

## Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒上에서 벤젠의 氣相水素化反應

文世基 · 金炯辰 · 南兌熙

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1981. 5. 17)

## Gas Phase Hydrogenation of Benzene on a Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Sei-Ki Moon, Hyung-Jin Kim and Tai-Hee Nam

Department of Chemical Engineerig, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133 KOREA

(Received May 17, 1981)

### 要 約

연속식 미분 반응기를 사용하여 반응온도를 323 K에서 536.5 K까지 변화시키면서  $\alpha$ -알루미나를 담체로 한 Rh 촉매상에서 대기압하의 벤젠의 기상 수소화반응을 행하였다.

반응의 주 생성물은 사이클로헥산이었으며 사이클로헥센은 무시할 수 있을 정도의 미량이었다. 활성화에너지는 383 K 이하의 반응온도에서 48.1 kJ/mol 이었고, 473 K 이상의 반응온도에서는 -62.8 kJ/mol 이었다. 최대 반응속도가 나타나는 현상과 제안된 반응기구를 고찰하였으며, 최대 반응속도를 나타내는 온도는 수소분압이 96 kPa 일때 453 K 였고, 24 kPa 일때는 408 K 였다.

### Abstract

The kinetics of benzene hydrogenation over a rhodium- $\alpha$ -alumina catalyst was studied in a differential flow reactor with temperature range from 323 K to 536.5 K, benzene partial pressures from 0.67 kPa to 5.33 kPa and hydrogen partial pressures from 24 kPa to 96 kPa. The main reaction product was cyclohexane and some cyclohexene was detected but its amount was very small to be neglected. The apparent activation energies of the hydrogenation reaction appeared 48.1 kJ/mol in the temperature range of 323-383 K, and unusually -62.8 kJ/mol between 473~536.5 K revealing the existence of maximum rate at certain tem-

perature range. The temperature of the maximum rate shifted from 453°K at 96 kPa hydrogen pressures to 408 K at 24 kPa. All these phenomena are examined and the reaction mechanism also suggested.

## I. 서 론

Sabatier 와 Sendrens 가 처음으로 Ni 촉매를 사용해서 유기화합물에 대한 수소화반응을 시도한 이래, Adams 와 Marshall 을 위시한 많은 연구자들이 VIII 족의 전이금속을 촉매로 한 방향족 화합물의 수소화반응에 대하여 연구하여 왔지만<sup>1)</sup>, 벤젠의 기상 수소화반응의 반응속도론적 해석이나 반응기구에 대하여 완전한 일치를 보지 못하여 왔다.

Balandin 과 Trapnell<sup>2), 3)</sup> 은 벤젠의 기상 수소화반응을 촉매의 기하학적 구조를 이용하여 설명하였고, Rooney 등<sup>4), 5)</sup> 은 금속촉매 표면에서의 벤젠 흡착을 설명하는  $\pi$ -complex 중간체를 제시하였으며, Candy 등은<sup>14), 15), 12)</sup> 벤젠이  $\pi$ -complex 와 해리흡착형으로 촉매 표면에 흡착된다고 하였다. 벤젠과 수소가 촉매 표면에 흡착될 때 Motard<sup>7)</sup> 등은 경쟁흡착을 한다고 하였으나, 다른 연구자들<sup>8), 11)</sup> 은 이를 부인하였다. 또한 수소의 화학흡착<sup>6)</sup>, 해리 흡착된 수소원자의 첨가<sup>4), 8), 10), 13)</sup>, 수소분자의 첨가등이 연속단계라고 하는 반응기구와 반응속도식이 많은 연구자들에 의하여 제시되었으며 최근에 van Meerten 등<sup>12)</sup> 은 Snagovskii<sup>9)</sup> 의 연구를 토대로 하여 조절할 수 있는 연속단계(adjustable rate determining step)와 일련의 느린 반응단계로 이루어진 3 개의 가능한 반응기구를 제시하였다. 또한 VIII 족 전이금속촉매를 이용한 벤젠의 수소화반응은 주로 Ni, Pt 촉매를 사용하였고, 453 K 이하의 반응온도에서 활성화에너지가 37.6~67 kJ/mol<sup>6), 9), 16), 18), 22)</sup> 정도임을 밝힌 바 있으며, 453 K 근처에서 반응속도의 최대가 나타난다고 하였다.<sup>9), 18), 19), 20)</sup>

