HWAHAK KONGHAK Vol. 24, No. 3, June 1986, pp. 163-169
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

합성 Zeolite NaA와 LiA 촉매상에서 에탄올의 탈수

전광수 · 태경섭 · 김면섭

한양대학교 화공과

(1985년 8월 12일 접수, 1985년 12월 4일 채택)

Dehydration of Ethanol on the Synthetic Zeolite NaA and LiA Catalyst

Kwang Su Jeon, Kyung Seob Tae and Myun Sup Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received 12 August 1985; accepted 4 December 1985)

요 약

에틸렌과 에테르를 생성하는 에탄올의 탈수반응에 관하여 상압하, 270-350℃에서 연구하였다.

지올라이트 NaA촉매는 고령토로부터 합성하였으며 지올라이트 LiA촉매는 지올라이트 NaA 를 Li^+이온으로 치환하여 만들었다.

지올라이트 LiA 촉매에서의 에틸렌 선택도는 지올라이트 NaA촉매에서 보다 컸다. 지올라이트 LiA촉매에 의한 탈수반응은 single site 표면반응기구였다. 지올라이트 LiA에 의해 에틸렌으로 되는 에탄올의 활성화에너지는 12.5kcal/mol였다. 에탄올과 물의 지올라이트 LiA에서의 흡착엔탈피는 각각 -4.106kcal/mol 및 -8.64kcal/mol였다.

Abstract—The catalytic dehydration of ethanol to produce ethylene and ether was studied in 270-350°C temperature range under the atmospheric pressure.

Zeolite NaA catalyst was synthesized from kaolin. Zeolite LiA catalyst was prepared by exchanging of Na^+ ion of Zeolite NaA with Li^+ ion.

Ethylene selectivity on Zeolite LiA catalyst was larger than that on Zeolite NaA catalyst. Dehydration on Zeolite LiA catalyst was found to be a single-site surface reaction controlled mechanism. Activation energy of the reaction to produce ethylene from ethanol on Zeolite LiA was 12.5 Kcal/mol. Adsorption enthalpy of ethanol and water on Zeolite LiA was -4.106 Kcal/mol and -8.64 Kcal/mol, respectively.

1. 서 론

에탄올의 탈수에 의해 얻을 수 있는 에틸렌은 ethylene oxide, ethylene glycol, polyethylene, poly-styrene, ethylenediamine 등의 주원료로서 현재는 천연가스나 석유로부터 얻고 있으나 한정된 천연자원의 고갈이 예견되므로 농산물이나 임산물에서 쉽게 얻을 수 있는 알코올을 탈수하여 얻는 방법에 대한 연구가 중요할 것이다.

20세기 초부터 알코올을 탈수하여 올레핀과 에테

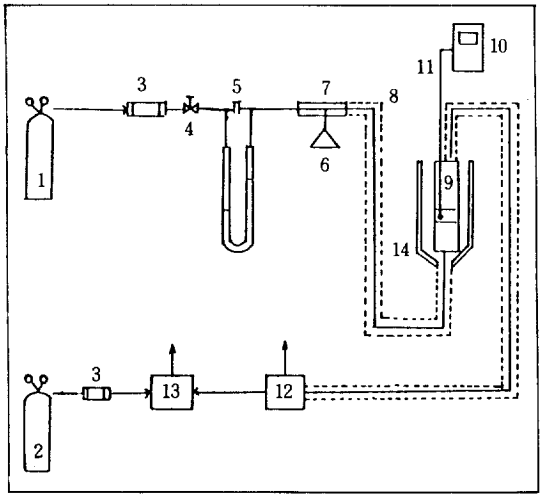
르 등을 얻는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 1962년 Donald N. Miler[1]는 알루미나 촉매상에서 알코올 탈수반응에 의한 올레핀의 반응속도는 표면반응이 율속단계임을 발표하였다. 또한 1967년 J. H. De Boer[2]는 알루미나 촉매상에서 알코올 탈수반응에 대한 속도론적 고찰을 통해 에틸렌 생성은 Langmuir-Hinshelwood mechanism에 따르고 에테르는 Riedeal Eley mechanism을 따른다고 발표하였다. 1967년 D. E. Bryant[14]는 여러 지올라이트 촉매상에서 알코올 탈수반응에 대한 연구에서 반응속도와 선택성에 대한 pore-geometry의 영향을 연구 발표하였다. 1969년 F. Figueras Roca는 silica-alumina[4] 촉매상에서 에탄올의 탈수반응에 대한 연구에서 올레핀과 에테르의 생성반응은 평행 표면반응임을 발표하였다. 그외 여러사람들이 Ca-HPO_4[3], BPO_4[3], silica-alumina[1, 4, 5] γ-Al_2O_3[2, 5, 10] 지올라이트[11-14] 등의 촉매상에서 알코올의 탈수반응에 관하여 연구하였다.

