《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 20, No. 6, December 1982, pp. 453—458
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Ru/α-Al_2O_3 觸媒上에서 톨루엔의 氣相水素化反應

文世基・柳慶玉・元裕成・姜信春
漢陽大學校 工科大學 化學工學科

(1982년 6월 9일 접수)

Gas Phase Hydrogenation of Toluene on a Ru/α-Al_2O_3 Catalyst

Sei-Ki Moon, Kyong-Ok Yoo, You-Sung Won and Shin-Choon Kang
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received; June 9, 1982)

要 旨

小型 反應器를 이용하여 α-Al_2O_3를 담체로 한 Ru 觸媒上에서의 氣相의 톨루엔에 대한 水素化反應을 연구하였다. 反應溫度 範圍는 40 − 140°C이었고 톨루엔의 分壓 範圍는 49 − 82 mmHg 이었다. 또한 反應의 主生成物은 메틸시클로헥산(methyl-cyclohexane)이었으며 다른 副產物은 무시할 수 있을 정도로 微量이었다.

톨루엔의 轉化率은 80 − 100°C에서 最大이었다. 그리고 反應速度式은 分壓의 항으로 다음과 같이 표현할 수 있었으며,

$$-\frac{dp_{Tol}}{dt} = kp_{H_2}p_{Tol}^{-0.5}$$

50 − 65°C에서 구한 活性化에서지는 15.4 kcal/mol 이었다.

ABSTRACT

The vapor phase hydrogenation of toluene was studied over the ruthenium catalyst supported on alumina in a small-scale reactor. The reaction temperature was in the range of 40-140°C, and the partial pressure of toleune from 49mmHg to 82mmHg. The main product of reaction was found to be methylcyclohexane, and the other products were in negligible amounts.

The maximum conversion of toluene was obtained between 80°C and 100°C. The rate equation in terms of partial pressure could be expressed as

$$-\frac{dp_{Tol}}{dt} = kp_{H_2}p_{Tol}^{-0.5}$$

The activation energy at 50-65°C was found to be 15.4kcal/mol.

1. 序 論

金屬觸媒上에서 芳香族化合物의 水素化反應은 지금까지 많이 연구되어 왔으며, 主生成物은 시클로헥산(cyclohexane)의 유도체로 알려져 있다. 이 反應은 일반적으로 最大轉化率이 일어나는 溫度範圍가 존재하며, 이에 대한 원인은 反應物의 吸着量 및 中間生成物의 被覆率 減少에 기인하고, 反應機構는 Langmuir-Hinshelwood 機構로 흔히 설명되고 있다.

연구에 사용된 觸媒는 Fe[1], Ni[2~6], Co[7,8], Pd[9~14], Pt[14~17], Rh[17,18], Ru[19,20] 등 대부분 8族 轉移金屬이며, Ni, Pt등의 觸媒가 가장 널리 사용되어 왔지만, Ru 觸媒를 사용한 경우는 매우 적다. 특히 Ru 觸媒上에서의 氣相 水素化反應은 反應溫度 範圍가 150°C 以下로 다른 觸媒들보다 낮다. 또한 液相에서 연구된 문헌은 있으나, 이들의 結果는 충분한 速度論的 데이타를 제시하지 못하였기 때문에 본 연구에서는 Ru 觸媒를 사용하여 氣相의 톨루엔에 대한 水素化反應을 연구하고 그 結果를 다른 문헌과 비교 검토하였다.

2. 理 論

톨루엔의 水素化反應에 대한 量論的 反應式은 다음과 같으며,

$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}CH_3$$

初期의 톨루엔과 수소의 供給速度를 각각 a,b (mol/hr), 反應하여 生成된 메틸시클로헥산의 流速을 x(mol/hr), 톨루엔에 대한 수소의 供給速度比를 $\alpha = b/a$라 하고, 톨루엔의 轉化率을 $X_{Tol} = x/a$라 할 때, 全體 mol 流速 x_T는

$$x_T = a(1 + \alpha - 3X_{Tol}) \quad (1)$$

이다. 그리고 全壓을 1 atm이라 할 때 각 成分의 分壓은 다음과 같이 표현된다.

