

철 촉매를 이용한 Fischer-Tropsch 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 대한 반응 속도 연구

양정일[†] · 천동현 · 박지찬 · 정 현

한국에너지기술연구원 청정석탄센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2011년 9월 23일 접수, 2011년 12월 7일 채택)

Kinetic Study of the Fischer-Tropsch Synthesis and Water Gas Shift Reactions over a Precipitated Iron Catalyst

Jung-Il Yang[†], Dong Hyun Chun, Ji Chan Park and Heon Jung

Clean Coal Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 23 September 2011; accepted 7 December 2011)

요 약

철 촉매를 이용한 Fischer-Tropsch 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 대한 반응 메커니즘과 반응 속도식을 5 채널 고정층 반응기를 이용하여 조사하였다. 실험 조건은, 반응물 합성가스 H₂/CO 비 0.5~2, 반응물 공급 유량 60~80 ml/min, 반응 온도 255~275 °C로서 반응 압력은 1.5 MPa를 유지하였다. F-T 합성 반응의 반응 속도식(r_{FT})은 반응 속도 결정 단계로서 분자로 흡착된 CO와 기상의 수소 분자와의 반응을 바탕으로 하는 Eley-Rideal 반응 메커니즘을 통해 계산되었고, WGS 반응의 반응 속도식(r_{WGS})은 formate 중간체 생성 반응을 반응 속도 결정 단계로 가정하여 결정되었다. 실험 결과, F-T 합성 반응의 반응 속도식과 WGS 반응의 반응 속도식은 각각 탄화수소 생성과 CO₂ 생성에 대한 반응 속도 실험값을 잘 묘사하였고, 또한 power law에 근거한 CO 전환 반응에 대한 반응 속도식도 실험값과 잘 일치하였다. 이처럼, 각각의 반응 메커니즘을 바탕으로 도출된 반응 속도식(r_{FT} , r_{WGS} , $-r_{CO}$)은 실험값과 여러 가지 기존 문헌에서 보고된 반응 속도식 모델과 잘 일치하였다.

Abstract – The kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst were studied in a 5 channel fixed-bed reactor. Experimental conditions were changed as follows: synthesis gas H₂/CO feed ratios of 0.5~2, reactants flow rate of 60~80 ml/min, and reaction temperature of 255~275 °C at a constant pressure of 1.5 MPa. The reaction rate of Fischer-Tropsch synthesis was calculated from Eley-Rideal mechanism in which the rate-determining step was the formation of the monomer species (methylene) by hydrogenation of associatively adsorbed CO. Whereas water gas shift reaction rate was determined by the formation of a formate intermediate species as the rate-determining step. As a result, the reaction rates of Fischer-Tropsch synthesis for the hydrocarbon formation and water gas shift for the CO₂ production were in good agreement with the experimental values, respectively. Therefore, the reaction rates (r_{FT} , r_{WGS} , $-r_{CO}$) derived from the reaction mechanisms showed good agreement both with experimental values and with some kinetic models from literature.

Key words: Fischer-Tropsch Synthesis, Water Gas Shift, Kinetic Model, Iron Catalyst

1. 서 론

Fischer-Tropsch(F-T) 합성 반응을 이용하여 석탄(coal)이나 천연 가스(natural gas), 그리고 초중질유(ultra heavy oil)나 바이오매스(biomass) 등으로부터 가솔린이나 디젤 등의 합성석유(synthetic liquid fuels)와 화학제품(chemicals)을 생산하는 각각 CTL(coal to

liquids), GTL(gas to liquids), OTL(oil to liquids)과 BTL(biomass to liquids) 기술들은 최근 고유가 및 향후 석유 공급 부족에 직접적으로 대응하는 가장 중요한 기술로 평가된다[1]. 특히, 석탄으로부터 합성 석유를 생산하는 CTL(석탄합성석유) 기술의 경우에는 현재 중국의 Shenhua 사를 중심으로 내몽골 Erdos 지역에 24,000 배럴/일 규모의 석탄직접액화 플랜트가 건설되었고, Ningxia 지역에는 F-T 합성 반응을 이용하는 93,000 배럴/일 규모의 석탄간접액화 사업에 대한 사업 타당성 조사가 완료되고 플랜트 건설이 예정되고 있다[2]. 우리나라는 한국에너지기술연구원에서 고유 기술로 개발

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yangji@kier.re.kr

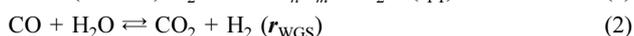
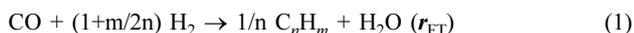
[‡]이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Comparison for Fe catalyst and Co catalyst

	Iron (Fe)	Cobalt (Co)
Catalysts	Active site	Iron carbides
	Alkali (K) addition	Essential for activity and chain growth
	Promoters	Cu
Reaction conditions	Temperature	180~250 °C (LTFT) 300~350 °C (HTFT)
	Pressure	10~40 atm
	H ₂ /CO	2/3

한 석탄가스화, 정제, 그리고 F-T 액화 공정으로 이루어진 하루에 15 배럴의 석탄합성석유를 생산하는 CTL 파일럿 플랜트에 대한 공장 시운전이 2011년 현재 진행 중에 있으며, 특히 F-T 합성 반응에서 액체 오일(C₅₊) 생산에 대한 선택도가 높은 고유 철(Fe) 촉매를 개발하였다[3].

