

K/MoS₂ 촉매상에서 일산화탄소와 수소로부터의 혼합알코올제조에 관한 반응속도식의 모델링

박태운 · 우희철 · 남인식 · 김영걸

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소 화공분야
(1992년 7월 1일 접수, 1992년 10월 19일 채택)

Kinetic Modeling on Mixed Alcohol Synthesis from CO and H₂ over K/MoS₂ Catalyst

Tae Yun Park, Hee Chul Woo, In-Sik Nam and Young Gul Kim

Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology(POSTECH)/
Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST), P. O. Box 125, Pohang 790-600, Korea
(Received 1 July 1992; accepted 19 October 1992)

요 약

K/MoS₂ 촉매상에서, 일산화탄소와 수소로부터의 혼합알코올제조에 관한 반응속도론적 모델을 유도하였다. CO 삽입기구로 설명될 수 있는 선형혼합알코올의 합성, 생성물의 전화를 및 선택도를 잘 표현할 수 있는 반응속도식을 유도하여 보다 확고한 반응경로를 확립하였다. 반응중간체에 정상상태가정을 사용하여, 40개의 비선형연립 미분방정식의 형태로 반응속도식을 유도하였다. 유도된 반응속도식은 반응실험조건내의 실험값을 잘 예측하였으며, 이로부터 촉매의 활성에 대한 반응조건의 영향을 아울러 고찰하였다. 알코올류의 생성을 위한 최적온도는 320°C 부근이었으며, 압력은 높을수록 알코올류의 생성에 유리하였다.

Abstract—A kinetic model on the synthesis of mixed alcohol from CO and H₂ over K/MoS₂ catalyst has been developed. The formation of linear mixed alcohol can be elucidated by CO insertion mechanism so that a rigorous kinetic network has been developed to derive the kinetic model that well describes the conversion and selectivity of products. Kinetic model derived in this study consists of 40 coupled nonlinear differential equations with the steady state approximation for reaction intermediates. The model well predicted the experimental observations within the experimental condition. The effect of reaction conditions on the catalytic activity was also examined. Optimal temperature of CO conversion for alcohols was ca. 320°C and the higher the reactor pressure the more alcohols are produced.

1. 서 론

메탄올 및 이보다 탄소수가 높은 고가알코올과의 혼합물은 그 자체로 혹은 가솔린에 첨가함으로써 자동차의 연료로 사용되어지는데 일반적으로 이러한 C₁-C₇ 알코

올혼합물을 보통 혼합알코올(mixed alcohol), 또는 고가알코올(higher alcohol)이라 부른다. 이에 대한 공업적인 용도를 살펴보면 다음과 같은 유용성 및 잇점을 생각할 수 있다[1]. 첫째로, 알코올-가솔린 혼합물을 자동차의 연료로 사용할 경우 연료의 휘발성 및 운전성,

탄화수소의 용해도, 물과의 혼화성 등이 개선되며, 체적 연소열 및 옥탄가도 향상된다. 둘째로, 고가알코올은 전기 발전용 연료, 프로판올로부터의 프로필렌 합성, 에탄올로부터의 에틸렌 합성, 석탄의 알킬화와 용해, LPG 응용처에서의 프로판의 대체, 석탄슬러리수송을 위한 전달 매개체 등에 사용되어 질 수 있다. 고가알코올을 순수하게 자동차의 연료로 사용할 경우, alkanol fuel, ucarnol, fuel methanol이라 부르는데, 이에 대한 가능성 및 사용에 따른 자동차 엔진 변형에 관한 연구가 이미 미국 및 서독 등지에서 연구된 바 있고, 특히 유럽에서는 고가알코올이 미래의 공해없는 깨끗한 연료라고 믿어지고 있으며, 현재 유럽에서 생산되는 자동차용 가솔린의 90% 이상이 5-10% 내외의 혼합알코올을 함유하고 있다.

메탄올 및 고가알코올이 포함된 합산소혼합물을 선택적으로 합성하는 촉매에 대해서는 많은 연구문헌들이 발표되었는데, 이들중 주목할만한 촉매는 1960년대 후반 영국의 ICI(Imperial Chemical Industries, Ltd.)에 의해 개발된 Cu-ZnO-Al₂O₃(또는 Cr₂O₃)로, 이를 통해 “저압 메탄올 공정”이 확립되었으며[2], 고가알코올의 경우, 프랑스국립석유연구소(IFP: Institut Francais du Petrole)에 의해 최근 발표된 Cu-Co계 촉매[3-6] 및 미국의 Dow사에 의한 MoS₂계 촉매[7] 등을 들 수 있다. 특히 MoS₂계 촉매는 합성가스의 반응에서 특징적으로 수성 가스 전환반응(water-gas shift reaction)을 촉진시켜 반응물인 CO와 생성물인 H₂O로부터 수소를 발생시키므로, 생성물의 H₂O를 분리하는 공정이 절감될 뿐 아니라, 다른 제 8족 금속촉매와는 달리 CO 농도가 높은 합성 가스를 사용할 수 있고 유황에 의한 피독에도 비교적 강한 것으로 알려져 있다.

고가알코올 합성촉매가 개발됨에 따라 각 촉매에 따른 반응기구가 연구되기 시작하였는데, VIII족 금속촉매를 이용한 반응에서는 선형알코올이 탄화수소류와 함께 생성된다고 보고되었으며[8], 메탄올 합성촉매에 알칼리 성분을 도핑시킨 촉매로부터는 측쇄상 알코올(branched-alcohol)이 생성됨이 밝혀졌다[9]. 1983-1985년에는 저온 저압상에서 알칼리성분이 첨가된 구리계 메탄올 합성촉매상에서 측쇄상의 알코올이 다량 생성됨이 보고 되었으며[10, 11], 특히, Smith와 Anderson[11]은 탄소의 사슬성장을 C₁과 C₂에 각각 α-와 β-탄소의 첨가로 설명하였다. 1984-1986년 사이에는 IFP촉매 및 Rh계 촉매에 대한 반응기구가 제시되었는데[1], 이는 Schulz-Flory 분포를 따르는 선형알코올합성을 설명가능하게 하는 것으로 CO의 삽입과정을 그 이론적 근거로 두고 있다. 최근에 와서, ¹³C-NMR 및 mass spectrometry를 통한 연구결과로부터 alkali/MoS₂ 및 alkali/CO/MoS₂ 촉매로부터의 선형 고가알코올합성에 관한 반응기구가

제시되었는데[12], 이 역시 일산화탄소의 삽입에 의한 알코올합성에 바탕을 두고 있다.

이상과 같이 오랜 기간의 촉매개발과 함께 반응기구에 대한 규명이 차츰 이루어짐에 따라 이를 바탕으로 한 반응속도식의 수식화 연구가 가능하게 되었다. 상업화 공정규모의 반응기를 설계하고, 그 결과를 예측, 모사하며, 촉매설계에 유용한 정보를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 상용공정의 운전조건에 대해 결정적 역할을 제공하는 반응속도식의 수식적 모델에 관한 연구는 학술적인 측면 및 그 실제공정의 응용적 측면에서 반드시 이루어져야 할 매우 중요한 과제이다. 그러나 고가알코올합성반응의 속도식에 대한 연구는 아직도 미비하여 Cu/ZnO 및 MoS₂ 촉매에 대한 개략적 비교연구[13]와 ZnCrO₄촉매에 대한 연구[14], 그리고 IFP 및 Rh계 촉매에 대한 가상적 모델[1]만이 보고되어 있을 뿐이다.

따라서 본 연구에서는 최근 혼합알코올합성에 우수한 촉매로 보고된 K₂CO₃(17 wt%)/MoS₂ 촉매[19]상에서 혼합알코올합성반응계를 이론적으로 정의하고, 이로부터 결정된 변수 및 반응속도상수, 압력 등으로 표현되는 반응속도식을 유도하며, 동시에 각 총괄 반응을 기초반응(elementary reaction)의 범위에서 규명하고, 기초반응에 포함된 반응속도상수 및 평형상수를 계산함으로써 반응계 전체를 규명 및 확인하여 생성물의 생성량과 분포에 대한 예측성이 뛰어난 반응속도식의 수식적 모델을 확립함으로써 반응기 설계 및 그 모사(simulation)를 가능하게 하고자 한다.

2. 실험

Mo계 촉매는 1960년대에 U.S. Bureau of Mines의 연구팀에 의하여 수소와 일산화탄소의 합성가스 전환에 있어 Fe, Co, Ni, Ru 등의 고활성 제 8족 금속촉매에 버금가는 활성을 보인다는 보고가 있는 이래 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있다[14-17]. 이러한 여러 기존의 연구로부터, MoS₂계 촉매중 가장 우수한 활성을 지닌, K₂CO₃가 17 wt% 첨가된 MoS₂ 촉매[18, 19]를 제조하고 온도, 압력, 공간시간 등의 반응조건을 변화시키면서 반응실험을 실시하여 반응속도식 유도의 기초 및 실험자료로 사용하였다.

2-1. 촉매의 제조

0.25 mol의 MoCl₅(68.30 g)을 CH₃OH에 녹여 이를 과량의 (NH₄)₂S 용액에 metering pump를 이용하여 분당 4 cc 정도로 떨어뜨려 침전시키면 (NH₄)₂MoS₄가 침전물로서 생성된다. 이를 여과하고 CH₃OH로 세척한 후 vacuum dry oven에서 약 10시간 가량 건조하였다. 건

조된 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 는 분말화하여 N_2 분위기의 관형 전기로에서 450°C 로 2시간 동안 가열하여 열분해시켜 MoS_2 촉매를 제조하였다. 제조된 MoS_2 는 BET 비표면적이 약 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 화학분석 결과 S/Mo 의 비는 2.3이었다. X-선 회절분석(XRD)과 X-선 전자분광분석(XPS)에 의하면 무정형에 가까운, 결정성이 덜 발달된 MoS_2 임을 보였으며, 이러한 결과는 우 등[19]의 결과와 일치하였다.

