

모놀리스형 은촉매상에서 에틸렌선택산화반응의 속도론적 고찰

박 노 범 · 김 상 채 · 선 우 창 신 · 유 의 연

전남대학교 공과대학 화학공학과 광주시 북구 용봉동 300
(1991년 5월 13일 접수)

Kinetics and Mechanism of the Selective Oxidation of Ethylene for Ethylene Oxide over Monolithic Silver Catalyst

Rho-Bum Park, Sang-Chai Kim, Chang-Sin Sunwoo, and Eui-Yeon Yu

Department of Chem. Eng., college of Engineering, Chonnam National University, Kwang-ju,
Korea 500-757

(Received May 13, 1991)

요 약

고정층상압유동식 미분형반응기를 이용하여 모놀리스형 은촉매상에서 에틸렌의 선택산화반응 기구 및 속도식에 관하여 연구하였다. 반응온도 225 °C 에서 300 °C 까지와 전화율 1.2 % 에서 7.5 % 까지 범위에서 에틸렌과 산소의 분압을 변화시켜 가면서 산화에틸렌 및 이산화탄소의 생성반응속도를 측정하여, 에틸렌 선택산화반응기구를 검증하였다. 산화에틸렌과 이산화탄소의 생성반응은 Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구를 따르며, 은촉매 표면의 활성점에 흡착된 산소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하여 산화에틸렌과 이산화탄소가 생성되는 것으로 나타났고, 이들의 생성반응속도식은 각각 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$R_{EO} = \frac{k_1 K_0^{1/2} K_E K_S P_{O_2}^{3/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^2 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^2}$$
$$R_C = \frac{k_2 K_0^3 K_E K_S^{7/2} P_{O_2}^{13/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^7 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^7}$$

또한 각 온도에 따른 표면반응속도상수와 반응물들의 흡착평형상수를 결정하여 이로부터 표면반응 활성화 에너지를 구하였는 바, 산화에틸렌 생성반응의 활성화에너지는 12.25 Kcal/mol 이고 이산화탄소와 물이 생성되는 반응의 활성화에너지는 17.85 Kcal/mol 이었다.

Abstract : The kinetics and the mechanism for the selective oxidation of ethylene on the supported monolithic silver catalyst were experimentally investigated in a fixed bed tubular reactor. The formation rates of ethylene oxide and carbon dioxide were measured at the atmospheric pressure with various combinations of partial pressures of ethylene and oxygen at temperature range of 225-300 °C, conversion with 1.2-7.5 %, and then the mechanism of the selective oxidation of ethylene was verified. Their formation rates fitted with the Langmuir-

Hinshelwood mechanism. The ethylene oxide and carbon dioxide are produced by reaction of adsorbed ethylene with monoatomic oxygen adsorbed on the active sites of Ag-surface, and their formation rate equations are expressed as :

$$R_{EO} = \frac{k_1 K_0^{1/2} K_E K_S P_{O_2}^{3/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^2 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^2}$$

$$R_C = \frac{k_2 K_0^3 K_E K_S^{7/2} P_{O_2}^{13/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^7 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^7}$$

The activation energies of ethylene oxide and carbon dioxide formations can be estimated to be 12.25 and 17.85 Kcal/mol, respectively.

1. 서 론

산화에틸렌은 에틸렌글리콜, 계면활성제, 글리콜 에테르, 에탄올아민 그리고 폴리글리콜 등 다양한 석유화학제품의 원료로서 중요한 비중을 차지하고 있으며 이의 제조공정은 Chlorohydrin 공정과 은촉매를 이용한 직접산화공정으로 구분할 수 있는데[1], Chlorohydrin 공정은 약 80%까지의 높은 수율을 얻을 수 있으나 공장규모가 방대하고 복잡한 공정이 수반되므로 은촉매를 사용한 직접산화법이 개발된 이래로 산화에틸렌은 직접산화공정에 의해서만 제조되고 있다.

에틸렌 산화반응은 은이 담지된 촉매상에서 산화 에틸렌, 이산화탄소 그리고 물을 생성한다. 그동안 에틸렌 산화반응에 관한 많은 연구가 진행되어 오고 있으나 그 세부적인 반응기구에 있어서는 아직도 논란이 되고 있다. 특히 에틸렌산화반응에 관여하는 산소종에 있어서, Voge와 Adams[2]를 비롯하여 많은 연구자[3~10]들이 산화에틸렌은 분자산소가 그리고 이산화탄소는 원자산소가 관여하여 생성된다고 보고하였으며, Cant와 Hall[11] 그리고 Campbell[12~14] 등은 산화에틸렌과 이산화탄소 둘 다 분자산소가 관여하여 생성된다고 보고한 바 있으며, 또한 Force와 Bell[15]을 비롯한 많은 연구자[16~25]들은 산화에틸렌과 이산화탄소의 생성에 원자산소가 관여한다고 보고하였다.

