

Cumene Hydroperoxide에 의한 Propylene의 液相觸媒酸化 反應機構 및 反應速度

李 華 榮* · 李 載 聖*

Liquid-phase Catalytic Oxidation Mechanism and Kinetics of Propylene to Propylene Oxide by Cumene Hydroperoxide

*Wha Young Lee · *Chai-Sung Lee

Dept. of Chem. Eng., Seoul National Univ.

Abstract

Propylene of C. P. Grade dissolved in *t*-butanol was catalytically oxidized to propylene epoxide using cumene hydroperoxide, which was prepared by contacting cumene with oxygen. The catalysts used were molybdenum, manganese, cobalt, and copper compounds.

The work of searching the optimal reaction conditions, reaction mechanisms, and its kinetics were attempted by conducting several series of experiments.

It was confirmed in this work that, among catalysts used, the molybdenum catalyst was the only effective one for the selective formation of propylene oxide, and the effective concentration of the catalyst was limited to only a small value; the higher the concentration of molybdenum in reacting solution, the less the portion of cumene hydroperoxide was used for converting propylene into propylene oxide, or the lower the selectivity for forming propylene oxide.

The selectivity attained in this work was more than 98% at reaction temperatures ranging from 80°C to 105°C when the initial relative concentrations of cumene hydroperoxide, *t*-butanol, and propylene in liquid phase were 1, 4, and 16 moles per liter and the molybdenyl naphthenate, less than 1.3×10^{-3} mole per mole of cumene hydroperoxide, was mixed into reactants.

The rate of formation of propylene oxide is

$$\frac{dx}{dt} = K(\text{ROOH}) [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2] [\text{Mo}]^\alpha (1 \leq \alpha \leq 2)$$

The rate increased about twice by the raise of 10°C in reaction temperature.

The activation energy calculated from the Arrhenius plot is 18.8 Kcal/mole.

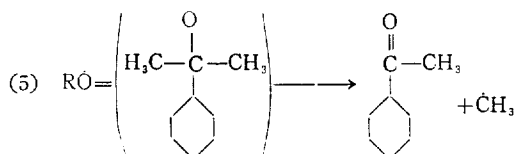
I. 緒 論

산화 프로피렌의 製法에는 Chlorohydrin 法^{1,2)}, 氣相接촉酸化法^{3,4)}, 液相酸化法⁵⁻⁹⁾, 二段酸化法¹⁰⁾, 過醋酸法¹¹⁾, 및 電解法¹²⁾ 등이 있으며 最近에는 有機過氧化物(Organic Hydroperoxide)을 酸化劑로 하는 間接酸化法이 研究되고 있다. 이 方法에 對하여 지금까지 發表된 特許들¹³⁻¹⁶⁾에 依하면 有機過산화物로는

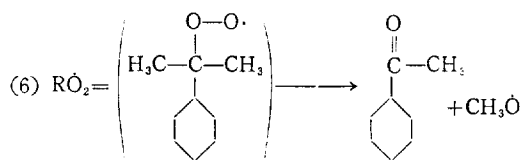
benzene ring 에 인접한 炭素에 적어도 한個의 水素를 갖고 있는 alkyl aromatic 系列의 炭化水素로 부터 誘導된 hydroperoxide 가 効果의이며 觸媒로서는 Mo, W, 및 Ti 등의 化合物이 效果의이라고 되어있다. 그러나 이들 特許에는 反應器의 容積을 表示하지 않고 反應物質의 投入量만으로 組成을 表示하여 液相에서의 농도를 알수 없고 反應機構나 觸媒의 舉動等에는 全然 發表된 바가 없다. 또한 現在까지 發表된 다른

* 서울工大 化學工學科

遊離基는 分裂反應(Fragmentation Reaction)을 하게 되는데 Pryor 等^{24b, 32)}에 依하면 遊離基가 分裂反應을 할 경우 β -解裂(β -Scission)을 하며 安定한 遊離基가 生成되는 方向으로 反應이 進行된다는 說에 따라 $\dot{R}O$ 는 分裂反應에 依하여 反應(5)와 같이 acetophenone 과 $\dot{C}H_3$ 를 生成할 것으로 보며 이 反應은 여러 사람들^{21c, 33-35)}의 실험에서도 확인 되었다.



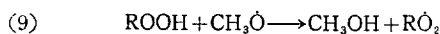
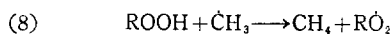
또한 Emanuel 等^{21d, 31)}에 依하면 (6)과 같은 反應이 가능하며



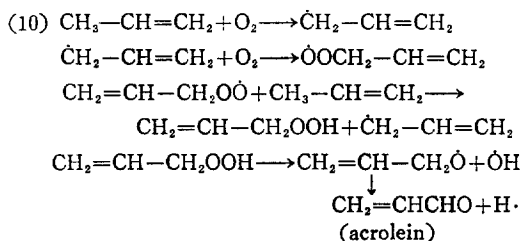
$\dot{R}O_2$ 가 反應(7)과 같이 $\dot{R}O$ 와 O_2 를 生成하는 分裂反應을 할 수도 있다.^{22b, 23b)}



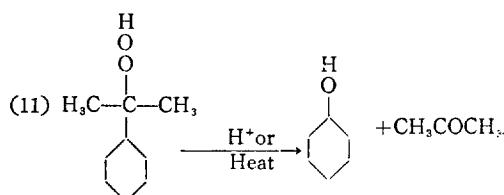
反應(5)와 (6)에서 生成된 $\dot{C}H_3$ 와 $\text{CH}_3\dot{O}$ 는 各各 ROOH로 부터 水素를 拔取하여 CH_4 와 CH_3OH 를 生成 한다.



그 밖에 일어날 수 있는 反應들로서는 反應(7)에서 生成된 O_2 와 propylene이 다음과 같은 反應機構에 依하여 acrolein이 生成될 수 있고⁽³⁾

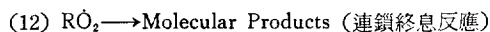


遊離基反應 以外의 다른 反應으로서 CHP의 熱分解 혹은 酸觸媒反應에 依하여 phenol과 acetone이 生成 될 수 있다.



以上 列擧한 여러 反應들 중에서 CHP가 모두 $\text{PO}\cdot$ 生成으로 轉換되는 바람직한 反應은 (3)과 (4)에 依한 連鎖傳播反應이며 反應(6)과 (7)은 反應(4)와 並行해서 일어날 수 있는 경쟁반응으로서 PO 를 生成하지 않고 CHP를 分解시키는 反應이다. 上記한 여러 遊離基中에서 $\dot{R}O_2$ 를 제외한 모든 遊離基들은 ROOH로부터 水素를 拔取하여 分子가 되겠으나 $\dot{R}O_2$ 의 경우 ROOH로부터 水素拔取反應(Hydrogen Abstraction Reaction)을 한다 하여도 다시 $\dot{R}O_2$ 가 生成 되므로 용액에 主로 存在하는 遊離基는 $\dot{R}O_2$ 라고 생각할 수 있다.

遊離基의 終息反應으로서 두개의 遊離基가 서로 만나서 分子를 이루는 二次終息反應(Second Order Termination Reaction)이 通常의이지만 溶液內에 主로 存在하는 遊離基인 $\dot{R}O_2$ 는 서로 만나면 反應(7)에 依하여 $\dot{R}O$ 를 生成하는 一種의 連鎖傳播反應을 하므로 遊離基의 終息은 遊離基에 關한 一次反應에 의해서 이루어지게 된다. 遊離基가 一次終息反應을 하는 경우로서는 反應器 壁에 부딪치어 遊離基가 消滅되는 wall termination reaction이나 遊離基의 inhibitor와 反應하거나 轉移金屬과 反應하는 경우 등이다.