이상의 연구결과를 토대로 하여 본 연구에서는  $\alpha$ -알루미나를 담체로한 Rh 촉매상에서 벤젠

의 기상수소화 반응을 반응온도 323~539.5 K 및 대기압하에서 행하였다. 온도에 따른 반응차수, 활성화에너지 및 반응속도의 최대점을 얻고자 하였으며, 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하다가 감소하는 현상을 이미 제안된 반응기구를 이용하여 고찰하고자 하였다.

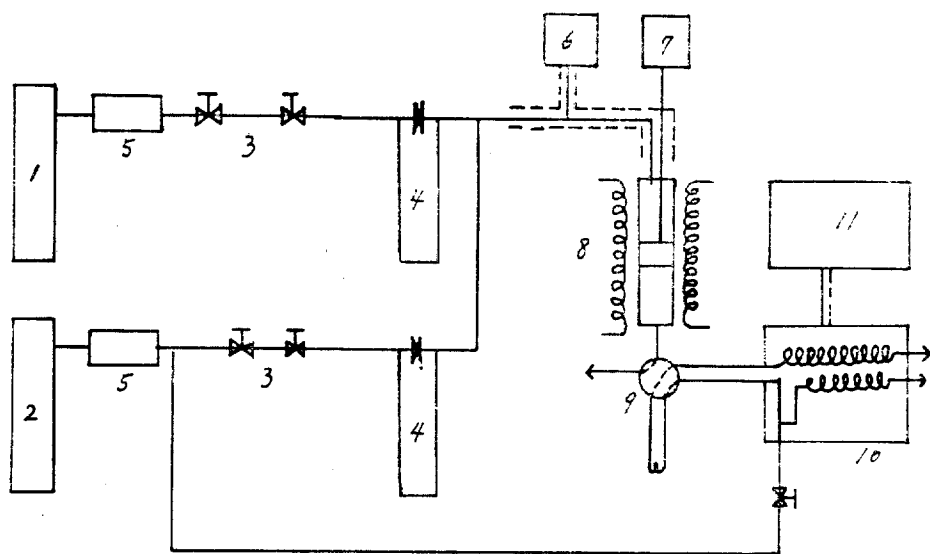
## II. 실험

### (1) 장치 및 실험방법

본 실험에서는 연속식 소형 반응기를 사용하였으며 실험장치의 구성은 Fig. 1 에 나타내었다. 반응관은 직경 8 mm, 길이 20 cm 인 pyrex 유리관으로서 반응관의 중간 부위에 glass filter (200 mesh)를 달아 촉매를 충전할 수 있도록 제작하였다.

micro feeder 로 부터 공급되는 벤젠은 수소와 헬륨의 혼합기체가 흐르는 관내로 주입되며, 이 벤젠이 반응기를 통과하기 전에 기화될 수 있도록 관을 예열하였다. 수소는 몰레큘라 시이브 trap 을 사용하여 정제하였으며 needle valve 로 유속을 조절하였고, 유속 측정에는 capillary 유량계가 사용되었다. 촉매층의 온도는 CA 열전대를 이용하여 측정하였고 반응 생성물은 가스스크로마토 그래프(Shimadzu GC 3BT)로 분석하였다. 수소분압 24~96 kPa, 벤젠분압 0.67~5.33 kPa 범위에서 반응을 진행하였으며, 기체의 유속을 일정하게 유지하기 위하여 헬륨을 사용하였다.