지금까지 주로 사용된 은촉매의 담체로는 분말 또는 입자형태의 α - Al_2O_3 나 SiO_2 가 사용되었다. 최근에는 모놀리스가 여러 촉매반응의 담체로 사용되어지고 있으며[26, 27], 이 모놀리스형 촉매의 특성은 기상 반응에서 관건이 되고 있는 촉매충전층의 압력손실이

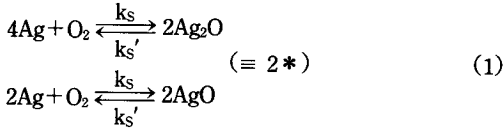
적고 온도 분포가 대체로 균일하고 촉매의 구조적 열적 안정성이 향상되므로 공업적인 이용가능성이 높다는 장점[28]을 지니고 있으며 열을 제거하는 것이 중요한 문제가 되는 공정이나, 특정 촉매 표면이 열전달 문제를 보다 심각하게 만드는 공정에서 주로 사용된다[29]. 그러나 분말형이나 pellet 형 촉매보다는 개발 역사가 짧아 그 특성에 대해 연구단계에 있다. 에틸렌 산화반응에 있어서 모놀리스 담체의 이용은 맨처음 선우 등[30]에 의해서 시작되어 박[31], 서[32] 등과 함께 그 가능성이 연구되어 고 발열반응인 에틸렌 산화반응에서 우수성을 나타낸 바 있다.

따라서 본 연구는 반응기구 고찰을 위한 반응속도식을 연구하는데 있어서 촉매층의 압력손실, 구조적 열적 안정성 그리고 열전도도 면에서 우수한 모놀리스를 담체로 하여 은촉매 상에서 산화에틸렌 제조를 위한 에틸렌의 산화반응을 수행하여, 반응속도인자들을 구하고 이를 비교고찰 함으로서 여러 가능한 에틸렌 선택산화반응 기구들을 검증하여 적합한 반응기구 및 속도식을 제시함으로써, 모놀리스를 담체로 사용한 은촉매상에서의 에틸렌 산화반응의 특성과 활성산소종을 규명하였다.

2. 반응기구

산화에틸렌의 선택산화반응에 관여하는 각 산소종들로 부터 고려할 수 있는 이미 제안된 반응기구를 다음과 같이 제시하여[10, 33, 34], 실험 결과와 비교함으로써 모놀리스를 담체로 사용한 은촉매상에서 이들중 어느 반응기구가 타당한지를 고찰하였다.

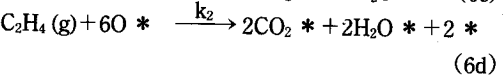
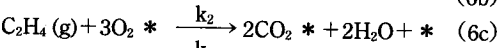
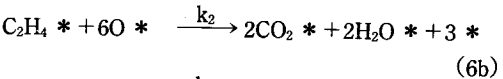
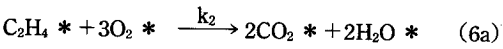
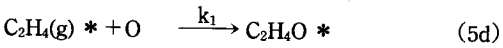
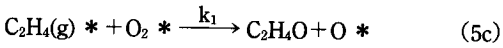
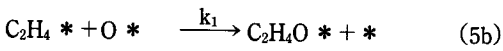
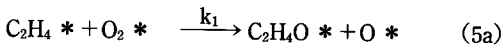
활성점(active site)



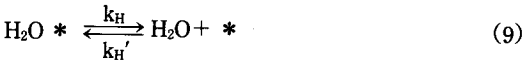
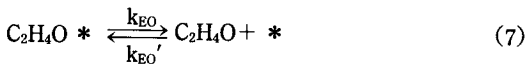
흡착(adsorption)



표면반응(surface reaction)



탈착(desorption)



첫번째 과정은 활성점을 형성하는 반응식(1)로, 은표면에 활성점들이 형성될 수 있는 산소원자로 덮혀진 분율은 다음과 같이 정리된다.

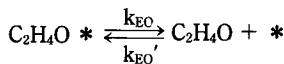
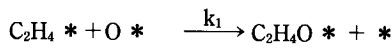
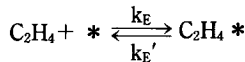
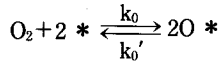
$$\theta_s = \frac{\sqrt{K_S P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}} \quad (10)$$

두번째 과정은 산소 및 에틸렌이 활성점들에 흡착하는 반응식(2), (3), (4)로 나타낼 수 있으며, 이때 산소는 활성점에 각각 분자 및 원자의 상태로 흡착할 수 있다고 가정하였다.

세번째는 반응식 (5) 및 (6) 과 같이 촉매표면반응으로서, 산화에틸렌 및 이산화탄소의 생성속도를 결정하는 율속단계이고 비가역적으로 진행된다고 가정하였다. 산화에틸렌의 선택산화반응에 관여하는 각 산소종들로부터 고려할 수 있는 반응기구로는 촉매의 활성점에 흡착한 에틸렌과 흡착한 산소가 반응하는 Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구인 (5a), (5b), (6a), (6b) 와 기상의 에틸렌과 흡착한 산소가 반응하는 Eley-Rideal 형 반응기구인 (5c), (5d), (6c), (6d) 가 있다. 반응식 (5)는 산소원자 및 산소분자가 각각 작용하여 생성되는 산화에틸렌 생성반응기구이며, 반응식 (6)은 산소원자 및 산소분자가 각각 작용하여 생성되는 이산화탄소 생성반응기구이다.

