# 2-Ethylanthraquinone으로 부터 과산화수소 제조의 최적조건 연구

정래성, 박돈희
전남대학교 화학공학과

# A Study on Optimum Conditions in the Production of Hydrogen Peroxide by 2-ethylanthraquinone

Rae-Sung Jung, Don-Hee Park
Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

## 서론

과산화수소는 섬유와 펄프·제지공업에서 표백제, 의약공업에서의 소독제, 전자공업에서 반도체용 산화제, 분석화학의 산화제로 널리 쓰이고 비닐중합의 촉매등으로 쓰인다. 최근들어 과산화수소는 산업폐기물, 생활쓰레기, 각종 오·폐수등의 처리에 탁월한 효능을 발휘한다는 것이 입증되어 그 수요가 세계적으로 뚜렷한 증가세를 보이고 있다. 과산화수소는 프랑스 Thénard에 의해 1818년 처음 발견되었으며, 그후 최초의 상업적인 과산화수소 제조법은 과산화바륨과 황산을 반응시켜 과산화수소와 황산바륨을 생성하는 공정이었다. 이 후, 전기화학의 발전으로 전기분해 공정이 미국에 도입되어 표백제에 응용됨에 따라 1920년대부터 현저하게 증가되었다. 그러나 1980년대를 고비로 alkylanthraquinone에 의한 자동산화공정법이 대부분을 차지하게 되었다. anthraquinone의 자동산화법은 출발물질의 종류에 따라 amylanthraquinone, buthylanthraquinone, ethylanthraquinone법으로 분류되는데 본 연구에서는 ethylanthraquinone법에 의한 과산화수소의 제조 공정에서 온도, 압력, 촉매량, 교반속도, 수소공급 몰비, 수소기체 유속에 대한 최적조건을 추적하였다.

## 이론

Ethylanthraquinone법은 2-ethylanthraquinone(2EAQ)을 촉매 상에서 수소 첨가 반응을 시켜 2-ethylanhydroanthraquinone(2EAHQ)을 합성한 후 이를 산화시켜 다시 2EAQ로 재생하여 과산화수소를 얻는 공정으로 반응기구는 아래와 같다.

$$\underset{(2EAQ)}{C_2H_5C_{14}H_7O_2} + H_2 \xrightarrow{Catalyst} \underset{(2EAHQ)}{C_2H_5C_{14}H_9O_2} \xrightarrow{Air} \underset{(2EAQ)}{C_2H_5C_{14}H_7O_2} + H_2O_2$$

## 실험

수소와 고체인 2EAQ(또는 공기와 2EAHQ)와의 반응성을 높이기 위해 2EAQ (또는 2EAHQ)를 용매에 녹여 사용하는데 이를 작동유체(working solution)라 한다. 먼저 2EAQ를 용해시키는 비극성용매로 톨루엔을 2EAHQ을 용해시키는 극성용매로는 1-옥탄올을 각가 50mL씩 2EAQ와 활성탄에 담지된 5wt%의 파라듐촉매와 함께 고압반응기에 넣는다. 고압반응기내에 부산물 생성의 원인이 될수 있는 산소를 제거하기 위해 비활성 기체로서 헬륨을 주입하고 일정 온도와 교반속도에서 수소를 주입시킨다.

수소첨가 반응이 끝나면 생성된 2EAHQ를 촉매와 분리한후 공기압축기를 사용하여 산화시키고 생성된 과산화수소를 물로 추출한다. 추출된 과산화수소는 과망간염 적정법에 의해 정량적으로 분석된다.

## 결과 및 토론

### 온도에 따른 영향

Fig. 1에서와 같이 온도를 30℃에서 50℃까지 5℃ 간격으로 과산화 수소의 생성량을 실험했을때 수소첨가반응의 최적 온도조건은 $40^0$C이다. $40^0$C미만이나 $40^0$C보다 높은 온도에서 양론량 대비 수소공급 몰비 1.0이상일때 부산물의 증가율이 현저하게 높게 나타났다.

