

H-ZSM-5 촉매상에서 에틸렌에 의한 톨루엔의 알킬화 반응속도

서동진 · 박태진

한국과학기술연구원 에너지·반응공정연구실
(1992년 10월 16일 접수, 1993년 2월 1일 채택)

Kinetics of Toluene Alkylation with Ethylene over H-ZSM-5

Dong Jin Suh and Tae-Jin Park

Energy & Reaction Engineering Laboratory, Korea Institute of Science and Technology,
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received 16 October 1992; accepted 1 February 1993)

요 약

고정층 상압 미분반응기에서 H-ZSM-5 촉매상에서의 에틸렌에 의한 톨루엔의 알킬화 반응실험을 반응온도 300-330°C의 범위에서 수행하였다. 전형적인 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 반응속도식을 가정하고, 비선형 회귀분석법으로 속도식의 각 상수들을 구하였다. 초기 반응속도와 열역학적 기준에 의한 검토 결과, 표면반응이 율속단계인 비경쟁적 흡착 모델이 본 반응에 가장 잘 적용됨을 알 수 있었다.

Abstract—Alkylation of toluene with ethylene over H-ZSM-5 catalyst was carried out in a fixed-bed differential reactor at 300-330°C under atmospheric pressure. A typical Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) kinetic expression was postulated, and the kinetic parameters were estimated by a nonlinear regression method. The results of model discrimination by using initial rate and thermodynamic criteria indicate that a noncompetitive adsorption model with surface reaction control scheme is the most suitable one for this reaction.

1. 서 론

대표적 범용수지 중의 하나인 폴리스티렌(PS)의 원료 스티렌 단량체(SM)는 일반적으로 ZSM-5 촉매상에서 벤젠을 기상 알킬화하여 에틸벤젠을 제조하고 이를 탈수소화하는 공정을 통해 생산된다[1]. 벤젠에 비하여 비교적 수요가 적은 톨루엔을 같은 방법으로 직접 알킬화하고 탈수소화하여 스티렌과 유사한 메틸스티렌을 제조하고 그 중합체를 PS의 대체품으로 사용한다면 공업적으로 상당히 효과적인 방안이 될 수 있을 것이다. 특히 메틸스티렌중 p-이성체인 파라메틸스티렌(PMS)의 중합체는 내열, 내연성 등 여러 물성면에서 PS에 비해 상당히

우수한 것으로 알려져 그 대체 가능성을 더욱 높여주고 있다[2]. 이러한 PMS의 제조공정에 있어서는 알킬화 공정에서 p-이성체만을 선택적으로 합성하는 것이 필수적이며 따라서 형상선택성이 좋은 촉매를 선정하는 것이 매우 중요하며 ZSM-5를 여러 가지 방법으로 변형한 촉매가 이 공정에 적합하다고 보고되어 있다[3].

이러한 톨루엔의 알킬화 반응에 대한 연구는 주로 ZSM-5계 촉매의 형상선택성에 관한 것이 많으나 반응 속도론적 연구결과도 발표되어 있다. Anderson 등[4]은 수소동위원소를 이용하여 ZSM-5 촉매상에서 에틸렌에 의한 벤젠의 에틸화 반응기구에 관하여 보고하였고, Kaeding 등[5]은 톨루엔의 크실렌으로의 메틸화반응에

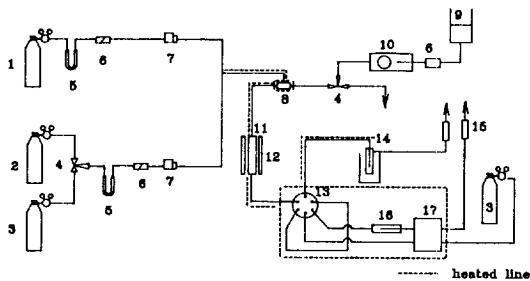


Fig. 1. Schematic diagram of toluene alkylation unit.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Ethylene | 10. Metering pump |
| 2. Hydrogen | 11. Reactor |
| 3. Helium | 12. Heating block |
| 4. 3-way ball valve | 13. 6-port switching valve |
| 5. Oxy/Moisture trap | 14. Liquid collector |
| 6. Filter | 15. Bubble flow meter |
| 7. Mass flow controller | 16. Column |
| 8. Vaporizer | 17. TCD |
| 9. Toluene reservoir | |

