

Propane 의 脫水素 反應에 關한 研究

金英傑 · 李學聖* · 宋堯淳**

韓國科學院 化學工學科

(접수 1979. 10. 24)

A Study on Dehydrogenation of Propane

Young-Gul Kim, Hak-Sung Lee and Yo-Soon Song

Department of Chemical Engineering

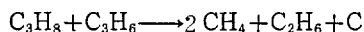
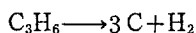
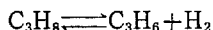
Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received October 24, 1979)

Abstract

The catalytic dehydrogenation of propane was investigated over chromia-alumina catalysts, without the addition of hydrogen, to determine the kinetic model, rate equations, and good operating conditions.

It was found that the results obtained in the temperature range of 540~640°C could be explained in terms of the following reaction steps:



Based on this scheme, the rate constants and activation energies were obtained.

The yield of propylene was highest with W/F of 30~35 g-cat/g-propane per hour; the yield at 600°C was 0.30 with W/F of 35.

要 約

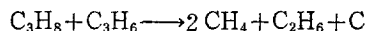
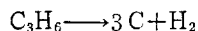
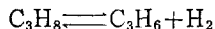
Propane 의 脫水素反應을 540~640°C 溫度범위內에서 Chromia-alumina 촉매를 使用하여 水素添加없이 反應器의 溫도와 單位質量當 反應時間(W/F)을 主變數로하여 Propylene 의 選擇도에 關해 最適反應條件을 조사하였다.

여러가지 反應 mechanism step 중 다음의 세 段階가 主宗을 이루고있음을 알았고 analog computer

* 忠南大德 化學研究所

** 全南大學校 工科學 化學工學科

를 사용하여 보다 쉽게 反應速度常數와 活性化 energy 를 구하였다.



1. 緒 論

Propane 의 脫水素反應에서 主生成物은 propylene 과 수소이며, 600°C 에서 촉매상에 coking 현상이 일어나는데 이는 촉매表面의 높은 surface energy 를 가진 site 에 生成된 propylene 이 강하게 吸着함으로 시작되고 그것이 다시 反應을 일으켜 不安定한 allene 이나, methyl acetylene 을 形成하고 이들은 다시 不安定한 polymer 를 形成하거나 또다시 分解됨으로서 촉매의 表面이나 反應器 壁에 生成된다고 說明되었다^{1,2)}.

Szepe 등³⁾은 이러한 촉매 deactivation 에 關한速度式을 提案하였으며, Chromia-alumina 촉매上에서 paraffin 계의 脫水素反應의 경우 Herington-Rideal 의 實驗結果를 간단한 式으로 다음과 같이 나타냈다.

$$a' = a_0' \exp(-\beta t) \quad (1)$$

Propane 의 脫水素反應에서 고려되어야 할 重要한 事項 두가지를 들면 첫째, 脫水素反應에는 熱力學的으로 전환율의 equilibrium limit 가 있다는 것이고^{2,7)} 둘째로는 촉매의 選擇이다.

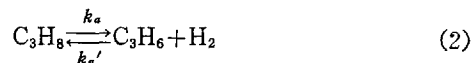
Kearby⁵⁾는 alumina, zirconia, titania, magnesia 등을 support 로하여 chromia, vanadia, molybdena, urania 등 중 두가지 以上の 酸化物을 사용한 촉매가 좋다고 說明하였다. 그러나 coke 生成을 적게 하고 propylene 의 selectivity 를 크게 하기 위하여 가장 널리 쓰이고 좋은 촉매는 18~20%의 chromia 를 alumina support 위에 分散시킨 것이라고 한다. Voltz⁶⁾ 등은 coke 生成을 줄이기 위해 surface chemistry 에 關한 研究을 하였다.

본 研究에서는 chromia-alumina 촉매를 사용하여 propane 의 脫水素에서 豫想되는 반응기구 model 과 실험結果를 比較하여 반응기구를 說明

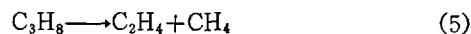
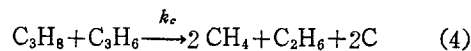
하였고 各 反應의 速度常數와 活性化 energy 를 구하였다.

2. 理 論

Propane 의 脫水素反應을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그러나 이 反應以外에 methane, ethylene, ethane, coke 를 만드는 副反應을 생각할 수 있다.



그러나 實驗結果에 의하면 (5), (6), (7)과 같은 반응은 거의 無視할 수 있다고 알려졌다⁷⁾.

