

Ag/ α -Al₂O₃와 Ag/SnO₂ 촉매상에서의 에틸렌 산화반응

全基元 · 韓鍾洙 · 全學濟†

한국과학기술원 화학과

(1982. 10. 20 접수)

Oxidation of Ethylene over Ag/ α -Al₂O₃ and Ag/SnO₂

Ki-Won Jun, Chong-Soo Han and Hakze Chon†

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Seoul 131, Korea

(Received October 20, 1982)

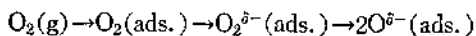
요약. 여러가지 함량으로 은을 입힌 Ag/ α -Al₂O₃와 Ag/SnO₂ 상에서의 반응실험과 촉매의 Auger spectra, SnO₂에 흡착된 산소의 EPR spectra를 비교하여 담체의 종류가 에틸렌 산화반응의 활성과 선택성에 미치는 영향을 조사하였다. SnO₂상에서는 흡착산소중 O⁻가 반응에 참여하여 ethylene를 완전 산화하는 방향으로 유도하므로써 ethylene oxide 생성의 선택성을 저하시키는 것 같다.

ABSTRACT. The effects of various supports on the activity and the selectivity for the ethylene oxidation was investigated over Ag/ α -Al₂O₃ and Ag/SnO₂ by Auger, EPR spectroscopy and reaction studies. The results indicate that over Ag/SnO₂ catalyst O⁻ chemisorbed on SnO₂ participates in the complete oxidation of ethylene lowering the selectivity for the formation of ethylene oxide.

1. 서 론

은 촉매상에서의 ethylene oxide의 생성반응은 촉매표면의 흡착산소종에 따라 크게 영향을 받는다고 믿어지고 있다.

Czanderna¹는 은 위에서의 산소흡착 탈착연구로 부터 다음과 같은 해리 흡착기구를 제시하였다.



Herzog²는 nitrous oxide를 사용한 반응실험을 통하여 원자산소 흡착종은 완전산화에 관여하고 분자산소흡착종은 ethylene oxide 생성에 관여한다고 주장하였다. 그후 Imre³는 ethylene oxide 생성에 관여하는 분자산소종은 표면에 수직하게 흡착되어 있는 것이라고 주장하였는데 이는 Sachtler⁴ 등의 적외선 분광학연구에 의해 재확인 되었다.

본 연구에서는 α -Al₂O₃와 SnO₂에 담지시킨

은 촉매를 사용하여 담체의 산소와의 상호작용이 에틸렌 산화반응의 활성과 선택성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

시약 및 기구. 산소는 99.999%, C₂H₄는 99.9%의 Matheson Co. Inc. 제품이였다. γ -Al₂O₃는 Filtrol Co. 제품, SnCl₂는 화광순약(주)의 특급(99.9%), NH₄OH는 순정시약(주) 1급, AgNO₃는 화광순약(주) 1급(99.8%)을 사용하였다. Auger spectra는 Physical Electronics 548 ESCA/Auger System을, EPR Spectra는 Varian E-4 Spectrometer를 사용하여 얻었다.

촉매제조. α -Al₂O₃는 γ -Al₂O₃를 공기 존재하에 1,200°C에서 30시간 가열하여 얻었다. SnO₂는 SnCl₄를 NH₄OH로 가수분해한 후 걸러서 120°C에서 건조시킨 다음 공기 존재하에 800°C에서 20시간 가열하여 얻었다. SnO₂의 생성은 X-선 회절선으로써 확인하였으며 α -Al₂O₃와

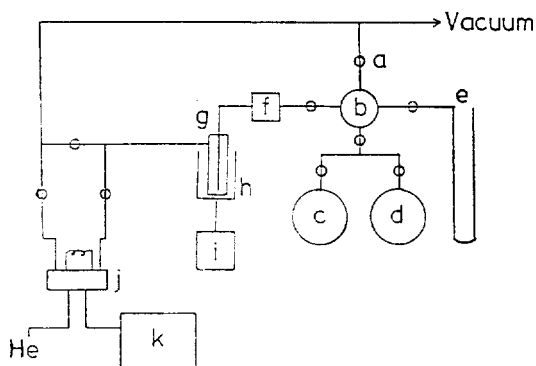


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system; a, stopcock; b, reactant mixing chamber; c, O₂ reservoir; d, C₂H₄ reservoir; e, manometer; f, variable leak; g, reactor; h, heater; i, temperature controller; j, sampling valve; k, T. C. D. -G. C.