대부분의 연구자들은 γ-Al_2O_3나 silica-alumina 촉매상에서 알코올의 탈수반응을 연구하였고 지올라이트도 지올라이트 X나 지올라이트 Y형을 사용하였으나 지올라이트 A에 대한 연구는 별로 없는 실정이다. 특히 지올라이트A는 좋은 양이온 교환성[16]을 가지고 있으며 3차원적 망상구조[15]로 창과 공동을 가지고 있으므로 알코올 탈수반응의 좋은 촉매가 될 수 있으리라 기대된다.

따라서 본 연구에서는 국내 하동지방에서 산출되는 고령토로부터 합성한 지올라이트 NaA와 이것을 Li 이온으로 이온교환시킨 지올라이트 LiA 촉매상에서 에탄올의 탈수반응에 의해 얻어지는 에틸렌의 선택성을 연구하였으며 지올라이트 LiA 촉매상에서 에탄올의 탈수에 의해 에틸렌을 생성하는 반응속도와 반응기구에 대해 연구하였다.

2. 실 험

하동산 고령토를 건조 분쇄하여 200 mesh 통과분을 8-12 mesh 크기로 성형하여 800℃에서 8시간 하소한 후 80 g을 2 N 수산화나트륨 수용액 중에서 끓이면서 24시간 반응시켜 얻은 지올라이트 NaA를 증류수로 세척액의 pH가 8이 될때까지 세척하여 사용하였다[17].



1. N_2 cylinder.
2. H_2 cylinder.
3. Silica-gel trap.
4. Needle valve.
5. Capillary flow meter.
6. Micro feeder.
7. Vaporizer.
8. Heating region.
9. Reactor.
10. Digital thermometer.
11. Thermo-couple.
12. Gas sampler.
13. Gas chromatograph.
14. Furnace.

Fig. 1. Shematic diagram of experimental apratus.

지올라이트 LiA는 지올라이트 NaA 30 g을 1 N LiCl 수용액 300 ml 중에서 이온교환시킨 후 세척액 중에 Cl^-이온이 검출되지 않을 때까지 세척하여 만들었다.

이와 같이 제조된 지올라이트의 X선회절분석 결과는 ASTM card No. 11-590과 비교한 결과 A형 지올라이트임을 알았다.

지올라이트 A를 촉매로 하여 에탄올 탈수하는 실험에 사용한 장치의 그림을 Fig. 1에 표시하였다.

