

에틸렌 산화반응에 미치는 염소의 영향에 관한 속도론적 연구

박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 11월 10일 접수, 1990년 5월 17일 채택)

Kinetic Study on the Effect of Chlorine Promoter in Ethylene Epoxidation

Dae-Won Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea

(Received 10 November 1989; accepted 17 May 1990)

요 약

에틸렌의 산화에 의한 에틸렌옥사이드의 제조반응에 미치는 염소의 영향을 고찰하기 위하여 염소를 처리한 촉매와 처리하지 않은 촉매에 대하여 속도론적 연구를 실시하였다. 촉매표면에 흡착된 염소는 반응의 활성을 감소시켰고 에틸렌옥사이드의 선택도를 증가시켰다. 염소처리된 촉매의 경우에도 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식을 적용할 수 있었고 촉매표면의 염소분율이 증가할수록 산소의 흡착평형 상수에 대한 에틸렌의 흡착평형 상수의 비(K_E/K_O)가 증가하였다. 한편 에틸렌옥사이드의 흡착에 의한 반응속도 억제현상은 에틸렌의 분압이 클수록 강하게 나타났으며 이와 같은 경향은 염소를 처리한 촉매의 경우에 더욱 현저하게 나타났다.

Abstract — In order to investigate the effect of chlorine promoter on the epoxidation of ethylene to ethylene oxide, a steady state kinetic study was carried out with chlorinated and unchlorinated silver catalysts. Chlorine adsorbed on supported silver catalysts decreased overall activity and increased selectivity towards ethylene oxide. It was found that the Langmuir-Hinshelwood rate equation can be also applicable in the presence of chlorine promoter and the ratio of adsorption equilibrium constant of ethylene to that of oxygen (K_E/K_O) was increased with the increase of chlorine coverage. The decrease in the reaction rate caused by the adsorption of ethylene oxide was more enhanced with the increase of chlorine coverage and ethylene particle pressure in the reactant stream.

1. 서 론

은 촉매상에서 에틸렌을 산화하여 에틸렌옥사이드를 생성하는 반응은 상업적인 측면과 촉매의 표면화학적 연구의 관점에서 많은 관심을 모으고 있다[1-4]. 에폭시화 반응에 참여하는 흡착산소의 성질에 대하여 분자설[5-7]과 원자설[8-9]이 대립된 채 논쟁이 계속되어

오고 있으며, 모든 상용공정에서 에틸렌옥사이드의 선택도를 증가시키기 위하여 첨가제로 사용되고 있는 염소의 영향에 관해서도 많은 연구가 수행되고 있다[10-12]. 은 촉매의 표면에 염소를 흡착시키는 방법으로는 반응물에 염소를 함유하는 탄화수소를 소량 혼합하는 것이 가장 보편화되어 있고 그 중에서 dichloroethane을 가장 많이 사용하고 있다[10]. 촉매표면에

흡착된 염소이온이 산소의 흡착에 큰 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있으나[5,12,13] 염소이온이 선택도를 향상시키는 정확한 원인은 아직 잘 밝혀져 있지 않은 실정이다.

본 연구는 실리카에 담지된 은 촉매를 사용하여 염소의 존재 정도에 따른 반응속도와 선택도의 변화를 관찰함으로써 염소이온이 epoxidation 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 은 촉매는 이전에 발표된 논문에서 나타낸 바와 같이[14] 초산은과 초산바륨을 각각 피리딘과 증류수에 녹인 다음 이 두 용액을 혼합하고 Prolabo사의 비표면적 63 m²/g인 실리카겔에 함침시켜서 제조하였다. 제조된 촉매는 25 wt%의 은과 2 wt%의 바륨을 함유하고 있었고 TEM(Joel, JSM-120C)으로 관찰된 은입자의 평균 직경은 250Å이었다. 촉매의 전처리는 160°C에서 공기로 12시간 소성시킨 후 270°C에서 수소로 8시간 환원시켜 수행하였고, 반응온도에서 표준 실험조건(C₂H₄=40%, O₂=10%, N₂=50%)으로 4시간 정도 안정화시킨 후 실험에 사용하였다. 촉매의 염소 처리는 반응가스의 흐름속에 직경 0.11 cm, 길이 10 cm의 스텐레스관을 수직으로 부착하여 하부에 dichloroethane을 채운 후 유속과 dichloroethane의 통과시간을 조절하면서 확산법으로 실시하였고[15], 촉매표면에 흡착되어 있는 염소의 양은 AES(Perkin Elmer, Phi 558)로 측정하였다[11].

