

Allyl Chloride의 Epoxidation 반응 연구 I. 균일상 몰리브덴촉매의 반응활성 및 반응메카니즘

박병기 · 정종식 · 박대철* · 박대원**

포항공과대학 화학공학과

*한국화학연구소 촉매연구실

**부산대학교 화학공학과

(1991년 5월 31일 접수, 1991년 9월 4일 채택)

Study on the Epoxidation of Allyl Chloride I. Catalytic Activity and Reaction Mechanism of Homogeneous Molybdenum Catalysts

Byoung Gi Park, Jong Shik Chung, Dae Chul Park* and Dae Won Park**

Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology(POSTECH),
P. O. Box 125, Pohang 790-600

*Catalysis Lab, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Chemical Engineering, Pusan National University

(Received 31 May 1991; accepted 4 September 1991)

요 약

여러 가지 Mo 촉매 존재하에서 allyl chloride를 tert-butyl hydroperoxide로 액상 epoxidation시키는 연구가 회분식반응기를 이용하여 이루어졌다. 반응은 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액중에서 반응온도 53-76°C, 상압, 촉매농도 1.5×10^{-3} 몰의 조건에서 수행하였으며, $\text{MoO}_2(\text{acetylacetonate})_2$ 와 MoCl_5 가 활성 및 선택성면에서 가장 좋은 촉매로 나타났다. Epoxidation은 부반응 생성물인 tert-butyl alcohol, 피리딘 등과 같은 Lewis 염기에 의하여 매우 심하게 활성이 저하되었다. $\text{MoO}_2(\text{acetylacetonate})_2$ 촉매계에 대한 반응속도 자료를 얻었으며, Michaelis-Menten 속도론으로 나타낼 수 있었다.

Abstract—Homogeneous liquid phase epoxidation of allyl chloride with tert-butyl hydroperoxide was carried out in the presence of various Mo catalysts in a batch reactor. The reaction has been carried out at 53-76°C and 1 atm with 1.5×10^{-3} mol/liter of catalyst in 1,1,2,2-tetrachloroethane solution. $\text{MoO}_2(\text{acetylacetonate})_2$ and MoCl_5 were found to be the most active and selective catalyst. The epoxidation was strongly inhibited by Lewis base such as tert-butyl alcohol, pyridine and water. Kinetic data were obtained for the $\text{MoO}_2(\text{acetylacetonate})_2$ catalyst system and could be represented by Michaelis-Menten kinetics.

1. 서 론

Epichlorohydrin은 에폭시수지 및 기타 화학제품의 기

초원료로서 광범위하게 사용된다. 최근에 와서 에폭시 수지가 반도체의 봉지재, P. C. B.(printed circuit board), 특수한 용도의 집착제 및 도료용 수지 등의 소재 산업에

많이 사용되면서 그 원료물질인 epichlorohydrin의 소비가 급격히 늘어나고 있다[1-3].

현재까지 ethylene oxide를 제외한 olefin oxide제조에는 차아염소산을 이용하는 공정이 상업적인 공정으로 사용되어져 왔으며 epichlorohydrin 제조공정도 역시 다른 olefin oxide들의 제조와 마찬가지로 차아염소산을 이용하는 공정에 의해 생산된다[1-4]. 그러나 차아염소산을 이용하는 공정은 다단계공정이며, 부산물 등에 의한 공해문제 등이 계속 지적되어져 왔다[3-4].

한편 1950년대 초반 이후로 몇 가지 올레핀들을 대상으로 유기과산화물을 이용하여 직접 올레핀을 epoxidation하는 촉매를 찾기 위한 실험들이 시도되어져 왔으며, 1965년에 Indictor와 Brill이 최초로 금속 acetylacetonate를 이용하여 2,2,4-trimethyl-1-pentene을 유기과산화물인 tert-butyl hydroperoxide로 epoxidation한 실험결과를 보고함으로써 활성화되기 시작하였다[5]. 그후 Sheldon 등[6]은 씨클로헥산의 반응에서 촉매활성이 Mo>W>V, Ti의 순서로 나타나는 것으로 보고하였고, 이 때 촉매활성은 금속착물 그 자체로 나타나는 것이 아니고 과산화물에 의한 금속과산화착물로 바뀐 상태에서 나오는 것으로 추정되며[7] 일반적인 올레핀에 대해서는 여러 가지 반응기구가 제안되어져 있다[6-10].