### 촉매량에 따른 영향

촉매량을 0.01g-Pd/g-2EAQ에서 0.03g-Pd/g-2EAQ까지 0.02g-Pd/g-2EAQ씩 변화시켰을때 양론량 대비 수소공급 몰비 0.9에서 촉매량 0.03g-Pd/g-2EAQ일때 가장 많은 양의 과산화수소를 얻을 수 있었다. 양론량 대비 수소공급 몰비 0.9에서는 촉매량 0.01g-Pd/g-2EAQ에서 미반응 수소기체에 의한 압력상승이 관찰되어 0.05g-Pd/g-2EAQ에서와 함께 과산화수소 생성량이 촉매량 0.03g-Pd/g-2EAQ일 때보다 감소함을 알 수 있다.

### 수소첨가 유속에 따른 영향

Fig. 2는 같은 양의 수소를 유속만 분당 50cc, 100cc, 200cc, 300cc, 400cc, 600cc, 800cc로 변화시켰을 때 과산화수소의 생성량을 나타낸 것이다. 양론량 대비 수소공급 몰비 0.9에서 수소첨가 유속이 200cc/min보다 일 때 가장 높은 과산화수소의 농도를 얻을 수 있었다. 수소기체의 유속이 200cc/min보다 증가하면 수소기체와 촉매간의 기체-고체 접촉이 좋지 않아 미반응 수소기체에 의한 반응기내의 압력이 상승하고 과산화수소의 생성량이 감소하였다.

### 교반속도에 따른 영향

반응기의 구조에 따라 교반속도에 의한 반응성은 다르지만 교반속도를 각각 500, 1000, 1500rpm으로 변화시켰을 때 본 실험에서 사용한 반응기에서는 양론량 대비 수소공급 몰비 0.9와 교반속도는 1000rpm에서 최고 과산화수소의 농도를 얻었다. 500rpm에서는 저하된 교반효율때문에 1500rpm에서는 공동화현상(cavitation)에 의해 촉매와 수소기체와의 불균등한 접촉으로 과산화수소 생성량 감소가 나타났다.

### 수소기체 첨가율에 따른 영향

Fig. 3은 온도에 따른 양론량 대비 수소공급 몰비와 과산화수소의 생성량과의 관계를 나타낸것이다. 모든 온도에서 최적 양론량 대비 수소공급 몰비는 0.9로 나타났다. 양론량 대비 수소공급 몰비 1.0이상 일때는 과산화수소의 농도가 급격히 감소했는데 이는 양론량 대비 수소공급 몰비 1.0이상에서 2EAQ로 부터 생성된 2EAHQ이 부산물로 전환되는 양이 증가하였음을 의미한다.

### 최적조건

이상의 실험결과를 종합해 보면 최적조건은 온도 45℃, 촉매량은 0.03g-Pd/g-2EAQ, 수소기체의 유속 200cc/min, 교반속도 1000rpm, 양론량 대비 수소공급 몰비는 0.9이다. Fig. 4는 이러한 최적의 수소첨가 반응에서 양론량 대비 수소공급몰비와 과산화수소의 생산에 소모된 수소의 기체량 그리고 미반응 수소량 즉 부산물의 생성에 소모됐을것으로 추정되는 수소량을 나타낸것이다.

양론량 대비 수소공급 몰비 0.9이상에서는 주입되는 수소기체 중 상당량이 부반응에 소모됨을 알 수 있다.

## 참고문헌

1. Chemical safety data sheet SD-53 - *Properties and essential Information for Safe Handling and Use of Hydrogen Peroxide*,Manufacturing Chemists Association(1969)
2. Guenter,T.E., "Hydrogen Peroxide", in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 27, Marcel Dekker Inc.(1988)
3. Kirchner,J.R., "Hydrogen Peroxide", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 13, 3rd ed., Wiley(1981)
4. Santacesaria,E., Di Serio,M., Velotti,R., Leone,U., *J. of Mol. Cat.*, 94,37(1994)
5. Berglin,T., and Shöön,N.T., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22,150(1983)
6. Santacesaria,E., Wilkinson,P., Babini,P., Cass,S., *Ind, Eng. Chem.Res.* 27 (5) 780(1988)
7. Santacesaria,E., Di Serio,M., Velotti,R., Leone,U., *Ind, Eng. Chem.Res.* 33,277 (1994)
8. Berglin,T., and Shöön,N.T., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20,615(1981)
9. European Pat. 68300998.7, Conway,K.J.(1988)
10. Fritz,J.S., and Schenk,G.H., *Quantitive Analytical Chemistry* 5thed., Allyn & Bacon Inc.(1991)

