

F-T합성Co계촉매의 활성화에 미치는 희토류원소의 영향

윤춘애, 한은철, 리창봉

합성가스($\text{CO} + \text{H}_2$)로부터 액체파라핀을 합성하는 반응은 피셔-트롭슈반응(F-T반응)으로서 1920년대부터 연구개발되어 오늘날에는 대규모적으로 공업화되었다.

최근 F-T합성촉매에 희토류원소를 첨가[5, 6]하거나 복합촉매를 나노화[2-4]하여 촉매의 활성을 높이고있다.

우리는 상압F-T합성Co계촉매에 희토류원소들을 첨가하여 촉매의 활성을 높이기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

촉매제조 촉매는 공침법[1]으로 제조하는데 희토류원소첨가는 산화물형태로 담체와 혼합하는 방법과 질산염형태로 활성성분(Co)용액에 섞어서 적하하는 방법으로 하였다. 일정한 량의 활성성분과 양금약($2\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 용액)을 담체(고령토)가 들어있는 용액에 동시에 적하하면(80°C 정도) 분홍색의 염기성탄산코발트양금이 형성되는데 이것을 뜨거운 증류수로 NO_3^- 이 검출되지 않을 때까지 세척하고 려과, 성형, 건조(100°C)하여 촉매를 제조하였다.

촉매의 물성 촉매의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로, 촉매의 비표면적은 비표면적분석기(《JW-004A》)에서 BET법으로 측정하였다.

F-T합성에 의한 액체파라핀생성 반응은 상압고정층흐름식반응기에서 하였다. 직경 $2\sim 3\text{mm}$ 정도의 촉매 10mL 를 반응기에 충전하고 450°C , 수소분위기에서 2h동안 환원활성화시킨 다음 반응온도까지 온도를 낮추고 합성가스를 100h^{-1} 로 통과시킨다. 합성가스는 메타놀을 Cr-Zn 촉매우에서 분해($400\sim 450^\circ\text{C}$)하여 얻었다. 반응이 안정화된 후 기체크로마토그래프(《GC-4B》, 《GC-7A》)로 반응물 및 생성물을 분석하였다.

실험결과 및 해석

촉매의 물성 몇 가지 F-T합성Co계촉매들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 촉매에 첨가한 활성성분(Co)과 조촉매성분들(MgO , ZrO_2 , 희토류원소)이 미세하게 분산되어있다는것을 알수 있다.

또한 La를 산화물상태로 첨가하였을

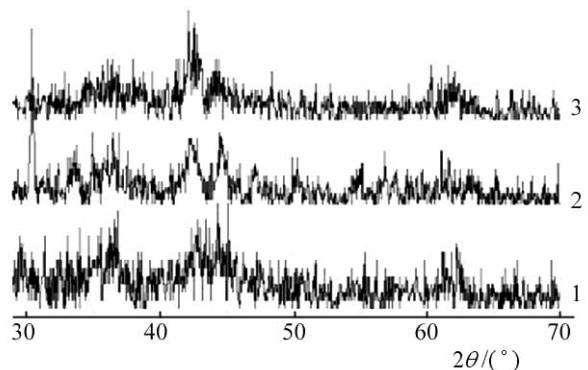


그림 1. 몇 가지 F-T합성Co계촉매들의 XRD도형
1-100Co-10MgO-6ZrO₂-200담체, 2-100Co-10MgO-6ZrO₂-200담체(담체중 23%는 La₂O₃), 3-100Co-10MgO-6ZrO₂-10La-200담체

때에는 그것의 결정상이 뚜렷이 나타난다.

촉매들의 BET비표면적값은 각각 84.62, 68.74, 79.03m²/g이다.

촉매의 성능 촉매의 성능은 CO전화률과 액체파라핀생성량으로 평가하였다. 몇가지 촉매들의 CO수소화반응결과는 표와 같다.

표. 몇가지 촉매들의 CO수소화반응결과

No.	촉매	온도/°C	CO전화률/%	기체생성률/%	액체생성률/%	액체생성량/(g · m ⁻³)
1	100Co-10MgO-6ZrO ₂ -200담체	160	34.6	1.57	33.03	68.7
		170	53.6	4.79	48.81	101.5
		175	76.0	16.63	59.37	123.5
		180	91.8	55.21	36.59	76.1
2	100Co-10MgO-6ZrO ₂ -200담체	160	22.0	3.78	18.22	37.9
		170	37.2	6.94	30.26	62.9
		180	73.8	32.45	41.35	86.0
		185	83.0	60.90	22.00	45.8
3	100Co-10MgO-6ZrO ₂ -10La-200담체	160	28.6	6.66	21.94	45.6
		170	67.3	26.04	41.26	85.8
		175	84.1	35.55	48.55	101.0
		180	97.5	76.72	20.78	43.2
4	100Co-10MgO-6ZrO ₂ -6Ce-200담체	160	20.8	3.53	17.27	35.9
		170	31.7	6.20	25.50	53.0
		180	54.1	22.90	31.20	64.9
		185	77.3	37.40	39.90	83.0
		190	92.8	80.20	12.60	26.2
5	100Co-10MgO-6ZrO ₂ -10Ce-200담체	155	40.9	13.96	26.9	56.0
		160	65.5	18.71	46.8	97.3
		165	81.2	52.58	28.6	59.5
		170	100	83.50	16.5	34.3

표에서 보는바와 같이 촉매에 희토류원소를 첨가하면 CO전화률은 일정하게 증가하고 반응온도는 낮아지는데 그 효과는 La보다 Ce에서 더 크게 나타난다.(촉매 4는 제외) 이것은 선행연구결과들[5, 6]과 일치한다.

