

# 炭化 왕겨의 촉매擔體로서의 利用에 關하여

南宮寔\* · 田炳善\*

## ON THE UTILIZATION OF CARBONIZED CHAFF AS CATALYST CARRIER

Shik Namkoong and Byung Sun Chun\*

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

### Abstract

These experiments were carried out to find the possibility of use of carbonized chaff as catalyst carrier for the vapour phase synthesis of vinyl acetate from acetylene and acetic acid, catalysed by zinc acetate.

These carbonized chaffs treated with 0.1 N sodium hydroxide, 0.1 N hydrochloric acid, ether and warm

water, and a commercial active carbon "Edo-Coal" were compared for their activity by the specific reaction rate, and under the conditions such as reaction temperature: 220°C, particle size of catalytic carrier: 20—60 mesh, percentage of zinc acetate to catalytic carrier: 15%, it was found that the rate of the reaction of the carbonized chaff treated with ether is most preferable and the reactivity is observed to be about one third of "Edo-Coal"

### 【1】緒 論

왕겨의 化學 資源으로서의 用途를 開發하려는 研究의 一環으로써 炭化 왕겨의 脫色 濾過用 濾過 助劑로서의 性能에 對하여는 既報 한바 있다.

왕겨를 適當한 條件(雰圍氣, 溫度, 裝置의 構造等) 下에서 燃燒시키면 黑色의 炭素質을 包含한 不完全 燃燒 生成物 내지 핑크색의 多孔質 構造를 가진 完全 燃燒 生成物인 灰分을 얻을 수 있다. 여기서 炭化왕겨는 炭素質이 灰分의 重量 基準으로 50~90% 程度 包含된 것을 말하기도 한다.

本實驗에서는 工業用 流動 觸媒에 該當한 觸媒를 調製하여 다음과 같은 反應 條件下에서, 炭化왕겨가 擔體인 醋酸 亞鉛을 觸媒로 하여 acetylene 과 醋酸으로 부터 vinyl acetate 生成反應을 實驗하여 既往의 研究와 反應速度論의 比較을 하였다.

한편 vinyl acetate 의 工業的 生産에 있어서 反應速度에 影響을 주는 因子는

(1) 擔體中の 醋酸亞鉛의 濃度

(2) 反應溫度

(3) 醋酸과 아세틸렌의 물 混合比

(4) 空間速度

등의 4 因子가 있다.

(1) 觸媒中の 醋酸亞鉛의 濃度에 對하여서는 醋酸亞鉛과 活性炭의 混合比가 0.3 附近에서 反應速度가 제일 크다.

(2) 反應溫도의 影響은 Arrhenius 式에 合當한 活性化 에너지로써 나타낼 수 있으며

(3) 醋酸과 아세틸렌의 물 混合比는 反應溫度에 큰 影響을 나타낸다.

(4) 空間速度는 反應 裝置에 따라 달라지므로 여러가지의 反應條件에 依해서 얻어질 수 있다.

따라서 다음과 같은 條件下에서 實驗하였다.

○擔體에 對한  $Zn(OCOCH_3)$ 의 重量比: 15%(同一)

○醋酸과 아세틸렌의 물混合比:  $r=1.0 \sim 2.0$  (0.25~0.75)

○反應溫度: 200°C~250°C (170°C~220°C)

\* 漢陽大學校 工科學 化工科

○空間速度: 100~300[hr<sup>-1</sup>] (200~250[hr<sup>-1</sup>])

○擔體粒徑: 20~60mesh(20~100mesh)

\* ( ) 內는 觸媒擔體로서 活性炭을 使用한 工業的 實  
施例의 各 條件이다.

## 【2】炭化왕겨의 製造法

一定組成의 炭化왕겨를 얻기 위하여 먼저 電氣爐[TE  
MCO type—1500]의 特性을 Fig-1 에 表示하였고 上昇  
에 따른 왕겨의 減量關係는 Fig-2 와 같다.