F-T 합성 반응은 탄화수소를 생산하는 F-T 합성 반응과 CO₂를 생산하는 수성 가스 전환(WGS; water gas shift) 반응으로 이루어져 있는데 반응식은 다음과 같다.



이러한 F-T 합성 반응에 대해 철(Fe) 촉매와 코발트(Co) 촉매가 주로 높은 활성이 보고되고 있는데, Table 1에 두 가지 촉매의 특징을 비교하여 나타내었다.

특히, 철(Fe) 촉매 위에서 반응 메커니즘을 통한 F-T 합성 반응의 반응 속도 연구는 반응물 합성가스의 반응에 대해 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 속도식 표현이 보고되고 있으며[4,5], 대부분 반응 율속 단계(rate-determining step)를 탄화수소 생성(hydrocarbon chain growth)에 대해서 모노머(monomer)인 methylene(-CH₂-)의 생성 단계로 가정한다[6-12]. 더욱이 철(Fe) 촉매는 WGS 반응에 대해서도 반응 활성을 나타내므로 F-T 합성 반응의 반응 속도식 뿐만 아니라 WGS 합성 반응에 대한 반응 속도식도 함께 얻어져야 하는데, Laan과 Beenackers[13]는 F-T 합성 반응과 WGS 합성 반응에 대해 반응 율속 단계로서 각각 분자 흡착된(associative adsorbed) CO의 수소화 반응과 formate 중간체 생성 반응을 가정하고 반응 속도식(r_{FT} , r_{WGS})을 도출하였다.

따라서, 본 연구에서도 침전법으로 제조된 고유 철(Fe) 촉매 위에서 F-T 합성 반응과 WGS 반응에 대한 반응 속도식 (r_{FT} , r_{WGS})을 적절한 반응 메커니즘을 적용하여 도출하고, 이를 통하여 CO 전환 반응에 대한 반응 속도식($-r_{CO}$)를 얻고자 한다.

2. 이 론

2-1. 활성점

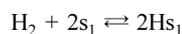
철계 촉매의 조성은 F-T 합성 반응 동안에 변하는데, Zhang과 Schrader[14]에 의하면 철계 촉매의 표면에는 두 가지의 활성점이 존재한다: Fe⁰/Fe-carbides와 magnetite(Fe₃O₄). Carbide 상은 CO 분자의 해리(dissociation)와 탄화수소 생성에 활성이 있으며, 산화물 상은 CO 분자의 흡착(associative)과 oxygenates 생성에 활성이 있다.

2-2. Fischer-Tropsch(F-T) 합성 반응

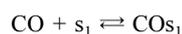
2-2-1. 기초(Elementary) 반응

탄화수소 생성에 있어서 가장 중요한 성장 메커니즘은 CH₂ 첨가에 의한 표면 carbide 생성 메커니즘으로서 다음과 같다.

수소의 해리 흡착이 두 가지 활성점에서 일어난다:



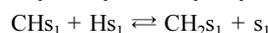
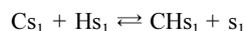
s₁은 탄화수소가 생성되는 활성점을 나타내고, CO는 그 활성점에 분자 형태로(associatively) 흡착:



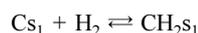
흡착된 CO는 두 번째 단계에서 해리:



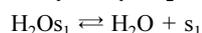
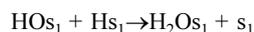
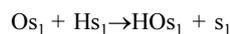
표면 C은 해리 흡착된 수소와 반응:



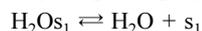
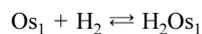
또는 수소 분자와 반응:



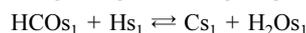
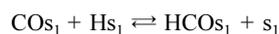
산소는 연이은 수소화 반응에 의해 비가역적으로 신속하게 제거:



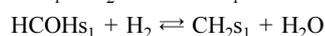
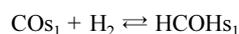
또는, Eley-Rideal 메커니즘에 의해 수소 분자에 의해 제거:



또 다른 가능한 메커니즘은 enolic 종의 형성을 위한 분자로 흡착된 CO와 해리된 H₂에 의한 연이은 해리 흡착이다.



또는, 수소 분자에 의한 흡착,



위와 같은 기초 반응을 바탕으로 하여, CO와 H₂ 분자에 대한 각각의 분자 흡착(molecularly adsorbed)과 해리 흡착(dissociative

Table 2. Elementary reactions for Fischer-Tropsch synthesis

Mechanism	Step	Elementary reaction
I	1	$\text{CO} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	3	$\text{Cs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{CHs}_1 + \text{s}_1$
	4	$\text{CHs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s}_1 + \text{s}_1$
	5	$\text{Os}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{HOs}_1 + \text{s}_1$
	6	$\text{HOs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1 + \text{s}_1$
	7	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1$
	8	$\text{H}_2 + 2\text{s}_1 \rightleftharpoons 2\text{Hs}_1$
II	1	$\text{CO} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	3	$\text{Cs}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s}_1$
	4	$\text{Os}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1$
	5	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1$
III	1	$\text{CO} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{HCOs}_1 + \text{s}_1$
	3	$\text{HCOs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{Cs}_1 + \text{H}_2\text{Os}_1$
	4	$\text{Cs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{CHs}_1 + \text{s}_1$
	5	$\text{CHs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s}_1 + \text{s}_1$
	6	$\text{H}_2 + 2\text{s}_1 \rightleftharpoons 2\text{Hs}_1$
	7	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1$
IV	1	$\text{CO} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COs}_1$
	3	$\text{H}_2\text{COs}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s}_1 + \text{H}_2\text{O}$
	4	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_1$

adsorption)의 기초 반응을 바탕으로 4 가지의 반응 메커니즘을 정의할 수 있고, Table 2에 각각의 반응 메커니즘에 대한 기초 반응을 설명하였다.

