 가스전에 적용될 수 있기 때문에 신규로 틈새 해외 에너지시장 개척이 가능하다. 게다가, 이산화탄소를 반응물로 사용한다는 점과 물과 이산화탄소를 쉽고 싸게 공급받을 수 있다는 점을 고려할 때, SCR은 매우 경제적이면서도 친환경적인 개질공정이라 할 수 있다. 수증기 개질과 건식개질 모두 흡열반응이기 때문에 에너지 효율이 떨어지는 측면은 있으나, 고가의 산소 분리설비가 필요 없고, 중소규모의 비경제적 가스전에 활용할 수 있다는 장점이 있으며, 또한 저가의 합성가스 제조공정 개발이 가능하여 SCR은 GTL공정에 적합한 합성가스 제조 공정으로 주목받고 있다. JOGMEC사에서는 2004년 6600시간에 걸친 SCR 장기 시운전에 성공을 거두었다. 또한 니가타 현에 2006년부터 500 bpd 규모의 플랜트 건설을 시

작하여 GTL기술의 상용화에 박차를 가하고 있다.

### FT(Fischer-Tropsch) 합성공정

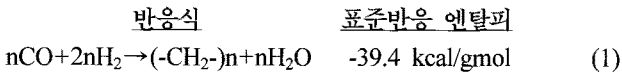
#### FT 공정 개요

FT 합성공정은 수소와 일산화탄소를 촉매화합반응을 통해 다양한 형태의 액체 탄화수소 형태로 제조하는 기술이다. 이 기술은 1920년대에 독일의 과학자인 Franz Fischer와 Hans Tropsch에 의해 개발되었다.

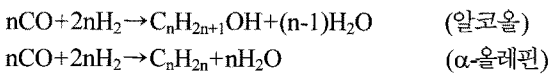
수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성가스가 원료인 FT 합성공정을 통하면 사용된 촉매의 종류, 반응기의 형태, 운전조건 및 가스 조성 등에 의해 다양한 액체 탄화수소로 구성된 Syncrude나 Wax를 제조할 수 있다. 일반적으로 반응기에는 코발트 또는 철 계열의 촉매가 사용되며, 가솔린이나 경질의 올레핀유를 제조하는 HTFT(High Temperature Fischer-Tropsch)방식과 디젤유나 왁스 등을 제조하는 LTFT(Low Temperature Fischer-Tropsch) 방식이 있다.

#### FT 합성 반응

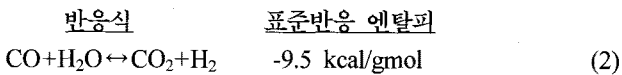
FT합성에서 발생하는 기본적인 화학반응식은 다음과 같다.



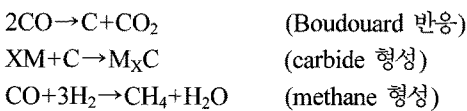
상기 반응에 있어 화학양론적인 수소와 일산화탄소의 소모비(H<sub>2</sub>/CO)는 2.0 정도이나, 소모비는 사용된 촉매나 운전조건 및 부반응이 일어나는 정도에 따라 변화한다. 특히, 코발트촉매를 사용하는 경우는 부반응으로 생성되는 메탄의 양에 따라 소모비가 2.06~2.16 사이의 값을 보인다. 주된 반응생성물은 선형파라핀 계열이지만 아래와 같은 부반응으로 상당량의 알코올이나 α-올레핀 등이 생성되기도 한다.



FT합성공정의 다른 주요반응은 수증기전이반응(Water Gas Shift Reaction)으로 촉매와 운전조건에 의해 크게 영향을 받는다. 고품질의 코발트촉매 사용시 수증기전이반응은 거의 일어나지 않고 소량의 이산화탄소만이 생성되며, 고온에서 철 촉매를 사용할 경우에는 평형상태에 이를 때까지 진행된다.



또한, FT합성반응에서 부가적으로 일어날 수 있는 반응들은 Boudouard Reaction, Carbide Formation, Methane Formation 등이 있다.



#### FT합성반응의 메커니즘

FT합성반응은 수소와 일산화탄소의 고분자 중합반응의 일종으로 메커니즘은 매우 복잡하여 정확하게 규명되지는 못하였고, 아직까지도 논란이 되는 점이 많지만 최소한 아래의 3가지 반응 메커니즘에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

첫째, 체인개시제의 생성(Generation of Chain Initiator)과정이다. 초기 반응은 일산화탄소의 분해 및 수소와의 결합에 의한 -CH<sub>2</sub>기의 형성이다. 우선 일산화탄소가 FT촉매의 금속 표면에 흡수된 후 촉매반응에 의해 탄소와 산소의 결합이 해리(CO→C+O)되고, 해리된 탄소와 수소분자가 결합(C+H<sub>2</sub>)하여 -CH<sub>2</sub>기를 생성하는 초기화 단계가 진행된다.

