

맥동법에 의한 피셔-트롭슈합성반응의 사슬성장 및 정지단계의 운동학연구

계영, 오기철

지난 시기 F-T합성반응의 운동학적연구에서는 총괄반응의 속도방정식으로부터 촉매의 활성화에 미치는 반응조건들의 영향을 비교하거나[1-3] 생성물분포에 관한 슬프-폴로리 규칙과 사슬성장확률 α 에 기초하여 요소반응단계들의 속도상수비는 결정[4-8]하였지만 요소반응단계들의 속도상수는 정량적으로 결정하지 못하였다.

우리는 맥동법[3]을 리용하여 코발트계촉매우에서 F-T합성반응의 탄소사슬성장 및 정지단계의 속도상수를 결정하였다.

실험 방법

흐름식고정층반응기에 $30\text{Co}-2\text{ZrO}_2-3\text{MgO}/65$ (규조토+팽윤토)촉매 20mL를 채우고 H_2 기체를 통과시키면서 450°C , 1.5h동안 환원하였다. 다음 반응온도(200°C 근방)까지 온도를 낮추고 $\text{CO}/\text{H}_2=1/2$ 인 합성가스를 통과시킨다. 일정한 시간이 지난 후 합성가스를 막고 다시 H_2 기체를 통과시키면서 온도를 450°C 까지 높인다. 합성가스를 통과시키는 시간(맥동반응시간 τ)은 각각 4, 8, 12min으로 변화시키면서 반응을 진행시키는데 이렇게 합성가스와 H_2 기체를 번갈아 주입하는 맥동반응과정을 여러번 반복하여 생성물을 추적한다.

맥동반응과정을 보면 그림 1과 같다.

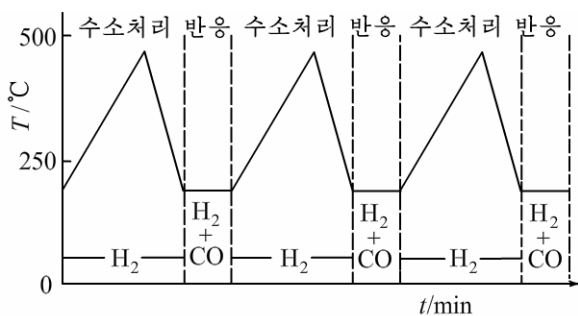


그림 1. 맥동반응과정의 도해적표시

반응과정에 생기는 $\text{C}_1\sim_7$ 의 기체류분은 기체포집기에 받아 분석하고 C_8 이상의 고급 파라핀은 응축기로 응축시킨 후 분석하였다.

메탄의 생성량은 기체크로마토그래프에서 CO를 외부표준물질로 하여 측정하였다. 이때 검출기로는 열전도도검출기를 리용하였다. $\text{C}_2\sim_7$ 의 기체성분들은 기체크로마토그래프에서 CH_4 을 내부표준물질로 하여 정량하였다. 이때 검출기로는 수소불꽃이온화

검출기를 리용하였다.

탄화수소($\text{C}_1\sim_7$)의 생성량(mol%)은 다음식으로 계산하였다.

$$A_{\text{C}_1} = \frac{1}{3} A_{\text{CO}} \times \frac{S_{\text{CH}_4} \times I_{\text{CH}_4}}{S_{\text{CO}}} \times 100 \quad (1)$$

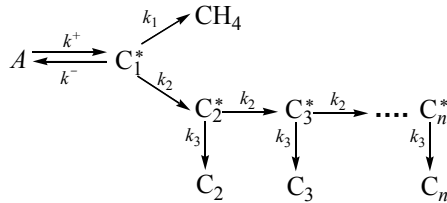
여기서 $A_{\text{CO}}/3$ 는 외부표준물질로 취한 CO의 함량, S_{CH_4} 과 S_{CO} 는 기체크로마토그래프에서 CH_4 과 CO의 면적, I_{CH_4} 은 CO를 기준으로 하는 상대물보정결수이다.

$$A_{C_i} = A_{C_1} \times \frac{B_{C_i} \times I_{C_i}}{B_{C_1}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 A_{C_i} 는 탄소수(2~7)가 i 인 탄화수소의 함량, B_{C_i} 는 기체크로마토그래프에서 탄소수가 i 인 탄화수소봉우리의 면적, I_{C_i} 는 CH_4 을 기준으로 한 탄화수소의 상대물보정결수이다.

사슬성장 및 정지단계의 운동학적해석

속도방정식작성과 풀이 정상상태에서 $(CO+H_2)$ 에 의한 탄화수소의 형성반응물립새는 다음과 같다고 가정한다.