III. 反應速度論的 考察

前述한 바와 같은 (1)부터 (12)까지의 反應이 다 일어난다고 할 경우 CHP의 分解를 일으키는 反應은 (1), (2), (3), (8), (9), 및 (11) 反應으로서 이때 CHP의 分解速度는 다음과 같다.

$$(i) \quad \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} = k_1[\text{ROOH}][\text{Mo(V)}] + k_2[\text{ROOH}][\text{Mo(III)}] + k_3[\text{ROOH}][\dot{R}O] + k_4[\text{ROOH}][\dot{C}H_3]$$

$$+k_9(\text{ROOH})[\text{CH}_3\dot{\text{O}}] + k_{11}(\text{ROOH})$$

但 k_i = 各反應式에서의 反應速度定數
($i=1, 2, \dots, 12$)

그런데 遊離基들은 反應性이 매우 커서 짧은 誘導期를 지나면 곧 遊離基의 生成速度와 消滅速度가 같아지는 定常濃度狀態(Stationary Concentration State)에 到達하는 것으로 생각 되며 이때 各 遊離基들의 時間에 따르는 濃도변화는 없게 된다. 따라서 이러한 狀態에서 는 $\frac{d[\text{R}\dot{\text{O}}_2]}{dt} = 0$ 가 되므로

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad \frac{d[\text{R}\dot{\text{O}}_2]}{dt} &= k_2(\text{ROOH})[\text{Mo}(\text{V})] + k_3(\text{ROOH}) \\ &\quad [\text{R}\dot{\text{O}}] - k_4(\text{R}'\text{H})[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{Mo}(\text{V})] \\ &\quad - k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2] - 2k_7[\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2 + k_8(\text{ROOH}) \\ &\quad [\dot{\text{C}}\text{H}_3] + k_9(\text{ROOH})[\text{CH}_3\dot{\text{O}}] \\ &\quad - k_{12}[\text{R}\dot{\text{O}}_2] = 0 \end{aligned}$$

이다. 但 $[\text{R}'\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]$

(ii)式을 整理하면

$$\begin{aligned} &k_2(\text{ROOH})[\text{Mo}(\text{V})] + k_3(\text{ROOH})[\text{R}\dot{\text{O}}] \\ &+ k_8(\text{ROOH})[\dot{\text{C}}\text{H}_3] + k_9(\text{ROOH})[\text{CH}_3\dot{\text{O}}] \\ &= k_4(\text{R}'\text{H})[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{Mo}(\text{V})] + 2k_7[\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2 \\ &+ k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2] + k_{12}[\text{R}\dot{\text{O}}_2] \end{aligned}$$

가 되며 上記式을 (i)式에 代入하여 다음과 같은 式을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{(iii)} \quad \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} &= k_1(\text{ROOH})[\text{Mo}(\text{V})] \\ &+ k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2] + 2k_7[\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2 \\ &+ k_{11}(\text{ROOH}) + k_{12}[\text{R}\dot{\text{O}}_2] \\ &+ k_4(\text{R}'\text{H})[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{Mo}(\text{V})] \end{aligned}$$

$\text{R}\dot{\text{O}}_2$ 의 濃도를 定常濃度法^{21, 37, 38, 39}에 依하여 求하면

$$\text{(iv)} \quad [\text{R}\dot{\text{O}}_2] = k_{12}^{-1}(\text{ROOH}) / \{k_1[\text{Mo}(\text{V})] + k_2[\text{Mo}(\text{V})]\}$$

이 된다. (iv)式을 보면 $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ 의 濃도는 連鎖開始速度에 比例 한다. 그런데 Mo의 酸化狀態가 變하는 反應은 反應 (1) 및 (2)이며 各 酸化價 Mo의 濃도가 定常狀態에 到達하면 各 酸化價 Mo의 濃도는 時間에 關係없이 一定하게 되므로

$$\frac{d[\text{Mo}(\text{V})]}{dt} = \frac{d[\text{Mo}(\text{VI})]}{dt} = 0 \text{ 가 된다.}$$

反應 (1) 및 (2)로 부터

$$\frac{d[\text{Mo}(\text{VI})]}{dt} = [\text{ROOH}]\{k_1[\text{Mo}(\text{V})] - k_2[\text{Mo}(\text{VI})]\} = 0$$

이므로 $k_1[\text{Mo}(\text{V})] = k_2[\text{Mo}(\text{VI})]$ 이 되며 이것을 (iv)式에 代入하여 (v)式을 얻을 수 있다.

$$\text{(v)} \quad [\text{R}\dot{\text{O}}_2] = 2k_1k_{12}^{-1}(\text{ROOH})[\text{Mo}(\text{V})]$$

Mo 觸媒의 몇가지 分析結果를 綜合하면 Mo 은 대체로 5 價의 酸化狀態임이 인정 되므로 上記式에서 $[\text{Mo}(\text{V})]$ 는 단순히 $[\text{Mo}]$ 으로 表示할 수 있으며 (v)式을 (iii)式에 넣어서 整理하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \text{(vi)} \quad \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} &= \{k_1(\text{ROOH})[\text{Mo}] + \\ &\quad k_{11}(\text{ROOH}) + 2k_1k_6k_{12}^{-1}(\text{ROOH})[\text{Mo}] \\ &\quad + 8k_1^2k_7k_{12}^{-2}(\text{ROOH})^2[\text{Mo}]^2 \\ &\quad + 2k_1[\text{ROOH}][\text{Mo}] \\ &\quad + [2k_1k_4k_{12}^{-1}(\text{ROOH})[\text{Mo}] \\ &\quad [\text{R}'\text{H}][\text{Mo}]\} \end{aligned}$$

또한 (vi)式에 表示된 CHP의 分解速度中에서 [] 內의 CHP 分解速度만이 PO의 生成速度를 나타내며 { } 內의 CHP 分解速度는 PO 以外의 다른 物質들을 生成하는 速度이다. { } 內의 CHP 分解速度가 [] 內의 CHP 分解速度에 比하여 無視할 수 있도록 작을 경우 全 CHP의 分解速度는 PO의 生成速度와 거의 같다고 할 수 있으므로 PO의 生成速度는 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$\text{(vii)} \quad \frac{d[\text{PO}]}{dt} \cong \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} = 2k_1k_4k_{12}^{-1}(\text{R}'\text{H})[\text{ROOH}][\text{Mo}]^2$$

$2k_1k_4k_{12}^{-1} = K$ 라 놓고 (vii)式을 풀면 (viii)式이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K(P_o - x)(C_o - x)[\text{Mo}]^2 \\ \text{(viii)} \quad l_n \frac{C_o(P_o - x)}{P_o(C_o - x)} &= K(P_o - C_o)[\text{Mo}]^2 t = K't \end{aligned}$$

$$K' = K(P_o - C_o)[\text{Mo}]^2$$

$x = \text{PO의 濃도}$

$C_o = \text{CHP의 初期濃도}$

$P_o = \text{Propylene의 初期濃度}$

그러므로 분해된 CHP의 거의 모두가 PO 생성에 소비되고 前述한 反應機構가 맞다면 (viii)式的 左邊을 時間, t ,에 對하여 plot 하였을때 直線이 되어야 하며 이 直線의 기울기로 부터 CHP와 propylene이 反應하여 PO를 생성시키는 反應速度定數, K ,를 求할 수 있다.

