

## 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 appatus 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 apparaata.

150 lb/in<sup>2</sup>로 定하였다.

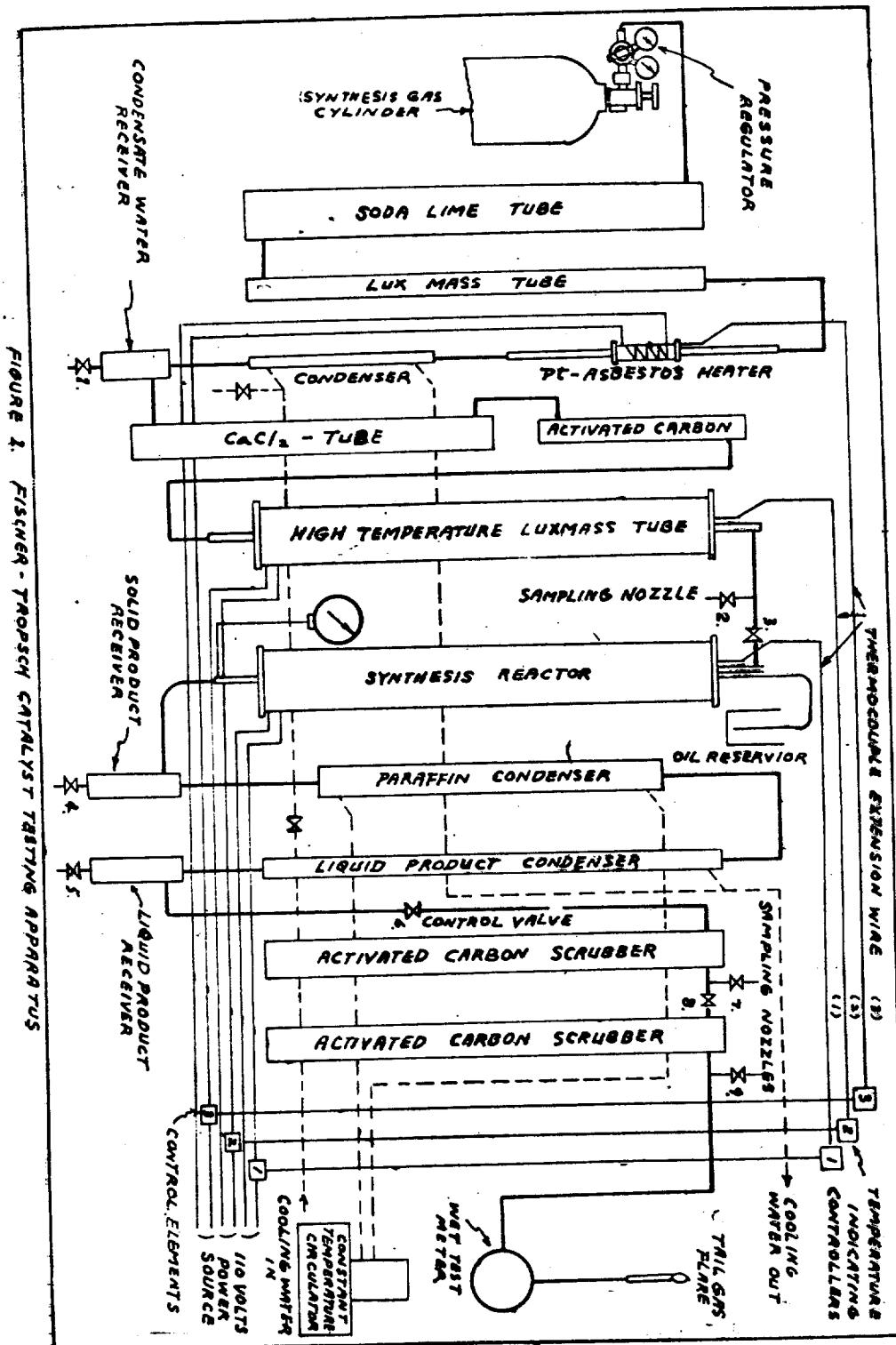
### 緒論

本研究에서는 無煙炭利用에 關한 一連의 實驗의 하 나로서, 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하였는 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 “깨스”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 길어지지만<sup>3)</sup> 國내에서 求할 수 있는 鐵管, “발브” 및 其他 附屬品 等의 耐壓限界를 考慮하여, 反應壓力을

