

## 티타늄 함유 모더나이트의 제조 및 벤젠, 포화탄화수소와 과산화수소의 반응에 대한 그들의 촉매적 특성

김건중 · 조병린

인하대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 2월 24일 접수, 1993년 7월 12일 채택)

## Preparation of Titanium Modified Mordenite and its Catalytic Properties in the Reaction of Benzene or Saturated Hydrocarbons with $H_2O_2$

Geon Joong Kim and Byung Rin Cho

Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea  
(Received 24 February 1993; accepted 12 July 1993)

### 요 약

수열합성법 및 탈알루미늄 처리 이후 고온에서  $TiCl_4$  증기와 반응처리법으로 티타늄이 함유된 모더나이트를 조제하였다. X선회절법, FT-IR 및  $^{29}Si$  MAS NMR 분석을 수행하여 티타늄의 모더나이트 격자구조내로의 도입을 검토하였다. 또한 벤젠 수산화반응과 n-hexane 산화반응을 티타늄 함유 모더나이트의 특성검토를 위한 시험 반응으로 이용하였다. 순수한 티타니아와  $SiO_2$  및 H형 모더나이트상에 담지된  $TiO_2$ 는 이들 반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였으나, 티타늄 함유 모더나이트는 두 반응에 대하여 공히 활성을 보였다. 이들 촉매의 활성은 사용한 용매의 종류에 의해 크게 영향을 받았으며, 보다 높은 벤젠 및 n-hexane 전환율은 메탄올을 용매로 사용한 경우에 얻어졌다.

**Abstract**—Titanium modified mordenites have been prepared hydrothermally or by subsequent reaction with titaniumtetrachloride vapour at elevated temperature after dealumination of H-mordenite. Incorporation of titanium into the mordenite type framework has been demonstrated by XRD, FT-IR,  $^{29}Si$  MAS NMR analysis, and the catalytic benzene hydroxylation or n-hexane oxidation was used for checking the properties of Ti modified mordenite. Pure titania powder and  $TiO_2$  supported on  $SiO_2$  or H-mordenite showed no catalytic activity at all for these reactions, but titanium modified mordenite had activities in both reactions. The catalytic activity strongly depended on the kind of solvents, and the higher conversion of benzene or n-hexane was obtained with methanol solvent.

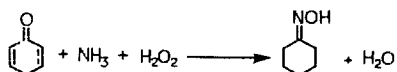
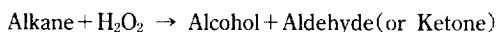
### 1. 서 론

제올라이트의 주요 구성 성분의 하나로 존재하는 Al 원자 대신에, 다른 전이금속인 Ga, P, Fe 및 Ge 등을 구조중에 도입시킨 연구결과가 보고된 이래, Szostak[1]

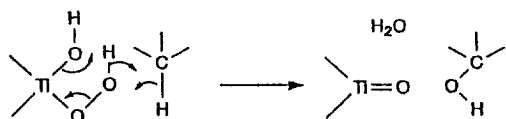
는 non-aluminosilicate 분자체에 대한 상세한 정보를 소개한 바 있다.

이처럼 제올라이트 골격내에 Al과 Si 이외의 다른 원자를 도입하고자 하는 목적은 주로 산점의 특성 변화에 기인한 특정 생성물에 대한 선택도 향상을 기대하는 것

이었다. 김 등[2, 3]의 연구보고에 따르면, 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응이나 에탄올에 의한 에틸벤젠의 알킬화반응에서, 생성물중 para-위치 화합물에 대한 선택도는 ZSM-5촉매의 강한 산점의 수가 감소하므로써 증가한다고 하였다. 특히 이와 같은 전이금속의 도입에 따른 촉매기능 변조 연구는 주로 ZSM-5를 대상으로 하여 수행되어졌다[4-6]. 한편 근래들어 silicalite의 구조를 가지면서 티타늄을 함유한 Ti-silicate(TS-1)의 합성과 이들의 촉매기능에 관하여 많은 관심이 모아지고 있다[7-12]. Taramasso와 Notari[7]는 처음으로 ZSM-5의 골격구조내에 티타늄이 존재하는 것으로 보이는 TS-1을 수열합성하였다. 그후 이 TS-1은 과산화수소를 또 다른 반응물로 사용한 불포화탄화수소의 에폭시화반응[10], 벤젠의 페놀로의 전환반응[13, 14] 및 탄화수소의 산화반응[15] 등에 적용되어, 독특한 촉매활성을 인정받게 되었다. 이 티타늄 함유 제올라이트 촉매가 적용될 수 있는 반응들을 간단히 적어 보면 다음과 같다.



이들 반응들은 주로 30-60°C 부근의 온화한 조건에서 진행되며, 가치있는 여러 화합물들을 액상에서 직접 얻을 수 있다. 또한 다른 촉매를 사용하였을 때에 나타나는 과산화수소의 분해현상 등이 거의 없고 특정 생성물을 높은 수율로 얻을 수 있는 장점이 있다. 공업적인 응용 예로는, 1986년 이후 이태리에서 TS-1을 촉매로 사용하여 페놀로부터 catechol과 같은 diphenol을 합성하는 공정을 개발하고, 연산 1만톤 규모의 공장을 가동중에 있다. 현재 기존의 공업적인 페놀합성법은 벤젠을 반응물로 하여 고온에서 다단계로 처리되는 cumene 공정이 90% 이상 차지하고 있는데, 만일 실온 부근의 반응온도에서 높은 수율로 직접 페놀합성이 가능하다면 공정 단축과 에너지 절감면에서 바람직할 것임은 틀림없다. 위에서 언급한 반응의 진행 메카니즘은 명확하게 밝혀지지 않은 상태인데, 공통적으로 TS-1 구조중의 티타늄이 과산화수소와 반응하여 표면에 peroxo titanate(Ti-O-OH)종을 이루고, 이것이 활성점으로 작용하여 탄화수소의 산화가 일어난다고 추측되고 있으나 앞으로 더 많은 연구가 요구되는 실정이다.