대하여 연구하였다. Chandawar 등[6]은 메탄올에 의한 벤젠의 알킬화 반응결과를 에틸렌에 의한 알킬화 반응결과와 비교하였다. Lee와 Wang[7]은 200-275℃의 반응온도, 반응물의 농도가 매우 낮은 조건에서 에틸렌에 의한 톨루엔 알킬화 반응속도식을 구하였다. 그러나 이 조건에서는 반응 전환율이 낮고, 반응 도중 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않으므로, 실험결과로부터 반응속도식을 구하기 위한 수학적 처리는 간편하나, 상용공정 조건과 차이가 매우 크므로 얻어진 결과의 실용적 의미는 크지 않다. 특히 촉매 반응에서는 반응조건에 따라 율속단계가 전혀 달라질 수 있다는 점을 감안할 때 그들의 결과를 상용공정 조건에 그대로 적용하기는 어렵다.

따라서 본 연구에서는 비교적 상용공정 조건에 가까운 반응온도 300-330℃에서 반응물의 농도가 비교적 높은 조건하에 H-ZSM-5 촉매상에서의 톨루엔 에틸화 반응속도식을 구하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 촉매는 Mobil에서 입수한 H-ZSM-5 상용촉매(40% alumina binder)로서 이를 분쇄하여 200 mesh 이하 부분을 사용하였다.

반응실험은 전형적인 연속식 고정층 미분반응기에서 행하였으며, 반응실험장치는 Fig. 1에 도시하였다. 반응물인 톨루엔은 CONSTAMETRIC I metering pump(Milton Roy사)를 통하여 연속적으로 주입하고, 또 하나의

반응물 에틸렌과 희석제 수소는 산소 trap(MnO)과 수분 trap을 거쳐 정제한 다음 유량조절기(Matheson, model 8200)를 통하여 주입하였다. 반응물과 희석제는 200℃로 가열되고 있는 vaporizer에서 서로 혼합하여 기체상태로 반응기에 유입하였다.

반응기는 3쌍의 VCR coupling을 이용하여 1/2인치 스테인레스 관으로 제작하였다. 특히 촉매층이 균일한 상태로 놓이게 하여 channeling을 방지하기 위하여 촉매층의 근접한 위치에 VCR coupling을 설치함으로써 촉매 충전시 그 상태를 확인할 수 있도록 하였다. 촉매층의 지지는 미세한 glass bead, 석영 솜, 스테인레스 망의 순서로 놓아 지지층을 만들고, 촉매층 위에는 다시 그 역순으로 충전물들을 채웠다. Glass bead를 충전한 것은 열전달이 잘 되게 하여 정확한 온도조절이 용이하도록 하기 위함으로 실제로 이를 사용하지 않은 경우 반응기 내부 촉매층의 온도가 상당히 변동하는 것을 관찰하였다.

반응실험은 300-330℃ 온도 범위에서 행하였으며, WHSV, 각 반응물의 분압, 온도 등 변수의 영향을 살펴 보았다. 촉매층에 반응물을 흘리기 전에 헬륨을 흘리면서 500℃에서 2시간 동안 전처리를 한 후 원하는 반응온도로 촉매층의 온도를 맞춘 다음 반응물을 흘리기 시작하였다. 반응생성물의 분석은 5% Benton 34/5% DNP on Chromosorb W(80/100) column(외경 1/8인치, 길이 3.8 m)을 이용하여 6-port valve로 직접 GC에 주입하여 분석하거나 냉각된 collector에 응축된 액체 생성물을 20 분 간격으로 취하여 분석하였다. 보통 반응시작 200분 후의 정상상태에서의 생성물 분석결과를 취하여 반응속도 계산에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

온도 300-330℃에서 톨루엔 및 에틸렌의 분압에 따른 초기 반응속도의 변화를 조사하여 반응속도 모델을 설정하였다.