### 裝置 및 實驗

本研究를 為하여 만든 水性“깨스”에는 27% 가량의 碳酸“깨스”가 包含되어 있으므로, 試驗裝置로 給送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“깨스”로서 備蓄하였다. 이 “깨스”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 “깨스”中の H<sub>2</sub>S 를 除去하기 為하여 “소다”石灰가 들어 있는 길이 40 in 의 30 in 鐵管을 通過시킨다. 다음 水酸化第二鐵을 特別處理하여 만든 所謂 “룩스·마스”가 들어 있는 길이 41 in 의 2 in 鐵管으로된 “룩스·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 保持된 길이 24 in 的 白金石綿을 觸媒로 넣은 3/8 in. 鐵



## Fischer-Tropsch 触媒試験装置의試作

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 銅管에 1 in. 鐵管의 “쉘”을 씨우고 “쉘”側에 冷却水를 通過하게 만든 “콘센사”를 거쳐 濃縮水受器에 고인다. 나머지 水分은 熱化“칼슘”이 들어있는 길이 32 in의 3 in 鐵管에서 完全히 除去된다. 이리하여 精製된 合成“깨스”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“록스·마스”<sup>5)</sup>를 넣고 外部로부터 加熱하여 自動調節로 一定한 溫度로 維持케 한 高溫“록스·마스”管에서 “머꼬탄” 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의 結果로 얻어진 “깨스”는 거이 水素, 一酸化炭素 및 約 8%의 窒素로 되어 있지만 이 속에 残留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 “깨스”를 Fig 2에 表示된 바와 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 触媒를 充填한 것으로서 그의 外部는 電熱로 加熱한 “오일·밸브”로 炙고 기름의 溫度는 自動調節裝置로 一定히 維持되게 만든 것이다. “오일·밸브”에 使用한 기름은 “모빌·오일” 50番이며 加熱되었을 때 膨脹하여 “오일·밸브”最上部로 부터 냉여 나올 수 있도록 銅管으로 기름의 受器와 連結하여 놓았다. “오일·밸브”內를 上下로 貫通한 3/16 in 銅管은 銅——“콘스탄탄”熱電對를 插入하기 为하여 마련된 것이다. Fig 3에는 “오일·밸브”的 加熱曲線을 表示하였다. 反應溫度는 “페일·깨스”를 不斷히 分析하여 그 分析值로 부터 算出한 體積縮小率이 60% 가 되는 温度(本實驗에서는 249°C 이나, 第二次實驗에서는 13日째부터 温度를 올리기 始作하여 1.5日後 反應管 “오일·밸브”的 温度를 258°C로 維持하여 나머지의 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 거쳐나온 生成物은 길이 30 in의 1/4 in 鐵管으로 된 “튜부”를 둘러싼 1 1/2 in 鐵管으로 된 “쉘”에 定溫循環器로 98°C로 加熱한 溫水를 通過시켜 “파라핀”的 固化를 防止케 한 “파라핀” 濃縮器를 거쳐, “파라핀”을 分離 除去시킨 後, 液體生成物 濃縮器로 들어가게 한다.

液體生成物 濃縮器는 길이 40 in의 1/4 in 鐵管을 “튜부”로 하고, 1 in 鐵管을 “쉘”로 한 또 하나의 二重管 热交換器이다.

以上 2個의 濃縮器에서도 濃縮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“깨스”는 流量計(월·베스트·메타)를 지나, “페일·깨스”로서 外部로 引導하여 燃燒시킨다. 活性炭吸着管은 5lb의 粒狀活性炭이 들어 있는 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 페어내어 Fig. 4에 表示된 바와 같이 280°C로 維持된 “오일·바스”에 담그고 約 1000 gr의 過熱水蒸氣를 불어 넣어 約 一時間동안 “스트립핑”을 하여 一回 約 70 c.c의 輕炭化水素를回收하였다. “깨스”分析은 一日 2~3回 썼으며, 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 溶分은 “깨출린”, 200~320°C의 溶分은 “디이젤·오일”, 320°C 以上的 것을 “파라핀·왁스”로 하였다.