2-2-2. 반응 속도식

Table 2에 나타난 4 가지의 반응 메커니즘을 바탕으로, 표면에 해리 흡착된 탄소 종(Cs_1)과 또는 분자 흡착된 $\text{CO}(\text{COs}_1)$, 그리고 해리 흡착된 수소 종(Hs_1) 또는 기상의 수소(H_2) 간의 각각의 반응을 반응 율속 단계(rate-determining step)으로 결정하여 반응 속도를 계산하였고, Table 3에 반응 속도식을 나타내었다.

본 연구에서는 탄화수소 합성을 위한 F-T 합성 반응의 반응 속도식(r_{FT})으로서 반응 속도 결정 단계로 분자로 흡착된 CO와 기상의

Table 3. Reaction rate expressions for the Fischer-Tropsch synthesis, r_{FT}

Model	Rate-determining step	Kinetic equation
I	3rd step	$k\text{P}_{\text{CO}}^{1/2}\text{P}_{\text{H}_2}^{1/2}/(1+a\text{P}_{\text{CO}}^{1/2}+b\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})^2$
	$\text{Cs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{CHs}_1 + \text{s}_1$	$k=(k_3k_5K_1K_2K_6)^{1/2} (\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1})$ $a=(K_1K_2k_5/k_3)^{1/2} (\text{MPa}^{-1/2})$ $b=K_7 (\text{MPa}^{-1})$
II	3rd step	$k\text{P}_{\text{CO}}^{1/2}\text{P}_{\text{H}_2}/(1+a\text{P}_{\text{CO}}^{1/2}+b\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})$
	$\text{Cs}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{s}_1$	$k=(k_3k_4K_1K_2)^{1/2} (\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-3/2})$ $a=(k_4K_1K_2/k_3)^{1/2} (\text{MPa}^{-1/2})$ $b=K_5 (\text{MPa}^{-1})$
III	2nd step	$k\text{P}_{\text{CO}}\text{P}_{\text{H}_2}^{1/2}/(1+a\text{P}_{\text{CO}}+b\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})^2$
	$\text{COs}_1 + \text{Hs}_1 \rightleftharpoons \text{HCOs}_1 + \text{s}_1$	$k=k_2K_1K_6^{1/2} (\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-3/2})$ $a=K_1 (\text{MPa}^{-1})$ $b=K_7 (\text{MPa}^{-1})$
IV	2nd step	$k\text{P}_{\text{CO}}\text{P}_{\text{H}_2}/(1+a\text{P}_{\text{CO}}+b\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})$
	$\text{COs}_1 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCOHs}_1$	$k=k_2K_1 (\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-2})$ $a=K_1 (\text{MPa}^{-1})$ $b=K_4 (\text{MPa}^{-1})$

Table 4. Elementary reactions for the water gas shift reaction

Mechanism	Step	Elementary reaction
I	1	$\text{CO} + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{COs}_2$
	2	$\text{CO}_2 + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{s}_2$
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_2$
	4	$\text{H}_2 + 2\text{s}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hs}_2$
	5	$\text{COs}_2 + \text{H}_2\text{Os}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOs}_2 + \text{Hs}_2$
	6	$\text{HCOOs}_2 + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{Hs}_2 + \text{CO}_2\text{s}_2$
II	1	$\text{CO} + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{COs}_2$
	2	$\text{CO}_2 + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{s}_2$
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Os}_2$
	4	$\text{H}_2\text{Os}_2 + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{OHS}_2 + \text{Hs}_2$
	5	$\text{H}_2 + 2\text{s}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hs}_2$
	6	$\text{COs}_2 + \text{OHS}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOs}_2 + \text{s}_2$
	7	$\text{HCOOs}_2 + \text{s}_2 \rightleftharpoons \text{Hs}_2 + \text{CO}_2\text{s}_2$

수소 분자와의 반응을 바탕으로 하는 Eley-Rideal 반응 메커니즘의 모델의 반응 속도식을 적용하였다.

$$r_{\text{FT}} = k\text{P}_{\text{CO}}\text{P}_{\text{H}_2}/(1+a\text{P}_{\text{CO}} + b\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})$$

2-3. 수성 가스 전환(WGS) 반응

2-3-1. 반응 메커니즘

Rethwisch와 Dumesic[15]은 여러 가지 철 산화물(iron oxide)와 아연 산화물(zinc oxide)의 담지 촉매와 비담지 촉매 상에서의 수성 가스 전환 반응을 조사하였는데, 비담지 magnetite 위에서는 WGS 반응이 직접 산화 메커니즘에 의해 진행되었지만, 담지 철 촉매 상에서는 formate 종의 형성 반응 메커니즘을 따랐다. 또한 Yang 등 [16]에 의하면 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 523 K, 저온 역수성 가스 전환(reverse water gas shift) 반응에서 촉매의 활성점인 Cu의 산화-환원에 의한 surface redox 메커니즘에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있다. Table 4에 제안된 반응 메커니즘에 대한 기초 반응을 나타내었다.

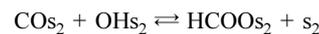
2-3-2. 반응 속도식

Table 4에 나타난 WGS 반응의 각 메커니즘에 대한 기초 반응에서 반응 율속 단계를 가정하면 다음과 같다.