제조된 MoS_2 촉매에 물에 녹인 K_2CO_3 용액을 함침시켜 K_2CO_3 함량이 17 wt%가 되도록 조절하였으며 함침후 dry oven에서 104°C 로 13시간 가량 건조하였다. 건조된 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$ 촉매는 분말화하여 반응에 사용하였다. 최종 제조된 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$ 의 BET 비표면적은 약 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

2-2. 반응실험

제조된 촉매를 사용하여 온도 $250\text{--}350^\circ\text{C}$, 압력 $15\text{--}90 \text{ atm}$, 공간시간[space time: $W/(\text{F}_{\text{CO}})_0$] $8\text{--}30 \text{ g-cat.hr/mole}$ 범위내의 100여 가지의 다른 반응조건에서 반응실험을 수행하였다. 반응에 사용된 촉매는 비활성화(deactivation)의 문제가 없도록 7일 이내에서 교환하여 사용하였으며, mass transfer의 제한이 없는 영역에서의 반응을 위해 분말화된 형태의 촉매를 사용하였다. 각 반응조건에서의 실험 data는 반응이 일정시간 진행된 후 정상상태의 값을 취하였는데, 정상상태임을 확인하기 위해 반응조건이 바뀐 뒤, 촉매활성이 거의 변하지 않는 두 점을 취하였다. 실험장치 및 분석기기는 우 등[20]에 의해 보고된 바 있는 고압반응기기를 이용, plug-flow type의 고정층 적분반응기에서 실험하였다.

3. 반응계의 정의

K/MoS_2 촉매상에서, 합성가스인 H_2 와 CO 로부터의 혼합알코올합성반응은 알코올류 및 탄화수소류, 그리고 에스테르류를 포함하는 합산소화합물의 합성반응과 수성가스 전환반응이 동시에 일어나 약 30여가지의 생성물이 합성되는 매우 복잡한 반응이다. 이와 같은 복합반응계(multiple reaction system)를 잘 표현하는 반응속도식의 수학적 model을 유도하기 위해서, 제안된 반응기구인 CO 삽입기구[12]를 기초로 하여 속도식 유도에 필요한 반응기구를 확립하고, 이 반응기구에 따라 가능한 모든 총괄반응(overall reaction)을 고찰하였다.

일반적으로 여러 반응이 관련된 반응계를 정의하고 각각의 관련된 화합물의 반응에 따른 변화를 알아보기 위한 최소한의 반응식과 꼭 필요한 반응식의 수와의 관계식은 다음과 같다.

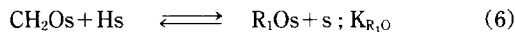
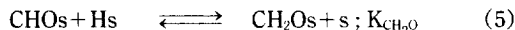
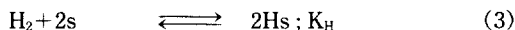
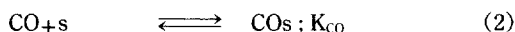
$$\begin{aligned} \text{최소한의 필요한 반응식} &= \text{관련된 화합물의 수} \\ &= \frac{\text{반응계 중에}}{\text{관련된 독립반응수}} + \frac{\text{관련된 화합물 상호간의}}{\text{화학양론적 관계식 수}} \end{aligned} \quad (1)$$

따라서 총괄반응으로부터 독립반응을 규명하고 이로부터 반응성분들의 양론관계식(stoichiometric relationship)을 확립하여 반응계를 정의하였다.

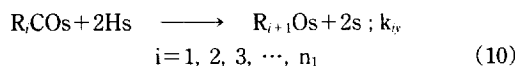
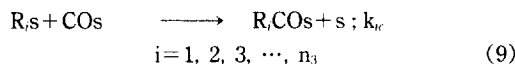
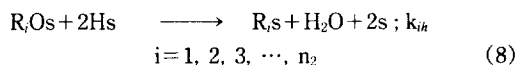
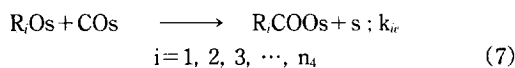
3-1. 반응기구

CO 삽입으로 표현되는 Santiesteban 등[12]의 반응기구는 실험적인 근거 및 알코올류 합성단계의 가역성에 대한 가능성을 제시하였다는 점에서 본 반응계의 반응기구적 측면에 중요한 정보를 제시한다. 그러나 이 반응기구는 최초의 반응 중간체인 메탄올의 생성기구 및 각 반응경로에 관련된 표면농도에 대해서 고려하지 않았을 뿐 아니라 ester 성분들의 중간체 및 이들의 합성경로도 확실하할 수 없다. 또한 MoS_2 촉매의 특성중 하나인 수성가스전환반응에 대해서도 반응기구면에서 전혀 고려되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여, 기존의 CO 삽입기구를 보다 확장함으로써, 반응계의 초기단계에 CO/H_2 로부터 생성되는 메탄올의 생성기구 및 생성물의 반응경로를 다음과 같이 나타내었다.

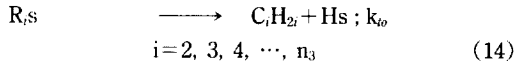
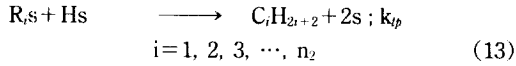
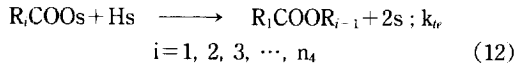
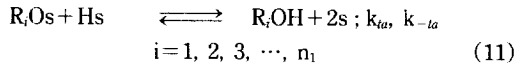
반응의 초기단계



반응의 발전단계



반응의 종결단계



위의 반응식들 중에서 i 로 표현한 것은 생성물의 탄소수를 나타내는 정수인데, 본 반응계의 경우 대체적으로 알코올류는 5-6 정도까지, 탄화수소류는 7-8 정도까지 사슬성장이 일어남을 실험적으로 확인하였다. R 은 alkyl기로서 $R_i = C_iH_{2i+1}$ 이며, $R_0 = CH$ 로 정의한다. n_1 은 생성되는 알코올류의 갯수를 나타내며, n_2, n_3, n_4 는 파라핀류, 올레핀류, 에스테르류의 갯수를 각각 나타낸다. s 는 촉매의 활성점(active site)을 표시하며 각 반응에서 대문자 K 는 평형상수를, 소문자 k 는 속도상수를 나타낸다.

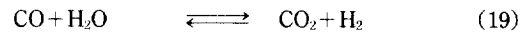
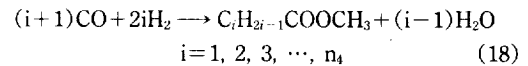
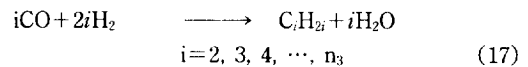
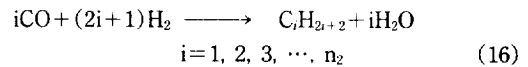
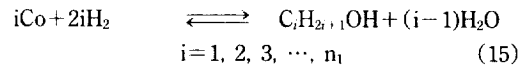
반응 (2) 및 (3)에 나타난 것처럼 CO의 삽입을 위하여 CO는 해리하지 않은 상태로 촉매표면에 흡착하고 H_2 는 해리흡착함을 알 수 있다. 반응 (4)에 표현된 것처럼 흡착된 이들 표면농도들은 표면반응을 통해 CHOs 성분으로 전환되며 이 성분이 수소화를 거듭하여 메탄올의 중간체인 R_iOs 성분으로 합성된다고 보았다. 반응 (2)-(6)은 모두 반응이 빠르게 진행되어 반응직후 즉시 평형상태에 도달한다고 가정하였다.

R_iOs 로부터 각 고급알코올로의 합성경로는 모두 기존의 CO 삽입반응기구를 따라 진행되었으며 각 반응경로에 참여하는 표면농도들은 흡착성분 및 반응성분들을 고려하여 확인, 표시하였다. 알코올류의 반응경로는 모두 가역반응으로 가정하였고 ester류는 알코올류의 중간체로부터 합성되며, 알코올류의 합성경로를 제외한 다른 모든 반응경로는 비가역으로 간주하였는데, 이 역시 기존의 CO 삽입기구에 관한 실험결과에 근거한다. 즉, 원료 gas에 ^{13}C 성분의 methanol을 함께 주입, 반응시킨 후의 생성물에 포함된 ^{13}C 성분의 분석결과 및 methanol을 주입시키지 않은 경우와의 정량 분석 비교결과로부터, methanol에서 다른 화합물로의 전환반응이 일어남을 알 수 있었으며 알코올류의 합성단계가 가역임을 보여주었다[12].

3-2. 총괄반응 및 독립반응

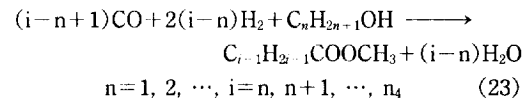
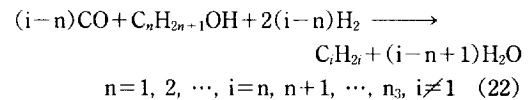
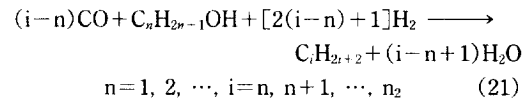
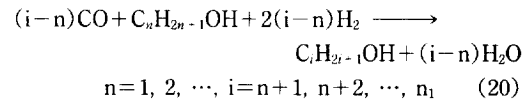
앞에서 제시한 반응기구를 근거로 하여 가능한 총괄반응은 두 가지의 반응부류로 생각할 수 있는데, CO/ H_2 로부터 각 생성물로 전환되는 평행반응(parallel reaction) 및 생성된 알코올류와 CO/ H_2 로부터 각 합성물로 전환되는 연속반응(series reaction)을 들 수 있다.

CO/ H_2 로부터 생성물로 합성되는 가능한 평행반응을 다음과 같이 생각할 수 있다.



반응 (15)-(18)은 각각 합성가스로부터 알코올류, 파라핀류, 올레핀류, 에스테르류의 합성을 나타내는 총괄반응이며, (19)는 수성가스전환반응을 나타내고 있다.

생성된 알코올류와 합성가스가 반응하여 각 합성물로 전환되는 연속반응은 다음과 같다.



반응 (20)부터 (23)은 합성가스와 알코올류로부터 탄소수가 반응물의 알코올류보다 큰 알코올류와 파라핀류, 올레핀류, 에스테르류의 합성을 각각 나타내는 총괄반응이다.

총괄반응 (15)-(23)으로부터 반응에 관련된 화학성분의 수는

$$\text{반응에 관련된 화학성분의 수} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 4 \quad (24)$$

가 된다. 여기서 4는 CO, H₂, CO₂, H₂O를 의미한다.

반응 (15)-(19)로부터 평행반응의 수는 다음과 같이 구할 수 있게 된다.

$$\text{평행반응의 수} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 1 \quad (25)$$

여기서 1은 평행반응의 수산화반응을 고려한 것이다.