사용한 촉매량은 30 mg 이었고 온도 구배를 줄이기 위하여 촉매입자와 같은 크기의 석영을 60 mg 정도 혼합하여 반응기에 충전하였다. 오차가  $\pm 1$  K 이내인 수온 온도 조절기를 부착하였고, 반응물의 전화율은 2%이내였다.



- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. He cylinder          | 2. H <sub>2</sub> cylinder |
| 3. Needle valve         | 4. Capillary meter         |
| 5. Molecular Sieve trap | 6. Benzene feeder          |
| 7. Thermocouple         | 8. Reactor                 |
| 9. Gas sampler          | 10. Gas Chromatograph      |
| 11. Recorder            |                            |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

## (2) 촉매

$\gamma$ -알루미나(日本 住友社, 活性 알루미나, NE OBEAD)를 48~60 mesh로 분쇄한 후 1473 K에서 20시간 열처리하여  $\alpha$ -알루미나로 변환시켰다. RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(日本 三津和 化學)의 용액에  $\alpha$ -알루미나를 넣고 흡착시킨 후 20시간 건조시키고, 723 K에서 4시간 동안 수소기류중에서 환원시켜 0.5 wt% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 반응은 수소 기류중에서 523 K로 2시간 동안 활성화시킨 후 행하였다. 분석은 반응 개시 후 2~6시간 사이에서 시료를 취하여 행하였고, 촉매의 재현성은  $\pm 10\%$  이내였다. 담체로 사용한  $\alpha$ -알루미나는 벤젠의 수소화반응에 대하여 활성을 가지고 있지 않았다.

사용한 촉매의 BET(N<sub>2</sub>) 표면적은 80m<sup>2</sup>/g이었으며, thiele modulus는 매우 작아서 effectiveness factor를 1로 간주하였다.

## III. 결과 및 고찰

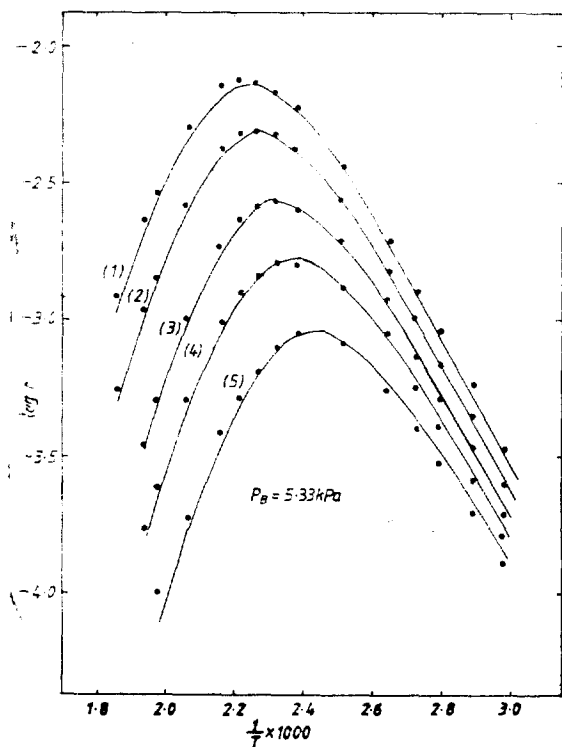
벤젠의 기상 수소화반응을 연속식 소형 반응기를 사용하여, 반응온도 범위 323~536.5 K, 대기압하에서 조사하였다.

반응물의 주 생성물은 사이클로헥산이었으며 사이클로헥센은 무시할 수 있을 정도의 미량이어서 사이클로헥산만을 반응의 생성물로 간주하였다. 벤젠의 전환율이 2% 이내인 범위에서 반응을 행하였으며, 미분반응기로 볼 수 있으므로 반응속도는  $r = \frac{F}{W} X$ 이다. 반응속도를 벤젠과 수소분압의 지수함수로 표시한 (1)식으로부터 활성화에너지와 반응차수를 구하였다.

$$r = k P_{H_2}^m P_B^n \quad (1)$$

온도 및 수소분압에 따른 반응속도의 변화를 Fig. 2에 도시하였다.

