

철계 촉매를 이용한 BTL 파일롯 공정 연구

채호정* · 정순용* · 김철웅* · 정광은* · 고재천* ·
김태완* · 박현주* · 이상봉* · 한정식** · 정병훈**

BTL Pilot Process using Fe-based F-T Catalyst

Ho-Jeong Chae* · Soon-Yong Jeong* · Chul-Ung Kim* · Kwang-Eun Jeong* ·
Jae-Cheon Koh* · Tae-wan Kim* · Hyunjoo Park* · Sang-Bong Lee* ·
Jeongsik Han** · Byunghun Jeong**

ABSTRACT

Due to the depletion of fossil fuel, high oil price and global warming issue by green house gas such as CO₂, clean fuel technologies using biomass, especially BTL (biomass to liquid) technology, have been greatly attracted. This paper has examined F-T catalyst and process which are two backbones of BTL technology. In addition, this paper introduces our BTL pilot plant using Fe based catalyst which has been developed recently in Korea.

초 록

석유자원 고갈에 따른 대체에너지 개발의 필요성과 더불어 온실가스인 CO₂ 저감 등 높은 환경개선 효과로 인하여 새로운 청정연료로 바이오매스로부터 제조되는 BTL(Biomass to Liquid) 공정에 대한 관심이 유럽을 중심으로 크게 증가하고 있다. 본 논문에서는 BTL 기술의 핵심인 촉매와 공정 개발 현황을 조사하였다. 또한 본 연구팀에서 수행해온 철계 촉매를 사용한 BTL pilot 공정을 소개하고자 한다.

Key Words: Fischer-Tropsch (F-T, 피셔트롭스), Fe based catalyst, (철계 촉매), Biomass to Liquid (BTL, 바이오매스로부터 탄화수소)

1. 서 론

F-T 공정은 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성가스로부터 촉매를 이용하여 가솔린 및 디

젤과 같은 여러 형태의 탄화수소 화합물을 생성하는 공정을 통틀어 말한다[1-4]. F-T 합성반응은 다음과 같이 4개의 주요 반응으로 이루어져 있다[4].

(1) $CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O$ (Chain growth in F-T synthesis)

(2) $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (Methanation)

(3) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (Water-gas shift)

* 한국화학연구원 그린화학연구단

** 국방과학연구소 1기술-5부

연락처, E-mail: hjchae@kriect.re.kr

reaction)

(4) $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ (Boudouard reaction)

2. 촉매 연구

F-T 합성반응 공정은 1926년 독일의 Kaiser-Wilhelm 석탄연구소의 F. Fischer 등이 철 촉매로 합성가스로부터 탄화수소를 얻은 것이 시초이다. Fischer와 Tropsch에 의하여 활성이 높은 코발트 촉매가 개발되고 2차 대전 중에 공업화되었다. 그 후 F-T 합성반응에 대한 연구는 상당한 수준에 이르고 있다. 보통 F-T 반응에 사용되는 촉매로서 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 등이 사용되고 있다[4-5]. 루테튬 계열 촉매의 경우 자원이 매우 한정적이며 또한 매우 고가이다. 니켈 계열 촉매의 경우 매우 높은 활성을 보이지만 많은 메탄을 생성하며, 또한 고압에서 사용할 경우 휘발성의 카르보닐기를 생성하여 촉매의 유실이 서서히 진행되는 단점이 있다. 따라서 상업적으로 주로 활용되는 F-T 합성 촉매는 코발트 및 철 계열의 촉매이다. 코발트 계열 촉매의 경우 높은 활성 및 긴 수명을 갖으며 이산화탄소의 생성이 낮고 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높다. 반면 철 계열 촉매의 경우 가격이 저렴하며 고온에서도 메탄의 생성이 낮고, 합성가스 중에 불순물로 포함될 수 있는 황 화합물에 덜 민감한 것으로 알려져 있다. 또한 수성가스 전환(Water-gas shift, WGS)반응에 의해서 낮은 H₂/CO의 비에도 적용할 수 있다는 장점이 있다[6]. 따라서 본 연구에서 철계 촉매를 사용하여 pilot 공정을 개발하였다.

3. BTL 공정 개발 연구

BTL 공정은 바이오매스 전처리 및 가스화, 합성가스 정제, F-T (Fischer-Tropsch) 합성 및 upgrading 공정 등으로 나눌 수 있으며, BTL 만의 차별적 기술로 합성가스 제조를 위한 가스화

공정과 합성가스 조성 조절을 포함하는 BTL 공정에 최적화된 F-T 합성 촉매 개발이 매우 중요하다. 대표적인 BTL 기술로 독일의 Choren 사는 Carbo-V 가스화 기술을 개발하여 세계 최초로 BTL 공정 상업화를 이루었으며, 네덜란드의 ECN은 tar와 BTX를 제거하기 위한 독자적인 기술을 개발하여 가스화 시스템과 연계한 공정을 개발하였다. 또한 미국과 일본 등 많은 나라에서 경쟁적으로 기술개발을 재추하고 있는 상황이다. 국내의 경우 올해 지식경제부 주관 과제를 통하여 한국화학연구원과 한국생산기술연구원을 중심으로 0.1 bbl/day 규모의 BTL pilot plant을 개발하여 강원도 횡성에 설치 평가 중이다. 가스화기는 순환유동층 가스화기 타입을 사용하여 에너지 효율을 높였으며, F-T 반응기는 철계 촉매를 사용한 tubular 반응기를 사용하였다.

4. 결 론

BTL 기술의 중요성은 계속적으로 증가하고 있는 상황이다. 특히, 국내의 경우 에너지 다원화를 통한 에너지 위기 상황에 대응할 수 있는 에너지 Mix 정책에 부합하고 지구온난화 등 환경문제에 대처하기 위하여 BTL 기술 개발은 매우 중요한 의미를 가질 수 있으며, 아직 전 세계적으로 BTL 산업의 초기 단계이므로 우세한 독점적 기술이 없기 때문에 독창적 기술의 선점이 매우 중요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. E. Dry, Catal. Today, 71, 227 (2002).
2. G. P. V. D. Laan, and A. A. C. M. Beenackers, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1277 (1999).
3. H. Schulz, Appl. Catal. A-Gen., 186, 3 (1999).
4. M. E. Dry, J. Chem. Technol. Biotechnol., 77, 43 (2001).

5. T. W. Patzek, and G. D. Croft, Nat. Resour. Res., 18, 181 (2009).
6. S. C. Lee, D. J. Kim, J. H. Jang, Y. C.

Kim, M. S. Kang, B. H. Jang, and S. J. Choung, J. Korean Ind. Eng. Chem., 15, 720 (2004).