ZSM-5 골격구조의 활성점인 Al-OH는 SiO₂-Al₂O₃와 같은 무정형 물질에서의 활성점보다 균일하므로 Langmuir 흡착등온식을 가정하고, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 반응속도 모델을 이용하면, E(ethylene) + T(toluene) = R(ethyltoluene)의 반응속도식은 율속단계에 따라 다음과 같이 표시할 수 있다. 또한, 반응물의 전환율이 매우 낮은 미분반응조건에서의 초기 반응속도 r_0 도 다음 식들과 같이 표현할 수 있다.

Model 1A : Adsorption of E control

Table 1. Values of the kinetic parameters in competitive and noncompetitive adsorption models obtained from nonlinear regression

Model	I			II		
assumption	competitive adsorption, surface reaction control			noncompetitive adsorption, surface reaction control		
rate equation	$r_0 = \frac{kK_E K_T P_{E0} P_{T0}}{(1 + K_E P_{E0} + K_T P_{T0})^2}$			$r_0 = \frac{kK_E K_T P_{E0} P_{T0}}{(1 + K_E P_{E0})(1 + K_T P_{T0})}$		
Temperature	k	K_E	K_T	k	K_E	K_T
°C	($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	(atm^{-1})	(atm^{-1})	($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	(atm^{-1})	(atm^{-1})
300	28.67	44.08	11.25	9.91	20.32	7.73
310	61.57	11.42	3.21	19.42	11.69	5.13
320	115.7	6.42	1.74	35.03	8.67	3.02
330	195.2	4.11	1.17	63.68	5.67	1.97

$$r = \frac{k_E (P_E - P_R/K_P)}{1 + (K_E/K) (P_R/P_T) + K_T P_T + K_R P_R}; r_0 = \frac{k_E P_{E0}}{1 + K_T P_{T0}} \quad (1)$$

Model 1B: Adsorption of T control

$$r = \frac{k_T (P_T - P_R/K_P)}{1 + K_E P_E + (K_T/K) (P_R/P_E) + K_R P_R}; r_0 = \frac{k_T P_{T0}}{1 + K_E P_{E0}} \quad (2)$$

Model 2: Surface reaction control

$$r = \frac{k_s K_E K_T (P_E P_T - P_R/K)}{(1 + K_E P_E + K_T P_T + K_R P_R)^2};$$

$$r_0 = \frac{k_s K_E K_T P_{E0} P_{T0}}{(1 + K_E P_{E0} + K_T P_{T0})^2} \quad (3)$$

Method 3: Desorption of R control

$$r = \frac{k_d K (P_E P_T - P_R/K)}{(1 + K_E P_E + K_T P_T + K_R K P_E P_T)};$$

$$r_0 = \frac{k_d K P_{E0} P_{T0}}{(1 + K_E P_{E0} + K_T P_{T0} + K_R K P_{E0} P_{T0})} \quad (4)$$

여기서 P_E , P_T , P_R 은 각각 에틸렌, 톨루엔, 에틸톨루엔의 분압을 나타내고, K 는 열역학 평형상수, K_E , K_T , K_R 은 흡착 평형상수, k_E , k_T 는 흡착 속도상수, k_s 은 표면 반응속도상수, k_d 는 탈착 속도상수를 나타낸다.

보통 ZSM-5 촉매의 활성점은 약 9\AA 의 직경을 가지는 free space를 제공하는 channel intersection에 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 톨루엔은 한 분자만이 여기에 흡착이 가능하며, 앞서 제시한 모델의 경우에서와 같은 경쟁적 흡착 뿐만 아니라 에틸렌과 톨루엔이 각각 다른 site에 흡착하는 비경쟁적 흡착(noncompetitive adsorption)의 경우도 생각하여야 할 것이다.