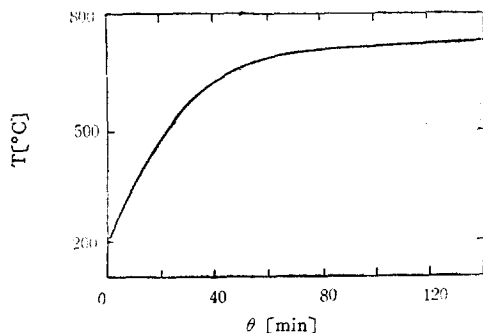


Fig. 1. Characteristic Curve of TEMCO.  
Type 1500

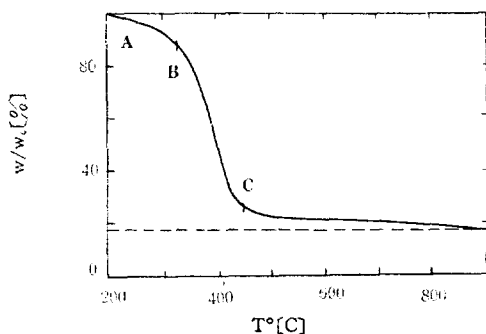


Fig. 2. T vs w/wc.

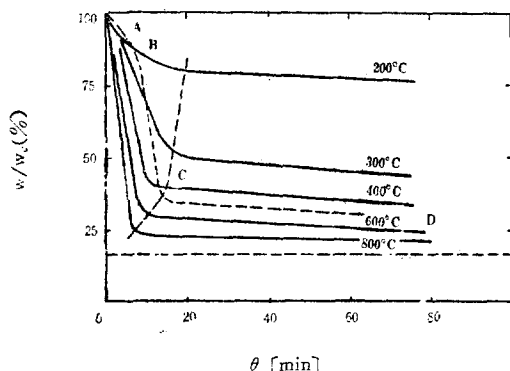


Fig. 3. Combustion Time vs Weight  
Percent in Isothermal Curve

200°C의 oven에서 乾燥된 왕겨에 對한 炭化 實驗  
結果를 Fig-3 에 表示하였다. 本 實驗에서는 炭化溫度  
400~500°C, 減量 百分率 50~80%의 炭化왕겨를 택하  
여 觸媒擔體로 使用하였다.

## 【3】觸媒擔體 및 實驗裝置

反應層(觸媒床)의 溫度을 可及的 均一하게 하기 위  
하여 모래(50~150mesh)의 流動層을 利用하였다. 또  
한 反應層에 供給되는 醋酸과 아세틸렌의 濃 混合比를  
變化시키기 위하여 醋酸蒸發器는 Fig-4 와 같이 二重  
管을 使用하여 外部에는 沸點이 서로 다른 液體를 定  
해진 濃比에 따라 擇하여 使用하고 內部에 醋酸이 蒸  
發되도록 하였다.

### 3-1. 아세틸렌의 精製裝置에 對하여

市販의 熔接用 아세틸렌은 아세틸렌 그 自體의 純度  
는 相當히 높은 것일지라도 아세톤에 溶解充塢되어 있  
으므로 아세톤 除去가 必要하다. 이 아세톤을 溶解시  
켜 除去하기 위하여 bomb에서 나오는 아세틸렌 가스  
를 NaHSO<sub>3</sub>, NaOH 飽和溶液을 通過시키고 여기서 따  
라나온 水分을 除去하기 위하여 冷 trap 과 염화칼슘  
管을 通過시켜 反應에 使用 하였다.

### 3-2. 分析方法 및 裝置

分析은 本 研究室에서 組立한 gas chromatography 를  
使用하였다. Recorder는 full span 이 1mV 인 Hitachi  
Recorder[type QP-D33]이다.

定性 및 定量用 packing material 是 日本 住友化  
學會社製인 celite-22를 30~60mesh로 하여 水洗한다  
음 완전히 乾燥시키고 重量比로 40% polyethylene  
glycol-1500[日本 西尾 工業 株式 會社 製造]를 여기에  
浸透시켜서 4mmφ 銅管 3m 에 充塢시켜 使用하였다.  
Sample 量은 doser 에 依해 1ml 씩 취하였으며 分析 條  
件은 다음과 같다.

