

REVIEW

Zeolite 觸媒를 利用한 메탄올로부터

가솔린의 合成工程

최 기 섭* · 金 京 林

延世大學校 工科大学 化學工學科

*삼성석유 화학주식회사

Methanol-to-Gasoline Process over Zeolite Catalysts

Ki-Sup Choi* and Kyung-Lim Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Yonsei University, Seoul 120, Korea*

*Samsung Petrochemical Co., Ltd.

요 약

MTG (Methanol-to-Gasoline) 프로세스는 Mobil에서 개발한 Zeolite 계열의 ZSM-5 촉매를 사용하여 메탄올로부터 양질의 고옥탄가 가솔린을 한 단계공정으로 얻을 수 있는 프로세스로서 ZSM-5 촉매가 지닌 구조적 특성으로 인해 가솔린 유분에 대한 선택성이 좋아 현재의 Fischer-Tropsch 법보다 가솔린 생성수율이 월등히 우수하다.

또한 이 프로세스의 특징은 메탄올 생성이 가능한 석탄이나 천연가스로부터 가솔린을 얻을 수 있다는데 큰 의미가 있는 것이다.

ABSTRACT

The Methanol-to-Gasoline (MTG) Process is based on the Mobil-discovered Zeolite Catalyst (ZSM-5) and is a new and viable route for producing high quality and high octane gasoline from methanol. ZSM-5 class zeolites possess a unique channel structure and the intermediate-size of these channels are just wide enough to produce hydrocarbons boiling in the gasoline-range. This results in the superior yield of gasoline to that by Fischer-Tropsch process.

Another significance of MTG process consists in a new route to gasoline in terms of methanol from non-petroleum such as coal, natural gas and biomass. Consequently this process, which uses much cheaper raw materials, is expected to be promising as oil price rises up.

I. 서 언

1970년대부터 일기 시작한 석유에너지 위기는 1973년에 발발한 중동전쟁으로 인하여 석유가격을 3달러에서 30달러로 급등케 하였으며, 이에 따라 산유국에서는 석유의 무기화 작업이 진행되었다.

따라서 세계의 선진제국에서는 이에 대처하여 석유가 아닌 다른 대체에너지 개발에 많은 연구를 거듭하여 좋은 성과를 이룩해 왔다. 이 중의 하나로 미국의 Mobil 사에서는 1976년 Zeolite 계열의 새로운 촉매를 개발, 메탄올로부터 가솔린 합성에 성공하여 MTG Process를 Pilot Plant 시험을 거쳐 공업화하기에 이르렀다.

이는 메탄올 생성이 가능한 석탄이나 천연가스 또는 Biomass 등으로부터 가솔린을 생성할 수 있는 것으로 비석유자원에서 가솔린을 얻을 수 있다는데 큰 의미가 있는 것으로 평가되고 있다.

아직 공업화 단계에 머무르고 있지만 이와 같이 합성한 가솔린은 석유로부터 얻은 가솔린보다 옥탄가가 높고 유황과 질소가 포함되지 않아 공해문제에도 안전하다는 장점이 있다.

향후 석유가격이 계속 오름에 따라 상대적으로 저렴한 원료를 사용하는 MTG Process는 크게 각광을 받을 것으로 예상된다.

II. ZSM-5의 성질^{1) 2)}

1. 조 성

ZSM-5는 다른 Zeolite와 같이 SiO_2 와 Al_2O_3 성분으로 구성되어 있으며 화학조성은 일반적으로 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{196}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$, $m \leq 16$)으로 나타낼 수 있다.

전형적인 예는 $n = 3$ 이고 이때 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비는 62로서 중래의 이 비가 최대인 Mordenite의 10보다 훨씬 크다.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 중요한 것은 이 비에 따라 공공구조가 달라지기 때문이다.

2. 구조^{4), 5)}

ZSM-5의 구조는 사방정체로서 등공구조는 a 축방향에 지그재그인 것과 이것과 교차하는 b 축방향에 직선상의 것과 두 종류가 있다. ZSM-5의 특징은 Fig. 1과 같이 주등공입구가 10개 산소환으로 형성되어 있어서 산소환이 8개인 것과 12개인 것과의 중간으로서 이로 인하여 여러가지 특성을 가지게 되며, Pore의 구조는 Fig. 2와 같다.

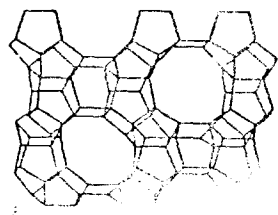


Fig. 1. Structure

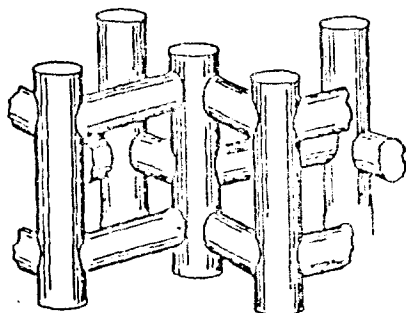


Fig. 2. Pore structure

3. 제조방법

ZSM-5는 실리카원으로 실리카졸, 양이온원으로 TPA-OH (Tetra-propyl Ammonium Hydroxide)와 NaOH 및 Na-Aluminate를 이용하여 혼합염기로부터 합성할 수 있다. 합성한 생성물은 55°C 에서 3시간 소성하여 TPA를 분해시킨 후 $1\text{M-NH}_4\text{NO}_3$ 용액으로 이온교환하여 역과, 세척하고 다시 55°C 에서 소성하는 과정을 3회 반복하여 수소형태의 H-ZSM-5를 만든 다음 이를 다시 1M NaNO_3 로 이온교환하여 Na-ZSM-5를 만든다.