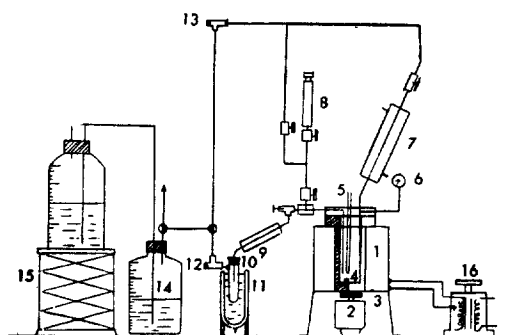
IV. 實驗

本 實驗에 使用된 觸媒는 copper phthalocyanine, cobalt naphthenate, manganese naphthenate, molybdenum trioxide, Climax社의 molybdenum naphthenate, Shepherd社의 molybdenyl naphthenate 및 實驗室에서 直接製造한 Mo化合物等이다. 溶媒로서는 反應物과 生成物을 均一相으로 만들어 줄수 있는 *t*-butanol을 사용 하였고 CHP는 cumene을 常壓下에서 酸素로 酸化한 다음 濃縮하고 精製^{38,39)}하여 사용 하였다.

1. 實驗 裝置

本 研究에 使用된 實驗裝置의 概略圖는 Fig. 1과 같다. 高壓反應器는 直接 設計하여 熔接部分이 없도록 大徑의 스텐레스 棒을 加工하여 製作하였고 高壓反應裝置의 技術의 解決을 위하여 magnet stirring method를 사용하였다.

反應器 外壁에는 200 Watt의 熱線 6個를 3個씩 並列로 連結하여 300°C以上 加熱할 수 있도록 하였고 反應器 上部 후란지에는 Fig. 1에서 보는 바와 같은 部屬品들을 設置 하였다.



- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. Reactor | 9. Liquid Sample Condenser |
| 2. Motor for Agitation | 10. Liquid Product Sampler |
| 3. Permanent Magnet | 11. Dewar Flask |
| 4. Magnetic Stirrer | 12. Gas Sampling Port 1 |
| 5. Thermocouple Well | 13. Gas Sampling Port 2 |
| 6. Pressure Gauge | 14. Gas Collecting Bottle |
| 7. Reflux Condenser | 15. Bottle Supporter |

8. Liquid Propylene Sampler 16. Slidac

Fig. 1. Experimental Set-up for Propylene Oxidation

2. 實驗 方法

PO의 收率이 좋은 反應條件을 찾기 위하여 다음과 같은 方法으로 實驗하였다. CHP, *t*-butanol 및 觸媒를 一定量 秤量하여 270ml의 유리 컵에다 넣고 이것을 反應器에 넣어 密閉시킨다.

反應器에다 propylene의 正確한 量을 液體로서 投入하기 위하여 propylene sampler를 진공펌프로 排氣시키고 propylene cylinder에 연결한 다음 이 sampler를 ice bath에서 冷却하여 propylene이 sampler內에 液化되도록 한다. sampler와 液化된 propylene을 秤量한 다음 sampler를 反應器에 連結하여 propylene을 投入한다. 反應器에 投入되지 못한 propylene의 量을 Fig. 1의 gas collecting bottle에 몽아서 算出함으로써 反應器 投入量을 計算한다. 다음으로 設定된 反應溫度까지 加熱한 다음 變壓器로 入力 電壓을 조절함으로써 反應溫度를 一定하게 維持 시킨다. 反應時間이 지나면 反應器를 ice bath에 넣어 急冷하여 反應을 終結시키고 生成物들을 分析 한다.

이와 같이 찾아낸 反應條件에서 反應速度를 測定하기 위하여 上記한 方法으로 *t*-butanol, propylene, 및 觸媒를 反應器에 投入한 다음 設定된 反應溫度까지 加熱한다. CHP의 sampler를 反應器에 연결하고 反應器內의 壓力 보다도 高壓의 질소로 밀어서 CHP를 反應器에 投入한다. 이 時間을 反應 開始時間으로 하여 여러 反應時間에 對하여 같은 方法의 實驗을 함으로써 反應速度를 求 하였다.

3. 分析

反應 終結後 反應物質에 對한 PO의 收率은 두가지 方法으로 計算할 수가 있다. 한가지 方法은 轉換된 propylene의 PO에 對한 收率計算 方法이며 다른 한가지는 轉換된 CHP에서 PO生成에 消費된 量을 擇하는 方法이다. 本實驗에서는 CHP의 PO生成에 對한 選擇度로서 收率을 計算 하였다.

CHP는 80°C以下에서는 증기압²¹⁾이 매우 낮고 그 이상의 高溫에서는 熱分解하여 gas chromatography로 分析할 수가 없었다. 그러므로 CHP의 分析은 滴定法을 擇하였다. CHP 分析에 適合하다고 알려진 滴定法으로는 鹽化第一錫法^{21g, 40, 41)}과 沃度法⁴²⁾ 두가지가 있으나 end point가 확실하고 再現性이 좋은 沃度法을 擇하여 CHP를 分析 하였다.

CHP 以外의 反應物들과 生成物들은 모두 gas chro-

matography로 분석하였다. 反應生成物에는 propylene의 酸化物들과 *t*-butanol을 포함하는 低沸點 物質들과 CHP의 轉換에 依해서 生成된 高沸點 物質들로 大別할 수 있다. gas chromatography의 操作條件을 收錄한 Table 1에서 보는 바와같이 低沸點 物質들은 carbowax 400을 column material로 하여 분석하였고 高沸點 物質들은 SE-30을 column material로 하여 분석하였다.

Table 1. Operational Conditions of Gas Chromatography

| | Column 1 | Column 2 |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Column | 4mm ϕ ×1.5m, st. st. tube | 4mm ϕ ×3m, st. st. tube |
| Column Material | Carbowax 400 | SE-30 |
| Support Material | 60—80 mesh Firebrick | 60—80 mesh Chromosorb |
| Column Oven Temperature | 60°C | 100°C |
| Detector Oven Temperature | 120°C | 120°C |
| Injection Port Temperature | 110°C | 110°C |
| Detector Current | 120mA | 120mA |
| Carrier Gas Flow Rate | He, 30ml/min. | He, 30ml/min. |
| Chart Speed | 10—40mm/min. | 10mm/min. |

反應이 終結된 後 反應系의 모든 物質들은 液相과 氣相에 共存하고 있으므로 各 相에 存在하는 生成物과 未反應物을 正確하게 分析하여 PO의 收率과 反應速度를 算出 하였다.

4. Mo 觸媒의 舉動

反應(1)부터 反應 (12)까지에서 觸媒가 關與하는 反應은 (1), (2), 및 (4)反應으로서 反應中에 Mo의 酸化狀態가 變하는가 如否를 確認하는 것은 反應機構를 考察하는데 매우 重要하다.

反應前과 反應後의 Mo 觸媒를 鹽酸으로 처리한 다음 分解된 有機物을 完全히 抽出하여 除去해 내고 鹽酸 酸性下의 Mo을 電位差滴定法^{39, 43)}으로 測定해 본 結果 反應前과 反應後에 Mo의 酸化狀態가 모두 5價인 것이 確認 되었다. 이러한 結果로 보아 前述한 反應機構에는 모순이 없음을 인정할 수 있었다.

