

메타놀-암모니아산화에 의한 시안화수소생산용 Fe-Mo계촉매의 제조

김명국, 김병욱, 조영녀

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《금속, 화학공업부문에서는 주체화, 현대화의 구호를 높이 들고 우리의 원료, 연료와 최신과학기술에 의거하여 생산을 추켜세우기 위한 투쟁을 힘있게 벌임으로써 인민경제전반을 활성화하고 인민생활을 향상시키는데 필요한 철강재와 여러가지 화학제품을 원만히 생산보장하여야 합니다.》

청화제련법에 리용되고있는 시안화나트륨(NaCN)은 주로 시안아미드법, 포름아미드법 등으로 합성한다. 최근 메타놀과 암모니아산화에 의한 NaCN합성법이 주목을 끌고있는데 다른 방법들에 비하여 반응온도가 비교적 낮으며 합성거둠률은 80~90%로서 매우 높다.[1] 또한 촉매로 귀금속촉매가 아니라 Fe-Mo, Te-Mo, V-W 등과 같은 복합산화물계[2, 3]를 리용한다. 여기서 Fe-Mo계촉매는 제조원가가 낮고 합성거둠률이 높다. Fe-Mo계촉매의 담체로는 주로 구조토, 백토, 실리카겔, 알루미나, 알루미나, 아에로실 등을 리용한다.

우리는 우리 나라에 흔한 랩석과 램정석을 담체로 리용하여 시안화수소생산용촉매인 Fe-Mo계촉매를 제조하고 촉매활성을 평가하였다.

실험 방법

Fe-Mo계촉매는 침지법으로 합성하였다.

시아산수용액에 몰리브덴산암모늄(98%)을 용해시키고 여기에 일정한 량의 질산철(II)용액을 넣어 혼합용액을 만든다. 미리 제조한 담체(랩석과 램정석을 일정한 비율로 혼합하여 4cm×4cm 크기로 성형하고 800~950℃에서 소성한것)를 혼합용액에 넣어 20~40min 동안 침지시키고 100~120℃에서 1h동안 건조시킨 후 침지조작을 2~3회 반복한다. 다음 550℃에서 4h동안 소성하여 촉매로 리용하였다. 이때 활성성분들의 담지률은 약 8%이다.

담체로 리용한 랩석과 램정석의 화학조성은 표 1과 같다.

메타놀과 암모니아산화에 의한 시안화수소합성반응은 다음과 같다.



반응기에서 나오는 HCN기체를 5% NaOH용액에 흡수시켜 NaCN으로 넘긴 다음 암모니아매질에서 KI를 리용하여 0.1mol/L AgNO₃용액으로 적정하였다.

메타놀변화률(X)과 NaCN거둠률(N), NaCN선택률(S)은 다음식으로 계산하였다.

표 1. 담체재료들의 화학조성(%)

재료	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
랩석	36.45	59.43	3.48	0.64
램정석	51.56	47.20	0.71	0.53

$$X = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \times 100, N = \frac{f_1}{f_0} \times 100, S = \frac{N}{X} \times 100$$

여기서 F_0 은 반응기에 공급된 메타놀의 량, F_1 은 미반응메타놀의 량, f_0 은 생성된 NaCN의 이론량, f_1 은 생성된 NaCN의 실제량이다.

촉매는 고분해능X선회절분석기(《Smart Lab》)와 시차열분석기(《Derivatogrp H-Q1500》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

담체의 영향 랩석과 램정석을 각이한 비율로 혼합하여 제조한 촉매의 반응온도에 따르는 메타놀변화률과 NaCN거둠률변화는 그림 1, 2와 같다.