상세한 제법에 대해서는 여러 미국 특허^{7), 8)} 등

Table 1. Channel characteristics of zeolite³⁾

Zeolite	Chemical Formula	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Ratio	Channel
ZSM-5	$\text{Na}_{0.03}\text{H}_{2.67}\text{Al}_{2.7}\text{Si}_{93.3}\text{O}_{1829}\text{H}_2\text{O}$	34.6	$(5.3 \times 5.7) \leftrightarrow 5.5^{***}$
Mordenite	$\text{Na}_{0.7}\text{H}_{4.6}\text{Al}_{5.3}\text{Si}_{42.7}\text{O}_{86}\text{H}_2\text{O}$	8.1	$(6.7 \times 7.0)^*_{\perp} (2.9 \times 5.7)^*$
Offretite	$\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.6}\text{H}_{3.0}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{14.4}\text{O}_{36}, x\text{H}_2\text{O}$	4.0	$6.4^*_{\perp} (3.6 \times 5.2)^{**}$

Ref. 1. Channel dimensions in Å°

2. (\leftrightarrow) interconnected channels3. (\perp) perpendicular channels

4. Number of asterisks indicates whether the channel network is one, two, or three dimensions.

에 수록되어 있다.

4. 촉매의 특성

ZSM-5는 동공구조의 특성으로 다른 Zeolite에 비해 몇 가지 다른 점이 있는데 이는 분자선택성, 방향족 생성능력, 낮은 촉매의 활성저하 속도 등이다.

(1) 분자선택성^{9),10)}

10 원산소환으로 이루어진 ZSM-5는 동공구조의 특성으로 가솔린 유분에 해당하는 탄화수소를 생성하는 선택성이 있는데 이때 C_{11} 이상의 성분은 생성되지 않는 선택성을 지니고 있다. 이는 세공구조가 출입이 가능한 크기까지 추가반응을 억제하기 때문이다. 생성물분포에 대한 것은 Derouane⁹⁾ Chang과 Silvestri¹¹⁾ 등이 실험한 결과에 나타나 있다.

(2) 방향족 생성능력

ZSM-5가 지닌 또 하나의 특성은 방향족의 생성능력¹²⁾에 있다.

小野嘉天¹³⁾들에 의하던 Y형이나 Mordenite에서는 380°C 까지 방향족이 생성되지 않으나, ZSM-5에서는 300°C에서도 상당량의 방향족이 생성되어 가솔린의 질을 높여주고 있는데 이는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비에 기인되는 것으로 추정하고 있다.¹³⁾

(3) 낮은 촉매 활성저하 속도

메탄올 전환반응에서 Coke의 주원인이 되는 것은 Polyalkylaromatics으로 이는 분자크기가 커서 동공입구가 작은 ZSM-5에서는 그 내부까지 침투하지 못하고 외부에 부착되므로써 내부

의 활성점이 계속 활성을 유지하기 때문이다. 이에 대한 연구는 Dejaifve³⁾들에 의해 보고된 바 있다(Table 2).

Table 2. Coke selectivities

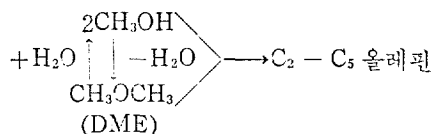
Zeolite	Si/Al Ratio	Pore Volume $\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{Cat}$	Max. amount of Coke (wt%)
ZSM-5	34.6	0.29	2.2
Mordenite	8.1	0.28	8.7
Offretite	4.0	0.40	16.8

III. 가솔린으로의 전환반응 이론

1. 가솔린 생성반응 경로

메탄올로부터 가솔린유분의 탄화수소의 전환반응에 대한 반응경로 및 반응기구의 해명은 촉매공학적인 면에서 대단히 중요하므로 ZSM-5를 촉매로 한 가솔린 생성반응에 대한 반응경로를 알아보기로 한다.

가솔린 생성반응에 관한 반응경로의 개략은 다음과 같다.



파라핀

→ 사이클로파라핀

방향족

$\text{C}_6^+ + \text{올레핀}$

(1)

(1) 메탄올로부터 DME(Dimethyl Ether) 생성

(4) 반응 Network¹⁶⁾

위에서와 같이 메탄올/DME로부터 에틸렌 및 프로필렌의 생성등 탄소수의 증가 및 방향족의 생성에 대한 것은 Fig. 3과 같이 여러 반응단계에 걸친 종합적인 반응 Network를 이루며 진행되는 것 같다.

2. Kinetic 모델¹⁷⁾

Chang은 ZSM-5를 촉매로 한 메탄올의 탄화수소로의 전환반응에 대한 Kinetic 모델을 전개하기 위해 다음과 같은 제약조건을 두었다. 즉

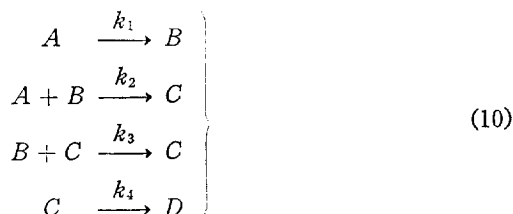
(1) 메탄올과 DME는 항상 평형상태에 있고 단일물질로 취급한다.

(2) 중간생성물의 생성과 소멸은 산소화합물에 대하여 1차반응이다.

(3) 올레핀은 단일물질로 취급한다.

(4) 올레핀의 소멸은 올레핀에 대해 1차반응이다.

위와 같은 전제하에 모델을 설정하여 풀어 나가면 아래와 같이 전개된다.