티타늄 함유 제올라이트의 합성방법은 특허에 소개되어 있으나[7], 수열합성과정중 이들 티타늄 원자가 제올라이트 골격중으로 도입되지 못하고 산화물상태로 존재할 가능성이 있게 된다. 특히 ZSM-5형 제올라이트의 합성에 있어서는 Si-O 결합만으로도 같은 골격구조를 갖는 silicalite-1이 얻어질 수 있기 때문에, 합성 조건에 따라서는 이와 같은 가능성을 배제할 수 없게 된다. 제올라이트 구조중에 존재하지 않는 산화물 상태의 티타늄종은 과산화수소와 탄화수소의 반응에서 전혀 활성을 보이지 않는 것으로 잘 알려져 있다[14, 16]. 따라서 위의 반응들은 티타늄의 골격위치로의 치환여부를 시험하는 한 수단으로 이용된다. 지금까지 ZSM-5를 대상으로 하여 티타늄을 구조중에 넣어 보려는 시도는 많이 보고되었으나, 보다 세공크기가 크고 실용성있는 제올라이트 중에 적용한 예는 거의 없고, 물성 및 촉매적 기능에 대하여도 알려진 바가 없었다.

본 연구에서는 수열합성법으로 티타늄을 모더니이트의 구조중에 도입하고자 하였으며, 또한 산처리로 알루미늄을 용출한 다음  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  및  $\text{TiCl}_4$  처리로 구조의 결합자리에 Si 등을 삽입한 기존의 방법에 소개된 방법[17, 18]을 이용하여 티타늄 함유 모더니이트 촉매를 얻었다. 주로 과산화수소와 n-hexane 또는 벤젠과의 반응에 이들을 적용하여 촉매활성을 비교, 시험하였으며, 특히 촉매반응 실험결과와 기기분석을 통하여 얻은 결과를 견주어 제올라이트의 격자구조내에 티타늄이 존재하는지의 여부를 검토하는 것을 연구 목적으로 하였다.

## 2. 실험

티타늄 함유 모더니이트를 합성하기 위하여 선정된 반응기질의 조성은 이미 보고한 결과중에서 모더니이트의 수열합성에 가장 적합하였던 산화물 몰비로 택하였다[19]. 여기에  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  몰비가 50이 되도록 titanium tetrabutoxide(Aldrich)를 첨가하였다. 이 titanium tetrabutoxide가 강한 basic solution중에서도 안정한 pertitanate종으로 존재하도록 하기 위해, Perego 등[20]이 보고한 바와 같이 소량의 과산화수소용액을 반응기질에 첨가하였다. 반응기질은 테프론이 내벽에 코팅된 직경 5 cm, 길이 7 cm의 스테인레스 반응기에 밀봉하여 443 K에서 5일간 반응시켰다. 합성한 반응생성물은 증류수로 세척, 여과한 후 393 K에서 24시간 건조하고, 773 K에서 6시간 소성처리하였다. 수열합성한 Na형의 Ti-Al-모더니이트는 353 K의 1 N- $\text{NH}_4\text{Cl}$ 용액에서 24시간 이온교환시켜  $\text{NH}_4$ 형으로 바꾸고, 다시 773 K에서 4시간 가열하여 H형으로 제조하였다. 모더니이트를 염산으로 처리하여 구조중의 알루미늄을 용출하고,

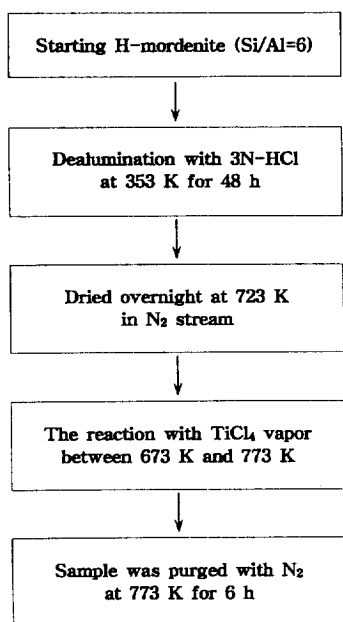


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of Ti-mordenite.

이 빈 결함 자리에 티타늄을 도입하는 방법은 Kraushaar와 Van Hooff[17]가 ZSM-5에 적용하였던 방법을 따라 수행하였다. 그 처리절차는 Fig. 1에 순서대로 나타내었다. Si/Al 몰비가 6인 모더나이트를 출발물질로 하여, 353 K의 3N 염산용액에서 1일에 1회씩 새로운 용액으로 갈아주면서 2일간 연속 처리하고 최종적으로 Si/Al 몰비가 64인 결정을 얻었다. 이를 세척, 여과 및 건조한 다음, 석영 반응기에 넣고 질소가스를 흘리면서 723 K로 활성화시켰다. 이후, 질소가스를  $\text{TiCl}_4$  용액이 들어 있는 saturator내로 20 ml/min 유속으로 흘려보내 동반된  $\text{TiCl}_4$  증기가 반응기 내부로 공급되도록 하면서 2시간 동안 처리하고, 다시 순수한 질소가스만 6시간 흘려보내 티타늄 함유 모더나이트를 제조하였다. 촉매 활성을 비교하기 위하여 silicalite-I, 일본 참조촉매  $\text{TiO}_2$  (JRC  $\text{TiO}_2$ -5), 실리카 및 H형 모더나이트상에 담지된 티타니아를 함침법으로 준비하였다. 티타늄이 모더나이트 구조중에 존재하는지의 증거를 제시하고자 X-선 회절분석(Philips, PW-1700), IR 분석(BIO RAD, FTS-40) 및  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR(Bruker MSL-200, 4.5 T, TMS 기준) 분석을 행하였다. 모더나이트의 결정화도는 X-선 회절기로, 결정모양은 주사전자현미경(SEM, Hitachi X-650)으로 각각 조사하였다. n-Hexane, cyclo-hexane 및 벤젠과 과산화수소수소(35%)의 액상반응은 Fig. 2에 나타난 것처럼 콘덴서가 부착된 3구 반응기내에서 318-323 K