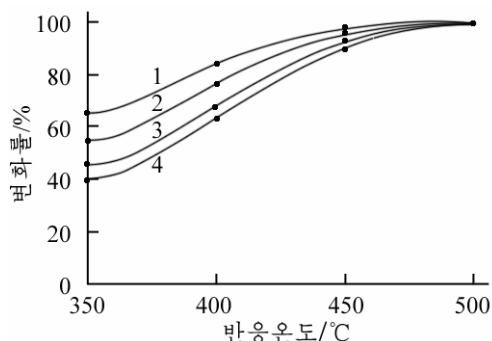


그림 1. 반응온도에 따르는 메타놀변화률
1-4는 랩석과 램정석의 비가 각각 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 10 : 0인 경우
공속 2 500h⁻¹, Mo/Fe=0.4, 소성온도 530°C

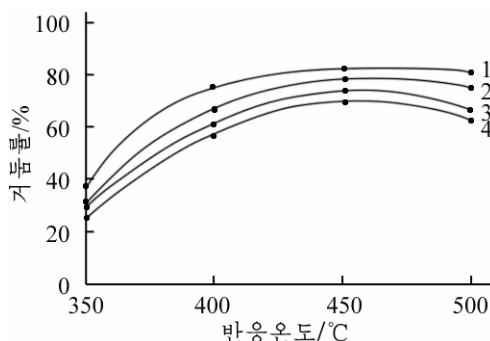


그림 2. 반응온도에 따르는 NaCN거둠률변화
1-4는 랩석과 램정석의 비가 각각 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 10 : 0인 경우
공속 2 500h⁻¹, Mo/Fe=0.4, 소성온도 530°C

그림 1, 2에서 보는바와 같이 랩석과 램정석을 3 : 7로 혼합한 담체로 촉매를 제조할 때 메타놀변화률과 NaCN거둠률이 가장 크며 램정석의 량이 적어질수록 감소한다. 또한 반응온도가 450°C일 때 NaCN거둠률이 최대이며 그 이상에서는 감소한다.

따라서 랩석 : 램정석=3 : 7로 선정하였다.

Mo/Fe물질량비의 영향 Mo/Fe물질량비에 따르는 촉매의 활성변화는 표 2와 같다.

Mo/Fe 물질량비	CH ₃ OH 변화률/%	NaCN	
		거둠률/%	선택률/%
0	100.0	21.3	18.8
0.2	95.6	46.8	44.2
0.4	92.1	73.3	68.7
0.6	89.9	86.2	95.9
0.8	84.6	80.1	94.3
1.0	83.2	77.8	93.5
1.5	72.5	66.7	91.8
2.0	72.5	55.3	90.6

반응온도 450°C, 공속 2 500h⁻¹, 랩석 : 램정석=3 : 7

표 2에서 보는바와 같이 Mo/Fe물질량비가 증가할수록 메타놀변화률은 감소하며 NaCN거둠률과 선택률은 Mo/Fe물질량비가 0.6일 때 가장 크고 그 이상에서는 약간 감소한다. 이로부터 Mo/Fe물질량비를 0.6으로 선정하였다.

소성온도의 영향 촉매의 소성온도는 촉매의 기공구조와 활성성분의 화합물형태에 영향을 미친다. Mo/Fe물질량비가 0.6인 촉매의 소성온도에 따르는 활성변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 소성온도가 500°C일 때 메타놀변화률과 NaCN거둠률 및 선택

률이 가장 크다. 이것은 활성성분들의 결합형태에서 변화가 있다는것을 의미한다.

이것을 확증하기 위하여 각이한 온도에서 소성한 촉매들에 대한 X선회절분석을 하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 랩

표 3. 소성온도에 따르는 촉매의 활성변화

소성 온도/°C	비표면적 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	CH ₃ OH 변화률/%	NaCN	
			거둠률/%	선택률/%
300	12	88.4	30.6	34.6
400	18	89.2	40.9	45.8
500	24	94.1	86.3	91.7
600	30	93.4	71.2	76.2

