



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년09월11일  
 (11) 등록번호 10-1776927  
 (24) 등록일자 2017년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10G 2/00 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)  
 C10J 3/20 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C10G 2/332 (2013.01)  
 C10G 3/62 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0144130  
 (22) 출원일자 2015년10월15일  
 심사청구일자 2015년10월15일  
 (65) 공개번호 10-2017-0044801  
 (43) 공개일자 2017년04월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120045254 A\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 한국에너지기술연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 152(장동)  
 (72) 발명자  
 이호태  
 대전광역시 유성구 덕명로 26 105동 1001호 (덕명동, 운암네오미아아파트)  
 정현  
 대전광역시 유성구 엑스포로 339번길 320 5동 402호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 손민

전체 청구항 수 : 총 8 항

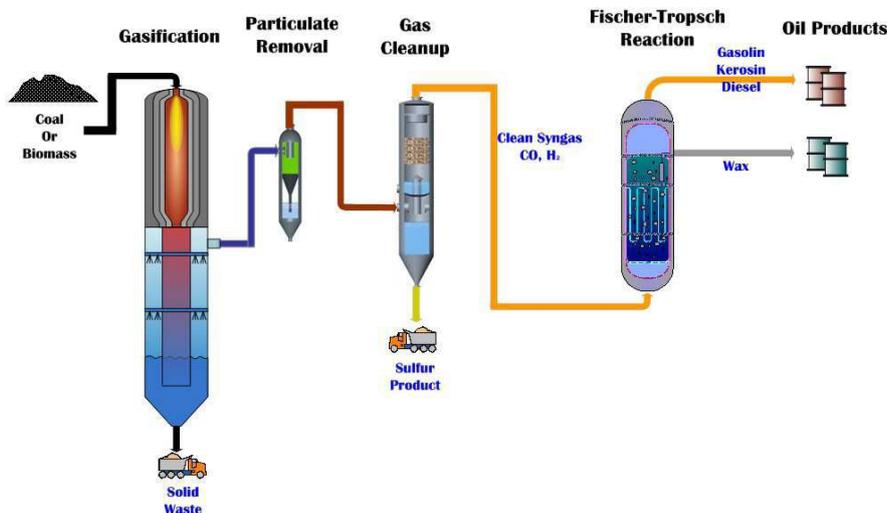
심사관 : 오세주

**(54) 발명의 명칭 슬러리 기포탑 반응기를 이용한 경유 및 휘발유 고품량 합성연료의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 슬러리 기포탑 반응기를 이용한 경유 및 휘발유 고품량 합성연료의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에서는 기존에 저온 FT 반응에 주로 적용하는 슬러리 기포탑 반응기(SBCR)를 고온에서 운전하여 왁스의 생산보다 경유 또는 휘발유 함량이 증가된 피셔 트롭시 합성반응 생성물을 생산할 수 있는 최적 공정을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

**C10J 3/20** (2013.01)  
**C10L 1/023** (2013.01)  
**C10L 1/026** (2013.01)  
**C10G 2300/1022** (2013.01)  
**C10L 2200/0492** (2013.01)

(72) 발명자

**양정일**

대전광역시 유성구 가정로 43 105동 1206호 (신성동, 삼성한울아파트)

**정현도**

대전광역시 서구 신갈마로 46 롯데아파트 110동 204호

**천동현**

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 136동 1008호

**박지찬**

대전광역시 서구 만년남로 8 상록수아파트 101동 805호

**홍성준**

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 410동 107호

**라호원**

대전광역시 유성구 배울2로 6 한화꿈에그린 108동 1201호

(56) 선행기술조사문헌

KR101418911 B1\*  
 KR1020020010902 A  
 KR100901736 B1  
 KR1020110008591 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NP2012-0020
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지자원기술개발사업
연구과제명	청정연료 테스트베드 구축 및 활용 사업
기여율	1/1
주관기관	한국에너지기술연구원
연구기간	2012.06.01 ~ 2015.10.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 슬러리 기포탑 반응기(SBCR) 내에서 합성가스를 슬러리에 함유된 촉매와 반응시켜, 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상이고, C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%인 합성연료를 제조하는 방법에 있어서,

슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및

합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 290 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,

여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>12-18</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 15 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>1</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 17 중량%이고 C<sub>2-4</sub> 탄화수소의 비율이 25 내지 35 중량%이고 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>12-18</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 15 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 제1단계와 제2단계 사이에 촉매를 환원시켜 활성화시키는 제1-1단계를 추가로 포함하는 것이 특징인 제조방법.