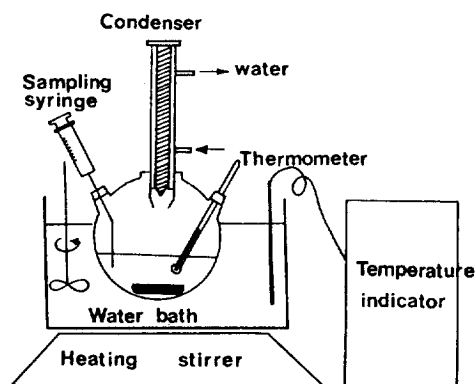


Fig. 2. Experimental apparatus for the reaction of hydrocarbons with hydrogen peroxide.



Fig. 3. Scanning electron microscope photograph of hydrothermally synthesized Ti-Al-mordenite.

온도로 진행되었다. 반응물 및 생성물들의 분석에는 가스크로마토그래프[Shimadzu 14-A, FID, Porapak Q(2 m), CBP 1(25 m) 칼럼]를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

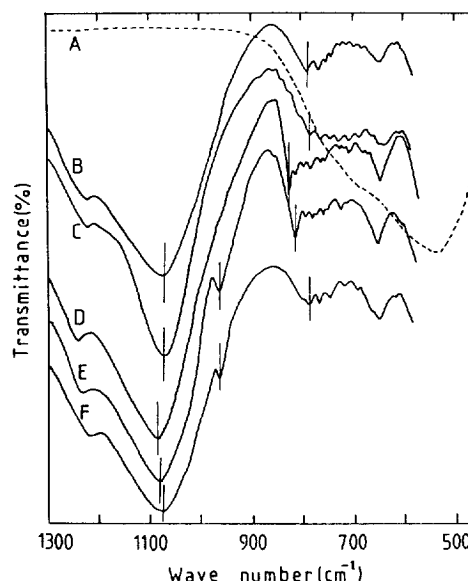
조성이  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 0.4\text{TiO}_2 \cdot 520\text{H}_2\text{O}$ 인 반응 기질을 443 K에서 수열처리하여 얻은 티타늄 함유 모더나이트 X-선 회절분석결과, 다른 결정상의 혼재없이 순수한 상태로 얻어졌으며, Al-모더나이트와 동일한 골격구조를 갖는 결정임을 알 수 있었다. 반면에 알루미늄이 전혀 첨가되지 않은 채 티타늄원과 실리카원만으로 수열처리하였을 경우에는 주로  $\alpha$ -quartz가 생성되었고, 약 15% 정도의 모더나이트 결정상이 같이 존재하였다. Fig. 3은 위의 조성으로부터 수열합성한 티타늄 함유 모

**Table 1.** Unit cell parameters of H-mordenite, dealuminated mordenite and dealuminated mordenite after reaction with  $\text{TiCl}_4$  at 773 K

Sample	Si/Al	Unit cell parameter(nm)		
		a	b	c
H-mordenite	6	1.814	2.049	0.753
Dealuminated H-mordenite	64	1.808	2.018	0.746
Ti-modified mordenite	64	1.810	2.023	0.748

더나이트의 결정형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 꽃잎같은 결정들이 서로 붙어 성장하여 덩어리상을 이루었으며, 미반응상태로 부착된 무정형물질은 관찰되지 않았다. 이 결정은 표면이 침식된 것같이 매끈한 상태는 아니지만 전반적인 형태는 앞서 보고[19]한 바 있는 Al-모더나이트결정과 비슷함을 알 수 있다.

Reddy 등[21]은 Ti-silicalite-2(TS-2)를 수열합성하는 과정에서 티타늄이 구조골격중에 존재하는 한 가지 증거로 X-선회절분석결과를 들었다. 이들은 silicalite-2와 TS-2의 회절도 차이를 비교하고, TS-2의 단위세포정수(unit cell parameter)가 silicalite의 것보다 커진 것은 구조중에 티타늄이 존재하기 때문이라고 하였다. 마찬가지로, ZSM-5를 염산처리한 후  $\text{TiCl}_4$  증기와 반응시켜 티타늄 함유 ZSM-5를 조제한 Kraushaar와 Van Hooff [17]도 같은 현상을 제시한 바가 있다. 본 실험에서도  $\text{TiCl}_4$ 로 처리하여 티타늄 함유 모더나이트를 얻는 과정에 있어서 각 시료의 X-선회절분석을 수행하였는데, 염산으로 모더나이트의 알루미늄을 용출하면 처음 출발물질인 Si/Al=6의 모더나이트에 비하여 결정의 단위세포정수가 크게 감소하였다. 한편 이 탈알루미늄 모더나이트를  $\text{TiCl}_4$ 증기로 773 K에서 충분히 반응시키면 다시 단위세포정수가 약간 커짐을 확인하였다. 이와 같은 처리과정에 따른 모더나이트 결정의 단위세포정수의 변화를 Table 1에 비교하여 나타내었다. Ti-O 결합길이는 Si-O 길이보다 길기 때문에, 단위세포정수의 증가는 티타늄이 결합구조내로 삽입되는데 기인한 것으로 볼 수 있다. 알루미늄 대신에 다른 전이금속이 골격내로 치환된 증거로 문헌에는 흔히 적외선분광분석과 고체 핵자기 공명분석결과가 제시된다[17, 20, 22, 23]. 티타늄이 모더나이트 골격중에 존재할 가능성에 대한 또 다른 정보를 얻기 위하여, FT-IR 분석과  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR 분석을 병행하였다. Fig. 4에는 티타니아, 출발 Al-모더나이트, 알루미늄 용탈 모더나이트와 이를  $\text{TiCl}_4$ 로 처리한 것 또한 수열합성한 티타늄 함유 모더나이트의 적외선분광분석결과를 각각 나타내었다. 모더나이트는  $450\text{ cm}^{-1}$ (T-O 결합),



**Fig. 4.** IR spectra of (A)  $\text{TiO}_2$ (JRC TiO-5), (B) H-mordenite(Si/Al=6), (C)  $\text{TiO}_2$ /original H-mordenite, (D) dealuminated H-mordenite(Si/Al=64), (E) dealuminated H-mordenite after subsequent reaction with  $\text{TiCl}_4$  at 773 K, (F) hydrothermally synthesized Ti-Al-mordenite(Si/Al=6.4, Si/Ti=68).