또한 Hougen⁸⁾ 등은 propane 의 脫水素反應의 경우 平衡常數를 다음式과 같이 나타낼 수 있다고 報告 하였다.

$$\log K_p = -\frac{6093}{T} + 3.920 \log T - 1.342 \times 10^{-3}T + 0.1554 \times 10^{-6}T^2 - 3.9784 \quad (8)$$

平衡전환율, X_e , 는 다음과 같이 나타낼 수 있다^{2,7)}.

$$X_e = \left(\frac{K_p}{\pi + K_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

式 (8), (9)에 의하면 높은溫도와 낮은 壓力이 有利한 條件이 되겠지만 實際로 높은 溫度에서 는 副反應이 많이 일어나게 된다.

反應式 (2), (3), (4)에서 反應速度式을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

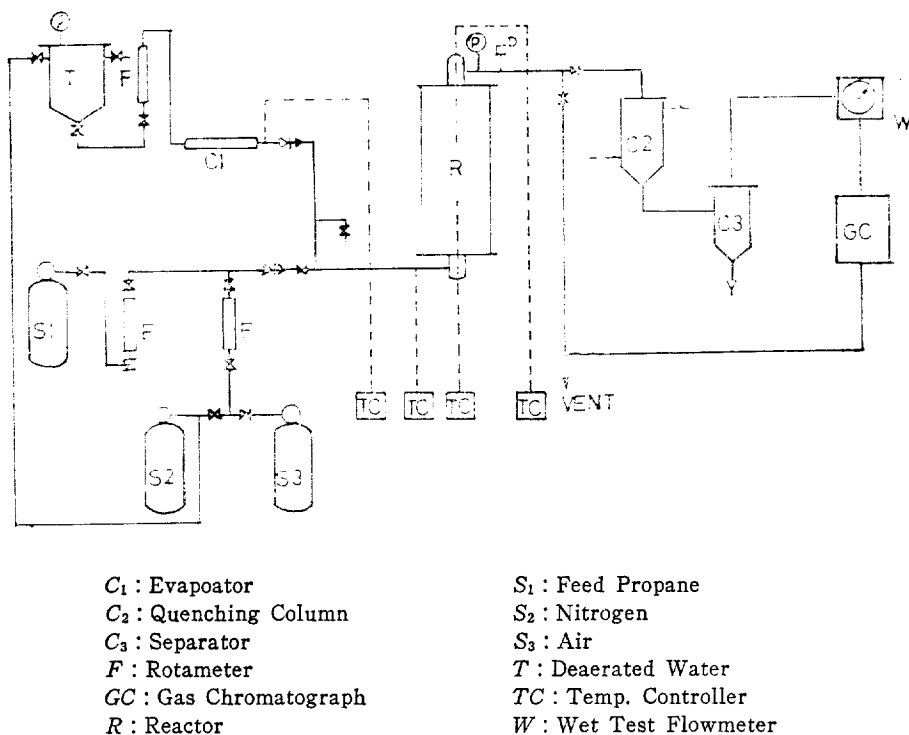


Fig. 1 Schematic Diagram of Apparatus

$$r_a - r_a' = k_a \left(P_{C_3H_8} - \frac{k_a'}{k_a} P_{C_3H_8} \cdot P_{H_2} \right) \quad (10)$$

$$r_b = k_b P_{C_3H_8} \quad (11)$$

$$r_c = k_c P_{C_3H_8} \cdot P_{C_3H_8} \quad (12)$$

한편 各成分에 對해 物質收支式을 세우면 다음과 같다.

$$\frac{d[C_3H_8]}{d(W/F)} = -r_a + r_a' - r_c \quad (13)$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{d(W/F)} = r_a - r_a' - r_b - r_c \quad (14)$$