(1)의 질소 실린더로부터의 질소가 (3)의 silica gel trap을 통하여 수분이 제거된 후 (4)의 니들밸브로 유량이 조절되어 (5)의 capillary flow meter를 통과한 후 (7)의 기화기로 공급된다. 이때 (6)의 microfeeder로부터 원료가 주입되며 주입된 원료는 (7)의 기화기에서 기화되어 질소기체와 함께 5 g의 촉매가 충진된 (9)의 반응기로 들어간다. 반응기는 내경 10 mm, 길이 30 cm의 pyrex관에 유리필터를 붙여서 사용하였다. 반응기의 온도는 (14)의 전기로로 조절하였으며 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 촉매층에 thermocouple을 설치하고 (10)

의 digital 온도계로 온도를 측정하였다. 반응기를 통과하여 생성된 생성물은 질소기체와 함께 (12)의 gas sampler에서 일정량 채취되어 (13)의 gas chromatograph로 분석하였다. 또한 전과정에서 응축이 일어나지 않도록 충분히 보온하였다.

반응조건은 온도는 270-350℃였으며 에탄올의 분압은 0.2-0.6 atm 접촉시간은 0.5×10^3-2.5×10^3 g cat·hr/g mol의 범위에서 행하였다.

처음 충진한 촉매와 사용한 촉매와의 활성차를 알아보기 위한 예비실험의 결과 초기에는 촉매의 활성이 급격히 감소하였으나 약 3시간 이후부터 일정해졌으므로 본 실험에서는 3시간 이후의 데이터를 취하였다.

Gas chromatograph는 Shimadju사(일본)의 G. C. 3BT를 사용하였으며 carrier gas로는 수소를 사용하였으며 압력은 0.8 kg/cm³였다. Column은 직경 3 mm, 길이 2 m의 stainless steel관을 사용하였고 충진물로는 polyethylene glycol 1500을 사용하였다.

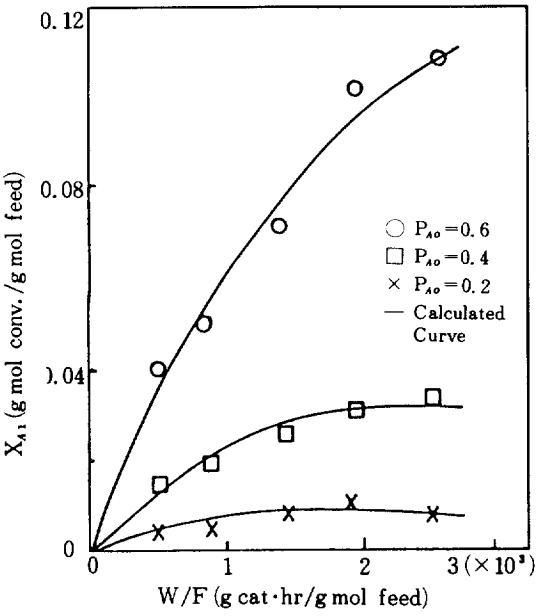


Fig. 2. Ethanol conversion to ethylene vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 270℃.

3. 결과 및 고찰

지올라이트 NaA 촉매상에서 에탄올의 탈수반응 결과를 접촉시간, 분압, 온도에 대한 에탄올의 총전화율로 Table 1에 표시하였다. 본 실험의 결과로는 에탄올의 탈수 생성물은 주로 에틸렌과 에테르이며[2, 8, 9] 다른 부생물은 거의 없었다. 또한 에틸렌과 에테르의 생성은 평행표면반응으로[4] 알려져 있다. 즉 에틸렌은

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4+H_2O$$

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5+H_2O$$

의 반응이 평행반응으로 진행된다고 할 수 있다.

지올라이트 NaA 촉매상에서 에틸렌의 selectivity를 Table 1에 나타내었다. 여기서 selectivity는 에틸렌의 몰수/부생물의 몰수로 나타내었다. 이들 Table에서 알 수 있는 바와 같이 에탄올의 총전화율과 에틸렌의 selectivity는 촉매상에서 온도와 분압과 접촉시간의 증가에 따라서 증가함을 알 수 있었으며 이러한 결과는 D. B. Bryant[14]의 연구결과와 거의 일치함을 알 수 있었다.

지올라이트 LiA 촉매상에서 에탄올의 탈수반응결과를 Fig. 2-7에 표시하였다. 지올라이트 NaA 촉

Table 1. Total conversion and ethylene selectivity of ethanol over zeolite NaA catalyst.

