

## 기상촉매 반응에 의한 에탄올로부터의 에틸렌 제조와 순환공정의 연구

노 승 백\* · 류 근 갑\*\* · 이 원 규

한국과학기술원 화학공학과

(1982년 9월 7일 접수)

## Ethylene from Ethanol by Gas Phase Catalytic Reaction and Its Cyclic Operation

Seung-Baik Rho, Keun-Gab Ryu and Won-Kyoo Lee

*Department of Chemical Engineering,*

*Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

### 요 약

감마 알루미나를 촉매로 사용한 관형 고정층 반응기에서 에탄올의 탈수반응에 의한 에틸렌 생성에 관하여 연구하였고, 순환 조작의 영향도 실험적으로 조사하였다. 반응온도 (300°C—375°C)와 원료의 유속(0.04 cc/sec—0.321 cc/sec)이 에테르와 에틸렌의 생성에 미치는 영향을 실험적으로 조사했으며, 생성물의 조성변화로 부터 에탄올의 탈수 반응에 의한 에틸렌 생성은 혼합과정으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 온도에 따른 반응속도 상수의 변화로 부터 활성화 에너지를 구했고, 촉매 입자내의 물질확산 저항이 에탄올 탈수 반응에 미치는 영향도 조사하였다. 순환조작이 에틸렌의 수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 액체원료인 에틸렌의 유량을 순환시켜 보았고, 그 결과 에탄올의 전환율과 에틸렌의 수율이 증가했으나 그 정도가 크지는 않았다.

### ABSTRACT

Gas-phase dehydration of ethanol to ethylene was studied over  $\gamma$ -alumina catalyst in a tubular packed bed reactor, and its cyclic operation was also investigated experimentally. The effect of temperature (300—375°C) and liquid feed rate (0.041—0.321 cc/sec) on formation

\* 한국중공업주식회사(Hankook Heavy Industries Co., Ltd.)

\*\* 제일제당(주) 식품연구소(Food Research Laboratory, Cheil Sugar Co., Ltd.)

of ethylene and ether was investigated, and from experimental results and by means of a mathematical model the reaction system was found to be composed of dehydration of ethanol to ethylene, reaction of ethanol to ether and its dehydration to ethylene. The activation energy of each reaction step was estimated from variations in rate constant with reaction temperature. The effect of intraphase diffusional resistance on the reaction was also investigated. Cyclic operation was performed by cycling liquid feed rate in order to see whether yield of ethylene was improved. Experimental results indicated that a small increase in production rate could be obtained in comparison with a steady state operation at the time average feed rate.

## 1. 서 론

최근 석유가의 상승과 함께 각국에서는 화학 원료의 다변화를 꾀하고 있다. 그중에서도 가장 중요한 ethylene feed stock은 여러 분야에서 연구되고 있다.

에틸렌은 ethylenediamine, PVC, polystyrene, ethylene oxide/glycol, polyethylene의 주된 원료로서 그 수요는 지금과 같은 속도로 증가하면 서기 2000년에는 그 양이 2배가 될 것이다.

에틸렌 생성 공정중 naphtha cracking이나 열분해 같은 공정은 석유자원이 빈약하고 자본이 부족한 국가에서는 부적합하다. 그러나 곡물이나 볏짚같은 biomass를 발효시켜서 에탄올을 생산하는 공정이 개발된 나라에서는 이 에탄올을 원료로 해서 에틸렌을 생산하는 공정이 계속 연구, 개발되고 있다.

또한 대부분의 화학공정에는 회분식 공정과 연속공정이 사용되고 있다. 연속공정은 회분식 공정에 비해 생성물의 양을 증가시킬 수 있어 경제적인 잇점이 있지만, 회분식 공정에 비해 수율이 낮은 단점이 있다. 이런 단점을 극복하기 위해서는 생성물을 재순환시키는 장치가 필요하게 된다.

순환공정은 비정상상태 공정으로서 연속공정의 경제적인 잇점과 회분식 공정의 기술상의 장점을 취할 수 있다.<sup>1)</sup> 순환공정이란 공정의 입력 변수를 주기적으로 변화시켜 주는 공정을 말한

다. Cannon<sup>2)</sup>은 순환공정의 원리를 발표하였고, 그 뒤 추출,<sup>3)</sup> 증류탑,<sup>4)</sup> 흡수탑, 역혼합 반응기<sup>5)</sup>에 대한 순환공정의 응용이 많이 연구되었으며, 이들 공정에서 순환공정에 의해 효율과 용량의 증가가 있음이 발표되었다. 충전층 반응기의 경우 연속 공정에서는 층내에 반경 방향의 속도 및 농도 구배가 형성되는 반면 순환공정에서는 이런 구배들이 없어지게 되는 현상에 의해 물질 전달량이 증가된다.

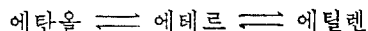
본 논문에서는 화학원료의 다변화를 위하여 biomass의 발효에 의해 생성되는 에탄올로부터 에틸렌을 생성시키는 공정에 대한 기초적인 실험과 수율, 전환율을 높이는 방법으로 순환공정에 대한 연구를 하였다.

## 2. 이 론

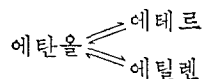
### 2-1. 에탄올 탈수 반응에 대한 연구

1960년대에 Winfield<sup>6)</sup>에 의해서 알콜의 탈수 반응과 탈수소반응이 많이 연구되었고, 주로 에탄올의 탈수반응이 연구되었다. 일반적으로 에탄올 탈수 반응과정은 다음 세가지로 구분된다.

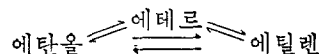
#### (1) 연속과정



#### (2) 평형과정



#### (3) 혼합과정



실험적으로는 제시된 세 과정 중 어느 것인지 확실치 않지만 본 논문에서는 혼합과정으로 가정하였다.

## 2-2. 반응기 model과 반응 속도식

반응속도식과 반응상수들을 결정하기 위해서 적분반응기에 의한 방법을 사용하였다. 적분 반응기에서 촉매표면 경계층에서의 물질전달 저항과 촉매입자내부의 확산저항을 무시하면 다음과 같은 반응기 model식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = -\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{P_{ez}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{a}{P_{er}} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial C}{\partial w} \right) + D_a R \quad (1)$$

여기서

$$P_{ez} = \frac{uL}{U_z}, \quad P_{er} = \frac{uR_t}{D_r}, \quad a = \frac{L}{R_t}, \\ D_z = \frac{d_{pu}}{2}, \quad D_r = \frac{d_{pu}}{8}$$

$P_{ez}$ ,  $P_{er}$  값에 Einstein<sup>11)</sup> 식과 본 논문 실험에 사용된 촉매크기 ( $= 0.068$  cm), 반응기의 반경 ( $= 1.04$  cm), 길이 ( $= 17.5$  cm)를 적용하면  $P_{ez}$ ,  $P_{er}$ 의 값은 다음과 같다.