$$\frac{d[C_2H_6]}{d(W/F)} = r_c \quad (15)$$

$$\frac{d[CH_4]}{d(W/F)} = 2r_c \quad (16)$$

$$\frac{d[H_2]}{d(W/F)} = r_a - r_a' + 3r_b \quad (17)$$

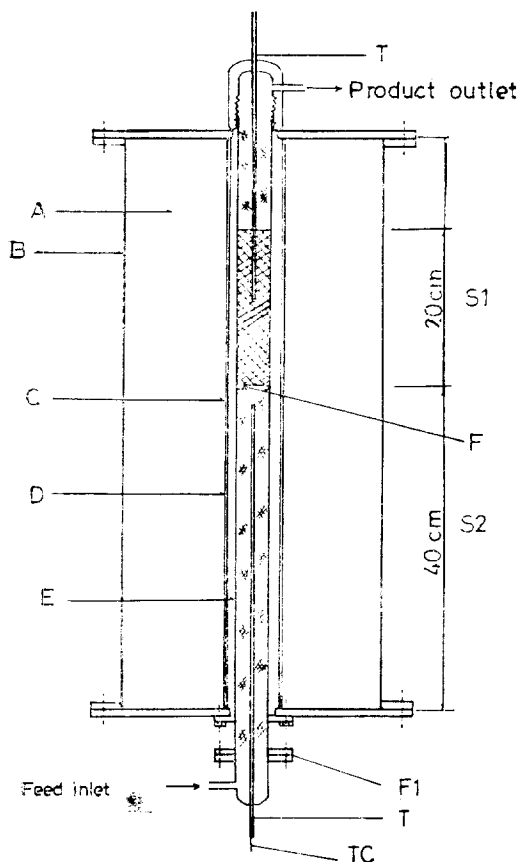
$$\frac{d[C]}{d(W/F)} = 3r_b + 2r_c \quad (18)$$

3-1 裝置 및 材料

使用된 촉매는 Harshaw Co.의 Chromia-alu-

mina(Cr-0211)로서 19 wt%의 Cr₂O₃를 含有하고 있고 ABD(apparent bulk density) 2.210g/cm³, BET 표면적 62 m²/g, Pore volume 0.3cc/g을 갖은 1/8"×1/8" pellet로 되어 있다. 實驗에 使用하기 前 600°C에서 4時間程度 燒成하였다. Propane의 純度는 99%以上이었으며 1%未滿의 ethane, ethylene, batane을 含有하고 있었다. 反應裝置와 反應器의 細部는 Fig. 1, Fig. 2에 나타냈다.

反應器는 內徑 2.1 cm 길이 70 cm인 stainless steel pipe이며 上端 20 cm 부분은 stainless steel wire mesh로 촉매층을 지지하도록 했으며, 下端 50 cm 부분은 ceramic Raschig ring을 충전시켜 preheating section으로 使用하였다. 反應器의 溫度는 proportional controller로 유지하였다. 生成物의 成分은 Gas chromatograph로 分析하였다.



- A : Calcined Alumina Powder
 B : Reactor Wall, 12" OD
 C : Alumina Tube
 D : Heating Coil
 E : Reactor St. St. 1" OD
 F : St. Steel screen
 F₁ : Copper ring
 S₁ : Reaction part
 S₂ : Preheater
 T : Thermo well
 TC : Thermocouple, CA

Fig. 2 Details of Reactor

3-2 實驗方法

Preheating section 과 약 35 cc 의 촉매층을 통과하면서 propane 이 반응하게 된다. 반응조건은 大氣壓에서 540~640°C 의 溫度범위에서 20°C 간격으로 溫度를 바꾸어가며, 반응시간은 1 시간으로 하였으며, 10 분마다 sample 을 뽑아 분석하였다.

3-3 觸媒의 再生

實驗을 하여 본 結果로 반응이 시작된 후 約 1 時間 지나면 촉매의 活性度가 낮아짐을 볼 수가 있었다. 따라서 本 研究에서는 1 分間 반응시킨 후 15 分間 窒素로 purge 하고 30 分間 空氣로 各各의 반응溫度에서 生成된 coke 를 태운 다음 다시 그 溫度에서 窒素로 15 分間 purge 시키는 再生節次를 使用하였다. 일단 再生된 촉매의 活性를 알아 보기 위하여 各 반응온도에서 一定한 W/F 에 對해 같은 實驗을 반복해 본 結果 같은 전환율을 얻을 수가 있어 이와같은 節次가 촉매를 完全히 原點으로 活性化하여 준다고 確認이 되었다.

3-4 生成物의 分析

生成된 物質의 分析은 Varian Model 920 Gas Chromatograph 를 使用하여 했으며, 80~120 mesh Porapak Q Column(1/8 inch×20 ft)로 hydrocarbon 을 그리고 molecular sieve(5 A 와 13 X, 1/8 inch×10 ft) column 으로 水素를 各各 分析하였다. He flow rate 는 60 cc/min, column 온도는 100°C, detector 온도는 150°C 로 하였다. Thermal Conductivity detector 를 使用하였다.

4. 結果 및 考察

4-1 熱分解反應의 影響

熱分解反應의 效果와 stainless steel 반응기 壁의 촉매작용을 調査하기 위하여 촉매를 충전시키지 않고 500~660°C 에서 실험을 하여 보았다. 結果로 얻은 전환율과 溫度, selectivity 와 전환율의 關係를 Fig. 3 에 나타 내었다.