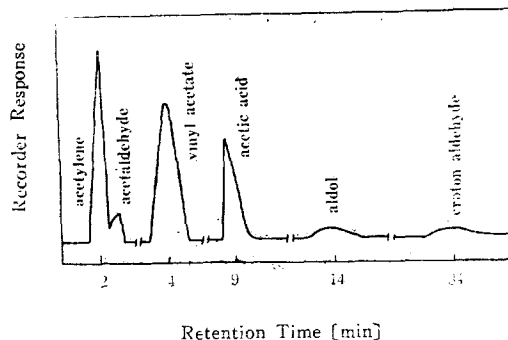
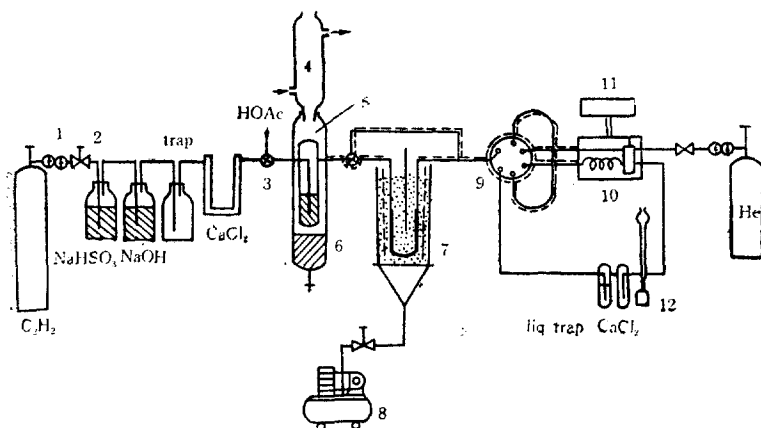


Fig. 4. Gas Chromatographic Analysis of 0.1ml  
of a Products; C-22 (30~60mesh), 40%  
polyethylene glycol-1500, 3m, 100°C(T), 50ml/  
min(He)

*Carrier gas	He
Column temp.	100°C
Bridge current	100mA
Flow rate of carrier gas	50ml/min

### 3-3. 流速 측정 장치

Gas chromatography 와 反應裝置를 sampling doser 에 연관시켰으므로 연속적으로 분석을 進行해 나갈 수 있었으며 soap film flow meter 에 依하여 carrier gas 의 流速과 反應 gas 의 流速을 測定 했다.



1. Pressure gage
  2. Needle valve
  3. Three way cork
  4. Condenser
  5. THERMO meter
  6. Evaporator
  7. Reactor
  8. Compressor
  9. Doser
  10. Thermostatic bath
  11. Recorder
  12. Soap film meter
- \* 점선은 Heater 임

Fig. 5. Diagram of Apparatus

### 【4】觸媒 擔體 性能 實驗 方法

醋酸은 日本의 和光 純藥공업주식회사 製의 試藥 一級 99~100% 를 使用했으며 수時로 蒸發器에 供給하였다.

#### 4-1. 使用觸媒

炭化왕겨(20~60mesh)內에 있는 free-SiO<sub>2</sub>, Ca, Mg, 유기물 및 알칼리 성분을 除去하고 이에 따른 觸媒 擔體 性能 效果를 보기 위해  $\frac{N}{10}$ -NaOH,  $\frac{N}{10}$ -HCl, Ether, 溫水로 各各 處理하고 200°C 의 oven 內에서 長時間(5~6 시간) 乾燥한 다음 여기에 醋酸亞鉛을 흡착시켜 사용하였다.

#### 4-2. 活性炭의 觸媒擔體 性能에 關하여

氣相法에 있어서 醋酸亞鉛 또는 活性炭 單獨으로는 醋酸 vinyl 合成 反應에 對하여 觸媒 作用을 하지 않는다. 그러나 醋酸亞鉛을 活性炭에 擔持시키면 觸媒活性이 나타난다.