단, A = 산소화합물(메탄올/DME)

B = (:CH₂)

C = 올레핀

D = 파라핀 + 방향족

반응속도식은,

$$\frac{dA}{dt} = k_1A + k_2AB \quad (11)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A - k_2AB - k_3BC \quad (12)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2AB + k_3BC - k_4C \quad (13)$$

위에서 B가 정상상태이면 (12)식에서 $\frac{dB}{dt} = 0$ 이므로

$$B = \frac{k_1A}{k_2A + k_3C} \quad (14)$$

(14)식을 (11), (13)에 대입하면,

$$-\frac{dA}{dt} = k_1A + \frac{k_1k_2A^2}{k_2A + k_3C} \quad (15)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A = k_4C \quad (16)$$

(15), (16)식에서

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{k_2A + k_3C}{2k_2A + k_3C} \right) \left(1 - \frac{k_4C}{k_1A} \right) \quad (17)$$

여기서, $U = \frac{C}{A}$, $U'A + U = C'$ 라 하면,

$$-\frac{dU}{dA} = \frac{1}{A} \left(\left(\frac{1 + k_1U}{2 + k_1U} \right) (1 - K_2U) + U \right) \quad (18)$$

단, $K_1 = k_3/k_2$, $K_2 = k_4/k_1$

(18)식을 $A = 1$, $U = 0$ 을 초기조건으로 하고 적분하면,

$$\ln A = \frac{K_1 - 2}{\gamma} \ln \left(\frac{2\alpha u + \beta - \gamma}{2\alpha u + \beta + \gamma} \right) \left(\frac{\beta + \gamma}{\beta - \gamma} \right) - \frac{K_1}{2\alpha} \ln(1 + \beta u + \beta u^2) \quad (19)$$

단, $\alpha = K_1(1 - K_2)$

$\beta = K_1 - K_2 + 2$

$\gamma = \sqrt{\beta^2 - 4\alpha}$

이상의 (19)식에 대하여 마이크로 반응기를 사용하여 실험한 결과와 수식을 풀어 산출한 결과를 비교한 것이 Table. 3으로서 잘 일치함을 볼 수 있어 가정이 맞는 것을 알 수 있다.

3. 전환반응의 자기촉매작용^{11, 9), 18)}

ZSM-5 촉매에 의한 전환반응의 특징의 하나가 반응의 자기촉매작용이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 탄화수소의 수율이 접촉시간에 대해 S자 모양을 보이는 것은 반응의 자기촉매작용의 현상으로서 다시 말해서 반응이 조금 진행하기 시작하면 반응속도는 더욱 가속되는 것이다.

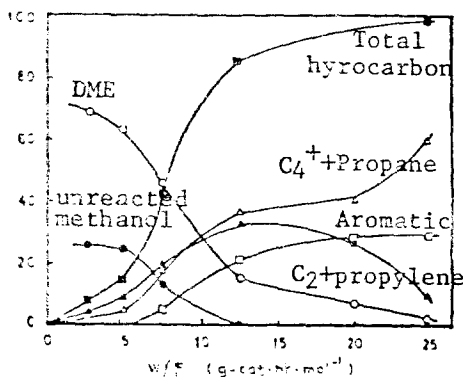
이에 대해서는 Chen과 Reagan¹⁸⁾이 실험을 통해 확인하였다.

4. 반응에 영향을 주는 인자

메탄올/DME 전환반응은 온도, 압력, LHSV (또는 WHSV) 및 촉매의 SiO₂/Al₂O₃비 등에

Table 3. Methanol conversion to hydrocarbon at 370°C $P = 1 \text{ atm.}$ $K_1 = 2.77$ $K_2 = 1.97 \times 10^{-1}$ $P = 0.04 \text{ atm.}$ $K_1 = 2.64$ $K_2 = 2.47 \times 10^{-2}$

$t \times 10^3$ sec	A obs	C obs.	D obs.	A calc.	$t \times 10^3$ sec	A obs.	C obs.	D obs.	A calc.
(0)	(1)	(0)	(0)	(1)	(0)	(1)	(0)	(0)	(1)
1.7	0.998	0.0003	0.0017	0.999	1.2	0.937	0.046	0.017	0.929
2.6	0.994	0.0049	0.0011	0.990	3.7	0.777	0.171	0.052	0.744
2.6	0.995	0.004	0.001	0.990	11.0	0.240	0.572	0.188	0.244
3.9	0.979	0.007	0.014	0.996	110.0	0.008	0.771	0.221	0.008
5.8	0.956	0.022	0.022	0.956	(S.E. = 0.019)				
7.5	0.983	0.010	0.007	0.980	$P = 50 \text{ atm.}$				
26.0	0.660	0.215	0.125	0.622	$K_1 = 2.32 \times 10^3$				
39.0	0.549	0.216	0.235	0.579	$K_2 = 5.70 \times 10^{-1}$				
78.0	0.437	0.336	0.223	0.421	t sec	A obs.	C obs.	D obs.	A calc.
120.0	0.033	0.446	0.521	0.033	(0)	(1)	(0)	(0)	(1)
2800.0	0.0002	0.012	0.9878	0.005	1.5	0.813	0.002	0.185	0.754
(S.E. = 0.017)					4.6	0.407	0.027	0.566	0.402
(a) A = oxygenates; C = olefins;					13.9	0.171	0.076	0.753	0.214
D = paraffins + aromatics					110.0	0.030	0.117	0.853	0.026
					(S.E. = 0.042)				

**Fig. 4.** Hydrocarbons distribution¹⁾

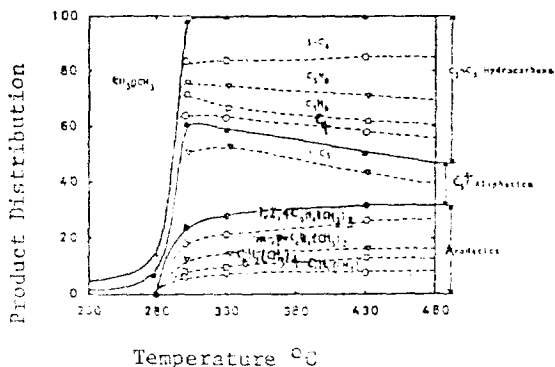
따라 탄화수소의 생성물 분포가 달라지므로 고옥탄가의 가솔린을 얻기 위하여는 최적의 반응조건을 구하여야 한다.

(1) 반응온도

小野嘉天¹⁾ 등은 DME의 탄화수소로의 전환반응에 있어서 생성물 분포의 온도의존성을 연구한 결과 Fig. 5와 같이 280°C에서는 탄화수소로의 전환율이 15%에 불과하였으나 300°C에서는 탄화수소의 수율이 거의 100%에 달함을 알

았다.