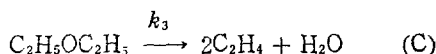
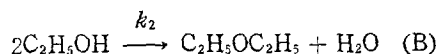
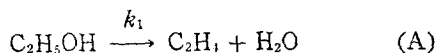
$$P_{ez} = 110.23, \quad \frac{a}{P_{er}} = 0.51$$

따라서 (1)식에서 촉매방향과 반경방향의 확산량을 유속에 의한 물질전달량에 비해 무시할 수 있을 경우에 반응물 농도를 무차원 변수  $y_i$ 로 고치면 반응기 model식은 다음과 같다.

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{\tau}{C_{Ao}} \phi R \quad (2)$$

(2) 식에서  $\phi$ 는 반응에 의한 기체상에서의 반응물의 부피 변화율 보정해 주기 위한 계수이고  $\tau$ 는 충전층의 촉매 무게와 반응온도, 반응압력에서 기체상 원료의 부피와의 비이다.

에탄올 탈수 반응을 혼합과정으로 가정할 경우 다음과 같이 표시된다.



(A), (B), (C) 반응은 가역 반응이나 반응평형

상수 값이 커서 비가역 반응으로 가정할 수 있다.<sup>8~10)</sup> 본 연구에서는 순환공정과 비교하기 위해서 연속조작 실험을 했기 때문에 비교적 반응물의 전환율이 높은 범위에서 실험했다. 그리고 반응기도 크기 때문에 Langmuir-Hinshelwood mechanism과 Rideal-Eley mechanism을 적용해서 반응물의 흡착, 표면반응, 생성물의 탈착 과정들을 포함시킨 반응모델을 사용하기에는 부적합하다. 따라서 Langmuir-Hinshelwood mechanism과 Rideal-Eley mechanism 모델의 접근적인 결과를 적용했다. 즉 반응물의 흡착도가 낮은 경우에는 반응 (A), (C)의 반응속도는 기체 반응물 농도의 1차식으로, 반응 (B)의 반응속도는 2차식으로 가정하였고, 반응물의 흡착도가 클 경우에는 반응 (A), (C)의 반응속도는 기체상 반응물 농도의 0차, 반응 (B)의 반응속도는 1차로 가정했다.

## 2-3. 촉매 입자내의 확산저항 영향

촉매 반응에서 실제의 반응속도  $(r_A)_{obs}$ 는 촉매 표면에서의 농도  $C_{As}$ 와 유효계수  $\varepsilon$ 를 사용하면 다음과 같이 표시된다.

$$(-r_A)_{obs} = f(C_{As})\varepsilon \quad (3)$$

일차반응 이외의 일반적인 반응에도 Thiele modulus를 다음과 같이 정의할 수 있다.<sup>11)</sup>

Generalized Thiele modulus

$$mL = \frac{(-r_{As}')L}{\left[2D \int_{C_{Ao}}^{C_{As}'} (-r_A') dC_A\right]^{1/2}} \quad (4)$$

윗 식에서  $r_{As} = kf(C_{As})$ 이다.

(3)식과 (4)식에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{(-r_A')_{obs} L^2 (-r_{As}')}{\left[2D \int_{C_{Ao}}^{C_{As}'} (-r_A') dC_A\right]} = \varepsilon (mL)^2 \quad (5)$$

(5)식을 반응 (A)~(C)에 적용하고,  $(-r_A')_{obs}$ 를 (4)식에 적용하면,

$$\varepsilon_1 (m_1 L)^2 = \frac{\varepsilon_1 k_1 L^2}{D} \quad (6)$$

$$\varepsilon_2 (m_2 L)^2 = \frac{3 \varepsilon_2 k_2 C_{As} L^2}{2D} \quad (7)$$

$$\varepsilon_3 (m_3 L)^2 = \frac{\varepsilon_3 k_3 L^2}{D} \quad (8)$$

촉매입자 특성 길이  $L$ , 촉매 내부의 물질확산 계수  $D$ , 실험 Data 로 부터 구한 겉보기 반응상수  $\epsilon_1 k_1$ ,  $\epsilon_2 k_2$ ,  $\epsilon_3 k_3$ 를 구하면 식 (6)~(8)에서  $\epsilon_1(m_1 L)^2$ ,  $\epsilon_2(m_2 L)^2$ ,  $\epsilon_3(m_3 L)^2$  값을 구해 촉매 입자내의 확산저항의 영향을 알 수 있다.

적분 반응기를 사용해서 확산저항의 영향을 조사하는 또 다른 방법으로는 입자 크기가 다른 촉매를 사용하는 것이 있는데 이 경우 반응량의 비는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_2} = \frac{(-r_{As})_1 \epsilon_1}{(-r_{As})_2 \epsilon_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (9)$$

촉매 입자내의 확산저항이 작을 때  $\epsilon_1 \cong 1$ ,  $\epsilon_2 \cong 1$  이므로  $\frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cong 1$  이다. 또한 확산저항이 클 경우에는 유효계수는 Thiele modulus  $mL$ 의 역수와 같아지므로 (9)식에서  $\frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{L_2}{L_1}$  따라서 확산저항이 클 경우에는 반응속도는 촉매입자가 작아질수록 증가하게 된다.

다.

#### 2-4. 순환 조작의 영향

Bailey<sup>12~15)</sup>는 촉매 반응에서의 순환 조작의 효과에 대한 일련의 수학적 분석 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

즉, 촉매반응에서 모든 물질전달 저항이 적을 수록 역혼합 반응에서와 마찬가지로 반응물의 전환율 및 생성물의 선택도가 순환조작에 의해 증가된다.

