

Synthetic Diesel Fuel

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

합성디젤유(synthetic diesel fuel)는 1920년대 Fischer와 Tropsch에 의해 개발된 공정으로 천연가스나 석탄과 같이 탄소를 함유하고 있는 “원료(原料, feedstock)”로부터 제조할 수 있다. 이 공정은 정유 회사에 의하여 더욱 발전하여 천연가스를 이용하는 귀중한 한가지 방법으로 여겨지고 있다. 합성 디젤유의 특징은 세탄가(cetane number)가 매우 높고 유황(sulfur)이 전혀 함유되어 있지 않다는 것이다. 또한, 이 합성디젤유는 기존의 디젤엔진을 아무런 수정도 하지 않고 그대로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 경유(petrodiesel)과 혼합하여 사용될 수도 있다. 이러한 합성유를 이용한 여러 시험결과에 의하면 NO_x와 PM 등 모든 규제대상 물질을 매우 저감시킬 수 있다.

1. Introduction

디젤유와 다른 석유제품들은 전통적으로 원유(crude oil)를 정제하여 제조한다. 하지만 이들은 탄소를 함유하고 있는 여러 가지의 원료(feedstock)로부터 합성하여 얻을 수도 있다. 최근 가장 큰 관심을 끌고 있는 원료(feedstock)는 천연가스(natural gas)이다. 전세계에는 여러 가지 이유로 인하여 송유관으로는 접근이 불가능한, 멀리 떨어져 있는 (즉, 막혀 있는) 수많은 천연가스 저장고가 있다. 또다른 여러 곳에서 원유와 함께 있는 천연가스(“associated gas”)의 많은 양은 이용되지 못하고 불타 없어져 버리고 만다. 한편, 천연가스에서 최종적으로 생산되는 고품질의 액체연료는 가스를 이용하는 모든 다른 방법은 물론 새로운 색다른(exotic) 엔진기술의 도입에 있어서 하나의 대안이 될 수 있다.

천연가스에 초점을 맞추는 경우 합성연료(synthetic fuel)를 생산하는 공정은 종종 기체-액체(gas-to-liquid, GTL) 기술로 불린다. 일반적으로 얘기하면 이 용어는 적당하지 않다. 왜냐하면, 기체, 액체, 또는 고체 등 어떤 상태일지라도 탄소성분을 함유한 어떠한 원료(feedstock)로부터도 액체연료는 만들어 질 수 있고, 또한 현재 만들어지고 있기 때문이다. 과거에 합성디젤유를 제조하는 데에 사용되었던 석탄(coal)은 고체원료(solid feedstock)의 좋은 예이다.

가장 최초이면서도 가장 널리 알려진 합성연료(synthetic fuel) 기술은 1920 년대에 독일에서 개발된 FT (Fischer-Tropsch) 공정이다. 하지만 2 차 세계대전 당시의 독일과 경제적 통상정지 기간 동안의 남아프리카 공화국 등 두 개의 역사적인 사건 이외에 FT 연료의 상업적 사용은 극히 제한

되어 왔다. 그럼에도 불구하고 FT 연료에 대한 연구는 여러 회사들에 의해서 지속되어 왔는데, 결국 경제성이 향상된 성숙된 기술이 개발되기에 이르렀다. 현재, FT 기술의 주요 주자로는 Exxon 社, Shell 社, 그리고 Sasol 社와 같은 대형 정유업체와, FT 기술을 개발하고 FT 공정에 관한 특허를 다른 회사에 제공하고 있는 회사로서 작지만 성장단계에 있는 Syntroleum 社 및 Rentech 社 두 회사가 있다.

한편, 공정의 경제성은 합성연료의 폭넓은 보급을 가로막고 있다. 계속 떨어지는 원유의 가격은 합성연료에 대한 더욱 심각한 도전이다. 일반적으로, 원유의 가격이 배럴(barrel)당 \$20에서 \$25 정도이면 FT 공장의 가격경쟁력이 있는 것으로 알려져 있다. FT 기술을 비교하는 중요한 기준은 공장을 건설하는데 들어가는 자본 비용이다. 원유 정제공장의 경우 하루 생산되는 배럴(daily barrel)당 약 \$12,000에서 \$14,000 정도의 비용이 드는 반면, 현재 가동되고 있는 여러 FT 기술의 경우 약 \$20,000에서 \$30,000의 비용이 필요하다.

또한, 덜 비싼 합성연료의 생산에 초점을 맞춘 non-FT 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. Catalytica 社와 Syntroleum 社 등 몇몇 벤처(venture) 기업에서는 메탄(methane, CH₄)을 메탄올(methanol)과 액체탄화수소(liquid hydrocarbon)로 직접 산화시킬 수 있는 새로운 종류의 촉매를 개발하고 있다.