W/F (g cat·hr/g mol) / P_{A0} (atm) / Cov. or sel. / Temp. (℃)		0.77×10^3			1.35×10^3			1.81×10^3		
		0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6
270	Conversion	0.07	0.15	0.20	0.14	0.22	0.25	0.15	0.24	0.30
	Selectivity	0.02	0.07	0.13	0.11	0.16	0.25	0.17	0.26	0.40
310	Conversion	0.10	0.17	0.25	0.15	0.17	0.30	0.17	0.27	0.45
	Selectivity	0.20	0.40	0.74	0.30	0.44	1.20	0.67	0.80	1.27
350	Conversion	0.31	0.38	0.45	0.37	0.44	0.48	0.42	0.48	0.55
	Selectivity	0.45	0.50	0.74	0.70	4.90	1.44	0.90	1.10	2.00

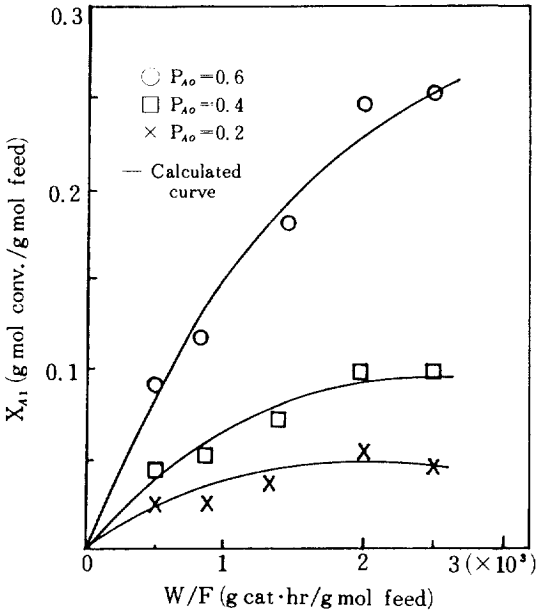


Fig. 3. Ethanol conversion to ethylene vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 310℃.

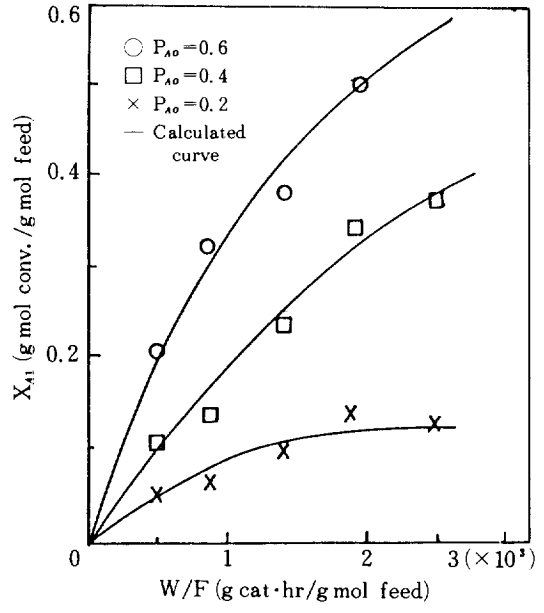


Fig. 4. Ethanol conversion to ethylene vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 310℃.

매상에서와 같이 전화율과 에틸렌의 selectivity가 온도와 분압과 접촉시간의 증가에 따라 증가함을 알 수 있었으며 에틸렌의 selectivity는 지올라이트 LiA 쪽이 지올라이트 NaA 촉매보다 본 실험의 범위에서는 더 좋음을 알았다.

지올라이트 LiA 촉매상에서 에탄올의 탈수반응에 의해 에틸렌을 생성하는 양론적 식은

$$A \rightleftharpoons R+S \qquad (1)$$

로 표시할 수 있으며 에테르 생성에 대한 양론적 식은

$$2A \rightleftharpoons R+E \qquad (2)$$

로 표시할 수 있다.

