

## 메타놀로부터 저급올레핀생성반응의 속도식에 관한 연구

최명룡, 한은철

탄소하나화학공업을 창설하는데서 합성가스로부터 메타놀생산을 늘이고 그것을 원료로 하여 저급올레핀을 생산하는 기술을 확립하는것은 중요한 자리를 차지한다.

우리는 메타놀의 저급올레핀으로의 전화(MTO)반응의 속도식에 대하여 연구하였다.

### 1. 문 제 설 정

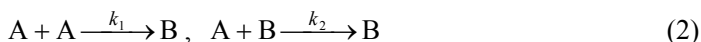
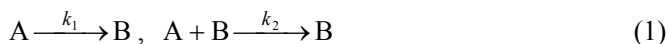
메타놀전화반응은 일어나는 주생성물이 휘발유인가 저급올레핀인가에 따라 MTG(메타놀의 휘발유으로의 전화)와 MTO로 구분한다.[1-3] 메타놀은 디메틸에테르, 저급올레핀을 거쳐 방향족화합물과 지방족탄화수소로 전환되는데 촉매에 따라 저급올레핀이나 방향족화합물을 포함한 탄화수소가 많이 생길수 있다.[4, 5] 비석촉매를 리용하면 올레핀을 위주로 생성할수 있는데 최근에는 SAPO-34와 같은 분자채촉매의 높은 저급올레핀선택성이 주목되고있다.

분자채촉매상에서의 속도식들은 메타놀전화반응의 자체촉매적특성을 인정한 기초우에서 자체촉매과정이 아닌 반응도 일어난다고 보고 세워졌거나 자체촉매과정을 고려하지 않고 실험적근거에 기초하여 세워진것들이다. 그러나 어떤 경우에 자체촉매적특성이 뚜렷하며 어떤 경우에 그렇지 않는가에 대하여 설명할수 있는 연구결과들은 아직 발표되지 않았다.

우리는 선행연구에서 제기된 속도식들을 특수경우로 귀착시킬수 있는 속도모형을 제기하였다.

### 2. MTO반응에 대한 일반운동학모형

선행연구[2]에서는 자체촉매반응특성을 고려하여 다음과 같은 두가지 반응경로모형을 제기하였다.



여기서 A는 메타놀 또는 디메틸에테르이며 B는 올레핀이다.

두 모형들에서 방향족화합물이나 지방족탄화수소가 생성되는 단계는 매우 빠른것으로 보고 생략하였다.

식 (1), (2)에 해당하는 메타놀전화률에 관한 속도식(총괄반응속도식)들은 각각 다음과 같이 쓸수 있다.

$$d\alpha / dt = k_1[(1-\alpha) + x_1(\alpha - \alpha^2)] \quad (3)$$

여기서  $x_1 = k_2[A]_0/k_1$  이다.

$$d\alpha/dt = r_0[(1-x_2)\alpha^2 - (2-x)\alpha + 1] \quad (4)$$

여기서  $r_0 = k_1[A]_0$ ,  $x_2 = k_2/k_1$ 이다.

식 (3), (4)를 적분하면 다음과 같다.

$$k_1 t = \frac{1}{x+1} \ln \frac{1+x\alpha}{1-\alpha} \quad (5)$$

$$r_0 t = \frac{1}{x} \ln \frac{(x-1)\alpha + 1}{1-\alpha} \quad (6)$$

식 (5)와 (6)을 일반화하면

$$r_0 t = \frac{1}{x+(2-n)} \ln \frac{[x-(n-1)]\alpha + 1}{1-\alpha} \quad (n=2\text{일 때 } x>0). \quad (7)$$

여기서  $\alpha$ 는 메타놀의 전화률,  $n$ 은 첫단계반응의 차수이며  $x$ 는  $x_1$  또는  $x_2$ 이다.

### 3. MTO반응의 운동학적특징

총괄반응곡선이 변곡점(반응속도가 최대로 되는 점)을 가질 조건은 다음과 같다.

$$\frac{d(d\alpha_m/dt)}{d\alpha} = 0 \quad (8)$$

여기서  $\alpha_m$ 은 반응속도가 최대일 때의 전화률이다.

식 (3), (4)인 경우

$$\alpha_m = 1/2 - 1/2x \quad (9)$$

$$\alpha_m = 1/2 - 1/(2(1-x)) \quad (10)$$

이다. 식 (9), (10)을 일반화하면

$$\alpha_m = 1/2 - 1/(2(x-(n-1))). \quad (11)$$

여기서  $x = k_2/k_1[A]_0^{n-2}$ 이다.