또한 연속반응의 수는 (20)-(23)으로부터,

$$\text{연속반응의 수} = \frac{n_1(n_1-1)}{2} + \frac{n_2(n_2+1)}{2} + \frac{n_3(n_3+3)}{2} + \frac{n_4(n_4+1)}{2} \quad (26)$$

이 된다.

구해야 할 반응속도식의 총 수는 반응에 포함된 성분들의 수와 같으므로 이는 식 (24)와 동일한 값이다. 한편 식 (1)로부터 이 반응계를 정의하기 위해서 모든 반응성분의 속도식을 구하지 않고 독립반응의 수만큼 반응속도식을 구한 후, 나머지 속도식은 양론관계식에서 얻어내면 되므로, 총괄반응 (15)-(23)에서 독립반응을 가려내는 작업이 필요하며, 이를 위하여 $n_1=10$, $n_2=10$, $n_3=9$, $n_4=4$ 인 경우에 대하여 전체반응의 독립성을 알아보았다. 이 경우 평행반응의 갯수는 34개이고 연속반응의 갯수는 45+55+54+10의 164개 반응이 일어나 전체 반응의 갯수는 198개가 된다. 이에 대한 반응행렬(reaction matrix)에 Gauss 소거법을 적용하면 본 반응계의 독립반응수는 평행반응의 수와 일치함을 알 수 있다[21].

이로부터 유도해야 할 37개의 반응속도식의 수는 34개의 평행반응의 수, 즉 알코올류, 탄화수소류(파라핀류, 올레핀류), 에스테르류 및 CO₂에 관한 속도식이며 나머지 CO, H₂, H₂O에 관한 속도식은 별도로 구하지 않고 3개의 양론관계식으로부터 제시할 수 있다. 따라서 본 반응계의 속도식에 관한 연구는 평행반응으로부터 생성되는 합성물, 즉 알코올류, 탄화수소류(파라핀류, 올레핀류), 에스테르류 및 CO₂의 경우로 제한하여 수행할 수 있으며, 이들의 속도식은 (2)-(14)의 반응기구로부터 유도되어 질 수 있다. 이와 같은 접근방법으로 복합반응계의 모든 관련 반응성분에 대해 속도식을 유도하지 않고도 전체 반응계를 표현할 수 있게 된다. 이상의 내용을 정리하면, 본 반응계의 경우에는 37개의 화학성분이 198개의 반응을 통하여 수행되는데 최종적으로 34개의 독립반응과 3개의 양론관계식으로부터 정의되어 진다.

3-3. 양론관계식

앞절에서 고찰한 독립반응에 관한 결과로부터 각 성분에 대한 양론관계식을 확립할 수 있는데, 이를 위해 CO의 전화율(conversion)을 다음과 같이 정의하였다.

$$X_{ij} = i\text{성분류의 탄소수 } j\text{를 갖는 성분을 생산하는데 소비된 CO의 mole 수/반응기에 공급되는 CO의 mole 수} \quad (26)$$

그리고 (15)-(19)의 반응에 이를 적용하여, 알코올류, 파라핀류, 올레핀류, 에스테르류 및 수성가스전환반응에 대한 CO의 전화율을 각각 X_{ai} , X_{pi} , X_{oi} , X_{ei} , X_{wi} 로 명명하고 식 (26)의 전화율을 사용하여 각 반응성분의 양론관계를 적용하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있게 된다.

$$F_{CO} = (F_{CO})_0 \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^{n_1} X_{ai} - \sum_{i=1}^{n_2} X_{pi} - \sum_{i=2}^{n_3} X_{oi} - \sum_{i=1}^{n_4} X_{ei} - X_w \right) \quad (27)$$

$$F_{H_2} = (F_{CO})_0 \cdot [\Theta_{H_2} - 2 \sum_{i=1}^{n_1} X_{ai} - \sum_{i=1}^{n_2} (2+1/i)X_{pi} - 2 \sum_{i=2}^{n_3} X_{oi} - \sum_{i=1}^{n_4} (2i/(i+1))X_{ei} + X_w] \quad (28)$$

$$F_{CO_2} = (F_{CO})_0 \cdot X_w \quad (29)$$

$$F_{H_2O} = (F_{CO})_0 \cdot \left[\sum_{i=1}^{n_1} (1-1/i)X_{ai} + \sum_{i=1}^{n_2} X_{pi} + \sum_{i=2}^{n_3} X_{oi} + \sum_{i=1}^{n_4} \{(i-1)/(i+1)\}X_{ei} - X_w \right] \quad (30)$$

$$F_i^{OH} = (1/i) \cdot (F_{CO})_0 \cdot X_{ai} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (31)$$

$$F_i^P = (1/i) \cdot (F_{CO})_0 \cdot X_{pi} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (32)$$

$$F_i^O = (1/i) \cdot (F_{CO})_0 \cdot X_{oi} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_3 \quad (33)$$

$$F_i^E = [(F_{CO})_0/(i+1)] \cdot X_{ei} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (34)$$

$$F_T = (F_{CO})_0 \cdot \left[1 + \Theta_{H_2} + \Theta_{N_2} - 2 \sum_{i=1}^{n_1} X_{ai} - 2 \sum_{i=1}^{n_2} X_{pi} - \sum_{i=2}^{n_3} (2-1/i)X_{oi} - \sum_{i=1}^{n_4} \{(2i+1)/(i+1)\}X_{ei} \right] \quad (35)$$

여기서 F는 몰 속도(molar flow rate)를 나타내는 변수로서, F_i^{OH} 는 탄소수 i인 알코올류를, F_i^P 는 탄소수 i인 탄화수소류를, F_i^O 는 탄소수 i인 올레핀류를, F_i^E 는 탄소수 i인 에스테르류를 나타낸다. 또한 $(F_k)_0$ 는 임의의 k 성분에 대한 반응전 초기 유속을 나타내며 Θ_k 는 k 성분의 반응전 CO 유속에 대한 비로서 $(F_k)_0/(F_{CO})_0$ 를 가리킨다. 본 연구에서 사용된 반응기는 고정층의 연속식 촉매반응기이므로 양론관계식에 표현된 변수는 유속계

(flow system)로 표현됨을 밝혀둔다.

4. 반응속도식의 유도

앞절에서 제시한 반응기구로부터, 반응 (2)-(6)은 빠른 반응으로서 반응시작 즉시 평형에 도달하므로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$[CO_s] = K_{CO} P_{CO} [s] \quad (36)$$

$$[H_s] = (K_H P_{H_2})^{1/2} [s] \quad (37)$$

$$[CHO_s] = K_1 P_{CO} P_{H_2}^{1/2} [s] \quad (38)$$

$$[CH_2O_s] = K_2 P_{CO} P_{H_2} [s] \quad (39)$$

$$[R_iO_s] = \lambda_i P_{CO} P_{H_2}^{3/2} [s] \quad (40)$$

여기서 $[]$ 는 촉매표면에서의 각 성분의 농도를 나타내며 P_k 는 임의의 k 성분에 대한 분압을 지칭한다. 또한 K 및 λ_i 는 각 반응단계의 평형상수로서 그 자세한 내용은 Nomenclature 부분에 나타내었다.

반응 (7)-(14)까지의 알킬기가 포함된 반응중간체 각각에 정상상태가정(steady state approximation)을 적용하면 다음과 같은 일반식을 유도해 낼 수 있다.

$$[R_iO_s] = \frac{k_{ir}[R_{i-1}CO_s][H_s]^2 + k_{-ia}P_i^{OH}[s]^2}{k_{ir}[CO_s] + k_{ia}[H_s]^2 + k_{ia}[H_s]} \quad i=2, 3, 4, \dots, n_1 \quad (41)$$

$$[R_iCOO_s] = \frac{k_{ir}[R_iO_s][CO_s]}{k_{ir}[H_s]} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (42)$$

$$[R_iS] = \frac{k_{ir}[R_iO_s][H_s]^2}{k_{ip}[H_s] + k_{ir}[CO_s] + k_{ia}} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (43)$$

$$[R_iCO_s] = \frac{k_{ir}[R_iS][CO_s]}{k_{iy}[H_s]^2} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_3 \quad (44)$$

각각의 성분이 차지하고 있는 촉매표면의 site에 대한 물질수지식은

$$\begin{aligned} [s]_0 = & [s] + [CO_s] + [H_s] + [CHO_s] + [CH_2O_s] \\ & + [R_1O_s] + \sum_{i=2}^{n_1} [R_iO_s] + \sum_{i=1}^{n_4} [R_iCOO_s] \\ & + \sum_{i=1}^{n_2} [R_iS] + \sum_{i=1}^{n_3} [R_iCO_s] \end{aligned} \quad (45)$$

가 된다. 여기서 Σ 로 표현된 마지막 4개항은 그 성분들의 표면농도가 상대적으로 다른 표면농도들보다 매우 작을 것이 예상되어,

$$[s]_0 \approx [s] + [CO_s] + [H_s] + [CHO_s] + [CH_2O_s] + [R_1O_s] \quad (46)$$

로 표시할 수 있다. 이러한 접근법은 C_{2+} 이상의 고가 탄소수에 해당하는 화합물의 생성이 지수함수적 감소의 양상을 나타내는 Schulz-Flory 분포에 잘 적용될 수 있는 가정으로, 이미 Fischer-Tropsch 반응에서 자주 사용되어 왔다[22-27].

이로부터 촉매의 비흡착점에 관한 표면 농도 $[s]$ 를 표현하는 식은 (36)-(40)을 (46)에 대입하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$[s] = \frac{[s]_0}{1 + K_{CO}P_{CO} + (K_H P_{H_2})^{1/2} + K_1 P_{CO} P_{H_2}^{1/2} + K_2 P_{CO} P_{H_2} + \lambda_4 P_{CO} P_{H_2}^{3/2}} \quad (47)$$

(47)에서 분모는 흡착을 나타내는 항으로서

$$Ads = 1 + K_{CO}P_{CO} + (K_H P_{H_2})^{1/2} + K_1 P_{CO} P_{H_2}^{1/2} + K_2 P_{CO} P_{H_2} + \lambda_4 P_{CO} P_{H_2}^{3/2} \quad (48)$$

로 치환하여 표현하면 식 (47) 및 (48)로부터 식 (36)부터 (40)은

$$\theta_{CO} = K_{CO}P_{CO}/Ads \quad (49)$$

$$\theta_H = K_H P_{H_2}^{1/2}/Ads \quad (50)$$

$$\theta_{CHO} = K_1 P_{CO} P_{H_2}^{1/2}/Ads \quad (51)$$

$$\theta_{CH_2O} = K_2 P_{CO} P_{H_2}/Ads \quad (52)$$

$$\theta_{R_1O} = \lambda_4 P_{CO} P_{H_2}^{3/2}/Ads \quad (53)$$

임을 알 수 있다. 여기서 θ_k 는 임의의 k 성분에 대한 흡착정도(coverage)로서 $\theta_k[ks]/[s]_0$ 를 나타내는데 예로서 $\theta_{CO} = [CO_s]/[s]_0$ 를 표시한다.

