

F-T합성에서 Fe-K-Cu-Co-Si촉매의 반응특성

윤춘애, 한은철, 리창봉

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 원료, 동력문제를 자체의 힘으로 풀기 위한 연구사업에 힘을 넣어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 416페이지)

합성가스($\text{CO} + \text{H}_2$)로부터 액체파라핀을 합성하는 반응은 피셔-트롭슈합성반응(F-T합성반응)으로서 1920년대부터 연구개발되어 오늘날에는 대규모적으로 공업화되었으며 현재는 액체파라핀의 생성량을 늘이고 생산원가를 줄이기 위하여 가압장치에서 철계촉매를 리용하고있다.[2, 3]

우리는 가압고정층F-T합성반응장치에서 Fe-K-Cu-Co-Si촉매의 반응특성을 연구하였다.

실험 방법

촉매제조 일정한 량의 질산철과 질산동, 질산코발트를 증류수에 푼 용액과 침전제(일정한 량의 탄산나트륨을 증류수에 푼 용액)를 동시에 적하하면서 그 혼합용액을 교반한다. 이때 온도를 80°C 로 보장한다. 여기에 일정한 량의 규산나트륨도 함께 첨가한다. 적하가 끝난 다음(진흙색갈의 침전물이 생김) 15min정도 방치하였다가 침전물을 뜨거운 증류수로 NO_3^- 이 없을 때까지 세척하고 려과한 다음 다시 일정한 량의 규산칼리용액을 넣고 혼합한다. 이 반죽물을 120°C 에서 5h 건조하고 450°C 에서 5h 소성하여 Fe-K-Cu-Co-Si촉매를 제조하였다.

촉매의 물성측정 촉매의 XRD측정은 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)에서 진행하였는데 측정조건은 $\text{Cu } K\alpha_1$, 전압 40kV, 전류 100mA, 측정범위 $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ 이다.

촉매활성평가 F-T합성에 의한 액체파라핀생성반응은 가압고정층흐름식반응장치(그림 1)에서 진행하였다.

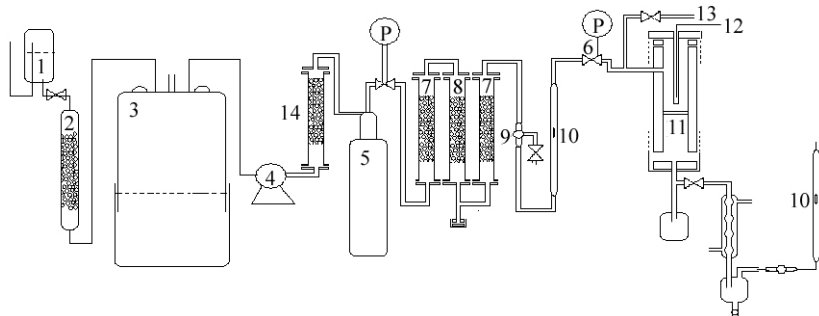


그림 1. 가압고정층흐름식반응장치

1-메타놀, 2-메타놀분해탑, 3-가스포집탱크, 4-압축기, 5-펌프, 6-압력밸브, 7, 8-가스정제탑,
9-시료채취구, 10-류량계, 11-가압반응기, 12-온도제, 13-수소소분배, 14-기름정제탑

직경이 2~3mm정도인 촉매 5mL를 반응기에 충전하고 300°C 의 수소분위기에서 2h 환

원활성화시킨 다음 반응온도까지 온도를 낮추고 합성가스를 공속 1 600h⁻¹로 통과시킨다. 이때 반응온도는 240~300°C, 압력은 0.8MPa, $V_{H_2}/V_{CO}=2/1$ 로 하였다. 합성가스는 메타놀을 Cr-Zn촉매우에서 분해(400~450°C)하여 얻었다. 반응이 안정화된 후 기체크로마토그래프(《GC-4B》와 《GC-7A》)로 반응물 및 생성물을 분석하였다.

실험결과 및 고찰

촉매의 물성 반응전과 반응후 촉매의 상태를 고찰하기 위하여 각이한 처리조건에서 얻은 촉매 80Fe-3K-3Cu-3Co-12SiO₂의 XRD도형은 그림 2와 같다.