온도가 일정할때 각 분압에서 에탄올의 에틸렌으로의 전화율과 접촉시간 W/F와의 관계를 Fig. 2-4에 도시하였고 에테르 생성에 대한 전화율과 접촉시간과의 관계를 Fig. 5-7에 도시하였다.

속도론적 고찰에는 초기 속도론법을 사용하였으며 초기속도는 실험값의 곡선에 대해 촉매 접촉시간이 0인 점에서의 접선의 기울기로부터 구하였다[1].

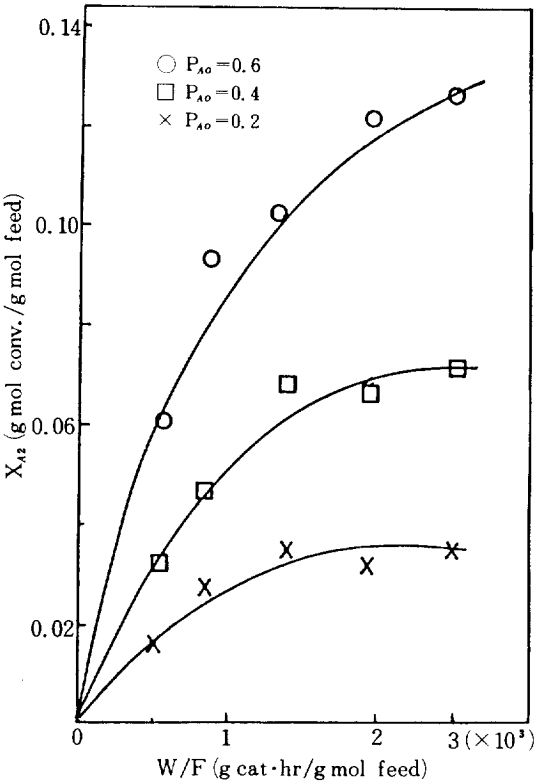


Fig. 5. Ethanol conversion to ether vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 270℃.

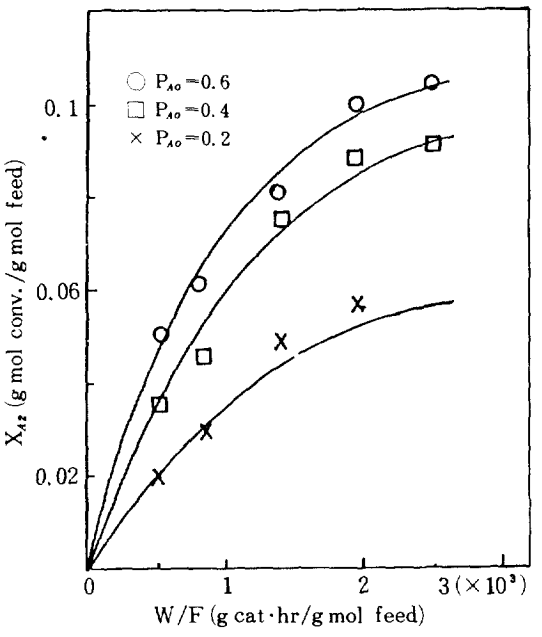


Fig. 6. Ethanol conversion to ether vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 310℃.