또한 식 (47)-(50)을 이용하여 각 중간체의 표면농도를 표시하면 식 (41)부터 (44)는

$$\theta_{R_iO} = \frac{(\lambda_8/\lambda_9) \theta_{R_{i-1}CO} P_{H_2} + \lambda_5 P_i^{OH}}{(\lambda_1 P_{CO} + \lambda_2 P_{H_2}^{1/2}) Ads + \lambda_3 P_{H_2}} \quad i=2, 3, 4, \dots, n_1 \quad (54)$$

$$\theta_{R_iCOO} = \frac{\lambda_6 P_{CO} \theta_{R_iO}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (55)$$

$$\theta_{R_i} = \frac{\lambda_3 \theta_{R_iO} P_{H_2}}{(\lambda_7 P_{H_2}^{1/2} + \lambda_8 P_{CO} + k_{40} Ads) Ads} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (56)$$

$$\theta_{3CO} = \frac{\lambda_9 P_{CO} \text{Ads } \theta_{R1}}{P_{H_2}} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_3 \quad (57)$$

로 정리되어 진다. 여기서 $\lambda_i (i=1, 2, \dots, 9)$ 는 평형상수 및 속도상수의 조합으로서 그 자세한 내용은 Nomenclature 부분에 표시하였다.

따라서 반응 (11)-(14)로부터 각 합성물의 반응속도식은

$$r_i^{OH} = \frac{\lambda_7 P_{H_2}^{1/2} \theta_{R1O}}{\text{Ads}} - \frac{\lambda_6 P_i^{OH}}{\text{Ads}^2} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (58)$$

$$r_i^P = \frac{\lambda_7 P_{H_2}^{1/2} \theta_{R1}}{\text{Ads}} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (59)$$

$$r_i^O = k_m \theta_{R1} \quad i=2, 3, 4, \dots, n_3 \quad (60)$$

$$r_i^E = \frac{(\lambda_1/\lambda_6) P_{H_2}^{1/2} \theta_{R1COO}}{\text{Ads}} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (61)$$

로 유도되어 진다. 여기서 r_i^{OH} 는 알코올류의 반응속도를, r_i^P 는 파라핀류를, r_i^O 는 올레핀류를, r_i^E 는 에스테르류를 각각 지칭하는 반응속도들이다.

수성가스전환반응의 반응속도식은 Newsome[28]의 연구에 근거하여 다음과 같이 CO 및 CO₂에 대해 1차 반응으로 가정하였다.

$$r_{WGS} = k P_{CO} - (k/K_P) P_{CO_2} \quad (62)$$

여기서 K_P 는 수성화반응의 평형상수로서

$$K_P = \exp[(4577.8/T) - 4.33] \quad (63)$$

로 주어진다[28].

식 (58)부터 (62)의 반응속도식은 고정층 적분반응기에서의 반응실험 data를 이용하여 수식내의 상수 산출작업(parameter estimation)을 통해 완성되어 진다.

5. Parameter Estimation

유도된 속도식의 속도상수 및 평형상수 또는 그들의 결합으로 이루어진 상수들을 산출하기 위하여 속도식을 반응실험장치에서 측정가능한 변수로 전환하여 주어야 한다. 본 연구에서는 고정층 적분반응기에서 반응실험을 시행하였고, 실험 data는 적분방법으로 해석하였다. 이를 위해서 본 연구의 반응실험자료에 부합되는 반응생성물의 몰 수지식을 세우고 이를 양론적 관계식과 결합하여 적분이 가능한 형태로 변수를 표시하였다.

최종적으로 정리된 수식은 실험 data와 함께 상수계산을 위한 regression 과정에 사용되는데, 이 과정을 자세히 살펴보고 각 온도별 regression의 결과를 고찰하여

계산된 상수들의 온도 의존성을 알아 보았다. 또한 각 온도별로 계산된 상수를 초기값으로 하여 전체 온도의 실험값을 모두 사용하는 reparameterization 과정을 통하여 전 실험 data에 대한 model의 적합성을 재확인하였다.

5-1. 변수전환 및 목적함수

고정층 적분반응기에서의 각 생성물에 대한 몰 수지식을 세우고 이를 식 (29) 및 식 (31)부터 (34)에 나타난 양론관계식과 결합하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$r_i^{OH} = \frac{dF_i^{OH}}{dW} = \frac{1}{i} \frac{dX_{oi}}{d\tau} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (64)$$

$$r_i^P = \frac{dF_i^P}{dW} = \frac{1}{i} \frac{dX_{pi}}{d\tau} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (65)$$

$$r_i^O = \frac{dF_i^O}{dW} = \frac{1}{i} \frac{dX_{oi}}{d\tau} \quad i=2, 3, 4, \dots, n_3 \quad (66)$$

$$r_i^{FT} = r_i^P + r_i^O \quad (67)$$

$$r_i^E = \frac{dF_i^E}{dW} = \frac{1}{i+1} \frac{dX_{ei}}{d\tau} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (68)$$

$$r_{WGS} = \frac{dF_{CO_2}}{dW} = \frac{dX_w}{d\tau} \quad (69)$$

여기서 W 는 반응기에 충전된 촉매의 양을, τ 는 공간시간 [$=W/(F_{CO})_0$]을 나타낸다.

한편 각 성분의 분압은, 총 압력을 P_t , 임의의 i 성분의 몰분율을 N_i 라고 할 때

$$P_i = N_i P_t \quad (70)$$

이므로 이를 적용하고 양론관계식을 사용하여 각 반응물 및 생성물의 분압을 전환율의 함수로 표시하면

$$P_{CO} = N_{CO} P_t = [F_{CO}/F_T] P_t \quad (71)$$

$$P_{H_2} = N_{H_2} P_t = [F_{H_2}/F_T] P_t \quad (72)$$

$$P_{CO_2} = N_{CO_2} P_t = [F_{CO_2}/F_T] P_t \quad (73)$$

$$P_i^{OH} = N_i^{OH} P_t = [F_i^{OH}/F_T] P_t \quad i=1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (74)$$

로 표시된다. 여기서 각 성분의 유속들은 식 (29)부터 (34)에 나타난 양론 관계식에 전환율의 함수로 주어진다.

또한 반응속도식 (58)부터 (62)와 식 (64)부터 (69)

에 의해서 본 반응계를 연립미분방정식의 형태로 정리하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dX_{ai}}{dt} = \frac{i \cdot \lambda_2 P_{H_2}^{1/2} \theta_{RiO}}{Ads} - \frac{i \cdot \lambda_5 P_i^{OH}}{Ads^2} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (75)$$

$$\frac{dX_{pi}}{dt} = \frac{i \cdot \lambda_7 P_{H_2}^{1/2} \theta_{Ri}}{Ads} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_2 \quad (76)$$

$$\frac{dX_{Oi}}{dt} = i \cdot k_{f0} \theta_{Ri} \quad i=2, 3, 4, \dots, n_3 \quad (77)$$

$$\frac{dX_i^{FT}}{dt} = \frac{dX_{pi}}{dt} + \frac{dX_{Oi}}{dt} \quad (78)$$

$$\frac{dX_{ei}}{dt} = \frac{(i+1) \cdot (\lambda_1/\lambda_6) P_{H_2}^{1/2} \theta_{RiCOO}}{Ads} \quad i=1, 2, 3, \dots, n_4 \quad (79)$$

$$\frac{dX_W}{dt} = kP_{CO} - (k/K_p)P_{CO_2} \quad (80)$$

$$K_p = \exp[4577.9/T - 4.33]$$

따라서 최종 반응속도식은 관련된 상수(parameter)와 각 생성물의 전화율 그리고 전체압력이 포함된, 공간시간에 대한 비선형연립미분방정식으로 표현되며, 식 (27)부터 (35)에 나타난 양론관계식과 식 (48)-(57)의 흡착 및 중간체에 대한 수식 및 식 (71)-(74)의 분압식을 식 (75)부터 (80)의 미분방정식에 대입하여 반응에 관련된 상수들의 산출작업을 수행하게 된다. 이로부터 본 반응계는 생성물 갯수만큼의 비선형 1차 연립 미분방정식으로 표현할 수 있음을 알 수 있으며, 반응속도식에 나타난 상수들만 결정된다면 반응조건에 따른 각 생성물의 합성량 및 선택도를 예측할 수 있게 된다.

반응속도식의 상수는 온도만의 함수이므로 각 반응 온도에서 상수값으로 산출하게 되는데, 반응실험결과 각 합성물의 최대 탄소수는 알코올류가 7, 탄화수소류가 9, 에스테르류가 3정도이므로 이를 일반화하여 $n_1=n_2=n_3=n_4=10$ 으로 가정하고 이로부터 40개의 비선형 1차 연립미분방정식을 반응계의 속도식으로 택하였다. 이 경우는 3-2절의 반응성분수 37개를 보다 일반화한 것이다. 속도식으로부터 계산되는 각 성분의 전화율과 실험에 의해 구해진 전화율과의 차이의 합을 최소화하는 비선형 regression을 통해 다음과 같은 목적함수를 최소화하는 각 온도별 상수를 식 (81)에 의해 산출해 내었다.

$$\text{Minimize} \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^{10} \sum_{i=1}^4 (X_{ij}^{exp} - X_{ij}^{cal})^2 \quad (81)$$

각 온도에서 반응조건 수인 m의 값은 300°C의 경

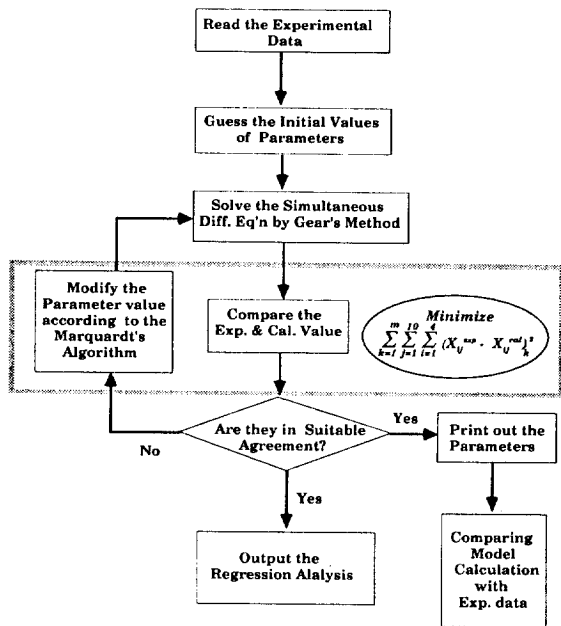


Fig. 1. Algorithm for parameter estimation.