Allyl chloride를 유기과산화물로 직접 epoxidation시켜 epichlorohydrin을 합성하는 반응은 반응물인 allyl chloride가 일반적인 올레핀에 비해 전기음성도가 큰 Cl 기능기를 가지고 있기 때문에 반응속도가 느린 것으로 알려져 있으며[11] Sheldon 등이 Mo(CO)₆를 사용하여 반응중 용매의 효과를 연구한 것[12]외에는 거의 연구가 되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 아직 초기 연구단계에 머물러 있는 allyl chloride 에폭시데이션 반응에 대하여 최적 몰리브덴계 촉매를 찾기 위한 반응실험 및 촉매작용 메카니즘, 반응기구 등에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 특성분석

반응중간체의 질량분광 분석에 사용된 기기는 VG사 quadrupoles micromass 분광기였으며, 퓨리에 변환-적외선 분광 분석을 위해 사용된 기기는 Mattson사의 Polaris 퓨리에 변환-적외선 분광기로 시료는 KBr 분말과 섞은 다음 박판으로 만들어 사용하였다.

2-2. 반응실험

반응실험은 상압의 회분식반응기로 3구플라스크를

사용하여 온도범위 53-76°C에서 수행하였다. 이 플라스크에는 온도측정을 위한 디지털온도계(Omega, model 650)에 연결된 K형 열전쌍 및 환류냉각기를 설치하였으며, 가열과 교반에는 중탕조와 자석교반기를 이용하였다. 또한 대기와 반응물이 접촉하는 것을 방지하기 위해서 반응기 내부에 불활성기체인 N₂를 공급하였다.

반응은 반응기 내부를 N₂로 충전한 후 allyl chloride (Fluka 99%) 3.8몰 그리고 촉매 1.5×10⁻³몰을 반응기에 넣은 다음 용매인 1,1,2,2-tetrachloroethane(Kokusan 99%)으로 전체 반응물의 부피가 100 ml가 되도록 하였다. 교반을 하면서 촉매를 완전히 녹인 다음 반응온도로 가열한 후 온도를 유지하고 tert-butyl hydroperoxide(이하 TBHP로 약칭함)(Aldrich사 제품, 2,2,4-trimethylpentane solution에 3.0몰 농도로 용해된 무수물)를 TBHP 기준 0.3몰 넣어 주었다. 따라서 이 반응계에서의 제한반응물은 TBHP로서 이렇게 하는 이유는 과산화물인 TBHP에 의한 allyl chloride의 부반응물 생성량을 최대한도로 억제하기 위함이었다.

생성물은 시간별로 시료를 채취하여 가스크로마토그래피(Hewlett Packard model 5890)로 분석하였다. 이때 사용한 column은 모세관(Carbowax 20 M×25 m)이었으며, FID와 연결된 적분기(Hewlett Packard사 제품 model 3390A)를 이용하여 피크 면적을 구하였다.

또한 촉매의 피독실험에는 2차 증류수와 피리딘(Wako 98%)을 사용하였으며 그 양은 1.5×10⁻²몰이었다. 반응물과 생성물에 대한 촉매활성도를 나타내는 turnover number 및 생성물인 epichlorohydrin에 대한 선택도와 반응물인 tert-butyl hydroperoxide에 대한 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

Turnover number =

$$\frac{\text{초기 반응속도(moles/l/hr)}}{\text{촉매농도(moles/l)}} [\text{hr}^{-1}]$$

Selectivity =

$$\frac{\text{Moles of epichlorohydrin produced}}{\text{Moles of TBHP converted}}$$

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Moles of TBHP converted}}{\text{Moles of TBHP charged}}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 착물 종류에 따른 Mo 촉매의 활성 및 선택성

Table 1에는 여러 가지 몰리브덴착물 촉매들을 이용하여 반응실험한 결과들을 정리하였다. 표에서 보면

Table 1. TON and selectivity data for various Mo catalysts at 75°C

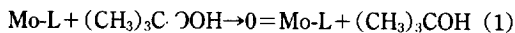
Catalyst precursor	TON(sec ⁻¹)		Selectivity(%) at	
	TBHP	ECH	t=0	80% conversion
MoO ₂ (acac) ₂ *	0.73	0.72	99	86.2
Mo(acetate) ₂	0.64	0.63	99	70.6
Mo(CO) ₆	0.22	0.18	81	56.8
MoCl ₅	0.69	0.68	99	88.3
MoS ₂	0.072	0.036	50	27.6
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ H ₂ O	0.42	0.017	41	10.2

