

## Fischer-Tropsch 觸媒試驗裝置의 試作

李載聖\* 高光國\*\*

(1960. 1. 5 受理)

### Setting-Up of a Fischer-Tropsch Catalyst Testing Apparatus

By Chai Sung Lee and Kwang Gook Koh

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University

A Small size Fischer-Tropsch Catalyst testing apparatus, designed for an operating pressure of 150 psig, was test fabricated from ordinary schedule 40 iron pipes.

The operability of the apparatus was tested by charging the reactor tube with the Lurgi Fischer-Tropsch iron Catalyst and passing through it the water gas obtained by gasifying the Korean anthracite using steam and oxygen.

With the kind of catalyst charged, the apparatus was proven to daily produce about 50c.c. of synthetic greasy product, water and water soluble compounds, by running at a temperature of 250°C and at a space velocity of 180 volume of gas per volume of catalyst/hr. About 20 consecutive days of operation is claimed to be sufficient for gathering an enough amount of synthetic products for such ordinary tests as distillation analysis, density measurement, iodine value determination etc.

This trial fabrication of the apparatus may be the first case of its kind in Korea in that the work has been conducted out in much a pilot plant scheme rather than a routine laboratory way which depends on small glass ware apparatus.

150 lb. in<sup>2</sup>로定하였다.

#### 緒 論

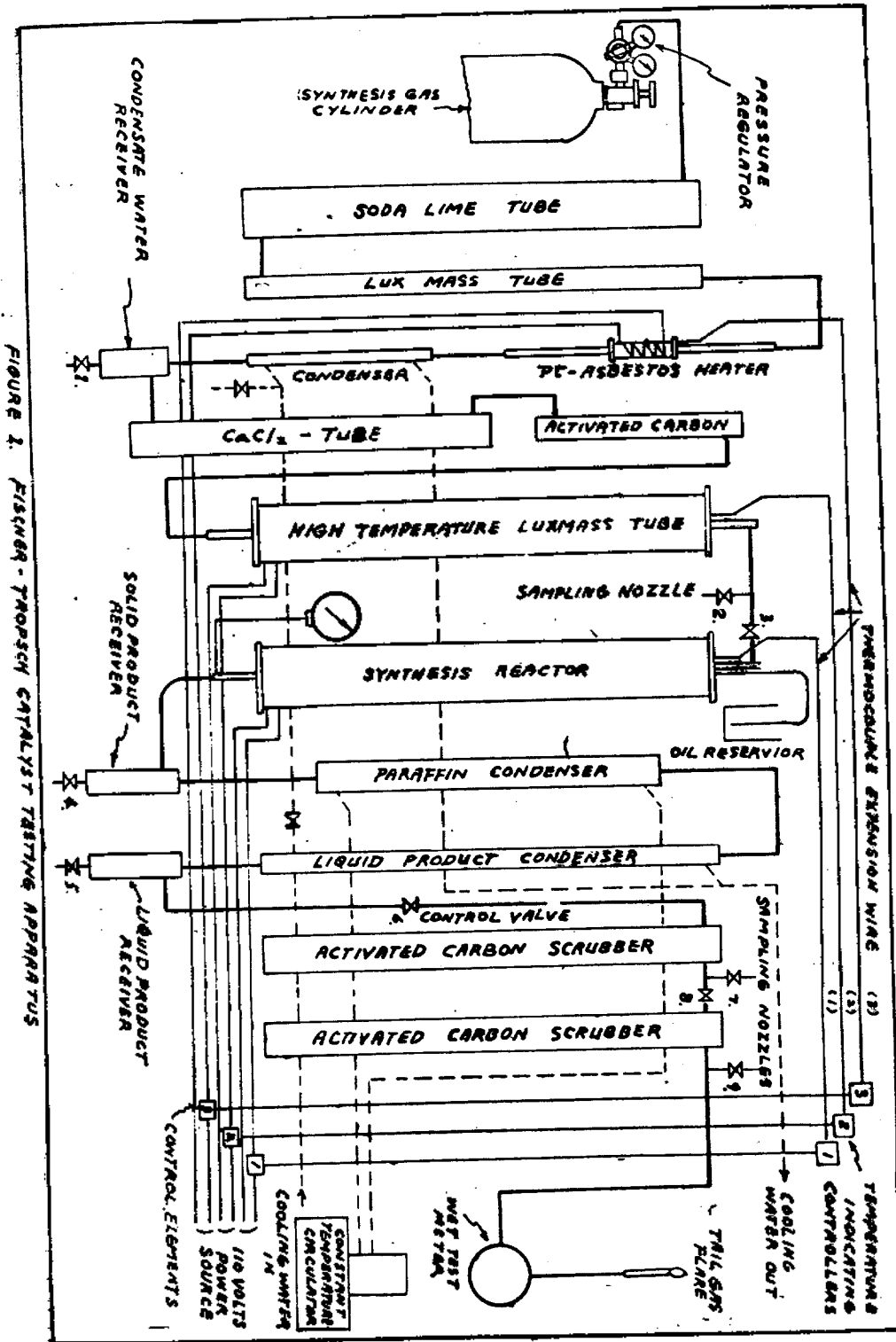
本研究에서는 無煙炭利用에 關한 一連의 實驗의 하나로서, Fischer-Tropsch 觸媒를 試驗하는 하나의 標準裝置의 製作을 目的으로 하였다.