**청구항 7**

[청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항에 있어서, 상기 합성가스는 일산화탄소와 수소 또는 일산화탄소와 수소에 불순물로 불활성 기체, 메탄, 이산화탄소 중 어느 하나가 혼합된 것 중에서 선택된 것을 사용하는 것이 특징인 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 합성가스는 일산화탄소와 수소를 1 : 1 ~ 2의 비율로 혼합된 것을 사용하는 것이 특징인 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 합성가스는 공간속도가 2.5 ~ 24.0 NL/g<sub>cat</sub>/hr인 범위 내에서 공급되는 것이 특징인 제조방법.

**청구항 10**

[청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항에 있어서, 상기 합성가스는 하기 단계를 포함하는 제조방법으로 제조된 것이 특징인 제조방법:

석탄 또는 바이오매스를 분쇄하는 제a단계; 및

상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산소 함유 가스를 공급하여 가스화 반응을 수행하여 합성가스를 얻는 제b 단계.

**청구항 11**

석탄 또는 바이오매스를 원료로 사용하여, 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상이고, C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%인 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,

석탄 또는 바이오매스를 분쇄하는 제a단계;

상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산소 함유 가스를 공급하여 가스화 반응을 수행하여 합성가스를 얻는 제b 단계;

슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및

상기 제b단계의 석탄 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 290 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,

여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매인 것이 특징인 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 슬러리 기포탑 반응기를 이용한 경우 및 휘발유 고탍량 합성연료의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

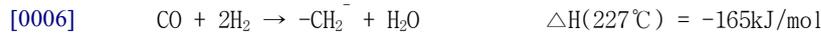
[0002] 석탄액화(CTL) 기술은 고체 연료인 석탄을 휘발유 및 디젤유 등의 액체연료로 전환시키는 기술로 고온 고압의

상태에서 용매를 사용하여 전환 시키는 직접액화 방식과, 석탄가스화 후 촉매상에서 액체연료로 전환시키는 간접액화 기술이 있다.

[0003] 피셔-트롭쉬 합성반응은 1923년 독일의 화학자 피셔(Fischer)와 트롭쉬(Tropsch)가 석탄의 가스화에 의해 합성 가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한데서 처음 시작되었다. 피셔-트롭쉬 합성반응은 촉매를 사용하여 합성가스를 탄화수소로 전환하는 반응인데, 여기서 사용되는 촉매는 선택도가 높은 촉매일수록 일반적인 생산성의 지표인 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, 전체적인 탄소 효율을 높일 수 있다.

[0004] FT 합성반응은 철 또는 코발트를 촉매로 사용하여 200~350℃의 반응 온도와 10~30기압의 압력에서 수행되는 다 음과 같이 4개의 주요 반응으로 이루어져 있다.

[0005] (a) 사슬성장 반응



[0007] (b) 메탄화



[0009] (c) 수성가스 전환반응



[0011] (d) 부다 반응



[0013] FT 합성공정의 발전은 Sasol에서의 오랜 개발경험에 기초하여 촉매와 함께 반응기의 진보가 주로 이루어졌으며, 초기의 고정상 반응기(Arge)에서 순환식 유동층 반응기(Synthol)로 그리고 고정식 유동층 반응기(Advanced Synthol)와 슬러리 반응기(Slurry)로 점차로 FT 반응기 형태가 진보하여 왔으며(도 1), 최근의 Sasol에서는 슬 러리 반응기를 사용하면 기존의 다관식 고정상반응기에 비해 plant 비용을 25~30% 절감할 수 있다고 보고한 바 있다.

[0014] 고정상 반응기 및 슬러리 반응기는 중간 유분과 왁스를 주로 생산하는 저온FT(LTFT) 공정에 사용되고 순환식 유 동층 반응기와 고정식 유동층 반응기는 나프타와 올레핀을 주로 생산하는 고온FT(HTFT) 공정에 사용되는 것으로 알려져 있으며 각 공정에서 생성물의 선택성은 하기 표 1에 나타내는 바와 같다.