*acetylacetonate

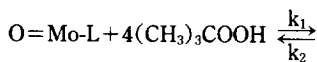
비교적 촉매의 활성 및 선택성이 좋은 MoCl₅, MoO₂(acetylacetonate)₂, Mo(acetate)₂, Mo(CO)₆와 활성 및 선택성이 아주 나쁜 MoS₂, ammonium molybdate 촉매의 두 그룹으로 나뉘어진다. 전자는 용매상에서 단량체로 용해가 될 수 있는 그룹이고, 후자[11]는 용매상에서 다량체로 존재하고 있는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 올레핀의 과산화물에 의한 에폭시데이션에 있어서 금속촉매를 이용하였을 때, 반응초기에 촉매가 유기과산화물에 의해 활성화되는 것이 선행되며, 이 과정에서 금속착물이 유기과산화물에 의해 산화되어 M=O의 이중결합이나 peroxo-착물의 구조가 만들어지는 것으로 알려져 있다[6-10].

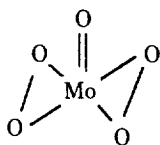
본 실험에서 사용된 촉매들은 활성이 좋은 MoO₂(acac)₂처럼 그 자체가 이미 MO=O의 이중결합을 가지고 있거나 아니면 반응전에 TBHP에 의해 쉽게 산화되어 이중결합을 형성하는 것으로 보여진다.



여기서 L은 몰리브덴에 결합되어 있던 리간드를 나타낸다. 이렇게 생성된 Mo=O기들은 TBHP의 추가산화에 의해 peroxo-기로 변환할 것으로 사료되며 뒤의 IR 실험결과에 의하면 궁극적으로 용액속에서 다음과 같은 형태로 존재할 것으로 사료된다.



(A) (TBHP)

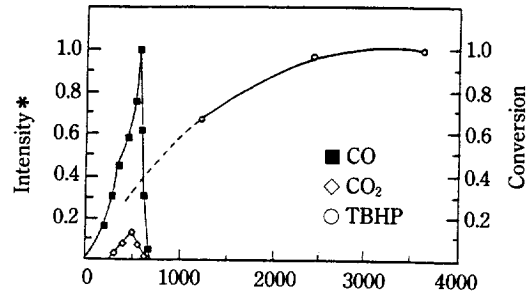


(B)

(TBA)

(2)

윗식에서의 B형태의 몰리브덴착물의 형성은 단량체

Fig. 1. CO and CO₂ generation from CO ligand in Mo(CO)₆ with tert-butyl hydroperoxide at 76°C, under N₂.

로 존재하는 것들에서는 가능하지만 다량체로 존재하는 금속착물에서는 -Mo-O-Mo- 형태로 몰리브덴이 연결되기 때문에 peroxo-기의 생성이 힘들게 된다. 따라서 이 결과로부터 반응에 참여하는 산소는 peroxo-기의 산소인 것으로 사료된다.

활성이 좋은 그룹중 MoCl₅가 몰리브덴의 유기착물 만큼 활성이 좋게 나타나는 것은 다른 일반 올레핀의 에폭시데이션에서는 관찰되지 않는다[6-10]. 이는 아마도 일반 올레핀과 비교하여 Cl이온의 영향으로 allyl chloride는 산소를 받아들일 이중결합내의 전자밀도가 더 낮아 몰리브덴 peroxo-기에 의한 산화반응이 더 빨라지기 때문으로 추측되나 이에 대해서는 좀더 상세한 연구가 필요하다. Mo(CO)₆가 반응활성 및 선택성이 다른 단량체 금속착물에 비해 비교적 떨어지는 이유는 TBHP에 의한 위의 산화반응이 다른 유기착물에 비해 느린 것에 기인하는 것으로 생각된다.

3-2. 반응기구

몰리브덴착물이 반응전 산화되는지를 알아보기 위해서 반응기의 배출구쪽에 질량분석기를 설치한 다음 Mo(CO)₆와 TBHP(반응을 비교적 느리게 진행시키기 위해 30% 물을 함유)를 넣고 반응온도에서 나오는 가스를 분석하여 보았다. Fig. 1은 시간에 따라 CO 및 CO₂가 발생하는 것을 질량분석기의 피크 세기로 나타낸 그림으로 반응의 초기인 500초 근처에서 짧은 시간에 급격한 CO 및 CO₂의 발생을 보였다. 이러한 결과로부터 몰리브덴착물은 과산화물에 의해 반응초기에 쉽게 산화되어 활성화된다는 것을 확인할 수 있었다.