4-2 平衡轉換率

Propane 의 脫水素反應은 Fig. 4 에 나타낸 것과 같이 본 실험의 범위에서 전환율의 한계를 갖고 있다.

大氣壓, 600°C 에서 平衡 전환율은 50% 이나 이 條件에서 實際로는 固體炭素粒子가 形成되기 때문에 촉매의 수명을 단축시키며 propylene 의

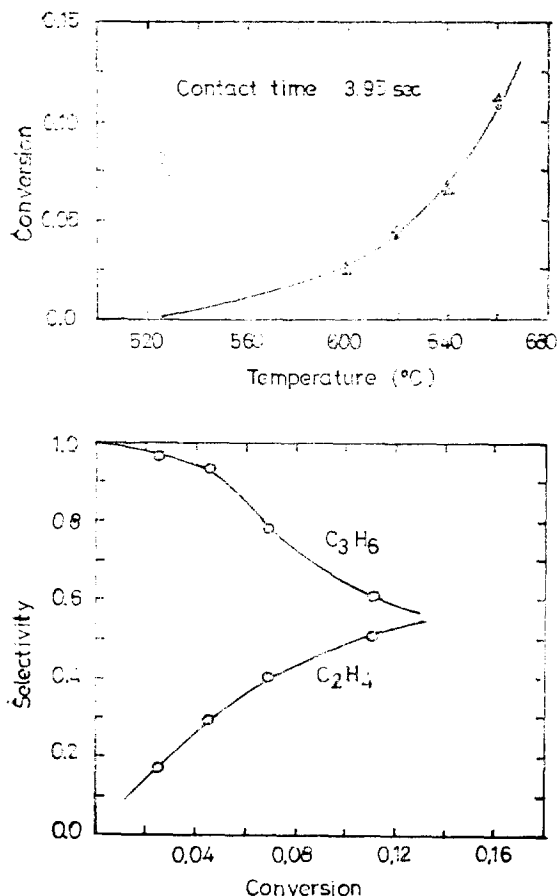


Fig. 3. Conversion and Selectivity in Blank Run.
(avg. contact time 3.95 sec)

selectivity도 떨어진다.

4-3 Propylene 收率에 對한 space velocity의 影響

Space velocity와 propylene의 yield의 關係를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 처럼 propylene의 수율은 W/F가 30~35 g-cat/g-mole propane/hr에 도달할 때까지 증가하나 이 近處를 넘어서면 W/F의 증가에 따라 收率은 더 증가하지 않는다.

Tyuraev⁷⁾의 유동층 반응기에서도 같은 實驗結果가 나왔고 또 고정층 반응기의 yield가 유동층에서보다 높다고 報告되었다.

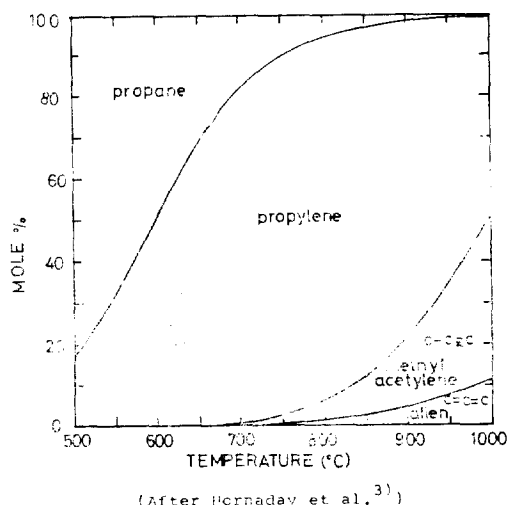


Fig. 4. Propane Dehydrogenation Equilibria at 1 atm.

4-4 反應溫度的 影響

전환율과 selectivity에 對한 온도의 影響이 Fig. 6과 Fig. 7에 표시되었다.

4-5 촉매 deactivation과 coke 生成

1時間동안 一定한 條件에서 反應을 시키면서 10分마다 生成分을 分析하였으며, 時間에 따른 전환율의 變化를 Table 1에 나타내었다.

여기서 알 수 있듯이 전환율에서 본 촉매의 活性度는 반응시작 후 50分지나면 約 6% 減少하게 된다. 반응중에 生成된 coke는 촉매층 뿐만 아니라 반응기 壁에도 달라붙게 되어 반응기의 壓力損失을 增加 시키게 되어 마치 反應壓力이 높아진 것과 같은 效果를 가져오며, 따라서 평형 전환율의 한계 때문에 전환율이 減少하게 된다.