SnO₂의 표면적은 질소흡착에 의한 BET 방법으로 측정된 결과 6.1m²/g, 5.4m²/g이었다. 위에서 만든 α-Al₂O₃와 SnO₂에 각각 2.9, 4.3, 5.7, 7.4, 11.5, 16.7, 23.1wt. %의 혼합량으로 AgNO₃ 용액을 침적시킨 후 120°C에서 건조시키고 공기존재하에 250°C에서 10시간 가열하였다.

실험방법. 담체로 쓰인 SnO₂를 석영으로 된 시료관에 넣어 이동식 진공장치에 연결한 다음 450°C, 10⁻² torr에서 40분간 가열하고 여러 온도에서 산소를 흡착시킨 후 -196°C에서 EPR Spectrum을 얻었다. g-값의 보정은 DPPH의 Spectrum을 얻어서 행하였다.

반응실험은 Pyrex 유리로 제작한 pulse differential reactor system에서 행하였다. 반응장치에 대한 개략적 흐름을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 바닥에 약 20mesh의 유리가루 4g을 채우고 그 위에 유리가루 3g과 촉매 0.5g을 혼합하여 충전하였다. 시료는 350°C, 10⁻² torr에서 2시간 동안 전처리 하였으며 반응은 220, 250, 280°C의 온도에서 행하였다.

C₂H₄와 O₂의 몰비가 1:2인 혼합기체를 5.7 × 10⁻⁵ mole/sec의 속도로 촉매에 통과시킨후 생성물이 포함된 혼합기체를 Porapak Q를 사용한 가스크로마토그래프로 분석하였다.

3. 결 과

본 실험에서 사용한 촉매들중 8가지(0%,

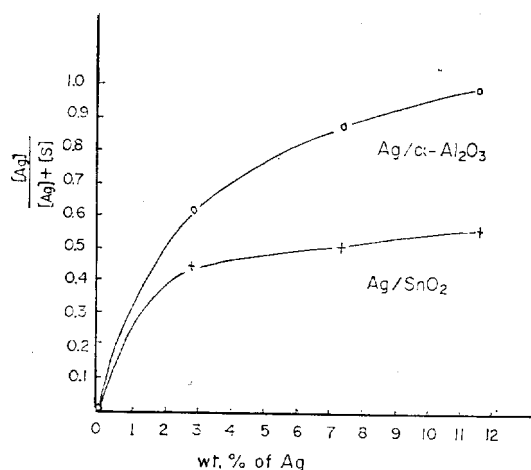


Fig. 2. Relative intensity of Ag peaks in Auger spectra of catalysts; [Ag], the intensity of Ag peak; [S], the intensity of Al or Sn peak.

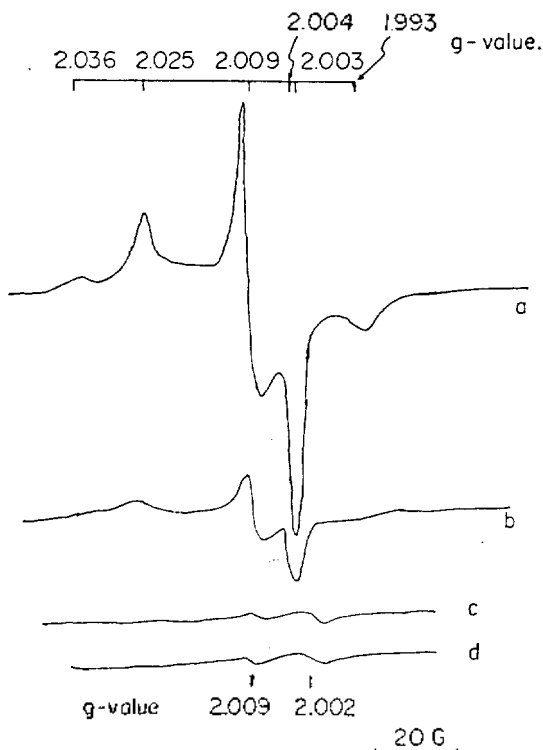


Fig. 3. The EPR spectra of O₂ adsorbed on SnO₂ at -196°C; O₂ was adsorbed at (a) 25°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

2.9%, 7.4%, 11.5%, -Ag/α-Al₂O₃, -Ag/SnO₂)에 대하여 Sn, Al 각 원소에 대한 Auger Peak와 Ag에 대한 Auger Peak의 상대적인 크