## 結果

Fig 5에는 時間に 따르는 體積縮小率, “페일·깨스”中の CO<sub>2</sub>의 含量 및 “깨스”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, 触媒가 生成된 “파라핀”에 飽和되면, 減小하여 어느 一定値에 達한다. Table 1에는 Lurgi社의 触媒를 試験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 used(m <sup>3</sup> )	Liquid & Solid Hydro-Carbons per. m <sup>3</sup> of Gas	Total Liquid & Solid Hydro-Carbons (gr.)	Total Water & Soluble Water (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

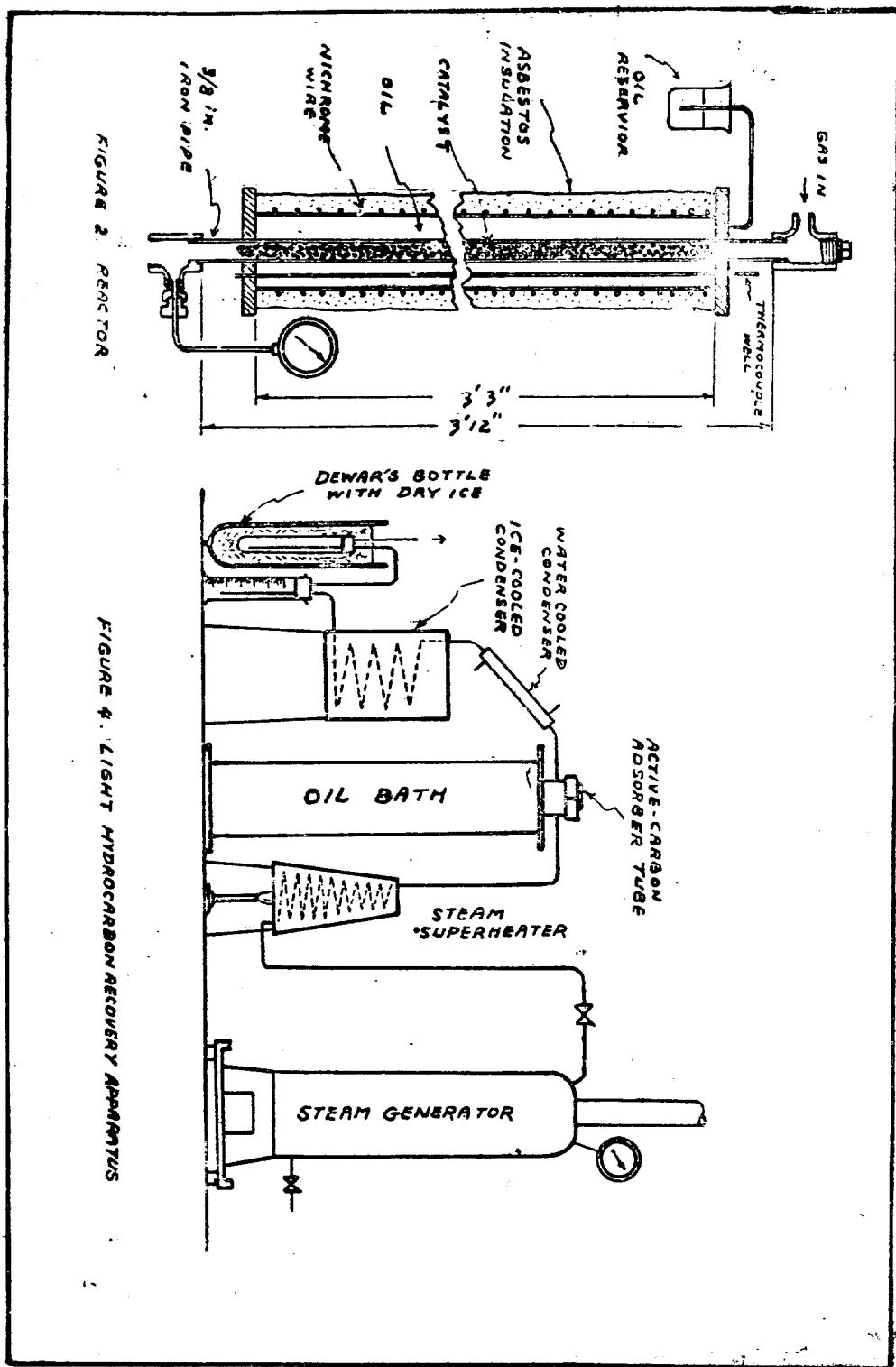


FIGURE 2. REACTOR

FIGURE 4. LIGHT HYDROCARBON RECOVERY APPARATUS