383 K 이하에서는 온도가 증가함에 따라  $\log r$ 은 거의 직선적으로 증가하였으며, 여기에서 구



1.  $P_{H_2} = 96 \text{ kPa}$
2.  $P_{H_2} = 72 \text{ kPa}$
3.  $P_{H_2} = 48 \text{ kPa}$
4.  $P_{H_2} = 36 \text{ kPa}$
5.  $P_{H_2} = 24 \text{ kPa}$

Fig. 2. Effect of the temperature(K) on the rate of hydrogenation

한 활성화에너지는  $48.1 \text{ kJ/mol}$  이었고  $473 \text{ K}$  이상에서의 활성화에너지는  $-62.8 \text{ kJ/mol}$  이었다. Ni, Pt 등의 촉매를 사용한 연구에 의하면<sup>6), 9), 16), 18), 22)</sup>  $453 \text{ K}$  이하의 반응온도에서 활성화에너지는  $37.6 \sim 67 \text{ kJ/mol}$  정도이고,  $473 \text{ K}$  이상에서는  $-96 \text{ kJ/mol}$  정도로서 낮은 온도에서는 본실험의 결과는 이들과 잘 일치하였으나 높은 온도에서는 약간의 차이가 있었다. 이는 금속의 함량 및 분산의 정도에 따라 금속 표면에 대한 반응물의 흡착열이 달라질 수 있으며, 반응물의 표면 피복율은 반응물의 분압과 반응 온도에 의존하기 때문에 촉매 및 실험조건 등에 의하여 활성화에너지의 차이가 있는 것으로 생각된다.

반응속도가 최대가 되는 온도는 수소분압이

$24 \text{ kPa}$  에서  $408 \text{ K}$  이고,  $96 \text{ kPa}$  에서는  $453 \text{ K}$  이었으며, 이 온도를 넘으면 반응속도가 감소하였다. 이와 같은 현상은 촉매피독현상, 확산한계현상, 열역학적 평형, 흡착량의 감소 및 벤젠의 반응성의 변화 등으로 설명될 수 있다. 그러나 고온에서는 열분해로 생성된 유기물에 의해 촉매피독현상이 일어날 수 있지만, 본 실험에서는 열분해에 의한 생성물을 감지할 수 없었고 온도의 급격한 증감에 따른 활성의 저하도 거의 없었으며, thiele modulus가 매우 작아 effectiveness factor  $\cong 1$  로 생각할 수 있으므로 열분해에 의한 촉매피독현상이나 확산한계현상의 영향은 아니라고 생각된다. 또한 본 실험의 전환율은 평형전환율에 비해 훨씬 낮고 생성된 사이클로헥산은 빠른 수소기류에 의해 쉽게 제거되어 평형에 도달하지 못하므로 열역학적 평형에 의하여 반응속도가 감소하는 현상이라고 할 수도 없다. 벤젠이 촉매표면에 흡착될 때 고온에서는 해리흡착형이 형성되어 벤젠의 반응성이 변화함으로써 반응속도의 최대가 나타날 수 있다. 이와 같은 반응성의 변화에 의해 반응속도의 최대가 나타난다면 수소의 분압이 바뀌어도 반응속도의 최대가 나타나는 온도가 같아야 한다. 그러나 수소의 분압이 낮아질수록 반응속도의 최대가 나타나는 온도가 낮아졌으므로 벤젠의 반응성의 변화에 의한 현상이라고 할 수도 없었다. 따라서 이와 같은 현상은 각 수소분압에 대하여 반응속도가 최대인 온도 이상이 될 경우 온도가 증가함에 따라 표면반응의 속도상수는 증가하고 반응물의 화학흡착량이 불충분하여 촉매표면 점유도가 감소하므로써 반응속도가 감소한다고 생각된다. Franco의 TPD 실험에 의하면,<sup>18)</sup> 수소가 흡착되는 온도에 따라 동일한 site에서 일어나는 흡착형태가 서로 다르고 온도가 증가함에 따라 탈착량도 증가하다가 감소하며 최대가 되는 온도가 생기는데, 이 온도는 반응속도가 최대인 온도와 일치한다고 하였다.