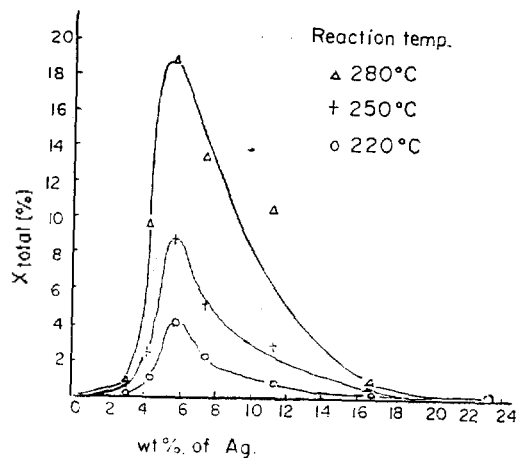


Fig. 4. Conversion of C₂H₄ vs. silver content of Ag/ α -Al₂O₃ catalyst.

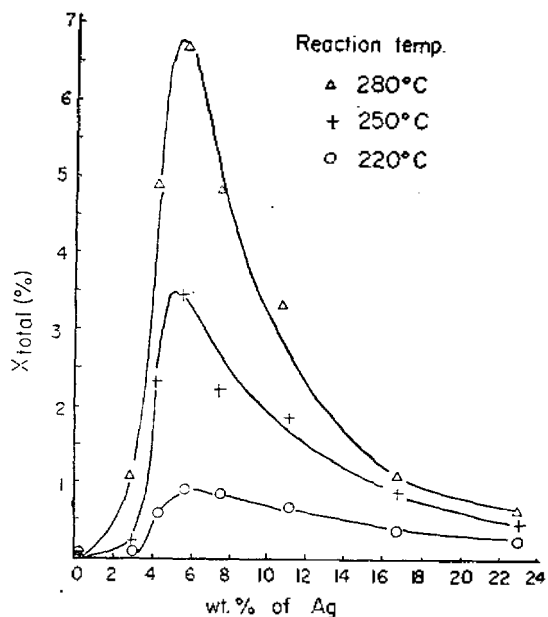


Fig. 5. Conversion of C₂H₄ vs. silver content of Ag/SnO₂ catalyst.

기를 Fig. 2에 나타내었다. 은의 함량이 증가함에 따라 표면에서의 은이 덮히는 정도도 증가하나 그 기울기(Δ coverage/ Δ wt. % of Ag)는 급격히 감소함을 알수 있다.

SnO₂에 산소를 여러온도에서 접촉시킨 EPR spectra는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 Van Hooff^{5,6}와 Meriaudeau⁷ 등이 O₂⁻로 해석한

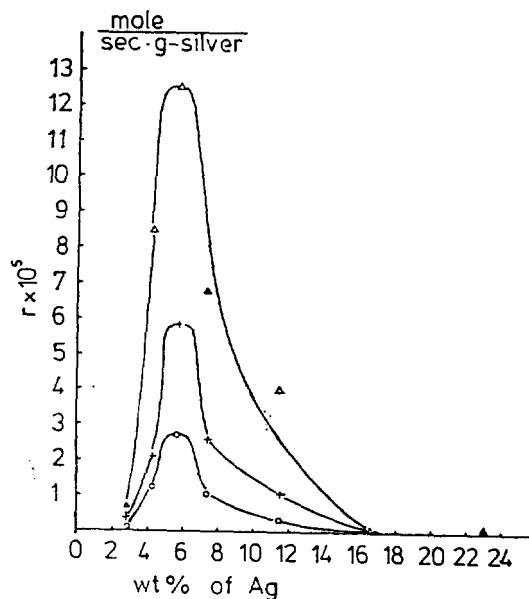


Fig. 6. The activity of catalyst vs. silver content of Ag/ α -Al₂O₃ catalyst.

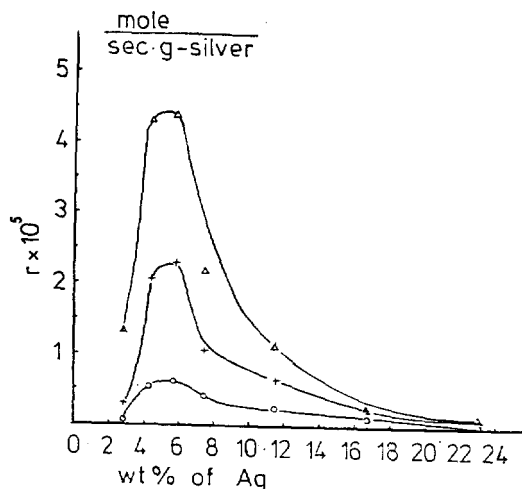


Fig. 7. The activity of catalyst vs. silver content of Ag/SnO₂ catalyst.

