

피셔-트롭슈합성에서 사슬길이에 따른 탄화수소생성물의 분포모형

최명룡, 한은철, 김진성

피셔-트롭슈합성에서 탄화수소생성물의 분포에 대한 ASF(안더슨-술쯔-플로리)모형[1, 2]

$$x_i = (1 - \alpha)\alpha^{i-1} \quad (1)$$

이 실험자료를 잘 만족시키지 못하므로 최근에 쌍겹분포모형[3]이 제기되었다. 그러나 이 모형도 실험자료들을 만족스럽게 해석하지 못하고있다.[4-6]

식 (1)에서 x_i 는 i 개의 탄소가 들어있는 탄화수소의 몰분율, α 는 사슬성장확률인데 사슬길이에 따라 변하지 않으며 촉매와 반응조건에만 매인다고 본다.

우리는 피셔-트롭슈합성(FTS)에서 탄화수소생성물에 관한 새로운 분포모형을 제기하고 생성물분포에서의 꺾임점의 의미를 새롭게 해석하였다.

1. 탄화수소사슬길이에 따른 함량분포모형

현재 리용되고있는 변형된 ASF모형에는 두가지 문제점이 있는데 첫째로는 촉매결면에 대한 불균질성을 고려하는데서 두가지로 선택하는 리유와 그것이 일반성을 띌수 있는가 하는것이다. 둘째로는 이상적인 ASF모형과는 달리 오목형곡선에서 꺾임점이 생긴다는 실험적현상밖에는 다른 편차에 대한 정성적인 해석을 할수 없다는것이다.

우리는 ASF모형으로부터 실험자료들이 편차되는 기본원인이 촉매결면의 사슬성장확률종이 다르기때문이 아니라 ASF모형자체의 제한성에 있다고 보았다. 고분자라디칼중합반응에서의 식 (1)은 성장하던 라디칼이 정지(절단)되어 생성물로 전환될수 있는 가능성들중에서 어느 한 경우만을 고려하여 이끌어낸것이다. 성장도중 라디칼의 절단결과에 사슬길이에 있어서의 변화가 없는 부동절단만이 일어난다면 식 (1)이 얻어지지만 반대로 성장사슬이 다른 사슬들과 작용하여 공동으로 절단되는 경우 사슬길이가 변화(길어진다.)되면서

$$x_i = (1 - \alpha)^2 (i + 1) \alpha^{i-1} / (2 - \alpha) \quad (2)$$

과 같은 분포식이 얻어진다. 즉 성장에 대한 가정은 같지만 절단에 대한 가정이 다르므로 분포식이 달라진다.

재결합절단만을 가정한 식 (2)에서는 α 가 일정한 값이상이면 어떤 사슬길이 $i_{\text{극대}}$ 에서 반드시 극대값을 가지게 된다.

$$\frac{\partial x_i}{\partial i} = \frac{\partial [(1 - \alpha)^2 (i + 1) \alpha^{i-1} / (2 - \alpha)]}{\partial i} = 0, \quad i_{\text{극대}} + 1 = \frac{-1}{\ln \alpha} \quad (3)$$

식 (3)으로부터 극대분포를 가질 필요조건은 $\alpha \geq 0.5$ 이며 주목하는 i 에서 극대값을 가지려면 사슬성장확률 α 가 어떤 값을 가져야 하는가를 알수 있다.