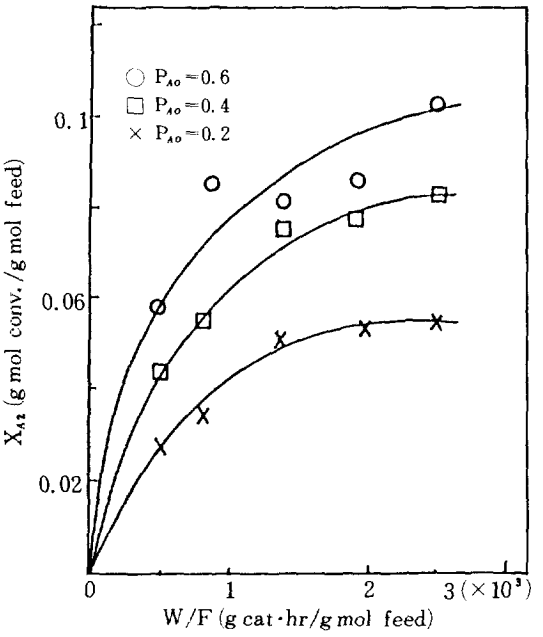


Fig. 7. Ethanol conversion to ether vs. W/F over zeolite LiA catalyst at 350℃.

이리하여 표면반응을 single-site반응으로 가정하면 에틸렌생성 반응기구를 다음과 같이 생각할 수 있다[18].

$$A+\sigma \underset{k_{-A}}{\overset{k_{+A}}{\rightleftharpoons}} A\sigma \tag{3}$$

$$A\sigma \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftharpoons}} R\sigma+S \tag{4}$$

$$R\sigma \underset{k_{-R}}{\overset{k_{+R}}{\rightarrow}} R+\sigma \tag{5}$$

(4)의 표면반응을 율속단계로 가정한 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_1=k_{+1}\theta_A-k_{-1}\theta_R P_S \tag{6}$$

(3)으로부터 에탄올의 표면 피복율은

$$\theta_A=\frac{K_A P_A}{1+K_A P_A+K_R P_R} \tag{7}$$

(5)에서 물의 표면 피복율은

$$\theta_R=\frac{K_R P_R}{1+K_A P_A+K_R P_R} \tag{8}$$

여기서 $K_A=\frac{k_{+A}}{k_{-A}}$, $K_R=\frac{k_{+R}}{k_{-R}}$이다. (6), (7), (8)로부터

$$r_1=\frac{k_{+1}(K_A P_A-\frac{K_R P_R P_S}{K_1})}{1+K_A P_A+K_R P_R} \tag{9}$$

여기에서 $k_1=\frac{k_{+1}}{k_{-1}}$ 이다. (9)에서 에탄올의 탈수반응에 의한 에틸렌 생성의 초기속도는

$$r_{01}=\frac{k_{+1}K_A P_{AO}}{1+K_A P_{AO}} \tag{10}$$

즉

$$\frac{1}{r_{01}}=\frac{1}{k_{+1}K_A P_{AO}}+\frac{1}{k_{+1}} \tag{11}$$

이다. $\frac{1}{r_{01}}$과 $\frac{1}{P_{AO}}$의 관계로부터 세산하여 k_{+1}과 K_A를 구하여 k_{+1}의 Arrhenius식으로부터 구한 에틸렌 생성 활성화에너지는 12.5kcal/mol였다.

한편 에테르 생성반응기구는 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$A+\sigma \underset{k_{-A}}{\overset{k_{+A}}{\rightleftharpoons}} A\sigma \tag{12}$$

$$A\sigma+A \underset{k_{-2}}{\overset{k_{+2}}{\rightleftharpoons}} R\sigma+E \tag{13}$$

$$R\sigma \underset{k_{-R}}{\overset{k_{+R}}{\rightleftharpoons}} R+\sigma \tag{14}$$

앞에서와 같은 방법으로 (12), (13), (14)로 부터

$$\frac{P_{A0}}{r_{02}} = \frac{1}{k_{+2}K_A P_{A0}} + \frac{1}{k_{+2}} \quad (15)$$

를 얻을 수 있다. $\frac{P_{A0}}{r_{02}}$와 $\frac{1}{P_{A0}}$의 관계로 부터 k_{+2}와 K_A값을 구하였다.

에탄올의 지올라이트 LiA상에서의 흡착평형상수 K_A는 위의 두 방법에서 구한 값이 실험오차범위안에서 거의 일치하였으며 $\ln K_A$대 $\frac{1}{T}$의 관계로 부터 구한 엔탈피는 $\Delta H_A = -4.106$ kcal/mol 이었다.