實際로 液相法에 있어서는 醋酸亞鉛 單獨으로도 高溫

加壓下에 있어서만 다소의 活性이 나타난다. 氣相法の 觸媒에 있어서 醋酸亞鉛 結晶은 表面積이 특히 작기 때문에 原料 gas 와의 接觸率이 적으므로 外見上 活性이 없는 것같이 보인다. 그러므로 活性炭이 갖고 있는 1,000 m<sup>2</sup>/gr 과 같은 큰 表面에 醋酸亞鉛을 分散시킴에 의해서 觸媒 活性이 나타난다.

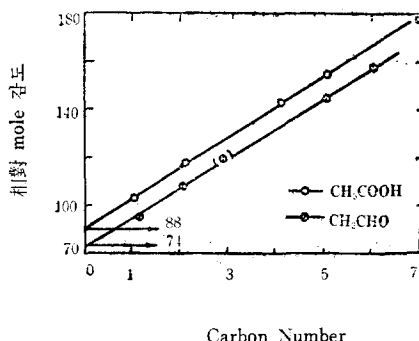


Fig. 6. Relative Molal Sensitivity

즉 활성탄은 큰 表面積을 提供하고 있는 擔體인 것이다.

#### 4-3. Chromatography의 定量法에 있어서의 補正係數의 算出에 關하여

Carrier gas로 He을 使用하였을 때  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  등의 상대비 보정계수는 다음과 같이하여 구하였다.

$\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 에 對한 例를 들면 (Table—1.2)

##### [1] $\text{CH}_3\text{COOH}$

{ Carrier gas: He  
相對 補正係數: 基礎 $\rightarrow\text{C}_6\text{H}_6=100$

Table—1. 酯酸의 相對補正係數

種別	名 稱	$(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})\text{OCOCH}_3$	炭素數	相對補正係數
ester	acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0	<88>
	methyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1	—
	ethyl "	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$	2	111
	n-propyl "	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	3	—
	n-butyl "	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	4	135
	n-amyl "	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5	146
	n-heptyl "	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	7	170

##### [2] $\text{CH}_3\text{CHO}$

a. { Carrier gas: He  
相對 補正係數: 基礎 $\rightarrow\text{C}_6\text{H}_6=100$

Table—2.1 아세탈데하이드의 相對補正係數

種別	名 稱	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$	炭素數	相對補正係數
ketone	acetaldehyde	$\text{CH}_3\text{CHO}$	0	<74>
	acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1	86
	methyl-ethyl ketone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2	96
	diethyl-ketone	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5]$	[3]	[110]
	methyl n-amyl ketone	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5	133
	methyl n-hexyl ketone	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	6	147

b. { Carrier gas:  $\text{H}_2$   
相對 補正係數: 基礎 $\rightarrow\text{C}_7\text{H}_{16}=100$

Table 2.2 相對補正係數算出을 위한 係數

同族體	適用範圍	A	B
ester RCOOR	R $\rightarrow\text{C}_0\sim\text{C}_2$ R $\rightarrow\text{C}_1\sim\text{C}_4$	25.9	0.630
n-aldehyde RCHO	R $\rightarrow\text{C}_1\sim\text{C}_5$	21.9	0.631

S=化合物 X의 相對補正係數  
=A+B(化合物 X의 分子量)

$\text{CH}_3\text{CHO}$ 의 境遇  $M_w=44$

$S^{\text{HCH}_3\text{CHO}}=2.19+0.631\times 44=51$

그러면 Table—2.1에서 n- $\text{C}_7\text{H}_{16}=143$  임으로

$S^{\text{HCH}_3\text{CHO}}=72.4$

$S^{\text{CH}_3\text{CHO}}=\frac{74+72.4}{2}=73.2$

以上과 같은 方法으로

酯酸비—닐, 아세칠렌에 對한 補正係數도 求할수 있다.