라디칼중합반응에서의 사슬성장 및 절단을 고려하면 식 (2)는 FTS에서 탄화수소생성물 분포에 관한 하나의 기초모형으로 될 수 있다. 일반적으로 사슬의 절단이 정도의 차이는 있지만 두 방식으로 다 일어날 수 있다. i 개의 탄소수를 가지는 탄화수소에서 함량은 다음과 같다.

$$x_i = A(i)(1-\alpha)\alpha^{i-1} + B(i)(1-\alpha)^2(i+1)\alpha^{i-1}/(2-\alpha) \quad (4)$$

$$A(i) + B(i) = 1 \quad (5)$$

사슬길이에 따라 두 방식으로 절단되는 몫이 달라지며 긴 사슬일수록 재결합절단가능성이 더 커지므로 $A(i)$ 를 다음과 같이 가정하였다.

$$A(i) = \gamma^{i-1} \quad (6)$$

식 (6)을 식 (4)에 대입하면

$$x_i = \gamma^{i-1}(1-\alpha)\alpha^{i-1} + (1-\gamma^{i-1})(1-\alpha)^2(i+1)\alpha^{i-1}/(2-\alpha). \quad (7)$$

여기서 γ 는 C_2 종의 라디칼이 그대로 에탄이나 에틸렌으로 될 확률이다.

$\gamma \ll 1$ 이면 C_2 생성물함량이 매우 작아지지만 메탄의 함량은 ASF모형에서와 마찬가지로 $(1-\alpha)$ 로 된다. 이것은 메탄함량이 많고 에탄함량이 적어 우묵하게 패인 곡선을 그리는 분포를 설명할 수 있다.

$\gamma \approx 1$ 이거나 $\alpha < 0.5$ 이면 실험자료는 이상적인 ASF모형으로부터의 편차가 거의 없다. 그것은 $\alpha < 0.5$ 이면 식 (7)의 오른쪽 둘째 항도 i 에 따라 단조감소하기 때문이다.

식 (7)에서 $\partial x_i / \partial i = 0$ 인 극값조건으로부터

$$i_{\text{극}} + 1 = \frac{-[\ln(\gamma\alpha)\gamma^{i-1} + (1-\alpha)(1-\gamma^{i-1})/(2-\alpha)]}{(1-\alpha)[(1-\gamma^{i-1})\ln\alpha - \ln\gamma\gamma^{i-1}]/(2-\alpha)} \quad (8)$$

이며 $\gamma^{i-1} \approx 0$ 이면

$$i_{\text{극}} + 1 = -1/\ln\alpha \quad (9)$$

이다. 즉 식 (7)은 극값분포를 가지는 경우로 해석할 수 있다.

식 (7)에서 주어진 i 에서 최대함량을 줄 수 있는 사슬성장확률 α_m 은 $\alpha_m = (i-1)/i$ 로서 γ 에 관계없으며 ASF모형에서와 같다. 즉 α 가 주어지면 사슬길이 i 가 주어진다.

식 (7)을 변형하면 $x_i = \gamma^{i-1}(1-\alpha)\alpha^{i-1}[1 - (1-\alpha)(i+1)/(2-\alpha)] + (1-\alpha)^2(i+1)\alpha^{i-1}/(2-\alpha)$ 이다. 만일

$$1 - (1-\alpha)(i+1)/(2-\alpha) = 0 \quad (10)$$

이면 $x_i = (1-\alpha)^2(i+1)\alpha^{i-1}/(2-\alpha)$ 로 되며 이 값은 γ 에 관계되지 않는다. 즉 반응조건이 달라져 γ 가 변한다고 해도 α 가 일정하면 분포곡선들은 한 점에서 사귀게 된다. 이것을 만족시키는 조건이 식 (9)이다.

식 (10)의 부호는 α_m 에 의하여 상수로 주어지는 $i=j$ 를 경계로 하여 $i < j$ 이면 $+$, $i > j$ 이면 $-$ 로 된다. 즉 분포곡선은 주어진 α 에서 최대함량 x_j 를 가지는 점 j 에서 변곡된다.

2. 모형에 대한 모의실험결과

온도와 H_2/CO 분압비를 비롯한 반응조건과 촉매가 주어지면 사슬성장확률 α 와 C_2 종의 절단방식확률이 주어진다.