$$p_{Tol} = (a - x)/x_T, \quad p_{H_2} = (b - 3x)/x_T \quad (2)$$

톨루엔의 反應速度를 수소에 대하여 m次, 톨루엔에 대하여 n次라고 가정하면

$$-\frac{dp_{Tol}}{dt} = kp_{H_2}{}^m P_{Tol}{}^n \quad (3)$$

으로 쓸 수 있으며, (1)式과 (2)式을 (3)式에 代入하여 轉化率로 표시하면

$$\gamma_{Tol} = -\frac{dX_{Tol}}{dt} = \frac{k}{(\alpha+1)} \cdot \frac{(\alpha - 3X_{Tol})^m (1 - X_{Tol})^n}{(\alpha + 1 - 3X_{Tol})^{m+n-2}} \quad (4)$$

이다. 이때 γ_{Tol}의 初期速度 γ°_{Tol}는

$$\gamma^\circ_{Tol} = \lim_{t\to 0}\gamma_{Tol} = \lim_{X_{Tol}\to 0}\gamma_{Tol} \quad (5)$$

이다. (5)式의 關係를 (4)式에 적용하면

$$\gamma^\circ_{Tol} = k\frac{\alpha^m}{(\alpha+1)^{m+n-1}} \quad (6)$$

이며, (6)式을 정리하면

$$\ln\left(\frac{\gamma^\circ_{Tol}}{\alpha^m}\right) = \ln k - (m+n-1)\ln(\alpha+1) \quad (7)$$

을 얻는다. 따라서 m의 값을 變化시켜가면서 $\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha^m)$과 $\ln(\alpha+1)$을 도시하면 가장 좋은 直線性을 나타내는 m 값을 찾을 수 있고, 이 直線들의 기울기로부터 n의 값을 구할 수 있다.

3. 實 驗

實驗裝置로는 van Meerten과 Coenen[21]의 장치를 이용하였고, 水素容器로부터 흘러나오는 水素는 지올라이트(zeolite)의 充填層을 통과하면서 水分이 제거되고 流量計를 거쳐 일정한 온도로 유지되고 있는 톨루엔의 용기로 들어 가도록 하였다. 톨루엔 용기로부터 흘러 나오는 수소와 톨루엔의 混合氣體는 일정한 온도로 유지되고 일정량의 觸媒가 充填되어 있는 小型 反應器(0.6 cmϕ × 30 cm)로 流入되어 反應되게 하고, 生成된 메틸시클로헥산과 未反應의 톨루엔의 分析은 가스크로마토그라피(Shimadzu GC-3BT)를 이

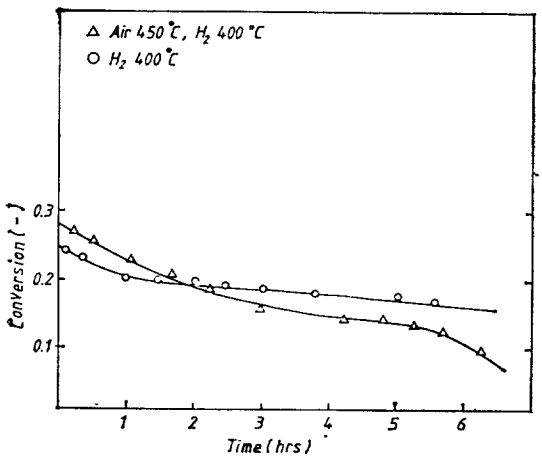

Fig. 1. The variation of catalyst activity with time Ru 0.83 wt% 200 mg. Reaction temp. 90°C. $P^{\circ}_{Tol} = 49$ mmHg. $W/F = 10$ gr. cat. hr/gr-mol

용하였다. 가스크로마로그라피의 溫度는 120°C, 壓力은 0.6 kg/cm² 이었고, 칼람 充塡物은 PEG-1500 을 사용하였다. 反應器는 소형의 전기로를 사용하여 가열하였고, 反應溫度는 수은온도조절기(오차 ±0.5°C)로 조절하였다.