이상에서 K_1의 값이 비교적 큰 값이였으므로 [1] (9)에서 $K_R P_R P_S / K_1$ 항을 무시하고

$$P_A = \frac{P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}}, \quad P_R = \frac{P_{A0}(X_{A1}+X_{A2})}{1+X_{A1}}$$

값을 대입하여 정리하면

$$\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{k_{+1}}\right) k_{+1} K_A \frac{P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}} - 1 + K_R \frac{P_{A0}(X_{A1}+X_{A2})}{1+X_{A1}} \quad (16)$$

또한 $\left(\frac{P_{A0}}{r_2} - \frac{1}{k_{+2}}\right) k_{+2} K_A \frac{P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}} - 1 + K_R \frac{P_{A0}(X_{A1}+X_{A2})}{1+X_{A1}}$ (17)

(16)과 (17)으로 부터 구한 K_R값을 비교한 결과 일치하였으며 K_R 값을 Arrhenius 식에 의하여 구한 LiA 상에서의 물의 흡착엔탈피는 −8.64kcal/mol 였다.

에틸렌 생성에 대한 이론값을 알아보기 위하여 (9)에서 $K_R P_R P_S / K_1$ 항을 무시하면

$$r_1 = \frac{dX_{A1}}{d(W/F)} = \frac{k_{+1} K_A \frac{P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_A}}{1+\frac{K_A P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}} + \frac{P_{A0}(X_{A1}+X_{A2})}{1+X_{A1}} K_R} \quad (18)$$

또한

$$r_2 = \frac{dX_{A2}}{d(W/F)} = \frac{k_{+2} K_A \left\{\frac{P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}}\right\}^2}{1+\frac{K_A P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}} + K_R \frac{P_{A0}(X_{A1}-X_{A2})}{1+X_{A1}}} \quad (19)$$

따라서

$$\frac{dX_{A1}}{dX_{A2}} = \frac{k_{+1}(1+X_{A1})}{k_{+2}P_{A0}(1-X_{A1}-X_{A2})} \quad (20)$$

$$X_{A2} = (1-X_{A1}) + \frac{k_{+1}}{k_{+2}P_{A0}+k_{+1}}(1+X_{A1})$$

$$W/F = \left(\frac{1}{k_{+1}} - \frac{k_{+1}+P_{A0}k_{+2}}{k_{+1}^2 K_A P_{A0}} - \frac{K_R}{k_{+1}K_A}\right) X_{A1} - \frac{K_R(k_{+1}P_{A0}k_{+2})}{k_{+1}^2 K_A} \ln(1+X_{A1}) \quad (21)$$

실험에서 구한 각 상수값을 (21)에 대입하여 구한 이론곡선이 Fig. 2-4 의 실선이다. 이들은 실험값들과 어느정도 잘 맞으므로 이상의 에틸렌생성의 가정들이 별 무리가 없다고 생각된다.

또한 에테르생성에 대한 이론값을 알아보기 위하여

$$X_{A1} = \frac{2k_{+1}+k_{+2}P_{A0}}{k_{+2}P_{A0}} - \frac{k_{+1}+K_{+2}P_{A0}}{k_{+2}P_{A0}} X_{A2}$$

$$W/F = \frac{(k_{+1}+k_{+2}P_{A0})}{k_{+1}K_{+2}P_{A0}}\left(\frac{k_{+1}+k_{+2}P_{A0}}{k_{+1}P_{A0}K_A} + \frac{K_R}{K_A} - 1\right) X_{A1} - \frac{K_R(k_{+1}k_{+2}P_{A0})}{k_{+1}^2 K_A} \ln(X_{A2}-2) \quad (22)$$

각 상수값을 (22)에 대입하여 구한 이론곡선이 Fig. 5-7 의 실선이다. 실험값과 거의 일치하므로 이상의 에테르생성의 가정에는 별 무리가 없다고 생각된다.