또한 Chang과 Silvestri¹¹⁾는 메탄올을 출발원료로 하였는데 Fig. 6과 같이 260°C에서의 주반응은 DME로의 탈수반응이고 340 - 375°C에서는 C₂ - C₄ 및 방향족이 풍부하게 나타나므로 양질의 가솔린유분을 얻기 위해서는 370°C 부근에서의 반응온도가 최적임을 알 수 있다.

**Fig. 5.** Temperature effect of DME conversion**(2) 반응압력^{19), 20)}**

반응압력에 대한 영향은 Table 4에서처럼

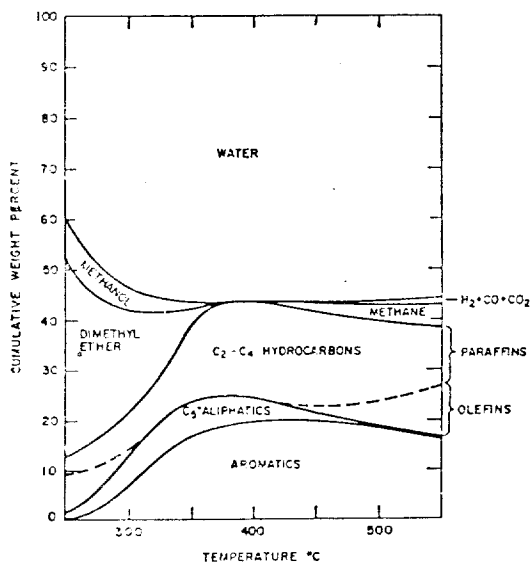


Fig. 6. Temperature effect of methanol conversion

0 - 720 psi 사이의 압력에서 연구되었는데 압력을 크게 함에 따라 분자량이 큰 방향족이 증가하는데 특히 이 중에서 Durene (1, 2, 4, 5-Tetramethyl benzene)은 가솔린 엔진에 나쁜 영향

을 미치므로 압력의 증가는 Durene의 함량을 고려하여 피하는 것이 좋다.

(3) 접촉시간¹⁹⁾

반응물의 접촉시간은 LHSV의 생성물 분포에 의한 영향을 표시한 Fig. 7과 같다.

(4) 촉매의 SiO₂/Al₂O₃ 비¹⁾

ZSM-5 촉매의 활성은 SiO₂/Al₂O₃ 비에 크게 좌우되는데, Fig. 8은 SiO₂/Al₂O₃ 비가 서로 다른 수종의 ZSM-5에 대한 탄화수소 수율의 반응온도 의존성을 나타낸 것이다. Al₂O₃ 함량이 많은 촉매일수록 저온에서 높은 수율을 얻으며, 어느 경우에도 좁은 온도범위에서 수율이 급히 상승하는 것을 알 수 있다.

Dejaifve¹⁶⁾ 등이 실험한 결과도 비슷하다.

N. MTG Process

메탄올로부터 가솔린유분의 탄화수소 합성은 1976년 미국 모빌석유회사에서 ZSM-5 촉매를 개발함으로 실험실적으로 성공하여 공업화 단계

Table 4. Effect of pressure on methanol conversion to hydrocarbons

Pressure, psig WHSV, h ⁻¹ Conversion, % ^a	Fixed bed				
	0	59	169	353	720
	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	99	98	97	97	99
Hydrocarbon Distribution, wt%					
Methane + ethane	1.0	1.0	1.3	1.6	1.6
Propane	8.7	8.0	8.8	9.6	5.8
n-Butane	4.6	5.0	4.9	2.5	1.4
Isobutane	17.3	13.9	13.6	13.8	9.0
C ₂ - C ₄ olefins	1.7	0.6	0.7	2.7	2.5
C ₅ + Nonaromatics	30.5	35.8	32.8	24.3	44.9
Aromatics					
A ₆ - A ₁₀	35.7	35.6	37.6	44.9	34.8
A ₁₁ + b	0.5	0.1	0.3	0.6	
Total C ₅ +	66.7	71.5	70.7	69.8	79.7
C/R	0.375	0.415	0.450	0.463	0.561
% Durene in HC	3.2	4.4	9.4	9.5	20.5

^a Defined as $100 \times (1 - ((\text{mol of unconverted methanol} + 2 (\text{mol of dimethyl ether}))/\text{mol of methanol feed}))$ ^b Includes naphthalene (C in aromatic side chains)/(C in aromatic rings).

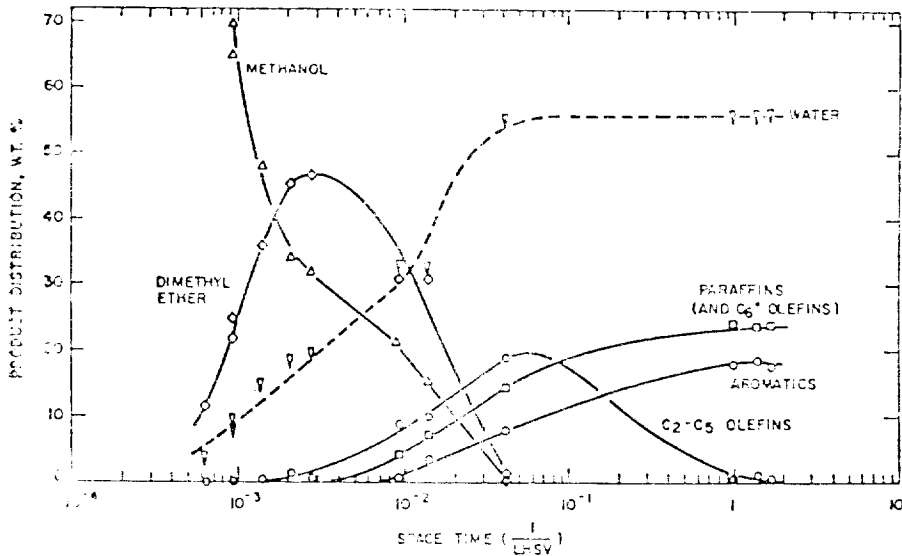
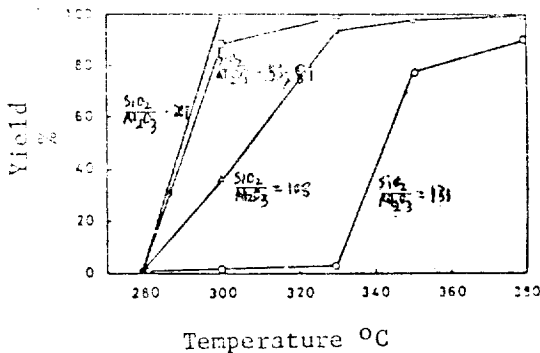


