

에탄의 산화성탈수소화 반응기재질과 반응특성

한 진호, 유 의연, 선우 창신
전남대학교 화학공학과

Reactor Material and Reaction Properties of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane

Jin-Ho Han, Eui-yeon Yu, Chang-Shin Sunwoo
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

서론

에틸렌은 석유화학공업의 가장 기초적인 원료로서 폴리에틸렌, 아세트알데히드, 에탄올, 폴리스티렌 그리고 플라스틱이나 유기제품의 생산에 사용되는 중요한 석유화학 물질이다. 현재 에틸렌 제조방법으로는 나프타의 고온 열분해방법이 사용되고 있으나, 이 제조방법은 경제적인 측면과 coke생성을 최소화하기 위해 과도한 증기를 필요로 하므로 이를 보완하려는 노력이 행해지고 있으며, 그 중에서도 특히 에탄의 산화성탈수소화반응에 의한 에틸렌 생성의 연구가 많이 진행되고 있다[1-3].

Mirodatos등[4]은 1989년 석영반응기에서 Li-Mg oxide촉매의 경우 저온에서는 CO₂가 주생산물이고 온도가 증가함에 따라 에틸렌선택도가 증가하여 600℃ 이상에서는 에틸렌이 주요한 생성물이 된다고 보고하였다. 1989년 morales등[5]은 Li/MgO촉매를 사용한 에탄의 산화성탈수소화반응기구 연구에서 에탄이 에틸렌으로 되는 반응의 중간체는 C₂H₅O⁻임을 ESR분석을 통해 확인하였으며, 또한 석영솥만을 이용한 공실험결과 석영솥이 에탄의 에틸렌으로의 전화를 억제한다고 보고하였다. 또한 Ross등[6]은 1992년 에탄의 산화성탈수소화반응에서 Li/MgO촉매에 제 3성분을 부가하여 에틸렌선택도를 고찰한 바, 그 중 Na의 부가가 에틸렌선택도를 향상시키고 일산화탄소의 생성을 억제한다고 하였다. 1993년 Crabb등[7]은 공반응실험결과 에탄의 산화성탈수소화에 의한 에틸렌 생성이 매우 좋은 전환율과 선택도를 보인다고 보고하였다.

위와같이 여러연구자들에 의해 에탄의 산화성탈수소화반응이 보고되어 있으나, 촉매가 있는 경우와 없는 경우에 대한 영향, 반응기재질에 따른 반응특성, 가장 좋은 활성을 보이리라 생각되는 최적반응조건(온도, 체류시간, 에탄/산소 몰비), 내부충진물질들이 미치는 영향들이 체계적으로 발표되어진 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 반응기 재질에 따른 반응특성을 고찰하고 그 중 가장 좋은 반응기 재질에서 최적반응조건(온도, 체류시간, 에탄/산소 몰비)과 보조충진물질의 영향을 연구함으로써 에탄의 에틸렌으로의 산화성탈수소화반응에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

실험

1) 촉매제조

촉매제조에는 LiNO_3 와 담체로서 MgO , Al_2O_3 를 사용하였다. 제조 방법은 합침법을 이용하였으며, 조건은 다음과 같다. thick past를 얻은 후 120°C 에서 24시간 동안 건조시키고, 725°C 에서 6시간 동안 소성시켰다. Li/MgO 의 경우는 8-10mesh로 사용하였고, $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$ 의 경우는 2-4mm의 환인 경우와 190mesh정도의 분말형의 두가지로 제조하였다.

2) 반응실험

본 연구에서 사용한 실험장치는 고정층 상압유동식 반응장치이며, 반응기는 내경이 1.0cm, 길이 35cm인 SUS304 재질의 직관형 스테인레스 스틸관(SUS304 Reactor)과 내경이 0.2cm, 길이 100cm인 SUS316재질의 스테인레스 스틸관(SUS316 Reactor)를 사용하였다. 반응물은 순도 99.9%에탄, 순도 99.5%산소, 99.99%질소를 사용하였다. 반응기에 유입되는 에탄, 산소, 및 질소가스는 모세관 유량계에서 각각 유량이 조절되어져 실리카겔을 채운 관을 통과시켜 수분을 제거하였고, mixing coil을 통과시켜 완전혼합이 이루어지도록 하였다.