{ Carrier gas: He  
相對 補正係數: 基礎 $\rightarrow\text{C}_6\text{H}_6=100$

化 合 物	相對補正係數	補正係數	相對比補正係數
$\text{C}_2\text{H}_2$	43.8	2.280	2.47
$\text{CH}_3\text{COOH}$	88.0	1.137	1.23
$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	108.0	0.925	1.00
$\text{CH}_3\text{CHO}$	73.2	1.470	1.59

#### [5] VAc氣相 合成 反應

##### 5-1. 反應 速度式

只今 a를 아세칠렌의 單位時間當 送入物數,  $\alpha$ 를 水分率, P를 全壓, q를 아세칠렌의 轉化率이라던 아세칠렌에 對한 一次反應速度式은 式(5-1)이다.

$$-\frac{1}{v} \frac{da}{dt} = k\alpha P \quad (5-1)$$

$$q = \frac{a_0 - a}{a_0} \text{임으로}$$

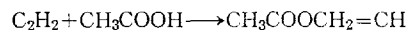
t: 時間

v: 單位 時間當 觸媒層을 通過한 容積

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{1}{a_0} \frac{da}{dt} = kRT \frac{a}{a_0} = kRT(1-q) \quad (5-2)$$

反應氣體의 容積과 촉매층의 容積비  $\frac{v}{v_0}$ 와 轉化率

q 사이의 關係를 구하면 다음과 같다.



t=0 일때의 volume을  $v_0$ 라 하고

t=θ 일때의 volume을 v라하면

$[\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3\text{COOH}]$ 의 mole 수를 각각 1, r mole이라하면

$\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 의 mole 수는 각각 (1-q), (r-q), q mole이 된다.

理想氣體라 하면 (5-3)

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1+r-q}{1+r} \quad \text{但} \frac{P_{\text{H}_2\text{OAC}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2}} =$$

$$V_r = \int_0^r v dt \quad (5-4)$$

(5-2)에서

$$dt = \frac{dq}{kRT(1-q)} \quad (5-5)$$

(5-3)에서

$$v = \left( \frac{1+r-q}{1+r} \right) v_0 \quad (5-6)$$

$$\therefore V_r = \int_0^q \frac{1}{kRT(1-q)} \left( \frac{1+r-q}{1+r} \right) v_0 dq \quad (5-7)$$

$$= \frac{v_0}{kRT(1+r)} \int_0^q \frac{1-q+r}{1-q} dq$$

$$= \frac{v_0}{kRT(1+r)} \left[ \int_0^q dq + r \int_0^q \frac{dq}{1-q} \right] \quad (5-8)$$

$$\therefore \tau = \frac{1}{SV} = \frac{V_r}{v_o} = k \left[ r \ln \frac{1}{1-q} + q \right] \text{이다. (5-9)}$$

$$\text{但 } k = \frac{1}{kRT(1+r)}$$

## 5-2. 活性化 Energy 의 算出

(5-9)式으로 부터 임의의 두개의 다른 溫度  $T_1$ ,  $T_2$ 의 同一 流量에 對한 轉化率의 값으로 부터  $k_1/k_2$ 를 구한다.

다음 Arrhenius 의式

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5-10)$$

를 두點의 溫度에 對하여 풀면 活性化 에너지는  $\ln(k_1/k_2)$ 와  $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ 의 값으로 부터 구해진다. (5-10)式으로 부터 임의의 두 點의 溫度에 對하여