2-2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 이전에 발표된 논문[16]에 수록되어 있다. 반응기는 내경 4.7 mm, 길이 30 cm의 U자형 스텐레스관을 사용하였고, 반응가스인 에틸렌, 산소, 질소 등의 유량은 소형 컴퓨터에 연결된 질량속도 제어기를 사용하여 조절하였다. 반응생성물은 자동 시료 주입장치를 통하여 Porapak Q column이 부착된 G.C.로 분석하였다. 정상상태에서의 반응실험은 전처리를 거친 촉매와 희석제인 석영입자를 반응기에 충전시키고 컴퓨터에 반응가스의 조성에 관한 자료를 입력하여 각 실험조건 마다 유량이 결정된 후 약 40분 이상 경과한 다음 생성물을 분석하는 방법으로 실시하였다. 생성물의 분석은 2회씩 실시하여 오차가 5% 이상인 경우에는 세번째 분석을 수행하여 평균을 내는

방법을 채택하였다. 모든 실험과정은 미니컴퓨터로 완전 자동화되어 반응속도 실험이 72시간 이내에 완결될 수 있도록 하였다. 한편 시간에 따른 촉매의 활성저하를 고려하기 위하여 매 6시간마다 표준 실험조건에서 반응속도를 측정하여 반응속도 데이터의 보정을 실시하였는데 3일 동안의 촉매활성 저하는 7% 미만이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염소처리된 촉매의 반응속도식

반응온도 160°C에서 촉매량을 0.15g, 반응가스의 총 유량을 2 l/hr, 촉매표면 중의 염소분율(θ_{Cl})을 0.11로 하였을 때의 반응속도 데이터를 Table 1에 나타내었다. 여기서 r_1 은 epoxidation 반응속도이고 r_2 는 total combustion 반응속도이며, S는 에틸렌옥사이드의 선택도이다. 한편 에틸렌의 산화반응에 많이 이용되고 있는 Langmuir-Hinshelwood의 경쟁흡착에 의한 반응속도식은 여러 가지 형태로 표현할 수 있는데[17] 에틸렌 옥사이드의 생성속도식을 가장 간단한 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$r_1 = \frac{kK_E P_E K_O P_O}{(1 + K_E P_E + K_O P_O)^2} \quad (1)$$

여기서 k 는 반응속도 상수, P_E , P_O 는 에틸렌과 산소의 분압이고, K_E , K_O 는 각각 이들의 평형흡착 상수를 나타낸다. 따라서 이 경우의 K_E , K_O 는 염소의 흡착 및 탈착 영향을 나타내고 있는 값들이다. Table 1의 실험결과를 식 (1)을 이용하여 nonlinear regression하여 Fig. 1에 나타내었다. 부호로써 표시된 것은 실험치이고 실선은 식 (1)에 의한 계산치이다. P_E 가 0.1-0.9 atm의 범위에서 반응속도의 변화를 나타내고 있는데 에틸렌의 분압이 증가함에 따라 반응속도가 최대값을 가짐을 보여주고 있고, 또한 식 (1)을 P_E 에 관하여 미분하여 최대속도를 갖는 P_E 를 구하면 $(P_E)_{max} = (1 + K_O P_O) / K_E$ 가 되는데 P_O 가 증가됨에 따라 $(P_E)_{max}$ 가 증가하는 경향은 Fig. 1의 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그리고 에틸렌의 완전산화속도도 식 (1)과 같은 형태로 표시할 수 있는데 이것을 nonlinear regression하여 Fig. 2에 나타내었다. 따라서 염소처리된 은 촉매상에서의 에틸렌 산화반응의 반응속도식은 전형적인 L-H 모델에 적합함을 알 수 있다.