사용된 觸媒는 Ru 0.83 wt% 200 mg 이었으며 α-Al_2O_3에 ruthenium nitroso nitrate의 질산용액을 흡침시키고, 이 試料를 건조기에서 100°C 정도로 24 시간 건조시킨 후 수소로 400°C에서 0.5 cc/sec의 流速으로 5 시간 처리하여 Ru 觸媒를 제조하였다.

實驗은 大氣壓下에서 몇가지 톨루엔의 蒸氣壓(49~82 mmHg) 및 反應溫度下에서(50~65°C) 流入되는 수소의 流速을 變化시키면서 톨루엔의 轉化率을 측정하였다.

4. 結果 및 考察

反應의 主生成物은 메틸시클로헥산이었으며 다른 副産物은 무시할 수 있을 정도로 微量이었다.

흡침된 시료의 처리조건에 따라 反應經過時間에 대한 觸媒能의 變化를 조사하고 그 결과를 *Fig. 1*에 도시하였다. *Fig. 1*에서 보면 Ru 觸媒를 空氣 氣流上에서 450°C로 5시간 分解시킨후 水素 氣流上에서 400°C로 4시간 還元시키는 것보다, 水素 氣流에서만 400°C로 5시간 동안 分解 및 還元을 同時에 행하는 것이 反應時間이 經過하더라도 비교적 安定한 觸媒能을 보여 주고 있다. 實驗 데이타는 수소로만 처리된 觸媒를 反應開始후 2시간이 경과한 후부터 6시간까지 사용하여 취하였다.

또한 反應溫度에 대한 톨루엔의 轉化率 측정치를 조사하여 *Fig. 2*에 나타내었다. 反應溫度 80°C 以下에서는 反應溫度가 높아짐에 따라 轉化率이 增加하며, 80~100°C에서 最大를 이루었고, 100°C 以上에서는 反應溫度가 增加하여도 轉化率이 급격히 減小하는 경향을 나타내었다.

이에 대한 原因으로 觸媒被毒現象과 反應物의 吸着量 및 中間生成物의 被覆率 減小를 생각할 수 있으나, 본 실험에서는 觸媒能이 거의 일정한 範圍에서 反應을 진행시켜 觸媒被毒現象은 배제할 수 있으므로, 轉化率이 급격히 減小하는 現象은 反應物의 吸着量 및 中間生成物의 減小 때문이라고 생각되어진다.[6,14,18] Franco와 Philips[18]등의 水素의 熱脫着 데이타는 이를 뒷받침하고 있다. 이와 같이 最大轉化率이 나타나는 現象은 芳香族化合物의 金屬觸媒에 의한 水素化反

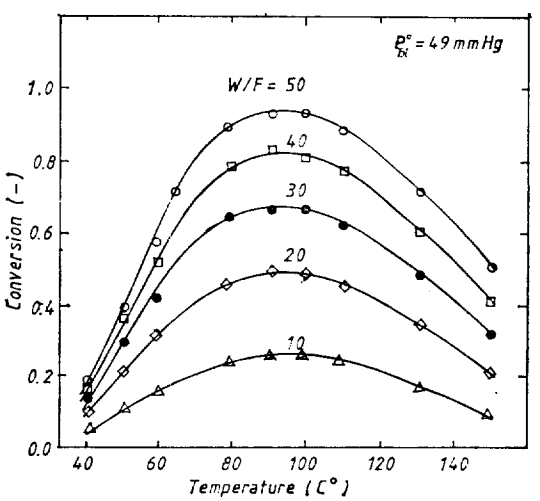

Fig. 2. The conversion vs. reaction temperature with the time factor W/F (gr. cat. hr/gr-mol)
Ru 0.83 wt% 200mg

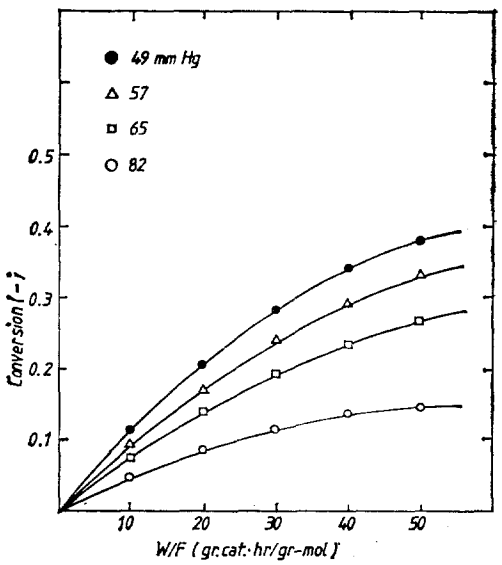

Fig. 3. The conversion vs. contact time with partial pressure of toluene
Reaction temp. 50°C