끝으로 생성물들이 은촉매 표면의 활성점에서 탈착하는 과정을 반응식 (7), (8), (9)에 나타내었다. 최근 표면과학적 연구[21~25]에 의하면 은 표면의 산소원자가 표면하층(subsurface region)으로 확산함으로 인해 생성된 표면하층의 산소원자가 산화에틸렌을 생성하는데 중요한 역할을 할뿐 아니라, 동시에 이산화탄소의 생성에도 관여한다고 보고한 바 있다.

산화에틸렌 생성반응기구식(5) 중에서, 대표적으로 흡착한 산소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하여 산화에틸렌을 생성하는 반응기구식(5b)를 고찰하면 다음과 같다.



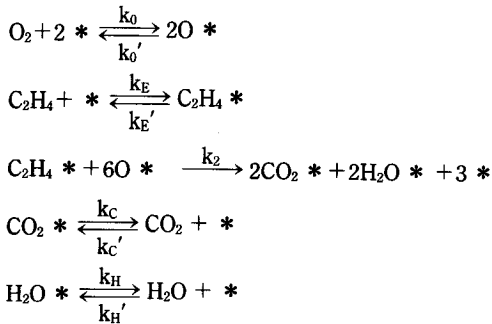
Langmuir의 흡착등온선에 관한 원리를 사용하여 위의 반응기구를 수식화하여, 산화에틸렌 생성속도 R_{EO} 를 구하면 다음과 같다.

$$R_{EO} = \frac{k_1 K_0 K_2^{3/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^2 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^2} \quad (11)$$

$$(K_1 = k_1 K_0^{1/2} K_E K_S)$$

이산화탄소 생성반응기구식(6) 중에서, 흡착한 산

소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하여 이산화탄소를 생성하는 반응기구식(6b)를 고찰하면 다음과 같다.



(5b) 반응기구와 같은 방법으로 전개하면 다음과 같다.

$$R_c = \frac{k_2 P_{O_2}^{13/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E + K_P P_P)^7 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^7} \quad (12)$$

$$(K_2 = k_2 K_0^3 K_E K_S^{7/2})$$

3. 실험

3. 1. 촉매의 제법 및 특성

본 실험에 사용한 촉매는 모놀리ths를 담체로 하여 함침법(impregnation method)으로 은을 담지시켜 제조하였다. 이때 사용한 모놀리ths는 Fig. 1에서의 조성과 Table 1과 같은 물성치를 갖고 있는 Cordierite 모놀리ths[28]이다. 그리고 BET 표면적법에 의해 측정된 모놀리ths의 비표면적은 약 1 m²/g 이었다. 촉매 제조과정은 다음과 같다[33].

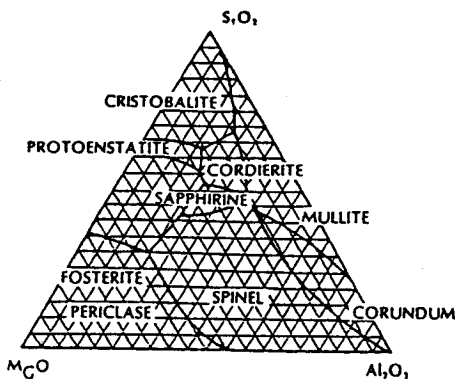


Fig. 1. Phase equilibrium diagram of monolith.

1. 12N-HNO₃ 용액에 Cordierite 모놀리ths를 12시간동안 담귀 불순물을 제거하고 나서, 탈이온수로 반복 세척한 후 건조기에서 완전건조시킨다.

2. 깨끗한 비이커에 산화은(Ag₂O) 2g을 젖산 3.3 ml와 증류수 5 ml의 혼합용액에 넣고 90 °C의 가열조에서 20분가량 용해시킨다.

3. 완전히 용해된 Ag₂O 수용액 속에 모놀리ths를 담구어 용액이 각 표면속으로 고르게 스며들도록 담지한 후 50 °C에서 건조시킨다.

그후 이를 전기로(Sanyo, Type SYK-462-T, Japan) 속에 넣고 공기분위기 하에서 350 °C로 5시간동안 소성시켜 Ag 입자가 모놀리ths에 완전 고착되도록 하였다. 이렇게 소성을 마친 촉매는 무게를 측정하여 담지된 Ag 성분을 기준으로 할 때 약 0.05 g-Ag/g-monomolith의 촉매가 된다.

Table 1. Physical Properties of the Mmonolith

| cell density (cells/in ²) | web thickness (in) | hole size (in) | GSA** (in ² /in ³) | density (gram/in ³) | open area (%) |
|--|-----------------------|-------------------|--|------------------------------------|------------------|
| 600 | 0.006 | 0.035 | 84 | 7.64 | 73 |

3. 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 고정층상압유통식 장치로 대략적인 구성은 Fig. 2와 같다. 유입되는 반응물은 에틸렌, 산소 그리고 비활성가스인 질소이며 이들은 각각 제습관을 통한 후 모세관 유량계로 유량이 조절된다. 다음은 혼합조에서 혼합되어 다시 제습관을 통한 후 반응기로 들어간다. 반응기 예열부에는 Raschig ring을 채워서 반응물이 완전혼합되고 충분히 예열된 상태로 촉매층을 통과하도록 하였다.