둘째, 체인성장 및 증식(Chain Growth 및 Propagation)과정으로 이후 -CH<sub>2</sub>기가 연속적으로 결합하여 고분자화합물로 성장하는 단계가 진행된다.

마지막 반응에서는 체인성장의 종결(Chain Termination 및 Desorption)로서 -CH<sub>2</sub>기가 연속적으로 결합한 고분자화합물에 수소가 첨가되거나 탈수소되면서 선형파라핀 합성유가 생성되면서 FT반응은 종결된다.

FT반응의 메커니즘은 어느 정도의 불확실성이 존재하지만, 반응생성물의 분자량 분포는 고분자 중합반응에서의 Anderson-Schulz-Flory 반응속도론을 따른다(Fig. 5). 반응생성물의 평균적인 탄소사슬수는 중합반응의 전파와 종결에 관련한 촉매의 성능에 의해 결정되며, 반응속도론의 대수적인 해석을 통해 아래와 같은 공식을 얻을 수 있다.

$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}, \quad \alpha = \frac{k}{(k_p + k_t)}$$

여기서, α=사슬성장확률(probability of chain-growth)

n=반응생성물의 탄소원자 수

W<sub>n</sub>=n개의 탄소원자를 가진 반응생성물의 질량분율

k<sub>p</sub>=중합반응의 전파속도

k<sub>t</sub>=중합반응의 종결속도

사슬성장확률 α값에 따라 반응생성물은 차이가 있으며, 작을수록 저분자량이 클수록 왁스와 같은 고분자 선형화합물이

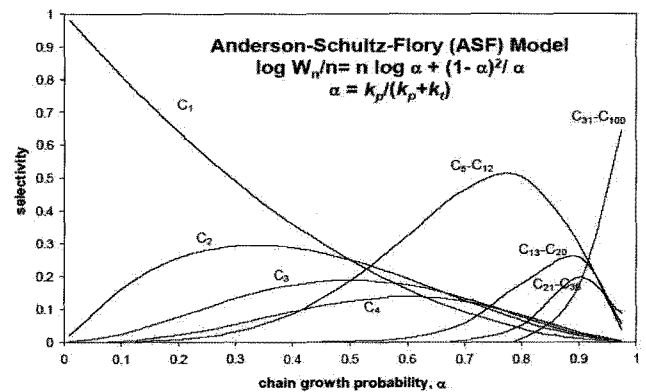


Fig. 5. Products distribution by the ASF theory.

**Table 5.** Products distribution by  $\alpha$  values.

Reaction product	$\alpha = 0.80$	$\alpha = 0.95$
Gas, C1~C4 (wt%)	27.2	2.5
Naphtha, C5~C9(wt%)	35.9	6.7
Diesel, C10~C19(wt%)	30.1	18.5
Soft wax, C20~C34(wt%)	6.4	27.3
Hard wax, >C35 (wt%)	0.4	45.0

생성된다.  $\alpha$ 값에 따른 반응생성물 분포는 Table 5에 제시되어 있다.

철 촉매를 사용할 경우, 코발트 촉매보다 높은  $\alpha$ 값을 가지고 있어 가스는 적고 오일이나 왁스성분이 높은 반응생성물 분포를 보이며, 코발트 촉매를 사용할 경우에는, 상대적으로 가스, 나프타 등의 비율이 높다. 한편, 최종 FT반응물의 형태로 미루어 FT촉매의 금속 표면반응 이외에 여러 가지 반응메커니즘이 동시에 작용한다는 가설이 설득력을 얻고 있으며, 다양하게 발생하는 반응생성물 분포를 이론적으로 해석하기 위해 많은 메커니즘이 제시되고 있다.

### FT합성반응기

석탄의 가스화 또는 천연가스의 개질공정에서 생성된 합성 가스는 FT합성 공정에서 액체탄화수소로 전환되는데, 원하는 최종 생산품에 따라 저온FT합성반응기 또는 고온FT합성반응기가 사용된다.