우에만 15이고(3가지 압력×5가지 공간속도) 다른 4가지 온도(250, 270, 320, 350°C)에서는 각각 20가지의 반응조건(4가지 압력×5가지 공간속도)에 대해 상수산출작업을 수행하였는데, 최소화의 과정에 사용된 regression routine은 Marquardt's compromise[29]이고, 각 성분의 전화율을 계산하기 위한 미분방정식의 해는 stiff한 비선형함수에 적용이 용이한 Gear 방법을 사용하였다. 이들 routine들은 모두 IMSL(International Mathematical and Statistical Library)의 subroutine들을 이용하였고, 계산에 사용된 computer는 삼보 sparc workstation(모델명: SDT-200)이며, program의 평균 수행시간은 약 48.5분이었다. 물론 상수가 초기치에 따라 식 (81)의 값이 극부적으로 최소치를 가질 수 있으나 본 연구에서는 여러 경우(1,000개 이상)의 초기치를 시도하여 그 중 최소치를 상수로 채택하였다. Parameter의 산출을 위한 algorithm이 Fig. 1에 잘 나타나 있다.

5-2. 결과 및 model의 분석

Fig. 2에는 model의 온도별 regression의 결과로부터 얻어진 상수들을 이용하여, 각 성분의 전화율에 대한 실험값 대 계산값의 비교를 나타내었는데, 이로부터 각 온도별 regression의 수행정도를 알 수 있다. 또한, 온도가 증가함에 따라 알코올류의 합성량은 상대적으로 감소하고 파라핀류와 올레핀류의 양이 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. 모든 온도에서 실험값 및 계산값의

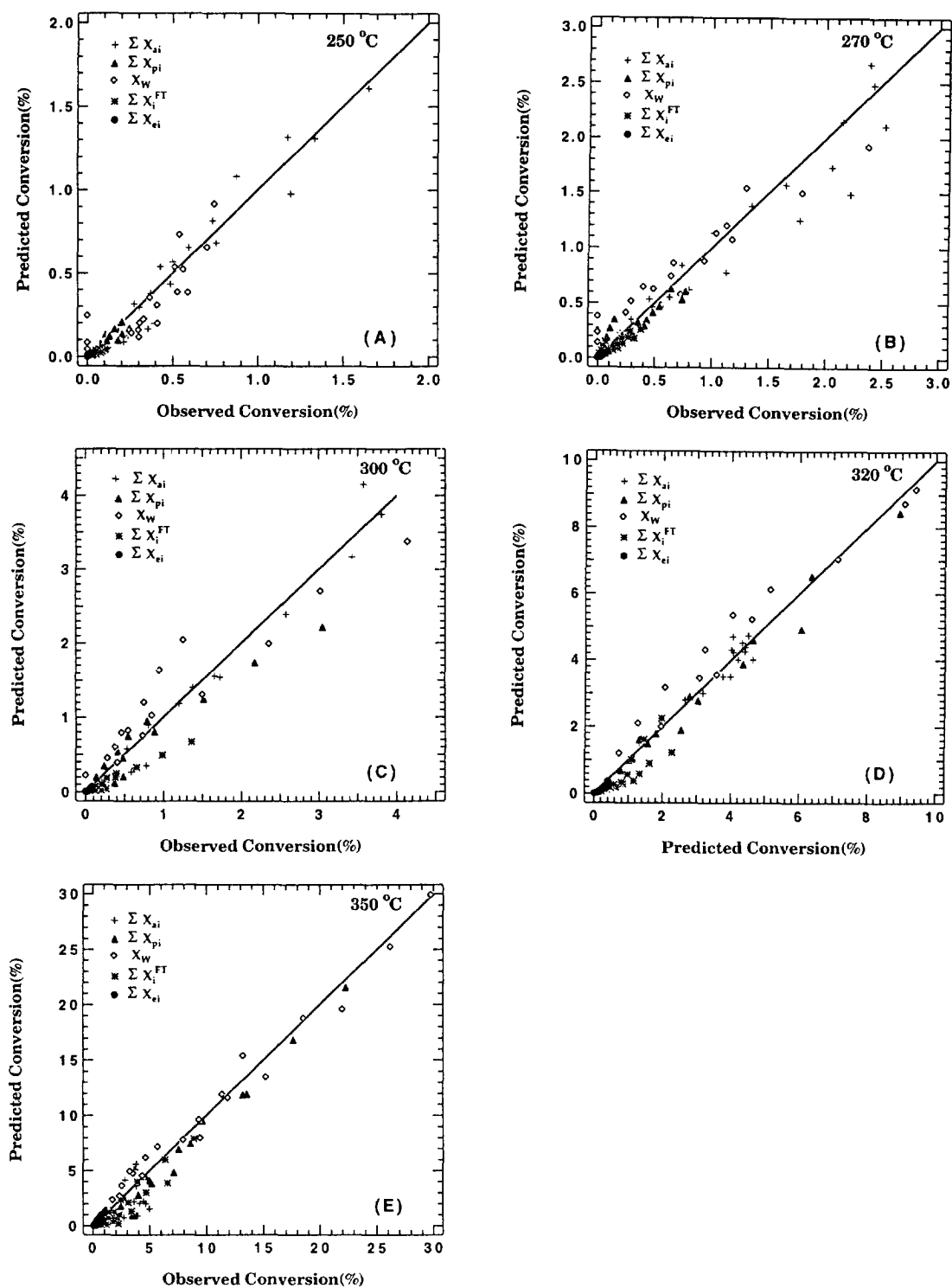


Fig. 2. Observed vs. predicted conversion of products at 250°C(A), 270°C(B), 300°C(C), 320°C(D) and 350°C(E) after nonlinear regression at each temperature.

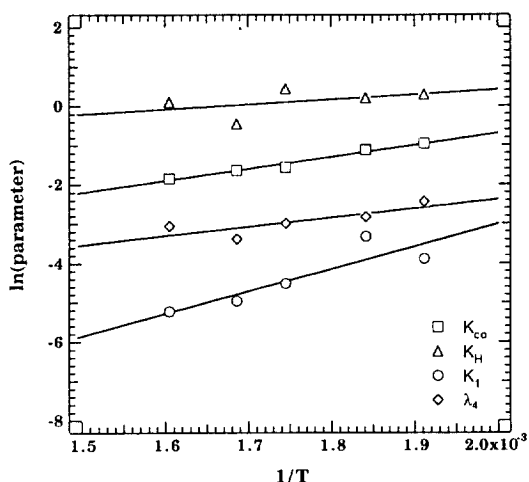


Fig. 3. Van't Hoff plot for the equilibrium constants. Symbols, from nonlinear regression at each temperature; Lines, from least square analysis of symbol.

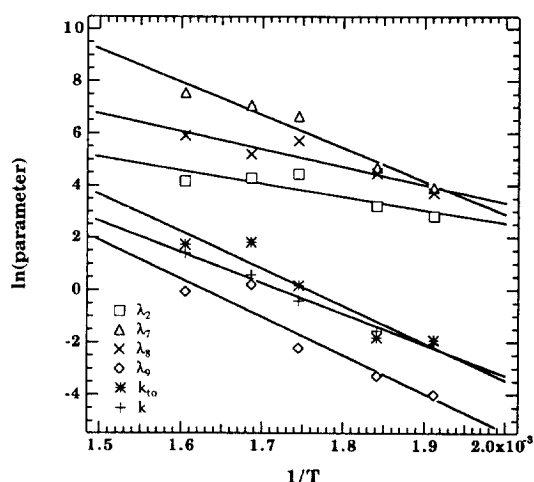


Fig. 5. Arrhenius plot for the rate constants. Symbols, from nonlinear regression at each temperature; Lines, from least square analysis of symbol.

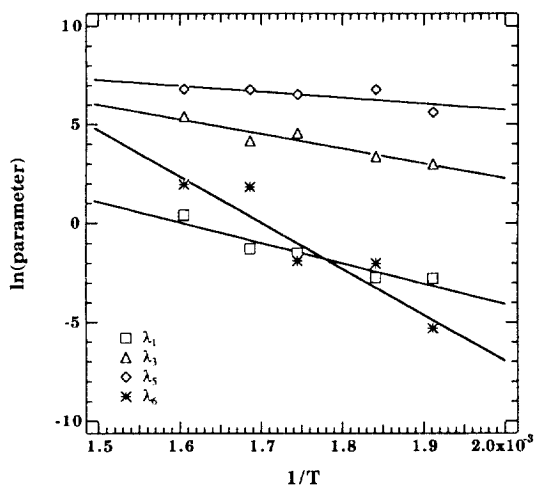


Fig. 4. Arrhenius plot for the rate constants. Symbols, from nonlinear regression at each temperature; Lines, from least square analysis of symbol.

일치정도와 그 잔차(residual)의 크기가 대부분 20% 내의 error 영역에 포함되어 있음을 알 수 있어 각 온도에서의 regression을 통한 상수의 산출작업은 성공적이었으며 유도한 model의 온도에 대한 변화의 결과에 미루어 본 반응계에 잘 부합됨을 알 수 있다.

Fig. 3-5에는 각 온도에서 계산된 상수들의 Van't Hoff 및 Arrhenius 관계를 나타내었다. Fig. 3에는 평형상수의 온도의존성으로서, 대부분 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이면서 직선의 성향을 잘 나타내고 있다. 반

응속도상수의 그룹인 나머지 상수들 또한 온도의 증가에 따라 그 값이 증가하면서 직선의 경향이 우수함을 Fig. 4, 5에서 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 model에 포함된 parameter에 이론적 근거를 부여해 주는 것으로서 이들의 온도의존성 및 물리적 의미로부터 본 반응계의 기초반응단계에 대한 고찰과 촉매설계에 대한 정보를 제공할 수 있다는 점이 주목할만하다.