Fig. 7. Methanol conversion to hydrocarbons

Fig. 8. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ effect

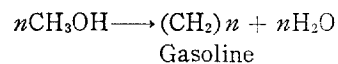
에 있는 프로세스로서 모빌에서는 공업화를 위해 4 B/D 규모의 고정층반응기 및 유동층반응기에 대한 각각의 Pilot Plant를 설치하여 운전한 결과 양질의 가솔린을 생산한 바 있다. 이 공정은 비교적 단순하고 경비가 저렴할 것으로 예상되며 석탄이나 천연가스에서 가솔린의 생산이 가능하며, 또한 생성가솔린이 석유로부터 얻은 가솔린에 비해 무공해하며 옥탄가도 높아 매우 유망시되는 프로세스이다. 따라서 현재 뉴질랜드에서는 자국에서 생산되는 천연가스를 원료로 가솔린을 생산하기 위해 13,000 BPSD 규모로 1984-85년에 시운전을 목표로 공업화를 진행하고 있다.

이와 같은 MTG Process에 대해서 기존에

식, 공정개요 및 경제성 등에 관하여 알아보기로 한다.

1. 물질수지 및 열수지

앞에서 본 바와 같이 반응식은 여러 단계를 거쳐 가솔린유분이 생성되지만 이를 간단히 표시하면 다음과 같이 나타낼 수가 있다.



$$\begin{array}{ccc} \text{물질수지} & 32 & \longrightarrow 14 + 18 \\ & (100) & (44) \quad (56) \end{array}$$

$$\text{열 수 지 } 100 \text{ Btu} \longrightarrow 95 \text{ Btu} + 5 \text{ Btu}$$

(열수지의 경우 메탄올 Feed의 열에너지의 95%가 탄화수소 생성물에 함유되어 있으며, 나머지 5%는 반응열로 나간다.)

2. 공정개요

수지식에서 본 바와 같이 이 공정중 가장 중요한 것은 반응중에 생기는 반응열의 제거인데 반응열은 메탄올 1 kg 전환하는데 406, 310 Kcal이며, 단열일 때의 온도상승은 600°C이다. 따라서 반응기는 이 반응열제거를 위해 다음 3가지로 구분하고 있다.

- (1) 단열고정층 반응기
- (2) 열교환형 관 반응기

(3) 유동층 반응기

먼저 고정층 반응기의 경우는 2개의 반응기가 필요한데 제 1 반응기는 Alumina 제통 촉매를 충전한 탈수반응기로 메탄올을 DME로 탈수시키는 역할을 하며 제 2 반응기는 ZSM-5 촉매가 충전된 전환반응기로 사용한다. 이때 반응열은 탈수반응기에서 20%를 제거하며 제 2 반응기에서는 생성가스를 재순환시켜 80%를 제거하고 있다.

열교환형 관 반응기는 열제거에 아주 적당한 반응기이며 Scale-up이 간단한 장점을 지니고 있으며, 유동층 반응기는 탈수, 전환반응이 한 반응기 내에서 이루어지며 특히 열제거에 우수하여 거의 등온에서 전환이 가능하다.

실험결과에 따라 유동층 반응기가 가장 유리하며 고정층 반응기와 비교해 볼 때 다음과 같은 점에서 유동층 반응기가 우수하다.

- (1) 높은 생성가솔린 수율
 - (2) 일정한 촉매활성에서 안정적 운전이 가능
 - (3) 고압증기로 반응열 회수 가능
- 이상 반응기 종류에 따라 특성이 있는데 현재

까지는 고정층 반응기와 유동층 반응기의 Pilot Plant를 운전하였는데 이를 중심으로 각각에 대한 공정도 및 공정에 대해 살펴 보자.

(1) 고정층 반응기^{21), 22), 23)}

A. 반응조건

	탈수반응기	전환반응기
입구온도	315°C	343°C
출구온도	400°C	454°C
압력	200—350 psia	200—340 psia
	20	1.5—5.0
순환비	—	9

B. 공정개요

반응기는 탈수반응기 1기와 전환반응기 4기로 이루어져 있는데 전환반응기 4기는 병렬로 연결되어 이중 1기는 촉매재생용으로 사용되고 있으며, 나머지 3기에서 반응이 진행된다.