$x \rightarrow \infty$ 일 때  $\alpha_m = 0.5$ 이다. 이것은 자체촉매반응단계의 속도상수가 첫단계의 속도상수보다 아무리 커도 총괄운동학곡선의 변곡점은 0.5에서 나타난다는것을 의미한다.

한편  $x$ 값이 작을 때에는  $x-(n-1)=1$ 이다. 즉 첫단계반응이 1차반응일 때  $x=1$ 이고 반응초기속도가 최대반응속도로 되면서 실제적으로 변곡점이 없다. 2차반응이면  $x=2$ 일 때 변곡점이  $\alpha=0$ 에서 있게 된다. 다시말하여  $0 < x \leq 1$ 이면 변곡점이 관찰되지 않는다. 이때 총괄반응에서는 자체촉매적특성이 나타나지 않으며  $v = k_1 P_{\text{MeOH}} / (1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}})$ 인 촉매우에서 반응물의 흡착이 속도규정단계로 되는 결면1분자반응속도식도 성립하게 된다.

한편 적분형운동학방정식 (7)에서  $x-(n-1)=0$ 일 때 총괄반응은 1차반응(또는 결보기 1차반응)으로 된다는것을 알수 있다.

첫단계반응이 1차, 2차일 때  $\alpha$ 와  $x$ 에 따르는 반응속도변화는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이  $\alpha$ 에 따르는 속도곡선은 1차반응인 경우  $x=0$ 일 때 직선이며  $x$ 값이 커짐에 따라 변곡점이  $\alpha=0.5$ 인 S자형으로 된다. 2차반응에서는  $x=0$ 일 때 오목곡선이며 점차 직선( $x=2$ )으로 되고  $\alpha=0.5$ 에서 변곡점을 가진 S자형으로 된다.

총괄운동학곡선의 최대반응차수는  $n$ 과 같으며 S자형곡선의 변곡점의 앞부분에서 반응차수는  $x$ 가 커짐에 따라 0차로 다가간다는것을 알수 있다.

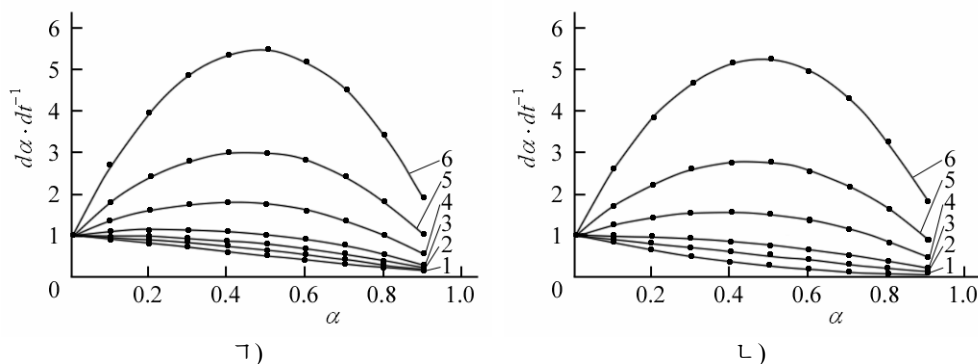


그림.  $\alpha$ 와  $x$ 에 따르는 반응속도변화  
 1) 첫단계반응이 1차반응, 2) 첫단계반응이 2차반응  
 1-6은  $x$ 가 각각 0, 1, 2, 5, 10, 20인 경우

## 맺는 말

MTO반응에서 비자체촉매반응단계의 반응차수가 1, 2인 경우 일반화된 운동학곡선방정식과 최대반응속도를 가질 때의 전화를  $\alpha_m$ 에 관한 일반화된 식을 유도하고  $\alpha_m$ 이 정의 실수(물리적인 의미가 있는)값을 가질 조건과 최대값을 밝혔다.

## 참고 문헌

- [1] 리종과 등; 화학전서 37(촉매화학), 김일성종합대학출판사, 409~412, 1996.
- [2] 한은철 등; 리과대학창립 50돐기념 전국과학토론회논문집(화학부문), 29~30, 주체106(2017).
- [3] H. R. Zhao et al.; Chinese Journal of Catalysis, 37, 227, 2016.
- [4] M. Ghavipour et al.; J. Natural Gas Science and Engineering, 21, 532, 2014.
- [5] Y. Zhang et al.; J. Membr. Sci., 363, 29, 2010.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

## On the Rate Formula for MTO Reaction

*Choe Myong Ryong, Han Un Chol*

We studied about the rate formula for the methanol to olefins(MTO) reaction and made the general kinetic model for MTO reaction.

Key words: MTO, rate formula