$560\text{ cm}^{-1}$ 와  $580\text{ cm}^{-1}$ (double ring),  $720\text{ cm}^{-1}$ 와  $800\text{ cm}^{-1}$ (sym. stretching) 그리고  $1045\text{ cm}^{-1}$  및  $1223\text{ cm}^{-1}$ (asym. stretching)에서 대표적인 흡수 band를 보이는 것으로 알려져 있다[1]. 이들 흡수띠는 초기 모더나이트를 산으로 처리하여 알루미늄을 용출함으로써 보다 높은 주파수영역으로 이동하였으며,  $\text{TiCl}_4$  증기 처리 이후에는 다시 저주파수대로 약간 이동하였다. 한편, 수열합성으로 제조하였거나 혹은  $\text{TiCl}_4$  증기처리로 변조하여 조제하였든간에 티타늄 함유 모더나이트는 모두  $970\text{ cm}^{-1}$  부근에서 새로운 피크를 나타내고 있다. 반면에  $\text{TiO}_2$  분말과 산으로 알루미늄을 제거하지 않은 원 모더나이트상에 티타니아를 담지한 시료(Fig. 4C)에서는  $970\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크가 관찰되지 않았다. 문헌에 보고된 여러 연구자의 연구결과에 따르면, TS-1 또는 TS-2 공히  $970\text{ cm}^{-1}$  부근에 특징적인 IR 흡수피크를 갖으며[16, 17, 20, 21], 이 피크는 제올라이트 구조중에서의  $=\text{Ti}=\text{O}$  그룹 혹은 Si-O-Ti 결합에 기인한다고 해석하였다. 또한 이 피크는 silicalite나 티타니아상에서는 전혀 관찰되지 않으며, 피크의 상대적인 강도는 골격내의 티타늄 함량이 증가함에 따라 커진다고 보고되었다. 따라서 이  $970\text{ cm}^{-1}$  부근의 새로운 피크의 존재와 처리에 따른 흡수피크의 이동현상은 티타늄이 모더나이트의 구조에 존재할 가능

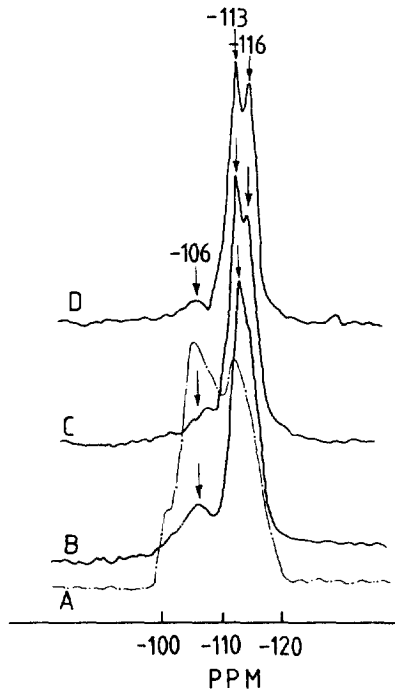


Fig. 5.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of (A) Na-ZEOLON (Si/Al=5) from reference 18, (B) dealuminated H-mordenite (Si/Al=64), (C) dealuminated H-mordenite after treatment with  $\text{TiCl}_4$  at 673 K and (D) 773 K.

성을 강하게 시사한다.

Fig. 5는 탈알루미늄 모더나이트와 이를 673 K 및 773 K에서 각각 처리한 시료의  $^{29}\text{Si}$  magic angle spinning 핵자기공명 스펙트리아다.  $\text{TiCl}_4$  증기로 처리하면 탈알루미늄 모더나이트에서는 나타나지 않았던 새로운 피크가 -116 ppm 부근에서 관찰되는 것을 알 수 있었다. 또한 더불어 -106 ppm 부근의 피크 강도가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. -116 ppm의 피크는 Si-O-Ti 결합중에서 비틀린 정사면체 위치에 있는 Si의 존재에 의해 나타난다고 해석되고 있으며[23], Thangaraj 등[22]은 이 피크의 강도가 TS-1의 경우에는 티타늄 함량의 증가와 더불어 커진다고 보고한 바 있다. 또 -106 ppm의 피크는  $\text{Si}(3\text{ Si}, 1\text{ Al})$  혹은  $\text{Si}(3\text{ Si}, \text{OH})$  구조로 알려지고 있는데[17], Fig. 5에서  $\text{TiCl}_4$  증기 처리 후에 이 -106 ppm의 피크강도가 감소한 것은 결국 산처리 과정에서 알루미늄이 빠져나오면서 그 자리에 생긴 많은 -OH 그룹이  $\text{TiCl}_4$ 와 반응하고, 티타늄이 이 결합위치로 도입되면서 수산기수가 감소한 것이 알루미늄의 용출이 더 진행되어  $\text{Si}(3\text{ Si}, 1\text{ Al})$ 의 숫자가 감소한 것은 아닌 것으로 생각된다. Kraushaar와 Van Hooff[17]도

Table 2. Benzene hydroxylation and n-hexane oxidation with hydrogen peroxide over various catalysts