이밖에 생성물 분리조, 압축기, 가열로 등이 있는데 공정을 보면 먼저 원료인 83Wt% 메탄올

C. 공정도 (Fig. 9)

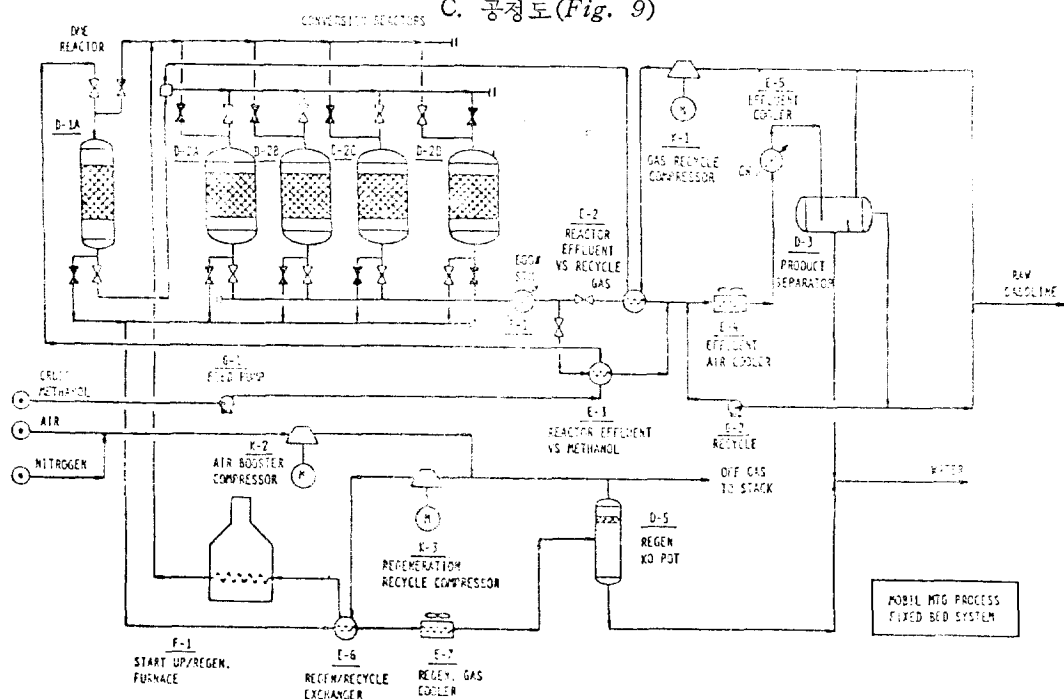


Fig. 9. Flow diagram

응액이 반응생성물과 교차하면서 열교환한 후에 열됨으로서 기화되어 탈수반응기로 들어가 탈수된다.

탈수된 DME와 메탄올, 물은 재순환된 회수 가스와 혼합되어 ZSM-5 촉매가 충전된 전환반응기로 유입되어 전환반응을 일으킨 후 반응기로부터 나온 반응생성물은 열교환기에서 증기를 발생시키며 냉각되어 분리조에서 액상과 기상의 탄화수소, 물을 분리한다.

기상의 탄화수소는 일부가 전환반응기로 재순환되는데 이때의 비는 반응물질 1 mole 당 9 mole에 해당되며 나머지는 제품이 된다.

촉매의 재생은 미반응 메탄올이 반응생성물에서 검출될 때 행하는데 공기와 질소가 가열로에서 가열되면서 압축되어 Coke를 Burning한다. 이때 질소는 온도를 조절하기 위해 사용되며 공기와 증기를 사용하여 촉매를 재생시킨다.

(2) 유동층 반응기^{24), 25), 26),}

A. 반응조건

반응조건은 고정층의 경우와 비슷하다.

온도	388—427°C
압력	40 psia
	0.5—1.5kg/Hr/kg. Cat
가스속도	0.2—0.55m/sec

B. 공정도(Fig. 10)

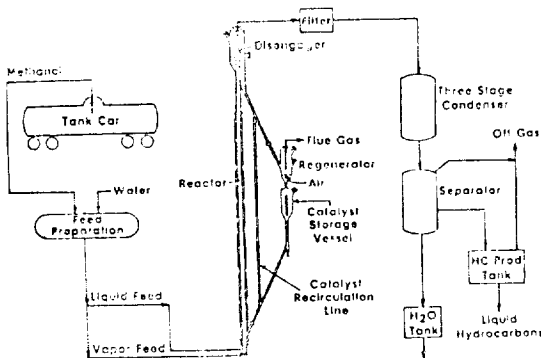


Fig. 10. Flow diagram

C. 공정개요

유동층 반응기는 6개의 단열역으로 되어 있는데 이는 반응기의 열손실을 막기 위해 반응기

표면과 히터 사이의 온도차를 거의 0이 되도록 한다.

원료 메탄올은 Distributor로서 반응기 하부로 들어가 촉매와 함께 유동하면서 접촉하여 반응, 생성물과 촉매가 disengager를 지나면서 촉매는 분리되어 일부는 순환배관을 통해 직접 반응기로 들어가고 일부는 재생기에서 공기에 의해 재생된다. 반응기 내부의 온도는 일정하게 유지할 수 있는데 이는 유동층의 열전도 특성을 나타내는 것이며, 고발열 반응에 적합함을 보여준다.

3. 생성가솔린²²⁾

메탄올로부터 생성된 가솔린 유분은 정유공장에서 생산되는 가솔린과 화학적 성분이 거의 같으며, 옥탄가도 93으로 무연이며 황과 질소 등이 존재하지 않아 무공해하며 실제 시험결과 안티녹크성과 Driveability^{23), 27)} 등이 재래의 가솔린에 비해 우수한 것으로 밝혀졌다. 다만 카부레타에 영향을 주는 Durene의 함량이 다소 높으나 엔진에는 문제가 없다.

가솔린 성분에 대해서는 Table 5와 같다.

V. MTG Process를 이용한 석탄 및 천연가스로부터 가솔린 생성

1. 가솔린 생성 Route²⁸⁾

현재 석탄으로부터 가솔린 유분을 얻는 방법에는 Fischer-Tropsch법^{29), 30)}을 비롯해서 Bergius 특허를 기초로 한 석탄액화법 등이 있으나 탄화수소의 분포가 $C_1 - C_{40}$ 로서 광범위하게 걸쳐 있어서 가솔린 유분은 40%에 불과하다.

그러나 MTG Process는 가솔린 유분이 80%나 되므로 종전의 어느 방법보다 수율이 좋다. 따라서 석탄이나 천연가스로부터 합성가스³¹⁾를 만든 후 Methanol Process를 거쳐 메탄올을 만든 다음 MTG Process에 의해 가솔린을 만들 수 있다. 이와 같은 가솔린생성 Route는 Fig. 11과 같다.