수소분압과 반응속도와의 관계를 Fig. 3에 도시하였다. 수소분압에 대한 반응차수는  $383 \text{ K}$  이하에서  $0.7$  차이였고,  $473 \text{ K}$  이상에서는  $2.6$  차이었다. 그러나  $403 \sim 453 \text{ K}$  사이에서는 수소의

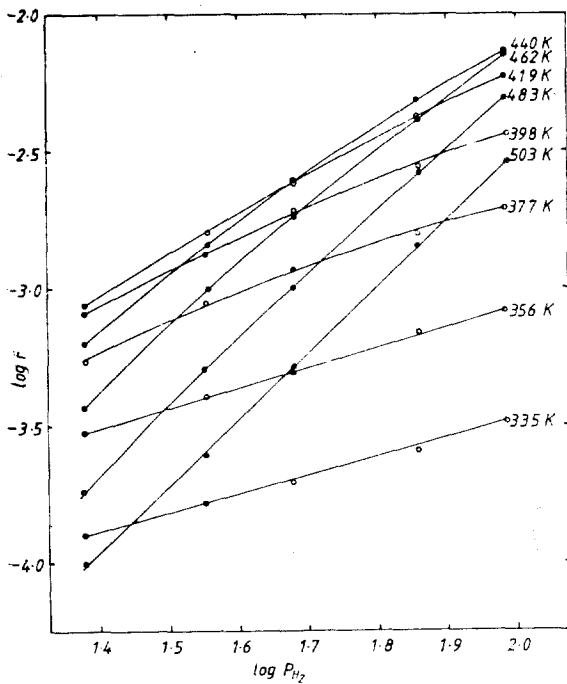


Fig. 3. Rate of benzene hydrogenation as a function of hydrogen partial pressure (from Fig. 2);  $P_B = 5.33$  kPa

분압이 작아질수록 반응속도가 급격히 감소하였으며 반응차수도 현저히 변화하였다. 이는 수소 분압이 작아질수록 수소의 화학흡착량이 작아져서 벤젠의 수소화반응에 필요한 수소의 흡착량이 부족하기 때문이며 이로 인해서 반응의 율속 단계가 변화하는 구간으로 생각된다. 온도에 따른 수소분압의 반응차수를 Fig. 4에 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 반응차수도 증가하였으며 수소분압이 작아질수록 반응차수의 변화가 빨리 일어나는 경향을 나타내었다.

벤젠분압과 반응속도와의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 벤젠분압에 대한 반응차수는 383 K 이하에서 0.1 차이였으며 473 K 이상에서는 0.3 차이였다. 수소분압에 대한 반응차수와는 달리 벤젠분압에 대한 반응차수는 온도가 증가하여도 거의 변화가 없었는데, 이는 벤젠이 수소보다 강한 흡착을 하기 때문에 본 실험범위에서는 벤젠의 흡착량이 벤젠분압에 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 낮은 온도에서는 벤젠분압이 변하여도 반응속도는 거의 선형적으로 변화했으나 높은 온도에서는 벤젠분압이 작아질수록 반