$$E_a = \frac{R \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5-11)$$

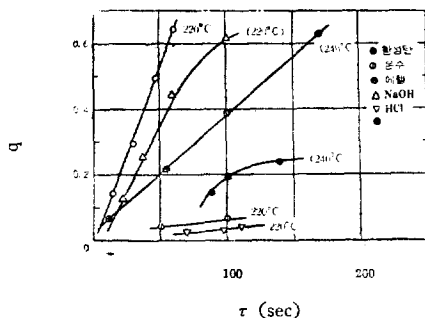


Fig. 7. Conversion vs Time Factor\*  
\*(240°C)는(100, 200)에 해당

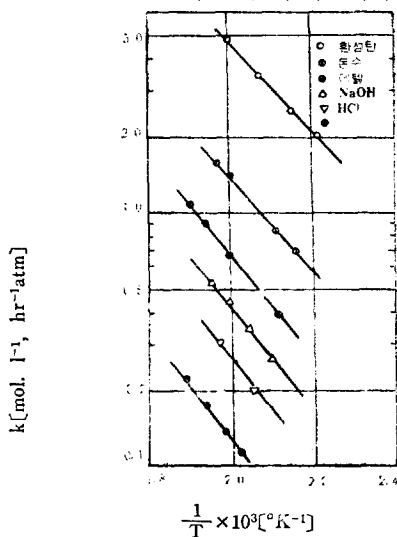


Fig 8. k vs 1/T

가 算出된다. (5-11)式으로 부터 活性化에너지  $E_a$ 는 9.15[kcal/mole]의 값을 얻었다.

反應은 일차 임으로 time factor를 一定히 하고 溫度를 변화시킨 實驗結果를 Arrhenius plot 한 것이 Fig-8이다.

## 5-3. 主副 諸反應에 關한 反應式

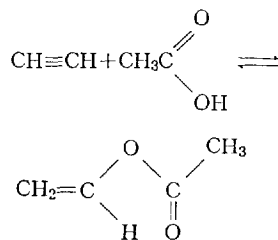
Aldehyde類의 副生은 極히 억제하기 곤란하며 ace-

Table 3

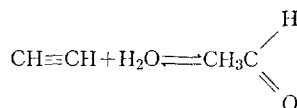
종별	T[°C]	r	τ(sec)	qC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ×100	K[ $\frac{\text{mol}}{\text{hr atm}}$ ]
활 성 탄	180	0.56	8.25	16.1	1.93
	200	0.56	4.68	13.3	2.67
	210	0.37	3.60	12.9	3.45
	220	0.56	5.35	27.7	4.96
운 수	190	0.75	5.0	3.6	0.69
	200	1.5	7.5	6.4	0.82
	220	1.3	4.0	6.2	1.36
	230	0.3	4.0	7.9	1.79
Ether	200	4.1	80	28.6	0.38
	220	6.4	70	37.2	0.67
	240	4.4	80	32.4	0.95
	250	3.8	75	64.0	1.08
N/10 NaOH	200	4.6	8.8	2.5	0.26
	210	2.7	12.8	5.1	0.38
	220	5.4	11.0	5.8	0.47
	230	3.1	18.2	10.7	0.54
N/10 HCl	210	4.0	18.1	3.7	0.18
	230	6.5	27.0	10.0	0.34
처리하지 않 은	220	3.4	106	9.0	0.08
	230	2.1	400	24.0	0.13
	240	2.9	160	31.0	0.19
	250	4.2	125	33.0	0.26

tylene, acetic acid, water 相互間的 反應은 다음과 같다.

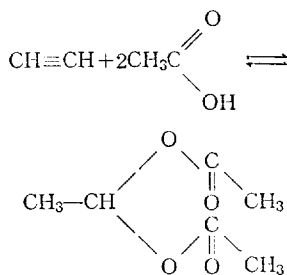
反應 1. acetylene 과 醋酸으로부터 vinyl acetate 을 生成하는 反應



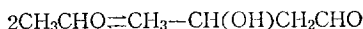
反應 2. acetylene 과 물로부터 acetaldehyde 를 生成하는 反應



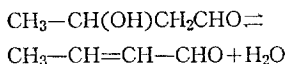
反應 3. acetylene 과 醋酸으로부터 ethylidene diacetate 을 生成하는 反應