Catalyst	Conversion(%)	
	Benzene <sup>(a)</sup>	n-hexane <sup>(b)</sup>
H-ZSM-5 (Si/Al=21)	4.5	no reaction
H-mordenite (Si/Al=6)	1.1	no reaction
HY (Si/Al=3)	0.7	no reaction
Na-ZSM-5 (Si/Al=21)	no reaction	no reaction
Na-mordenite (Si/Al=6)	no reaction	no reaction
Silicalite (Si/Al>10000)	no reaction	no reaction
$\text{TiO}_2$ (JRC-TiO-5)	no reaction	no reaction
$\text{TiO}_2$ /H-mordenite	no reaction	no reaction
Ti-mordenite	6.2 <sup>(c)</sup>	5.6 <sup>(d)</sup>
treated with $\text{TiCl}_4$		

Reaction conditions

(a) Benzene/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=1/3, temperature=313 K, no solvent, 0.07 mole  $\text{H}_2\text{O}_2$ /g-zeolite

(b) n-hexane/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=1, temperature=323 K, no solvent, 0.07 mole n-hexane/g-zeolite

(c) Benzene/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=5, temperature=313 K, methanol solvent, 0.07 mole benzene/g-zeolite solvent concent.: 70 v/v%

(d) n-hexane/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=1, temperature=323 K, methanol solvent, 0.07 mole n-hexane/g-zeolite solvent concent.: 70 v/v%

이미 같은 해석을 내리고 있는데, 그들은 산처리에 의하여 골격에 생긴 빈 T-원자 위치가 새로운 티타늄 원자의 삽입 기회를 제공한다고 결론지었다.

벤젠과 과산화수소 또는 페놀과 과산화수소의 액상 반응은 티타늄이 제올라이트의 골격 위치에 존재하는지 아니면 단순히 티타니아처럼 산화물로 존재하는지의 여부를 확인하는 시험반응으로 흔히 채택되고 있다. 그 이유는 골격외 티타니아가 소량만 존재하여도 이 반응에 대한 촉매활성과 생성물의 선택도가 크게 바뀌기 때문이다. 이들 골격외 티타니아는 과산화수소를 빠르게 분해하여 물과 산소로 방출해 버리며, 탄화수소는 거의 산화물로 전환되지 않고 타르 성분만 생성된다고 알려져 있다[16, 17]. 다음에는 앞에서 언급한 티타늄 함유 모더나이트들을 이 반응의 촉매로 적용해보므로써 그 특성을 검토하고, 아울러 모더나이트 구조에 티타늄이 존재하는지의 여부를 확인하고자 하였다. 우선 벤젠과 과산화수소의 반응 및 n-hexane과 과산화수소의 반응을 Na형과 H형 제올라이트 촉매상에서 각각 수행하고, 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 표에서 보듯이 Na형 제올라이트는 이들 두 반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였으며, silicalite와 티타니아 분말 및  $\text{SiO}_2$  또는 출발 H형 모더나이트에  $\text{TiCl}_4$ 를 처리하여 얻은 촉

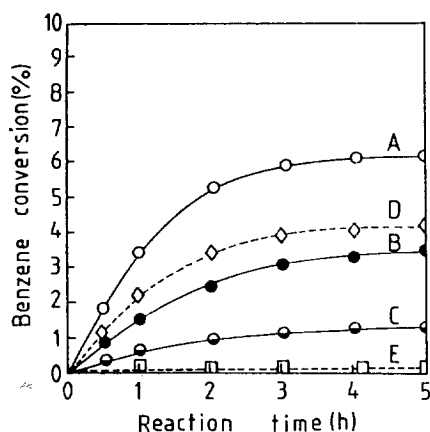


Fig. 6. The hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over  $\text{TiCl}_4$  modified mordenite(A, B, C), hydrothermally synthesized Ti-Al-mordenite(D) and H-mordenite(E).

Reaction temperature: 318 K, benzene/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=5, 0.07 mole of benzene/g-zeolite, solvent concent.: 70 v/v%, solvent: methanol(A, D, E), acetonitrile(B), water(C).

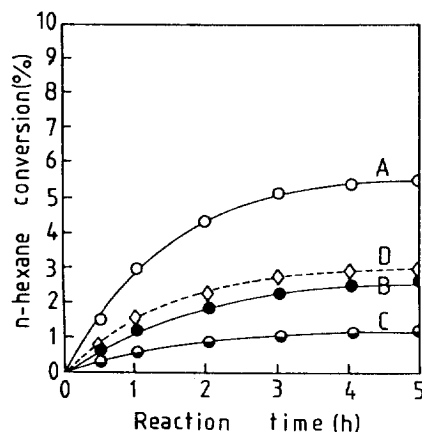


Fig. 7. The oxidation of n-hexane with hydrogen peroxide over  $\text{TiCl}_4$  modified mordenite(A, B, C) and over hydrothermally synthesized Ti-Al-mordenite(D).

Reaction temperature: 323 K, n-hexane/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mole ratio=1, 0.07 mole of n-hexane/g-zeolite, solvent concent.: 70 v/v%, solvent: methanol(A, D), acetonitrile(B), water(C).