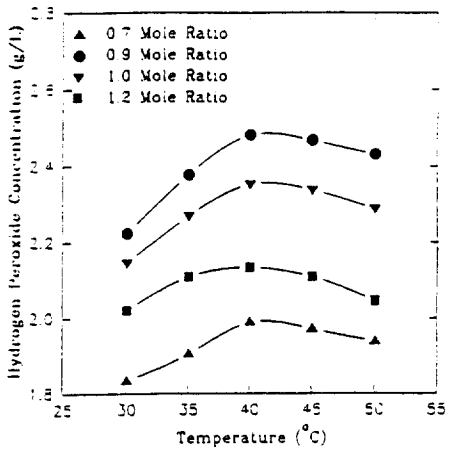


Fig. 1. Concentration of hydrogen peroxide with temperature change on hydrogen gas mole ratio.
(Conditions : flow rate 200cc-$H_2$/min. catalyst 0.03 g-Pd/g-2EAQ, agitation speed 1000rpm.)

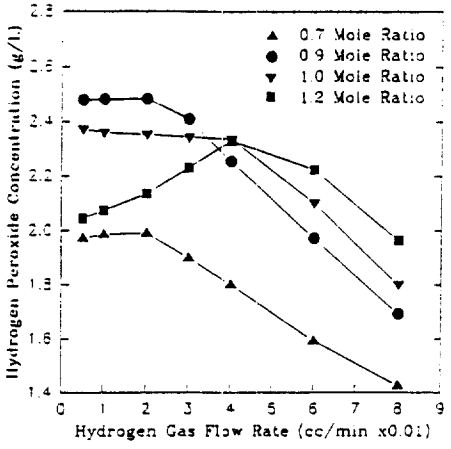


Fig. 2. Concentration of hydrogen peroxide with hydrogen gas flow rate change on hydrogen gas mole ratio.
(Conditions : catalyst 0.03g-Pd/g-2EAQ, agitation speed 1000rpm, temperature 40°C.)

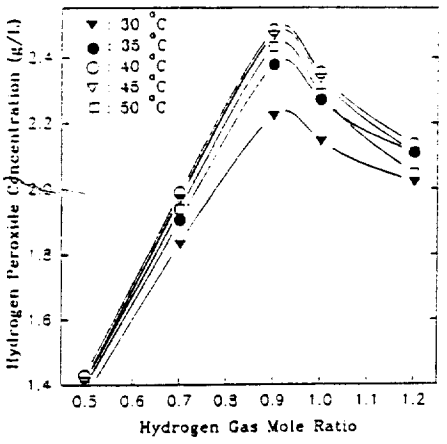


Fig. 3. Concentration of hydrogen peroxide with hydrogen gas mole ratio on temperature change.
(Conditions : flow rate 200cc-$H_2$/min. catalyst 0.03 g-Pd/g-2EAQ, agitation speed 1000rpm.)

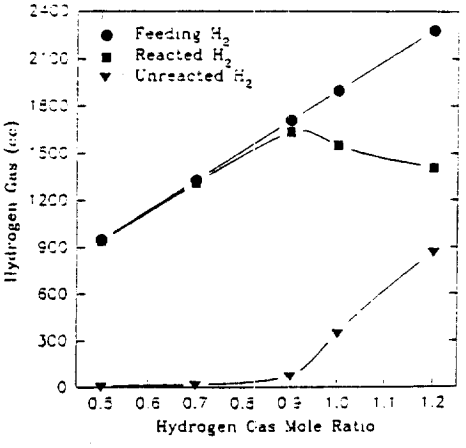


Fig. 4. Quantity of feeding, reacted, and unreacted hydrogen gas with hydrogen gas mole ratio.
(Conditions : temperature 40°C, catalyst 0.03 g-Pd/g-2EAQ, flow rate 200cc-$H_2$/min. agitation speed 1000rpm.)