흡착된 물과 흡착된 CO의 반응이 반응 율속 단계라고 가정 (모델 I):



둘째, 수성 가스 전환 반응의 기초 반응에서 반응 율속 단계를 다음과 같이 가정 (모델 II):



위의 hydroxyl 종(OHS_2)의 생성은 물 분자의 해리에 의해 형성:



위에 나타난 반응 율속 단계의 기초 반응을 바탕으로 하여, 도출된 반응 속도식을 Table 5에 나타내었다.

수성 가스 전환 반응에서 반응 평형 상수, K_p 는 아래와 같은 식에 의해 구할 수 있다(Graaf 등[17]):

$$\log K_p = \log(\text{P}_{\text{CO}_2}\text{P}_{\text{H}_2}/\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}\text{P}_{\text{CO}})_{\text{eq}} = (2073/T - 2.09)$$

Table 5. Reaction rate expressions for the water gas shift reaction, r_{WGS}

Model	Kinetic equation
I	$k_W(P_{CO}P_{H_2O}-P_{CO_2}P_{H_2}/K_P)/(1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O})^2$ $k_W=k_5K_1K_3$ (mol kg ⁻¹ s ⁻¹ MPa ⁻²)
II	$k_W(P_{CO}P_{H_2O}/P_{H_2}^{1/2}-P_{CO_2}P_{H_2}^{1/2}/K_P)/(1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O})^2$ $k_W=k_5K_1K_3K_4K_5^{-1/2}$ (mol kg ⁻¹ s ⁻¹ MPa ^{-1.5})

본 연구에서는 수성 가스 전환(WGS) 반응의 반응 속도식(r_{WGS})을 모델 I의 반응 속도식에 반응 평형 상수, K_P 를 적용하여 계산하였다.

$$r_{WGS} = k_W(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_P)/(1 + K_1P_{CO} + K_3P_{H_2O})^2$$

3. 실험

Fe 100 g 당 질량비로 100Fe/5.46Cu/4.66K/30.4SiO₂/2.26Na의 조성을 갖는 고유 철(Fe) 촉매는 공침법(co-precipitation method)을 이용하여 제조하였으며, 자세한 제법은 참고문헌[3]에 소개되어 있다. Fe와 Cu가 100:5의 비율로 혼합되어 있는 Fe(NO₃)₃와 Cu(NO₃)₂의 혼합용액을 반응조에서 연속적으로 교반하면서 Na₂CO₃ 용액을 첨가하여 침전을 형성시켰다. 반응조의 온도는 80±1 °C로 유지하였고, 용액의 pH가 8±0.1의 수준에 도달할 때까지 침전 형성을 진행하였다. 증류수를 이용하여 침전을 수차례 세정/여과하였고, 침전을 다시 슬러리화하여 원하는 비율만큼의 SiO₂를 첨가한 후, 수 시간 동안 교반을 수행하여 침전물과 SiO₂가 균일하게 혼합되도록 하였다. 제조된 침전물에 원하는 비율만큼의 K가 포함된 K₂CO₃ 용액을 첨가한 후, 분무 건조(spray-dry)법을 이용하여 수분을 제거하였다. 분무 건조법을 통해 얻어진 구형의 분말 입자는 최종적으로 400 °C에서 8 시간 동안 소성하였다.

Fischer-Tropsch 합성 반응과 WGS 반응에 대한 개발된 촉매의 반응 kinetics를 5 채널 고정층 반응기를 이용하여 측정하였다. Fig. 1에 5 채널 반응기의 장치 개략도를 나타내었다. 5 채널 반응기 내부의 촉매 충전량은 각 채널당 0.8 g이며, 촉매 입자 크기는 300~600 μm로 유지하였다.

촉매의 전처리를 위해 촉매는 반응 전에 H₂/CO(1:1) 조성의 합성 가스, 40 sccm 유량으로 553 K에서 24 시간 동안 환원되었으며, 환원 전처리 후에 반응물 합성 가스는 기본 반응 조건으로서 265 °C, 1.5 MPa(H₂/CO)_{feed}=2, 반응물 공간속도 3.0 NI/g_{cat}h로서 반응기에 공급되었다. 8가지의 kinetic 실험이 진행되었는데, 실험 조건은 아

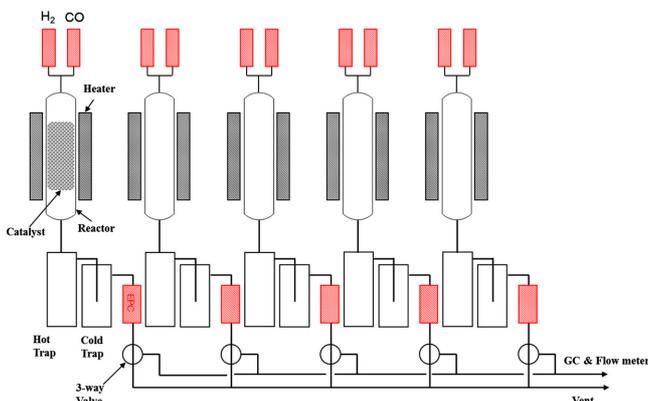


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 6. Summary of experimental conditions

Run	T (°C)	P (MPa)	F (H ₂ /CO)	Φ_{vo}^{in} (ml/min)
1	265	1.5	2	60
2	265	1.5	1	60
3	265	1.5	0.5	60
4	275	1.5	1	60
5	255	1.5	1	60
6	265	1.5	2	80
7	265	1.5	1	80
8	265	1.5	0.5	80