반면에 경계층에서의 물질전달 저항이나 촉매 내에서의 확산 저항이 있을 경우에는, 기체층에서의 순환조작의 영향이 촉매 내부의 반응이 일어나는 지역에서는 물질전달 저항에 의해 둔화되는 현상이 일어난다. 이 경우 순환 조작의 주기가 매우 빠를 때에는 거의 순환조작의 영향이 없어 연속 조작의 상태와 같아지며 주기가 느릴 경우에는 두 종류의 연속조작의 혼합상태

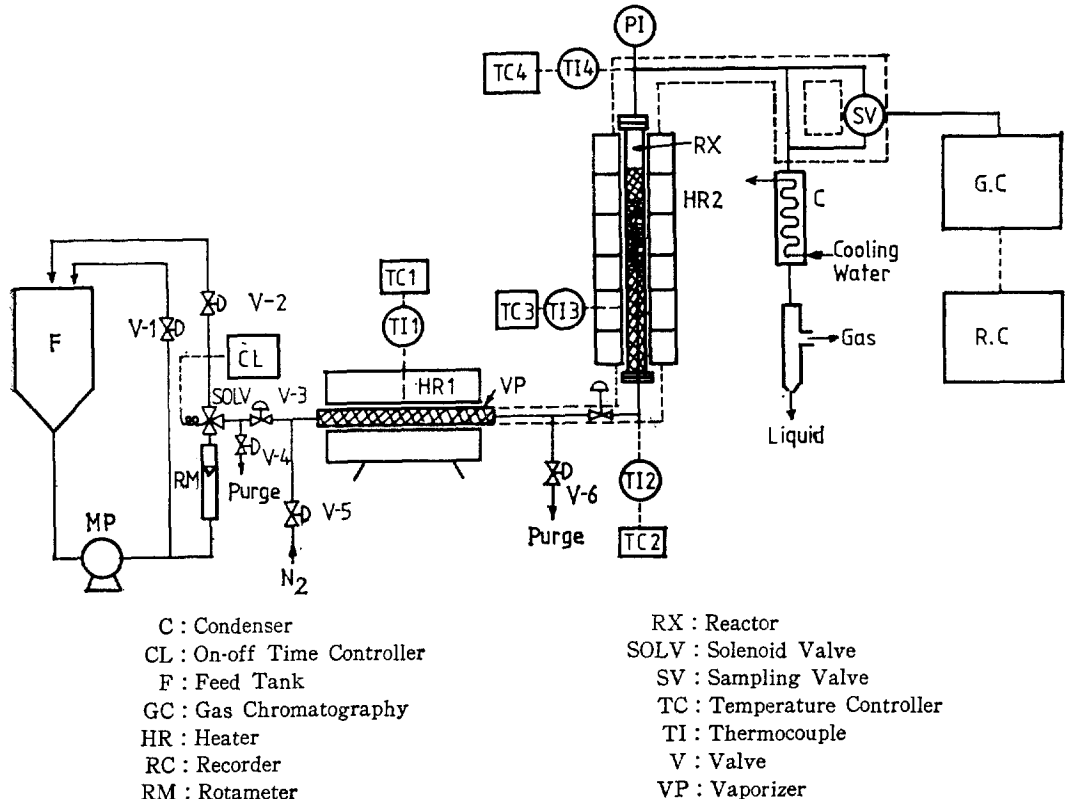


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment

Table 1. Property of  $\gamma$ -Alumina used

Property	Value
Pellet size	3/16" $\times$ 1/8"
Mean Crystallite size	49 Å
Surface Area	165 m <sup>2</sup> /gr
Density	3.509 gr/cc
Pore Volume(cc/gr)	Pore Diameter Range (Microns : 10 <sup>-6</sup> m)
0.01	175-1.75
0.03	1.75-0.08
0.00	0.08-0.014
0.29	0.014-0.0029

와 같아진다.

따라서 순환조작의 효과는 주기에 따라 달라지며 순환조작의 효과가 최대가 되는 주기가 아주 빠른 주기와 느린 주기 사이에 존재한다.

한편 Schrodtt<sup>1)</sup>는 순환 조작에 의해서 관형 충전층내의 반경 방향의 속도구배 및 농도 구배가 감소하기 때문에 순환 조작에 의해 연속 조작보다 전환율 및 수율의 증대를 기대할 수 있다고 밝혔다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시 료

본 실험에 사용한 촉매는 일본의 Nissan Girdler 회사의 T-374  $\gamma$ -Alumina로서 그 특성과 성질은 Table 1과 같다.

원료로는 93.7 wt% 에탄올을 사용하였다.

#### 3-2. 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 도시했다. 원료인 93.7 wt% 에탄올은 실험전에 원료통 F에 충분히 넣은 다음 Masterflex pump MP를 거쳐 로타미터 RM을 지나게 되며 이때 원료의 유속을 측정할 수 있다. 원료는 solenoid valve SOLV를 통과하면서 연속조작과 순환조작을 하게 된다. 순환조작을 할 경우 증발기 VP로 들어 가지 않는 것은 원료통 F로 환원된다.

증발기는 1.2 kw(1000 V) 가열기 HRI에 의해 가열되며, 가열기는 Chromel-Alumel형 thermocouple TI 1에 의해 on-off 온도 조절기

TC로 연결되어 정해진 온도에 따라 작동된다.

반응기 PX는 400 W(100 V) 가열기 HR<sub>2</sub> 6개에 의해서 가열되며 이 가열기도 Chromel-Alumel형 thermocouple TC 2에 의해 정해진 온도에 따라 작동되며 반응기내의 온도는 digital voltmeter로 thermocouple에서 나온 dc volt에 의해 측정된다.

증발기와 반응기는 각각 3/4"  $\times$  2', 3/4"  $\times$  3' stainless steel pipe이며, 증발기를 제외한 선들은 기체상은 3/8" stainless steel tube, 액체상은 1/4" stainless steel tube를 사용하였다.

반응기에서 반응이 된 원료는 생성물과 함께 sampling valve SV를 거쳐서 응축기 C로 들어간다. 응축기를 거친 생성물중 기체는 hood를 통해서 대기로 방출되고 액체는 폐기된다.

증발기와 반응기 사이의 line과 반응기에서 sampling valve 사이의 line에서 기체가 응축되는 것을 방지하기 위해서 열선을 감고 석면 테이프로 보온을 했다.

생성물은 수동식 sampling valve를 통해서 채취되어 gas chromatographe(Varian Model 920)에 의해 분석된다.

#### 3-3. 실험 방법

반응기에 아무 것도 채우지 않는 채 300°C, 350°C, 400°C에서 에탄올을 공급한 후 gas chromatographe로 생성물의 성분을 분석했다.

또한 증발기와 반응에 예열충인 사기애자를 채우고 반응을 시켰다. 이 두 경우 모두 99.95 wt% 이상의 에탄올이 회수되었으며 온도가 400°C의 경우 극히 미량의 아세트 알데하이드가 생성되었다.

연속조작으로는 4개의 반응온도(300, 325, 350, 375°C)와 6개의 feed rate(0.0405 cc/sec—0.5135 cc/sec)를 가지고 서로 다른 23개의 조업 조건하에서 실험을 했다. 반응압력은 모든 실험에서 대기압으로 했다.

또한 촉매 입자내의 확산 저항의 영향을 조사하기 위해서 반응 온도 325°C에서 유량을 0.0405 cc/sec에서 0.3214 cc/sec까지 5가지로 변화시켜 주면서 실험을 했다.