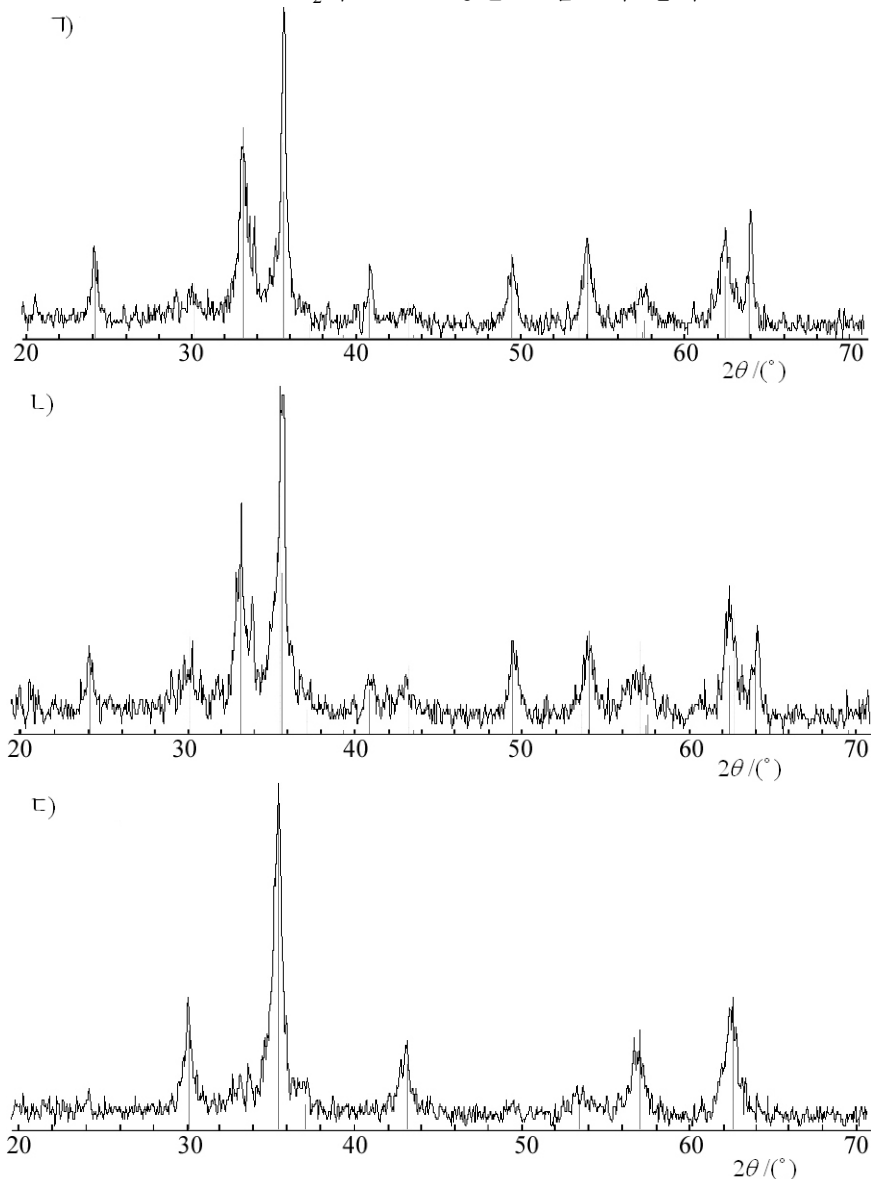


그림 2. 각이한 처리조건에서 촉매 80Fe-3K-3Cu-3Co-12SiO₂의 XRD도형

ㄱ) 환원전, ㄴ) 환원후, ㄷ) 반응후

그림 2에서 보는바와 같이 환원전(반응전) 촉매에서는 Fe_2O_3 에 해당하는 2θ 값 35, 33, 63, 64, 54, 49, 24° 가 관측되었으며 환원후 촉매에서는 Fe_2O_3 에 해당하는 2θ 값인 35.5, 33, 63, 64, 54° 와 Fe_3O_4 에 해당하는 2θ 값 35.5, 63, 57, 43, 30° 가 관측되었다.

그리고 반응후 촉매에서는 Fe_3O_4 에 해당하는 2θ 값 35.5, 63, 57, 30, 43° 가 관측되었는데 이것은 선행연구자료[4, 5]와 매우 잘 일치한다. XRD도형자료로부터 촉매를 450°C 에서 소성하면 Fe가 Fe_2O_3 형태로 존재하며 환원하면 Fe_2O_3 과 Fe_3O_4 의 혼합상태로, 반응하면 전부 Fe_3O_4 으로 넘어간다는것을 알수 있다.

선행연구[6]에서는 Fe_2O_3 을 환원시키면 Fe_3O_4 으로 넘어가는데 반응이 진행됨에 따라 Fe_3O_4 이 FeC로 전환되고 시간에 따라 Fe_3O_4 의 함량이 안정화되며 대부분이 FeC로 전환된다고 밝혔다. 그런데 우리가 제조한 촉매에서는 FeC상이 XRD도형에 나타나지 않았다. 이것은 이 촉매에서 탄소침적이 잘 일어나지 않는다는것을 말해준다.

