

에탄의 산화성 탈수소화를 위한 Boron 산화물이 첨가된 알루미늄 촉매의 최적 제조조건

이승철, 유의연, 선우창신
전남대학교 대학원 화학공학과

The Optimum Preparation Conditions of Boron Oxide Promoted Al₂O₃ Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane.

Seung-Chul Lee, Eui-yeon Yu, Chang-Shin Sunwoo
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

1. 서론

에틸렌은 석유화학 제품들 중에 용도가 다양하고 대표적인 열가소성수지인 폴리에틸렌을 합성하는 주 원료일 뿐만 아니라 저밀도폴리에틸렌, 고밀도폴리에틸렌 등의 생산에 사용되는 중요한 석유화학 물질이다. 현재 에틸렌제조 방법으로는 탄화수소의 열분해 방법이 널리 사용되고 있으나, 이 제조 방법은 경제적인 측면에서 적절하지 않아 이를 보완하려는 노력으로서 여러 방면에서 연구가 진행되고 있으며, 특히 촉매를 사용한 에탄의 산화성 탈수소화 반응으로부터 에틸렌을 제조하는 연구가 많이 진행되고 있다.[1-5]

에탄의 산화성 탈수소화 반응에 관한 연구의 대상이 되어온 촉매로는 Li/MgO, MoO₃, V₂O₅, B₂O₃/Al₂O₃ 등이 있으며, 이들을 사용한 에탄의 산화성 탈수소화 반응에 대한 여러가지 연구결과가 발표되었다.[6-10]

먼저, 1985년 Mendesovici 등[6]은 MoO₃/SiO₂ 촉매계에서 기공도가 낮은 실리카(70m²/g)를 지지체로 사용할 때가 기공도가 높은 실리카를 지지체로 사용하였을 때보다 에틸렌의 선택도가 높음을 발표하였고, 1989년 Lunsford 등[7]은 Li/MgO 촉매를 사용한 에탄의 산화성 탈수소화 반응기구 연구에서 에탄이 에틸렌으로 되는 반응의 중간체가 ESR 분석을 통하여 C₂H₃O⁻임을 확인하였으며, 1990년 Erdohelyi 등[8]은 V₂O₅/SiO₂ 촉매를 사용한 에탄의 산화성 탈수소화 반응에서 산화제로 N₂O와 O₂을 사용한 경우의 반응결과를 비교하였는데 N₂O를 산화제로 사용한 경우가 O₂을 산화제로 사용한 경우보다 에틸렌의 선택도가 좋다고 발표한 바 있다. 그리고 B₂O₃/Al₂O₃ 촉매를 사용한 에탄의 산화성 탈수소화 반응에 관한 연구는 1989년 Otsuka 등[9]에 의하여 처음으로 보고 되었으며, 또 그들은 1990년[10]에 B₂O₃/Al₂O₃ 촉매에서 촉매의 활성은 B₂O₃ 결정상의 수에 의존하며, 또한 우수한 반응성을 보인다고 발표한 바 있다.

이와같이 발표된 에탄의 산화성 탈수소화 반응에 사용되는 촉매들 중에서 B₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 성능이 가장 우수하였다. 그러나 에탄의 산화성 탈수소화 반응 촉매로서 B₂O₃/Al₂O₃ 촉매에 대한 연구는 현재까지는 미진한 상태이므로, 본 연구에서는 B₂O₃/Al₂O₃ 촉매에 관한 실험을 하되, 촉매 제조 방법에 관련된 인자인 함침액의 pH와 소성온도 그리고 촉매의 담지량 변화에 따른 촉매의 반응특성을 연구함으로써 촉매반응에 중요한 최적 촉매제조를 위한 기본 데이터를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

상온에서 탈이온수 250ml을 사용하여 B(OH)₃(Duksan Chemical Co., EP grade, Korea)를 포화상태가 될 때까지 녹인 다음, 그 포화 수용액의 pH를 개미산 또는