조업조건을 바꾸어 준 후 SV로 매 10분마다 기체상태인 생성물을 gas chromatographe로 분석하여 생성물들의 wt%가 소숫점 이하 첫째 자리까지 같아지는 순간을 정상상태로 잡고 실험을 했으며, 정상상태에 이르는 시간은 feed의 유량에 따라 일정하지 않으나 대개 2시간 30분 이내에 정상상태에 도달했다.

순환조작으로는 온도 325°C, 평균유량 0.1344 cc/sec에서 주기를 on-off time controller 눈금으로 200, 140, 100, 60의 네가지 경우로 원료의 유량은 on-time 시간 동안 평균유량의 2배와 3배의 경우로 총 8번의 실험을 했다.

원료 유입 유량의 주기는 on-off time controller로 변화시켜 주었으며, on-time 동안에는 solenoid valve를 통해 에탄올 원료가 feed-tank로 환류되었고 off-time 동안에는 증발기로 공급되었다.

순환 조작에서 반응기로 들어가는 평균유량은 실험 시작 전에 V-3 밸브를 잠그고 V-4 밸브를 연채로 time-controller로 solenoid valve를 실험에서의 순환조작의 주기에 따라 작동시켜서 V-4 밸브를 통해서 나오는 유량을 측정해서 확인했다.

### 3-4. 분 석

본 실험의 주요 생성물은 에틸렌, 물, 에테르와 미반응 에탄올로서 반응기 출구에 연결된 sampling valve를 이용하여서 on-line으로 Varian Model 920 gas chromatographe(with thermal conductivity detector)를 사용하여 상온에서 액상인 물, 에탄올, 에테르와 기상인 에틸렌을 동시에 분석할 수 있었다. Gas chromatographe의 column으로는 Porapak P가 충전된 0.3175 cm × 242.4 cm의 stainless steel tube를 사용하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

반응온도와 원료의 유량의 변화에 따른 연속 조작에 의한 반응 생성물의 조성 변화로부터 에틸렌 생성 mechanism을 검토했다. 다음에 촉

매를 반색 잘라서 7-10 mesh 크기로 고른 후 이 촉매를 사용한 실험 결과와 원래의 촉매(3/16" × 1/8" pellet)를 사용한 실험 결과를 비교함으로써 촉매입자 내의 확산 저항의 영향을 조사했다.

순환 조작에 의한 에탄올의 전환율과 에틸렌의 수율을 연속 조작의 경우와 비교하기 위하여 에탄올의 유량의 진폭과 주기를 on-off time controller를 사용하여 조절했다. 적분 반응기 내의 촉매 표면에서의 반응물의 농도를 주기적으로 변화시키는 방법으로는 비활성 기체인 질소와 에탄올 증기를 반응기 입구에서 교대로 주입시키는 방법도 있으나, 생성물로부터 질소를 분리해야 되는 복잡성과 에탄올의 유량을 증기 상태에서 제어하기가 어려우므로 액상의 에탄올의 유량을 순환했다.

### 4-1. 연속조작에 의한 실험결과 및 고찰

(가) 온도와 원료 유량 변화에 따른 생성물 조성의 변화

$\gamma$ -Alumina 촉매(3/16" × 1/8" pellet) 60 gr을 반응기에 채우고 반응온도 300°C, 325°C, 350°C, 375°C로 변화시키고 원료의 유량은 0.041 cc/sec, 0.062 cc/sec, 0.134 cc/sec, 0.224 cc/sec, 0.321 cc/sec, 0.514 cc/sec의 여섯가지로 변화시켜 생성물의 조성의 변화를 조사했다.

원료의 유량 변화는 반응기내의 촉매의 양과 반응온도, 반응압력에서의 원료의 기체 부피 유량과의 비율인 접촉시간  $\tau$ 로 나타났다. Fig. 2 ~ Fig. 5에는 각 반응온도에서 접촉시간에 따른 생성물 조성의 변화에 대한 실험결과와 컴퓨터 모사 결과를 나타냈다. Fig. 2는 반응온도 325°C에서 에테르가 에틸렌 보다 많이 생성됨을 보여 주고 있으며, Fig. 3 ~ Fig. 2으로 부터 반응온도 325°C ~ 375°C 범위에서 에테르의 조성은 최대점에 도달한 후 감소하는 반면 에틸렌의 조성은 증가하다 일정한 값에 이르는 것을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과로부터 에틸렌은 에탄올의 탈수 반응에 의해 직접 생성되는 과정과 에탄올 탈수 반응에 의해서 생성된 에테

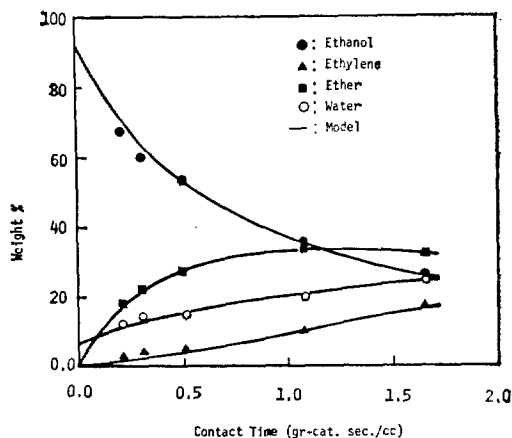


Fig. 2. Effect of contact time on product composition at a reaction temperature of 300°C.

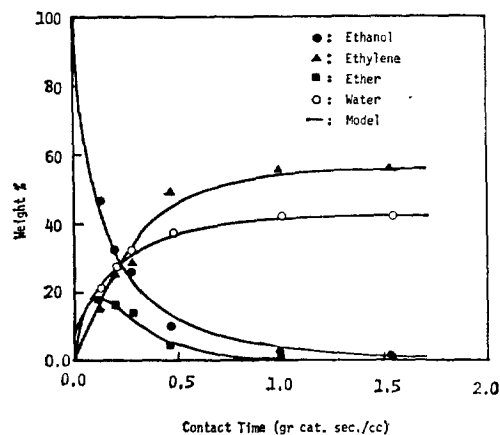


Fig. 4. Effect of contact time on product composition at a reaction temperature of 350°C.

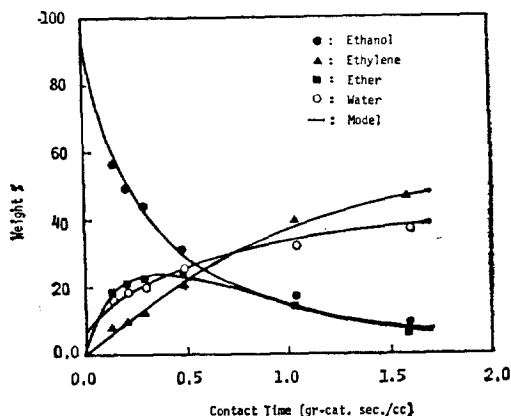


Fig. 3. Effect of contact time on product composition at a reaction temperature of 325°C.