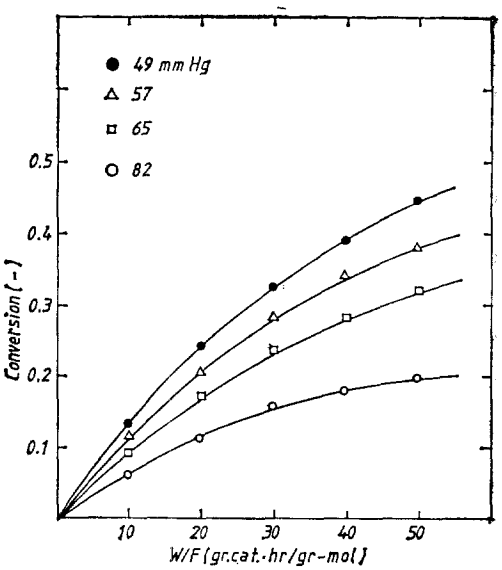

Fig. 4. The conversion vs. contact time with partial pressure of toluene
Reaction temp. 55°C

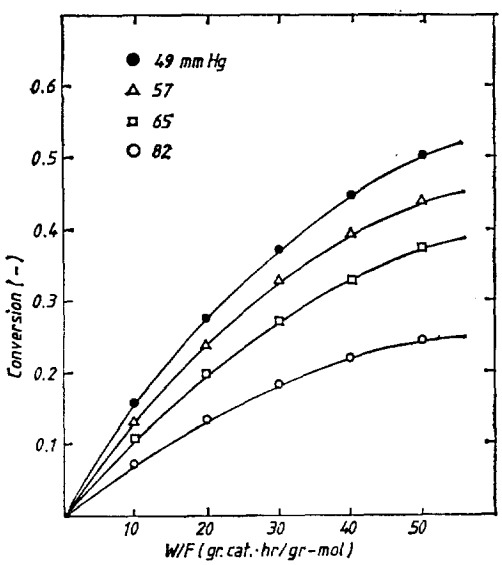

Fig. 5. The conversion vs. contact time with partial pressure of toluene
Reaction temp. 60°C

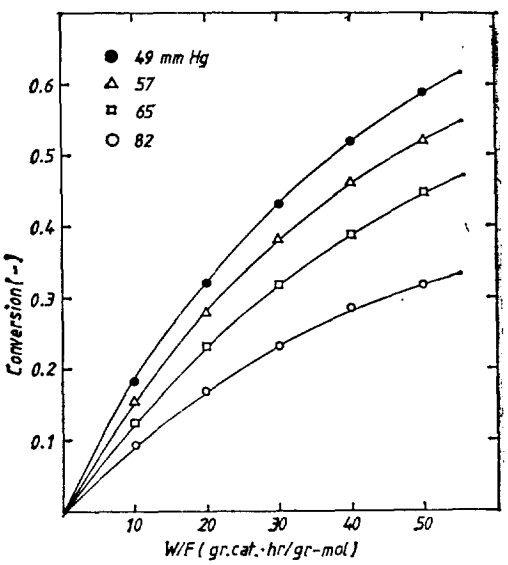

Fig. 6. The conversion vs. contact time with partial pressure of toluene
Reaction temp. 65°C

應에 있어서 일반적인 傾向으로[1,6,13,14,18] 생각되며, 본 실험의 結果는 Fe, Pt, Pd, Rh 등의 觸媒에 대하여 180~200°C에서 일어나는 것보다 약 100°C 가량 낮음을 알았다.