V. 結果 및 考察

全體 實驗 結果中에서 檢討할만한 것들은 Table 2에 收錄 하였다. 全般的으로 볼 수 있는 現象은 Mo 化合物들을 觸媒로 사용 하였을 때에는 選擇度가 좋으나 다른 金屬鹽들을 觸媒로 사용 하였을 때에는 選擇度가 顯

Table 2.

| Run No. | Propylene (gr.) | CHP (gr.) | <i>t</i> -BuOH (gr.) | Catalyst | | Temp. °C | Press. psig | Time hr | CHP Conv. % | Selectivity % |
|---------|-----------------|-----------|----------------------|----------|--------|----------|-------------|---------|-------------|---------------|
| | | | | (註) No. | gr. | | | | | |
| 9 | 32 | 10 | 10 | 1 | 20(mg) | 110 | 580 | 6 | 97 | below 10 |
| 50 | 75 | 10 | 10 | 2 | 0.4 | 90 | 530 | 1 | 81 | 73.7 |
| 55 | 50 | 10 | 20 | 2 | 0.38 | 92 | 450 | 1 | 84 | 76.5 |
| 57 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 90 | 450 | 1 | 80 | 98.3 |
| 61 | 0 | 10 | 10 | 2 | 0.3 | 90 | — | 1 | 96 | — |
| 62 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 90 | 450 | 1 | 81 | 98.5 |
| 68 | 51 | 10 | 20 | — | — | 90 | 450 | 1 | 56 | 83 |
| 69 | 52 | 10 | 20 | 4 | 0.3 | 92 | 480 | 1 | 98 | below 2 |
| 72 | 54 | 10 | 20 | 5 | 0.5 | 90 | 480 | 1 | 93 | below 10 |
| 86 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 76 | 380 | 2 | 65 | 98< |
| 92 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 105 | 550 | 1 | 93 | 98< |
| 99 | 52 | 10 | 20 | 6 | 0.6 | 94 | 500 | 1 | 75 | 97 |
| 113 | 52 | 10 | 20 | 7 | — | 110 | 580 | 6 | 85 | 98< |
| 114 | 52 | 10 | 20 | none | — | 115 | 600 | 7 | 53 | 47 |
| 115 | 52 | 10 | 20 | 8 | 0.05 | 25—100 | — | 7 | — | — |
| 116 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 90 | 450 | 1 | — | — |

(註): Catalyst No. 1: Copper phthalocyanine

Catalyst No. 2: 5%의 모리브덴金屬을 含有한 Climax社 製品, molybdenum naphthenate

Catalyst No. 3; 1%의 모리브덴金屬을 含有한 Shepherd 社 製品 molybdenyl naphthenate
 Catalyst No. 4; 6%의 코발트를 含有한 Cobalt naphthenate
 Catalyst No. 5; 8%의 망간을 含有한 Manganese naphthenate
 Catalyst No. 6; 實驗室에서 直接製造 하였으며 1.5%의 Mo를 含有한 Molybdenyl naphthenate
 Catalyst No. 7; *t*-Butanol에 용해된 MoO_3

著하게 낮다는 事實이다.

a) Co, Mn, 및 Cu 촉매의 效果

Run 9, 69, 및 72의 實驗 結果를 보면 CHP의 轉換率은 90% 以上이나 CHP의 PO 生成에 대한 選擇度는 10% 未滿으로서 이 촉매들은 反應 (4)에 效果가 없고 CHP가 다른 反應에 依하여 分解 됨을 알수 있다.

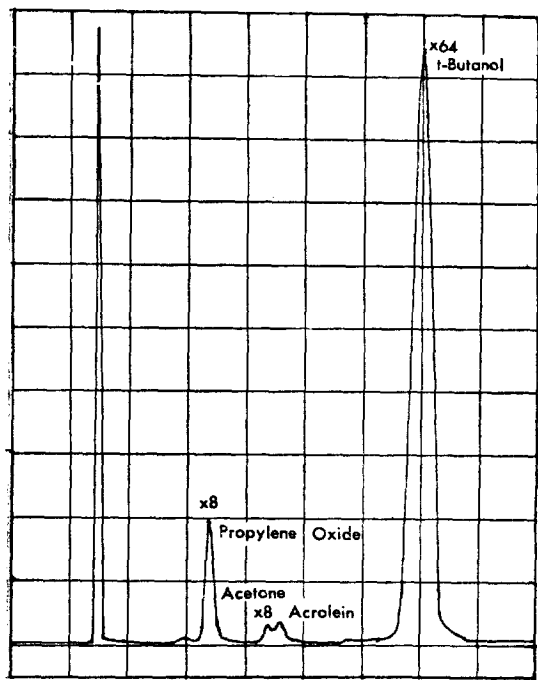


Fig. 2. Gas Chromatogram of Run 72 Products

Mn을 촉매로 사용한 Run 72의 gas chromatogram, Fig. 2와 Fig. 3을 보면 低沸點 生成物들로는 少量의 PO 以外에도 acetone과 acrolein이 있으며 高沸點 生成物로는 DMPC를 비롯하여 acetophenone과 phenol을 볼 수 있다. 이들 生成物를 檢討해 보면 다음과 같은 反應機構를 생각할 수 있다. 卽 PO가 少量 生成되고 DMPC와 acetophenone이 主로 生成되었다 함은 反應 (3)으로 生成된 RO_2 가 反應 (4)에 一部 參與하고 一部는 反應 (7)에 의하여 RO 와 O_2 를 生成하여 여기서 生成된 RO 의 一部는 反應 (5)에 의하여 acetophenone이 되고 그 一部는 다시 反應 (3)에 참여 하여

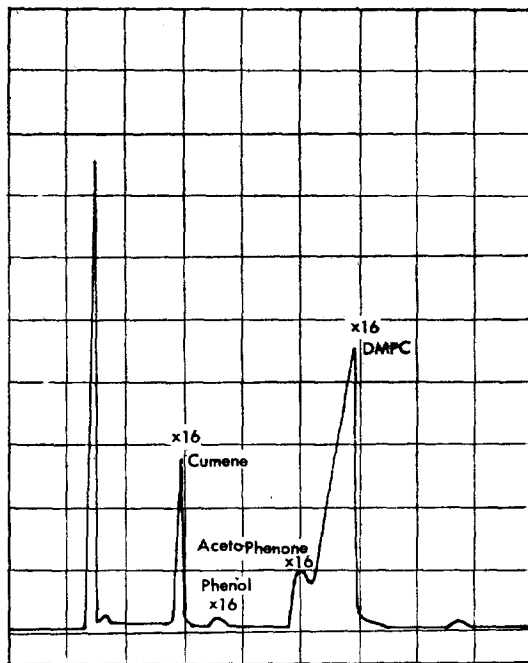


Fig. 3. Gas Chromatogram of Run 72 Products

DMPC를 生成하는 것으로 생각할 수 있다.