5-3. Reparameterization

각 온도별 regression에서의 결과로부터, 유도된 model이 특정 온도별 및 모든 온도에 대해 반응계의 거동에 부합함이 확인되었으나, 보다 정밀한 상수의 함수 구성을 위해, 각 상수를 Kittrell[30]에 의해 제안된 변형식인 온도의 연속함수로서 다음과 같은 형태로 재구성하고 온도별 실험 data를 모두 사용하여 reparameterization 과정을 수행하였다.

$$K_i \text{ or } k_i = \exp[\alpha_i - \beta_i(1/T - 1/\bar{T})]$$

$$i=1, 2, \dots, 15 \quad (82)$$

여기서 \bar{T} 는 실험온도구간의 평균값으로 571.15(K)이다. 식 (82)의 형태로 표현된 각 상수들을 반응속도식 (75)부터 (80)에 대입하고 온도별 실험 data를 모두 사용하여 잔차의 자승합(SSQ)을 최소화하는 비선형 regression 과정을 각 온도별 수행과정과 같은 방법으로 시행하였는데, 이 때의 SSQ는 1.75×10^2 으로 각각의 온도에서 구한 초기값에서 약 30 정도가 감소하는 효과를 얻을 수 있었다. Table 1에서 계산된 속도 및 평형상수의

Table 1. Kinetic constants estimated by reparameterization

	Parameter group of equilibrium constants				
	K_{CO}	K_H	K_I	K_2	λ_4
α_i^a	-0.90489	1.70768×10^{-2}	-0.33730×10^1	-0.34122×10^1	-0.31825×10^1
β_i	-0.40600×10^4	-0.98938×10^1	-0.86282×10^4	-0.10118×10^5	-0.10863×10^4
	Parameter group of rate constants				
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_5	λ_6
α_i	-0.89267	0.40903×10^1	0.45309×10^1	0.64758×10^1	-0.11496×10^1
β_i	0.75336×10^4	0.53719×10^4	0.64180×10^4	0.62206×10^4	0.23281×10^5
	Parameter group of rate constants				
	λ_7	λ_8	λ_9	k_{10}	k
α_i	0.48380×10^1	0.35308×10^1	-0.17750×10^1	0.23007×10^1	-0.24454
β_i	0.26929×10^5	0.24013×10^5	0.14626×10^5	0.68914×10^4	0.11401×10^5

^a α_i and β_i are the parameters in eq. (82).

크기를 서로 비교할 수 있다.

Fig. 6에는 산출된 상수 α_i , β_i ($i=1, 2, 3, \dots, 15$)를 사용하여 각 성분의 전화율을 계산하고 이를 실험값과 비교하여 나타내었는데, 이 경우에는 많은 수의 data가 전 영역에 밀집되어 성분별로 구분하여 나타내기는 어려웠다. 전화율의 전 구간에 대해 45° 선상에 집중 분포된 점들을 볼 수 있는데, 각 성분의 개별 전화율이 작은 이유로 대부분의 값들이 15% 이하에 집중되어 있으므로 전화율의 범위를 15% 까지만 나타내어 전화율이 작은 영역에서의 경향을 살펴보았다. 이 경우에도 3% 미만의 낮은 전화율영역에서 약간 차이를 보이는 점을 제외하고는 대부분의 영역에서 model의 좋은 예측성을 보여주고 있다.

6. 결과 및 고찰

6-1. 반응조건의 영향

본 연구에서 유도된, 반응속도식에서 계산된 결과의 실제 실험 data에 대한 적합성을 반응조건에 대해 알아보고자 한다. 즉, 반응온도, 압력 및 공간속도가 CO 및 CO₂ 전화율, 그리고 알코올류의 선택도에 미치는 영향을 조사하여 반응의 최적조건을 도출하고 그에 따른 반응식의 적합성 및 예측성을 판별하였다.

Fig. 7에서는 $\tau=17.1$ g-cat. hr/mol에서 온도에 대한 CO 전화율을 나타내었는데, 온도의 증가에 따라 CO의 전화율은 지수함수적으로 증가함을 보여주고 있으며, 각 압력에 따라서도 증가하는 성향을 보여주고 있다. CO₂의 온도에 대한 영향 역시 CO의 전화율에 대한 경우와 매우 유사한 형태를 볼 수 있었다. 그러나 CO의 전화율에 대한 증가가 반드시 알코올류에 대한 전화율의 증가를 의미하지는 않으므로 이를 확인해 보기 위하여 Fig. 8에는 알코올류의 전화율 대 온도의 관계를 여러 압력에 대해

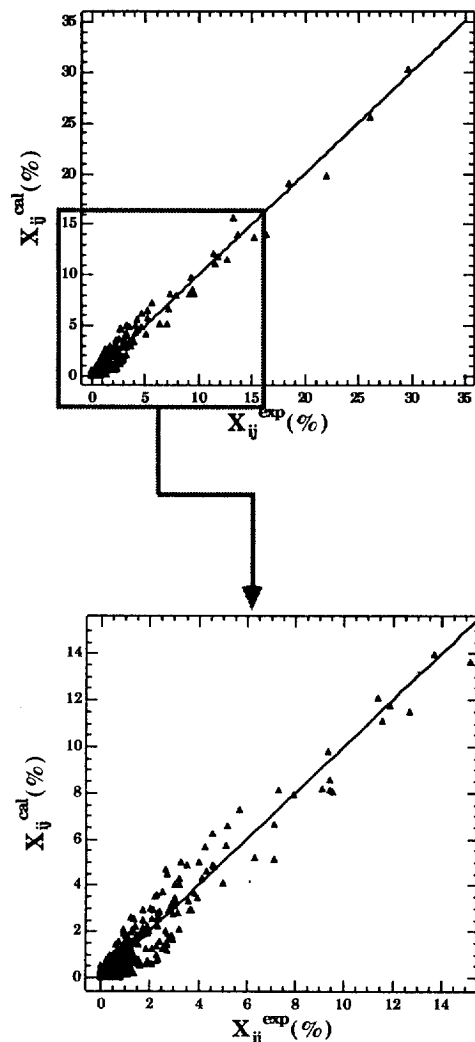


Fig. 6. Observed vs. predicted conversion of products after reparameterization.

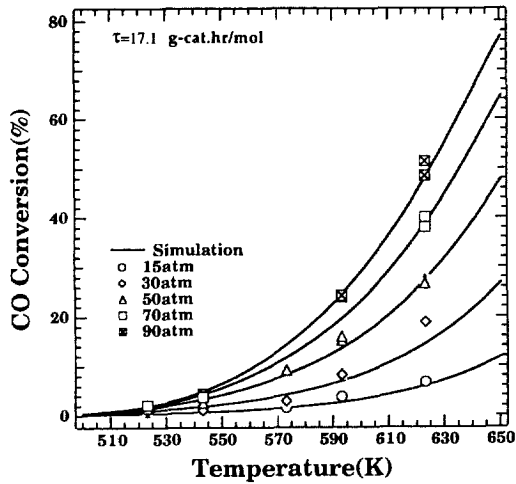


Fig. 7. Temperature dependence of CO conversion.

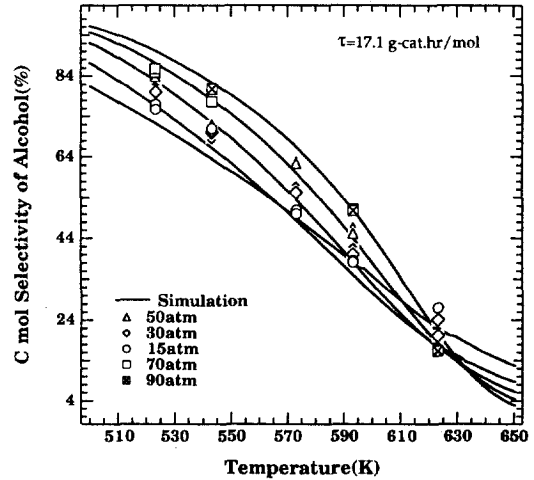


Fig. 9. C mol selectivity of alcohol vs. temperature.

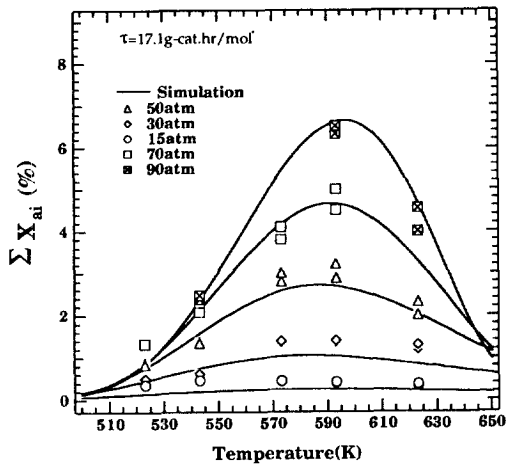


Fig. 8. Temperature dependence on alcohol formation.

알아보았다. 각 반응압력에 대해서 알코올류의 전환율은 590 K 부근에서 최대를 보이면서 그 이상의 온도에서는 압력이 높아져도 전환율이 계속 감소함을 보여주고 있다. 또한 압력이 30 atm 미만의 경우에는 온도가 증가하여도 알코올류의 합성량은 증가하지 않음을 알 수 있었는데, 이는 알코올류의 합성을 위해서는 반응 압력이 대단히 중요한 역할을 하고 있음을 뜻하는 것으로 알코올류의 합성을 위해서는 반응 압력이 최소한 30 atm 이상이 필요함을 알 수 있다.

알코올류로의 전환율이 온도에 대해 최대값을 보이고 있음은 매우 흥미로운 결과이며, 알코올류의 선택도는 온도에 대해 어떤 거동을 나타내는지 알아보기 위해서 Fig. 9에는 알코올류의 탄소물 선택도(C mol selectivity)

대 온도의 관계를 $\tau = 17.1 \text{ g-cat. hr/mol}$ 에서 각 압력별로 나타내었다. 전화율의 경우는 온도에 대해 최대값을 가지지만 선택도의 경우는 온도의 증가에 따라 계속 감소하는 경향을 가지는데, 이는 비록 특정 온도에서 알코올류의 전화율은 최대값을 가지나 CO의 전화율 역시 지수함수적으로 급격히 증가하여 알코올류 뿐만 아니라 다른 성분들 즉 탄화수소류나 에스테르 등의 합성량이 함께 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 알코올류의 전화율이 최대값을 가지는 온도 590 K보다 높은 온도의 영역에서는 알코올류의 합성량은 감소하나 CO의 전화율은 계속 증가하므로 생성물의 알코올이 차지하는 비율은 급격히 감소함을 보이기 때문에 이러한 영역에서는 알코올류의 선택도가 감소하는 비율이 이전의 온도 영역에서의 감소 비율보다 더욱 심화됨을 볼 수 있다. 따라서 알코올류의 합성에 유리한 온도는 320°C 부근으로서 전화율의 경우는 최대가 되고 선택도의 경우는 급격히 감소하기 직전의 온도라고 할 수 있겠다.