미분반응 실험결과를 먼저 정성적으로 살펴본 결과

에틸렌 및 톨루엔의 초기농도가 낮은 경우에는 반응속도가 반응물의 분압에 선형적으로 비례하여 증가하다가 농도가 더욱 높아지면 그 증가 속도가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 반응물의 초기농도(분압)에 1차로 비례하거나 무관한 adsorption control model은 본 반응의 모델로서 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 표면반응을 율속단계로 하는 모델(Model 2, surface reaction control model)을 에틸렌과 톨루엔이 촉매상에 서로 경쟁적으로 흡착하는 경우(Table 1, 모델 I)과 비경쟁적으로 흡착하는 경우(Table 1, 모델 II)에 대하여 각각 적용하여 반응속도식의 parameter들을 구하여 보았다. Parameter를 구하기 위해서는 Levenberg-Marquardt algorithm[8]을 이용한 비선형 회귀분석법을 사용하였으며, 각 반응온도에 대해서 구한 parameter값을 Table 1에 수록하였다. 두 모델에서 구한 parameter k , K_E , K_T 는 모두 양의 값을 보이므로 일단 타당성이 인정되나 열역학적인 기준에 의하여 그 타당성을 확인하여야 한다.

주어진 모델의 parameter인 속도상수 k 와 흡착 평형상수 K 는 온도의 함수로서 다음과 같이 표시된다.

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_{ai}/RT) \quad (5)$$

$$K_i = K_{i0} \exp(-\Delta H_{ai}/RT) \quad (6)$$

윗 식에서 흡착에 관계되는 K_{i0} 는 흡착 엔트로피 변화(standard adsorption entropy change), ΔS_{ai}^0 와 다음과 같은 관계를 갖는다[9].

$$K_{i0} = \exp(\Delta S_{ai}^0/R) \quad (7)$$

$$\Delta S_{ai}^0 = S_{ai}^0 - S_{g,i}^0 \quad (8)$$

여기에서 S_{ai}^0 와 $S_{g,i}^0$ 는 성분 i 의 표준 엔트로피로서 각각 촉매 표면의 반이 흡착된 상태에서와 1기압 기상에서의 값을 나타낸다. Table 1의 결과를 Arrhenius plot하면

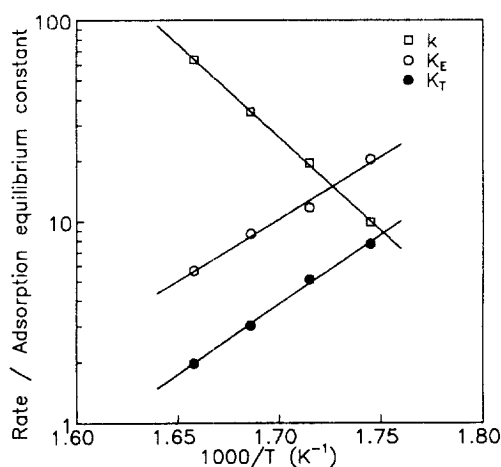


Fig. 2. Reactor assembly made of VCR coupling.

Table 2. Values of the kinetic parameters obtained from Arrhenius plot

Model	(compd i)	I	II
k_0 ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)		1.526×10^{18}	1.361×10^{17}
E_a (kcal/mol)		43.80	42.30
ΔS_{ai}^0 (cal/mol·K)	E	-85.26	-43.50
	T	-34.38	-51.34
ΔH_{ai} (kcal/mol)	E	-52.90	-28.31
	T	-50.86	-31.78

k_0 (preexponential factor), E_a (activation energy), ΔS_{ai}^0 (standard adsorption entropy change), ΔH_{ai} (heat of adsorption)의 값을 식 (5)-(8)로부터 구할 수 있다. Fig. 2는 모델 II(비경쟁적 흡착 모델)에 대한 Arrhenius plot이고, Table 2는 Arrhenius plot에서 구한 상기한 각 변수의 값을 수록한 것이다.