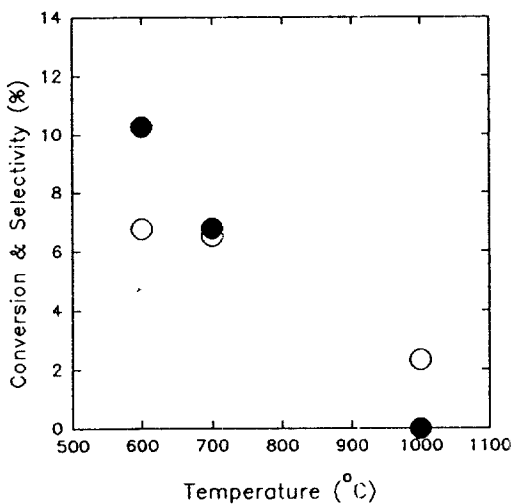


Fig. 2. Conversion & selectivity change with various calcination

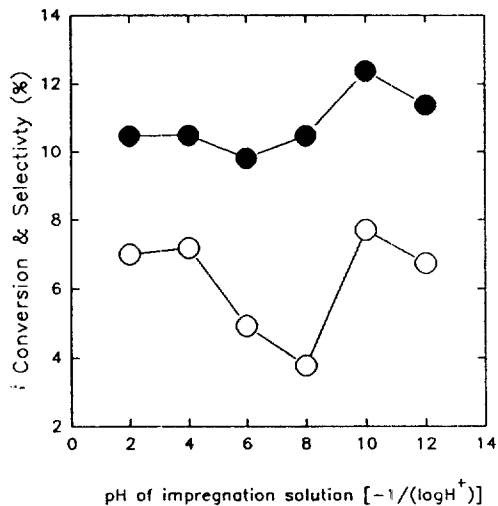


Fig. 3. Catalytic activities of various catalysts prepared with different pH impregnation solutions.

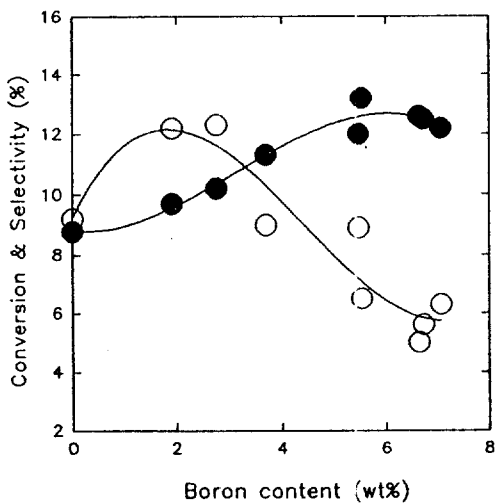


Fig. 4. The catalytic activities of catalysts with different Boron contents.

○ : C₂H₆ Conversion
● : C₂H₄ Selectivity

[Reaction conditions;
reaction temp.=550°C
total flow rate=50ml/min
C₂H₆/O₂=1/1(0.2atm)
catalyst weight=2g]

3. 결 론

1. 전화율은 Al_2O_3 가 주로 관여하며, boron 산화물은 에틸렌 생성 선택도의 향상에 기여함을 알 수 있었다.
2. 일정 담지율을 얻기 위하여 함침-건조-소성 과정을 반복하여 제조한 촉매에 비하여 함침-건조 만을 반복한 후 일회 소성시켜 제조한 촉매가 좋은 활성을 보였다. 따라서 소성은 일회만 하는 것이 바람직 하다.
3. 소성온도는 $600^\circ C$ 가 알맞았으며, 소성온도가 아주 높으면 α 형의 Al_2O_3 로 변하여 활성을 잃게 된다. (Fig. 2)
4. 함침액으로 사용한 $B(OH)_3$ 포화 수용액의 pH를 10으로 하여 Al_2O_3 를 함침시켜 제조한 촉매가 가장 반응성이 좋았다. 이것은 Al_2O_3 표면에 생성된 여러 종류의 boron 산화물들이 촉매의 비표면적을 약간이나마 증가시켰으며, 또한 에틸렌의 선택도에 기여하는 특징의 boron 화합물들이 함침액의 pH를 10으로 해서 제조한 촉매에 생성되어 있기 때문으로 추정된다. (Fig. 3)
5. 최적의 boron 담지율은 boron을 기준으로 하여 2.75wt%이며, 그 이상의 boron 담지율에서는 boron 산화물들의 소결에 의한 Al_2O_3 표면 덮음 현상으로 인해 활성이 감소한다. (Fig. 4)