생성물의 분석은 Gas Chromatograph(Shimadzu 8APT, Japan)와 data processor(Shimadzu, C-R7AE, Japan)를 사용하였고, 열전도도 검출기(thermal conductivity Detector)를 사용하여 해석하였다. 촉매의 물리적인자인 비표면적을 측정하기 위하여 BET 표면적 측정장치를 사용하였다.

결과 및 토론

1) 반응기 재질에 따른 영향

Fig. 1과 Fig.2에 반응기 재질에 따른 에탄의 전화율과 에틸렌 선택도를 도시하였다. SUS316과 SUS304반응기의 경우에서는 낮은 에탄전화율과 에틸렌 선택도를 보였고, 석영반응기에서는 온도의 증가에 따라 에탄선택도가 급격히 증가하며 에틸렌 선택도는 약간의 감소를 나타냈다. 스테인레스 스틸반응기에서 나타난 결과는 반응기표면과의 불균일 반응으로 인한 반응성저하때문인것으로 고려된다.

2) 석영반응기의 균일기상반응

석영반응기의 공반응기 실험결과 최적반응조건은 반응온도 660°C , 체류시간 $0.0381(\text{cm}^3/\text{min})^{-1}$, $2\text{mols C}_2\text{H}_6/\text{mol O}_2$ feed이었다. 반응온도와 에탄/산소 몰비에 대한 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 석영반응기에서 에탄의 산화성탈수소화반응은 온도가 매우 중요한 함수임을 알 수 있다. 에탄/산소 몰비에 대한 결과는 에탄/산소 몰비가 증가할수록 에틸렌 선택도는 감소함을 보이고 에탄전화율은 에탄/산소 몰비가 2.5인 경우까지는 증가하다가 그 이후에는 감소함을 보인다(Fig. 4). 또한 일산화탄소선택도와 에틸렌선택도간의 관계를 고려하면, 에탄이 에틸렌으로 전화된 후 에틸렌으로부터 일산화탄소가 생성되어진다고 생각할 수 있다.

3) 보조 충전물의 영향

석영솥과 Raschig ring 각각의 보조충전물의 영향을 고려한 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서는 이들 보조충전물들이 에탄의 전화율을 떨어뜨림을 알

수 있었다. 그러나, 이들 충전물의 첨가는 에틸렌 선택도는 더욱 향상시키어 석영솥의 경우 655℃에서 94.3%를 보여주고 있다. 이러한 원인은 보조충전물들이 연쇄종결을 일으키기 때문이다.

본 실험결과 에탄의 산화성탈수소화반응에는 Li/MgO등의 촉매를 사용하는 것보다는 오히려 석영공반응기가 에탄전화율과 에틸렌선택도면에서 우수함을 알 수 있었다.

References

- 1) J. Le Bars, J.C. Vadrine and A. Auroux, Appl. Catal. A:General, 88, 179(1992)
- 2) J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. Van ommen and J. R. H. Ross, Catal. Today, 4, 441(1989)
- 3) E. M. Kennedy and N. W. Cant, Appl. Catal. A:General, 87,171(1992)
- 4) G. A. Martin, A. Bates, V. Ducarme and C. Mirodatos, Appl. Catal., 47, 287(1989)
- 5) E. Morales and J. H. Lunsford, J. Cat., 118, 255(1989)
- 6) H. M. Swaan, A. Toebes, K. Seshan, J. G. Van Onmen and J. R. H. Ross Catal. Today, 13, 629(1992)
- 7) R. Burch and Eleanor M.Crabb, appl. Catal. A:General, 97, 49(1993)

Table 1. Effect of inert packing material for the gas-phase oxidation of ethane

packing material	Temp. (°C)	C ₂ H ₆ conv. (%)	selectivity(%)				
			C ₂ H ₄	CO ₂	CO	CH ₄	C ₃ +
empty reactor	655	39.83	76.49	0.712	13.12	1.830	7.840
Quartz wool	600	0.405	100	0	0	0	0
	620	1.289	100	0	0	0	0
	655	12.79	94.29	0.857	4.853	0	0
Raschig ring	600	0	0	0	0	0	0
	620	0.361	100	0	0	0	0
	650	3.168	100	0	0	0	0
Quartz wool + Raschig ring	660	2.719	61.83	0	0	0	38.17

Conditions: total flow rate 26.3cm³/min,
2mols C₂H₆/mol O₂ of feed.