Table 5. Typical properties of finished gasoline

Components, % wt		Composition, % Vol	
Butanes	3.0	Paraffins	53
Alkylate	3.0	Olefins	12
C ₅ + Gasoline	94.0	Naphthenes	7
	100.0	Aromatics	28
Physical properties			100
Research octane		Motor octane	
Clear	93	Clear	83
Leaded, 3 cc TEL/USG	101	Leaded, 3 cc TEL/USG	90
Reid vapor pressure, psig	9.0		
Specific gravity	0.728		
Sulfur, % wt	Nil		
Nitrogen % Wt	Nil		
Corrosion, Copper Strip	1A		
Freeze point 0°C	-37		
ASTM distillation, °C			
10%	47		
30%	70		
50%	103		
90%	169		

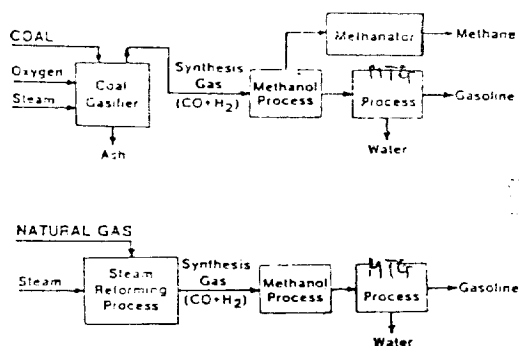


Fig. 11. Gasoline from coal and natural gas

또한 나아가서 합성가스로부터 메탄올을 거치지 않고 직접 가솔린을 생성할 수도 있으리라고 예상된다.

2. Fischer-Tropsch 법과 비교^{25), 32)}

이 방법은 석탄을 기화시켜 CO + H₂의 합성 가스를 만든 후 Fe 촉매에 통과시켜 가솔린 유분을 만드는 방법으로서 현재 남아프리카 공화국의 SASOL Plant가 이 Process를 이용해 가솔린을 생산하고 있다.

(1) 생성 탄화수소 분포

생성된 탄화수소의 분포를 보면 MTG Process

는 가솔린 유분이 81%인데 반해, Fischer-Tropsch 법은 23—39% 수준이다(Table 6).

(2) 경제성 비교

석탄을 원료로 하는 MTG 법과 F-T 법을 비교해 보면, Table 7과 같이 석탄소비량이 적은 MTG Process가 2배에 가까운 가솔린을 생성하며, 수율(HHV)이나 연료환산량을 보아도 MTG Process가 유리하다.

또한 시설투자면에서도 MTG 법은 9개 단위 공정시설로서 19억 \$이 소요되나 F-T 법은 17개 공정으로 21억 \$이 소요되며, 이때의 가솔린 가격은 Gal 당 MTG Process가 0.76—0.87US\$, F-T 법이 0.86—1.24 US\$가 됨을 알 수 있다(Table 8).

3. 메탄올의 가솔린 Blending²⁵⁾

메탄올은 직접 연료로서 사용이 가능한데, 가솔린에 Blending하여 사용하는 것은 다소 문제점이 있다.

즉, 첫째 메탄올은 열량을 기준으로 할 때 가솔린의 반에 불과하므로 같은 열량을 얻기 위해서는 가솔린의 2배에 해당하는 부피를 가져야 함으로 수송 및 저장 등에서 불리하며,

Table 6. SASOL/MTG Processes

Product (% wt)	SASOL-1		MTG
	Fixed	Fluid	
Light gas C ₁ , C ₂	7.6	20.0	1.3
LPG C ₃ , C ₄	10.0	23.0	17.8
Gasoline C ₅ - C ₁₂	22.5	39.0	80.9
Fuel oil C ₁₃ +	56.0	11.0	0
Oxygen compounds	3.9	7.0	0
Aromatics % of gasoline	0	5	38.6
Research octane (R + O)	—	55	93

Table 7. Material balance and efficiency

Case	MTG Route	Fischer-Tropsch Route
Input		
Coal, MST/SD	27.3	27.8
Water, gpm	6,000	6,600
Product		
Gasoline, B/SD	23,065	13,580
SNG, MMSCF/SD	152.6	173.3
C ₃ LPG, B/SD	1,790	1,107
Butanes, B/SD	0	146
Diesel fuel, S/SD	—	2,307
Fuel oil, B/SD	—	622
Alcohol, Mlb/SD	—	510
Methanol, B/SD	—	—
Fuel oil equivalent, B/SD	45,560	44,950
Other		
power, MW(e)	(0.08)	3.31
Coal fines, MST/SD	1.6	0
Efficiency (HHV) %	63	58

둘째, 메탄올은 일부 금속에 부식성이 있으므로 부식을 유발하며 부식된 물질이 필터와 카뷰레타를 막히게 한다.

셋째, 플라스틱이나 Elastomer에 대해 Swelling이나 Deterioration을 초래하므로 많은 부분의 재질을 교체하여야 하며,

넷째로는 메탄올은 Toxic하기 때문에 누유되면 인체에 해가 된다.

이상과 같은 점을 감안할 때 가솔린과 Blend하여 사용하는 것은 오히려 가솔린으로 전환하여 사용하는 것보다 비경제적일 것이다.

VI. 결 언

1973년부터 시작된 유가인상은 세계경제에 큰 타격을 주었을 뿐만 아니라 석유의 의존율이 높은 세계 에너지 소비구조에 큰 영향을 미치게 되었다. 따라서 선진 각국들은 석유 에너지로부터 탈피하기 위해 태양열 에너지를 비롯한 지열에너지, 원자력 등의 대체 에너지 개발에 박차를 가하여 현재 많은 진전을 보이고 있다.

이중에서 가솔린의 경우 최근 일부에서 석탄을 이용해 직접 생산도 하고 있으나 대부분이 석

Table 8. Economics

Case	MTG Route	Fischer-Tropsch Route
Investment, MMS		
Onsite	910	1,035
Offsite	795	895
Other	165	175
Total	1,870	2,105
Working capital, MMS	65	70
Coal cost, MMS/Yr.	69	61
Operating cost, MMS/Yr.	146	173
By-product credit, MMS/Yr.	7	5
Equity unit cost 12% DCF		
Thermal cost, S/MM Btu		
Utility finance	5.55	6.20
Equity finance 12% DCF	6.25	7.05
Casoline cost, ϕ/Gal (1)		
Utility	67--83	75--118
Equity 12% DCF	76--87	86--124

(1) Lower costs: all products given same value on BTU basis (thermal costs).