4. References

- 1) Thomas, A. G., Alena, G. and Ball, T.: "CHE Product Review ETHANE by Mary Kaye Polonik", January 1993, SRI international.
- 2) Thorsteinson, E. M., Wilson, T. P., Young, F. G. and Kasai, P. H.: J. Catal., 52, 116(1978).
- 3) Burch, R. and Swarnakar, R.: Appl. Catal., 70, 129(1991)
- 4) Kennedy, E. M. and Cant, W. N.: Appl. Catal., 75, 321(1991)
- 5) Wang, D., Rosynek, M. P. and Lunsford, J. H.: J. Catal., 151, 155(1995)
- 6) Mendelovic, L. and Lunsford, J. H.: J. Catal., 94, 37(1985)
- 7) Morales, E. and Lunsford, J. H.: J. Catal., 118, 225(1989)
- 8) Erdohelyi, A. and Solymosi, F.: J. Catal., 123, 31(1990)
- 9) Murakami, Y., Otsuka, K., Wada, Y. and Morikawa, A.: Chem. Lett., 535(1989)
- 10) Murakami, Y., Otsuka, K., Wada, Y. and Morikawa, A.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 340(1990)

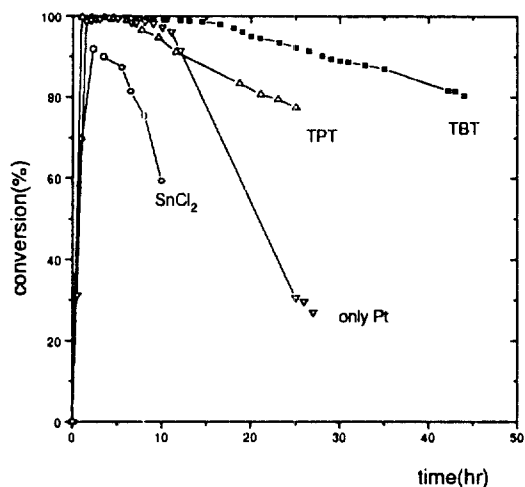


Fig.1. Conversion with time on stream at different tin precursors over 1wt%Pt-0.05wt%Sn/Al₂O₃ at 140°C H₂:CCl₄=5:1 H₂: 30cc/min WHSV:9000L/kg/hr

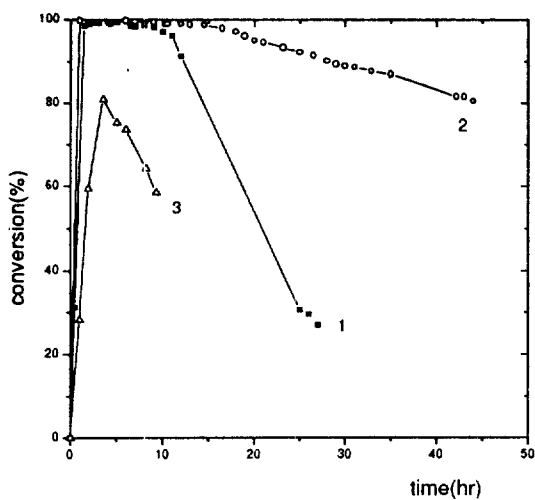


Fig.2. Conversion with time on stream over
 1. 1wt%Pt/Al₂O₃
 2. 1wt%Pt-0.05wt%Sn(TBT)/Al₂O₃
 3. 0.05wt%Sn(TBT)-1wt%Pt/Al₂O₃
 at 140°C H₂:CCl₄=5:1
 H₂: 30cc/min WHSV: 9000L/kg/hr