반응압력은 알코올류의 합성에 매우 중요한 반응조건으로서 30 atm 이상의 경우에만 온도의 증가에 따른 알코올류의 전화율이 증가함을 알 수 있었다. Fig. 10에 나타난 CO 전화율 대 압력의 관계에서 볼 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 각 공간시간에서의 CO 전화율은 급격히 증가하면서 30 atm 근방에서 변곡점을 가지는 "S"형태의 거동을 보여주고 있다. 이는 반응압력 30 atm 이상에서 CO의 전화율에 급격한 증가를 보여주는 결과로서 반응온도 320°C 부근에서의 최대값을 갖는 온도에서 각 압력별 알코올류의 전화율이 급격히 증가함에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 320°C에서 알코올류와 탄소물수 선택도를 각 공간속도에 대해 고찰을

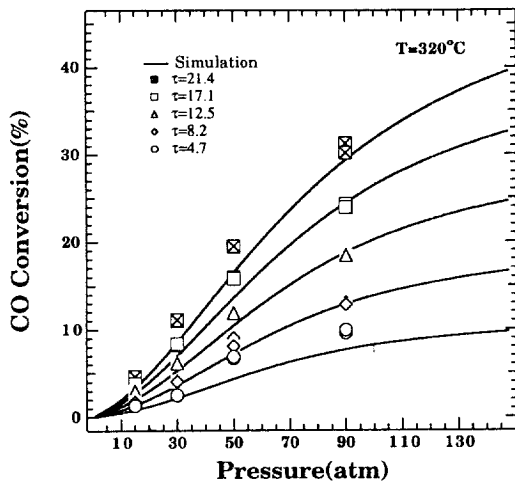


Fig. 10. Effect of pressure on CO conversion.

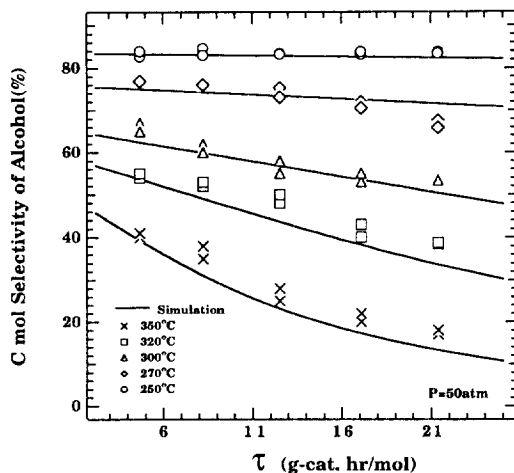
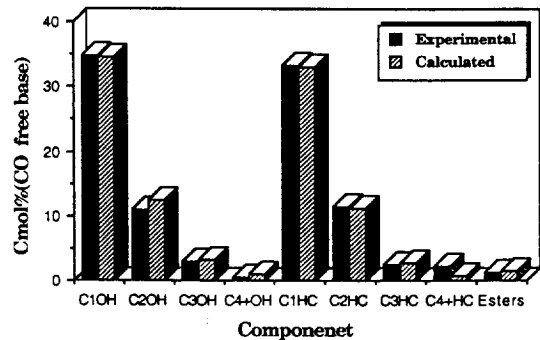


Fig. 11. C mol selectivity of alcohol with respect to space time.

통해 압력이 증가함에 따라 알코올류의 선택도가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 11에는 알코올류에 대한 탄소물수 선택도를 각 온도에서 공간속도에 따라 조사하였는데 300°C 미만의 온도 영역에서는 공간속도에 따른 알코올의 선택도가 큰 영향을 받지 않으나 온도가 증가할수록 공간 속도의 증가에 따른 알코올류의 선택도가 큰 폭으로 떨어지고 있음을 볼 수 있다. 특히, 320°C와 350°C의 경우를 비교하면 320°C의 경우는 선형적으로 감소하는 반면 350°C의 경우는 지수함수적 감소를 보이는데 이는 320°C의 경우는 공간시간이 10 g-cat. hr/mol 이상에서는 알코올류의 합성량이 거의 일정한 반면, 350°C에서는 급격히 감소하기

Fig. 12. Experimental and calculated C mol % for the products at T=300°C, P=50 atm, τ =21.4 g-cat. hr/mol.

때문으로 생각된다.

6-2. 생성물 분포

Fig. 12에는 각 반응온도별 결과에서 나타내지 못했던 모든 성분들에 대한 실험값과 예측값과의 비교를 위해, 300°C, 50 atm, 21.4 g-cat. hr/mol에서, CO₂를 제외한 모든 성분들의 C mol% 값에 대해 실험값과 계산값을 나타내었는데, 탄소수 4 이상의 알코올류(C₄+OH) 및 탄화수소류(C₄+HC), 그리고 에스테르류는 합성량이 매우 소량인 관계로 그들의 합으로 나타내었다. 이로부터 model의 실험값에 대한 예측성이 모든 합성물에 대해 우수함을 확인할 수 있었으며 이로부터 각 성분의 생성물 분포에 대해서도 고찰할 수 있었다.

본 반응계에서 생성되는 알코올류 및 탄화수소류는 이미 잘 알려진 대로 Schulz-Flory 분포[19, 31, 32]를 따르고 있으므로 이에 대한 model의 예측성을 위해 Fig. 13에서는 알코올류와 탄화수소류에 대해서 실험값과 계산값의 Schulz-Flory 관계를 알아보았다. 본 연구에서 유도된 model은 알코올류 및 탄화수소류의 생성물 분포에 대해서도 실험값을 잘 예측함을 알 수 있었다.

6-3. 상수의 온도의존성

Reparameterization 과정을 통해 결정된 상수의 온도에 대한 함수식으로부터 이들의 거동을 온도에 따라 관찰할 수 있는데, 이로부터 혼합알코올합성반응의 각 기초 반응단계에 대한 해석도 가능하게 된다. Fig. 14에는 평형상수들의 반응온도에 따른 변화를 볼 수 있는데 CO 및 H₂의 흡착을 나타내는 K_{CO} 및 K_H는 주어진 온도 구간에서 크게 변화하지 않으므로 온도에 따른 CO 및 H₂의 흡착량은 거의 일정함을 알 수 있다. 또한 흡착된 CO와 H₂로부터 표면반응을 통해, 수소화 반응을 거쳐 생성된, CHOs, CH₂Os 성분의 양을 나타내는 K₁ 및 K₂는 본 연

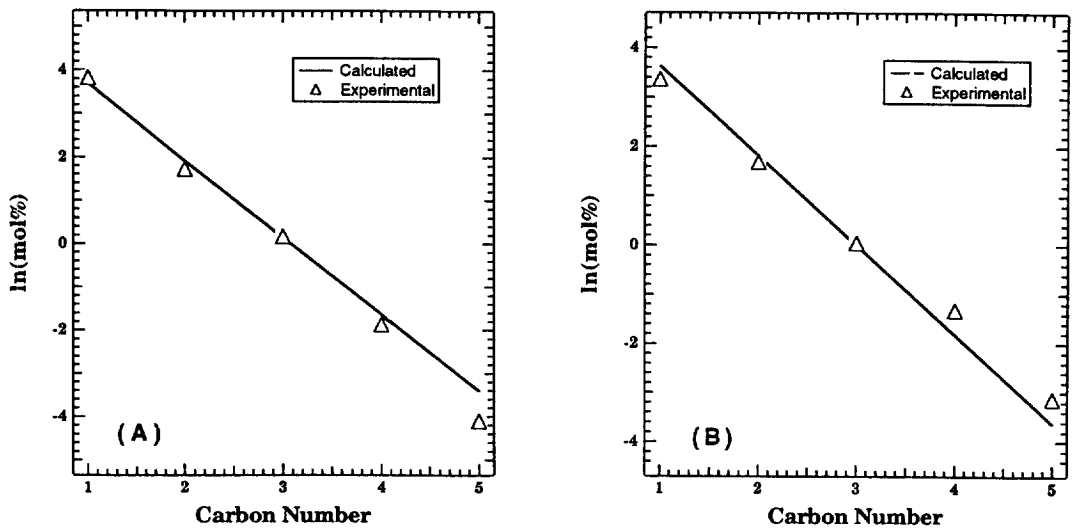


Fig. 13. Experimental and calculated Schulz-Flory plot distribution (A) alcohol component and (B) hydrocarbon component at $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=50\text{ atm}$, $\tau=21.4\text{ g-cat.hr/mol}$.

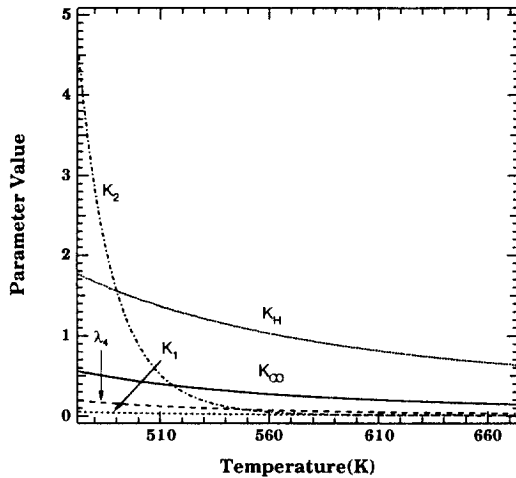


Fig. 14. Equilibrium constants with respect to temperature.

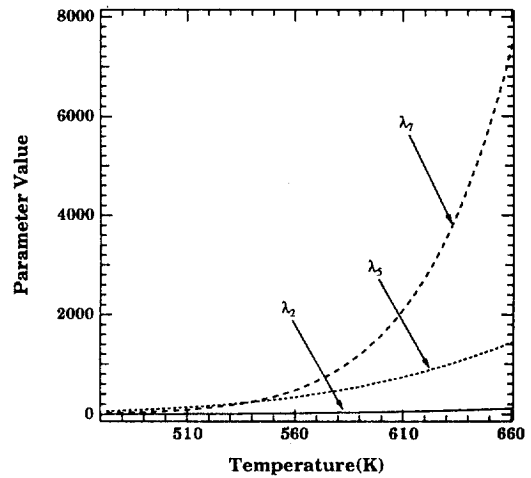


Fig. 15. Rate constants with respect to temperature.