매도 역시 같은 결과를 나타내었다. 반면에 H형 제올라이트는 벤젠의 수산화반응에 대해서만 촉매 활성을 나타내었고, 티타늄 함유 모더나이트만이 위의 두 반응에 대하여 공히 활성을 보였다. 초강산촉매나 고체산촉매를 써서 벤젠으로부터 페놀을 합성한 경우는 몇몇 문헌[24]에서 살펴볼 수 있다. 벤젠과 과산화수소의 반응을 산촉매상에서 수행하면 생성물중의 페놀에 대한 선택도는 거의 100%에 이르렀지만, 티타늄 함유 모더나이트나 TS-1상에서는 페놀 선택도가 약 74%에 불과하였다. 산촉매상에서는 특정 생성물에 대한 선택도가 매우 높은 반면에 과산화수소가 현저하게 분해됨을 알 수 있었다. 제올라이트 산촉매와 과산화수소만의 반응에서, 과산화수소의 분해율은  $\text{HZSM-5} > \text{H-mordenite} > \text{HY}$  순으로 나타났다, 이는 제올라이트의 표면에 존재하는 산점이 과산화수소가 물과 산소로 분해하는데 직접 관계함을 나타낸다. 산점이 거의 존재하지 않는 Na형 제올라이트의 경우, 벤젠의 페놀로의 전환반응이 전혀 진행되지 않는 점도 역시 산점이 하나의 활성점임을 보여준다. Olah 등[24]은 벤젠과 과산화수소의 반응에서, 초강산촉매는 oxyfunctionization에 의하여 protonated hydrogen peroxide( $\text{OH}_2^+ \cdot \text{OH}$ )를 생성시키고 이들이 벤젠과 반응한다는 반응경로를 제안하였다. 따라서 이들의 결과에 비추어 보아 제올라이트의 산점은 이와 유사하게 ( $\text{OH}_2^+ \cdot \text{OH}$ )의 생성을 통한 반응을 유발시키는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 벤젠으로부터 페놀을 합성하는 액상반응을 티타늄 함유 모더나이트상에서 수행하여, 반응시간의 진행에 따른 벤젠 전환율의 변화를 나타낸 결과이다.

벤젠의 전환율은 벤젠과 과산화수소가 잘 혼합되도록 첨가한 용매의 종류에 의해 크게 영향을 받았다. 벤젠의 페놀로의 전환반응은 용매를 첨가하지 않더라도 진행되었지만 벤젠 전환율은 낮았다. 가장 높은 벤젠 전환율은 메탄올을 첨가시 얻어졌으며, 아세토니트릴을 첨가하면 얻어진 전환율이 감소하였다. 활성의 비교를 위하여, H형 모더나이트상에서 동일한 반응을 수행하였는데, 이 경우 용매로 메탄올을 첨가하면 벤젠의 전환율이 매우 낮았다. Table 2와 비교하면 비록 반응조건이 다르지만, H형 모더나이트상에서 메탄올의 첨가로 전환율이 감소하는 현상은, 이들 극성용매 분자가 산점에 강하게 흡착되어 활성을 감소시키기 때문으로 추측된다. 한편 티타늄 함유 모더나이트상에서 얻은 페놀의 선택도는 용매의 종류에 의해 크게 영향을 받지 않았는데, 대개 75% 부근의 값을 보였다.

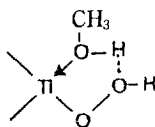
아울러 n-hexane과 과산화수소의 반응을 수행하고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. n-Hexane의 산화반응에 있어서도 Fig. 6과 거의 같은 용매 효과를 관찰할 수 있었으며, 용매로 메탄올을 첨가하였을 때 가장 높은 n-hexane 전환율이 얻어졌다. Clerici[15]도 n-hexane의 산화반응을 TS-1상에서 수행하고 유사한 용매 효과를 발표하였으며, 역시 메탄올을 첨가하였을 때 가장 높은 알코올 및 케톤수율을 얻었다. Clerici는 n-hexane과

**Table 3. The effect of dealumination degree of mordenite on the conversion of benzene and n-hexane in the reaction with hydrogen peroxide**

Degree of dealumination	Conversion(%)	
	n-hexane	Benzene
0(original mordenite)	no reaction	0.5
0.45	2.2	2.9
0.62	2.8	4.0
0.91	5.6	6.2

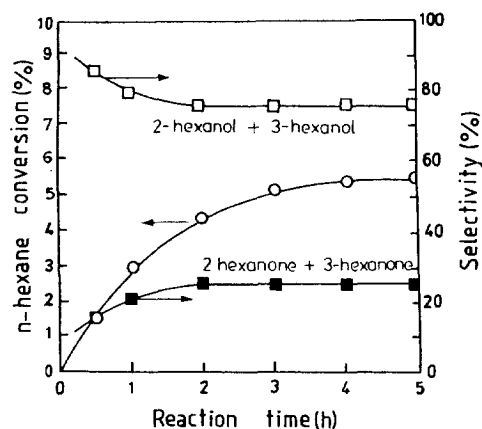
Same reaction conditions as shown in Fig. 6 and 7(methanol solvent).

과산화수소의 반응에서 메탄올 용매의 독특한 역할을 촉매 표면에서의 다음과 같은 결합에 따른 것으로 추측하였다.



이처럼 첨가된 용매의 효과는 활성점으로 여겨지는 티타늄퍼옥시종과의 작용에 기인하는 것이 아닌가 생각된다. Fig. 6과 7의 결과에서 산화반응의 경시변화를 살펴보면 3, 4시간 이후에 일정한 전환율의 값을 나타내었는데, 이 현상은 촉매의 활성점이 능력을 잃었다기 보다는 Tatsumi 등[25]의 해석처럼 세공내부가 생성물에 의하여 채워져서 반응물들이 세공내 활성점으로 접근하기 곤란하기 때문인 것으로 추측된다. 아울러 사용한 촉매를 회수하여 건조하고, 773 K에서 소성처리하면 활성은 다시 회복되었다.

Table 3의 결과는 출발물질인 Si/Al 비 6의 모더나이트와, 이를 산처리하여 점차 구조중의 알루미늄을 용출하면서 그 탈알루미늄 정도를 달리한 다음  $\text{TiCl}_4$  증기 처리로 티타늄을 도입한 모더나이트들을 각각 촉매로 써서 벤젠과 n-hexane의 산화반응에 적용하고 얻은 값이다. 원 모더나이트는 산촉매의 기능만을 갖고, 이미 앞에서 살펴본 바와 같이 벤젠과 과산화수소의 반응에 대해서는 미약한 활성을 나타내었지만, n-hexane을 산화하는 촉매능력은 전혀 없음을 알 수 있다. 한편 산처리에 의한 알루미늄의 용출 정도가 증가할수록 벤젠과 n-hexane의 산화물로의 전환율은 점차 커지는 것을 살펴볼 수 있다. 이는 탈알루미늄의 정도가 증가하면서 격자중에 결함구조가 더 많이 형성되고, 결함위치의 말단 실란올기와  $\text{TiCl}_4$ 가 반응하여 탈염산 과정이 진행되면서 구조내로의 티타늄 도입이 이루어지기 때문일 것으로 사료된다. 단순히 티타늄이 결합 위치가 아닌 곳에 침착하여 미세한  $\text{TiO}_2$ 로 존재할 가능성도 배제할 수 없



**Fig. 8. The product distribution in the oxidation of n-hexane with hydrogen peroxide over  $\text{TiCl}_4$  modified mordenite.**

Same reaction conditions as shown in Fig. 7(methanol solvent).