또한 (7)에서 生成된 O_2 와 propylene이 反應하여 反應 (10)과 같이 acrolein을 生成하는 것으로 보인다. 그런데 이와 같은 現象이 이들 촉매가 反應 (4)에 效果가 없어서인지 아니면 촉매量이 過多하고 反應溫度가 높음으로 해서 反應速度가 빨라서인지를 究明하기 위하여 Run 115에서는 Run 72와 같은 反應物質의 組成에다 Mn 촉매의 量을 1/10로 줄이고 反應溫度를 常溫으로 부터 시작하여 100°C 까지 徐徐히 증가시키면서 各溫度에서 試料를 採取하여 分析해 본 結果 CHP의 分解速度는 減少 되었음에도 不拘하고 PO의 生成은 거의 없음을 알았다. 또한 acetophenone의 生成이 反應 (5)에 의한 것인지 또는 (6)에 의한 것인지를 조사하기 위하여 Run 115의 氣相混合物를 molecular sieve 5A를 column material로 하여 gas chromatography로 分析해본 결과 CH_4 가 檢出되어 acetophenone이 反應 (5)에 의하여 生成 되었음을 확인 하였다.

b) Propylene 농도의 영향

Table 3에서 보는 바와 같이 모든 反應條件을 一定하게 놓고 propylene의 농도만을 변경하면 Fig. 4와 같은 關係를 얻는다. Propylene의 농도가 증가하면 (vi)式的 右邊에서 []內의 $[R'H]$ 가 相對적으로 增加하여 PO의 生成量이 증가되나 (vi)式的 右邊 全體에서 $[ROOH]$ 의 相對的 減少로 CHP의 分解速度가 減少된다. Run 36과 같이 propylene의 농도가 작을 경우 CHP는 大部分이 phenol, DMPC, 및 acetophenone으로 分解되는 것으로 보아 反應 (4)가 進行되지 못하고 反應 (3), (5), (6), (7), (8), (9), 및 (11)이 進行되는 것으로 생각할 수 있다.

c) Mo 촉媒의 效果

CHP, *t*-butanol, 및 propylene의 液相濃度比가 1 :

Table 3.

| Run No. | Propylene (gr.) | CHP (gr.) | <i>t</i> BuOH (gr.) | Catalyst | | Temp. °C | Press. psig | Time hr. | CHP Conv. % | Selectivity % |
|---------|-----------------|-----------|---------------------|----------|------|----------|-------------|----------|-------------|---------------|
| | | | | No. | gr. | | | | | |
| 36 | 12 | 10 | 10 | 2 | 0.34 | 98 | 340 | 1 | 97 | 1.2 |
| 57 | 25 | 10 | 10 | 2 | 0.34 | 91 | 380 | 1 | 88 | 24 |
| 46 | 26 | 10 | 10 | 2 | 0.34 | 92 | 380 | 1 | 88 | 21.5 |
| 47 | 35 | 10 | 10 | 2 | 0.34 | 90 | 420 | 1 | 82 | 46.2 |
| 48 | 51 | 10 | 10 | 2 | 0.35 | 91 | 500 | 1 | 76 | 66.5 |
| 49 | 62 | 10 | 10 | 2 | 0.35 | 91 | 525 | 1 | 73 | 68.2 |
| 54 | 75 | 10 | 10 | 2 | 0.34 | 90 | 530 | 1 | 69 | 76.2 |

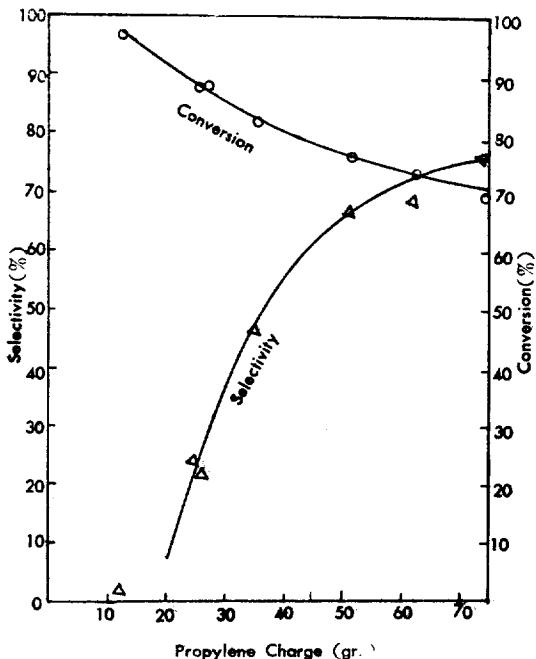


Fig. 4. CHP Conversion and CHP Selectivity to P.O. vs Propylene Charge

4 : 16이고 Mo 촉媒를 6.8×10^{-4} mole/l로 混入한 Run 62의 結果를 보면 CHP의 PO 生成에 對한 選擇도가 98%以上이 되며 이것을 分析한 Fig. 5와 Fig. 6에서 보는 바와 같이 acetone과 phenol이 거의 生成되지 않고 propylene의 酸化物은 PO뿐이며 CHP도 99%以上이 DMPC로 轉換되었다. 이런 點으로 보아 CHP의 分解는 反應 (3)과 (4)의 連鎖傳播反應에 依해 主로 일어났고 反應 (5)에 依하여 acetophenone이 微量 生成되었을 뿐이다.

d) 反應溫度의 影響

모든 反應條件을 Run 62와 같게 하고 反應溫度만을 76°C와 105°C로 실험한 Run 86과 Run 92의 結果를 보면 CHP의 PO 生成에 對한 選擇도에는 別差異가 없

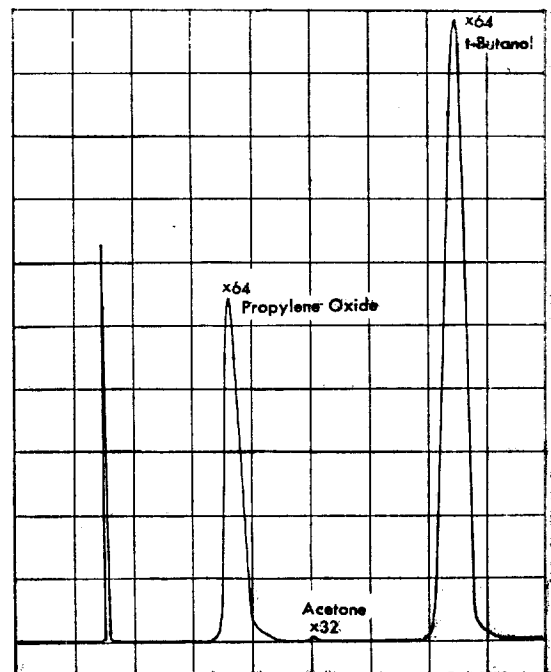


Fig. 5. Gas Chromatogram of Run 62 Products

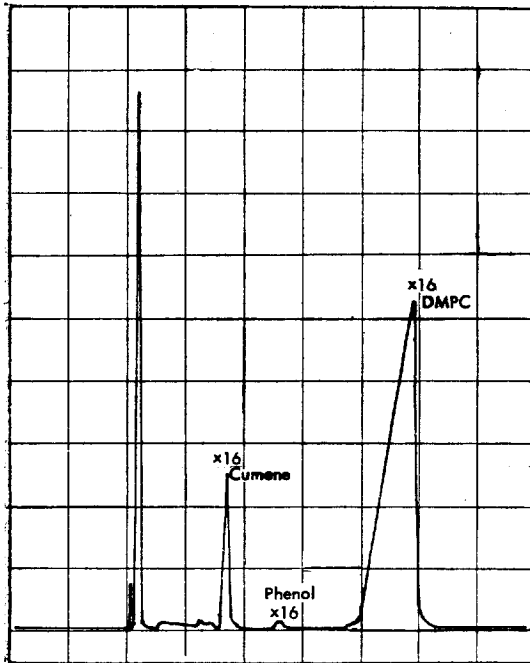


Fig. 6. Gas Chromatogram of Run 62 Products

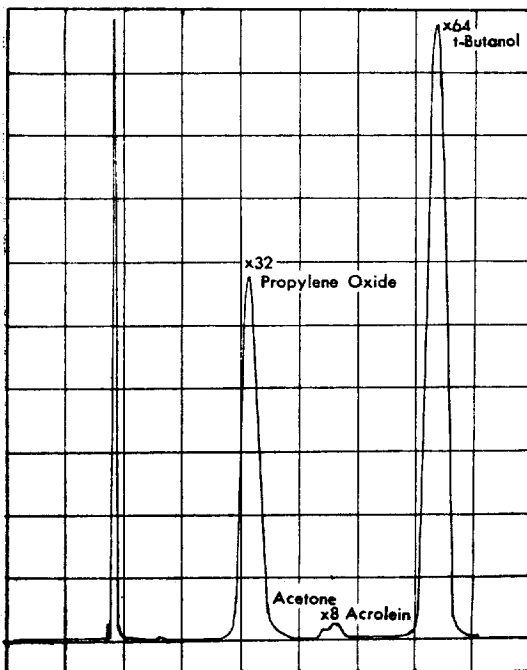


Fig. 7. Gas Chromatogram of Run 114 Products

고反應速度에만關係됨을 알수 있다.