래와 같다. Table 6에 반응 속도식 도출을 위한 반응 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

- ① H₂/CO(반응물 비) : 0.5~2
- ② Φ_{vo}^{in} (공급 반응물 유량) : 60~80 ml/min
- ③ T(반응온도) : 255~275 °C
- ④ P(반응압력) : 1.5 MPa

4. 결 과

4-1. 합성가스 반응물 비(H₂/CO) 영향

반응물 합성가스 비(H₂/CO)를 0.5, 1, 2로 조절하여, F-T 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 의한 CO 전환율을 조사하였는데, 반응 온도 265 °C, 반응 압력 1.5 MPa, 반응물 유량 60 ml/min 하에서 반응이 진행되었다. Fig. 2에 반응물 합성가스 H₂/CO 비의 변화에 따른 CO 전환율을 나타내었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이, H₂/CO 비가 증가함에 따라 총 CO 전환율과 F-T 합성 반응에 대한 CO 전환율은 증가하였지만, WGS 반응의 CO 전환율은 H₂/CO 비가 1에서 최대값을 보이고 감소하였다. 이러한 H₂/CO 비에 따른 CO 전환율 변화는 F-T 합성 반응과 WGS 반응의 반응 특성을 아주 잘 보여주고 있는 결과로서, F-T 합성 반응에서는 H₂/CO의 반응 양론비(stoichiometric ratio)가 2지만 WGS 반응에서는 1로서, 반응물 합성가스의 공급이 각 반응의 양론비에 가까울수록 반응 속도(r_{FT} , r_{WGS})가 증가하여 CO 전환율이 최대값

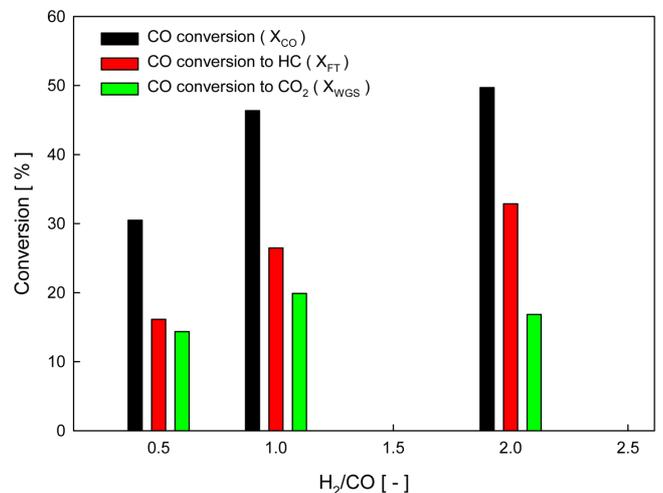


Fig. 2. Effect of synthesis gas H₂/CO feed ratio on CO conversion (265 °C, 1.5 MPa, 60 ml/min).

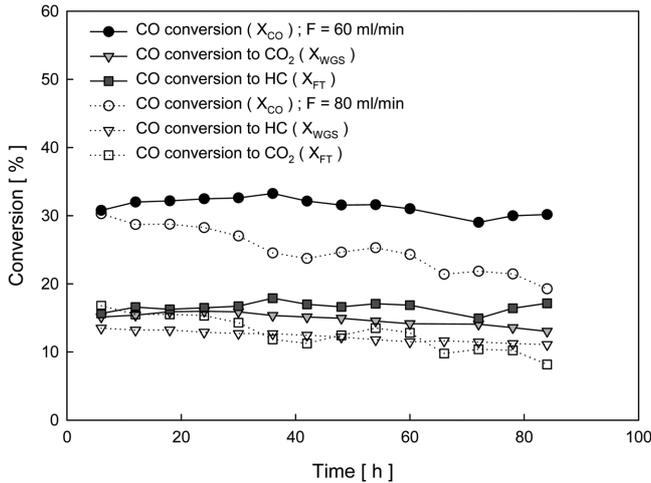


Fig. 3. Effect of reactants flow rate on CO conversion ($H_2/CO=0.5$, $265\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 MPa).

을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서, WGS 반응을 억제하고 F-T 합성 반응을 증가시켜 탄화수소 생성(hydrocarbon chain growth)을 위한 CO 전환율을 높이기 위해서는, 반응물 합성가스(H_2/CO) 비는 2에 근접할수록 바람직한 것을 알 수 있다.

4.2. 반응물 공급 유량($\Phi_{v,o}^{in}$) 영향

촉매와 반응물 사이의 접촉 시간 변화에 따른 반응 활성을 조사하기 위해 반응물 유속을 60, 80 ml/min로 변경시켜 실험을 수행하였다. 반응은 반응물 합성 가스(H_2/CO) 비 0.5, 반응 온도 $265\text{ }^\circ\text{C}$, 반응 압력 1.5 MPa 하에서 수행하였다. Fig. 3에 반응물 공급 유량($\Phi_{v,o}^{in}$) 변화에 따른 CO 전환율을 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 반응물 유량을 증가할수록 CO 전환율은 감소하였는데, 이러한 결과는 CO 전환 반응이 물질 전달 영역(mass transfer region)이 아닌 촉매 반응 영역(kinetic region)에서 적절히 수행되고 있음을 잘 보여주는 결과이다. 하지만, Yang 등[1]의 연구 결과에 의하면, 특히 F-T 합성 반응에서는 물질 전달 영역의 반응 조건에서 반응물 유량이 탄화수소 생성(hydrocarbon chain growth)을 위한 촉매 표면의 반응물 물질 전달(external mass transfer)과 밀접한 관계가 있고, 따라서 반응물 유량이 증가할수록 물질 전달이 향상되어 CO 전환율은 감소하지 않았고, 오히려 액체 오일 생산성(liquid oil productivity)은 증가하였다.