Table 2의 값을 이용하면 Mears와 Boudart[9], 그리고 Vannice 등[10]이 제시한 고상 촉매반응의 열역학적 criteria의 적용이 가능하다. 그들이 제시한 criteria는 다음과 같다.

$$\text{Criterion 1: } 0 < -\Delta S_{ai}^0 < S_{gi}^0 \quad (9)$$

$$\text{Criterion 2: } 10 \leq -\Delta S_{ai}^0 \leq 12.2 - 0.0014\Delta H_{ai} \quad (10)$$

이러한 열역학적 criteria는 원래 비해리흡착(nondissociative adsorption)이라는 가정하에 유도된 것이지만 [9] 해리흡착(dissociative adsorption)이고, 두 개의 흡착점(dual site)인 경우에도 적용되는 것으로 밝혀져서 [10] 기상 촉매반응에 널리 적용된다. 이 중 criterion 1은 절대적인 판정 기준으로 이 기준에 위배되면 제시된

Table 3. Model discrimination by thermodynamic criteria

Model	(compd i)	I	II
ΔS_{ai}^0 (cal/mol·K)	E	-85.3	-43.5
	T	-34.4	-51.3
$12.2 - 0.0014\Delta H_{ai}$	E	86.3	51.8
	T	83.4	56.7
criterion 1**	E	(-)	(+)
	T	(+)	(+)
criterion 2**	E	(+)	(+)
	T	(-)	(+)

* At 500 K, $S_{gE}^0 = 58.98$ cal/mol·K, $S_{gT}^0 = 93.13$ cal/mol·K, at 600 K, $S_{gE}^0 = 61.92$ cal/mol·K, $S_{gT}^0 = 101.08$ cal/mol·K

** Criterion fulfilled = (+); not fulfilled = (-)

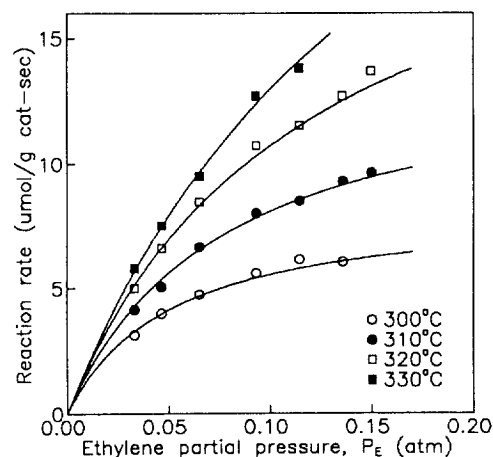


Fig. 3. Arrhenius plots for toluene alkylation over HZSM-5.

mechanism은 Langmuir 개념과 모순이 되어 물리적 의미가 없으며 criterion 2는 절대적인 기준은 아니고 제시된 범위이다. 상기 criteria에 의해 모델을 검토한 결과 Table 3에 보인 바와 같이 모델 I은 criterion 1과 2에 모두 위배되어 적합하지 않으며 모델 II가 본 반응에 적합한 모델임을 제시하고 있다. 즉, 촉매상에는 두 가지 흡착점이 존재하여 톨루엔과 에틸렌이 비경쟁적으로 흡착한 뒤 반응이 진행되며 그 표면 반응속도가 율속단계라고 볼 수 있다는 것이다.

Fig. 3 및 4는 반응물의 분압에 따른 반응속도의 변화를 실험치와 제시된 모델 II에서 구한 값(실선)으로 나타낸 것으로서 비경쟁적 흡착 및 표면반응 율속단계를 가정한 모델이 본 실험결과와 잘 일치하고 있음을 보여준다. 이 모델에서 구한 반응의 활성화에너지는 42.3

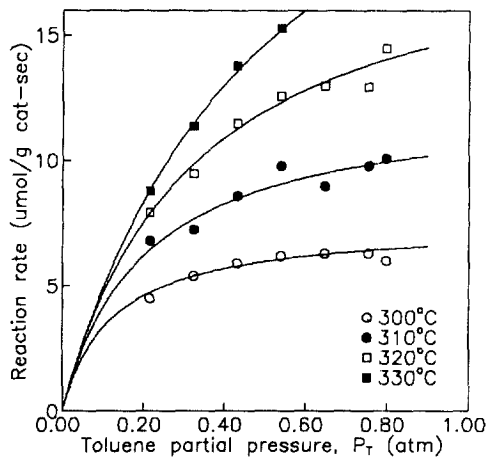


Fig. 4. Effect of ethylene partial pressure on initial reaction rates at various temperatures (solid lines; calculated values); $P_T = 0.6550$ atm.