e) Catalyst No. 6의 效果

Run 99는 實驗室에서 直接 製造한 molybdenyl naphthenate를 觸媒로 사용한 實驗이다. Table 2에서 보는 바와 같이 이 實驗의 結果는 Run 62의 結果와 大同小異하여 Shepherd社의 molybdenyl naphthenate에 比하여 遜色이 없음을 증명 하였다.

f) MoO_3 의 觸媒 效果

Run 113은 *t*-butanol에 微量 溶해된 MoO_3 를 觸媒로 사용한 實驗으로 反應物質의 組成을 Run 62와 같게 하고 110°C 에서 6時間 反應시킨 結果 85%의 CHP가 分解되고 그 中の 98%以上이 PO를 生成하는데 소비되었다. 이 實驗 結果로 보아 6價의 Mo이 反應(2)와 같은 連鎖開始反應을 일으킨다는 것을 확인할 수 있다.

g) 無觸媒 反應

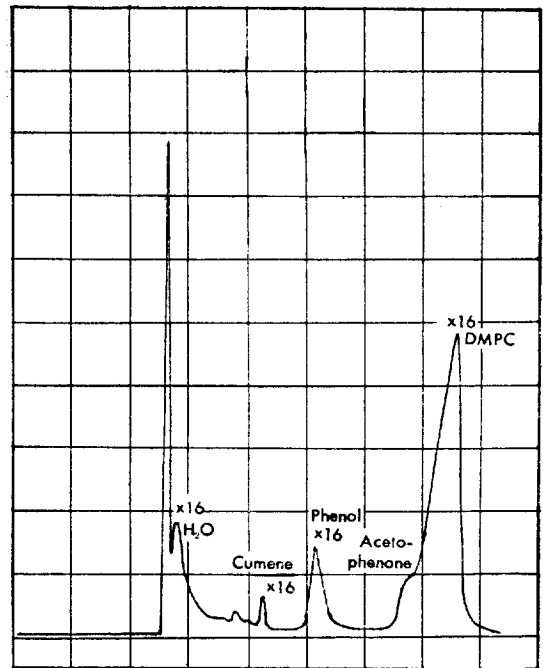
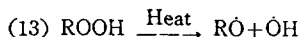


Fig. 8. Gas Chromatogram of Run 114 Products

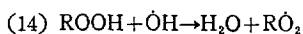
Run 114는 Run 62와 같은 組成으로 無觸媒下에서 115°C 로 7時間 동안 反應시킨 實驗이다. 이 實驗의 生成物들을 分析한 Fig. 7과 Fig. 8을 보면 低沸點 生成物은 PO가 大部分이나 acetone과 acrolein이 있고 高沸點物에는 DMPC以外에도 相當量의 acetophenone이 있고 少量의 H_2O 가 生成된 것이 特徵이다. 이러한 生成物들로 보아 無觸媒反應에서는 다음과 같은 反應機構를 생각할 수 있다.

即 CHP가 熱分解 하여 反應 (13)과 같이 RO와

OH를 생성하고



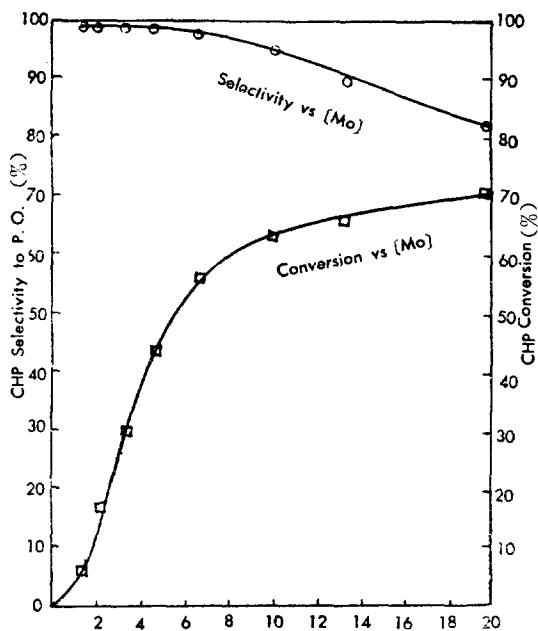
RO는 반응 (3), (4), (5), 및 (7)에 관여하고 OH는 ROOH로부터 수소를 추출하여 H₂O를 생성하는 것으로 생각할 수 있다.



그런데 H₂O의 생성량이 DMPC보다도 작은 것으로 보아 k_{14} 는 k_3 보다 작은 것으로 볼 수 있다.

Table 4.

| Run No. | Propylene (gr.) | CHP (gr.) | t-BuOH (gr.) | Catalyst | | Temp. °C | Press. psig | Time hr. | CHP Conv. % | Selectivity % |
|---------|-----------------|-----------|--------------|----------|-------|----------|-------------|----------|-------------|---------------|
| | | | | No. | gr. | | | | | |
| 102 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.274 | 92 | | 0.5 | 16.6 | 99< |
| 103 | 52 | 10 | 20 | none | none | 92 | | 0.5 | neg | |
| 104 | 52 | 10 | 20 | 3 | 2.34 | 92 | | 0.5 | 70.1 | 81.3 |
| 105 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.78 | 92 | | 0.5 | 55.7 | 98< |
| 106 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.545 | 92 | | 0.5 | 42.7 | 93< |
| 107 | 52 | 10 | 20 | 3 | 1.17 | 92 | | 0.5 | 62.4 | 95 |
| 108 | 52 | 10 | 20 | 3 | 1.56 | 92 | | 0.5 | 65.3 | 89 |
| 109 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.156 | 92 | | 0.5 | 5.72 | 99< |
| 111 | 52 | 10 | 20 | 3 | 0.39 | 92 | | 0.5 | 29.2 | 99< |



Concentration of Molybdenyl Naphthenate (gr. mole/l) $\times 10^4$
Fig. 9. CHP Conversion and CHP Selectivity to P.O.
vs. Concentration of Molybdenyl Naphthenate

h) 촉매 농도의 영향

Table 4에収録된 Run 102부터 Run 111까지의 실험

은 모든 반응조건을 Run 62와 같게 하고 반응시간을

30분으로 하여 촉매의 혼입량만을 변화시킨 실험이다. 이 실험의 목적은 촉매의 혼입량증가가 CHP의 분해속도, CHP의 PO 생성에 대한 선택도 및 반응機構에 미치는 영향을 조사하기 위한 것이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 Mo의 농도가 증가함에 따라 CHP의 전환속도가 처음에는 급격히 증가하다가漸次로 완만하게 증가하며 PO 생성에 대한 선택도는徐徐히減少함을 알 수 있다. 그런데 (vi)식을 보면 Mo의 농도증