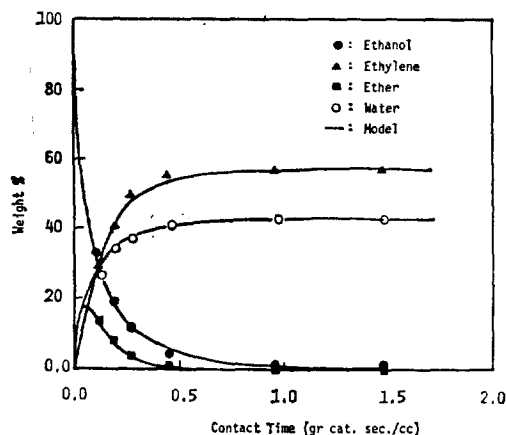


Fig. 5. Effect of contact time on product composition at a reaction temperature of 375°C.

르가 다시 분해되어서 생성되는 과정의 혼합 과정에 의해서 생성되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Knözinger와 Köhne<sup>16)</sup>이 행한 실험 결과와 잘 일치하였다.

#### (나) 촉매입자내의 확산저항의 영향

Fig. 6에는 촉매입자내에서의 확산 저항의 영향에 대한 실험 결과로서 반응온도 325°C에서 접촉 시간과 촉매크기에 따른 반응 생성물 조성의 변화를 나타냈다. 촉매 입자 내의 확산 저항의 영향이 클 경우에 반응량은 촉매입자의

특성길이에 반비례한다. 원료 유량이 같을 때 에탄올 반응량의 비와 에틸렌 생성량의 비는 에탄올 전환율 비와 에틸렌 수율의 비와 같게 된다.

촉매입자 특성 길이의 비의 역수는 1.36 이상인 반면 Fig. 7과 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 에틸렌 수율과 에탄올 전환율의 비는 대부분 1.1 이하였으며, 에탄올 전환율 비의 최대값은 1.18, 에틸렌 수율비의 최대값은 1.19였다. 이로서 반응온도 325°C에서는 촉매내의 확산 저항의 영향이 크지 않았다는 것을 알 수 있다.

또한 촉매 입자내의 확산계수  $D$ 를  $0.02 \text{ cm}^2/$

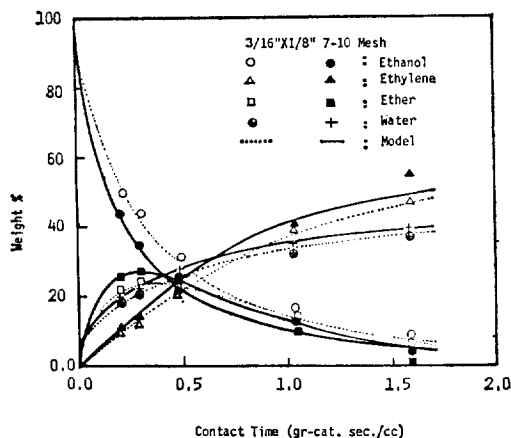


Fig. 6. Effect of size of catalyst on product composition at a reaction temperature of 325°C.

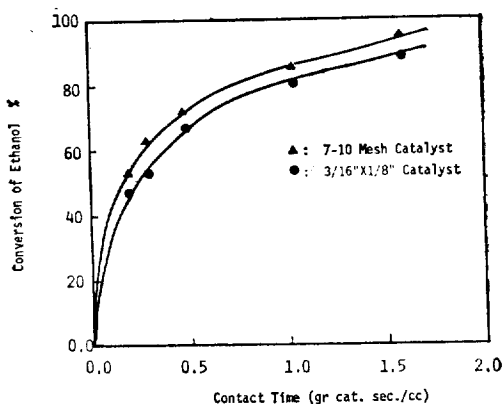


Fig. 8. Effect of size of catalyst on conversion of ethanol at a reaction temperature of 325°C.

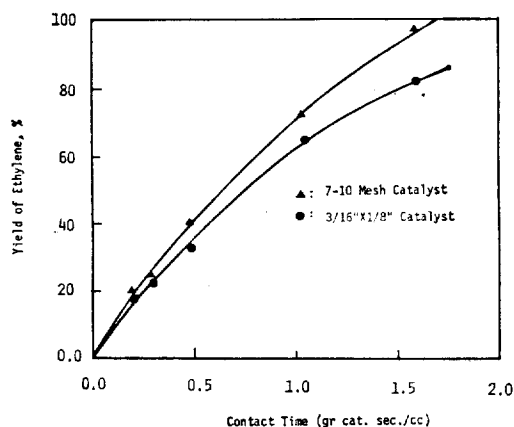


Fig. 7. Effect of size of catalyst on yield of ethylene at a reaction temperature of 325°C.

sec<sup>2</sup>)로 하고 촉매 특성길이  $L$ , Fig. 2~Fig. 5로부터 구한 겉보기 반응상수를 이용하여, 반응온도와 에탄올 농도에 따라 확산 저항의 영향을 조사했다.  $\epsilon_1(m_1L)^2$ 와  $\epsilon_3(m_3L)^2$ 는 촉매층 위치에 관계 없이 일정하며 그 값은 Table 2와 같다. 또한 Fig. 9에는 접촉시간에 따른  $\epsilon_2(m_2L)^2$ 를 반응온도에 따라 나타냈다.

반응온도가 높아짐에 따라  $\epsilon_1(m_1L)^2$ ,  $\epsilon_2(m_2L)^2$ ,  $\epsilon_3(m_3L)^2$  값이 증가했다. 즉 반응온도가 증가할수록 확산저항의 영향이 커진다.  $\epsilon_1(m_1L)^2$ 는 모든 반응온도에서 1보다 작으므로 반응 (A)에는

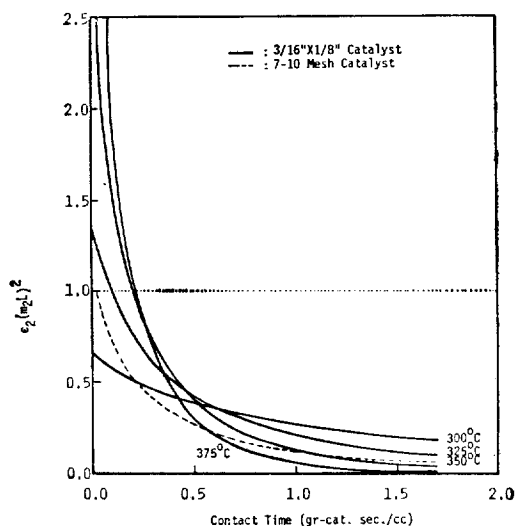


Fig. 9. Contact time dependence of the value of  $\epsilon_2(m_2L)^2$  at various reaction temperatures.