1923年 F. Fischer 와 H. Tropsch 兩氏가 처음으로 Synthol 을 合成한<sup>1)</sup> 以來, 硝子製 裝置를 비롯하여 여러 가지 實驗室用 試驗裝置<sup>2)</sup>가 製作되었으나 本 研究에서는 國內에서 얻을 수 있는 鐵材를 使用하여 製作하였으며, 無煙炭에다 水蒸氣와 酸素를 作用시켜 얻은 水性 "가스"를 使用하여 Lurgi社를 거쳐 얻은 觸媒를 試驗해 보았다. 反應壓力을 올릴수록 觸媒의 壽命이 더 길어지지만<sup>3)</sup> 國內에서 求할 수 있는 鐵管, "달브" 및 其他 附屬品 等の 耐壓限界를 考慮하여, 反應壓力을

#### 裝置 및 實驗

本 研究를 爲하여 만든 水性 "가스"에는 27% 가량의 炭酸 "가스"가 包含되어 있으므로, 試驗裝置로 拾送하기 前에, 苛性 "소다" 溶液을 使用하여 CO<sub>2</sub> 含量이 3% 未滿이 되도록 精製하여 合成用 "가스"로서 備蓄하였다. 이 "가스"는 Fig 1에 表示한 바와 같은 試驗裝置로 보내는데, 아직도 殘留하고 있는 CO<sub>2</sub> 와 不純物로서 存在하는 "가스"中の H<sub>2</sub>S를 除去하기 爲하여 "소다"石灰가 들어 있는 길이 40 in의 30 in 鐵管을 通過시킨다. 다음 水酸化第二鐵을 特別處理하여 만든 所謂 "복스·마스"가 들어 있는 길이 41 in의 2 in 鐵管으로 된 "복스·마스"管을 通過시키는 동안에 硫化水素가 除去되고<sup>4)</sup>, 다음 外部로부터 加熱되어 400° C로 維持된 길이 24 in의 白金石綿을 觸媒로 넣은 3/8 in. 鐵