식에서 A 는 촉매에 흡착된 CO 를 의미하고 $C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*$ 은 1, 2, ..., n 개의 탄소원자가 포함되어있는 중간흡착종이다. 이 형성반응물립새에 기초하여 운동학방정식을 작성하면 다음과 같다.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[C_1]}{dt} = k_1[C_1^*]; \quad \frac{d[C_1^*]}{dt} = k^+[A] - (k^- + k_1 + k_2)[C_1^*] \\ \frac{d[C_2]}{dt} = k_2[C_2^*]; \quad \frac{d[C_2^*]}{dt} = k_2[C_1^*] - (k_2 + k_3)[C_2^*] \\ \dots \quad \dots \\ \frac{d[C_n]}{dt} = k_3[C_n^*]; \quad \frac{d[C_n^*]}{dt} = k_2[C_{n-1}^*] - (k_2 + k_3)[C_n^*] \end{array} \right\} \quad (3)$$

여기서 k_2, k_3 은 시간에 무관제한 양으로 가정하였다.

정상상태 즉 $\frac{d[C_n^*]}{dt} = 0$ 인 상태에서 방정식 (3)은 쉽게 풀수 있는데 그 결과는 생성물들의 몰함량이 사슬성장확률 α 에 비례한다는것을 보여준다. 여기서 α 는 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{C_n}{C_{n-1}} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \quad (4)$$

맥동법을 적용하면 반응은 정상상태로부터 벗어나게 되며 이때 탄소수가 큰 생성물들의 형성은 억제되는데 그 정도는 맥동반응시간 τ 의 영향을 받는다. τ 시간동안에 탄소수가 n 인 탄화수소의 생성량은 맥동반응과정에 형성되는 탄화수소량과 승온시키면서 H_2 기체를 통과시킬 때 촉매표면으로부터 탈리되는 탄화수소량의 합과 같다.

$$P_n(\tau) = \int_{t=0}^{\tau} C_n(t) dt + \alpha[C_n^*(\tau)] \quad (5)$$

임의의 시간 t 에서 식 (5)의 일반풀이는 다음과 같다.

$$[C_n^*(\tau)] = e^{-(k_2+k_3)t} k_2^{n-1} \int_{t=0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t=0}^{t_{n-1}} dt_{n-2} \dots \int_{t=0}^{t_2} e^{(k_2+k_3)t} [C_1^*(t_1)] dt_1, n \geq 2 \quad (6)$$

$$[C_1^*(t)] = k^+ \int_{t_1=0}^t e^{-(k_1+k_2+k^-)(t-t_1)} [A(t_1)] dt_1 \quad (6')$$

여기서 $[A(t_1)] \approx$ 상수로 보고 $[C_1^*(t)]$ 가 안정한 상태에 있다고 가정하면 방정식 (3)은 쉽게 풀린다.

$$[C_1^*(t)] \approx [C_1^*(\infty)] = \frac{k^+}{k_1 + k_2 + k^-} [A] \quad (7)$$

식 (7)을 (6)에 넣고 적분하면 $[C_n^*(t)]$ 는 다음과 같다.

$$[C_n^*(t)] = \alpha^{n-1} C_1^*(\infty) f(x, n) = C_n^*(\infty) f(x, n) \quad (8)$$

식에서 $C_n^*(\infty)$ 는 정상상태에서의 C_n^* 의 값이고 $f(x, n)$ 은 다음과 같은 함수이다.

$$f(x, n) = 1 - e^{-x} \left(1 + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{x^i}{i!} \right)$$

식에서 $x = (k_2 + k_3)t$ 이다.

식 (8)로부터 $[C_n^*(t)]$ 는 주어진 시간동안에 $f(x, n)$ 이 1보다 작고 x 가 클수록 더 작아진다는 것을 알 수 있다. 식 (8)을 (5)에 넣으면

$$P_n(\tau) = \int_{t=0}^{\tau} C_n(t) dt + \alpha [C_n^*(\tau)]$$

$$P_n(\tau) = \alpha^{n-1} \{ (1 - \alpha) h[n, x(\tau)] + \alpha^n f[n, x(\tau)] \} C_1^*(\infty), \quad n > 2 \quad (9)$$

여기서

$$h[n, x(\tau)] = x + (n-1)(e^{-x} - 1) + e^{-x} \sum_{i=1}^{n-2} (n-i-1) \frac{x^i}{i!}, \quad n > 2 \quad (10)$$

이다. 식 (9)에서 $\alpha^n f[n, x(\tau)]$ 는 맥동반응시간의 마지막순간에 존재하던 중간체가 H_2 기체의 흐름속에서 수소화되어 형성되는 생성물의 양을, $(1 - \alpha) h[n, x(\tau)] \alpha^{n-1}$ 은 맥동반응시간에 형성되는 생성물의 양을 의미한다.