반응온도 450°C, 공속 2 500h⁻¹, 랩석 : 랩정석=3 : 7, Mo/Fe=0.6

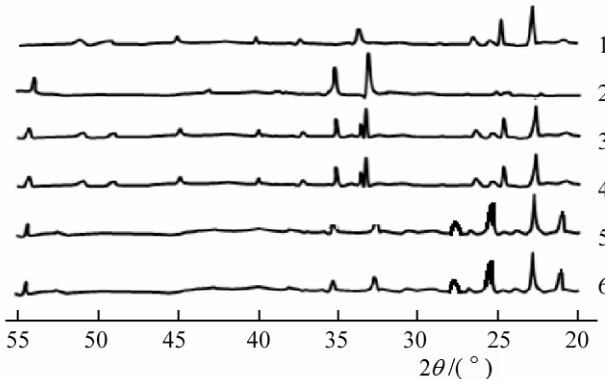


그림 3. 각이한 온도에서 소성한 촉매들의 XRD도형
1, 2는 Mo, Fe촉매를 500°C에서 소성한 경우, 3-6은 Fe-Mo계촉매를 각각 300, 400, 500, 600°C에서 소성한 경우

랩석-람정석담지Fe-Mo촉매와 랩석-람정석담체, 담체가 없는 Fe-Mo촉매의 시차열분석곡선은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 랩석-람정석담체에서는 100°C근방에서 탈수에 해당되는 흡열곡선만 나타났다. 무담지촉매에서는 250°C근방에서 싱아산분해에 해당하는 발열곡선과 340°C근방에서 촉매활성성분들의 결정화과정과 결정수의 탈리에 해당하는 흡열곡선, 620°C근방에서 몰리브덴산철염의 분해곡선이 나타났다. 그러나 랩석-람정석담지촉매에서는 470, 670°C에서 새로운 흡열 및 발열곡선이 나타났다. 이것은 Fe₂(MoO₄)₃과 담체가 결합되어 무담지촉매에 비하여 열안정성이 좋아진다는것을 의미한다.

석-람정석담체에 몰리브덴용액과 철용액을 각각 침지시켜 500°C에서 소성하였을 때 Fe₂O₃과 MoO₃의 특성봉우리가 나타났다.

한편 Fe-Mo계촉매를 300, 400°C에서 소성하였을 때에도 Fe₂O₃과 MoO₃의 특성봉우리들이 나타나는데 이것은 담체를 300, 400°C에서 소성하면 Fe₂O₃과 MoO₃이 개별적인 산화물상태로 존재한다는것을 보여준다. 그러나 500°C이상에서 소성한 촉매들에서는 Fe₂O₃의 특성봉우리와 함께 Fe₂(MoO₄)₃의 특성봉우리가 나타났다.

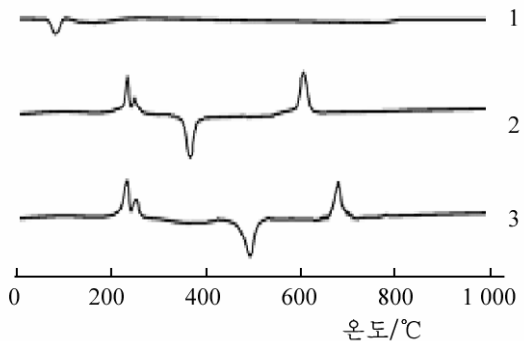


그림 4. 시차열분석곡선
1-람석-람정석담체, 2-무담지촉매,
3-람석-람정석담지촉매

맺는 말

Fe-Mo계촉매의 담체로는 랩석 : 랩정석=3 : 7인것을 리용하고 Mo/Fe물질량비를 0.6으로 하여 400~500°C에서 소성할 때 촉매의 기본활성성분인 몰리브덴산철염 Fe₂(MoO₄)₃이 형성된다.

참 고 문 헌

- [1] 김영일; 금, 은생산기술, 공업출판사, 103~220, 주체101(2012).
- [2] O. Celep et al.; Hydrometallurgy, 105, 234, 2011.
- [3] 甘正明; 辽宁化工, 7, 282, 2003.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

Manufacture of Fe-Mo based Catalyst for the Production of Hydrogen Cyanide by Methanol-Ammonia Oxidation

Kim Myong Guk, Kim Pyong Ok and Jo Yong Nyo

We selected agalmatolite and cyanite as the carrier of Fe-Mo based catalyst and determined the manufacturing conditions. That is, agalmatolite : cyanite=3 : 7, Mo/Fe=0.6 and the burning temperature is 400~500°C.

Key words: agalmatolite, cyanite, Fe-Mo based catalyst