3-2. 염소분율에 따른 반응속도의 변화

촉매표면에 염소를 처리한 양에 따른 반응속도의

Table 1. Kinetic data with a chlorinated catalyst at 160°C

P_E (atm)	P_O (atm)	$r_1 \times 10^3$ (mol/g·h)	$r_2 \times 10^3$ (mol/g·h)	S (%)
0.9	0.1	0.574	0.226	71.8
0.7	0.1	0.617	0.278	73.0
0.6	0.1	0.693	0.252	73.4
0.5	0.1	0.772	0.278	73.5
0.4	0.1	0.898	0.317	73.9
0.3	0.1	1.096	0.395	73.5
0.2	0.1	1.382	0.544	71.8
0.1	0.1	1.753	0.788	69.0
0.8	0.2	1.217	0.395	75.5
0.7	0.2	1.300	0.428	75.8
0.6	0.2	1.437	0.458	75.9
0.5	0.2	1.583	0.512	75.6
0.4	0.2	1.778	0.588	75.2
0.3	0.2	2.112	0.726	74.4
0.2	0.2	2.250	0.832	73.0
0.1	0.2	2.439	1.068	69.5
0.7	0.3	2.041	0.640	76.1
0.6	0.3	2.190	0.693	75.9
0.5	0.3	2.388	0.772	75.6
0.2	0.3	3.139	1.148	73.2
0.1	0.3	3.103	1.275	70.9
0.6	0.4	2.965	0.916	76.4
0.5	0.4	3.135	0.994	75.9
0.4	0.4	3.466	1.141	75.2
0.2	0.4	3.898	1.454	72.8
0.1	0.4	3.602	1.465	71.1
0.5	0.5	3.745	1.162	76.3
0.4	0.5	4.152	1.341	75.6
0.3	0.5	4.334	1.486	74.5
0.2	0.5	4.361	1.620	72.9
0.1	0.5	4.011	1.622	71.2
0.4	0.6	4.853	1.573	75.5
0.3	0.6	4.918	1.668	74.7
0.2	0.6	4.784	1.790	72.8
0.1	0.6	4.388	1.723	71.8
0.3	0.7	5.406	1.851	74.5
0.2	0.7	5.152	1.960	73.0
0.1	0.7	4.681	1.863	71.8
0.2	0.8	5.432	2.005	73.0
0.1	0.8	4.849	1.984	71.0
0.1	0.9	4.962	2.143	69.8

변화를 비교하기 위하여 염소를 처리하지 않은 촉매와 3-1절의 경우보다 염소를 더욱 많이 처리한 촉매($\theta_{Cl} = 0.20$)에 대하여 같은 반응조건에서 실험을 수행하였다. Table 2에는 각각의 경우에 대하여 식 (1)을 이용한 nonlinear regression을 거쳐서 계산된 k , K_E , K_O 값을 나타내었다.

θ_{Cl} 이 증가함에 따라 에폭시화 반응속도 상수가 감

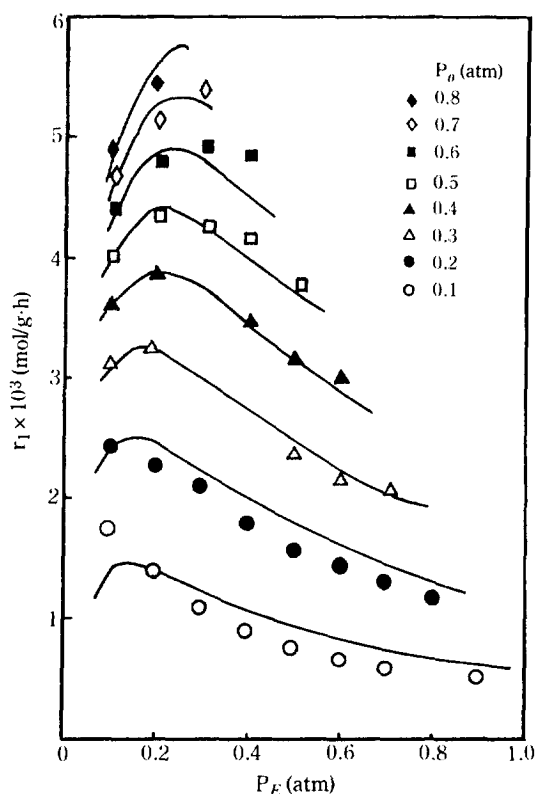


Fig. 1. Effect of P_E on the rate of epoxidation at different P_O with a chlorinated catalyst at 160°C. The curves represent calculated values of the reaction rate by nonlinear regression of Eq. (1).