반응기는 내경 2.5 cm, 길이 50 cm인 stainless steel 관으로서 상부로부터 5 cm 아래에 내경 1.5 cm의 가치를 연결하여 생성물이 유출되도록 하였으며 촉매는 15 cm 지점에 위치하도록 하였다. 또한 반응기 내에 위치하고 있는 모놀리ths형 은촉매 입구 부분에 chromel/alumel 열전대를 설치하고, 비례제어기를 사용하여 반응온도를 ± 1 °C 오차 범위 이내로 조절하였으며, 반응기에서 나온 생성물은 heated-gas sampler를 통하여 gas chromatograph (G. C-7 AG, Shimadzu Co., Japan)을 이용하여 성분을 분석하고 자료처리하는 data-processor(model C-R1B, Shimadzu Co., Ja-

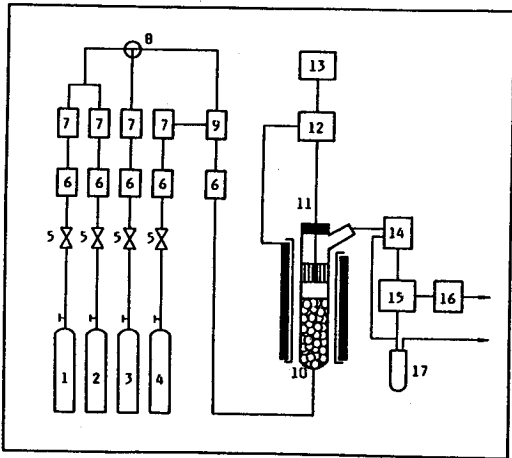


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. N₂ cylinder 2. O₂ cylinder 3. H₂ cylinder
4. C₂H₄ cylinder 5. Needle valve 6. Drying chamber
7. Capillary flow meter 8. Three way cock 9. Mixing chamber
10. Reactor 11. C. A. thermocouple 12. Temperature controller
13. Temperature recorder 14. Gas sampler
15. Gas chromatograph 16. Data processor 17. Bubble trap

pan)를 이용하였다.

소성한 은담지 모놀리스형촉매를 반응기 촉매층전부에 채우고 질소를 150 ml/min 로 2 시간 공급한 후, 250 °C 에서 수소를 30 ml/min 의 유량으로 통과시키면서 3 시간 동안 환원시켰다. 그리고 총괄유량을 150 ml/min 으로 일정하게 유지하며 반응온도를 225 °C 에서 300 °C 까지, 반응 혼합물 중 에틸렌 몰 % 를 6 % 에서 14 % 까지, 그리고 산소 몰 % 를 2 % 에서 12 % 까지 범위로 변화시켜가면서 산화 에틸렌과 이산화탄소의 생성반응 속도에 미치는 반응온도 및 반응 혼합물의 몰비에 대한 영향을 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3 은 반응시간에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 반응시작 후 40 시간까지 전환율은 꾸준히 증가하고 있으며 그 후로부터 120 시간까지 전환율은 4 % 정도로 일정하게 유지되고 있으나 120 시간 후

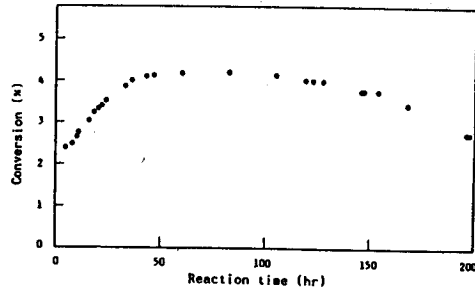


Fig. 3. Variation of conversion with reaction time.
Reaction temperature : 250 °C P_E:0.113 (atm)
Total flow rate : 150 ml/min P_{O₂} : 0.06 (atm)

부터는 서서히 감소하였다. 이와같은 활성감소는 반응에 따른 촉매의 응결에 의한 활성점의 손실로 생각되어지며[31], 따라서 모든 실험은 반응시작 40 시간 이후부터 120 시간 이내에서 하였다.

에틸렌 선택산화반응 실험에 대한 속도식 및 반응기구를 고찰하기 위하여 반응식 (5)와 (6)에서 제시한 각 반응기구를 토대로 속도식을 유도하여 실험을 통해서 얻은 반응속도와 비교 검토해야 한다. 반응속도는 촉매 g 당 그리고 단위시간당 산화에틸렌과 이산화탄소를 생성하기 위해 양론적으로 반응하는 에틸렌의 몰수로 표시하였다. Fig. 4 와 Fig. 5 는 산소 분압이 일정한 상태에서 에틸렌분압을 변화시켰을 때 250 °C 에서 산화에틸렌 및 이산화탄소 생성반응속도

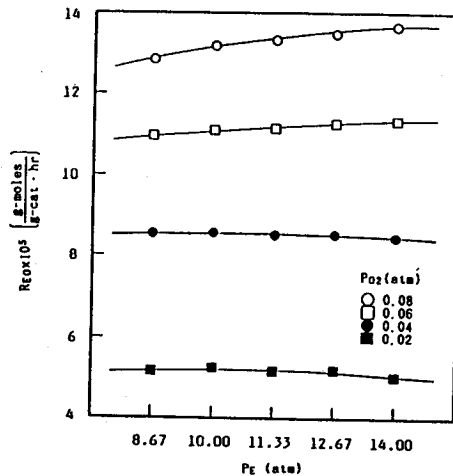


Fig. 4. Effect of ethylene partial pressure on reaction rate of ethylene oxide formation at 250 °C.