확산 저항의 영향이 없음을 알 수 있다.  $\epsilon_2(m_2L)^2$ 의 경우 Fig. 9에서 처럼 접촉시간이 0.5 이상인 곳에서는 1보다 작았다. 즉 반응 (B)는 에탄올의 농도가 적을수록 확산저항의 영향이 줄어든다.  $\epsilon_3(m_3L)^2$ 의 경우 반응온도가 350°C 이하에서는 1보다 작아서 확산 저항의 영향이 없음을 알 수 있다.

촉매 내부의 확산저항은 반응물의 유량과는 관계가 없고 반응 (B)의 경우 식 (7)에 의해서



**Table 2.** Values of  $\epsilon_1(\text{m}_1\text{L})^2$  and  $\epsilon_3(\text{m}_3\text{L})^2$  at Various Reaction Temperatures

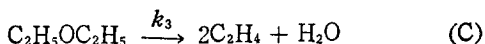
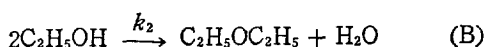
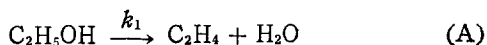
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\epsilon_1 k_1} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{A})$			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\epsilon_3 k_3} 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{C})$			
Reaction	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\epsilon_1(\text{m}_1\text{L})^2$	$\epsilon_3(\text{m}_3\text{L})^2$
	300	0.01	0.09
	325	0.17	0.33
		(0.18)	(0.39)
	350	0.39	1.45
	375	0.69	3.31

Note: Value in parenthesis is obtained when 7-10 mesh catalyst is used

기체층 반응물의 농도가 적을수록 확산저항의 영향이 감소한다. Dabrowski, Butt<sup>17)</sup> 등은 Weisz와 Hicks<sup>18)</sup>가 제시한 방법에 의한 계산결과 확산저항이 적음을 보였고, Solomon, Bliss<sup>19)</sup> 등은 재순환 반응기에서의 실험결과 에탄올 탈수반응에 대한 촉매 내부의 물질확산 저항의 영향이 무시할만큼 적음을 보였다.

#### (다) 반응속도와 반응상수의 결정

에탄올 탈수반응은 아래와 같이 연속 과정과 평행 과정의 혼합 과정으로 되어 있다.



크기가 큰 적분 반응기에서는 원료의 유속이 빠르므로 에탄올 흡착도가 낮은 경우에 다음과 같은 모델식을 (2)식에 적용했다.

$$\begin{aligned} r_A &= -k_1 C_A - k_2 C_A^2 \\ r_0 &= k_1 C_A + 2k_2 C_A^2 \\ r_E &= 0.5 k_2 C_A^2 - k_3 C_E \\ r_W &= k_1 C_A + 0.5 k_2 C_A^2 + k_3 C_E \end{aligned} \quad (10)$$

이때 반응 (A), 반응 (C)에서의 반응속도는 반응물의 일차식으로, 반응 (B)는 2차식으로 가정된다. 촉매표면의 경제층에서의 물질전달 저항은 Dabrowski<sup>17)</sup>의 실험과 Yosida, Ramasw-

ami<sup>20)</sup> 등이 제시한 방법에 의한 계산결과 무시할만큼 작다는 결론을 내렸고, Solomon, Bliss<sup>19)</sup> 등도 Hougen, Wilke<sup>21)</sup> 등이 제시한 방법에 의한 계산 결과 경제층에서의 반응물질의 농도 구배가 무시할 만큼 작은 것을 밝혔다.

Fig. 2~Fig. 5에는 각 반응온도에서 반응 생성물 조성에 대한 실험결과와 식 (10)에 의한 컴퓨터 모사 결과를 나타냈으며 서로 잘 일치함을 알 수 있다. 반응상수  $k_1, k_2, k_3$ 는 Rosenbrock의 비선형 Regression 방법을 사용해서 구했고, <sup>22)</sup> 각 반응온도에서의 반응상수 값들은 Table 3에 나타냈다.

#### (라) 활성화 에너지

Arrhenius 식을 사용해서 구한 반응 (A)~(C)의 활성화 에너지는 Table 4와 같다. 활성화 에너지의 크기 순서는 반응(A)>반응(C)>반응(B)이다. 즉 반응온도가 높아질수록 에틸렌 생성량이 증가하고, 에탄올 탈수에 의해서 에틸렌이 생성되는 반응(A)가 에테르의 탈수에 의해서 에틸렌이 생성되는 반응(C)보다 중요해진다.

Winfield<sup>6)</sup>는 에탄올 탈수 반응에 필요한 활성화 에너지를 수록했는데 그중 Balaceanu, Junger 등은 에틸렌 생성에는 38 Kcal/grmole, 에테르의 생성에는 14 Kcal/grmole의 활성화 에너지

**Table 3.** Values of Reaction Rate Constants at Various Reaction Temperatures

Reaction Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_1(\text{cc}/\text{gr. sec})$	$k_2(\text{cc}^2/\text{gr. sec. grmole})$	$k_3(\text{cc}/\text{gr. sec})$
300	0.0565	$0.7919 \times 10^5$	0.4019
325	0.7425	$0.1676 \times 10^6$	1.4380
350	1.7160	$0.3919 \times 10^6$	6.2760
375	3.0210	$0.8080 \times 10^6$	14.2900

**Table 4.** Activation Energy

Reaction	Activation Energy (Kcal/mole)
(A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	38.16
(B) $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	23.06
(C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	36.06

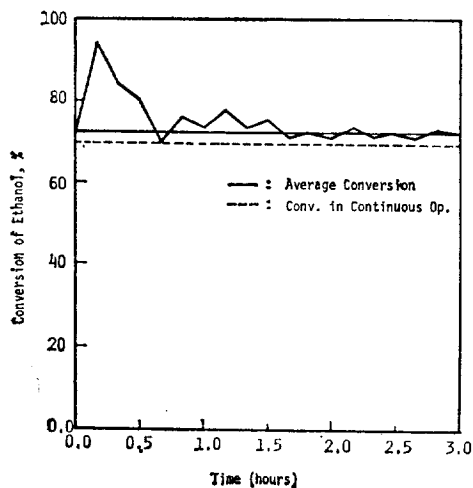


Fig. 10. Response of conversion of ethanol at amplitude ratio of 2 and period of 1.6 sec.