가로 CHP의 PO 생성에 대한 선택도가減少될 수 없다. 이와 같은 현상의 설명은 Mo의 농도가 증가하면 (vi)식의 []內的 속도가 { }內的 속도에 비하여相對적으로減少됨을 의미한다. 2.04×10^{-3} mole/l의 Mo를 촉매로 혼입한 Run 104의 실험결과에依하면 CHP의 DMPC에 대한 선택도는 96%로서 PO에 대한 선택도 81.3%보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. DMPC에 대한 선택도가 크다는 것은 반응 (3)에서 생성된 RO₂가 모두 반응 (4)에 참여하지 않고 일부가 반응 (7)에 참여하여 RO를 생성하고 이 RO가 다시 반응 (3)에依해서 DMPC를 생성한다는 것을 의미하므로 Mo의 농도가 증가함에 따라 반응 (7)이 반응 (4)보다도相對적으로 빨라진다는 것을 의미한다. (vi)식에서 볼 수 있는 바와같이 반응 (7)의 속도는連鎖開始反應速도의 2乘에比例하는데反하여 반응 (4)의 속도는連鎖開始反應速도의 1乘에比例한다는事實로부터 Mo의 농도가 증가하면連鎖開始反應속도는 증가하나 반응 (4)에서 propylene과 Mo의 반응은 Mo의 농도증가 그대로에比例하지 못함을 알 수 있다. 다시 말해서 반응 (4)의 속도는 $[\text{Mo}]^2$ 에比例하지 않고 $[\text{Mo}]^{\alpha} (\alpha \leq 2)$ 에比例하는 것으로 생각할 수 있다.

Run 102, 105, 106, 109, 및 111의 실험결과에서 보는 바와 같이 Mo의 농도가 6.84×10^{-4} mole/l 이하일

때 CHP의 PO 생성에 대한 선택도가 98% 이상이 되어 (viii)식을適用 할수 있다.

$$(viii) \ln \frac{C_o(P_o-x)}{P_o(C_o-x)} = K(P_o - C_o)[Mo]^n t$$

그런데 이 실험들은反應時間을 모두 30分으로 一定하게 하고 Mo의 농도만을 변화시킨 실험임으로 (viii)식에서 $K(P_o - C_o)t = A$ 로 놓아 (viii)식을 다음과 같이 변경 할수 있다.

$$(ix) Y = \ln \frac{C_o(P_o-x)}{P_o(C_o-x)} = A[Mo]^n$$

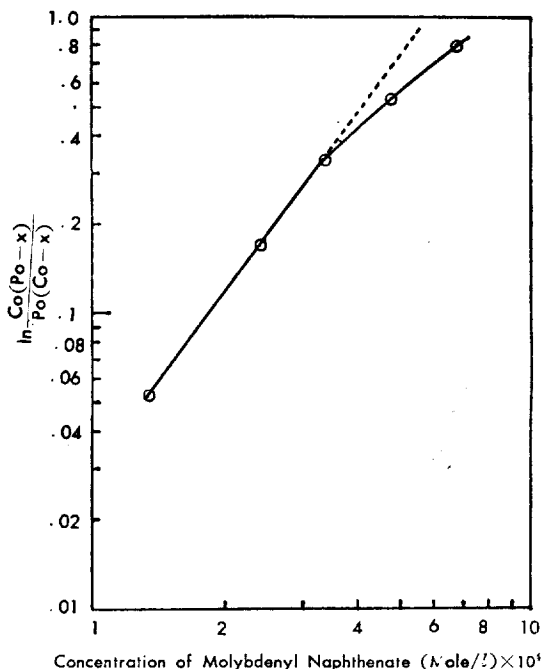


Fig. 10. $\ln \left(\ln \frac{C_o(P_o-x)}{P_o(C_o-x)} \right)$ vs $\ln [M_o]$

(ix)식의 左右兩邊에 對數를 취하여 plot 하면 Fig. 10과 같다. Fig. 10을 보면 Mo의 농도가 3.42×10^{-4} mole/l까지는 直線의 기울기가 2이며 Mo의 농도가 이것보다 커지면 차차로 減少하여 6.84×10^{-4} mole/l 일때는 1.17이 됨을 알수 있다.

i) 反應速度定數의 算出

Table 2에 收錄된 Run 62, 86, 및 92의 結果를 보면 76°C부터 105°C까지 CHP의 PO 생성에 對한 選擇도가 98% 이상이므로 (viii)식을 적용하여 反應速度定數 K를 求할 수가 있다. 反應溫度 80°C, 90°C 및 105°C에서 反應時間에 따르는 CHP의 分解物 數는 Fig. 11과 같으며 이 값들을 (viii)식에 적용하여 plot 하면 Fig. 12와 같다. Fig. 12에서 보는바와 같이 (viii)

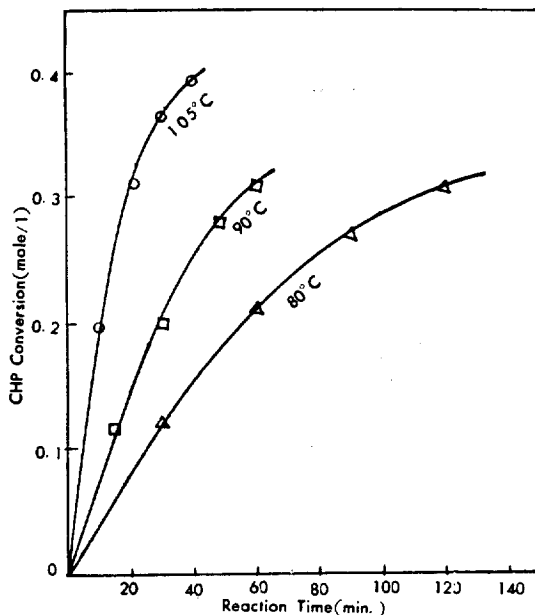


Fig. 11. Kinetic Curves of CHP Conversion

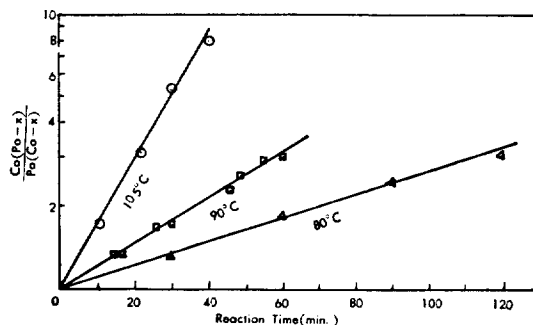


Fig. 12. $\ln \frac{C_o(P_o-x)}{P_o(C_o-x)}$ vs. Reaction Time

식의 左邊을 時間에 對하여 plot 한 것이 直線이 되었으므로 假定한 反應機構가 옳다는 것이 證明 되었다. 이 直線의 기울기로 부터 算出한 反應速度定數 K는 Table 5와 같다.

Table 5.

| Temp. °C | $K'(\text{min}^{-1})$ | $K(t^{2.17} \text{ mole}^{-2.17} \text{ min}^{-1})$ |
|----------|-----------------------|---|
| 80 | 1.01×10^{-2} | 6.73 |
| 90 | 1.89×10^{-2} | 12.6 |
| 105 | 5.62×10^{-2} | 37.5 |

j) 活性化 에너지

이 反應의 活性化에너지를 求하기 위하여 Table 5.의 K 값을 Arrhenius plot하면 Fig. 13과 같이 直線이 되며 이 直線의 기울기로 부터 算出한 活性化에너지는 18.8 kcal/mole이다.