spectrum과 같고, 이는 $g_1=2.036$, $g_2=2.004$, $g_3=1.993$ 과 $g_1=2.025$, $g_2=2.009$, $g_3=2.003$ 의 두 개의 triplet이 겹쳐 나타난 것으로 해석된다. 흡착온도가 올라가면 O₂⁻의 peak들은 감소하고 $g=2.002$ 의 다른 peak가 뚜렷하게 나타나는데 이 peak는 Van Hooff⁶가 O⁻로 해석한 peak와 일치한다. α -Al₂O₃ 상에서는 O⁻로 해

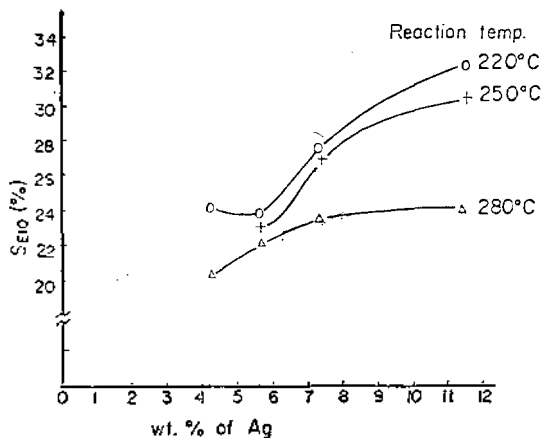


Fig. 8. The selectivity for C_2H_4O formation vs. silver content of $Ag/\alpha-Al_2O_3$ catalyst;

$$S_{E10} = \frac{\text{mole of } C_2H_4O \text{ produced}}{\text{mole of } C_2H_4 \text{ reacted}} \times 100$$

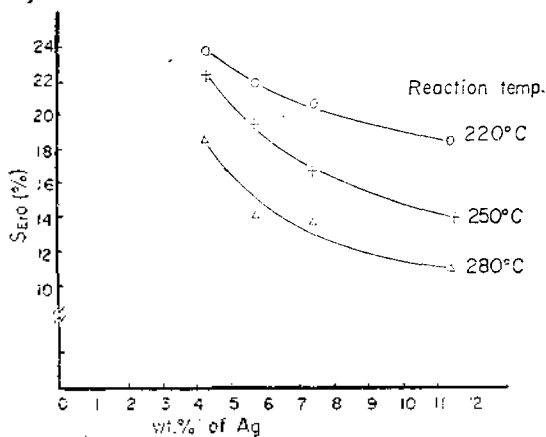


Fig. 9. The selectivity for ethylene oxide formation vs. silver content of Ag/SnO_2 catalyst.

석되는 peak가 나타나지 않았다.

$Ag/\alpha-Al_2O_3$, Ag/SnO_2 촉매상에서의 생성물의 전화율은 Fig. 4, 5에 나타낸 바와 같이 둘 다 $280^\circ C$, 5.7wt.%의 은 함량에서 최대가 된다. 은을 담지시키지 않은 SnO_2 는 에틸렌 산화 반응에 대하여 본 반응조건에서 거의 활성이 없었다. 각촉매의 활성과 선택성은 Fig. 6~9에 나타내었다. 두 종류의 촉매들은 5.7wt.%에서 최대활성을 나타내면서 같은 은 함량에서 $Ag/\alpha-Al_2O_3$ 촉매가 Ag/SnO_2 촉매보다 나은 활성과 선택성을 보였다. 반응온도가 상승함에 따라 촉매의 활성은 증가하나 선택성은 감소한다. 이에

선택성의 감소율은 Ag/SnO_2 촉매의 경우가 $Ag/\alpha-Al_2O_3$ 보다 Table 1이 보이는 바와 같이 더 크다. 은의 함량 변화에 따른 촉매의 선택성 변화는 $Ag/\alpha-Al_2O_3$ 와 Ag/SnO_2 에 있어 서로 반대 현상을 보인다. 즉 은의 함량이 증가함에 따라 $Ag/\alpha-Al_2O_3$ 에서는 선택성이 증가하는데, Ag/SnO_2 에서는 선택성이 감소한다. Fig. 8, 9에 나타내지 못한 점들은 전화율이 너무 낮아 선택성을 측정할 수 없었다.