촉매의 성능검토 촉매의 성능은 온도에 따르는 CO전환률과 액체파라핀생성량으로 평가하였다. 몇가지 촉매들에서 F-T합성반응결과는 표와 같다. 비교를 위해 용융철촉매의 자료를 함께 주었다.

표. 몇가지 촉매들에서 F-T합성반응결과

No.	촉 매	온도/ $^\circ\text{C}$	CO전 환률/%	액 체파라핀생성량/($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
1	80Fe-3K-3Cu-12SiO ₂	240	51.8	104.9
		260	63.4	121.3
		280	75.5	138.4
		300	84.8	135.3
2	80Fe-3K-3Cu-3Co-12SiO ₂	240	53.7	109.7
		260	64.9	124.6
		280	78.2	144.4
		300	87.7	139.4
3	용융철촉매	240	43.9	89.2
		260	56.7	107.7
		280	68.5	126.2
		300	77.6	123.9

표에서 보는바와 같이 모든 촉매들에서 반응온도가 높아짐에 따라 CO전환률은 일정하게 증가하나 액체파라핀생성량에서는 극대값이 나타난다. 이것은 반응온도가 높아지면 CO전환률은 높아지지만 동시에 기체생성물이 높아지므로 결국은 액체파라핀생성량이 낮아지기때문이다. 표에서 주목되는것은 No.1촉매가 다른 촉매에 비하여 액체파라핀생성량이 그중 높은데 이것은 No.1과 3촉매에는 없는 조촉매성분인 코발트가 액체파라핀생성에 긍정적인 영향을 준다는것을 보여주며 F-T합성에서 코발트촉매에 대한 연구결과들[1]과 잘 부합된다.

그러므로 우리는 액체파라핀생성량이 높은 No.2촉매에 대한 수명검토실험을 진행하였다. 수명검토실험조건은 공속 $1\ 600\text{h}^{-1}$, 압력 0.8MPa , 반응온도 280°C , $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}} = 2/1$ 로 하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 144h 수명검토실험에서는 CO전환률이나 액체파라핀생성량에서 현저한 감소가 없었으며 CO전환률은 70%정도에서, 액체파라핀생성량은 대략

125g/m³정도로서 촉매의 활성이 기본적으로 유지되었다.

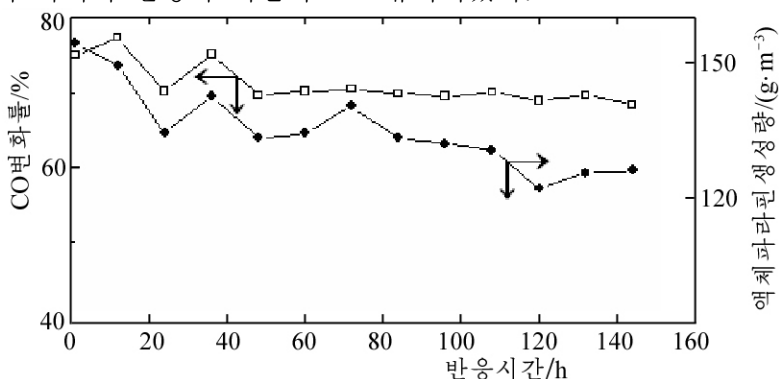


그림 3. F-T합성에서 촉매 80Fe-3K-3Cu-3Co-12SiO₂의 반응시간에 따르는 활성변화

맺는 말

F-T합성용침전철계촉매에서 코발트성분은 액체파라핀생성량을 증가시키는 조촉매적 작용을 한다. 코발트를 조촉매로 첨가한 F-T합성용침전철계촉매는 액체파라핀생성량이 약 140g/m³으로서 선택성이 높고 촉매수명과 안정성도 좋다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 8, 89, 주체104(2015).
- [2] H. Y. Suo et al.; J. Catal., 286, 111, 2012.
- [3] R. P. Mogorosi et al.; J. Catal., 289, 140, 2012.
- [4] A. J. Banister; US 20140147345A1, 2014.
- [5] 定明月 等; 催化学报, 31, 9, 1145, 2010.
- [6] 赵丽丽 等; 催化学报, 30, 7, 637, 2009.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Reaction Characteristics of the Fe-K-Cu-Co-Si Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis

Yun Chun Ae, Han Un Chol and Ri Chang Bong

The reaction characteristics of the iron-based catalyst in the pressure fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis(FTS) reactor was investigated.

The cobalt component in the precipitated iron-based catalyst for FTS plays the promoter action that increases the production of the liquid paraffin. In the precipitated iron-based catalyst for FTS added the cobalt with a promoter, the production of the liquid paraffin is about 140g/m³, its selectivity is high and also the catalytic lifetime and the stability are good, therefore the catalyst has good prospects for industrial application.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, precipitated iron-based catalyst, selectivity