식 (9)에 $(CO+H_2)/H_2$ 맥동실험을 통하여 얻어진 생성물의 양을 넣고 계산하면 α 와 x 및 $C_1^*(\infty)$ 를 구할 수 있으며 τ 가 주어진 조건에서 다음식에 의하여 k_2 와 k_3 을 구할 수 있다.

$$\begin{cases} \alpha = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \\ x = (k_2 + k_3)\tau \end{cases} \quad (11)$$

속도상수결정 각이한 맥동반응시간에 얻어진 탄화수소들의 생성량은 표 1과 같다. C_8 이상의 탄화수소는 맥동주기를 20여회 반복하여도 검출되지 않았다.

표 1. 각이한 맥동반응시간에 얻어진 탄화수소들의 생성량

τ/min	탄화수소생성량/($\cdot 10^{-5} \text{mol}$)						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
4	25.7	4.92	3.46	2.38	1.42	0.88	0.34
8	43.8	8.36	6.84	4.31	3.21	2.35	1.31
12	76.7	9.85	8.01	4.43	3.71	2.88	1.83

표 1에서 보는바와 같이 맥동반응시간이 길어짐에 따라 탄화수소들의 생성량은 증가하였다. 이로부터 기체류분의 탄화수소생성물들 가운데서 C_4 , C_5 , C_6 을 선택하고 식 (11)을 리용하여 속도상수들을 결정하였다.

식 (9)를 C_4 , C_5 , C_6 에 관하여 전개하고 정리하면 다음과 같다.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P_5}{P_4} = \frac{\alpha \left[(x-4-\alpha x+5\alpha)e^x + \left(4+3x+x^2+\frac{x^3}{6}-5\alpha-4\alpha x-\frac{3}{2}\alpha x^2-\frac{1}{2}\alpha x^3 \right) \right]}{\left[(x-3-\alpha x+4\alpha)e^x + \left(3+2x+\frac{x^2}{2}-3\alpha-3\alpha x-\alpha x^2 \right) \right]} \\ \frac{P_6}{P_5} = \frac{\alpha \left[(x-5-\alpha x+6\alpha)e^x + \left(5+4x+\frac{3}{2}x^2+\frac{x^3}{3}+\frac{x^4}{24}-6\alpha-5\alpha x-2\alpha x^2-\frac{1}{2}\alpha x^3-\frac{1}{12}\alpha x^4 \right) \right]}{(x-4-\alpha x+5\alpha)e^x + \left(4+3x+x^2+\frac{x^3}{6}-5\alpha-4\alpha x-\frac{3}{2}\alpha x^2-\frac{1}{2}\alpha x^3 \right)} \end{array} \right. \quad (12)$$

시오법을 리용한 계산에서 변수가 놓일수 있는 값구역을 알면 계산이 간단해지고 정확한 풀이를 얻을수 있다. 변수 α 는 $0 < \alpha < 1$ 의 제한된 값을 가질수 있는데 실험에서 리용한 촉매우에서의 F-T반응은 고급파라핀이 우세하게 생성되므로 이때 α 값은 0.5~1.0근방이다. 변수 x 는 소비된 반응물 CO의 물질량범위로 주었다.

맥동반응시간을 각이하게 변화시키면서 얻은 C_4 , C_5 , C_6 생성량에 기초하여 계산한 파라메터들은 표 2와 같다.

표 2. 계산된 파라메터들

τ/min	α	x	k_2 /min ⁻¹	k_3 /min ⁻¹	평균값/min ⁻¹	
					k_2	k_3
4	0.837	4.314	0.903	0.176		
8	0.841	8.582	0.900	0.173	0.903	0.173
12	0.843	12.90	0.906	0.169		

표 2에서 보는바와 같이 계산된 파라메터들을 리용하여 식 (11)에서 $[C_1^*(\infty)]$ 를 구하면 $[C_1^*(\infty)] = 3.57 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 이다. 이에 기초하여 식 (1)로부터 탄소수에 따르는 생성물들의 물질량을 계산하고 실험결과와 비교하면 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 계산결과와 실험결과는 비교적 잘 일치한다. 이 사실은 실험에서 결정된 사슬성장 및 정지단계의 반응속도상수가 비교적 잘 일치한다는것을 말하여준다.