\* 서울대학교 工科大学 化學工學科



管에서 酸素가 水素 및 一酸化炭素와의 接觸 轉換反應에 依하여 0.2% 以下로 除去된다. 여기서 生成된 水分은 3/8 in 鋼管에 1 in 鐵管의 "셀"을 세우고 "셀"에 冷却水를 通하게 만든 "콘덴사"를 거쳐 凝縮水 受器에 고인다. 나머지 水分은 鹽化"칼슘"이 들어있는 길이 32 in의 3 in 鐵管에서 完全히 除去된다. 이리하여 精製된 合成用"가스"는 一旦 粒狀 活性炭이 들어 있는 길이 18 in의 2 in 鐵管을 通過시킨 後 길이 39 in의 3/8 in 鐵管에 實驗室에서 特製한 粒狀 高溫 "쿠스·마스"를 넣고 外部로부터 加熱하여 自動調節로 一定한 溫度로 維持케한 高溫"쿠스·마스"管에서 "머칼" COS, CS<sub>2</sub> 와 같은 有機質 硫黃分이 除去된다. 이것으로서 精製過程은 完結되며 最終적으로 얻어진 "가스"는 거의 水素, 一酸化炭素 및 約 8%의 窒素로 되어 있지만 이 속에 殘留하는 CO<sub>2</sub>는 2.0% 以下이고(이것은 白金石綿管에서 一酸化炭素가 水素와 接觸反應하여 생긴 것임), O<sub>2</sub>는 0.2% 以下임이 確認되었다. 이 "가스"를 Fig 2에 表示된바와 같은 細部構造를 가진 反應管에 通過시킨다. 反應管은 길이 40 in의 3/8 in 鐵管에 觸媒를 充填한 것으로서 그와 外部는 電熱로 加熱한 "오일·덴틀"로 싸고 기름의 溫度는 自動 調節裝置로 一定히 維持되게 만든 것이다. "오일·덴틀"에 使用한 기름은 "코빌·오일" 50番이며 加熱되었을 때 膨脹하여 "오일·덴틀" 最上部로부터 넘어 나올 수 있도록 鋼管으로 기름의 受器와 連結하여 놓았다. "오일·덴틀" 內를 上下로 貫通한 3/16 in 鋼管은 銅—"콘스탄틴" 熱電對를 挿入하기 爲하여 마련된 것이다. Fig 3에는 "오일·덴틀"의 加熱曲線을 表示하였다. 反應溫度는 "데일·가스"를 不斷히 分析하여 그 分析值로부터 算出한 體積 縮小率이 60% 가 되는 溫度(本 實驗에서는 249°C 이나, 第二次實驗에서는 13日째부터 溫度를 올리기 始作하여 1.5日後 反應管 "오일·덴틀"의 溫度를 258°C로 維持하여 나머지 7日間을 運轉한 結果 約 10%의 體積縮小率의 增加를 보았다)로 維持되게 調

節하였다. 反應管을 거치나온 生成物은 길이 30 in의 1/4 in 鐵管으로된 "류부"를 돌리산 1 1/2 in 鐵管으로된 "셀"에 定溫 循環器로 98°C로 加熱한 溫水를 通過시켜 "파라핀"의 固化를 防止케한 "파라핀" 凝縮器를 거쳐, "파라핀"을 分離 除去시킨 後, 液體生成物 凝縮器로 들어가게 한다.

液體生成物 凝縮器는 길이 40 in의 1/4 in 鐵管을 "류부"로 하고, 1 in 鐵管을 "셀"로한 프 하나의 二重管 熱交換器이다.

以上 2個의 凝縮器에서도 凝縮되지 않은 輕炭化水素類는 다음의 活性炭 吸着管에서 吸着 回收케 하고 未反應"가스"는 流量計(엡·테스트·메타)를 지나, "데일·가스"로서 外部로 引導하여 燃燒시킨다. 活性炭 吸着管은 5lb의 粒狀活性炭이 들어있는 길이 40 in의 3 in 鐵管이다. 여기에 吸着되었던 輕炭化水素類는 吸着管을 裝置로부터 떼어내어 Fig. 4에 表示된 바와 같이 280°C로 維持된 "오일·박스"에 담고 約 1000 gr의 過熱 水蒸氣를 불어 넣어 約 一時間동안 "스트리핑"을 하여 一回 約 70 c.c의 輕炭化水素를 回收하였다. "가스"分析은 一日 2~3 회씩 하였으며, 水素와 一酸化炭素의 分析에는 接觸酸化法을 使用하였다. 液體 및 固體 生成物은 이를 水層과 分離시켜 約 70 c.c.씩 蒸溜 分析하여 200°C까지의 溜分은 "케솔린", 200~320°C의 溜分은 "디아젤·오일", 320°C 以上の 것을 "파라핀·악스"로 하였다.