석탄의 직접액화(液化, direct liquefaction)는 석유제품을 생산하는 데에 이용될 수 있는 또다른 방법이다. (여기에서, 석탄을 이용한 FT 합성은 종종 “석탄의 간접액화(indirect liquefaction of coal)”이라고도 한다.) 이 공정에서 석탄은 단 한번의 운전으로 액체탄화수소(liquid hydrocarbon)로 변환된다. 이러한 변환 공정 중에 액체 제품의 품질을 향상시키기 위하여 석탄에 수소가 첨가되는 데, 이로 인해 석유에 견줄만한 특성을 갖는 제품을 만들 수 있다. 이 공정에서도 또한 공정의 경제성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

합성디젤유의 중요성과 매력의 근거는 다음과 같다. 즉,

- 합성연료는 기존의 엔진과 양립이 된다. 즉, 엔진의 변경(modification)이 필요하지 않다.
- 합성연료는 기존의 디젤연료와 양립이 된다. (즉, 기존 디젤에 견줄만한 에너지밀도(energy density), 디젤과의 혼합 가능성, 기존의 석유 보급망을 이용하여 액체로 수송 가능 등)
- 엔진성능과 배출특성 모두를 향상시킬 수 있는 양호한 물성치를 갖도록 제작할 수 있다.
- 유황(sulfur) 함유량이 거의 없다. 따라서, 여러 가지의 lean NO_x 촉매 또는 CRT 트랩과 같은 유황에 민감한 후처리장치 기술과도 양립이 가능하다.

2. Catalytic Metals

2.1 History

FT 공정은 1920 년대에 이 기술을 개발한 독일의 과학자인 Franz Fischer 와 Hans Tropsch 의 이름을 따서 지어졌다. (Fischer, 1926) 이후 이 기술은 2 차대전 당시 독일인들에 의해 사용되었는데,

독일 회사들은 석탄으로 합성연료, 주로 디젤유를 제조하기 위한 대규모 시설투자를 하였다. 독일에는 매우 적은 원유 자원만이 있었기 때문에 탱크, 비행기, 또는 자동차에 필요한 연료를 얻는 방법을 찾는 것이 중요해졌는데, 원료(feedstock)로 사용할 수 있는 풍부한 석탄에 근거한 FT 합성이 그 해답이었다. 2 차대전 당시 독일에서는 하루에 약 4,500,000 배럴의 합성연료가 생산된 것으로 추정되고 있다. (Howard, 1998)

1944 년 미국은 탄광국(Bureau of Mines, BOM)으로 하여금 합성연료를 개발하는 책임을 부여한 “합성연료에 관한 법률(Synthetic Fuels Act)”을 통과시켰다. 연합국이 2 차대전에서 승리하자 미국의 탄광국(BOM)은 독일의 두 개의 공장을 해체하여 미국으로 가져갔다. 이 두 공장 중의 하나는 Louisiana 에 재건설되어 여러 해 동안 하루 100 배럴 정도의 FT 제품을 생산했다.

FT 기술 개발의 중요한 또다른 줄기는 후반 남아프리카 공화국 정부가 FT 연구를 시작한 1940 년대 후반 남아프리카 공화국에서 시작되었다. 이 연구는 나중에 “South Africa Coal, Oil, and Gas Corporation”(즉, “Sasol 社”)으로 성장한 회사에서 수행되었다. 첫번째 Sasol 社의 공장은 1955 년에 세워졌고, 또다른 공장은 1980 년대에 건설되었다. 이 모든 공장에서는 석탄을 원료(feedstock)로 사용하였다. Sasol 社의 주목표는 그 지역의 석탄 자원을 이용하여 가솔린을 생산하는 것이었는데, 이 공장들이 세워질 당시 남아프리카 공화국은 대외 통상정지(embargo)를 당하고 있어서 가솔린을 수입할 수 없었기 때문이다. 남아프리카 공화국의 공장들은 현재도 가동되고 있는데, 하루에 약 160,000 배럴의 FT 제품을 생산하고 있다.

아직도 진행되고 있는 FT 이야기의 마지막 장은 아랍의 석유위기(oil crisis) 후인 1970 년대에 시작되었다. 기름값이 계속 오르고 있었던 그 당시 미국에서는 또다른 합성연료에 관한 법률이 통과되었다. 여러 개의 거대한 FT 연구 프로그램 뿐만 아니라 수많은 FT 시험공장(pilot plant)의 건설이 여러 정유회사들에 의해서 시작되었다. 원유 가격의 변동에 따라 이 기술에 대한 관심이 집중되었고 엄청난 연구비가 투자되었다. 기술적으로 가장 앞선 회사는 Exxon 社와 Royal Dutch/Shell Group 이었다. 최근에 Exxon 社는 Qatar 와 Alaska 등 전세계 여러 곳에서 FT 공장건설에 대한 연구를 진행하고 있다.