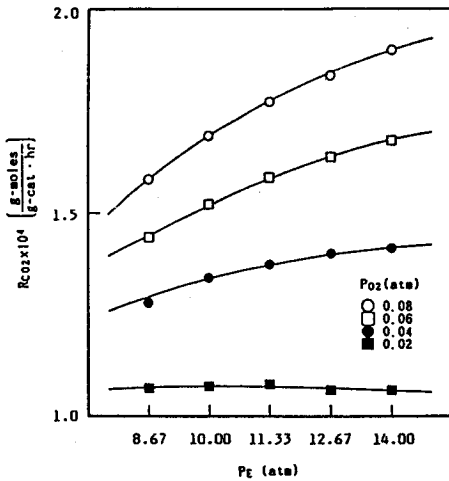


Fig. 5. Effect of ethylene partial pressure on reaction rate of carbon dioxide formation at 250 °C.

의 변화를 나타낸 것으로서 산소분압이 낮아질수록 에틸렌분압변화의 영향은 작아짐을 볼 수 있었으며 산화에틸렌 생성반응속도에서 보다는 이산화탄소 생성반응속도의 변화에서 현저한 경향을 볼 수 있었다. 이와같은 현상은 에틸렌분압이 증가할수록 에틸렌이 흡착하는 활성점은 증가하나 산소가 흡착하는 활성점은 상대적으로 감소하기 때문으로 설명할 수 있다 [10].

초기반응속도를 측정하였으므로 반응생성물들이 반응속도에 미치는 영향을 무시할 수 있다. 즉 $K_P P_P \approx 0$ 이다. 따라서 은촉매 표면의 활성점에 흡착한 에틸렌과 흡착한 산소원자가 반응하여 산화에틸렌 및 이산화탄소를 생성하는 반응속도식(11)과 (12)는 각각 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\left[\frac{P_{O_2}^{3/2} P_E}{R_{EO}} \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{K_1}} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E) (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (13)$$

$$\left[\frac{P_{O_2}^{13/2} P_E}{R_C} \right]^{1/7} = \frac{1}{K_2^{1/7}} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E) (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (14)$$

각 반응온도에서 산소분압을 일정하게 두고 에틸렌 분압만을 변화시키면서 산화에틸렌 및 이산화탄소 생성반응속도를 측정하여 위의

관계식을 $\left[\frac{P_{O_2}^{3/2} P_E}{R_{EO}} \right]^{1/2}$ 대 P_E 및 $\left[\frac{P_{O_2}^{13/2} P_E}{R_C} \right]^{1/7}$ 대 P_E 의 관계를

도시 하였을 경우 직선성을 나타내면 제안한 반응 기구가 타당할 것으로 예상된다. Fig. 6 과 Fig. 7 은 250 °C 에서 이들 관계를 도시한 것인데 좋은 직선성을 보이고 있으며, 이 밖에 225 °C, 275 °C 그리고 300 °C 에서도 같은 결과를 나타내었다.

Fig. 6 과 Fig. 7 을 비롯하여 각 온도별로 P_E 의 함수로 도시된 데이터 점들을 가지고 최소자승법으로 직선을 취하여 기울기(S)와 절편(I)을 구하였다.

식(13)의 $\left[\frac{P_{O_2}^{3/2} P_E}{R_{EO}} \right]^{1/2}$ 대 P_E 의 관계로부터 기울기 와 절편은 다음과 같이 표시된다.

$$S_1 = \frac{K_E}{\sqrt{K_1}} (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (15)$$

$$I_1 = \frac{1}{\sqrt{K_1}} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}) (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (16)$$

$$I_1/S_1 = \frac{1}{K_E} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}) \quad (17)$$

마찬가지로 식 (14)에서도 기울기와 절편 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_2 = \frac{K_E}{K_2^{1/7}} (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (18)$$

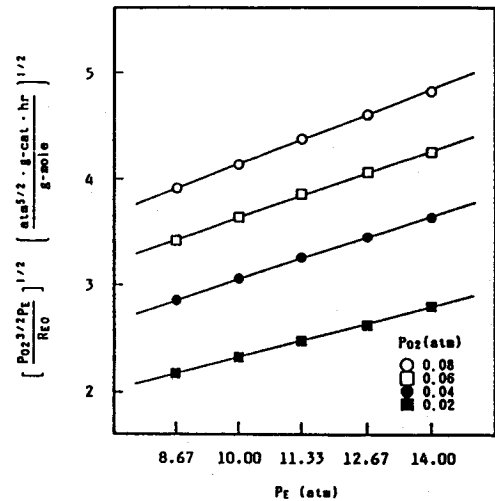


Fig. 6. Verification of equation(13) for reaction rate of ethylene oxide formation at 250 °C.