소하는 경향을 나타내고 있어서 염소 처리된 촉매의 경우 반응활성이 감소한다[4,12]는 사실과 잘 일치함을 보여주고 있다. 이것은 흡착된 염소분자의 전자효과에 의하여 에틸렌과 산소분자의 흡착열을 증가시키기 때문으로 판단된다[11]. 그리고 θ_{Cl} 이 0에서 0.11, 0.20으로 변함에 따라 산소의 흡착평형 상수에 대한 에틸렌의 흡착평형 상수의 비인 K_E/K_O 의 값이 각각 3.0에서 6.0, 9.2로 증가하는 현상이 관찰되었다. 이것은 염소의 분율이 증가함에 따라 에틸렌의 흡착상수가 산소의 흡착상수에 비하여 훨씬 크고, 따라서 에틸렌의 분압에 의한 에폭시화 반응속도의 inhibition이 더 크다는 사실을 나타내고 있다. 한편 염소량의 증가에 따라 에틸렌옥사이드의 선택도는 일반적으로 증가하는 결과를 보이고 있는데 이것은 염소이온이 에틸렌의 완전 연소반응에 필요한 활성점을 줄이기 때문인 것으로 추정된다[9,11].

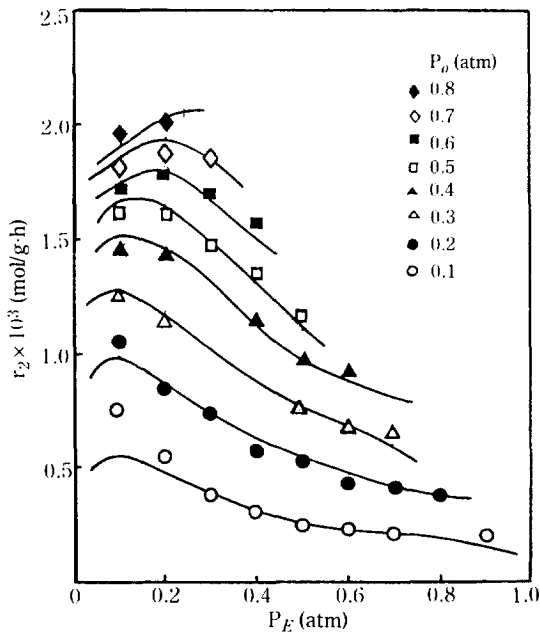


Fig. 2. Effect of P_E on the rate of total combustion at different P_O with a chlorinated catalyst at 160°C .

3-3. 에틸렌옥사이드의 inhibition에 대한 염소의 영향

에틸렌 산화반응의 생성물인 에틸렌옥사이드는 촉매에 흡착하여 반응속도를 억제시키는 역할을 하고 있는데 이의 영향을 관찰하기 위하여 일정한 P_E , P_O 의 조건에서 반응가스의 유량을 변화시킴으로써 에틸렌옥사이드의 분압을 변화시키는 실험을 수행하였다. 먼저 염소를 처리하지 않은 촉매에 대하여 P_E , P_O 를 0.2-0.8 atm의 범위에서, 총 유량을 1.5-4 l/hr로 변화시킨 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 F는 반응가스의 총 유량이고 P_{EO} 는 에틸렌옥사이드의 분압을 의미한다. 식 (1)의 L-H 반응속도식을 생성물인 에틸렌옥사이드의 inhibition이 존재할 경우 다음식으로 표시할 수 있다.

$$r_1 = \frac{kK_E P_E K_O P_O}{(1 + K_E P_E + K_O P_O + K_{EO} P_{EO})^2} \quad (2)$$

여기서 K_{EO} 는 에틸렌옥사이드의 흡착 상수이다. 식 (2)를 변형하면 식 (3)이 되므로

$$\left(\frac{P_E P_O}{r_1} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{kK_E K_O}} (1 + K_E P_E + K_O P_O + K_{EO} P_{EO}) \quad (3)$$

Table 2. Constants of Eq. (1) and their standard deviations

θ_{Cl}	$k \times 10^3$ (mol/g.h)	K_E (1/atm)	K_O (1/atm)
0	52.5 ± 4.5	6.56 ± 0.98	2.22 ± 0.43
0.11	42.2 ± 1.8	8.93 ± 0.45	1.50 ± 0.12
0.20	27.3 ± 5.6	7.37 ± 1.17	0.80 ± 0.26

Table 3. Kinetic data with variation of total flow rate on an unchlorinated catalyst at 160°C