지만, 티타니아 분말 자체 및 실리카 또는 H형 모더나이트상에  $\text{TiCl}_4$ 를 같은 방법으로 입힌 촉매들은 위와 같은 산화반응에 전혀 활성을 나타내지 않는 것으로 보아, Table 3의 결과는 티타늄원자가 모더나이트의 구조중에 존재한다고 여겨지는 또 다른 증거로 생각된다.

앞의 Fig. 7의 결과중에서 특히 메탄올을 용매로 사용한 경우의 생성물분포를 n-hexane 전환율 변화와 더불어 Fig. 8에 나타내었다. 티타늄 함유 모더나이트 촉매상에서 n-hexane의 산화에 의하여 얻어진 생성물은 각각 2-hexanol(31.2%), 3-hexanol(43.2%), 2-hexanone(16.4%) 및 3-hexanone(9.2%)이었다. 반응시간이 경과하면서 2-, 3-hexanol의 생성량은 감소하고 대신 이들의 산화물인 케톤의 생성이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 생성된 알코올들이 재차 산화되었기 때문임을 추측할 수 있다. n-Hexane의 산화는 주로 secondary C-H 결합위치에서 진행되었고, 1-hexanol의 생성에 직접 관련되는 terminal 탄소 위치에서의 산화는 전혀 관찰되지 않았다. 또 알코올이 더욱 산화되어 생긴 케톤의 분포를 살펴보면, 둘째 탄소위치에서 산화된 2-hexanone의 양이 3-one의 생성량보다 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 TS-1을 촉매로 사용하고 n-hexane의 산화반응을 수행한 Tatzumi[25]와 Clerici[15]의 연구결과에서도 동일하게 나타났으며, Tatzumi는 이를 2-알코올과 3-알코올의 산화 속도의 차이에 의한 것으로 보았다. 그는 좀 더 명확한 해석을 하기 위하여 알코올류의 산화반응을 검토하였는데, 같은 탄소수의 알코올에서 2-ol이 1-ol에 비하여 빠르게

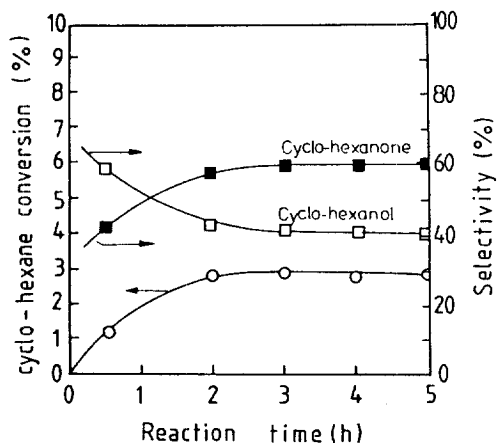


Fig. 9. The product distribution in the oxidation of cyclo-hexane with hydrogen peroxide over  $\text{TiCl}_4$  modified mordenite.

Same reaction conditions as shown in Fig. 7 (methanol solvent).

산화되는 것을, 또한 같은 2급 알코올에서는 2-ol의 산화속도가 3-ol의 산화보다 빠른 것을 관찰하였다. 이 연구자는 결론적으로 2-ol이 1-ol보다 쉽게 산화되는 것은 2급 알코올의 H-CR(OH)-R' 결합해리에너지(87 kcal/mole)가 1급 알코올의 H-CHR-OH 결합해리에너지(90 kcal/mole)보다 작기 때문이며, 3-ol의 산화속도가 2-ol에 비하여 늦은 것은 OH기가 결합된 탄소에 메틸기가 붙어 있는 2-ol에 비하여 에틸기가 결합된 3-ol이 더 큰 입체적인 장애를 받아 활성점으로서의 접근이 어렵기 때문이라고 해석하였다. 본 연구에서 비교를 목적으로 TS-1을 수열합성하여 n-hexane의 산화촉매로 적용한 경우에, 얻어진 생성물의 선택도는 각각 2-hexanol 33.1%, 3-hexanol 51.4%, 2-hexanone 11.7% 및 3-hexanone 3.7%이었으며, 이 촉매상에서도 역시 1-hexanol과 1-hexanal은 생성되지 않았다.

Fig. 9는 cyclo-hexane과 과산화수소의 반응을 티타늄 함유 모더나이트 촉매상에서 수행하고 반응시간에 따른 cyclo-hexane의 전환율과 생성물의 선택도를 실은 결과이다. 3시간 이후의 생성물분포를 보면 cyclo-hexanol이 41%이고 cyclo-hexanone이 59%이었다. 케톤의 생성은 n-hexane의 경우와 마찬가지로 얻어진 알코올의 2차 산화반응에 의한 것임을 추측할 수 있다. 이미 Fig. 7에 실었던 선형탄화수소인 n-hexane의 산화결과와 Fig. 9의 cyclo-hexane의 산화반응을 비교하여 볼 때, n-hexane이 cyclo-hexane보다 쉽게 산화되는 것을 알 수 있으며, n-hexane의 oxidation turnover수는 cyclo-hexane에 비하여 약 2배 크게 나타났다. 반면에 TS-1 촉매의 경우에