結 果

Fig 5에는 時間에 따른 體積縮小率, "데일·가스" 中の CO<sub>2</sub>의 含量 및 "가스"流量의 關係를 表示하였다. 體積縮小率이, 反應初期에는 增加하여 最高에 達한 後, 觸媒가 生成된 "파라핀"에 飽和되면, 減小하여 어느 一定值에 達한다. Table 1에는 Lurgi社의 觸媒를 試驗한 結果를 실었다.

Table 2에는 反應生成物의 分布狀態를 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Catalyst Tested

Run No.	Type of Catalyst	Total Quantity of Catalyst (gr.)	Space Velocity (Gas vol. per. Cat. vol.per.hr.)	Total Quantity of Gas used(m <sup>3</sup> )	Liquid & Solid Hydro-Carbons per. m <sup>3</sup> of Gas (gr.)	Total Liquid & Solid Hydro-Carbons (gr.)	Total Water & Water Soluble (gr.)	Test Duration (day)	Per Day Plant Capacity (gr. of Hydro-Carbon Oil per. Day)
1	Fe	81	200	10.9	35.5	389	167	14 1/4	26
2	Fe	105	180	10.8	53.2	574	306	21	27

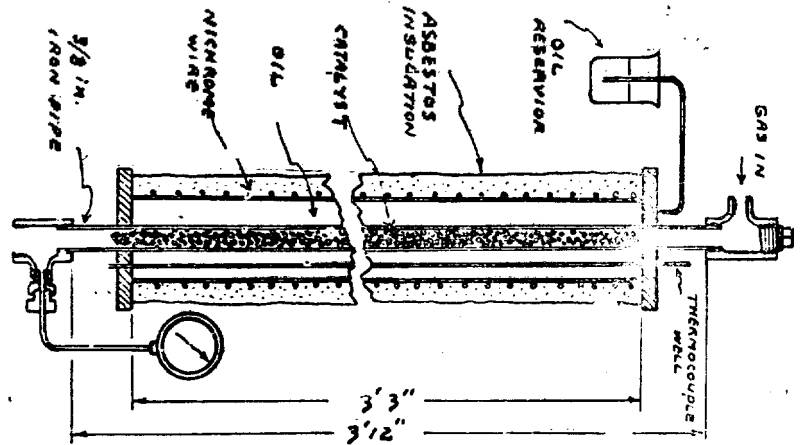


FIGURE 2. REACTOR

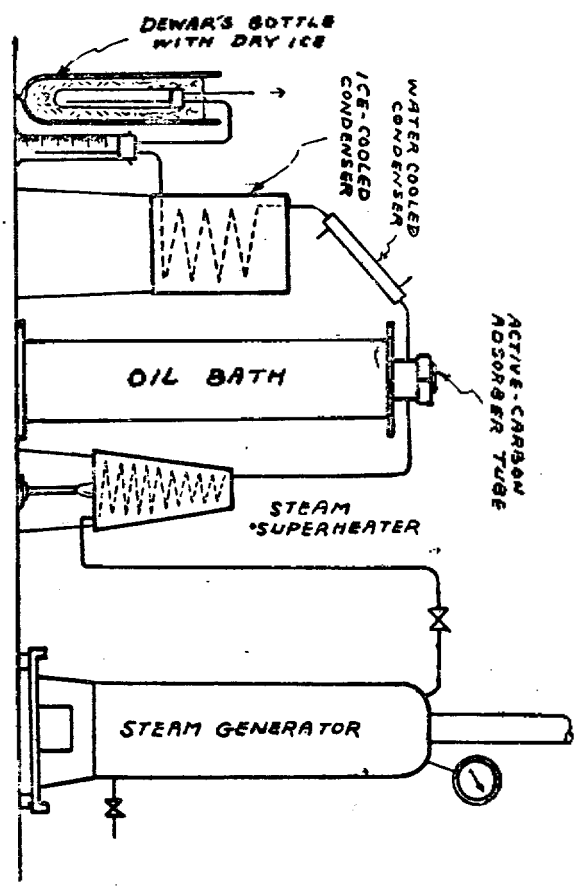


FIGURE 4. LIGHT HYDROCARBON RECOVERY APPARATUS

Fischer-Tropsch 觸媒試驗裝置之試作

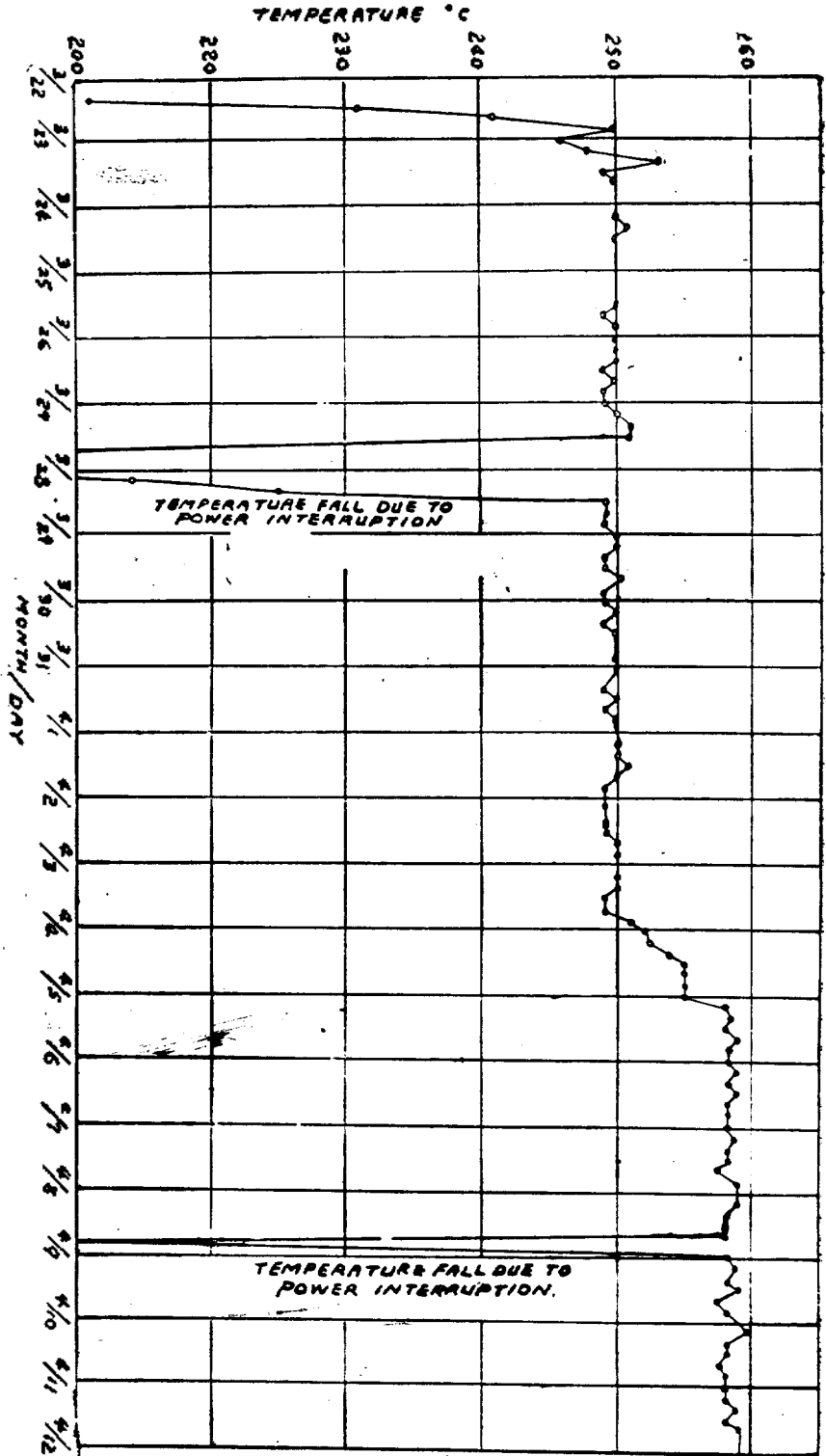


FIGURE 3. REACTOR HEATING CURVE FOR END RUN

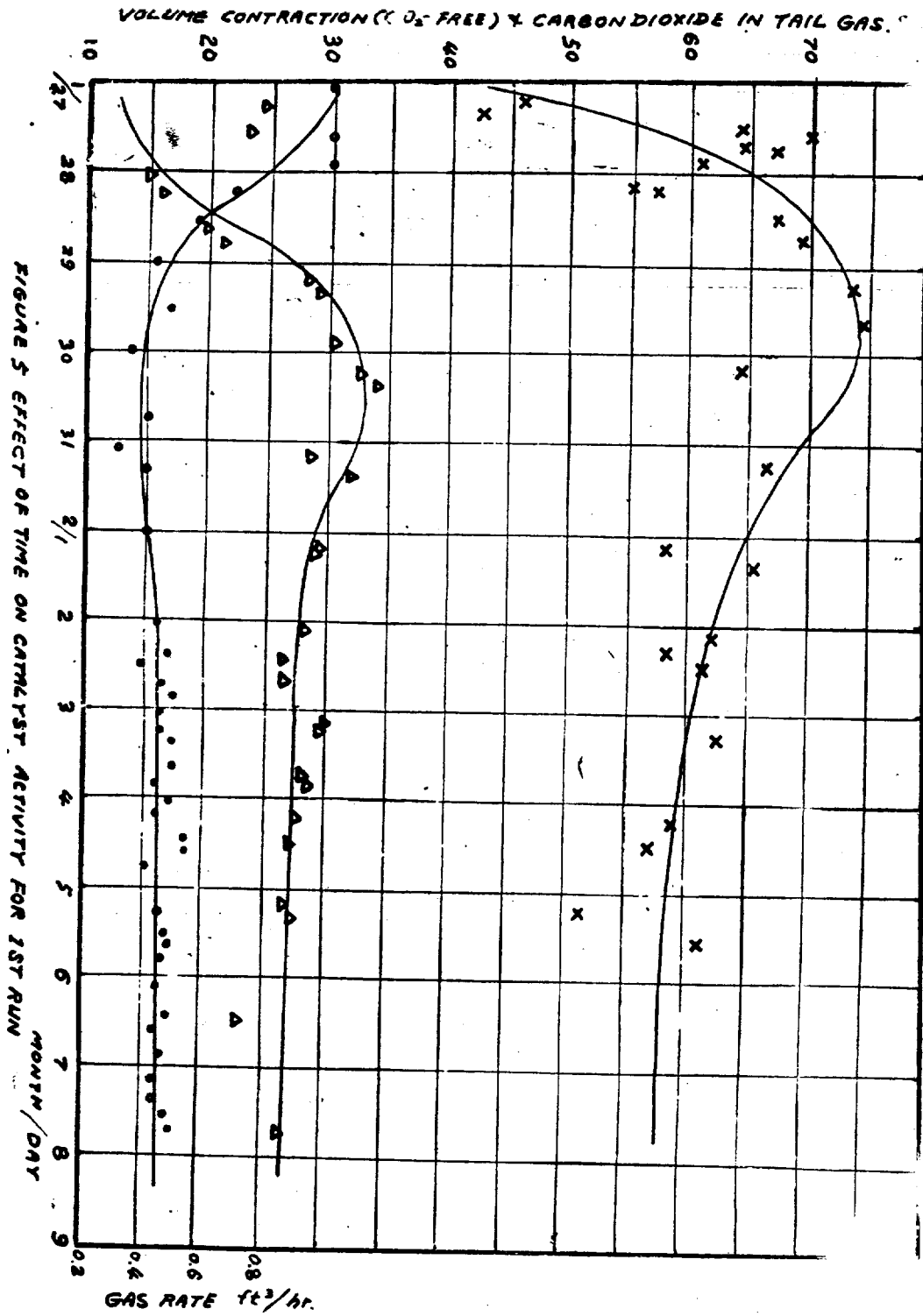


Table 2. Product Distribution

Type of Product	Per cent by wt.	Constituents	Per cent by wt.	Specific Gravity
Hydrocarbon oil (Including Hard Wax)	72	Recovered from Active Carbon Scrubber	10.5	0.6824
		Fraction 75°~200°C	34.9	0.7250
		Fraction 200°~320°C	42.4	0.7679
		Fraction above 320°C	12.3	—
Water and Water Soluble	28	—	—	—

結 語