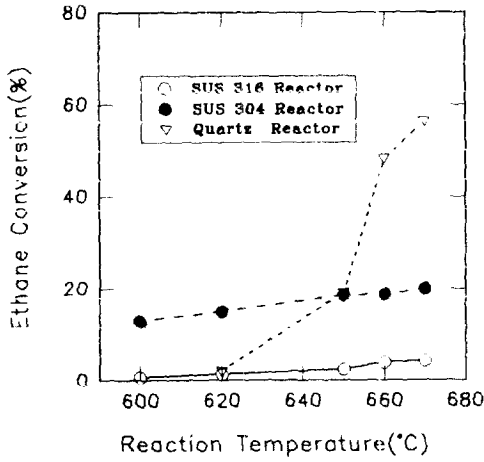


Fig. 1. Ethane conversion as a function of the reaction temperature in the various reactor material.

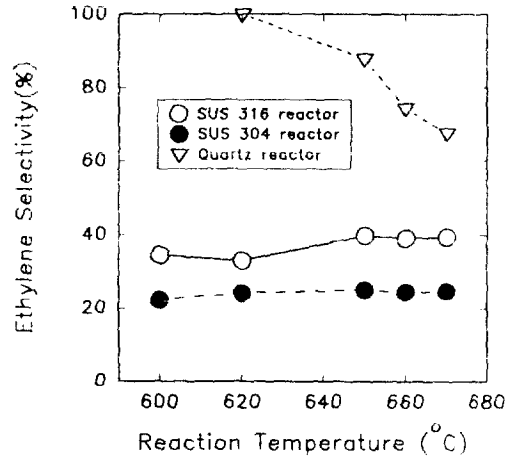


Fig. 2. Ethylene selectivity as a function of the reaction temperature in the various reactor material.

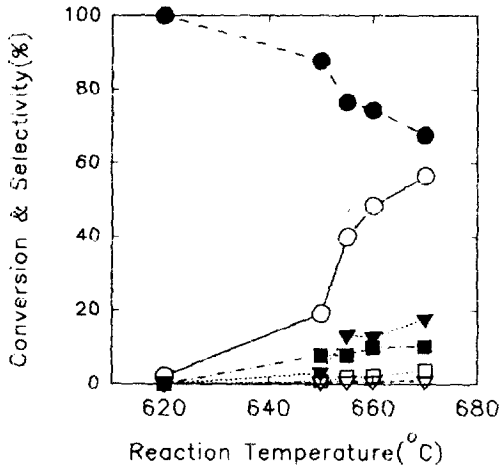


Fig. 3. Effect of the reaction temperature in the empty quartz reactor

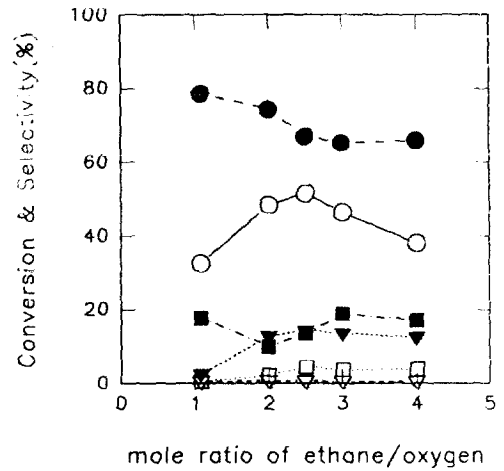


Fig. 4. Effect of C₂H₆/O₂ mole ratio in the empty quartz reactor.

○ C₂H₄ Conversion, ● C₂H₄ selectivity
 ▼ CO₂ selectivity, ▼ CO selectivity
 □ CH₄ selectivity, ■ C₃₊ selectivity