그러나 희토류원소를 첨가하면 액체파라핀생성량은 첨가하지 않은 촉매(촉매 1)보다 적어진다.

또한 반응온도에 따르는 액체파라핀생성량에서는 극대값이 나타나는데 이것은 반응온도가 높아짐에 따라 CO전화률은 높아지지만 185~190°C에서는 기체생성률이 높아지므로 액체파라핀생성량이 낮아지기때문이다. 같은 CO전화률에서는 기체생성률이 희토류원소를 첨가한 촉매들(촉매 3-5)에서 첨가하지 않은 촉매보다 거의 2배정도 높아지며 액체파라핀생성량은 적어진다.

촉매 5에서는 액체파라핀생성량이 최대인 온도가 다른 촉매들에 비하여 15~20℃정도 낮다. 이것은 상압F-T합성Co촉매에 희토류원소가 일정한 량 첨가될 때 액체파라핀생성에 긍정적인 영향을 준다는것을 보여준다.

Ce의 함량을 변화시키면서 제조한 촉매의 성능을 검토한 결과는 그림 2, 3과 같다.

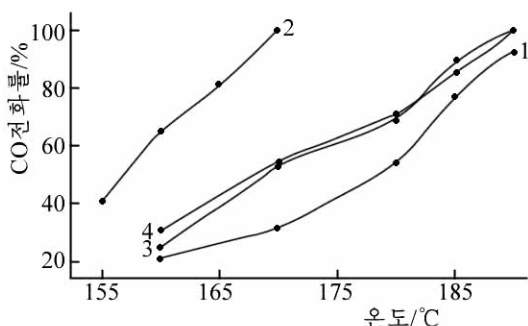


그림 2. 반응온도에 따르는 CO전화률변화
1-4는 Ce함량이 각각 2, 3, 4, 5%인 경우

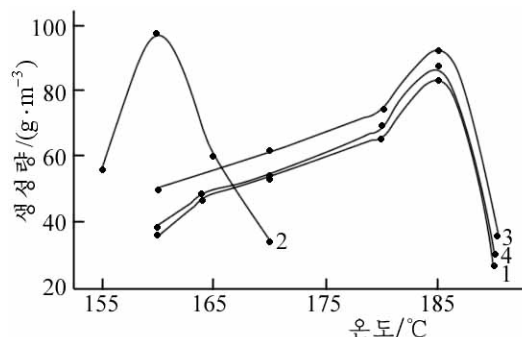


그림 3. 반응온도에 따르는 액체파라핀생성량
1-4는 Ce함량이 각각 2, 3, 4, 5%인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 CO전화률은 증가하는데 Ce의 함량이 3%일 때 제일 크다.

그림 3에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 액체파라핀생성량은 증가하다가 감소한다. 이것은 온도가 높아지면 기체생성량이 늘어나는것과 관련된다.

또한 Ce의 함량이 3%일 때 액체파라핀의 생성량이 극대로 되는 반응온도가 제일 낮아진다.

맺 는 말

상압고정층흐름식반응기에서 Co계촉매를 리용한 F-T합성반응으로 액체파라핀을 생성하는 경우 희토류원소를 첨가하면 보다 낮은 온도에서 액체파라핀을 얻을수 있다.

희토류원소로 질산세리움을 첨가하는 경우 액체파라핀생성온도가 다른 촉매들에 비하여 15~20℃정도 낮으며 이때 세리움의 최적함량은 3질량%이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 57, 3, 97, 주체100(2011).
- [2] A. N. Pour et al.; J. Nat. Gas Chem., 19, 3, 333, 2010.
- [3] A. N. Pour et al.; Appl. Catal., A 348, 2, 201, 2008.
- [4] A. N. Pour et al.; J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 7, 4425, 2009.
- [5] 杨霞珍 等; 化工进展, 25, 8, 867, 2006.
- [6] 代小平 等; 第十届全国催化学术会议, 669, 2000.

주체104(2015)년 4월 5일 원고접수

Effect of Rare Earth Elements on Activity of Co-based F-T Synthesis Catalysts

Yun Chun Ae, Han Un Chol and Ri Chang Bong

The effects of rare earth elements on the activity of the Co-based Fischer-Tropsch synthesis (FTS) catalysts were investigated.

When the liquid paraffin is synthesized by FTS on the Co-based catalysts in a fixed-bed flow reactor under atmospheric pressure, the addition of rare earth elements leads to the production of the liquid paraffin in more low temperatures. When cerium nitrate is added, the optimum temperature for the production of liquid paraffin is lower than other catalysts about 15~20°C, the optimum content of cerium is 3wt%.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, Co-based catalyst, rare earth element