

아세틸렌의 선택적 수소화 반응 연구

최창훈 · 장기석 · 유지용 · 문상흡
서울대학교 공과대학 화학공학과

A study on Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd/Al₂O₃ and Si-modified Pd/Al₂O₃

Chang Hun Choi, Ki Suck Jang, Ji Yong Ryu and Sang Heup Moon
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea.

1. 서론

납사를 열분해하여 에틸렌을 생산하는 경우 에틸렌에 포함된 아세틸렌을 제거하여야 여러 고분자 공정에서 이를 이용할 수 있다. 1950년대에는 제품 에틸렌에서 허용되는 아세틸렌의 양이 50-100 ppm이었으나, 1960년대에는 10-20 ppm, 최근에는 5 ppm이하까지 줄어들었다. 올레핀에 포함되어 있는 소량의 아세틸렌류의 불순물을 제거하는 방법으로는 용매추출법과 촉매를 이용한 수소화 반응법이 있으나, 대부분의 에틸렌 공장에서는 아세틸렌이 부산물로 필요하지 않은 경우, 경비가 저렴한 수소화 반응법을 이용하고 있다.

현재 일반적인 공정에서는 deethanizer의 overhead에서 분리되어 나오는 에틸렌 기류중에 약 1% 들어있는 아세틸렌을 선택적 수소화 방법으로 제거하여 중합에 적합한 등급(아세틸렌 5 ppm이하)의 에틸렌을 생산하고 있다.

이 공정에 사용되는 상용촉매는 Pd/Al₂O₃ 또는 Pd-Ni/Al₂O₃ 촉매인데 정상적으로 사용했을 경우에 3-5년의 수명을 갖는다. 대개는 아세틸렌 수소화 반응의 선택도를 높이기 위하여 미량의 일산화탄소를 반응기류중에 주입하는데, 이렇게 하면 촉매의 수명이 저하되어 3-6개월 간격으로 촉매를 재생해야 하며, 이같은 재생과정을 반복하면 촉매의 성능도 서서히 저하되어 결국은 못쓰게 된다. 따라서, 가능한한 일산화탄소의 사용량을 줄이거나 전혀 사용하지 않는 방향으로의 개선이 필요하다.

이 연구의 최종적인 목표는 기존의 촉매보다 우수한 촉매를 개발하는데 있으며, 또한 개발된 촉매를 사용할 공정의 최적 운전조건을 찾아내는 데 있다.

우리나라의 에틸렌 생산능력은 근래에 들어서 크게 확장되어 생산량이 막대하므로 새로운 촉매의 개발은 기업들의 생산비 절감에 큰 기여를 함은 물론 총체적 국가 경쟁력 강화에 보탬이 될 것이다.

2. 본론

현재 아세틸렌 수소화 반응에는 팔라듐계통의 촉매가 주로 사용되고 있다. 팔라듐 촉매는 수소와 반응하여 수소화물(hydride)을 잘 형성하기 때문에 반응활성과 선택도가 다른 8족 금속보다 우수한 것으로 알려져 있다.

수소가 팔라듐과 반응하여 촉매표면에 형성된 수소화물은 α-수소화물과 β-수소화물이 있다. 이때, α-수소화물의 경우에는 선택성이 좋아 에틸렌을 주로 생성하고, β-수소화물의 경우에는 선택성이 낮아 주로 에탄을 생성한다. 그러나, 분산도가 좋은 경우에는 β-수소화물을 형성하지 않으므로 선택성이 좋아진다고 알려져 있다[1].

1977년 Weiss등은 중수소를 사용하여 아세틸렌의 선택적 수소화반응을 한 결과,

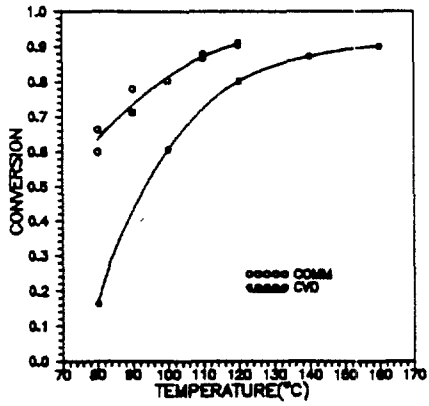


Fig.3-a. Commercial Catal. vs. Modified Catal. ($H_2/C_2H_2=4, CO=0ppm$)