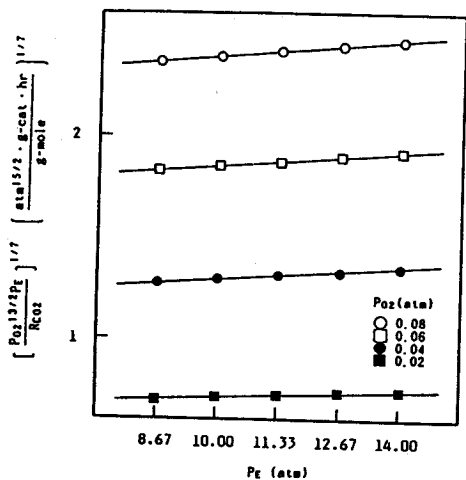


Fig. 7. Varification of equation(14) for reaction rate of carbon dioxide formation at 250 °C.

$$I_2 = \frac{1}{K_2^{1/7}} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}) (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}}) \quad (19)$$

$$I_2/S_2 = \frac{1}{K_E} (1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}}) \quad (20)$$

식 (13) 및 식 (14)로부터 구한 기울기와 절편을 이용하여 각 반응온도에서 식 (15)의 $\sqrt{P_{O_2}}$ 대 S_1 의 관계를 Fig. 8에 나타내었고, 식 (17)의 $\sqrt{P_{O_2}}$ 대 I_1/S_1 의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 마찬가지로 $\sqrt{P_{O_2}}$ 대 S_2 의 관계들을 Fig. 10에 나타냈으며, $\sqrt{P_{O_2}}$ 대 I_2/S_2 의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. 제안된 반응기구가 타당성을 갖고 물리적 의미를 가지려면 식 (15), (17), (18), (20)의 도시로부터 구한 각 직선의 기울기와 절편이 양의 값을 갖고 선형관계를 나타내어야 한다.

흡착한 에틸렌과 흡착한 산소원자가 반응하여 산화에틸렌을 생성하는 반응기구(5b)의 검증은 Fig. 6-11에서 본 바와같이 좋은 직선성을 보이고 있고, 기울기와 절편이 양의 값을 갖기 때문에 제안된 반응기구가 적합한 것으로 판단된다.

따라서 최소자승법에 의하여 직선을 취하고 그 기울기와 절편을 이용하여 Fig. 8과 식 (17)로부터 K_E 와 K_0 를 구하고, Fig. 8과 식 (15)로부터 K_S 와 K_2 를 구한다. 그런 다음 식 (11)의 $K_1 = k_1 K_0^{1/2} K_E K_S$ 관계를 이용하여 표면반응 속도상수 k_1 를 구하였다. 이와같은 방법으로 각 온도에 대해서 흡착평형상수들

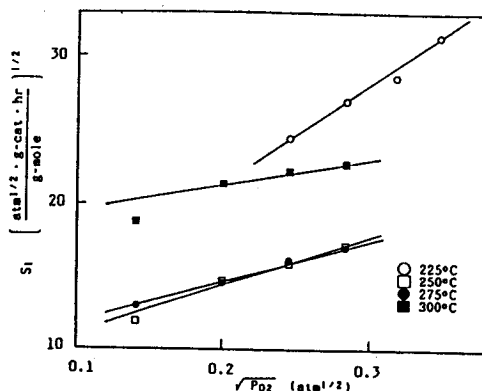


Fig. 8. Varification of equation(15) for reaction rate of ethylene oxide formation at various temperatures.

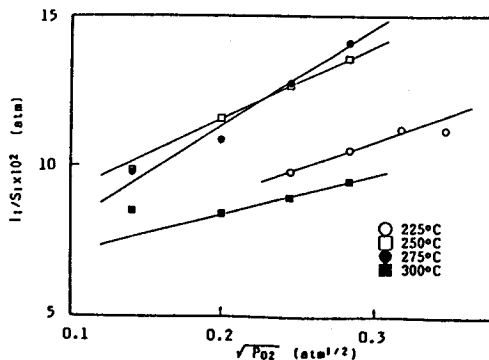


Fig. 9. Varification of equation(17) for reaction rate of ethylene oxide formation at various temperatures.

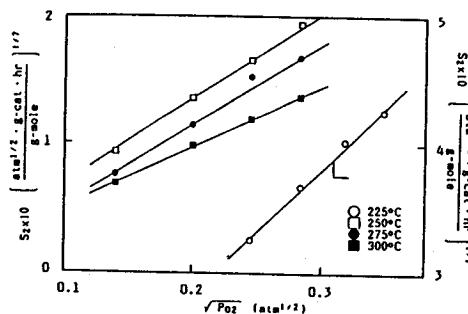


Fig. 10. Varification of equation(18) for reaction rate of carbon dioxide formation at various temperatures.

및 표면반응 속도상수를 구하여 Table 2 와 Table 3 에 나타냈으며, 여기서 225 °C 일 때의 각 parameters 는 계산상의 불확실성 때문에 나타내지 않았다.

각 온도에 따른 산화에틸렌 및 이산화탄소의 표면 반응속도상수를 Fig. 12 와 같이 Arrhenius plot 를 통하여 온도의존성을 고찰하였는 바, 속도상수들의 기울기와 절편은 다음과 같았다.

$$\ln k_1 = 33.20 - 24354/T$$

$$\ln k_2 = 54.72 - 35448/T$$

그리고 산화에틸렌이 생성되는 표면반응의 활성화 에너지는 12.25 Kcal/mol 이었으며 이산화탄소와 물이 생성되는 표면반응의 활성화에너지는 17.85 Kcal/mol 이었다.