구가 수행된 반응온도의 범위(250°C - 350°C)에서 K_{CO} 및 K_H 보다 낮은 영역에 있으므로 흡착된 CO 및 H_2 의 일부만이 표면반응에 참여함을 알 수 있다. 특히 CH_2Os 성분으로의 반응을 나타내는 K_2 값은 550 K 미만에서 큰 증가를 보이지만 이 이상의 온도에서 급격히 감소함을 보이고 있어 실험온도 구간인 523-623 K에서는 CO 및 H_2 의 흡착량보다 낮은 값을 유지하고 있다. 따라서, 이 결과는 반응속도의 유도과정식 (46)에 나타난, 표면농도의 수치식에 대한 가정에 잘 부합하며 전체적으로 흡착된 표면 농도의 양은 $[COs]$, $[H_2s]$, $[CHOs]$, $[CH_2-$

$Os]$, $[CH_3Os]$ 및 $[s]$ 의 양으로 표현될 수 있음을 알 수 있다. CH_3Os 로의 흡착을 나타내는 λ_4 성분 역시 온도에 따른 큰 변화가 없었다.

Fig. 15에서 볼 수 있는 λ_2 및 λ_6 는 알코올합성반응단계의 생성단계 및 소모단계를 나타내는 상수인데 생성을 표현하는 λ_2 는 전 온도구간에서 큰 변화 없이 일정한 값을 유지하는 반면 소모단계의 속도상수인 λ_6 는 온도에 따라 증가하는 경향을 볼 수 있다. 따라서 반응온도가 커질수록 생성되기 보다는 소모되는 반응이 심화되어 일정온도 이상에서는 생성량보다는 소모량이 커짐을 볼

수 있는데 이는 6-1절의 반응조건의 영향부분에서, 590 K 부근이 알코올류의 전화율에 최대값을 보였던 사실과 일치함을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라, 파라핀류 합성을 나타내는 λ_7 은 급격한 증가를 보이고 있다. 따라서 알코올류의 전화율이 감소하는 590 K 이상의 영역에서는 알코올류가 CO 및 H₂와 반응하여 탄화수소류를 생성하는 반응경로로 진행하며, 그 경향은 온도가 590 K에서 증가할수록 더 심화됨을 알 수 있다. 이러한 해석은 5-2절에서 고찰한 결과와 일치하는 것으로, 만일 590 K 이상의 고온에서 반응이 진행된다면 생성물의 대부분은 파라핀류가 될 것으로 예상된다.

7. 결 론

이상의 연구결과 및 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 혼합알코올합성반응의 반응기구는 CO 삽입으로 표현될 수 있으며 알코올류 및 탄화수소류는 Schulz-Flory 분포를 따른다.

(2) 기초반응단계중 알코올류의 합성반응단계는 가역반응임이 실험적 및 이론적 model의 계산을 통해서 밝혀졌으며, 이에 근거한 총괄 반응식은 평행반응류와 연속반응류의 두 가지 부류로 나누어질 수 있다. 행렬로 표시된 반응식으로부터 Gauss 소거법을 통하여 독립반응은 평행반응류들임을 확인할 수 있었으며, 이 독립반응들로부터 정의된 전화율로 표현되는 양론 관계식을, 반응에 참여하는 모든 성분에 대해 구할 수 있었다.

(3) CO 삽입기구에 근거한 반응속도식을 유도하였고 실험 data를 이용한 비선형 regression을 통해, 반응에 관련된 모든 상수들을 온도의 함수로서 산출하여 최종적인 수학적 model을 결정하였으며, 결정된 반응속도식은 각 온도별로 반응조건에 따른 실험 data를 잘 예측하였다.

(4) 결정된 반응속도식의 상수들은 Van't Hoff 및 Arrhenius식에 잘 부합하여, model의 이론적 근거를 뒷받침하여 주었으며 reparameterization을 통해 최종 model의 상수를 결정하였다.

(5) 반응조건에 따른 model의 예측값과 실험값으로부터 온도에 따른 알코올류로의 전화율은 590 K 부근에서 최적이었으며, 압력은 높을수록 알코올류로의 합성에 유리하였다.

(6) CO의 흡착량은 온도에 따라 크게 변화하지 않았으며, 알코올류 합성반응단계의 소모단계에 포함되는 속도상수와 파라핀류의 합성단계를 나타내는 속도상수는 590 K 이상의 온도 영역에서 큰 증가를 가져오는 반면, 알코올류의 생성단계를 나타내는 속도상수는 주어진

온도구간에서 큰 변화를 보여주지 않았다. 따라서 590 K 이상의 반응온도영역에서 알코올류의 역반응이 심화되어 대부분 파라핀류로 전환됨을 알 수 있었다.

감 사

이상의 연구를 지원하여 주신 한국과학재단('88 목적 기초; KOSEF88-0313-02)과 산업과학기술연구소에 감사드립니다.

사용기호

Ads	: adsorption term defined in eq. (48)
F_k	: molar flow rate for any component k [mol/hr]
$(F_k)_0$: molar flow rate for any component k before reaction [mol/hr]
K_i	: equilibrium constant for ith reaction $K_1 = K_{\text{CHO}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}}^{1/2} [\text{MPa}^{-3/2}]$ $K_2 = K_{\text{CH}_2\text{O}} K_{\text{CHO}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}} [\text{MPa}^{-2}]$
k_i	: rate constant for ith reaction
$[k]$: surface concentration for any component k [mol/kg-cat.]
N_k	: mole fraction of any component k
P_k	: partial pressure for any component k [MPa]
P_t	: total pressure [MPa]
R_i	: alkyl group with carbon number i ($=C_iH_{2i+1}$)
s	: active site of catalyst
W	: catalyst loading [kg]

그리스 문자

λ_i	: parameter group $\lambda_1 = k_{ic} K_{\text{CO}} [s]_0^2$ $\lambda_2 = k_{ia} K_{\text{H}}^{1/2} [s]_0^2$ $\lambda_3 = k_{it} K_{\text{H}} [s]_0^3$ $\lambda_4 = K_{R_1} O K_{\text{CH}_2\text{O}} K_{\text{CHO}} K_{\text{CO}} K_{\text{H}}^{3/2}$ $\lambda_5 = k_{-ia} [s]_0^2$ $\lambda_6 = (k_{ic} K_{\text{CO}}) / (k_{ie} K_{\text{H}})$ $\lambda_7 = k_{ip} K_{\text{H}}^{1/2} [s]_0^2$ $\lambda_8 = k_{ic} K_{\text{CO}} [s]_0^2$ $\lambda_9 = (k_{ic} K_{\text{CO}}) / (k_{iy} K_{\text{H}} [s]_0)$
Θ_k	: feed ratio of any component k to CO ($= (F_k)_0 / (F_{\text{CO}})_0$)
θ_k	: surface coverage for any component k
τ	: space time ($= W / (F_{\text{CO}})_0$) [g-cat.hr/mol]

상첨자

E	: ester family
---	----------------

FT : Fischer-Tropsch reaction for hydrocarbons
O : olefine family
OH : alcohol family
P : paraffine family

하첨자

a : alcohol family
p : paraffine family
o : olefine family
e : ester family
W, WGS : water-gas shift reaction

참고문헌

- Xiaoding, Xu, Doesburg, E. B. M. and Scholten, J. J. F.: *Catalyst Today*, **2**, 125(1987).
- Collins, B. M.(Imperial Chemical Industries Ltd.): German Patent, 2302658(1973).
- Sugier, A. and Freund, E.(Institut Francais du Petrole): US Patent, 412110(1978).
- Sugier, A. and Freund, E.(Institut Francais du Petrole): US Patent, 4291126(1979).
- Courty, Ph., Durand, D., Sugier, A. and Freund, E. (Institut Francais du Petrole): GB Patent, 2118061 (1983).
- Chaumette, P., Courty, Ph., Durand, D., Grandvallet, P. and Travers, C.(Institut Francais du Petrole): GB Patent, 2158730(1985).
- Quarder, G.J.(Dow Chem. Comp.): Eur. Pat. Appl, 0119606(1984).
- Storch, H. H., Golumbic, N. and Anderson, R. B.: "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", 1st ed., John Wiley & Sons, New York(1951).
- Natta, G., Columbo, U. and Pasquon, I.: "Catalysis", Vol. 5, Chap. 3, Reinhold Publ. Co., New York (1957).
- Smith, K. J. and Anderson, R. B.: *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 40(1983).
- Smith, K. J. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **85**, 428 (1984).
- Santiesteban, J. G., Bogden, C. E., Herman, R. G. and Klier, K.: 9th ICC, II-561(1988).
- Smith, K. J., Herman, R. G. and Klier, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**(8), 2639(1990).
- Troncon, E., Lietti, L., Forzatti, P., Groppi, G. and Pasquon, I.: *Cat. Sci. and Tech.*, **1**, 255(1991).
- Bhasin, M. M., Bartley, W. J., Ellgen, P. C. and Wilson, T. P.: *J. Catal.*, **54**, 120(1978).
- Lee, J. S., Oyama, S. T. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **106**, 125(1987).
- Lee, J. S., Volpe, L., Ribeiro, F. H. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **112**, 44(1988).
- 우희철, 박태윤, 김영걸, 남인식, 이재성, 정종식: 춘계화학공학회, A-24(1991).
- 우희철, 김영걸, 문상흠, 남인식, 이재성, 정종식: 화학공학, **28**(5), 552(1990).
- Woo, H. C., Park, K. Y., Kim, Y. G., Nam, I-S., Chung, J. S. and Lee, J. S.: *Appl. Catal.*, **75**, 267 (1991).
- 박태윤: "K/MoS₂ 촉매 상에서 선형혼합알코올합성의 반응속도론적 연구", 석사학위논문, 포항공과대학(1992).
- Sarup, B. and Wojciechowski, B. W.: *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 62(1989).
- Takoudis, C. G.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 149(1984).
- Rautavuoma, A. O. I. and Van der Bann, H. S.: *Appl. Catal.*, **1**(5), 247(1981).
- Wojciechowski, B. M.: *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 149 (1986).
- Deen, A. Z., Jacobs, J. and Baerns, M.: *ACS Symp. Ser.*, **65**, 26(1978).
- Wojciechowski, B. W.: *Cat. Rev.*, **30**(4), 629(1988).
- Newsome, D. S.: *Catal. Rev.*, **21**(2), 275(1980).
- Marguardt, D. W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
- Kittrell, J. R.: "Mathematical Modeling of Chemical Reactions", Academic Press, New York, London, 8, 97(1970).
- Schulz: *Z. Physik. Chem.*, **1329**, 299(1935).
- Flory, P. J.: *ibid.*, **58**, 1877(1936).