표 1

[0015]

생성물	LTFT(180~250℃)	HTFT(300~350℃)
CH <sub>4</sub>	4	7
C <sub>2</sub> 내지 C <sub>4</sub> 올레핀	4	24
C <sub>2</sub> 내지 C <sub>4</sub> 파라핀	4	6
가솔린	18	36
중간 유분	19	12
중유(heavy oil) 및 왁스	48	9
옥시게네이트	3	6

[0016] 기존의 FT 공정 개발은 투자비용의 절감을 위하여 플랜트의 대형화 및 이를 위한 단위 반응기의 대형화 가능기 술의 개발에 중점을 두었다. 그러나, 이러한 대형 플랜트의 공급이 어려운 현지 상황을 고려하여 맞춤형 플랜트 의 개발도 요구되고 있다. 특히, 소규모이면서 이동 가능한 플랜트는 입지조건이 훨씬 유리해지고 대상 가스전

선정에 제한이 줄어들어 이점이 있다. 하지만, 아직까지 이러한 소규모 CTL 플랜트 기술이 상용수준으로는 개발되지 않았다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 슬러리 기포탑 반응기를 이용하여 저가의 단가로 효율적으로 경유와 휘발유의 생산을 높이고 왁스의 생산을 감소시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 제1양태는 피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 슬러리 기포탑 반응기(SBCR) 내에서 합성가스를 슬러리에 함유된 촉매와 반응시켜 합성연료를 제조하는 방법에 있어서,

[0019] 슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및

[0020] 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,

[0021] 여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매이고,

[0022] 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상인 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제2양태는 석탄 또는 바이오매스를 원료로 사용하여 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,

[0024] 석탄 또는 바이오매스를 분쇄하는 제a단계;

[0025] 상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산소 함유 가스를 공급하여 가스화 반응을 수행하여 합성가스를 얻는 제b 단계;

[0026] 슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및

[0027] 상기 제b단계의 석탄 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,

[0028] 여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매이고,

[0029] 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상인 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[0030] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0031] 일반적으로 고온 FT 반응기의 경우 300℃ 이상으로 유지하며, Synthol 및 Advanced Synthol 반응기(유동층 반응기)를 사용하고 주생성물은 휘발유 및 경유며, 저온 FT 반응기의 경우 180 내지 250℃의 저온에서 운전하며, 고정층 반응기(Arge)와 슬러리 기포탑 반응기(SBCR)를 사용하고 있으며, 이때 주생성물은 왁스이며 부산물로 경유 및 휘발유의 생산이 가능하다.

[0032] 본 발명에서는 기존에 저온 FT 반응에 주로 적용하는 슬러리 기포탑 반응기(SBCR)를 고온에서 운전하여 왁스의 생산보다 경유 또는 휘발유 함량이 증가된 피셔 트롭시 합성반응 생성물을 생산할 수 있는 최적 공정을 제공할 수 있음을 발견하였다. 특히, SBCR 반응기를 적용함으로써 고정층 반응기 및 유동층 반응기보다 설비 비용 및

촉매의 소모량을 1/4 수준으로 낮출 수 있고, 반응기에서의 압력강하도 1/4 수준으로 낮출 수 있을 뿐만 아니라 운전 중에도 촉매의 공급과 배출은 물론 촉매의 재생도 가능하여 보다 저렴하고 효율적으로 경유 또는 휘발유를 생산할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한다.

- [0033] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 슬러리 기포탑 반응기(SBCR) 내에서 합성가스를 슬러리에 함유된 촉매와 반응시켜 합성연료를 제조하는 방법은,
- [0034] 슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및
- [0035] 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,
- [0036] 여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매이고,
- [0037] 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상일 수 있다.
  
- [0038] 본 발명에서, 상기 석탄 합성가스는 하기 단계를 포함하는 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0039] 석탄 또는 바이오매스를 분쇄하는 제a단계; 및
- [0040] 상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산소 함유 가스를 공급하여 가스화 반응을 수행하여 합성가스를 얻는 제b 단계.
  
- [0041] 또한 전술한 바와 같이, 본 발명의 다른 일 양태에 따른 석탄 또는 바이오매스를 원료로 사용하여 액체 탄화수소를 제조하는 방법은,
- [0042] 석탄 또는 바이오매스를 분쇄하는 제a단계;
- [0043] 상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산소 함유 가스를 공급하여 가스화 반응을 수행하여 합성가스를 얻는 제b 단계;
- [0044] 슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하는 제1단계; 및
- [0045] 상기 제b단계의 석탄 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300℃로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하고,
- [0046] 여기에서, 상기 촉매는 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매이고,
- [0047] 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상일 수 있다.
  
- [0048] 본 발명에서, 상기 제1단계와 제2단계 사이에 촉매를 환원시켜 활성화시키는 제1-1단계를 추가로 포함할 수 있다.
  
- [0049] 상기 제a단계는, 석탄 또는 바이오매스를 가스화하기 적합한 상태로 전환하기 위하여 이들을 분쇄하는 단계이다.
  