Hornaday²⁾등의 實驗結果에 의하면 propylene으로부터 allene이나 methyl acetylene 같은 不安定한 物質이 二次的 反應을 通해 生成되며, 이윽고 反解되어 炭素粒子을 形成한다고 한다. 따라서 Wheeler 등⁹⁾의 理論에 따라 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 와 같은 反應이 일어날 경우 中間生成物인 B의

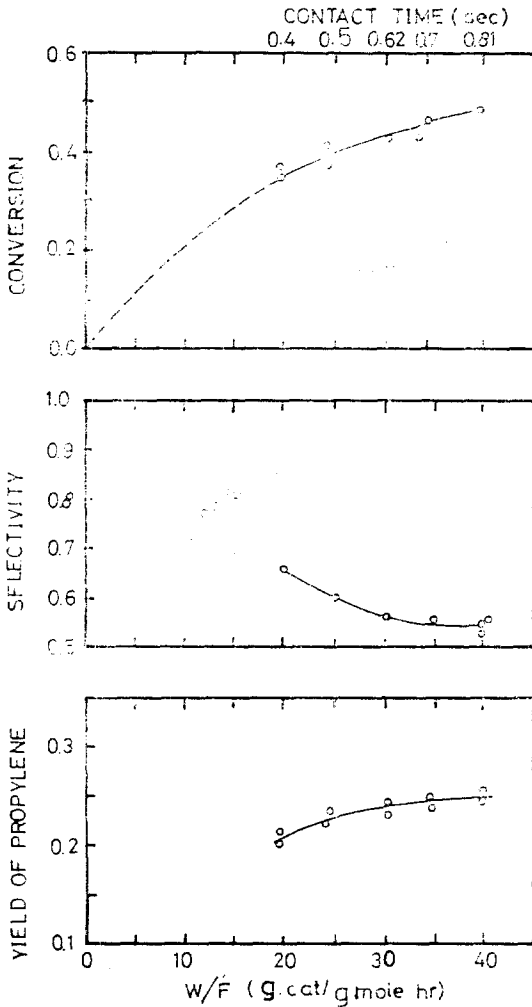


Fig. 5. Relation of W/F to Conversion, Selectivity and Yield at 580°C

selectivity를 증가시키기 위해서는 큰 Pore size를 가진 촉매를 사용함으로써 coke의 생성을 줄일 수 있을 것이다.

또한 촉매 표면의 acid site의 活性代 energy를 줄이거나 다른 物質을 첨가하여 活性化 energy가 높은 acid site에 吸着되도록 함으로써 coke의 생성을 減少시킬 수 있을 것이다. 이 研究는 앞으로 좀더 할 必要가 있겠다. 본 實驗에서 전환율에 따른 固體炭素粒子的 形成을 Fig. 8에 나타 내었다.