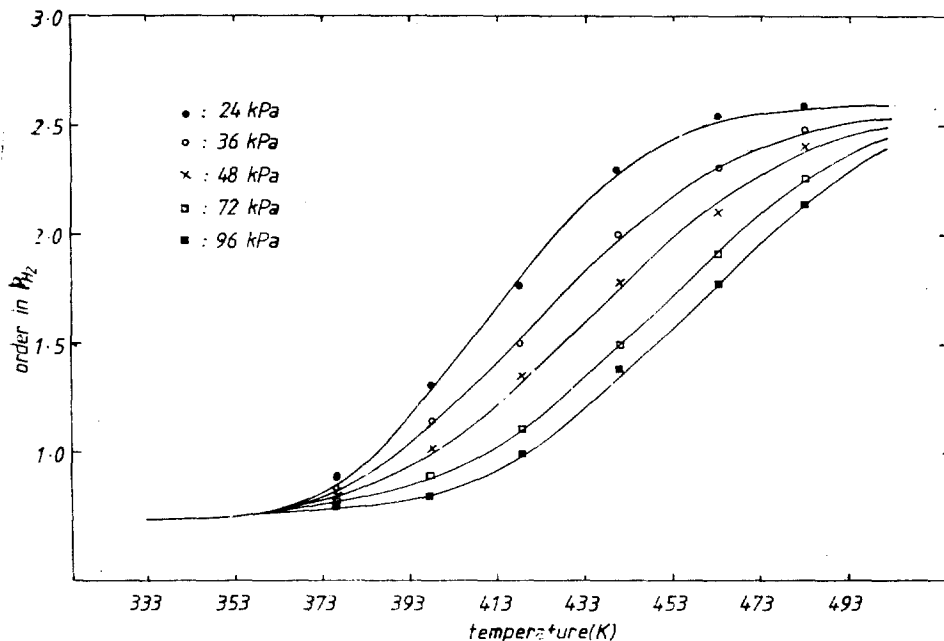


Fig. 4. Order of reaction in hydrogen pressure as a function of temperature (from Fig. 3)

응속도가 감소하는 변화폭이 커졌으며 반응차수가 증하는 경향을 나타내었다. 이는 벤젠분압이 본 실험범위보다 작아지면 벤젠의 흡착량이 작아져서 벤젠분압에 대한 반응차수가 1차로 되어질 수 있음을 의미하는 것이다. 여러가지 촉매상에서 행하여진 벤젠의 기상 수소화반응에 대한 반응차수의 연구에 의하면<sup>(6), (9), (13), (16), (17), (18)</sup> 광범위한 온도범위에 대하여 벤젠분압에는 0~1차 수소분압에는 0.5~3차로 의존함을 보이고 있다.

반응속도의 최대가 나타나는 현상과 반응차수가 변화하는 현상을 규명하기 위하여 벤젠의 해리흡착형이 반응성있는 벤젠의 평형흡착량에 영향을 주지 않는다고 가정하여 van Meerten과 Coenen<sup>(10)</sup>이 제안한 식을 검토하였다. 즉 수소원자의 첨가반응은 각 단계에 대하여 모두 같은 속도상수를 갖는다고 할 경우, 반응속도식은

$$r = k_+ \cdot \frac{(b_{H_2} P_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_{H_2} P_{H_2})^{1/2}} \cdot \frac{b_B P_B A^5}{b_B P_B (6A^5 + 5A^4 + 4A^3 + 3A^2 + 2A + 1) + A^5 + A^4 + A^3 + A^2 + A + 1} \quad (2)$$

이다.  $k_+$ 는 정반응의 속도상수이고  $b_{H_2}$ ,  $b_B$ 는 수소 및 벤젠의 흡착 평형상수이며  $A$ 는  $k_+ (b_{H_2} P_{H_2})^{1/2} / k_-$ 이다.