- [0050] 상기 제a단계의 분쇄는 습식 또는 건식으로 수행할 수 있고, 습식의 경우 분산매로서 물, C<sub>1-4</sub> 알코올 또는 이들의 혼합 분산매를 사용할 수 있다. 구체적으로, 석탄의 경우 조분쇄한 석탄을 습식 밀을 사용하여 수중에 분산시켜 석탄 슬러리 형태로 제조할 수 있다. 또한, 바이오매스의 경우, 건식으로 분쇄하여 분말 형태로 사용할 수

있다.

- [0051] 바이오매스는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)과 같은 천연고분자 물질들이 주성분을 이루는 일종의 복합체로서 그 자체가 거대고분자물질이라고 할 수 있다. 본 발명에서는, 바이오매스로서 목질계 바이오매스를 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 제a단계에서, 석탄 또는 바이오매스는 75  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하기로 75  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$ 로 분쇄할 수 있다.
- [0053] 상기 제b단계는, 상기 분쇄된 석탄 또는 바이오매스에 산화제로서 산소 함유 가스를 공급하여 석탄의 가스화 반응을 수행하여 FT 합성 반응용 원료로서 사용하기 위한 합성가스를 얻는 단계이다. 상기 제b단계에서, 분쇄된 석탄 또는 바이오매스와 산소 함유 가스가 버너 내에서 접촉하여 가스화 반응을 일으키게 된다.
- [0054] 본 발명에서는 상기 제b단계의 가스화 반응을 저압에서 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제b단계의 가스화 반응은 5 내지 10 bar의 반응압력 하에서 수행할 수 있다. 또한, 상기 제b단계의 가스화 반응은 800 내지 1300 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응 온도 하에서 수행할 수 있다.
- [0055] 이후 상기 제1단계에서 슬러리 기포탑 반응기 내에 슬러리에 함유된 촉매를 적용하고, 상기 제2단계에서 합성가스를 상기 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하여 피셔-트롭시 합성반응을 수행함으로써 탄화수소를 생성할 수 있다.
- [0056] 본 발명에서는 상기 제2단계에서 피셔-트롭시 합성반응을 수행함에 있어, 촉매로서 Fe : Cu : K : SiO<sub>2</sub> = 100 : 1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 10 ~ 50 중량비를 갖는 철계 촉매를 사용하고, 전술한 바와 같이 슬러리 기포탑 반응기 내에 공급하고 온도를 275 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절함으로써 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상인 탄화수소 생성물을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0057] 본 발명에서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0058] 본 발명에서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0059] 본 발명에서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>12-18</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 15 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0060] 본 발명에서, 상기 피셔-트롭시 합성반응으로 제조된 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>1</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 17 중량%이고 C<sub>2-4</sub> 탄화수소의 비율이 25 내지 35 중량%이고 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 내지 35 중량%이고 C<sub>12-18</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 15 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 5 내지 15 중량%일 수 있다.

[0061] 본 발명에서, 상기 합성가스는 일산화탄소와 수소 또는 일산화탄소와 수소에 불순물로 불활성 기체, 메탄, 이산화탄소 중 어느 하나가 혼합된 것 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 본 발명에서, 상기 합성가스는 일산화탄소와 수소를 1 : 1 ~ 2의 비율로 혼합된 것, 가장 바람직하기로는 일산화탄소와 수소를 1 : 1의 비율로 사용하는 것이 생성물의 수득율 측면에서 좋은데, 부수적으로 불순물로 이산화탄소나 메탄 또는 다른 불활성 기체가 포함될 수 있다. 상기 일산화탄소와 수소의 비율은 부피비를 의미한다. 아울러 본 발명 전체에 걸쳐서 피셔-트롭시 반응에서의 합성 가스의 비는 부피비를 의미한다.

[0062] 본 발명에서, 상기 합성가스는 공간속도가 2.5 ~ 24.0 NL/g<sub>cat</sub>/hr인 범위 내에서 공급될 수 있다. 상기 공간속도보다 미만일 경우에도 반응 진행에는 큰 무리가 없으나 탄화수소의 단위시간당 생산성이 낮은 문제가 발생하며 상기 공간속도보다 많은 합성가스를 주입할 경우 일산화탄소의 전환율이 감소할 수 있다.