그런데 여기서 주목되는것은 사슬성장단계의 반응속도상수값이 가지는 물리적의미이다. 표 2에서 보는바와 같이 사슬성장단계의 반응속도상수는 $k_2 \approx 0.9 \text{ min}^{-1}$ 이다. 이것은 1min동안에 촉매표면

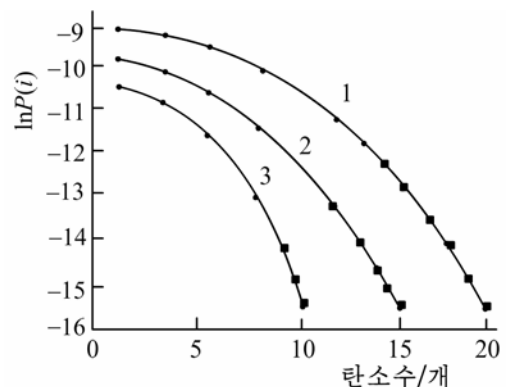


그림 2. 탄소수에 따르는 생성물량분포곡선
1-3은 τ 가 각각 12, 8, 4min인 경우
■: 리론값, ●: 실험값

활성점당 1개의 탄소사슬이 성장한다는것으로 해석할수 있다.

한편 앞에서 얻은 $[C_1^*(\infty)] = 3.57 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 과 H_2 흡착량측정실험에 기초하여 얻은 촉매표면의 금속코발트량($8.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$)으로부터 C_1^* 종의 덮임률은 41.6%정도라는것을 알수 있다. 여기에 $C_2^*, C_3^*, \dots, C_n^*$ 흡착종들도 존재한다는 사실을 고려하면 대부분의 표면코발트가 CO 수소화반응의 활성점으로 작용한다고 볼수 있다. 결국 F-T합성반응의 시공간거듭률이 작은것은 촉매표면의 활성점이 작아서가 아니라 탄화수소사슬의 성장속도가 매우 느리기때문이다.

다음으로 그림 2에서 보는바와 같이 τ 에 관계없이 모든 곡선들이 술쯔-플로리규칙과 어긋나게 곡선으로 되는데 곡선이 구부러진 정도는 τ 가 짧을수록 더 심하다. 이것은 τ 가 짧을수록 탄소사슬성장이 억제되어 반응은 저급탄화수소의 생성에 유리하게 진행된다는것을 말하여준다.

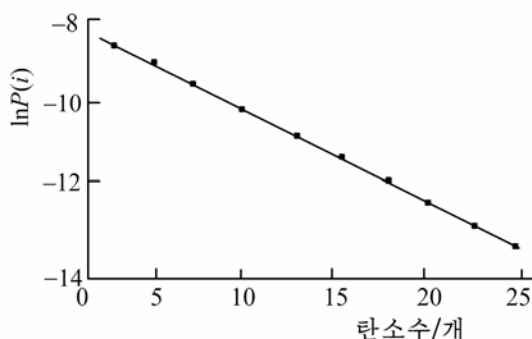


그림 3. 맥동반응시간을 30min으로 주고 계산한 생성물의 량

τ 가 길수록 생성물분포는 정상상태에서의 생성물분포에 가까와지는데 약 30min후에는 주목하는 $C_3 \sim C_{25}$ 까지의 구간에서의 생성물분포가 술쯔-플로리규칙에 따른다는것을 알수 있다.(그림 3)

이 자료에 기초하여 반응초기에는 메탄을 비롯한 저급탄화수소들이 생성되며 30min이후에야 고급탄화수소들이 생성된다는것 즉 정상상태에 도달한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

맥동법을 리용하여 코발트계촉매우에서 F-T합성반응의 탄소사슬성장 및 정지단계의 속도상수를 결정한데 의하면 촉매표면에 존재하는 반응중간체 1개당 탄소사슬이 하나 증가하는데 거의 1min이 걸리며 촉매표면에 존재하는 금속코발트의 대부분이 활성점으로 작용한다는것을 알수 있다. 이로부터 F-T합성반응에서 탄소사슬의 성장속도가 매우 느리며 따라서 촉매와 반응물의 접촉시간을 늘여야 한다는 결론을 얻을수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 41, 4, 40, 1995.
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 41, 11, 34, 1995.
- [3] C. R. Robert et al.; J. Catal., 85, 78, 1984.
- [4] Hang Wang et al.; Chin. J. Catal., 34, 1914, 2013.
- [5] Y. H. Sun et al.; Chin. J. Catal., 31, 919, 2010.
- [6] G. Z. Bian et al.; Energy Fuels, 17, 799, 2003.
- [7] W. P. Ma et al.; Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2391, 2004.
- [8] Li Xue Fen et al.; Chin. J. Catal., 35, 342, 2014.

Kinetic Study of Chain Propagation and Termination of Fischer-Tropsch Synthesis Reaction by Pulse Method

Kye Yong, O Ki Chol

We decided the rate constants of carbon chain propagation and termination of F-T synthesis reaction by using pulse method.

Key words: pulse method, F-T synthesis, kinetics