만일 니켈촉매와 같이 사슬성장확률이 작아서 메탄선택성이 매우 높던가, 사슬의 절단에 보다 유리한 H_2/CO 분압비(≥ 2)에서 반응한다면 꺾임점이 관찰되지 않으며 탄화수소분포는 이상적인 ASF모형으로 근사될것이다.

α 값이 극대점의 필요조건에 가까울 때의 계산결과는 그림 1과 같다.

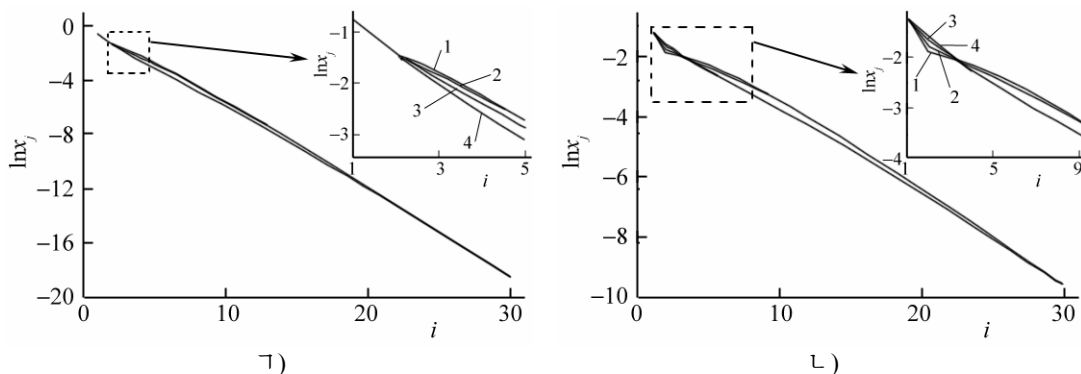


그림 1. 탄소사슬길이 i 에 따르는 생성물분포

1) $\alpha=0.5$, 2) $\alpha=0.7$

1-4는 γ 가 각각 0.1, 0.4, 0.7, 0.9인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 꺾임점을 무시할수 있으며 모든 경우를 이상적인 ASF모형으로 근사시킬수 있다.

$\alpha=0.9$ 일 때 $\ln x_{10}$ 값은 최대이며 $\ln x_8 \sim \ln x_9$ 값이 $i \geq 10$, $i < 8$ 에 비하여 크다. $\alpha=0.9$ 일 때 탄소사슬길이 i 에 따르는 분포함수를 계산한 결과는 그림 2와 같다.

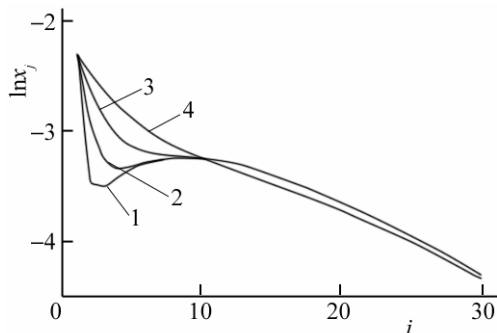


그림 2. 탄소사슬길이 i 에 따르는 생성물분포

1-4는 γ 가 각각 0.1, 0.4, 0.7, 0.9인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 $\gamma=0.9(\gamma \approx 1)$ 일 때 분포함수는 $i=10$ 근방에서 꺾이므로 2개의 직선으로 근사시킬수 있다. 그러나 $\gamma \approx 0$ 에서는 $\ln x_2$ 가 특별히 작아지는 오목형의 곡선과 $i=8 \sim 9$ 에서 극대점을 통과한 다음에 근사적인 직선으로 된다.

따라서 이 분포모형으로는 이상적인 ASF모형으로부터의 편차를 유형별로 설명할수 있다. 특히 선행연구들에서는 전혀 제기할수 없었던 꺾임점의 의미를 명백히 할수 있다.