반면에 흡착한 에틸렌과 흡착한 산소분자가 반응하는 산화에틸렌 생성반응기구(5a) 는 식 (13)의 과정에 상응하는 에틸렌분압 변화에 대한 산화에틸렌 생성속도 관계 도식에서는 반응기구(5b)와 마찬가지로 기울기와 절편이 양의 값과 직선성을 잘 보이고 있으나, 이 값을 이용하여 식 (15)식에 상응하는 산소분압 변화에 대한 기울기 관계를 도식한 경우에는 절편이 음의 값을 나타내는 경우가 많아, 흡착평형상수가 음의 값이 되어 그 물리적인 의미를 갖지 못하므로 제안한 반응기구(5a)는 타당하지 않은 것으로 사료된다. 한편 나머지 반응기구들에 대해서도 검증

Table 2. Surface Reaction Rate Constants and Adsorption Equilibrium Constants at Various Temperatures

| Reaction temp.(K) | k_1 (g-mol/g-cat·hr) | K_E (atm ⁻¹) | K_0 (atm ⁻¹) | K_S (atm ⁻¹) |
|-------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 523 | 1.59×10^{-6} | 33.33 | 172.40 | 24.75 |
| 548 | 1.34×10^{-6} | 17.10 | 22.09 | 4.00 |
| 573 | 8.87×10^{-6} | 17.54 | 5.36 | 0.94 |

Table 3. Surface Reaction Rate Constants and Adsorption Equilibrium Constants at Various Temperatures

| Reaction temp.(K) | k_2 (g-mol/g-cat·hr) | K_E (atm ⁻¹) | K_0 (atm ⁻¹) | K_S (atm ⁻¹) |
|-------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 523 | 2.17×10^{-6} | 3.91 | 134.56 | 1.61×10^6 |
| 548 | 4.06×10^{-6} | 3.125 | 77.09 | 3.40×10^5 |
| 573 | 8.03×10^{-6} | 2.174 | 48.39 | 1.51×10^4 |

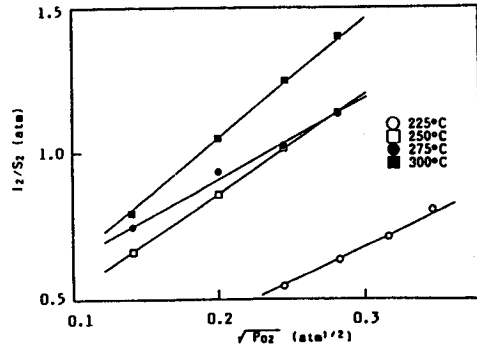


Fig. 11. Verification of equation(20) for reaction rate of carbon dioxide formation at various temperatures.

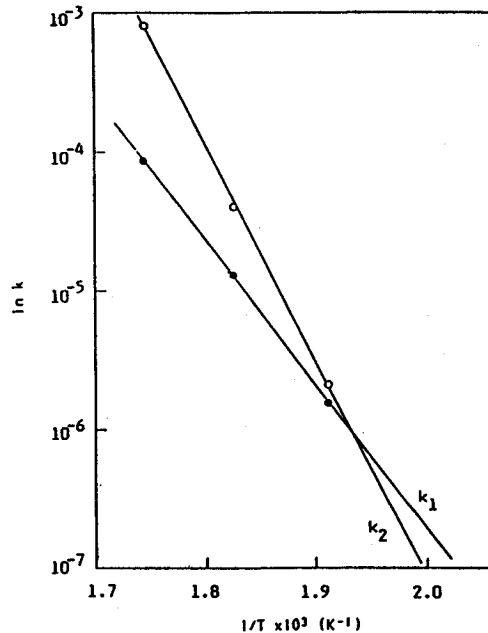


Fig. 12. Arrhenius plot.

k_1 : Surface reaction rate constant for ethylene oxide formation.

k_2 : Surface reaction rate constant for carbon oxide formation.

해본 결과 기울기 값의 선형성 및 흡착평형상수 값들의 타당성 면에서 적합함을 보이지 못하였다.

이상의 결과를 종합하면, 모놀리스형 은촉매상에서 산화에틸렌 생성반응기구는 은촉매 표면의 활성점들에 흡착한 산소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하는 표

면반응이 율속단계이고 비 가역적으로 진행됨을 알 수 있으며, 따라서 활성산소종은 원자산소임을 알 수 있었고 식 (11) 및 식 (12)와 같이 반응속도식으로 나타낼 수 있었다.

5. 결 론

모놀리스형 은촉매상에서 에틸렌 선택산화반응 기구 및 속도식에 관하여 연구한 결론은 다음과 같다.

1. 산화에틸렌이 생성되는 반응의 속도결정단계는 촉매 표면반응이며 은촉매 표면에 산소원자가 Ag₂O 나 AgO 의 형태로 흡착하여 활성점을 형성하고 이 활성점에 흡착한 산소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하여 산화에틸렌과 이산화탄소가 각각 생성되며, Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구를 따르는 것으로 나타났다.
2. 산화에틸렌과 이산화탄소 생성반응속도식은 각각 다음과 같았으며,

$$R_{EO} = \frac{k_1 P_{O_2}^{3/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E)^2 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^2}$$

($K_1 = k_1 K_0^{1/2} K_E K_S$)

$$R_C = \frac{k_2 P_{O_2}^{13/2} P_E}{(1 + \sqrt{K_0 P_{O_2}} + K_E P_E)^7 (1 + \sqrt{K_S P_{O_2}})^7}$$

($K_2 = k_2 K_0^3 K_E K_S^{7/2}$)

각 온도에 따른 산화에틸렌 및 이산화탄소의 표면 반응 속도상수를 Arrhenius plot 하여 온도의존성을 고찰한 결과 속도상수들의 기울기와 절편은 다음과 같았고

$$\ln k_1 = 33.20 - 24354/T$$

$$\ln k_2 = 54.72 - 35448/T$$

이때 산화에틸렌이 생성되는 표면반응의 활성화에너지는 12.25 Kcal/mol 이며 이산화탄소와 물이 생성되는 표면반응의 활성화에너지는 17.85 Kcal/mol 이었다.