그리고 톨루엔의 分壓을 49, 57, 65, 82 mmHg로 일정하게 유지하였을 때, 反應溫度를 50, 55,

Table. 1. The calculated values of $\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$ and $\ln k$ for each temperature and partial pressure of toluene

P°_{Tol}	49 mmHg		57 mmHg		65 mmHg		82 mmHg	
$\ln(\alpha+1)$	2.7415		2.5903		2.4589		2.2226	
Temp.	$\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$	$\ln k$	$\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$	$\ln k$	$\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$	$\ln k$	$\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$	$\ln k$
50°C	−7.113	−8.4838	−7.021	−8.6091	−7.276	−8.6027	−7.370	−8.5838
55°C	−6.910	−8.2756	−6.983	−8.2776	−7.052	−8.2789	−7.183	−8.2791
60°C	−6.720	−8.0035	−6.880	−8.0114	−6.868	−8.0207	−6.984	−8.0345
65°C	−6.580	−7.6311	−6.665	−7.6620	−6.728	−7.6681	−6.865	−7.7329

60, 65°C로 변화시키면서 接觸時間(W/F)에 대한 톨루엔의 轉化率을 얻고, 일정한 反應溫度에서 톨루엔 分壓이 轉化率에 미치는 영향을 *Fig. 3*~*6*에 도시하였으며, 이로부터 톨루엔 分壓이 增加함에 따라 轉化率이 減小함을 알았다. 또한 *Fig. 3*~*6*의 각 곡선에 대한 原點에서의 接線의 기울기, 즉 γ°_{Tol}를 구하여 (7)式에 적용할 경우 $m=1$ 일 때가 가장 좋은 直線性을 나타내었다.

이때의 $\ln(\gamma^\circ_{Tol}/\alpha)$, $\ln(\alpha+1)$, $\ln k$의 값을 *Table. 1*에 나타내었고 이들 데이타를 *Fig. 7.*에 도시하여 얻은 直線群으로부터 구한 n은 −0.49~−0.53 範圍이어서 톨루엔의 反應次數는 −0.5次로 생각되며, Arrhenius plot로부터 얻은 活性化에너지는 약 15.4 kcal/mol이었다. 따라서 反應速度式은 다음과 같이 표현된다.

$$-\frac{dp_{Tol}}{dt} = k\,p_{H_2}\,p_{Tol}{}^{-0.5} \tag{8}$$

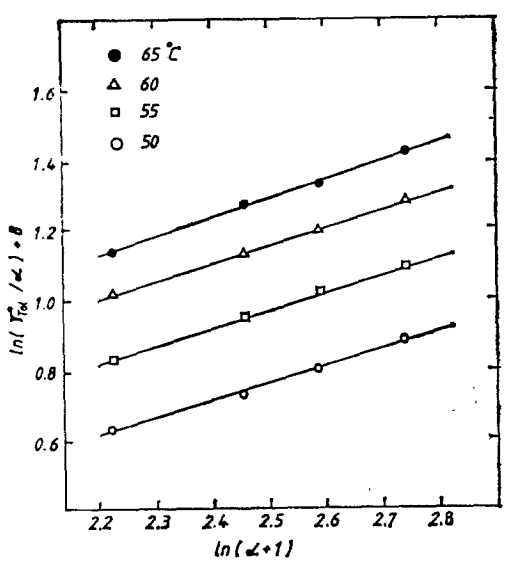

Fig. 7. The determination of the reaction order of toluene (n) for the first order of hydrogen Slope is $-n$

反應次數에 대한 본 실험의 結果는 Pauw와 Junger[22]등의 수소를 과잉으로 사용한 아세틸렌의 水素化反應과 같았다. 즉 이들은 反應速度式을 $-\frac{dp}{dt} = kp_{H_2}pc_2H_2{}^{-0.5}$으로 나타내고, 反應은 서로 인접하여 吸着된 아세틸렌 分子와 水素原子間의 相互作用에 의하여 일어난다고 解析하였다. 따라서 톨루엔의 水素化反應에 있어서 톨루엔의 分壓이 매우 낮을 경우, 觸媒表面에서의 水素와의 相互作用은 아세틸렌이나 올레핀[23]과 유사한 것으로 생각된다. 따라서 본 실험의 反應機構는 다음과 같이 Langmuir-Hinshelwood 機構로 생각할 수 있다.