이렇게 활성화된 촉매에서의 산소의 결합형태를 알아보기 위해 위의 반응이 끝난 후 그 잔여액을 진공으로 제거한 다음 남은 고상물을 회수하여 적외선 분광 분석을 하였다. Fig. 2는 이 때 나타나는 적외선 분광 그림으로 γ(540), γ(595), γ(865), γ(965), γ(1620), γ

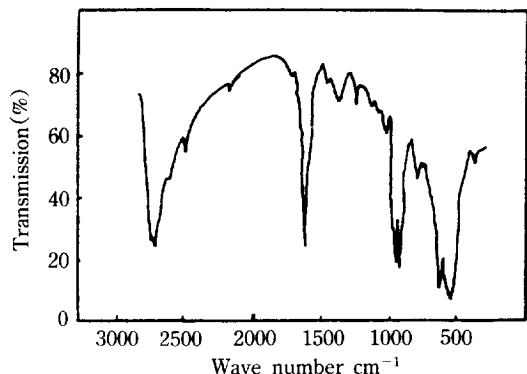


Fig. 2. Fourier transform infrared spectrum of reaction mixture.

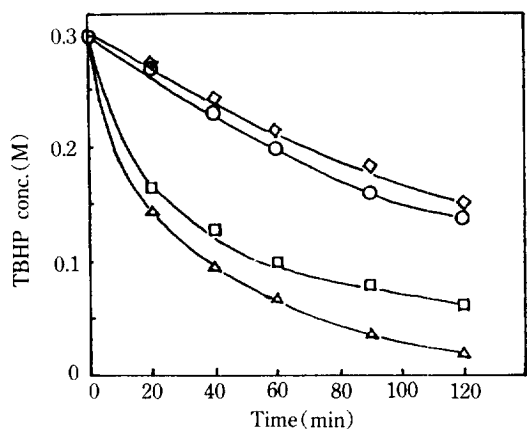


Fig. 3. Catalyst poisoning curves by Lewis bases at 66°C. Lewis base concentration = 1.5×10^{-2} M; ○, without catalyst and base; □, with catalyst and pyridine; ■, with catalyst and water; △, with catalyst only.

(3400 cm^{-1})에서 대표적인 적외선 봉우리를 나타내고 있다. 이러한 봉우리들중 γ (540 sym), γ (595 asym)은 각각 삼각고리구조인 molybdenum peroxo-기에서 나오는 적외선 봉우리이고 γ (1620), γ (3400)은 H_2O 에서 나오는 적외선 봉우리로 알려져 있다[12]. 이상의 결과로부터 활성화된 촉매는 $\text{Mo}=\text{O}$ 기 외에 peroxo-기도 가지고 있는 것으로 사료되어지며 이는 앞 (2)식에서 제안되어졌던 것처럼 $\text{Mo}=\text{O}$ 기의 TBHP에 의한 추가 산화에 의해서 얻어질 수 있다.

3-3. 촉매의 피독실험

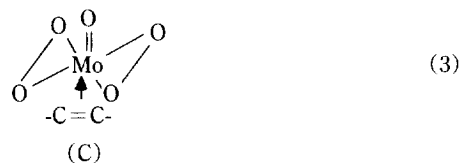
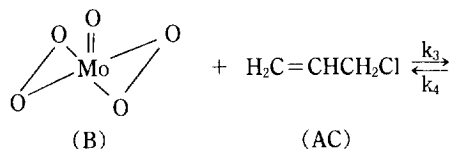
이렇게 과산화물에 의한 산화에 의해서 얻어진 활성 촉매 B에 올레핀이 접근했을 때 두 가지의 경우가 가능하다. 첫째가 올레핀의 이중결합에 $\text{Mo}=\text{O}$ 의 산소가

Table 2. Data for catalyst poisoning by Lewis bases at 66°C

Lewis base	TON(hr^{-1})		Selectivity(%) at t=0
	TBHP	ECH	
—	0.59	0.59	100
pyridine	0.18	0.009	5
H_2O	0.55	0.09	16

peroxo-기의 산소중 하나가 직접 삽입되는 경우(Eley-Redeal반응기구)이고, 둘째는 올레핀이 촉매내의 octahedral site에 흡착하고 주변 peroxo-기내의 산소를 제공받는 일이다.