Fischer-Tropsch 製油試験装置の試作

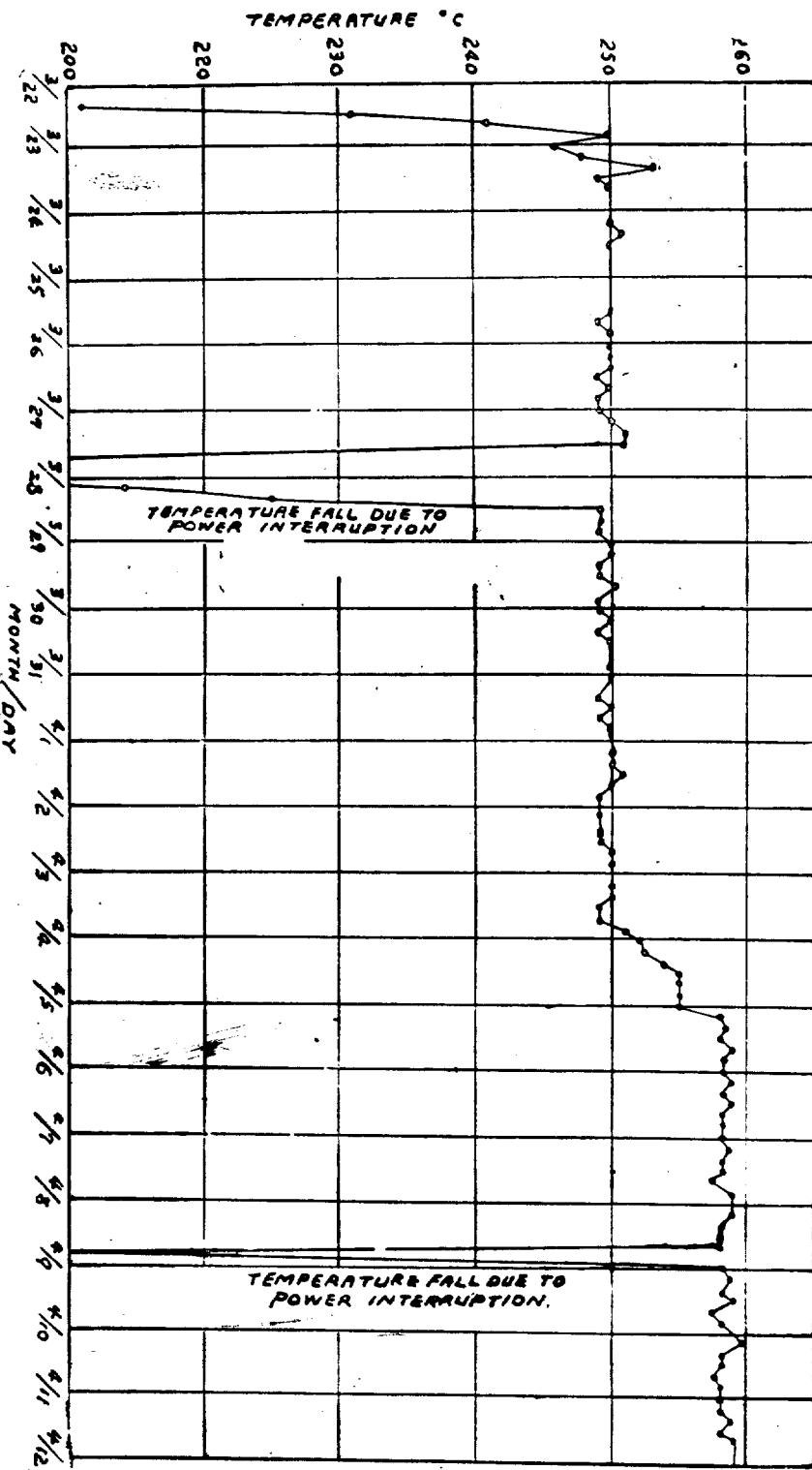


FIGURE 3. REACTOR HEATING CURVE FOR 2ND RUN

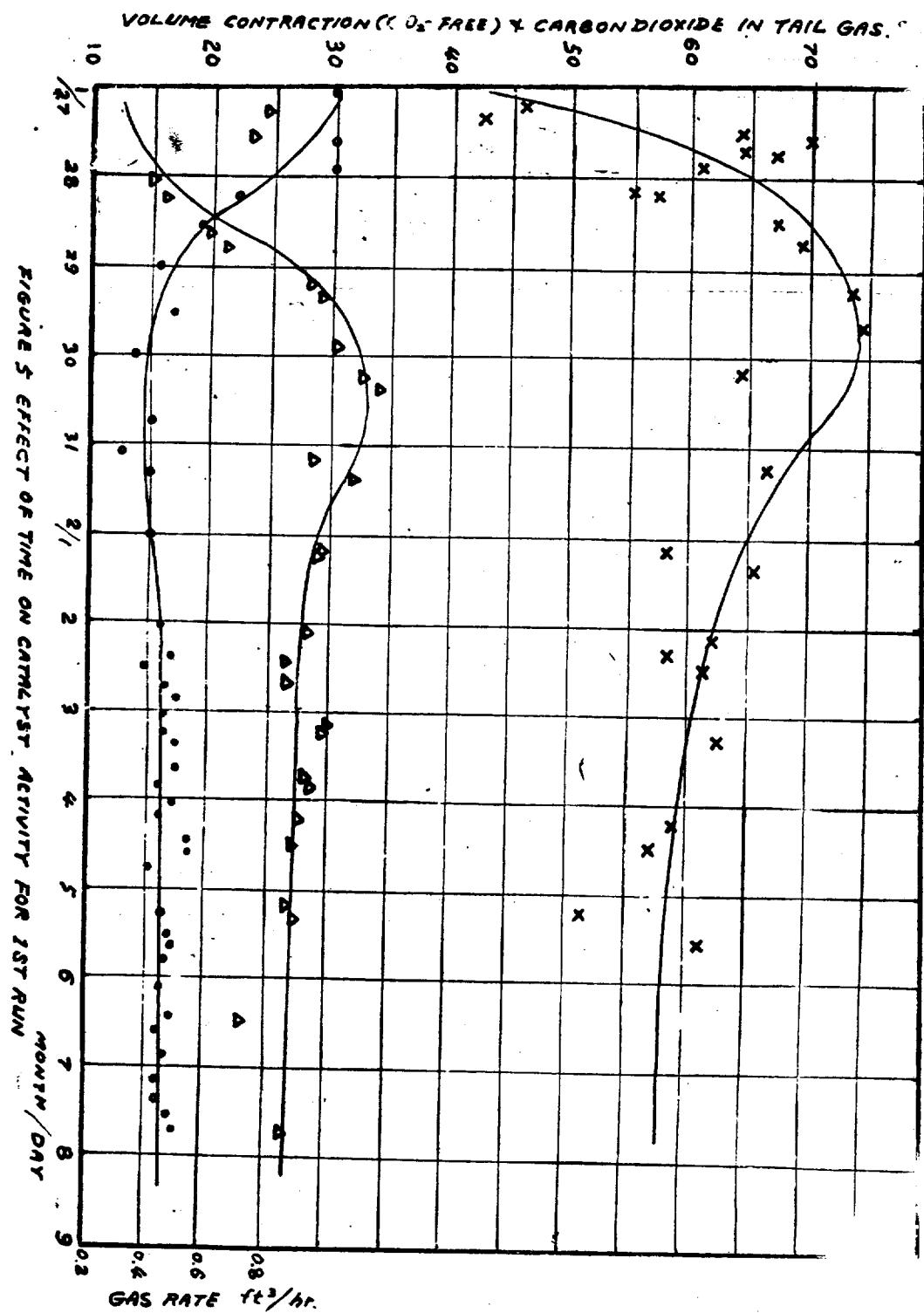


Table 2. Product Distribution

Type of Product	Per cent by wt.	Constituents	Per cent by wt.	Specific Gravity
		Recovered from Active Carbon Scrubber	10.5	0.6824
Hydrocarbon oil (Including Hard Wax)	72	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	—	—	—

## 結論

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 中壓觸媒試験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하는데 必要한量을 얻으려면, 20日間의 運轉이 必要함이 밝혀졌고 이에 所要的是合成用“gas”的量은約 10 m<sup>3</sup>가 必要하였다. 本觸媒試験結果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 적은 것은 첫째로液體空氣를 使用하는 “홀드·트립”이 없어서 氣體炭化水素의全量을捕捉하지 못한點도 있지만 本實驗에서는體積縮小率이 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試験結果에對하여決定적인判定을내리기는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 섭사리結論을내릴수 있다고 본다. 本實驗에서는停電 및 其他の理由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筆者は本裝置가充分한再現性를 保障할 것이라고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.