n-hexane/cyclo-hexane 산화 turnover수의 비가 본 연구에 있어서는 약 6이었으며, 반응조건이 다르지만 Tatsumi[25]는 17로 보고하고 있다. 이는 cyclo-hexane이 n-hexane에 비해 세공내부로의 확산에 심한 장애를 받기 때문인 것으로 생각되며, Tatsumi 등의 결과와 본 실험의 TS-1상에서 얻은 결과는, 티타늄 함유 모더나이트가 TS-1의 경우보다 cyclo-hexane의 세공내 도입을 더 쉽게 허용하는 것으로 사료된다. 이 티타늄 함유 모더나이트는 TS-1의 세공으로 확산하는데 제한을 받을 수 있는 cyclic hydrocarbon류의 산화반응에 유용하게 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 수열합성법에 의하여는 많은 함량의 티타늄을 모더나이트의 구조중에 도입하기가 어렵지만, 산처리 이후에  $\text{TiCl}_4$  증기 처리로 변형하는 방법은 비교적 용이하게 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

티타늄 함유 모더나이트를 조제하여 기기분석을 통해 특성을 검토하고, 이들을 벤젠 및 포화탄화수소의 과산화수소에 의한 산화반응에 촉매로 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수열합성법 이외에 탈알루미늄 제올라이트의  $\text{TiCl}_4$  증기처리법에 의하여도 티타늄은 구조내에 도입되는 것으로 사료된다.

(2) 티타늄 함유 모더나이트는 TS-1과 마찬가지로 IR 스펙트럼상에서 특징적인  $970\text{ cm}^{-1}$ 의 피크와  $-116\text{ ppm}$  부근의  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 피크를 나타내었으며, 이는 티타늄이 구조격자내에 존재함에 기인하는 것으로 생각된다.

(3) Na형 모더나이트는 벤젠 및 n-hexane의 과산화수소에 의한 산화반응에 대하여 전혀 활성을 나타내지 못하였으며, silicalite와  $\text{TiO}_2$  촉매도 역시 같은 결과를 나타내었다. 반면에 H형 제올라이트는 벤젠의 수산화반응에 대해서만 촉매 활성을 나타내었고, 티타늄 함유 모더나이트만이 위의 두 반응에 대하여 공히 활성을 보였다.

(4) 벤젠으로부터 페놀을 합성하는 액상반응을 티타늄 함유 모더나이트상에서 수행하였을 때, 벤젠의 전환율은 첨가한 용매의 종류에 따라 크게 달랐으며, 가장 높은 벤젠 전환율은 메탄올 첨가시 얻어졌다.

(5) 산처리로 각 모더나이트의 알루미늄 용출 정도를 달리하여  $\text{TiCl}_4$  증기처리를 행하면, 벤젠과 n-hexane의 산화물로의 전환율은 모더나이트의 탈알루미늄 정도에 비례하여 점차 증가하는 것을 알 수 있었다.

(6) Cyclo-hexane은 티타늄 함유 모더나이트를 촉



매로 사용하였을 때가 TS-1을 사용한 경우보다 높은 전환율로 산화되었다.

## 감 사

본 연구는 1992년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구조성비를 지급하여 주신 학교 당국에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Szostak, R.: "Molecular Sieves; Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand, New York(1989).
2. Kim, J. H., Namba, S. and Yashima, T.: "Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders", Elsevier, Amsterdam(1989).
3. Kim, J. H., Namba, S. and Yashima, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1051(1988).
4. 김건중, 이준배, 안화승, 조병린, 권이묵: 인하대 산업과학기술연구소 논문집, **17**, 169(1989).
5. 김재승, 서 곤, 김진환, 박남국: 화학공학, **27**, 260(1989).
6. Hong, S. B., Woo, S. I. and Uh, Y. S.: *KJChE.*, **6**, 357(1989).
7. Taramasso, M. and Notari, B.: U.S. Pat. 4410501(1983).
8. Esposito, A., Neri, C. and Buonomo, F.: Eur. Pat. 0102655(1984).
9. Roffia, P., Padovan, M., Moretti, E. and De Alberti, G.: Eur. Pat. 0208311(1987).
10. Neri, C., Anfossi, B., Esposito, A. and Buonomo, F.: Eur. Pat. 0100119(1984).
11. Neri, C. and Buonomo, F.: Eur. Pat. 0100117(1984).
12. Thomas, J. M. and Klinowski, J.: *Adv. in Catalysis*, **33**, 199(1985).
13. Thangaraj, A., Kumar, R. and Ratnasamy, P.: *Applied Catalysis*, **57**, L1(1990).
14. Kraushaar, B. and Van Hooff, J. H. C.: *Catalysis Letters*, **2**, 43(1989).
15. Clerici, M. G.: *Applied Catalysis*, **68**, 249(1991).
16. Notari, B.: "Structure-Activity and Reactivity Relationships in Heterogeneous Catalysis", Elsevier, Amsterdam(1991).
17. Kraushaar, B. and Van Hooff, J. H. C.: *Catalysis Letters*, **1**, 81(1988).
18. Dessau, R. M. and Kerr, G. T.: *Zeolites*, **4**, 315(1984).
19. 김건중, 정상진, 김태준, 권이묵: 화학공학, **25**, 477(1987).
20. Perego, G., Bellussi, G., Corus, C. and Taramasso, M., Buonomo, F. and Esposito, A.: "New Developments in Zeolite Science and Technology, Kodansha and Elsevier, Tokyo(1986).
21. Reddy, J. S., Kumar, R. and Ratnasamy, P.: *Applied Catalysis*, **58**, L1(1990).
22. Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P.: *J. of Catal.*, **130**, 1(1991).
23. Thangaraj, A., Kumar, R. and Sivasanker, S.: *Zeolites*, **12**, 135(1992).
24. Olah, G. A., Paker, D. G. and Yoneda, N.: *Angrew Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 909(1978).
25. Tatsumi, T., Nakamura, M. and Tominaga, H.: "Catalytic Science and Technology", Kodansha, Tokyo, vol. 1, 213(1990).