하지만, 촉매 반응 영역의 반응 조건에서는 예상된 바와 같이 반응물 유속이 증가할수록 촉매와 반응물 간의 접촉 시간(contact

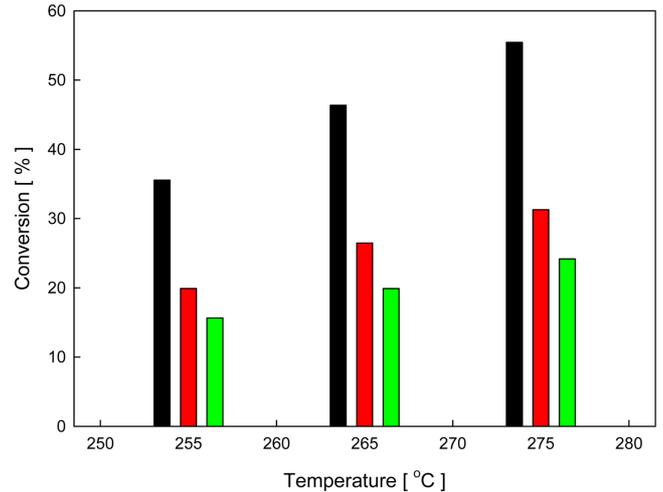


Fig. 4. Effect of reaction temperature on CO conversion ($H_2/CO=1$, 1.5 MPa , 60 ml/min).

time), W_{cat}/F 가 감소하여 F-T 합성 반응과 WGS 반응에 대한 CO 전환율이 모두 감소하였다.

4.3. 반응 온도 영향

반응 온도를 255, 265, $275\text{ }^\circ\text{C}$ 로 변경하면서, 반응물 합성 가스(H_2/CO) 비 1, 반응 압력 1.5 MPa , 반응물 유량 60 ml/min 의 반응 조건 하에서 CO 전환율을 조사하였다. Fig. 4에 반응 온도 변화에 따른 CO 전환율을 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 반응 온도가 증가할수록 총 CO 전환율과 F-T 합성 반응의 CO 전환율, 그리고 WGS 반응의 CO 전환율이 모두 증가하였는데, 이러한 결과는 각 반응에 대해서 반응 온도가 증가할수록 반응 속도 상수가 증가하여 반응 속도($-r_{CO}$, r_{FT} , r_{WGS})가 증가하였기 때문이다.

4.4. 반응 결과 정리

위에 나타낸 여러 가지 반응 조건에 따른 F-T 합성 반응과 WGS 반응의 반응 실험 결과를 Table 7에 정리하여 나타내었다.

5. 반응 속도식

5-1. Fischer-Tropsch 합성 반응 속도식

앞에서 설명한 Eley-Rideal 반응 메커니즘의 모델 IV의 반응 속도식을 바탕으로 도출된 Fischer-Tropsch 합성 반응의 반응 속도, r_{FT} 는

Table 7. Summary of experimental results

Run	$\Phi_{v,o}^{out}$ (ml/min)	y_i (% , dry base)					Conversion (%)			
		H_2	CO	CO_2	CH_4	C_{2-4}	CO (total)	H_2	WGS (CO_2)	FT (HC)
1	44.4	66.6	23.5	7.87	0.88	1.09	49.7	24.4	16.8	32.9
2	42.3	45.3	38.4	14.2	0.84	1.24	46.4	35.4	19.9	26.5
3	46.7	26.5	59.9	12.4	0.47	0.76	30.5	37.3	14.4	16.1
4	39.3	44.1	34.3	18.6	1.32	1.71	55.5	41.6	24.2	31.3
5	46.9	47.3	41.4	10.0	0.54	0.81	35.6	25.7	15.6	19.9
6	57.4	68.5	22.3	7.34	0.79	1.03	46.1	23.7	16.5	29.6
7	57.1	45.6	40.5	12.1	0.76	1.11	42.8	34.3	17.0	25.7
8	65.0	27.1	62.3	9.52	0.39	0.68	22.9	35.9	11.8	11.2

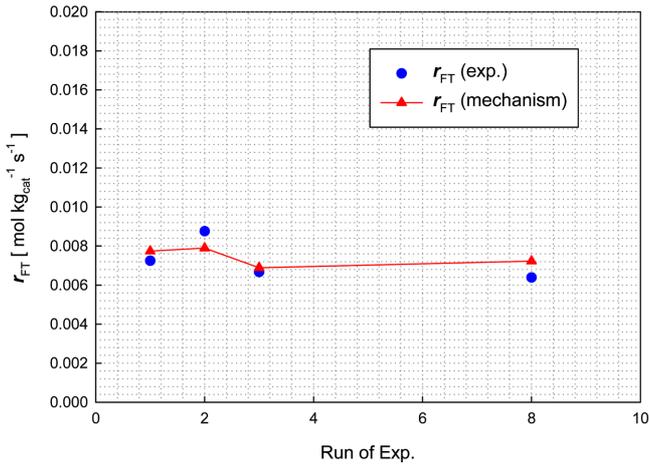


Fig. 5. Experimental and optimized reaction rates of Fischer-Tropsch synthesis.

$$r_{FT} = k P_{CO} P_{H_2} / (1 + aP_{CO} + bP_{H_2O})$$

로 정의되며, 반응물 합성 가스 비(H₂/CO) 영향과 반응물 공급 유량($\Phi_{v,o}^m$) 영향의 반응 결과로부터 계산된 반응 온도 265 °C에서 반응 속도식의 반응 속도 상수, k와 parameter a, b는

$$k = 0.031 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-2}$$

$$a = 0.587 \text{ MPa}^{-1}$$

$$b = 0.112 \text{ MPa}^{-1}$$

이다.