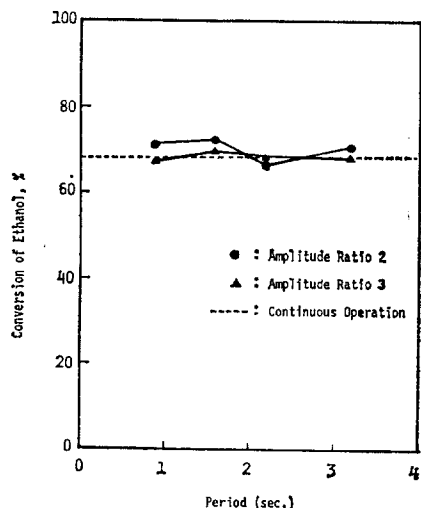


Fig. 12. Period dependence of the ethanol conversion at a reaction temperature of 325°C and feedrate of 0.1334 cc/sec.

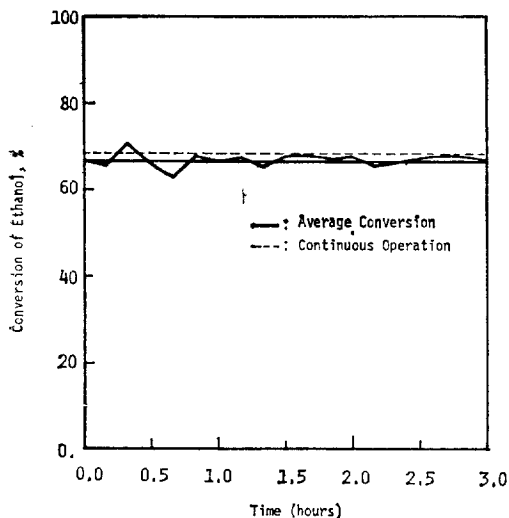


Fig. 11. Response of conversion of ethanol at amplitude ratio of 3 and period of 0.9 sec.

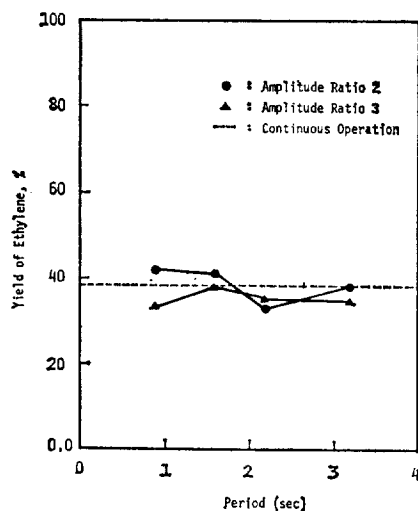


Fig. 13. Period dependence of the ethylene yield at a reaction temperature of 325°C and feed rate of 0.1344cc/sec.

를 구했다. Butt, Starzec 은 원료에서의 물 조성의 변화에 따른 활성화 에너지를 비교했는데 모든 경우 에틸렌 생성 활성화 에너지가 에테르 생성의 활성화 에너지 보다 컸다.

#### 4-2. 순환조작 실험

순환 조작실험과 연속조작 실험을 비교하기 위

해서 비교적 낮은 전환율의 반응조건을 택했다. 반응온도는 325°C 액체원료의 평균 유량은 0.134 cc/sec 로 했다.

순환조작의 주기는 3·2, 2·2, 1·6, 0·9 초로, 원료 유량의 진폭은 평균 유량의 2 배와 3 배로 했다.

Fig. 10에는 진폭이 2인 경우 주기가 1.6초 일 때 전환율의 시간에 따른 변화를, Fig. 11에는 진폭이 3인 경우 주기가 0.9초 일 때 에탄올 전환율의 시간에 따른 변화를 나타냈다. 대부분 반응시작 후 1시간 30분이 경과하면 준정상상태에 도달했다. 또한 Fig. 12과 Fig. 13에는 주기의 변화에 따른 에탄올의 시간 평균 전환율과 에틸렌의 시간 평균 수율의 변화를 연속 조작과 순환조작의 진폭이 2, 3일 때를 비교해서 나타냈다.

진폭이 2배나 3배일 경우 모두 주기가 짧아짐에 따라서 전환율과 수율이 증가해서 최대점에 도달했다가 감소했다. 이런 현상은 Bailey<sup>12)</sup>의 연구결과에서와 같이, 증발기와 반응기의 충전층에서의 물질전달 저항 등에 의해서 순환조작 효과가 둔화되어서 반응계의 특성 시간 상수보다 짧은 주기에서는 순환조작의 효과가 거의 없어지기 때문이다. 또한 긴 주기에서는 단순히 두 종류의 반응조건이 혼합되므로 순환조작의 효과가 없어진다.

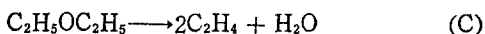
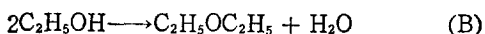
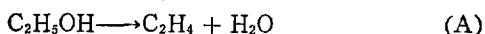
연속 조작에 비해서 최대 전환율의 증가는 진폭이 2인 경우 주기가 1.6 sec 일때 4.85%였고 최대 수율의 증가는 진폭이 2, 주기가 1.0 sec 일때 4.64%였다.

진폭이 2일 때가 3일 때보다 전반적으로 전환율 및 수율의 증가가 컸으며 이는 Lannus<sup>23)</sup>에 의한 관형 반응기의 축 방향 분산 모델에 대한 컴퓨터 모사 결과와 일치한다. Lannus<sup>23)</sup>는 관형 반응기의 경우 반응기 입구의 인위적인 변화보다는 자연적인 진폭이 작은 변화에 의해 반응량이 증가한다고 했다.

순환조작의 영향이 충전층 반응기에서의 에탄올 탈수 반응에서는 크지 않았다. 그 이유로는 증발기와 반응기의 충전층의 물질전달 저항에 의한 영향이 없기 때문으로 추측되었다. 그러나 충전층내의 축방향 속도 및 농도 구배가 순환조작에 의해서 감소하고, 비정상 상태에서 촉매 표면 경계층의 변화등과 같은 촉매 특성 변화에 의해 물질 전달량이 증가해서 반응량이 증가한 것으로 추측되었다.

## 5. 결 론

충전층 반응기에서  $\gamma$ -Alumina 촉매에 의해 에탄올 탈수 반응이 일어날 때 그 반응 과정은 다음의 (A)~(C)와 같은 혼합과정이고 반응 (A), (C)는 반응물 농도의 1차, 반응(B)는 2차 반응으로 결정되었다.



