

메타놀로부터 휘발유생성반응들의 운동학적파라미터결정

최진아, 최철호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성 연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》

(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 52~53페이지)

메타놀로부터 합성휘발유를 생산하는 공정(MTG)은 생성되는 휘발유의 거둬들과 질이 높은것으로 하여 합성휘발유를 얻는 우월한 방법으로 알려져있으며 이 반응의 운동학적파라미터들을 결정하기 위한 연구[3]가 많이 진행되고있다.

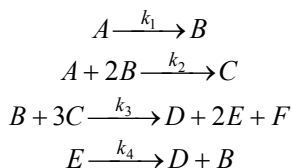
MTG반응은 많은 요소반응들이 복잡하게 얹혀 진행되는것으로 하여 선행연구[2]에서는 반응을 표현할수 있는 간단한 반응모형을 제기하고 그 모형의 매 반응들에 해당하는 운동학적파라미터들을 계산하였다. 그러나 제기된 반응모형들은 생성물의 종류를 구체적으로 반영하지 못한것으로 하여 반응생성물조성을 예측하는데서 일련의 제한성을 가진다.

우리는 생성물조성을 구체적으로 반영할수 있는 MTG반응모형을 제기하고 그 모형에서 매 반응들에 해당하는 운동학적파라미터들을 계산하였으며 정확성을 검증하였다.

1. MTG반응모형의 작성과 운동학적파라미터의 결정

MTG반응은 50여개의 요소반응들을 거쳐 진행된다.[1] 이 때 요소반응들의 운동학적파라미터들을 계산한다는것은 대단히 어렵다.

선행연구[2]들에서는 반응물과 생성물을 합산소화합물, 저급올레핀, 휘발유 등으로 나누어 그것들사이 반응이 진행된다고 보고 반응모형을 제기하였다. 그런 모형들로는 생성물중 지방족탄화수소와 방향족탄화수소함량을 예측할수 없다. 이로부터 우리는 반응물과 생성물을 합산소화합물, C₂~C₄ 불포화탄화수소, C₅이상 불포화탄화수소, C₁~C₄ 포화탄화수소, C₅이상 포화탄화수소, 방향족탄화수소로 나누어 다음과 같은 MTG반응모형을 제기하였다.



여기서 A는 합산소화합물(메타놀, 디메틸에테르), B는 C₂~C₄ 불포화탄화수소, C는 C₅이상 불포화탄화수소, D는 C₁~C₄ 포화탄화수소, E는 C₅이상 포화탄화수소, F는 방향족탄화수소이다.

일반적으로 생성물조성에 대한 실험결과들을 해당하는 운동학방정식의 계산결과와 비교하는 방법으로 운동학적파라미터들을 계산할수 있다.

우리는 ZSM-5 촉매를 충전한 촉매반응탑에서 온도와 메타놀주입속도를 변화시키면서 반응을 진행시키고 생성물조성을 기체크로마토그래프로 분석하여 접촉시간에 따르는 성분들의 함량을 실험적으로 결정하였다.

고정층반응기에서 우리가 제기한 모형의 매 반응들에 해당하는 운동학방정식들을 접촉시간(τ)과 물질량분률(Y)을 리용하여 다음과 같이 작성하였다.

$$-\frac{dY_A}{d\tau} = k_1 Y_A + k_2 Y_A Y_B^2, \quad \frac{dY_B}{d\tau} = k_1 Y_A - k_2 Y_A Y_B^2 - k_3 Y_B Y_C^3 + k_4 Y_E$$

$$\frac{dY_C}{d\tau} = k_2 Y_A Y_B^2 - k_3 Y_B Y_C^3, \quad \frac{dY_D}{d\tau} = k_3 Y_B Y_C^3 + k_4 Y_E, \quad \frac{dY_E}{d\tau} = 2k_3 Y_B Y_C^3 - k_4 Y_E, \quad \frac{dY_F}{d\tau} = k_3 Y_B Y_C^3$$

k_1 부터 k_4 까지 상수로 주어지면 이 방정식은 1계상미분방정식으로 되며 4차통계-쿠타법으로 방정식들을 풀수 있다.

Matlab를 리용하여 k_1, k_2, k_3, k_4 를 변수로 하는 위의 운동학미분방정식을 푼다. 한 온도에서 k_1, k_2, k_3, k_4 를 순환시키면서 접촉시간에 따르는 생성물조성계산값을 얻고 실험값과 계산값사이 편차가 최소로 될 때의 k_1, k_2, k_3, k_4 를 구하였다. 세 온도에서 k_1, k_2, k_3 을 계산하고 그로부터 빈도인자와 활성화에너지를 결정하면 다음의 식들이 얻어진다.

$$k_1 = 3.6 \times 10^4 \exp\left(-\frac{48136}{RT}\right), \quad k_2 = 2.3 \times 10^7 \exp\left(-\frac{63414}{RT}\right)$$

$$k_3 = 1.8 \times 10^9 \exp\left(-\frac{76884}{RT}\right), \quad k_4 = 4.9 \times 10^4 \exp\left(-\frac{69039}{RT}\right)$$

2. 새로운 MTG반응모형의 정확성검증

각이한 온도(613, 643, 673K)에서 접촉시간에 따르는 실험값과 계산값의 비교결과를 그림 1-3에 주었다.