(2)식을 Rosenbrock 법<sup>(21)</sup>에 의한 비선형 최소자승법으로 최소화 하였으며 이때 목적함수  $\phi_{obj}$ 는 다음과 같이 설정하였다.

$$\phi_{obj} = \sum_{i=1}^{120} \left( \frac{\log r_{exp,i} - \log r_{cal,i}}{\log r_{exp,i}} \right)^2 \quad (3)$$

여기서  $i$ 는 실험횟수이고  $r_{exp,i}$ 와  $r_{cal,i}$ 는 각각 실험 및 계산에 의한 반응속도이다. (2)식에서 구한 반응속도를 Fig. 2와 Fig. 5에 실선으로 나타내었으며, 343 K와 483 K에서의  $k_+$ ,  $k_-$ ,  $b_{H_2}$ ,  $b_B$ 의 값을 Table 1에 나타내었다. 계산에 의한 결과는 본 실험과 비교적 잘 일치하였으며, 수소의 분압이 낮아질수록 반응속도의 최대가 나타나는 온도가 낮아지는 현상도 나타났다. 반응속도의 최대가 나타나는 현상은 높은 온도에서  $C_6H_{11}$ 과 H의 표면피복율이 작아졌기 때문이라 할 수 있다.

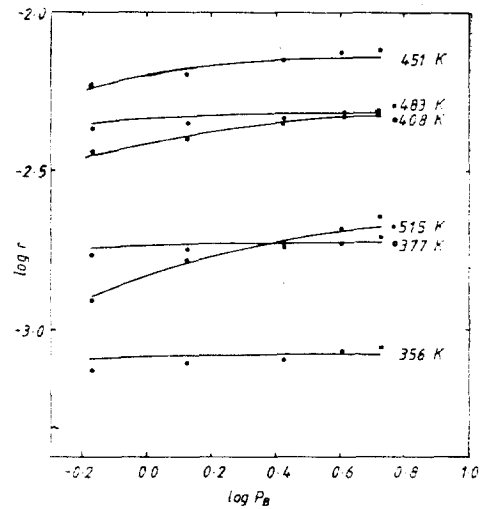


Fig. 5. Rate of benzene hydrogenation as a function of benzene partial pressure;  $P_{H_2} = 96$  kPa

Table. 1. Reaction rate constant and adsorption equilibrium constant.

Temp. (K)	$k_+$	$k_-$	$b_{H_2}$	$b_B$
343	$1.4 \times 10^{-1}$	$3.417 \times 10^{-4}$	$5.359 \times 10^{-4}$	9.782
483	$3.315 \times 10$	$8.998 \times 10^{-1}$	$2.265 \times 10^{-4}$	1.617

본 연구에서 행한 전 실험범위에 대하여  $b_{H_2} P_{H_2} \ll 1$ 이었으며 낮은 온도범위에서는  $A \gg 1$ ,  $b_B P_B \gg 1$ 이라 할 수 있으므로 (2)식은

$$r = k_+ \cdot P_{H_2}^{0.5} \quad (4)$$

로 되며, 높은 온도에서  $A < 1$ ,  $A \ll b_B P_B$ 이면

$$r = \frac{k_2 P_{H_2}^3 \cdot P_B}{1 + b_B P_B} \quad (5)$$

이 된다. (5)식은 벤젠분압이 본 실험범위보다 낮아지면 벤젠분압에 대한 반응차수가 1차로 될 수 있음을 나타낸다.

(4)식과 (5)식은 벤젠의 수소화반응에서 수소분압 및 벤젠분압에 대한 반응차수가 온도에 따라 변화할 수 있음을 나타낸다.

## IV. 결 론

$\alpha$ -알루미나를 담체로 한 Rh 촉매 상에서 벤젠의 기상 수소화반응에 대한 본 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 반응속도의 최대가 나타나는 온도는 수소분압이 24 kPa 일때 408 K 였고 96 kPa 일때 453 K 이었으며 그 이상의 반응온도에서는 온도가 증가함에 따라 반응속도가 감소하였다.

2) 반응온도 범위 323~383 K에서 활성화에너지는 48.1 kJ/mol 이었고 수소분압에 대한 반응차수는 0.7 차이있으면 벤젠분압에 대한 반응차수는 0.1 차이있었다. 반응온도 범위 473~536.5 K에서 활성화에너지는 -62.8 kJ/mol 이었고 수소분압에 대한 반응차수는 2.6 차이있으며 벤젠분압에 대한 차수는 0.3 차이였다.