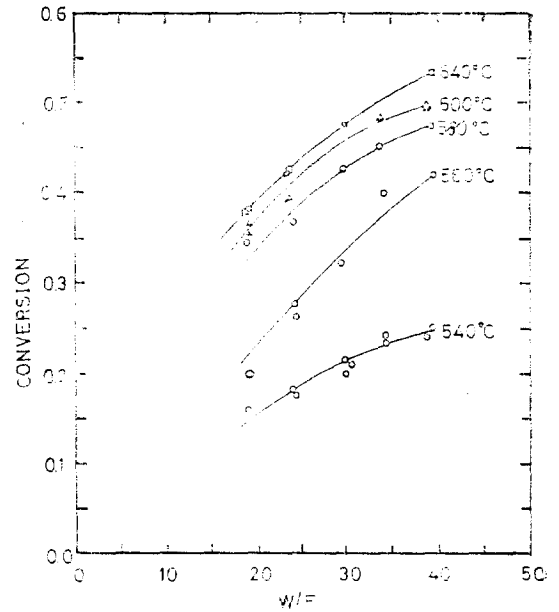


Fig. 6. Conversion at Various Temperatures

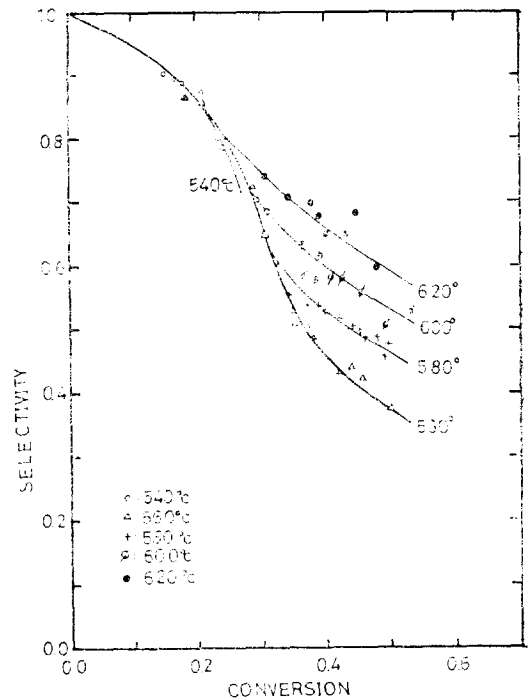


Fig. 7. Selectivity vs. Conversion at Various Temperatures

Table 1. Comparison of Product Distribution Before and After Catalyst Regeneration

	Weight Ratio							
	WHSV=0.248, avg. contacttime 0.690, steam/propane 3.01							
	H ₂	C	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	Conversion
Before regeneration	0.102	0.428	0.094	0.199	0.019	0.064	0.094	0.905
After regeneration	0.103	0.446	0.089	0.191	0.017	0.062	0.091	0.909

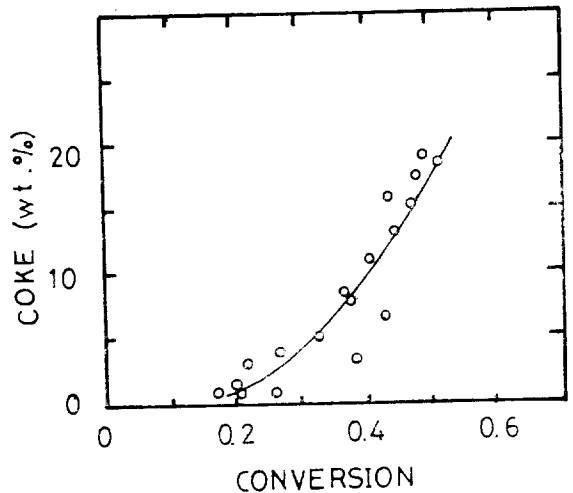


Fig. 8. Coke Formation vs. Conversion

4-6 反應速度常數의 決定

實驗結果 生成된 ethylene의 量은 촉매를 충전하지 않은 熱分解反應의 경우와 거의 같음으로 無視할 수 있었다. 物質收支式 (13)~(18)에서 $\frac{d[i]}{d(W/F)} = \Delta i$ 로 놓고 各 反應速度를 나타내면 다음과 같다.

$$-3 \Delta C_{C_3H_8} + 3 \Delta C_{C_3H_6} + \Delta H_2 = 7(r_a - r_{a'}) \quad (19)$$

$$\Delta C_{C_3H_8} - \Delta C_{C_3H_6} + 2 \Delta H_2 = 7 r_b \quad (20)$$

$$-4 \Delta C_{C_3H_8} - 3 \Delta C_{C_3H_6} - \Delta H_2 = 7 r_c \quad (21)$$

式 (13)~(18)과 같은 연립微分方程式을 풀기 위해서는 digital computer를 使用할 수도 있으나 analog computer를 使用하는 것이 보다 簡便하다. 위 式에서 Δi 들은 實驗 data를 數值微