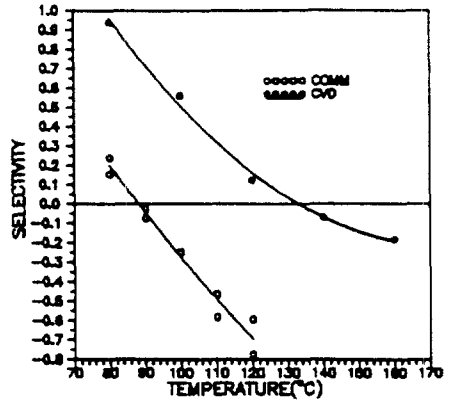


Fig.3-b. Commercial Catal. vs. Modified Catal. ($H_2/C_2H_2=4, CO=0ppm$)

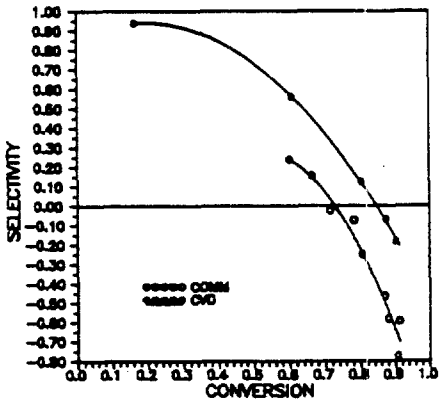


Fig.3-c. Commercial Catal. vs. Modified Catal. ($H_2/C_2H_2=4, CO=0ppm$)

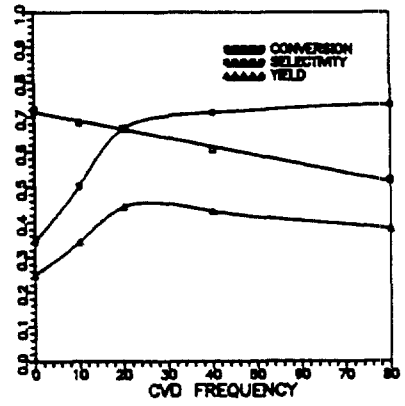


Fig.4. Performance of modified catalysts. ($H_2/C_2H_2=3, t=100^\circ C, CO=0ppm$)

4. 참고문헌

1. Borodzinski, A., Dus, R., Frak, R., Jaulso, A., and Palczewska, W., "Proceedings Sixth International Congress on Catalysis," London, 1976.
2. Weiss, A.H., Gambhir, B.S., LaPierre, R.B., and Bell, W.K., "Selectivity and Aging Effects in Trace Acetylene Deuteration," Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 16(3), 352(1977).
3. Bond, G.C., and Wells, P.B., Adv. in Catal., "The Mechanism of the Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts," 15, 91-226, Academic Press, New York and London(1964).
4. 문상흠 외 8인, "석유화학 촉매의 수명연장 및 폐촉매 활용에 관한 연구," 한국과학기술원(1985).
5. Battiston, G.C., Dalloro, L., and Tauszik, G.R., Appl. Catal., 2, 1(1982).
6. Huang, W., Hydrocarbon Process, Oct., 131(1979)