Nomenclature

- C : carbon dioxide
- E : ethylene

- EO : ethylene oxide
- H : H₂O
- k₁ : surface reaction rate constant for ethylene oxide formation(g-mol/g-cat·hr)
- k₂ : surface reaction rate constant for carbon dioxide formation(g-mol/g-cat·hr)
- K_i : overall reaction rate constant (i=1, 2)
- K_i : adsorption equilibrium constant ($K_i = k_i/k_i'$, C_i = S, O₂, O, EO, C, H))
- O : atomic oxygen
- O₂ : molecular oxygen
- P : sum of EO, C and H
- P_i : partial pressure of i (i=O₂, O, E, EO, C, H, P)(atm)
- R_{EO} : reaction rate of ethylene oxide formation (g-mol/g-cat·hr)
- R_C : reaction rate of carbon dioxide formation (g-mol/g-cat·hr)
- S : active site
- S_i : slope (i=1, 2)
- W : catalyst weight (g)
- θ : fraction of the silver surface covered by i, adsorbed on active sites.(i=O₂, O, E, P)
- θ_S : fraction of the silver surface covered by atomic oxygen, forming the active sites
- θ_V : fraction of the silver surface covered by vacant active sites
- * : Ag₂O or AgO

참 고 문 헌

1. E. V. Thomson, Ethylene oxide production, *Introduction to Chemical Engineering*, pp. 159-166 (1977).
2. H. H. Voge and C. R. Adams, *Adv. Catal.* **17**, 151 (1967).
3. P. A. Kilty and W. M. H. Sachtler, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **10**, 1(1974).
4. K. E. Kenson and M. J. Lapkin, *J. Phys. Chem.* **74**, 1493(1970).
5. M. Stoukides and C. G. Vayenas, *J. Catal.* **69**, 18 (1981).

6. M. Stoukides and C. G. Vayenas, *J. Catal.* **70**, 137 (1981).
7. M. Kobayashi, *Chem. Eng. Sci.* **37**, 403(1982).
8. M. Akimoto, I. Ichikawwa and E. Echigoya, *J. Catal.* **76**, 333(1982).
9. L. Petrov, A. Eliyas and D. Shopov, *Appl. Catal.* **18**, 87(1985).
10. Koo, Y.-S., Choi, N.-M. and Rhee, H. K., *HWAHAK KONGHAK*, **24**(2), 97(1986).
11. N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.* **52**, 81(1978).
12. C. T. Campbell and M. T. Paffett, *Surf. Sci.* **139**, 396(1984).
13. C. T. Campbell, *J. Catal.* **94**, 436(1985).
14. C. T. Campbell, B. E. ad Koel, *J. Catal.* **92**, 272 (1985).
15. E. L. Force and A. T. Bell, *J. Catal.* **38**, 440(1975).
16. E. L. Force and A. T. Bell, *J. Catal.* **40**, 356(1975).
17. R. Haul, D. Hoge, G. Neubauer and U. Zecek, *Surf. Sci.* **122**, L622(1982).
18. R. B. Grant and R. M. Lambert, *J. Catal.* **92**, 364 (1985).
19. S. A. Tan, R. B. Grant and R. M. Lambert, *J. Catal.* **100**, 383(1986).
20. S. A. Tan, R. B. Grant and R. M. Lambert, *J. Catal.* **104**, 156(1987).
21. J. T. Gleaves, A. G. Sault, R. J. Madix and J. R. Ebner, *J. Catal.* **121**, 202(1990).
22. C. Backx, J. Moolhuysen, P. Greenen and R. A. van Santen, *J. Catal.* **72**, 364(1981).
23. R. A. van Santen and C. P. M. de Groot, *J. Catal.* **98**, 530(1986).
24. R. A. van Santen, J. Moolhuysen and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **65**, 478(1980).
25. R. Haul and G. Neubaure, *J. Catal.* **105**, 39(1987).
26. G. A. Jarvi, K. B. Mayo and C. H. Bartholomew, *Chem. Eng. Commun.* **4**, 325(1980).
27. J. L. Feimer, P. L. Silveston and R. R. Huddins, *J. Catal.* **5**, 358(1978).
28. S. Howitt, *SAE Technical Paper Series*, 800082, (1980).
29. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, USA, 233(1986).
30. 선우창신, 유의연, 박균화, 전남대학교 촉매연구소 논문집, **8**, 23(1986).
31. 박균화, 석사학위논문, 전남대학교 (1987).
32. 서호준, 석사학위논문, 전남대학교 (1988).
33. 박노범, 석사학위논문, 전남대학교 (1990).
34. P. D. Klugherz and P. Harriot, *AIChE J.* **17**, 856 (1971).