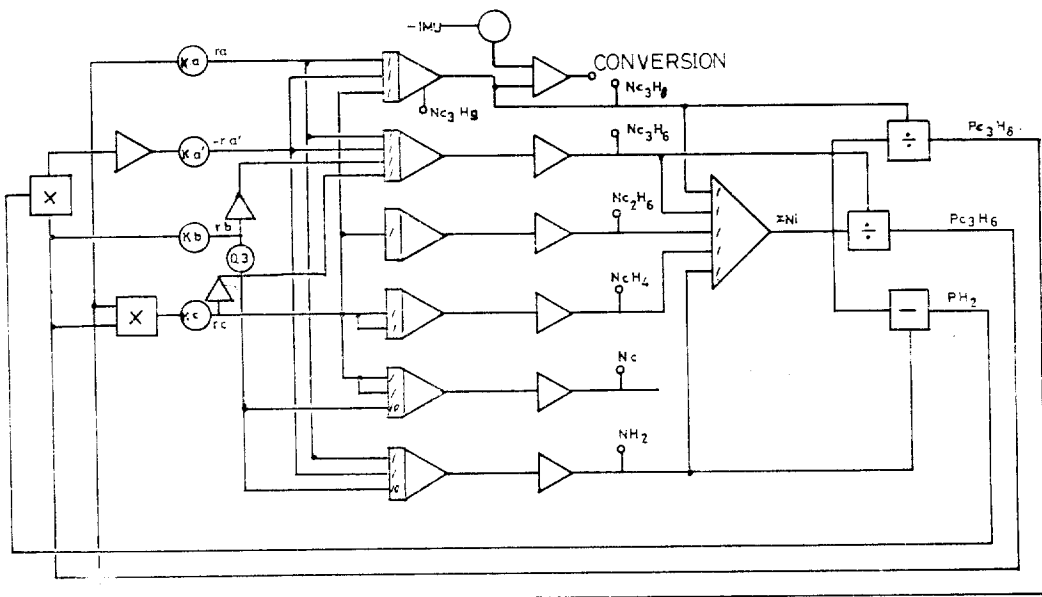


Fig. 9. Analog Circuit

Table 2. Initial value of reaction constants(W/F=25gcat./mole/hr.)

Reaction Temp. (°C)	Partial pressure atm			$\Delta i \times 10^3$			Reaction rate $\times 10^3$			Reaction constants $\times 10^3$			
	$P_{C_3H_8}$	$P_{C_3H_6}$	P_{H_2}	$-\Delta C_3H_8$	ΔC_3H_6	ΔH_2	$r_a - r_{a'}$	r_b	r_c	k_a	$k_{a'}$	k_b	k_c
540	0.682	0.140	0.167	4.64	3.2	6.2	4.25	0.65	0.39	10.2	115.3	4.65	4.1
560	0.527	0.147	0.289	10.6	3.4	17.3	8.46	2.93	2.14	37.7	263.4	2.00	27.6
580	0.403	0.147	0.413	8.2	3.54	18.6	7.68	3.64	0.51	57.9	267.1	25.7	9.0
600	0.390	0.167	0.385	6.9	6.0	8.9	6.8	0.70	0.10	34.7	105.4	4.2	1.5
620	0.390	0.210	0.389	9.9	5.0	11.1	7.97	1.04	1.93	29.4	59.9	4.9	23.4
640	0.344	0.213	0.452	11.2	-8.5	58.3	9.49	7.97	1.71	34.7	48.2	70.8	44.3

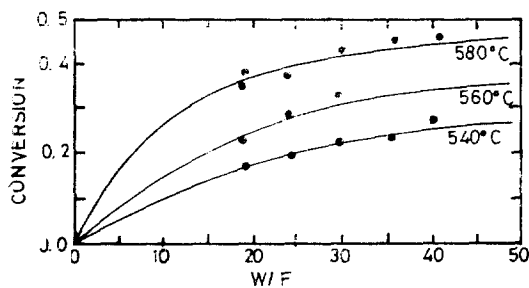
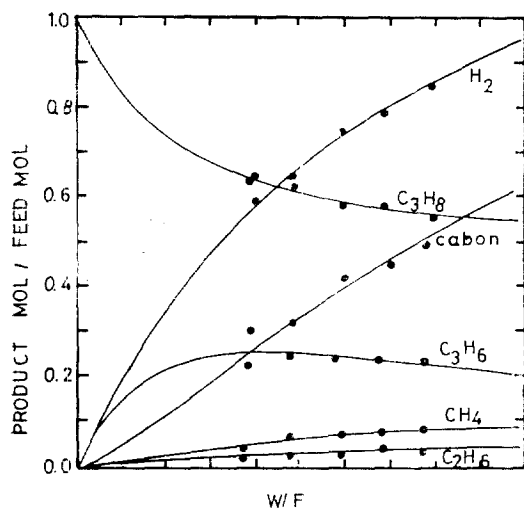


Fig. 10. Conversion and Selectivity vs W/F at 580°C (solid lines-calculated)

분하여 代入하고 各各의 反應速度를 求할 수 있다. 또 式 (10)~(12)에서 各成分의 分壓은 理想氣體로 假定하여 mole 농도로 바꾸고 평형정수, K_p , 는 $k_{a'}/k_a$ 와 같음으로 式 (8)에 의해 求하면 各各의 反應速度常數를 求할 수 있다. 여기서 數值微分한 初期의 反應常數값을 Table 2에 나타내었다.