4. 결 론

국내 하동산 kaolin으로부터 합성한 지올라이트 NaA와 LiA촉매상에서 에탄올의 탈수반응에 대한 실험결과 다음 결론을 얻었다.

1. 지올라이트 NaA와 LiA촉매상에서 에탄올의 에틸렌 선택도는 반응온도와 접촉시간, 에탄올의 분압의 증가에 따라 커짐을 알 수 있었다.

2. 반응온도 350℃에서 지올라이트 LiA 촉매상에서의 에틸렌 선택도가 NaA에서보다 큼을 알았다.

3. 지올라이트 LiA촉매상에서 에탄올 탈수반응에 의한 에틸렌의 생성반응기구는 single site 반응이며 표면반응이 율속단계인 메카니즘으로 설명할 수 있다.

4. 에탄올의 지올라이트 LiA촉매상에서 탈수반응에 의한 에틸렌 생성에서 에탄올의 활성화에너지는 12.5 Kcal/mol 임을 알았다.

5. 지올라이트 LiA촉매상에서 에탄올의 흡착엔탈피는 −4.1 Kcal/mol 이고 물의 흡착엔탈피는 −8.6 Kcal/mol 였다.

감 사

본 연구는 문교부 연구비로 수행되었으므로 감사드립니다.

NOMENCLATURE

A	:	Ethanol	
E	:	Ether	
E_a	:	Activation energy	(Kcal/mol)
F	:	Molar feed rate	(g mol/hr)
H	:	Enthalpy	(Kcal/mol)
K	:	Equilibrium constant	
k	:	Rate constant	
P	:	Partial pressure	
R	:	Water	
r	:	Rate of conversion per unit mass of cat. (g mol/g cat.hr)	
S	:	Ethylene	
T	:	Temperature	(K)
W	:	Mass of cat.	(g)
X	:	Moles conversion per mole of feed	
σ	:	Site	
θ	:	Coverage	
1	:	Reaction to ethylene	
2	:	Reaction to ether	
+	:	Forward reaction	
−	:	Backward reaction	
o	:	Initial condition	

REFERENCES

1. Donald, N.M. : *A.I. CH. E.J.*, **8**, 183 (1962).
2. De boer, J.H. and Fahim, R.B. : *J. Catal.*, **7**, 163 (1967).
3. Thomke, K. : *Ibid.*, **44**, 330 (1976).
4. Trambouz, Y. : *Ibid.*, **14**, 107 (1969).
5. Trambouz, Y. : *Ibid.*, **7**, 117 (1967).
6. Jain, J.R. : *Ibid.*, **9**, 322 (1967).
7. Haag, P. and Haag, W.O. : *J. Am. Chem. Sec.*, **2847** (1961).
8. Knozinger, H. : *J. Catal.*, **5**, 264 (1966).
9. *Ibid.*, **12**, 121 (1968).
10. *Ibid.*, **24**, 57 (1972).
11. Buttler, J.D. and Poles, T.C.: *ibid.*, **16**, 239 (1970).
12. Sedlacek, J. : Coll. Czech, *Chem.. Commun.*, **46**, 1466 (1981).
13. Gentry, S.J. and Rudham, R. : *Faraday Trans.*, **70**, 1685 (1974).
14. Bryant, D.E. : *J. Catal.*, **8**, 8 (1967).
15. Brecl. D.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
16. 김면섭, 김영대 : 요업학회지, **18**(2), 91 (1981).
17. 정우찬, 권이열, 김면섭 : 화학공학, **15**(2), 101 (1977).
18. Thomas, E.C.:*Chem. Eng.*, 195 (1955).
19. Butt, J.B., Bliss, H. and Walker, C.A. : *A.I. Ch. E.J.*, **8**, 42 (1962).