P_E (atm)	P_O (atm)	F (l/h)	$r_1 \times 10^3$ (mol/g.h)	$P_{EO} \times 10^3$ (atm)	S (%)
0.8	0.2	2.5	2.808	0.815	70.0
0.8	0.2	2	2.770	1.004	70.5
0.8	0.2	1.5	2.516	1.217	71.0
0.7	0.3	2.5	4.035	1.117	69.0
0.7	0.3	2	3.936	1.427	68.9
0.7	0.3	1.5	3.690	1.784	69.5
0.5	0.5	4	6.042	1.096	64.1
0.5	0.5	3	5.860	1.417	64.7
0.5	0.5	2	5.411	1.962	53.9
0.3	0.7	4	6.635	1.203	59.1
0.3	0.7	3	6.167	1.491	58.3
0.3	0.7	2	5.901	2.140	58.8
0.2	0.8	3	5.923	1.432	56.0
0.2	0.8	2	5.602	2.032	55.2
0.2	0.8	1.5	5.203	2.516	55.3

Table 4. Calculated values of $K_{EO}/\sqrt{kK_E K_O}$ from Eq. (3) on an unchlorinated catalyst at 160°C

P_E (atm)	P_O (atm)	$K_{EO}/\sqrt{kK_E K_O}$ ($\text{g}^{1/2}\text{h}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$)
0.8	0.2	1086
0.7	0.3	531
0.5	0.5	415
0.3	0.7	321
0.2	0.8	300

P_E , P_O 가 일정한 조건에서 $(P_E P_O / r_1)^{1/2}$ 과 P_{EO} 와의 직선관계로부터 기울기인 $K_{EO}/\sqrt{kK_E K_O}$ 를 계산하여 Table 4에 나타내었다. 앞절에서 살펴본 바와 같이 일정온도에서 k , K_E , K_O 는 상수이므로 기울기값의 변화로부터 에틸렌옥사이드의 inhibition 세기를 나타내는

Table 5. Kinetic data with variation of total flow rate on a chlorinated catalyst at 160°C

P_E (atm)	P_O (atm)	F (l/h)	$r_1 \times 10^3$ (mol/g·h)	$P_{EO} \times 10^3$ (atm)	S (%)
0.8	0.2	2.5	1.193	0.692	81.2
0.8	0.2	2	1.187	0.861	81.4
0.8	0.2	1.5	1.052	1.017	81.3
0.7	0.3	2.5	2.016	1.170	79.6
0.7	0.3	2	1.980	1.436	79.7
0.7	0.3	1.5	1.813	1.753	80.1
0.6	0.4	3	3.074	1.486	78.3
0.6	0.4	2	2.930	2.125	78.8
0.6	0.4	1.5	2.765	2.674	79.1
0.5	0.5	4	4.401	1.544	77.5
0.5	0.5	3	4.232	2.046	76.8
0.5	0.5	2	3.993	2.896	76.9
0.4	0.6	4	5.570	2.020	74.4
0.4	0.6	3	5.358	2.591	74.4
0.4	0.6	2	4.995	3.623	74.9
0.3	0.7	4	5.914	2.145	72.7
0.3	0.7	3	5.487	2.653	72.9
0.3	0.7	2	5.366	3.892	72.8
0.2	0.8	3	5.905	2.855	70.1
0.2	0.8	2	5.450	3.953	70.3
0.2	0.8	1.5	5.228	5.056	70.6

K_{EO} 값의 변화를 살펴볼 수가 있다. P_E/P_O 가 0.25에서 4로 변할 때 기율기가 약 3.6배 증가하는 현상을 보이는데 이것은 P_E/P_O 가 클 때 에틸렌옥사이드에 의한 inhibition이 심하다는 것을 나타내고 있다. 에틸렌옥사이드의 선택도는 P_E/P_O 가 증가할수록 증가한다는 것은 잘 알려진 사실인데[16,18] 본 실험의 경우에도 P_E/P_O 가 0.25에서 4로 변할 때 선택도가 55%에서 70%로 증가하는 현상이 관찰되었다. 이상의 결과를 종합하면 P_E/P_O 가 증가하면 선택도가 증가하고 또한 에틸렌옥사이드의 inhibition도 증가하므로 반응생성물인 에틸렌옥사이드의 흡착이 촉매의 선택도를 증가시키는 역할도 할 수 있다는 결론에 이르게 된다. 이와 같은 현상은 이전에 발표된 비정상상태 실험논문에서[16,19] 촉매표면에 미리 에틸렌옥사이드를 흡착시킨 후 반응 실험을 수행한 결과 2-3% 정도의 선택도 향상을 얻었다는 실험결과와 잘 일치하고 있다.