$$H_2(g) \rightleftarrows 2\,H(ads) \tag{9}$$

$$T(g) \rightleftarrows T(ads) \tag{10}$$

$$T(ads) + 6\,H(ads) \rightleftarrows MC(ads) \tag{11}$$

$$MC(ads) \rightleftarrows MC(des) \tag{12}$$

5. 結 論

觸媒處理에 있어서는 흡침된 試料를 수소로 分解 및 還元을 同時에 행하는 것이 空氣로 分解시키고 수소로 還元시키는 것보다 安定된 觸媒能을 보였으며, 最大轉化率은 80~100°C에서 일어났다. 反應次數는 수소에 대하여 1차, 톨루엔에 대하여 −0.5차이므로 反應速度式은

$$-\frac{dp_{Tol}}{dt} = kp_{H_2}p_{Tol}^{-0.5}$$

으로 표현되며, 活性化에너지는 약 15.4 kcal/mol이었다.

Nomenclatute

a, b, x, x_T Molar flow rate of toluene, hydrogen, methylcyclohexane and total. (mol/hr).

F Feed rate of toluene. (mol/hr).

k Rate constant.

m, n Reaction order of hydrogen and toluene.

p_{H_2}, p_{Tol} Partial pressure of hydrogen and toluene.

$p^\circ_{H_2}, p^\circ_{Tol}$ Initial pressure of hydrogen and toluene.

γ_{Tol} Reaction rate of toluene.

γ°_{Tol} Initial reaction rate of toluene.

t Contact time (W/F).

X_{Tol} Conversion of toluene.

W Weight of catalyst.

α Feed ratio of hydrogen to toluene (b/a).

H_2(g) Hydrogen in gasphase.

H(ads) Hydrogen atom in adsorbed phase.

H(ads) Hydrogen atom in adsorbed phase.

T(g) Toluene in gas phase.

T(ads) Toluene in adsorbed phase.

MC(ads) Methylcyclohexane in adsorbed phase.

MC(des) Methylcyclohexane in desorbed phase.

REFERENCES

1. Badilla-Ohlbaum et al., J. Catal., 47(1977), 273.
2. R.A. Ross and B..G. Walsh, J. Appl. Chem., 11(1961), 469.
3. L.N. Canjar and F.S. Manning, J. Appl. Chem., 12(1962), 73.
4. M.K. Dyakova and A.V. Lozovoy, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 8(1938), 105.
5. M.K. Dyakova and A.V. Lozovoy, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 9(1939), 26.
6. H.A. Franco and M.J. Philips, J. Catal., 63(1980), 346.
7. W.F. Taylor and H.K. Staffin, J.Phys. Chem., 71(10) (1967), 3314.
8. J. Völter et al., 12(1968), 307.
9. H.Kubicka, J. Catal., 12(1968), 223.
10. K.K. Sancier, J. Catal., 20(1971), 106.
11. M.A. Vannice and W.C. Heikam, J. Catal., 23(1975), 401.
12. G. Parravano, J. Catal., 16(1970), 1.
13. K.T. Suo, M.S. Thesis in Hanyang University (1980).
14. H.K. Chang, M.S. Thesis in Hanyang University (1982).
15. H.A. Smith and F.H. Pennekemp, J. Am. Chem. Soc., 67(1945), 276.
16. C.P. Rader and H.A. Smith, J. Am. Chem. Soc., 84(1962), 144.
17. G.Lietz and J. Völter, J. Catal., 45(1976), 121.
18. S.K. Moon et al., Hwahak Konghak, 19 (3) (1981), 169.
19. M.M. Johnson and G.P. Nowack, J. Catal., 38(1975), 518.
20. F. Hatrog and P. Zwietering, J. Catal., 2(1963), 79.
21. R.Z.C. van Meerten and J.W.E. Coenen, J. Catal., 37(1975), 37.
22. Pauw and Jungers, in "Catalysis," vol. Ⅲ, Reinhold Publish Co., (1955), p. 116.
23. T. Thomas, "Introduction to the Principle of Heterogeneous Catalysis," Academic Press, (1967), p. 386.