Higher costs: SNG given value of product from grass-roots gasification plant.

유를 정류하여 가솔린을 생산하고 있는바, 이와 같은 석유의 소비를 줄이기 위해서 일부 나라에서는 가솔린에 일정비율의 에틸알콜을 혼합한 Gasohol을 개발하여 사용 중에 있다.

에틸알콜을 얻는 방법에는 여러가지가 있으나 브라질 같은 나라에서는 경제적인 측면을 고려하여 사탕수수 같은 농작물로부터 얻고 있는데 이를 위하여는 풍부한 농지면적과 적합한 기후 조건이 갖추어져야 하며 우리나라와 같은 환경에서는 지리적으로나 기후적으로 어려운 점이 많을 것으로 예상된다.

그러나 새로 개발된 MTG Process는 앞에서 기술한 바와 같이 메탄올을 원료로 하기 때문에 메탄올 생산이 가능한 석탄이나 Biomass 천연가스 등을 이용하여 가솔린을 생산할 수 있으므로 현재 Biomass 연구와 기술개발을 활발히 진행 중에 있으며, 또한 석탄매장량을 보유하고 있는 우리나라에서는 연구대상이 되는 흥미있는 Process이다.

그러나 MTG Process는 아직 공업화 단계에 있으며 이들 원료로부터 가솔린을 생산하는 데는 엄청난 투자비가 소요되는 등 기술적이고 경제

적으로 해결해야 할 문제가 많기 때문에 당분간 우리나라에 적용하기는 어려울 것이나, 다만 MTG Process의 특징을 이해하고 이에 대한 개발진도 및 기술동향에 관심을 가지면서 향후 우리나라에도 도입하여 이용할 수 있도록 연구를 계속하여야 할 것이다.

References

1. 小野嘉天, 難波征太郎, 人嶋建明, 觸媒, Vol. 21, (1979), 356
2. Jacques C. Vedrine, Aline Auroux, Vera Bolis, Pejaifve, Claude Naccache, Piotr Wierzchowski, Eric G. Derouane, Janos B. Nagy, Jean Pierre Gilson, Jan H.C. van Hooff, Jan P. van Den Berg and Jil-lus Wolthuizen, J. Catal., 59, (1979), 248
3. Pierre Dejaifve, Aline Auroux, Pierre C. Gravelle, and Jacques C. Vedrine, J. Catal., 70, (1981), 123
4. E.M. Flanigen, J.M. Benett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, and J. V. Smith, Nature, 271, (1978), 512.

5. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Oslon, and W.M. Meier, *Nature*, 272, (1978), 437.
6. N.Y. Chen and W.E. Garwood, *J. Catal.*, 52, (1978), 453.
7. 全學濟, 朴尙彥, 大韓化學會誌, 25, 2, (1981), 97.
8. US Patent, 3894106, 3894107, 3928483, 3972832, 3979472, 4066174, 4079095, 4079096.
9. E.G. Derouane, J.B. Nagy, Pierre Dejaifve, Jan H.C. van Hooff, B.P. Spekman, J.C. Vedrine, and C. Naccache, *J. Catal.* 53, (1978), 40.
10. L.D. Rollman and D.E. Walsh, 49, (1979), 139.
11. C.D. Chang and A.J. Silvestri, *J. Catal.*, 47, (1977), 249.
12. C.D. Chang, W.H. Lang, and A.J. Silvestri, *J. Catal.*, 56, (1979), 268.
13. N.Y. Topsoe, K. Pedersen, and E.G. Derouane, *J. Catal.*, 70, (1981), 41.
14. W.W. Kaeding and S.A. Butter, *J. Catal.*, 61, (1980), 155.
15. J.R. Anderson, K. Foger, T. Mole, R.A. Rajadhyaksha, J.V. Sanders, *J. Catal.*, 58, (1979), 114.
16. Pierre Dejaifve, Jacques C. Vedrine, Vera Bolis, and E.G. Derouane, *J. Catal.*, 63, (1980), 331.
17. C.D. Chang, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 35, (1980), 619.
18. N.Y. Chen and W.L. Reagan, *J. Catal.*, 59, (1979), 123.
19. C.D. Chang, W. Kuo, S.M. Jacob, J.J. Wise, A.J. Silvestri, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17, (1978), 255.
20. C.D. Chang, W.H. Lang, R.L. Smith, *J. Catal.*, 56, (1979), 169.
21. Sergel Yurchak, Sterling E. Voltz, and John PiWarner, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18, (1979), 527.
22. W.Y. Lee, Sergez Yurchak, Nick Daviduk, John Maliuk, 1980 NPRA ANNUAL MEET. NG March, 23—25 (1980).
23. W.Y. Lee, N.Y. Chen, R.H. Perry "Conversion of Alcohols to High Octane Gasoline," Instituto Brasileiro de Petroleo.
24. D. Liedeman, S.M. Jacob, S.E. Voltz, J.J. Wise, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, (1978), 340.
25. W.Y. Lee, "Large Chemical Plants," Elsevier Publishing Company, Amsterdam
26. N.Y. Chen, W.W. Kaeding, F.G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979), 6783.
27. C.R. Morgan, J.P. Warner, Sergel Yurchak, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, (1981), 185.
28. S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler, and P.B. Weisz, "Recent Advances in the Production of Fuels and Chemicals over Zeolite Catalysis," Leo Friend Symposium ACS, Aug. 30, (1977).
29. P.D. Caesar, J.A. Brennan, W.E. Garwood, J. Cirio, *J. Catal.*, 56, (1979), 274.
30. Manohar Singh, *Hydrocarbon Processing*, June, (1981), 138.
31. Ted Wett, *Petroleum*, Aug. (1977), 517.
32. Hans Hansen, *化學經濟*, Sep., (1981), 15.