國內에서 얻을 수 있는 材料를 使用하여, 本 裝置를 試作하여 본 結果, 本 裝置는 常壓 및 中壓 觸媒試驗에 適合함을 알았다. 本 裝置로 觸媒의 活性 및 生成物의 蒸溜分析, 不飽和度, 比重 等 物理的 性質을 定하는 必要한 量을 얻으려면, 20日間의 運轉이 必要함이 밝혀졌고 이에 所要의 合成用 "가스"의 量은 約 10 m<sup>3</sup>가 必要하였다. 本 觸媒試驗 結果에서 얻어진 炭化水素의 收率은 理論量인 180 gr/m<sup>3</sup>와 기위 發表된 收率記錄(一例를 들면 168 gr/m<sup>3</sup>)에 比하여 작은 것은 첫째로 液體空氣를 使用한 "볼드-트란"이 없어서 氣體炭化水素의 全量을 捕集하지 못한 點도 있지만 本 實驗에서는 體積縮小率의 60%되는 點에서 反應溫度를 維持시킨 것을 위시로 여러가지 運轉條件의 差異에서 온 結果라고 본다. 또 入手한 觸媒의 性能에 關한 豫備知識을 全然 안 가지고 있었던 까닭으로 收率에 關하여는 아무런 豫測도 할 수 없어, 該觸媒의 試驗結果에 對하여 決定的인 判定을 내리기는 困難할 것이다. 그러나 性能 既知의 觸媒와 性能 未知의 觸媒를 比較하는 데에는 兪사리 結論을 내릴 수 있다고 본다. 本 實驗에서는 停電 및 其他의 理由로 完全히 同一한 條件으로 實驗을 두번 못하였기 때문에 表面上, 再現性 試

驗을 못한것 같으나 本 實驗에서 얻은 經驗으로 筆者는 本 裝置가 充分한 再現性을 保障할 것 이라고 確信한다.

引 用 文 獻

- (1) Storch, Golumbic, Anderson: The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, p 115(1951). John Wiley & Sons, Inc.
- (2) Storch, Golumbic, Anderson: *ibidem.*, p. 116, 119, 155.
- (3) Storch, Golumbic, Anderson: *ibidem.*, p. 324.
- (4) Storch, Golumbic, Anderson: *ibidem.*, p. 342. 小林久平: 人造石油工業, p. 481. 丸善
- (5) 小林久平: 人造石油工業, p. 481. 丸善
- (6) Anderson, H.C., Wiley, J.L., Newell, A.: Bibliography of Fischer-Tropsch Syntheses Review and Compilation of Literature on the production of Synthetic Liquid Fuels and Chemicals by the Hydrogenation of Carbon-monoxide p. 245.
- (7) Anderson, H.C., Wiley, J.L., Newell, A.: *ibidem* p. 123.
- (8) Storch, Golumbic, Anderson: The Fischer-Tropsch and Related Syntheses., P. 23(1951). John Wiley & Sons, Inc.