Fig. 5에 반응 속도, r_{FT} 에 대한 실험값과 반응 메커니즘을 바탕으로 결정된 반응 속도식에서 계산된 값을 비교하여 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이, Fischer-Tropsch 합성 반응에서는 반응 속도 결정 단계로 분자로 흡착된 CO와 기상의 수소 분자와의 반응을 바탕으로 하는 Eley-Rideal 반응 메커니즘으로서 결정된 반응 속도식이 r_{FT} 의 실험값을 잘 모사하고 있음을 알 수 있다.

5-2. 수성 가스 전환(WGS) 반응 속도식

수성 가스 전환 반응의 반응 메커니즘 모델 II의 반응 속도식과 반응 평형 상수, K_p 를 바탕으로 도출된 반응 속도, r_{WGS} 는

$$r_{WGS} = k_w (P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_p) / (1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O})^2$$

$$\log K_p = \log (P_{CO_2} P_{H_2} / P_{H_2O} P_{CO})_{eq} = (2073/T - 2.09)$$

로 정의되며, 반응물 합성 가스 비(H₂/CO) 영향과 반응물 공급 유량($\Phi_{v,o}^m$) 영향의 반응 결과로부터 계산된 반응 온도 265 °C에서 반응 속도식의 반응 속도 상수, k_w 와 parameter K_1 , K_3 그리고 반응 평형 상수, K_p 는

$$k_w = 0.318 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-2}$$

$$K_1 = 0 \text{ MPa}^{-1}$$

$$K_3 = 7.9958 \text{ MPa}^{-1}$$

$$K_p = 65.665$$

이다.

Fig. 6에 반응 속도, r_{WGS} 에 대한 실험값과 반응 메커니즘을 바탕으로 결정된 반응 속도식에서 계산된 값을 비교하여 나타내었다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이, 수성 가스 전환(WGS) 반응에서는 반

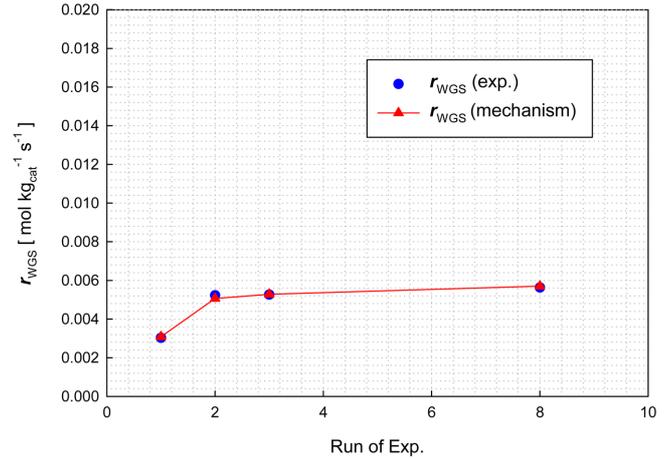


Fig. 6. Experimental and optimized reaction rates of water gas shift reaction.

응 속도 결정 단계로서 흡착된 CO와 흡착된 H₂O 사이의 표면 반응(surface reaction)을 바탕으로 하는 반응 메커니즘으로서 결정된 반응 속도식이 r_{WGS} 의 실험값을 특히 잘 모사하고 있음을 알 수 있다.

5-3. CO 전환 반응의 반응 속도식

Fischer-Tropsch 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 의한 CO 전환 반응의 반응 속도, $-r_{CO}$ 는

$$-r_{CO} = r_{FT} + r_{WGS} = k P_{H_2}^\alpha P_{CO}^\beta$$

$$k = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

의 power law에 의한 반응 속도식으로 표현될 수 있으며, 반응물 합성 가스 비(H₂/CO) 영향과 반응물 공급 유량($\Phi_{v,o}^m$) 영향의 반응 결과로부터 반응 속도 차수, α 와 β 를 구할 수 있고, 더욱이 반응 온도 (T) 영향의 반응 결과로부터 반응 속도 상수, k_0 와 반응의 활성화 에너지($\Delta E/R$)를 구할 수 있다.

$$\alpha = 2.66$$

$$\beta = 2.40$$

$$k_0 = 9.621 \times 10^{12} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-(\alpha+\beta)}$$

$$\Delta E/R = 16979.4 \text{ K}$$

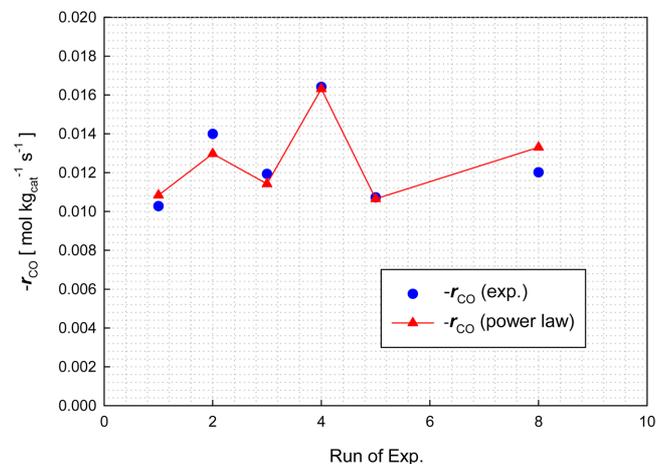


Fig. 7. Experimental and optimized reaction rates of total CO conversion.