4. 고 찰

Vasilevich⁸ 등은 전자현미경으로 alumina와 silica 담체위에서 은의 함량이 증가함에 따라 은이 표면에 고르게 퍼지기 보다는 구형의 입자로서 입자의 크기가 증가함을 보았다. Fig. 2를 보면 은이 담체위에서 단원자층으로 쌓인다면 두 겹정도 덮을 수 있는 2.9wt.%의 은 함량에서도 상당히 많은 Al과 Sn이 표면에 노출되어 있고 또 'd coverage/dwt.% of Ag'가 크게 감소됨으로 미루어보아 SnO_2 담체 위에서도 같은 현상

Table 1. The variation of the selectivity for ethylene oxide formation depending on the reaction temperature

	Ag/SnO_2	$Ag/\alpha-Al_2O_3$
4.31wt. %		
$S(220^\circ C)/S(250^\circ C)$	1.06	0.900
$S(250^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.21	1.33
$S(220^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.28	1.20
5.66wt. %		
$S(220^\circ C)/S(250^\circ C)$	1.13	1.04
$S(250^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.39	1.04
$S(220^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.58	1.07
7.40wt. %		
$S(220^\circ C)/S(250^\circ C)$	1.25	1.00
$S(250^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.21	1.15
$S(220^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.51	1.16
11.5wt. %		
$S(220^\circ C)/S(250^\circ C)$	1.32	1.06
$S(250^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.30	1.28
$S(220^\circ C)/S(280^\circ C)$	1.72	1.36

$S(220^\circ C)$: The selectivity for ethylene oxide formation at reaction temperature of $220^\circ C$.

이 일어남을 알 수 있다. Fig. 3의 EPR spectra를 보아 SnO₂에 흡착된 산소는 온도가 올라감에 따라 O₂⁻에서 O⁻로 해리흡착하는 것 같다. Fig. 6과 Fig. 7에서 5.7 wt. % 이상의 온함량을 가질 때 활성이 감소하는 것은 온 입자의 크기가 온 함량증가에 따라 커져서 유효한 active site의 수가 감소하는 것으로 생각된다. 또 4.3 wt. % 이하의 함량에서 5.7 wt. % 보다 온의 무게당 활성이 작은 것은 온의 원자가 모여 어느 정도 이상의 입자크기를 형성할 때 촉매활성이 있기 때문인 것으로 생각된다. Table 1에서 본 바와같이 반응온도가 증가함에 따라 선택성의 감소율이 Ag/SnO₂ 촉매가 Ag/ α -Al₂O₃ 촉매보다 큰 것은 높은 반응온도에서 α -Al₂O₃에서는 존재치 않은 SnO₂ 표면의 흡착종 O⁻가 반응에 참여하여 완전 산화반응으로 유도되기 때문으로 생각된다. 또 Ag/SnO₂의 선택성이 일반적으로 Ag/ α -Al₂O₃보다 작은 것도 이 같은 담체의 영향으로 보인다. Ag/ α -Al₂O₃ 촉매에서 온의 함량이 증가함에 따라 선택성이 증가하는 것은 다른 실험결과⁹와 일치한다. 이런 사실을 Harriott⁹ 등은 온의 입자가 구형으로 커지면서 CO₂ 생성의 활성점으로 생각되는 edge나 corner, step 자리가 줄어들어 ethylene oxide 생성에 대한 선택성이 증가하기 때문으로 보고 있다. 이들 결과로

부터 Ag/SnO₂ 촉매는 SnO₂가 담체로서만의 역할을 하는 것 뿐만 아니라 그 자신이 가지고 있는 O⁻ 흡착종으로써 반응에 참여하여 ethylene oxide를 완전 산화한다고 볼 수 있겠다.

인 용 문 헌

1. A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2765 (1964).
2. W. Herzog, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 216 (1970).
3. L. Imre, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 220 (1970).
4. P. A. Kilty and W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, **10**, 1 (1974).
5. J. H. C. Van Hooff, J. F. Van Helden, *J. Catal.*, **8**, 199 (1967).
6. J. H. C. Van Hooff, *ibid.*, **11**, 277 (1968).
7. P. Meriaudeau, C. Naccache and A. J. Tench, *ibid.*, **21**, 208 (1971).
8. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons," Academic Press, 1st Ed., P. 6, Academic Press, London, New York, 1974.
9. J. C. Wu and P. Harriott, *J. Catal.*, **39**, 395 (1975).