**발명의 효과**

[0063] 본 발명에서는 기존에 저온 FT 반응에 주로 적용하는 슬러리 기포탑 반응기(SBCR)를 고온에서 운전하여 왁스의 생산보다 경유 또는 휘발유 함량이 증가된 피셔 트롭시 합성반응 생성물을 생산할 수 있는 최적 공정을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0064] 도 1은 고온 FT 및 저온 FT에 사용하는 FT 반응기 형태의 종류를 나타낸 것이다.  
 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 합성연료 제조를 위해 사용한 시스템의 개략적인 개념도를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0065] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

**실시예 1: 본 발명에 따른 합성연료 제조**

[0067] 도 2에 도시된 바와 같이, FT 반응기 중 슬러리 기포탑 반응기(SBCR) 형태로 FT 반응기를 설계하고 여기에 석탄 가스화기를 연결하여 합성연료 제조를 위한 시스템을 구축하였다.

[0068] 구체적으로, FT 합성시 반응 온도를 290℃로 설정하여 하기 표 2와 같이 합성연료를 제조하였다.

**표 2**

[0069]

Temperature (°C)			Pressure (Mpa)		GHSV (NL/G(cat)-h)	
290			1.5		2.80	
Conversion (%)			WGS Activity		H <sub>2</sub> /CO Ratio in Tail Gas	Olefin/Paraffin Ratio in C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +CO	CO <sub>2</sub> Sel. (%)	Extent of WGS (Kp)		
87.68	63.63	75.51	44.15	15.50	3.03	2.58

**비교예 1: 기존 고온 FT용 유동층 반응기를 사용한 합성연료 제조**

[0071] 상기 실시예 1에서, 도 2에 도시된 합성연료 제조를 위한 시스템에서 SBCR 대신 기존 고온 FT용 유동층 반응기로 대체하여 합성연료 제조를 위한 시스템을 구축하였다.

[0072] 구체적으로, FT 합성시 반응 온도를 300℃로 설정하여 하기 표 3과 같이 합성연료를 제조하였다.

표 3

[0073]

Temperature (°C)			Pressure (Mpa)		GHSV (NL/G(cat)-h)	
300			1.75		2.80~3.50	
Conversion (%)			WGS Activity		H2/CO Ratio in Tail Gas	Olefin/Paraffin Ratio in C2-C4
CO	H2	H2+CO	CO2 Sel. (%)	Extent of WGS (Kp)		
84.20	54.25	66.70	54.23	19.57	3.67	2.88

[0074] 실험예 1: 합성연료 탄화수소 조성 분석

[0075] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 합성연료의 탄화수소 조성을 분석하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

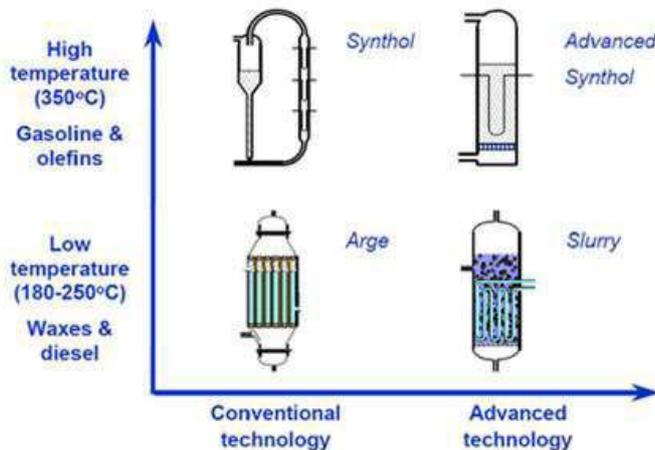
[0076]

	CH <sub>4</sub> (wt%)	C <sub>2-4</sub> (wt%)	C <sub>5-11</sub> (wt%)	C <sub>12-18</sub> (wt%)	C <sub>19+</sub> (wt%)	Productivity (gHC/gcat-h)
실시예1	15.2	32.5	30.1	10.9	11.3	0.368
비교예1	21.2	33.6	27.68	10.66	6.82	0.275

[0077] 상기 표 2를 통해, 본 발명에 따라 SBCR 반응기 내에서 기존 사용하던 운전조건보다 높은 290℃ 조건하에서 피셔 트롭시 합성 반응을 수행한 경우, 비교예 1과 같이 고온 FT용 합성 반응기와 유사한 탄화수소 조성을 갖는 합성연료를 제조할 수 있음을 확인하였다. 특히, 본 발명에 따라 제조된 합성연료 중 전체 생성물 중량 기준으로 C<sub>5-11</sub> 탄화수소의 비율이 29 중량% 이상이고 C<sub>12-18</sub> 탄화수소의 비율이 10 내지 15 중량%이고 C<sub>19+</sub> 탄화수소의 비율이 20 중량% 이하로 생성되었음을 확인할 수 있으며, 이로써 전체 합성연료 중 경유와 휘발유의 생산은 증가하고 왁스의 생산은 감소하였음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