Fig. 7에 반응 속도, $-r_{CO}$ 에 대한 실험값과 power law에 의한 반응 속도식에서 계산된 값을 비교하여 나타내었다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이, Fischer-Tropsch 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 의한 CO 전환 반응에서는 power law에 바탕으로 하는 반응 속도, $-r_{CO}$ 가 실험값을 잘 묘사하고 있다.

6. 결 론

침전법으로 제조된 철(Fe) 촉매에 대해 여러 가지 반응 실험을 바탕으로 하여 Fischer-Tropsch 합성 반응과 수성 가스 전환 반응에 대한 반응 속도식을 도출하였다.

Fischer-Tropsch 합성 반응의 반응 속도는 탄화수소 생성에 대한 모노머로서 methylene 생성을 바탕으로 결정되었는데, 반응 율속 단계로서 촉매 활성점에 분자 흡착된 CO의 수소화 반응을 가정하여 반응 속도식이 도출되었으며 이러한 반응 속도식이 탄화수소 (CH_4 , C_2 ~ C_4 , C_{5+}) 생성의 실험 결과를 잘 나타내었다. F-T 합성 반응의 부산물 CO_2 는 WGS 반응에 의해 생성되었는데, WGS 반응의 반응 속도식은 formate 중간체 생성 반응을 반응 율속 단계로 가정하여 결정되었다. 또한 F-T 합성 반응과 WGS 반응에 의한 CO 전환 반응의 반응 속도도 CO 분압과 H_2 분압의 영향을 통해 power law로서 표현되었으며 반응 차수는 각각 2.66과 2.40이었다.

결론적으로, 각각의 반응 메커니즘을 바탕으로 도출된 반응 속도식(r_{FT} , r_{WGS} , $-r_{CO}$)은 실험값과 여러 가지 기존 문헌에서 보고된 반응 속도식 모델과 잘 일치하였다.

사용기호

a, b	: adsorption parameter
F	: H_2/CO feed ratio
k	: reaction rate constant
k_w	: reaction rate constant WGS reaction
K_1, K_2	: adsorption constant
K_p	: equilibrium constant WGS reaction
P	: pressure
r	: reaction rate
R	: gas constant, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
s_1, s_2	: F-T catalytic active site, WGS catalytic active site
T	: temperature

그리스 문자

α, β	: reaction orders with respect to H_2 and CO, respectively
$\Phi_{v,o}$: gas flow rate at normal conditions

참고문헌

1. Yang, J. H., Kim, H. J., Chun, D. H., Lee, H. T., Hong, J. C., Jung, H. and Yang, J. I., "Mass Transfer Limitations on Fixed-

- bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis," *Fuel Process. Technol.*, **91**, 285-289(2010).
2. Li, Y. W., "CTL Development," World CTL 2010 Conference, April, Beijing(2010).
3. Chun, D. H., Kim, H. J., Lee, H. T., Yang, J. I., Yang, J. H. and Jung, H., "Method for Manufacturing Iron Catalyst," K. R. Patent No. 10-2010-0115873(2010).
4. Lox, E. S. and Froment, G. F., "Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 71-82(1993).
5. Wojciechowski, B. W., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **30**, 4629(1988).
6. Zimmerman, W. H. and Bukur, D. B., "Reaction Kinetics over Iron Catalysts Used for the Fischer-tropsch Synthesis," *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 292-301(1990).
7. Dry, M. E., "Advances in Fischer-Tropsch Chemistry," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 282-286(1976).
8. Huff Jr., G. A. and Satterfield, C. N., "Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused-magnetite Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 696-705(1984).
9. Atwood, H. E. and Bennett, C. O., "Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction over Iron," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 163-170(1979).
10. Ledakowicz, S., Nettelhoff, H., Kokuun, R. and Deckwer, W.-D., *Top. Catal.*, **24**, 1043(1985).
11. Dixit, R. S. and Tavlarides, L. L., "Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 1-9(1983).
12. Sarup, B. and Wojciechowski, B. W., "Studies of the Fischer-tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst II. Kinetics of Carbon Monoxide Conversion to Methane and to Higher Hydrocarbons," *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 62-74(1989).
13. van der Laan, G. P. and Beenackers, A. A. C. M., "Intrinsic Kinetics of the Gas-solid Fischer-Tropsch and Water Gas Shift Reactions over a Precipitated Iron Catalyst," *Appl. Catal. A*, **193**, 39-53(2000).
14. Zhang, H. B. and Schrader, G. L., "Characterization of a Fused Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis by *in-situ* Laser Raman Spectroscopy," *J. Catal.*, **95**, 325-332(1985).
15. Rethwisch, D. G. and Dumesic, J. A., "Adsorptive and Catalytic Properties of Supported Metal Oxides: III. Water-gas Shift over Supported Iron and Zinc Oxides," *J. Catal.*, **101**, 35-42(1986).
16. Yang, J. I., Park, J. H. and Kim, J. N., "Kinetic Study of the Reverse Water-gas Shift Reaction over $CuO/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst at Low Temperature," *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 558-563(2003).
17. Graaf, G. H., Sijtsema, P. J. J. M., Stamhuis, E. J. and Joosten, G. E. H., "Chemical Equilibria in Methanol Synthesis," *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2883-2890(1986).