또한 반응 (A), (B), (C)에 필요한 활성화 에너지는 각각 38.16 Kcal/mole, 23.06 Kcal/mole, 36.49 Kcal/mole이다. 이 결과에서 반응 온도가 낮을수록 에테르의 생성량이 증가하고 반응온도가 높을수록 에틸렌의 생성량이 증가하며 반응 (A)가 중요해진다.

촉매 입자의 크기를 반으로 줄여서 사용한 실험결과와 원래 크기 촉매에 의한 실험결과를 비교한 결과 촉매 입자내의 물질확산 저항의 영향은 에탄올 탈수 반응에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

그리고 에탄올 탈수 반응에 대한 원료 유량의 순환조작 실험결과 에탄올의 전환율과 에틸렌의 수율이 증가했으나 정도가 크지는 않았다. 반응기와 증발기 충전층의 물질전달 저항 때문에 아주 빠른 주기의 순환 조작에서는 효과가 없었다. 관형 충전층 반응기의 경우 반응기 층내의 반경 방향의 농도 및 속도 구배가 비정상 상태 순환 조작에 의해서 감소하고 물질전달량이 증가해서 반응량이 증가한 것으로 추측되었다.

## Nomenclature

### Roman letters

- $a$  Dimensionless parameter [ $L/R_t$ ]
- $C$  Concentration [mole/cc]
- $C_{Ae}$  Equilibrium concentration of ethanol on the catalyst surface [mole/cc]
- $C_{Ag}$  Concentration of ethanol in gas phase [mole/cc]

- $C_{A0}$  Feed concentration of ethanol[mole/cc]  
 $C_A$  Concentration of ethanol at catalyst surface[mole/cc]  
 $C_E$  Concentration of ether[mole/cc]  
 $D_a$  Calculation group[ $\rho L/u$ ]  
 $D_r, D_z$  Effective diffusivity for radial and axial directions, respectively[ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $d_p$  Diameter of a particle[cm]  
 $k$  Reaction rate constant  
 $L$  Reactor length[cm]  
 $mL$  Thiele modulus  
 $P_{er}, P_{ez}$  Peclet number for radial and axial directions, respectively( $P_{er} = \frac{uR_t}{D_r}$ ,  $P_{ez} = \frac{uL}{D_z}$ )  
 $R$  Reaction rate per unit mass of catalyst[mol/gr·cat·sec]  
 $R_t$  Radius of tube[cm]  
 $r$  Radial distance  
 $r_A$  Reaction rate of ethanol[mole/gr·cat·sec]  
 $(r_A)_{\text{obs}}$  Observable reaction rate of ethanol[mole/gr·cat·sec]  
 $r_{As}$  Reaction rate of ethanol without diffusion[mole/gr·cat·sec]  
 $r_{As}'$  Reaction rate of ethanol without diffusion per unit volume of catalyst[mole/cc·cat·sec]  
 $r_E$  Rate of formation of ether[mole/gr·cat·sec]  
 $r_0$  Rate of formation of ethylene[mole/gr·cat·sec]  
 $r_w$  Rate of formation of water[mole/gr·cat·sec]  
 $u$  Superficial velocity[cm/sec]  
 $V$  Velocity[cm/sec]  
 $v$  Volume flow rate[cc/sec]  
 $W$  Weight of component[gr]  
 $w$  Radial dimensionless length( $r/R_t$ )  
 $x$  Axial dimensionless length( $z/L$ )  
 $y_i$  Concentration dimensionless variable[ $W/VC_{A0}$ ]  
 $z$  Reactor axial length[cm]

### Greek letters

- $\varepsilon$  Effectiveness factor  
 $\theta$  Dimensionless time[ $t/(L/u)$ ]  
 $\tau$  Contact time[gr·cat·sec/cc]  
 $\phi$  Gas phase correction factor

### 술 어

- Conversion Moles of ethanol reacted/Moles of ethanol in feed.  
 Contact time Weight of catalyst in reactor/Volume flow rate of feed at reaction temp. and pressure.  
 Yield Moles of ethylene produced/Moles of ethanol in feed.

### 감 사

본 연구를 위하여 촉매를 제공해 준 일본의 Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.에 감사를 드립니다.

### REFERENCES

1. V.N. Schrodtt, Ind. Eng. Chem., 59(1967), 58.
2. M.R. Cannon, Ind. Eng. Chem., 53(1961), 629.
3. T.T. Szabo, W.A. Lloyd, M.R. Cannon and S.S. Speaker, Chem. Eng. Prog., 60(1964), 66.
4. M. Matsubara, Y. Nishimura, N. Watanabe and K. Shimizu, Chem. Eng. Sci., 30(1975), 1075.
5. M. Matsubara, Y. Nishimura and N. Takahashi, Chem. Eng. Sci., 28(1973), 1379.
6. M.E. Winfield, Catalysis, 7(1960), 93.
7. J.J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction," McGraw-Hill, Inc., 1976, p. 160.
8. J.B. Butt, H. Bliss and C.A. Walker, AIChE J., 8(1962), 42.
9. C.A. Cope and B.F. Dodge, AIChE J., 5

- (1959), 10.
10. T. Kwan, G.K. Boreskov and K. Tamaru (ed), "Some Theoretical Problems of Catalysis," Univ. of Tokyo Press, 1973, p. 203.
11. O. Levenspiel, "Chemical Reactor Engineering," 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1962, p. 460.
12. F.J.M. Horn and J.E. Bailey, J. Optim. Theory and Appl., 2(1968), 441.
13. J.E. Bailey, F.J.M. Horn and R.C. Lin, AIChE J., 17(1971), 818.
14. J.E. Bailey and F.J.M. Horn, Chem. Eng. Sci., 27(1972), 109.
15. C.K. Lee and J.E. Bailey, Chem. Eng. Sci. 29(1974), 1157.
16. H. Knözinger and J. Köhne, J. Catal. 5, (1966), 264.
17. J.E. Dabrowski, J.B. Butt and H. Bliss, J. Catal., 18(1970), 297.
18. P.B. Weitz and J.B. Hicks, Chem. Eng. Sci., 17(1962), 265.
19. H.J. Solomon, H. Bliss and J.B. Butt, Ind. Eng. Chem. Fundm., 6(1967), 325.
20. F. Yoshida, D. Ramaswami and O.A. Hougen, AIChE J., 8(1962), 5.
21. O.A. Hougen and C.R. Wilke, AIChE J., 45(1945), 445.
22. J.L. Kuester and H. Hize, "Optimization with FOTRAN Technique," McGraw-Hill, New York, 1973, p. 320.
23. A. Lannus and L.S. Kershenbaum, AIChE J., 16(1970), 329.