2.2 Process Description

FT 연료는 일반적으로 다음과 같은 세 단계의 절차를 거쳐 만들어 진다. 즉,

- 합성가스(syngas)의 생성 : 탄소성분을 함유하고 있는 원료(feedstock)는 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)로 구성된 합성가스(synthesis gas, syngas)로 변환된다.
- 탄화수소(hydrocarbon)의 합성 : 합성가스(syngas)는 촉매반응에 의해서 액체탄화수소(liquid hydrocarbon)와 왁스(wax)의 혼합물로 변환되어 최종적으로 “합성원유(synthetic crude)”를 생성한다. 이 단계가 실제의 FT 합성에 해당된다.
- 품질향상(upgrading) : “hydrocracking”과 “isomerization” 공정을 통하여 FT 탄화수소 혼합물의 품질이 향상되어 디젤유(middle distillate (diesel) fuel)로 분류(分溜)된다.

탄소(carbon, C)를 함유한 거의 대부분의 물질은 합성가스(syngas)를 만들기 위해 사용되는 원료(feedstock)로 사용될 수 있다. 전술하였듯이, 원료(feedstock)로는 천연가스 또는 석탄 등이 사용될 수 있을 뿐만 아니라 생물자원(biomass) 또는 정제 찌꺼기(refinery bottoms), 역청(아스팔트, bitumen), 타르(tar), 코크스(coke) 등 석유화학제품의 부산물 또한 원료(feedstock)로 이용될 수 있다. 원료(feedstock)는 산소와 증기가 있는 경우 부분산화(partial oxidation, POX) 또는 촉매개질(改質, catalytic reforming)과 같은 공정을 거쳐서 합성가스(syngas)로 변환된다. 합성가스(synthesis gas)의 일반적인 조성은 $H_2 : 35 \sim 75\%$, $CO : 15 \sim 45\%$, 그리고 $CO_2 : 2 \sim 10\%$ 이다. 정확한 조성은 합성가스(syngas)의 제조공정에 따라 달라진다.

합성가스(syngas)는 FT 합성이 일어나는 촉매반응기(catalytic reactor)로 도입된다. 여기에는 두 종류의 FT 촉매가 사용되는데, 하나는 철 계열(iron-based)의 촉매이고 다른 하나는 코발트 계열(cobalt-based)의 촉매이다. 촉매의 선택은 어떤 원료(feedstock)를 합성연료(synthetic fuel)로 변환할 것인가를 결정하는 매우 중요한 요소이다. 석탄원료(coal feedstock)를 사용했던 2 차대전 당시의 독일과 통상정지 기간의 남아프리카 공화국에서는 철(iron, Fe)이 사용되었다. 코발트(cobalt)는 천연가스의 공정에 보다 적합한 것으로 알려져 있으며 현재 Exxon 社와 Shell 社에서 사용되고 있다.

FT 생성물은 액체탄화수소(liquid hydrocarbon)과 왁스탄화수소(wax hydrocarbon)이 약 1:1로 혼합되어 있다. 만일 필요하다면 왁스(wax)는 수소와의 크래킹반응(cracking)을 거쳐서 액체탄화수소(liquid hydrocarbon)로 변환될 수 있다. 한편, 합성 FT 유(油, oil)는 나프타(naphtha)와 중간 증류액(middle distillate)의 두성분으로 증류될 수 있다. 여기에서, 나프타(naphtha)는 에틸렌 제품(ethylene production)의 좋은 원료(feedstock)이고, 증류액(distillate)으로 제트유(jet fuel), 등유(케로신, kerosene), 그리고 디젤유(diesel fuel)가 생산된다.

FT 생성물은 대부분 파라핀(paraffin)과 올레핀(olefin)으로 이루어져 있다. 방향족 화합물(aromatic compound)는 거의 포함되어 있지 않다. 특히 중요한 것은, 니켈(nickel), 바나듐(vanadium), 그리고 질소와 같이 원유(crude oil)에서 발견되는 다른 화합물 뿐만 아니라 유황(sulfur)을 거의 함유하지 않는다.