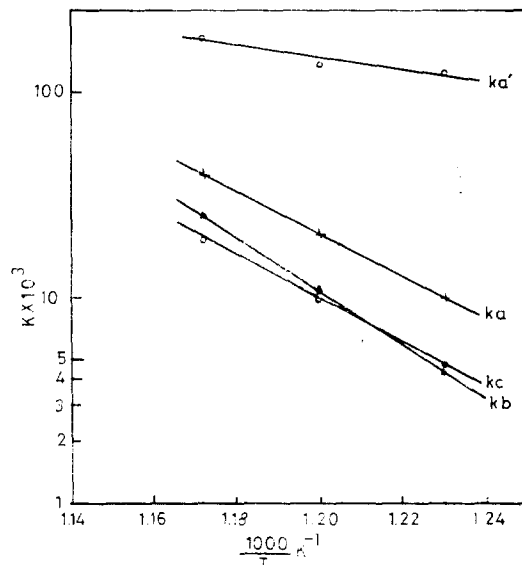


Fig. 11. Temperature Dependence of Rate Constants

EAI의 PACER 500 Analog Computer를 사용하여 Fig. 9에 나타낸 analog circuit로 計算하였다.

實驗値와 analog computer 計算値와의 比較를 몇個만 例들들어 Fig. 10에 나타내었다.

結果로 얻어진 反應速度常數 k_a , $k_{a'}$, k_b , k_c 를 Table 3에 나타냈으며 또한 Arrhenius plot

Table 3. Reaction Constants Obtained From Analog Calculation

Temp.	$K_a \times 10^3$	$K_{a'} \times 10^3$	$K_b \times 10^3$	$K_c \times 10^3$
540	11.5	130.1	4.5	4.7
560	20.0	143.0	11.0	10.0
580	41.0	189.0	25.5	14.0

(Fig. 11)에 의해 각 k 에 該當하는 活性化 energy를 求하였다.

$$E_a = 4.54 \times 10^{10} \cdot \exp(-47,100/RT)$$

$$E_a' = 3.42 \times 10^2 \cdot \exp(-12,800/RT)$$

$$E_b = 2.96 \times 10^{14} \cdot \exp(-62,900/RT)$$

$$E_c = 3.34 \times 10^{10} \cdot \exp(-47,800/RT)$$

5. 結 論

18% chromia를 activated alumina support에 입힌 촉매에 의한 propane의 脫水素反應에서는 propylene과 水素가 主生成物이었다. 大氣壓下에서 540~640°C 범위의 反應溫度를 使用하였을 때 W/F 30~35에서 propylene의 수율이 최대化 되었고 600°C의 경우 수율이 0.30이었다. 物質收支로부터 反應速度常數를 計算하고 Arrhenius plot 으로부터 活性化 energy를 求하였다.

Nomenclature

E	Activation energy(cal/g mole)
F	Flow rate of feed propane(mole/hr)
K_p	Equilibrium constant for a reaction
P_i	Partial pressure of i component
R	Gas constant(cal/g mole °K)
T	Absolute temperature(°K)
W	Weight of catalyst(g)
X	Equilibrium conversion
a_0	Initial activity
a'	Activity based on conversion
k_a, k_b, k_c, k_a'	Specific reaction rate constants
r_a, r_a', r_b, r_c	Specific reaction rates(g mole/g cat./hr)
t	time
$[i]$	Molar concentration of species " i "

β Deactivation rate constant

π Total pressure

References

1. A.W. Richie, R.D. Hawthorn, and A.C. Nixon, I & EC, PD & D, **4**(1965), 129.
2. G.F. Hornaday, F.M. Ferrell, and G.A. Mills, "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", **4**(1961), 451.
3. Stephen Szepe and O. Levenspiel, "Proceedings of the 4th European Symposium on Chemical Reaction Engineering", (1968), 265.
4. Stalinovy Zavody, Czechoslovakia Pat. 667,130(1952).
5. K.K. Kearby, "Catalysis", P. Emmett ed., Reinhold, New York, 1955, Vol. 3, Chap. 10.
6. S.E. Voltz and S.W. Weller, J. Phys. Chem., **59**(1955), 569.
7. SRI Report, No. 29A, (1971).
8. O.A. Hougen, K.M. Watson, and R.A. Ragatz, "Chemical Process Principles", Wiley, New York, 1960, Part 2.
9. A. Wheeler, "Advances in Catalysis", **3** (1951), 249.
10. Phillips Petroleum Company, US Pat. 3,275,705(1966).
11. D.W. Henderson and J.H. Ruley, US Pat. 3,439,061(1969).
12. C.K. Thomas, I & EC **41**(1949), 2564.
13. H. Pines, J. Am. Chem. Soc. **82**(1960), 3652.
14. C.J. Plank, D.J. Sibett, and R.B. Smith, I & EC **49**(1957), 742.