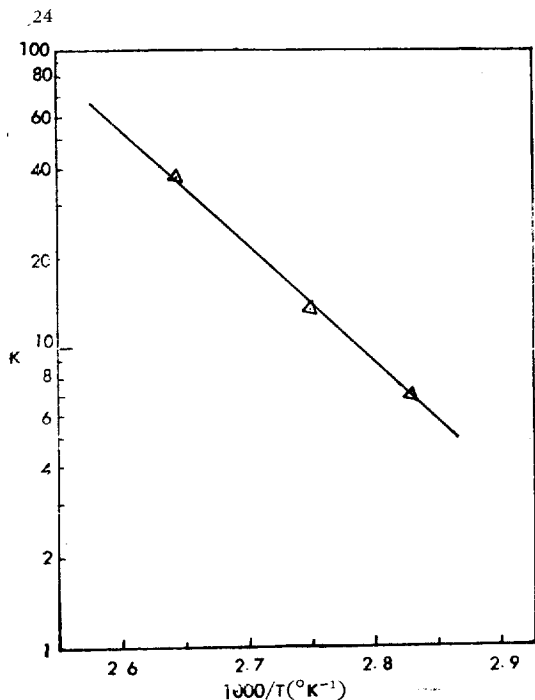


Fig. 13. The Arrhenius Plot

VI. 結 論

1. Cumene hydroperoxide와 propylene의反應에서 Mo의 觸媒效果는 酸化프로피렌을 選擇的으로 生成시키는 데 있다.
2. CHP의 PO生成에 對한 選擇度는 CHP, *t*-butanol, propylene, 및 Mo 觸媒의 相對的 組成에 關係된다. CHP, *t*-butanol, 및 propylene의 液相에서의 相對的 濃度比가 1:4:16이고 Mo 觸媒를 CHP 1 mole에 對하여 1.3×10^{-3} mole 以下로 混入할 때 CHP의 PO生成에 對한 選擇度는 98% 以上이며 이 때의 反應은 (1), (2), (3), (4) 및 (12)에 依하여 進行되고 PO의 生成速度는 다음 式에 依據한다.

$$\frac{d(\text{PO})}{dt} = K[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2][\text{ROOH}][\text{Mo}]^{1.17}$$

3. 反應系에서 Mo 觸媒의 濃度가 增加하면 反應(4)의 速度 增加 보다는 反應(7)의 速度 增加가 相對的으로 커지어 CHP의 PO生成에 對한 選擇度가 徐徐히 減少하며 CHP의 分解速度는 漸次로 增加한다. 이러한 現象은 Mo 濃도의 증가에 따라 連鎖開始反應速度는 增加하나 Mo과 propylene의 반응은 一定한 濃도 以上에서는 Mo 濃도에 比例하여 증가하지 못하는데 基因한다.

4. 2項과 같은 液相 組成에서 80°C부터 105°C까지의 反應溫度 範圍에서 CHP의 PO生成에 對한 選擇度는 98% 以上이며 80°C에서의 反應速度를 基準으로 하여 90°C에서 1.87 배, 105°C에서 5.57 배씩 反應速度가 증가하므로 反應溫度가 10°C 增加함에 따라 反應速度는 約 2 배씩 增加함을 알수 있다.

그러므로 PO에로의 選擇度를 높이면서 反應速度를 增加시키기 위해서는 液相에서 Mo 觸媒의 濃도를 6.8×10^{-4} mole/l 以下로 하고 反應溫度를 높이는 것이 效果의이다.

5. Co, Cu, 및 Mn 化合物 觸媒는 CHP의 分解速度는 촉진 시키나 反應(4)를 選擇的으로 進行시키지 못하고 主로 (1), (2), (3), (5), (7) 및 (12) 反應에 의해서 CHP를 分解시키므로 選擇度 面에서 볼때 無觸媒反應만도 못하다.

6. 이 反應의 活動化 에너지는 Arrhenius plot에 依해서 計算한 結果 18.8 kcal/mole이다.

參 考 文 獻

1. 李華榮; 化學공학 7 4, 176(1969).
2. A. C. Fyvie; *Chem. and Ind.* 384, March 7(1964).
3. 石川敏夫; 油化學 14 8, 434(1965).
4. 小田良平; 酸化 255, 化學工業社(1963).
5. Escambia Chem. Corp., U. S. Pat. 2780635 (1957).
6. Monsanto Co., U. S. Pat. 3228968(1966).
7. 今村壽一, 平田道正, 河瀬巖, 太田陽人; 有機合成化學會誌 25 5, 421(1967).
8. 今村壽一; et al., 工業化學雜誌 68 12, 2391 (1965).
9. 今村壽一; et al., 東京工業試驗所報告 59 10, 447 (1964).
10. Kellogg Co., U. S. Pat. 2649463(1953).
11. 今村壽一; et al., 工業化學雜誌 69 8, 1454 (1966).
12. Farbenfabriken, Ger. Pat. 1258856(1968).
13. Halcon International Inc., U. S. Pat. 3361635 (1967).
14. Atlantic Refining Co., Neth. Pat. 6605821(1967).
15. Halcon International Inc., Neth. Pat. 6507189 (1965).
16. Halcon International Inc., U. S. Pat. 3350422 (1967).

17. F. R. Mayo; *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2465(1958).
18. G. H. Twigg; *Chem. Eng. Sci.* Spec. Suppl. 3, 5 (1954).
19. W. F. Brill; *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 141(1963).
20. L. F. Hatch; *Hydrocarbon Processing* **3**, 101 (1970).
21. N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus; *Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbon*, a 191, b 5, c 312, d 142, e 9, f 310, g 27, Plenum Press, N. Y. (1967)
22. 徳丸克己; 外数人, 遊離基の化学(化学の領域増刊 81号) a 285, a 131, c 4, 南江堂(1967).
23. 島村修; 外数人, 講座有機反応機構 9 卷, a 232, b 73, 東京化学同人会(1969).
24. W. A. Pryor; *Free Radicals*, a 115, b 12, Mc Graw Hill Co. (1966).
25. T. A. Turney; *Oxidation Mechanisms*, 145, Butterworths, London(1965).
26. N. M. Emanuel; et al, *Angew. Chem.* **81** 3, 91 (1969).
27. M. S. Kharash; Andrew Fono, W. Nudenberg, B. Bishof, *Org. Chem.* **16**, 207(1951).
28. M. S. Kharash; et al., *Org. Chem.* **18**, 322(1953).
29. M. S. Kharash; et al., *Org. Chem.* **16**, 1556 (1951).
30. D. B. Denney, J. D. Rosen; *Tetrahedron* **20**, 1271 (1964).
31. B. K. Morse; *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3375(1957).
32. 二木鋭雄, 神谷佳男; 燃料協会誌 **49**, 136(1969).
33. G. H. Twigg, *Chem. and Ind.* **4**(1962).
34. M. S. Kharash; et al., *Org. Chem.* **15**, 763 (1950).
35. M. S. Kharash; et al., *Org. Chem.* **16**, 105 (1951).
36. M. S. Kharash; et al., *Org. Chem.* **16**, 113 (1951).
37. F. S. Dainton; *Chain Reactions*, 84, Methuen & Co., London(1966).
38. 李載聖, 李華榮; 화학공학 **8** 2, 50 (1970).
39. 李載聖, 李華榮; 大韓石油公社研究報告書 (1971),
40. D. Barnard, K. R. Hargrave; *Anal. Chem., Acta* **5**, 476(1951).
41. K. R. Hargrave, A. L. Morris; *Trans. Faraday Soc.* **52**, 89(1951).
42. E. Peters, R. Smith; *Ind. Eng. Chem.* **19**, 976 (1946).
43. J. W. Manr; Private Letter, Climax Molybdenum Co. (1971).