올레핀이 촉매에 흡착내지 배위되는 여부를 알아보기 위해 Lewis 염기들로 촉매중의 내산점을 피독시켜 보았다. Fig. 3에 반응시간에 따른 전환율에 있어서 피독 영향이 나타나 있으며 Table 2에 그 결과가 정리되어 있다. 결과에서 보는 것처럼 강염기인 pyridine에 의한 피독이 아주 심한 것으로 나타났으며, 이로부터 반응은 올레핀이 촉매내의 Lewis산점에 흡착하여 일어나는 것을 알 수가 있다. 특히 소량의 염기존재하에서도 epichlorohydrin에 대한 선택도는 반응활성의 감소보다 더 나쁘게 나타났다. 이로부터 allyl chloride가 활성촉매의 Lewis산점에 일단 배위하여 반응이 일어나는 것으로 생각할 수 있다.



이렇게 배위된 반응중간체 C에 있는 올레핀은 산소를 하나 전달받아 epichlorohydrin으로 탈착할 수 있다.

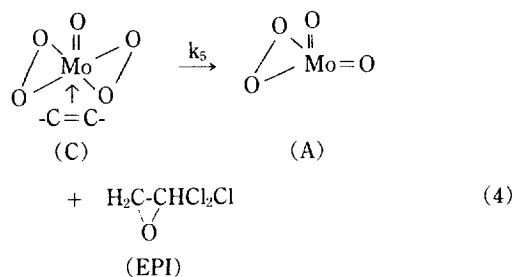


Table 3. Kinetic constants of $\text{MoO}_2(\text{acetylacetonate})_2$ -catalyzed epoxidation of allyl chloride

Temperature	$\frac{k}{M}$ (mol/l/hr)	k (hr $^{-1}$)	M (l/mol)	k_1 (sec $^{-1}$)	$M[\text{AC}]_0^a$
349	3.9	82	24	15.2	91.2
339	3.2	33	12	6.1	45.6
326	2.75	15	5.5	2.8	20.9

$$a = \frac{k_1(k_3 + k_4 + k_5)}{k_3k_5}$$

$$[\text{AC}]_0 = 3.8 \text{ M}, [\text{Mo}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

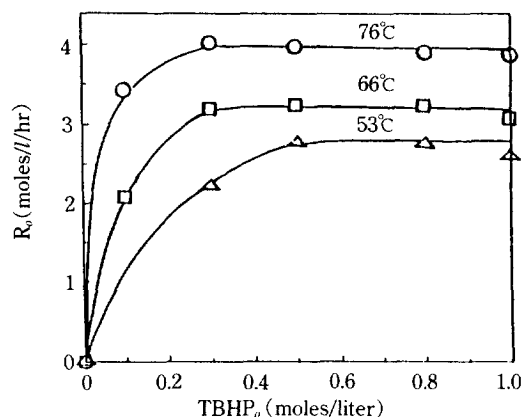


Fig. 4. Initial rate of epichlorohydrin formation vs. initial tert-butyl hydroperoxide concentration plot. 349°K, 339°K, 326°K

이렇게 해서 반응중 (2)-(4)식의 과정이 반복되어지는 것으로 여겨진다. 이들 반응식에서 촉매중간체 A, B, C의 시간에 따른 농도변화가 없다는 가정하에(Pseudo-State State Hypothesis) 반응속도식을 도출하면 아래와 같이 나타난다.

$$r = k_1 k_3 k_5 [\text{AC}] [\text{TBHP} [\text{Mo}]_0 / \{ k_3 k_5 [\text{AC}] + k_2 (k_4 + k_5) [\text{TBA}] + k_1 (k_3 + k_4 + k_5) [\text{TBHP}] \}] \quad (5)$$

여기서 $[\text{Mo}]_0$ 는 A, B, C의 농도합으로서 반응초기에 투입된 촉매량에 해당된다.

3-4. 반응속도론적 고찰

앞의 반응속도식의 타당성 여부를 검토하기 위하여 촉매의 활성이 좋은 $\text{Mo}_2(\text{acetylacetonate})_2$ 를 사용하여 반응실험을 행하였다. 반응중 TBHP의 자체분해에 의한 TBA의 생성을 막기 위해 ally chloride를 TBHP보다 과량으로 사용하였으며, 반응속도는 부반응물이 없는 초기속도를 취하였다.