kcal/mol로 높으며, 에틸렌의 흡착열은 -28.3 kcal/mol로 나타났다. Lee와 Wang[7]은 에틸렌의 흡착을 연속 단계로 하는 모델이 본 반응에 적합한 것으로 제시하였으나, 그들이 실험한 반응온도는 $200-275^\circ\text{C}$ 이고 반응물의 농도는 본 연구의 경우보다 10분의 1 이하로 매우 낮으므로 본 연구에서 얻어진 결과와는 다른 결과가 얻어졌을 수도 있을 것이다.

4. 결 론

H-ZSM-5 촉매를 이용하여 연속식 고정층 미분반응기에서 300°C 이상에서의 톨루엔의 에틸렌에 의한 알킬화 반응실험을 하였다. 여러 반응속도 모델을 가정한 후 실험결과로부터 각 모델의 parameter들을 Levenberg-Marquardt algorithm으로 비선형 회귀분석하여 구하고 그 값의 열역학적 타당성을 검토하여 적합한 반응속도 모델을 선정하였다. 그 결과, 톨루엔 및 에틸렌의 비경쟁적 흡착을 가정한 표면반응 연속단계 모델이 본 반응에 가장 적합하였다.

사용기호

E_a : activation energy [kcal/mol]
 ΔH_{ai} : heat of adsorption of component i [kcal/mol]
 K : thermodynamic equilibrium constant [atm^{-1}]

K_E : adsorption equilibrium constant of ethylene [atm^{-1}]
 K_R : adsorption equilibrium constant of ethyltoluene [atm^{-1}]
 K_T : adsorption equilibrium constant of toluene [atm^{-1}]
 k_d : desorption rate constant of ethyltoluene [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 k_E : adsorption rate constant of ethylene [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 k_{sr} : surface reaction rate constant [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 k_T : adsorption rate constant of toluene [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 P_E : partial pressure of ethylene [atm]
 P_{E0} : initial partial pressure of ethylene [atm]
 P_R : partial pressure of ethyltoluene [atm]
 P_T : partial pressure of toluene [atm]
 P_{T0} : initial partial pressure of toluene [atm]
 R : gas constant [cal/mol·K]
 r : reaction rate [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 r_0 : initial rate of reaction [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$]
 ΔS_{ai}^0 : standard adsorption entropy change of component i [cal/mol·K]
 T : absolute temperature [K]

참고문헌

1. Dwyer, F. G., Lewis, P. J. and Schneider, F. M.: *Chem. Eng.*, **83**(1), 90(1976).
2. Kaeding, W. W. and Young, L. B.: U.S. Patent 4,094, 921(1978).
3. Kaeding, W. W., Young, L. B. and Prapas, A. G.: *Chemtech.*, Sept., 556(1982).
4. Anderson, R. J., Fogar, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R. A. and Sanders, J. V.: *J. Catal.*, **58**, 114(1979).
5. Kaeding, W. W., Chu, C., Young, L. B., Weinstein, B. and Butter, S. A.: *J. Catal.*, **67**, 159(1981).
6. Chandawar, K. H., Kulkarni, S. B. and Ratnasamy, P.: *Appl. Catal.*, **4**, 287(1982).
7. Lee, B.-J. and Wang, I.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 201(1985).
8. Marquardt, D. W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**(2), 431(1963).
9. Mears, D. E. and Boudart, M.: *AIChE J.*, **12**(2), 313(1966).
10. Vannice, M. A., Hyun, S. H., Kalpakci, B. and Liauh, W. C.: *J. Catal.*, **56**, 358(1979).