최근에는 환경규제강화 및 자동차 수요의 증가로 인해 전 세계적으로 고품질의 디젤생산이 가능한 저온FT공정이 주목 받고 있으며, 카타르 Oryx사의 GTL플랜트를 포함한 2~3개의 프로젝트가 저온FT공정으로 진행 중에 있다. 한편, 고온 FT공정은 저온FT에 비해 생산되는 생산품의 종류가 다양해 경제성 검토가 쉽지 않으며, 고분자량의 중간유도체들을 처리하기 위한 초기 투자비용이 높기 때문에 선호도가 높지 않다. 철촉매를 사용한 저온FT 및 고온FT공정 생성물의 조성은  $\alpha$ 값에 따라 변하지만 일반적인 조성은 다음과 같다(Table 6).

상업화 플랜트에 사용되는 FT합성공정 반응기는 크게 세 가지로 구분된다(Table 7). 초창기 저온FT공정에 사용된 고정층반응기(Fixed Bed Reactor)는 다관고정층반응기(Multi

**Table 6.** Production selectivities of the Sasol operation by using Fe catalyst

Product	LTFT	HTFT
Methane	4	7
C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> olefin	4	24
C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> paraffin	4	6
Gasoline	18	36
Middle Distillate	19	12
Oils and Waxes	48	9
Oxygenetes	3	6

**Table 7.** Specifications of reactors classified according to FT syngas operation types

LTFT Process	HTFT Process
Multi Tubular Fixed Bed Reactor (MTFBR)	Circulating Fluidized Bed Reactor (SFBR)
Slurry Bed Reactor (SBR)	Fixed Fluidized Bed Reactor (FFBR)

Tubular Fixed Bed Reactor)로 개선되었으며, 180~250°C와 10~45 기압 하에서 운전된다. 이후 개발된 반응기는 슬러리 반응기(Slurry Phase Reactor)로 여러 기술업체에서 개발하고 있으며, Sasol은 현재 상용화 플랜트를 가동 중에 있다. 세 번째로, 고온FT공정에 사용되는 순환유동층반응기(Circulating Fluidized Bed Reactor)는 300~350°C와 25기압에서 운전되며, 최근에 고정유동층반응기(Sasol Advanced Synthol Reactor)로 교체되어 상업화 플랜트에 적용되고 있다.

특히, 고정층반응기 및 슬러리층반응기에서는 C<sub>3</sub>이상의 탄화수소에 대한 선택도가 70~80% 정도에 달해 디젤류의 선형파라핀 생산품을 얻는데 적용되며, 유동층반응기의 경우 상대적으로 경질 가솔린유의 파라핀을 얻는데 사용된다. 유동층반응기의 경우는 유동층을 원활히 유지하기 위하여 촉매표면에 반응물이 정착되지 않는 휘발성분을 취급해야하므로 고온FT 합성반응을 적용하여 상대적으로 낮은 분자량을 가진 반응물을 생성하는데 이용된다.

### FT합성 공정의 개선점

본 공정은 합성가스제조공정 보다 더 큰 열손실이 발생하고 있기 때문에 열효율개선이 더욱 필요하다. 크게 두 가지로 반응 중에 생성된 물을 응축시키는 것과 중압스팀을 생산하면서 생기는 열 손실 등이다. FT반응기에서 발생한 중압스팀의 공정 내에서의 소비는 한정되어 있으므로 응축하는 방법대신에 잉여중압스팀의 효율적 활용을 위한 공정개선이 필요하다.

또한 코발트촉매의 활성도를 높일 경우 생산물 대비 촉매 사용량을 줄여 반응기 용량을 증가시킬 수 있으나, 과열반응에 의한 반응기의 슬러리 흐름에 영향을 줄 수가 있기 때문에 발생한 열을 어떤 식으로든 회수를 하여 반응기에서의 균일한 온도를 유지하여야 한다. 또한 합성가스의 용량 증가에 따른 반응기내의 가스분배기 설계방법, 합성유에 딸려가는 촉매의 분리방법 등이 효율적 반응기 설계의 과제라 할 수 있다.

### 참고문헌

- Aaberg-Petersen, K., Hansen, J.H., Christensen, T.S., Dybkjaer, I., Christensen, P.S., Nielsen, C.S., Madsen, S.E.L. and Rostrup-Nielsen, J.R., 2001, Technologies for large-scale gas conversion, *App. Catal.*, 379.

Ertl, G, Knozinger, H., Schuth, F. and Weitkamp, J., 2008, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 6, 2998.

Roh, H.S., Koo, K.Y., Joshi, U.D. and Yoon, Y.L., 2008, Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts for Gas-to-Liquids (GTL), *Catal. Lett.*, 1007.

Thompsett, 2003, Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications, 3, 467.

---

(2008. 5. 30. 원고접수)

(2008. 9. 8. 수정본 채택)