3. FT Fuel Properties

FT 촉매와 반응기(reactor)의 기술이 다양하게 존재하기 때문에 FT 디젤연료의 물성치는 다양하다. 하지만, 석유에서 정제된 디젤(petrodiesel)과 비교하면 합성연료의 물성치는 다음과 같이 정리할 수 있다. 즉,

- very good ignition characteristics, cetane numbers may reach 75 and higher,
- no (or very low) sulfur,
- very low aromatics and polyaromatics content,
- colorless and almost odorless appearance,

- energy density similar to petrodiesel,
- lower lubricity.

Table 1 Analysis of Shell FT Diesel Fuel

Property	ASTM Method	100% FT Diesel	FT Diesel with Lubricity Additive	Fuel Requirements From Engine Manufacturer
Flash Point, °C	D93	72		legal limit
Cloud Point, °C	D2500	3		max not above the lowest ambient temperature
Water & Sediment, wt. %	D1796	<0.02		0.1 max
Carbon Residue, wt. %	D524	0.02		1.05 max
Ash, wt. %	D482	<0.001		0.02 max
Distillation, °C T10 T90	D86	260 331		282 max 360 max
Kinematic Viscosity, cSt @ 40 °C	D445	3.57	3.57	1.4 min, 20 max
Sulfur	D5453	<5 ppm*		3 wt. % max
Corrosion, 50°C/3hrs	D130	1A		no.3 max
Cetane number	D613	>74**		40 min
Density @ 15 °C	D4052	0.7845		
API Gravity @ 15 °C ° API	D287	54		30 min, 45 max
Pour point, °C	D97	0		6° min below ambient temperature
SFC Aromatics, wt. % Mono- Di- Poly-	D5186	0.1 0.1 0.1		
FIA, vol. % Aromatics Olefins Saturate	D1319	0.1 0.1 99.8		35 max
Gum Content, mg/100ml	D381	0.2		10 max
Lubricity SLBOCLE, g	D6078	1700	4050	3100 min
Lubricity HFRR, μm	D6079	420/540/570	210	380 max
Carbon/Hydrogen, wt. % Carbon Hydrogen Nitrogen Residual Oxygen (by diff.)	D5291	84.91 14.97 0.67 -1.09 Negligible		
Heat of combustion, Btu/gal Gross Net	D240	132,600 123,600		

* - below minimum measurement capability
 ** - above maximum measurement capability

합성연료(synthetic fuel)의 매우 중요한 특징은 기존의 디젤엔진과 양립이 가능하다는 것이다. 단지 필요한 조정은 연료분사 시스템의 과도한 마모를 방지하기 위하여 연료의 윤활성(lubricity)을 증가시키는 것 뿐이다. 이는 상업화되어 있는 윤활첨가제(lubricity additive)를 사용함으로써 해결할 수 있다. 한편, FT 연료에 윤활성이 매우 좋은 생물디젤(biodiesel)을 첨가하려는 연구가 진행되고 있다.

위의 Table 1은 윤활첨가제를 사용한 경우 및 사용하지 않은 경우의 100 % Shell FT 디젤유의 물성치 분석결과를 나타낸 것이다. 또한, 이 분석결과를 엔진제조업체의 연료 요구사항, 특히 Catapillar 社の 사양과 비교하여 그 결과를 함께 나타내었다.

4. Emissions with Synthetic Fuel

수많은 실험 연구결과에 의하면, FT 디젤유를 석유디젤(petrodiesel)과 비교하였을 때 FT 디젤의 경우 배출물질의 저감효과가 있는 것으로 밝혀지고 있다. (Norton, 1998) 이러한 결과는 본 시리즈의 한 논문인 “연료가 배출물질에 미치는 영향”에서 살펴본 것과 일치한다. FT 연료의 기본적 물성치는 높은 세탄가(high cetane number)와 저유황함유(low sulfur content)로 표현할 수 있는데, 이로 인하여 대형 뿐만 아니라 소형디젤엔진 모두에서 여러 가지 디젤 오염물질의 배출이 저감된다.

FT 연료에 대한 여러 가지 평가시험이 이루어지고 있지만, 이 FT 연료는 서로 다른 공정을 통하여 만들어졌을 뿐만 아니라 서로 다른 물성치를 가지고 있는 것들이다. 따라서, 결과들을 직접 비교하는 것은 불가능하다. 일부 시험에서는 시험에 사용된 FT 연료와 석유디젤(petrodiesel)의 에너지밀도(energy density)의 차이에 의하여 엔진 출력의 차이가 관측되었다. 만일 원래의 출력이 나오도록 엔진을 재조정하지 않는다면 이 시험에서 나온 배출물질의 비교는 의미가 없게 된다.