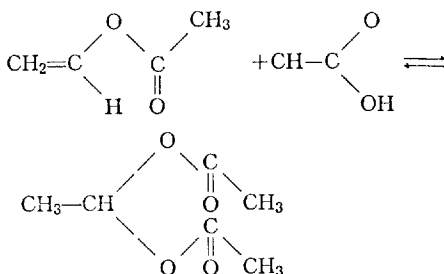
反應 4. Aldol 의 縮合反應



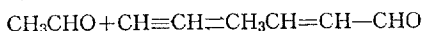
反應 5. Aldol 의 脫水에 依한 crotonaldehyde 의 生成反應



反應 6. 醋酸 vinyl 과 醋酸으로 부터 ethylidene-diacetate 을 生成하는 反應



反應 7. acetylene 과 acetaldehyde 로 부터 crotonaldehyde 을 生成하는 反應



反應 8. acetylene 과 물로 부터 crotonaldehyde 을 生成하는 反應



## [6] 實驗結果 및 考察

$\frac{N}{10}$ 가성소다 용액,  $\frac{N}{10}$ 염산, ether 및 溫水로 처리한 炭化왕겨, 아무처리도 하지 않은 炭化왕겨 및 活性炭을 觸媒擔體로 使用하여 一次反應速度定數를 求하여 Table-3 에 表示하였다.

Fig-8에서 알수 있는 것은 炭化왕겨를 溫水로 處理한 境遇 反應速度定數가 큰 것을 알 수 있으나 實은 aldehyde類의 副生이 크므로 ether로 處理한 것이 觸媒擔體로써 좋다고 생각된다.

Aldehyde類의 副生은 觸媒에 吸着된 水分으로 말미암은 것임이 밝혀져 있다<sup>1)</sup>

(1) 各各의 境遇에 있어서 直線의 傾斜가 같으므로 活性化 energy는 같으며 溫度變化에 依한 一次反應速度定數의 값이 各各의 境遇 相對的인 變化가 있다.

(2) 反應溫度는 活性炭, 溫水, ether,  $\frac{N}{10}$ NaOH,  $\frac{N}{10}$ HCl의 順으로 적어짐을 알 수 있다.

(3) 活性炭보다 炭化왕겨의 速度定數의 값이 작다는 것은

(a) 炭化왕겨의 SiO<sub>2</sub>骨格上에 炭素가 被覆되어 單位重量當 表面積이 작다. (b) 單位充塡 부피當의 重量(bulk density)이 작다. (겉보기 密度比가  $\frac{1}{2.0}$  등을 理由로 들 수 있다.

(4) 觸媒擔體로써 活性炭보다 炭化왕겨를 使用할 경우 좋은 점은 fouling이 적게 일어나는 경향이 있으며 充塡層內에서는 pressure drop이 적고 SiO<sub>2</sub>의 skelton 때문에 硬度가 커서 流動觸媒로써 좋다.

## [7] 結 論

炭化왕겨를 觸媒擔體로써 使用하기 위한 工業化에 앞서서 問題點은 一定組成의 炭化왕겨 調製法을 確立해야 하는바 여기서 難點의 本質은 왕겨를 炭化시켜 一定하게 炭素를 遊離하는데 있다. 또한 物理的 化學的 諸性質의 定量的 把握을 爲한 炭化왕겨에 對한 데이터가 必要하다.

남은 問題로서는 擔體에 對한 醋酸亞鉛의 重量比를 變化시켜 가면서 實驗해 보아야 겠으며 炭化왕겨의 比表面積을 測定해야 하고 生産原價를 調査해야만 하겠다.

## 참 고 문 헌

- 1) 南宮 寔: 流通法에 依한 Vinyl Acetate 合成에 關한 研究, 東京工業大學修士論文(1958)
- 2) 日本化學會編: 實驗化學講座續 4 (p135-150)
- 3) 星合和夫: 工業化 觸媒反應(下) (1963)
- 4) 岡村誠三: 錯酸 Vinyl 重合 (1939)
- 5) 古川淳二: 化學의 工業 (1950)
- 6) Smith, J.: Phys, Chem, 46, 229 (1942)