실제로는 FTS뿐만아니라 α -올레핀의 수첨열분해와 같은 2차반응들과 알콜과 같은 합산소화합물이 생성되는 부반응도 일어나므로 실험 결과들은 우리가 제기한 모형값과 편차가 생기게 된다.

촉매상에서의 실험값[1]을 모형값과 비교한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 실험값들은 $i < 5$ 에서는 모형값보다 우에 놓이며 $i > 5$ 에서는 아래에 놓인다. 이것은 긴 사슬들의 2차적인 분해가 상당한 정도로 일어나며 그것이 짧은 사슬류분들의 함량을 높여준다는것을 보여준다.

실험값에 근사시키기 위하여 모형값에 i 의 함수인 어떤 결수를 곱해주었다.

$$\ln x'_i = f(i) \ln x_i, \quad f(i) = 0.74i^{-6} \quad (i=3 \sim 5), \quad f(i) = [2.33 + (i-6) \cdot 3]^{-1} \quad (i > 6)$$

수정된 함수값 $\ln x'_i$ 를 실험값과 대비한 결과는 그림 4와 같다.

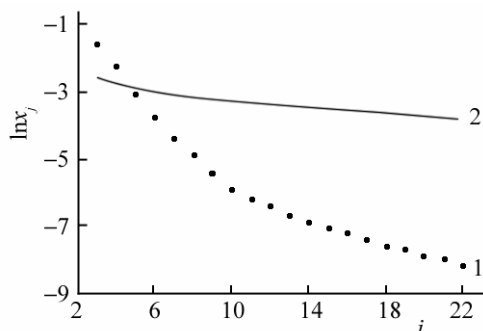


그림 3. 보정하지 않은 경우 철촉매상에서
FTS반응의 생성물분포
1-실험값[1], 2-모형값

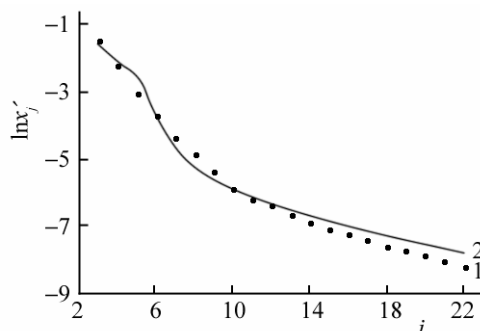


그림 4. 보정한 경우 철촉매상에서
FTS반응의 생성물분포
1-실험값[1], 2-모형값

그림 4에서 보는바와 같이 실험값과 모형값들이 잘 일치되었다.

맺 는 말

새 모형으로는 실험점들과 리상적인 ASF모형과의 편차를 모든 경우에 다 설명할수 있다. 실험에서 관측되는 꺾임점은 새 모형(또는 ASF모형)에서의 최대함량점근방에 존재하며 꺾임점을 측정하면 $\alpha = (i_m - 1)/i_m$ 관계로부터 사슬성장확률을 결정할수 있다.

새 모형에 의하면 변형된 ASF모형에서 α_1, α_2 는 결보기값들이다.

참 고 문 헌

- [1] A. N. Pour et al.; J. Natural Gas Chemistry, **19**, 107, 2010.
- [2] A. Tavasoli et al.; J. Natural Gas Chemistry, **19**, 653, 2010.
- [3] R. A. Dictor et al.; J. Catal., **97**, 121, 1986.
- [4] C. M. Masuku et al.; Fluid Phase Equilibria, **314**, 38, 2012.
- [5] B. Wu et al.; Fuel, **83**, 205, 2004.
- [6] I. Puskas et al.; Catal. Today, **84**, 99, 2003.

주체105(2016)년 6월 5일 원고접수

Model for Chain Length Distribution of Hydrocarbons in Fischer-Tropsch Synthesis

Choe Myong Ryong, Han Un Chol and Kim Jin Song

We newly made the model for chain length distribution of hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis and discovered the meaning of break point in practice product distribution.

Key words: chain length distribution, Fischer-Tropsch synthesis