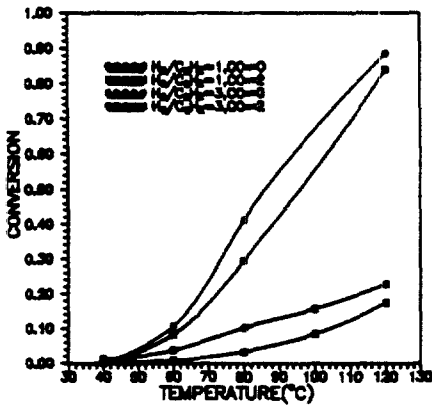


Fig. 1-a. Effect of H_2/C_2H_2 Ratio and CO

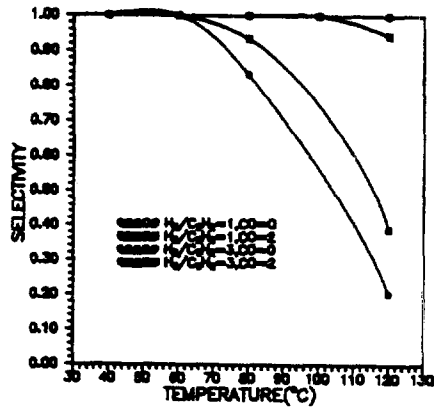


Fig. 1-b. Effect of H_2/C_2H_2 Ratio and CO

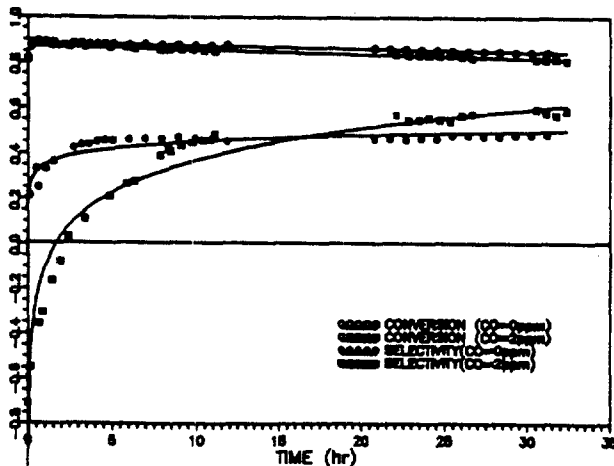


Fig. 2. Catalyst Deactivation at 120°C ($H_2/C_2H_2=3$)

암모니아수를 사용하여 원하는 pH가 되도록 조절하였다. 6시간 동안 100℃에서 건조시킨 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (비표면적: $158\text{m}^2/\text{g}$, granule: 2-4mm, Kanto Chemical Co., Japan)를 $\text{B}(\text{OH})_3$ 포화 수용액에 상온에서 24시간 동안 함침시킨 후 꺼내어 건조기에서 100℃로 24시간 동안 건조시킨 다음 전기로(Jelrus Two-Stage M, U.S.A.)를 사용하여 600℃에서 4시간 동안 소성시킨다. 원하는 담지량을 얻기 위해서는 함침-건조 과정 반복하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같은 직관형 고정층 상압유통식 반응장치이며, 반응기는 내경이 1.0cm, 길이 35cm인 직관형 스테인레스 스틸관을 사용하였고, 예열부는 내경이 0.2cm, 길이 300cm인 나선형 스테인레스 스틸관을 사용하였다. 반응기내의 온도는 촉매층의 중심부에 위치한 K-type 열전대를 사용하여 측정하였으며, 온도제어는 비례동작제어기(Eunsuk CIS-021, Korea)를 사용하여 조절하였다. 촉매의 충전량은 2g이며, 반응기 하부에는 촉매층이 반응기내 중심부에 위치하기 위하여 raschig ring을 채웠다. 예비실험과 문헌조사[10]를 통하여 반응온도는 550℃, 총유량은 50ml/min, 그리고 에탄/산소비는 1/1로 하고 $p_{\text{E}}=0.2\text{atm}$ 으로 고정하여, 본 연구 주제에 대한 실험을 행하였다.

반응물 가스로는 순도 99.9% 에탄, 순도 99.5% 산소, 순도 99.99% 질소를 사용하였다. 반응기에 유입되는 에탄, 산소 및 질소 가스는 모세관 유량계에서 각각 유량이 조절되어져 실리카겔을 채운 관을 통과시켜 수분을 제거하였고, mixing chamber를 통과시켜 완전 혼합이 이루어지도록 하였다.

반응물은 입구에서 충분히 예열된 후 촉매층을 통과하며 반응기 출구로부터 gas chromatograph에 이르는 연결관은 열선을 감아 보온하여 생성물의 응축을 방지하였다. 반응물과 생성물의 분석은 G.C.(Shimadzu 8APT, Japan)와 data processor (Shimadzu C-R7A, Japan)를 사용하였다.

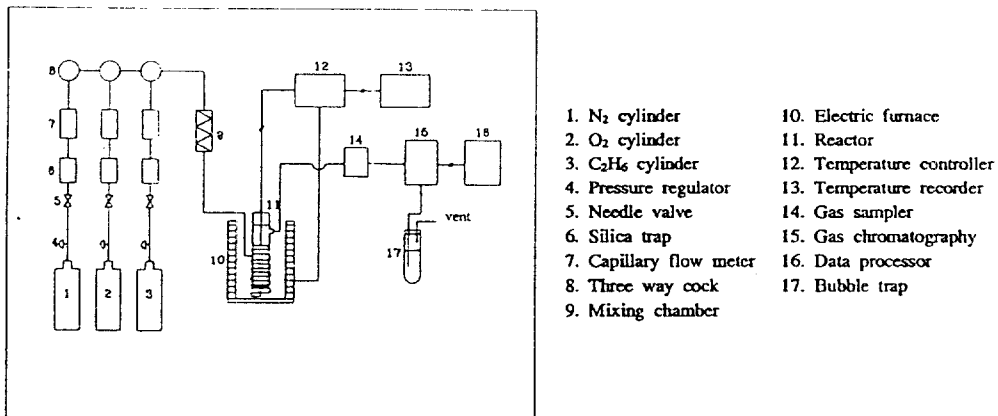


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.