한편 에틸렌옥사이드에 의한 반응속도의 inhibition에 미치는 염소의 영향을 고찰하기 위하여 같은 실험을

Table 6. Calculated values of $K_{EO}/\sqrt{kK_EK_O}$ from Eq. (3) on a chlorinated catalyst at 160°C

P_E (atm)	P_O (atm)	$K_{EO}/\sqrt{kK_EK_O}$ (g ^{1/2} h ^{1/2} mol ^{-1/2})
0.8	0.2	2259
0.7	0.3	954
0.6	0.4	391
0.5	0.5	256
0.4	0.6	190
0.3	0.7	138
0.2	0.8	123

염소처리된 촉매에 대하여 실시하여 실험결과를 Table 5에 나타내었고 식 (3)에 의하여 처리된 기율기값을 Table 6에 나타내었다. Table 6의 결과를 염소처리하지 않은 경우인 Table 4와 비교해 보면 P_E/P_O 가 0.25에서 4로 증가할 때 Table 4의 경우 기율기가 3.6배(1086/300) 정도 증가하였으나 염소처리된 촉매의 경우에는 그 값이 18.4배(2259/123) 정도로 훨씬 크다. 따라서 염소가 에틸렌옥사이드에 의한 반응속도의 inhibition을 촉진시킨다는 것을 알 수 있었다. 이것은 촉매표면에 염소이온이 흡착되어 있는 경우에는 비어있는 표면분율이 감소하므로 에틸렌의 분압에 의한 반응속도 감소가 더 심하게 나타나기 때문이다.

4. 결 론

본 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 염소처리된 은 촉매상에서의 에틸렌의 에폭시화 반응은 Langmuir-Hinshelwood의 반응기구에 잘 부합하였다.
2. 염소의 표면분율이 증가함에 따라 반응속도가 감소하고 선택도가 증가하였으며 산소의 평형흡착 상수에 대한 에틸렌의 평형흡착 상수의 비인 K_E/K_O 가 증가하였다. 따라서 염소량이 많을수록 에틸렌에 의한 반응속도의 inhibition이 산소의 경우보다 더욱 크게 나타났다.
3. 반응생성물인 에틸렌옥사이드에 의한 반응속도의 inhibition이 관찰되었으며 에틸렌과 산소의 분압비인 P_E/P_O 가 클수록 그 경향이 심하였다. 또한 이 현상은 염소처리된 촉매의 경우가 염소를 처리하지 않은 것보다 더 현저하게 나타났다.

감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해 주신 한국 과학재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Sactler, W.M.H., Backx, C. and van Santen, R.A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **23**, 127 (1981).
2. Verykios, X.E., Stern, F.P. and Coughlin, R.W.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22**, 197 (1980).
3. Campbell, C.T. and Paffett, M.T.: *Surface Science*, **139**, 396 (1984).
4. Boghosian, S., Bebelis, S., Vayenas, C.G. and Papatheodorou, G.N.: *J. Catal.*, **117**, 561 (1989).
5. Kilty, P.A. and Sactler, W.M.H.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **10**, 1 (1974).
6. Cant, N.K. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **52**, 81 (1978).
7. Stoukides, N. and Vayenas, C.G.: *J. Catal.*, **69**, 18 (1981).
8. Backx, C., Moolhuysen, J., Geenen, P. and van Santen, R.A.: *J. Catal.*, **72**, 364 (1981).
9. Grant, R.B. and Lambert, R.M.: *J. Catal.*, **92**, 364 (1985).
10. Force, E.L. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **38**, 440 (1975).
11. Campbell, C.T.: *J. Catal.*, **99**, 28 (1986).
12. Tan, S.A., Grant, R.B. and Lambert, R.M.: *J. Catal.*, **100**, 383 (1986).
13. Campbell, C.T. and Koel, B.E.: *J. Catal.*, **92**, 272 (1985).
14. Ghalzali, S., Park, D.W. and Gau, G.: *Appl. Catal.*, **6**, 195 (1983).
15. Nelson, G.O.: "Les Melanges de Gaz", Entr. Moderne d'Edition Tech. et Documentation, Paris (1973).
16. Park, D.W. and Gau, G.: *J. Catal.*, **105**, 81 (1987).
17. Satterfield, C.N.: "Heterogenous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, New York, NY (1980).
18. Klugherz, P.D. and Harriott, P.: *AIChE J.*, **17**, 856 (1971).
19. Park, D.W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **7**(1), 69 (1990).