그림 1-3에서 보는바와 같이 우리가 구한 운동학적파라미터는 실험결과와 비교적 잘 맞는다.

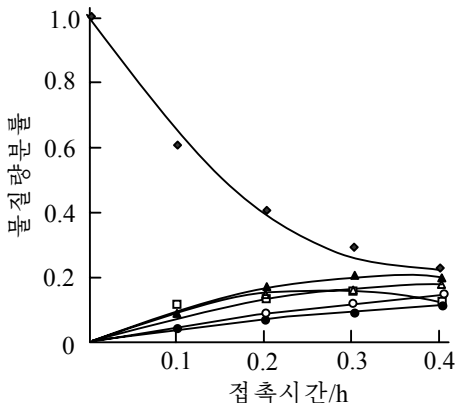


그림 1. 613K에서 접촉시간에 따르는 실험값과 계산값의 비교
◆-A, □-B, ▲-C, ○-D, △-E, ●-F

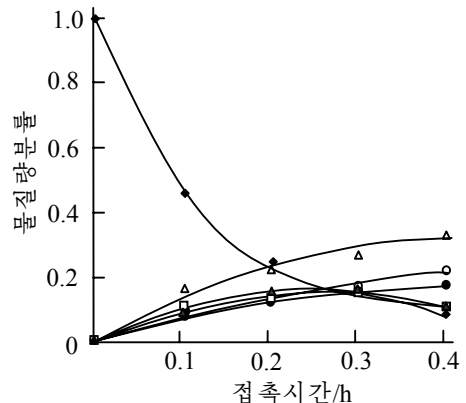


그림 2. 643K에서 접촉시간에 따르는 실험값과 계산값의 비교
◆-A, □-B, ▲-C, ○-D, △-E, ●-F

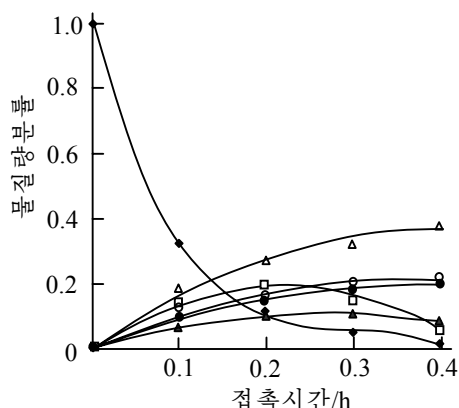


그림 3. 673K에서 접촉시간에 따르는
실험값과 계산값의 비교

◆-A, □-B, ▲-C, ○-D, △-E, ●-F

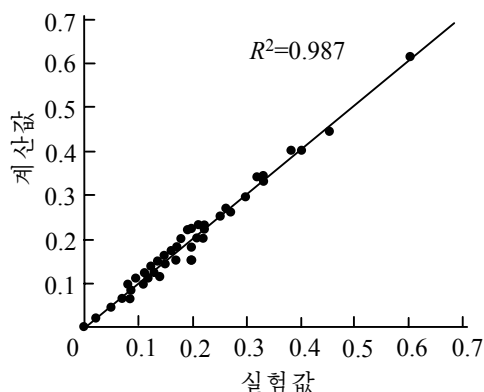


그림 4. 각이한 접촉시간과 온도에서
실험값과 계산값사이 편차

각이한 접촉시간과 온도에서 실험값과 계산값사이 편차는 그림 4와 같다. 실험값과 계산값사이 편차는 목적함수(OF)값을 계산하여 평가할수 있다.

$$OF = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \frac{[Y_{(\text{exp})i} - Y_{(\text{cal})i}]^2}{N_{\text{exp}}}$$

여기서 N_{exp} 는 실험회수, $Y_{(\text{exp})i}$, $Y_{(\text{cal})i}$ 는 물이 없는 조건에서 물질량분률의 실험값과 계산값이다.

새로 제기한 모형에서 OF값을 계산한 결과 $0.91 \cdot 10^{-3}$ 이다. 계산결과로부터 새로 제기한 MTG반응모형과 매 반응의 운동학적파라미터들이 MTG반응을 정확히 반영할수 있다는 결론을 얻었다.

맺는 말

생성물중 지방족탄화수소와 방향족탄화수소의 함량을 따로따로 고찰할수 있는 MTG 반응모형을 제기하고 그 모형의 매 반응들에 해당한 운동학적파라미터들을 계산하였다.

각이한 온도와 접촉시간에 따르는 실험값과 계산값을 비교하여 새로운 운동학적모형의 정확성을 검증한 결과 실험값과 계산값사이 두제곱편차는 $0.91 \cdot 10^{-3}$ 이다.

참고 문헌

- [1] B. Sumalatha et al.; Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7, 1, 897, 2015.
- [2] Frerich J. Keil; Microporous and Mesoporous Materials, 29, 49, 1999.
- [3] 郭湘波 等; 石油炼制与化工, 44, 12, 1, 2013.

Determination of the Kinetic Parameters in the Methanol-to-Gasoline Reactions

Choe Jin A, Choe Chol Ho

We proposed the new MTG reaction model and calculated the kinetic parameters of the model. We compared the experimental results with the calculated values at different temperatures for various contact times and proved the accuracy of new kinetic model. The square deviation between the experimental and the calculated values is $0.91 \cdot 10^{-3}$.

Key words: MTG reaction, kinetic parameter