Fig. 3은 한계반응물인 TBHP의 초기농도 변화에 따른 초기반응속도를 나타낸 결과로서 초기반응속도는

TBHP 농도가 증가함에 따라 최대치로 접근하는 것을 볼 수가 있다. 반응초기에는 tert-butyl alcohol(TBA)가 없고 allyl chloride는 과량으로 사용되었으므로 그 농도가 일정하다고 가정하면 (5)식은 다음과 같이 간략하게 된다.

$$r_0 = \frac{k(\text{TBHP})_0}{1 + M(\text{TBHP})_0} \quad (6)$$

$$k = k_1 [\text{Mo}]_0 \quad (7)$$

$$M = \frac{k_1(k_3 + k_4 + k_5)}{k_3 k_5 [\text{AC}]_0} \quad (8)$$

(6)식의 형태나 Fig. 3의 실험결과와는 효소반응에서의 Michaelis-Menten 속도식에 의해 반응속도가 지배될 때 나타내는 전형적 현상[13]으로 TBHP 농도가 증가함에 따라 반응속도는 1차식에서 0차로 변화한다. Fig. 3의 실험결과를 이용하여 계산한 k , M 값과 (7)식과 (8)식으로부터 구한 계산 가능한 반응속도정수에 대한 값들을 Table 3에 나타내었다. 표에서 k_1 값과 $M[\text{AC}]_0$ 의 값을 비교해 보면 $M[\text{AC}]_0$ 에서의 $k_1 k_3$, 또는 $k_1 k_5$ 의 값보다 $k_3 k_5$ 의 값이 훨씬 작을 것으로 예상되며, 따라서 k_1 이 k_3 또는 k_5 보다 훨씬 크다는 것을 알 수가 있다. 이는 앞에서 allyl chloride의 반응이 비교적 느린데 비해 물리브덴착물의 TBHP에 의한 산화는 매우 빨랐던 결과와 일치하고 있다. 온도에 따른 k_1 값으로부터 구한 활성화 에너지도 7.7 kcal/mol로 비교적 낮은 편이었다.

4. 결 론

Mo 촉매와 유기산화물인 tert-butyl hydroperoxide로 allyl chloride의 이중결합을 선별산화하여 epichlorohydrin을 제조하는 본 연구에 있어서 반응실험 결과와 특성분석을 통하여 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Mo 촉매의 종류에 따라 나타나는 epichlorohydrin 생성에 대한 촉매활성의 순서는 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 \sim$

$\text{MoCl}_5 > \text{Mo}(\text{acetate})_2 > \text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{MoS}_2 > \text{ammonium heptamolybdate}$ 순으로 감소했으며 선택도는 $\text{MoCl}_5 > \text{MoO}_2(\text{acac})_2 > \text{Mo}(\text{acetate})_2 > \text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{MoS}_2 > \text{ammonium heptamolybdate}$ 의 순으로 감소하였다.

(2) 촉매는 반응의 초기에 *tert*-butyl hydroperoxide에 의해 활성화된다.

(3) 촉매는 Lewis 염기에 의해 피독된다.

(4) 반응차수는 TBHP 농도가 증가함에 따라 1차에서 0차로 바뀌며, 효소반응에 있어서의 Michaelis-Menten 속도식에 의해 지배된다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Hatch, L. F. and Sami, M.: "From Hydrocarbons to Petrochemicals", Gulf Publishing Co., Houston, 1981.
- Peter Wiseman: "An Introduction to Industrial Organic Chemistry", Applied Science Publishers, 1979.
- Chemical Week*, April 5, 33(1978).
- Simmrock, K. H.: *Hydrocarbon Processing*, Nov., 106(1978).
- Indictor, N. and Brill, W. F.: *J. Org. Chem. Notes*, June, 2074(1965).
- Su, C. C.: Ph. D. Dissertation, Kent State University, USA(1972).
- Gould, E. S., Hiatt, R. R. and Irwin, K. C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4573(1968).
- Sheldon, R. A., Doorn, J. A. and Schram, C. W. A.: *J. Catal.*, **31**, 438(1973).
- Sharpless, K. B., Townsend, J. M. and Williams, D. R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 295(1972).
- Sheldon, R. A.: *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 253(1973).
- Bailar, J. C., Jr., Emelus, H. J., Sir. Nyholm, R. and Trotman, D. ed.: "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, 1975.
- Mimoun, H. ed.: "The Chemistry of Peroxides", John Wiley and Sons, Chichester, 1983.
- Avery, H. E.: "Basic Reaction Kinetics and Mechanism", The McMillan Press Ltd., 1981.