DDC Series 60 12.7 l 디젤엔진을 사용하여 Sasol 社에서 제조된 FT 연료에 대한 시험이 이루어졌다. (Schaberg, 1997) 엔진시험은 FTP Transient test cycle에서 수행되었다. FT 연료는 U.S. No. 2 등급의 디젤유와 혼합시켰다. 이 연료에서 배출되는 오염물질을 No. 2 디젤유 및 California 디젤유를 사용했을 경우 배출되는 오염물질과 비교하였다.

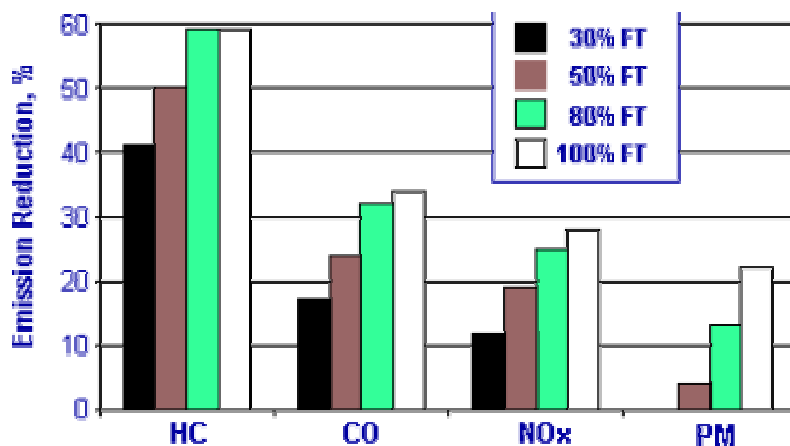


Figure 1. Emission Reduction Using FT Diesel Compared to No.2 Diesel

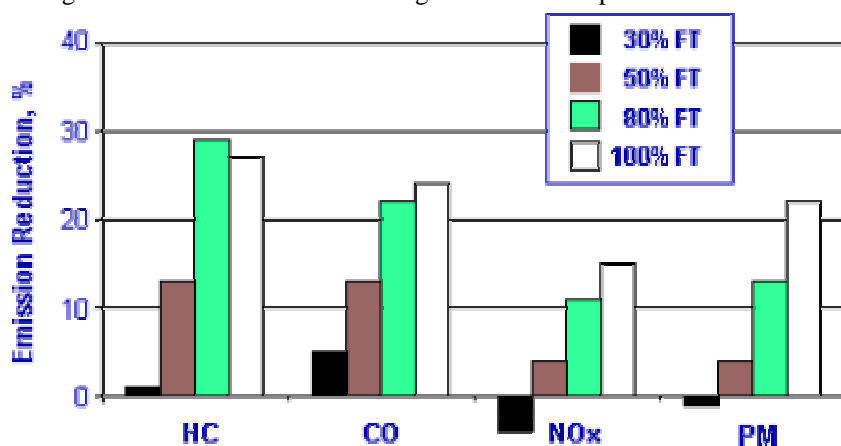


Figure 2. Emission Reduction Using FT Diesel Compared to California Diesel

위의 Figure 1과 Figure 2에 나와 있듯이 FT 연료를 사용한 경우 상당한 양의 배출물질 저감이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 한편, FT 연료와 No. 2 석유연료를 40:60 으로 섞은 혼합연료의 오염물질 배출량은 California 연료의 배출량과 비슷하다.

한편, 차량동력계(chassis dynamometer)를 이용한 FT 디젤유의 또다른 평가시험이 이루어졌다. (Norton, 1998) 시험차량으로는 MY 1996/1997 Caterpillar 3176B 디젤엔진을 장착한 White-GMC WG64T class 8 트랙터(80,000 lb GVW)가 사용되었다. 이 트랙에 California 디젤유 대신 FT 연료를 사용했을 경우 4가지 규제 오염물질의 배출수준이 모두 감소하였다. NO_x는 평균 12%, PM은 24%, CO는 18%, 그리고 THC는 40%의 저감이 이루어졌다.

참 고 문 헌

1. Eilers, J., Posthuma, S. A., and Sie, S. T., 1990, "The Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS)," Catalysis Letters, 7.

2. Fischer, F., and Tropsch, H., 1926, "Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege," German patent, DRP 484337.
3. Howard, 1998, "Fischer-Tropsch Technology," Howard, Weil, Labouisse, Friedrichs Inc., New Orleans, Louisiana, December 1998.
4. Norton, P., et al., 1998, "Emissions from Trucks using Fischer-Tropsch Diesel Fuel," SAE 982526.
5. Schaberg, P., et al., 1997, "Diesel Exhaust Emissions Using Sasol Slurry Phase Distillate Fuels," SAE 972898.