3) 반응은 해리하여 화학흡착된 수소의 단계적 첨가에 의해 행해지며 각 반응단계의 속도상수는 같다고 할 수 있었다.

4) 반응속도의 최대가 나타나는 현상과 반응차수가 변화하는 현상은 수소 및 반응성있는 벤젠의 흡착량이 감소하기 때문이라고 생각된다.

## Nomenclature

$A : k_+(b_{H_2}P_{H_2})^{\frac{1}{2}}k_-^{-1}$

$b_B$  : Adsorption equilibrium constant for benzene, kPa<sup>-1</sup>

$b_{H_2}$  : Adsorption equilibrium constant for hydrogen, kPa<sup>-1</sup>

$F$  : Feed rate of benzene, mol·hr<sup>-1</sup>

$k, k_1, k_2$  : Reaction rate constant

$k_+$  : Reaction rate constant of the forward reaction, mol·gcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>

$k_-$  : Reaction rate constant of the backward reaction, mol·gcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>

$m$  : Reaction order of hydrogen

$n$  : Reaction order of benzene

$P_B$  : Partial pressure of benzene, kPa

$P_{H_2}$  : Partial pressure of hydrogen, kPa

$r$  : Rate of reaction, mol gcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>

$W$  : Weight of catalyst, gcat

$X$  : Fraction of benzene converted into cyclohexane

$\phi_{obj}$  : Sum of squared difference in computer fitting

## References

1. P.H. Emmet, "Catalyst" Vol. 5, Reinhold Pub., New York, 1957.
2. A.A. Balandin, "Advances in Catalysis," Vol. 10, Academic Press New York, 1958, p. 117.
3. B.M.W. Trapnell, "Advances in Catalysis," Vol. 3, Academic Press New York, 1951, p. 1.
4. J.J. Rooney, J. Catal., **2**(1963), 53.
5. J. Völter, J. Catal., **3**(1964), 277.
6. R.A. Ross and B.G. Walsh, J. Appl. Chem., **11**(1961), 469.
7. R.L. Motard, R.F. Burke, L.N. Canjar and R.B. Beckmann, J. Appl. Chem., **7**(1957), 1.
8. Y.S. Snagovskii, G.D. Lyubarskii and G.M. Ostrovskii, Kinet Catal. (USSR), **7**(1966), 232.
9. R.Z.C. van Meerten and J.W.E. Coenen, J. Catal., **37**(1975), 37.
10. R.Z.C. van Meerten and J.W.E. Coenen, J. Catal., **46**(1977), 13.
11. R.Z.C. van Meerten, T.F.M. de Graaf and J.W.E. Coenen, J. Catal., **46**(1977), 1.
12. R.Z.C. van Meerten, T.F.M. de Graaf and J.W.E. Coenen, J. Catal., **44**(1976), 217.
13. R. Badilla-Ohlbaum, H.J. Neuberg, W.F. Graydon and M.J. Phillips, J. Catal., **47**(1977), 273.
14. J.P. Candy and P. Fouilloux, J. Catal., **38**(1975), 110.
15. P. Tetenyi and L. Barbenics, J. Catal., **8**(1967), 215.

16. A. Amano and G. Parravano, "Advances in Catalysis," Vol. 9. Academic Press New York, 1957.
17. L.N. Canjar and F.S. Manning, J. Appl. Chem., **12**(1962), 73.
18. H.A. Franco and M.J. Phillips, J. Catal., **63**(1980), 346.
19. H. Kubicka, J. Catal., **12**(1968), 223.
20. J.E. Germain, R. Maurel, Y. Bourgeois and R. Sinn, J. Chem. Phys., **60**(1963), 1219.
21. G.S.G. Beveridge and R.S. Schechter, "Optimization Theory and Practice," McGraw-Hill, Tokyo, 1970, p. 396.
22. J. Völter, M. Hermann and K. Heise, J. Catal., **12**(1968), 307.