

Titanium silicalite I 촉매의 제조 및 n-hexane의 액상 산화반응 특성

김정규* · 고용식 · 김태진 · 안화승†

인하대학교 공과대학 화학공학과

*력키기술연구원

(1995년 1월 13일 접수, 1995년 5월 12일 채택)

Preparation of a Titanium Silicalite I Catalyst and Its Liquid Phase n-Hexane Oxidation Characteristics

Jung Kyu Kim*, Yong Sik Ko, Tae Jin Kim and Wha Seung Ahn†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

*Lucky Research Park

(Received 13 January 1995; accepted 12 May 1995)

요 약

티타늄 실리카라이트 I 촉매를 다양한 방법으로 수열합성하고 제반 합성인자들의 촉매입자 형태에 대한 영향을 구체적으로 검토하였다. XRD, SEM, IR, ^{29}Si MAS NMR, UV-VIS DRS 및 EXAFS 분석을 통하여 물리화학적 특성을 살펴보았으며, 과산화수소를 산화제로 n-헥산의 액상 산화반응을 수행하여 제조한 촉매의 반응특성을 고찰하였다. 적당량의 TPAOH, 알콕사이드 실리카, 수화과정 중의 연속적인 물 보충, 그리고 빠른 수열합성 반응기의 가열이 작은 제올라이트 결정을 얻는데 유리하였다. n-헥산의 산화반응에서는 2,3-알콜과 함께 2,3-케톤이 연속적인 산화 경로를 통하여 생성되었고, 2-헥산올이 3-헥산올을 보다 빠르게 산화되었다. 메탄올과 아세톤이 용매로서 우수하였고, 적당량의 용매하에서 과산화수소/n-헥산의 몰비가 2 정도에서 반응이 우수하였다.

Abstract—Titanium silicalite 1 catalysts were prepared using various hydrothermal synthesis methods and the effects of synthesis parameters on the catalyst morphology were investigated. XRD, SEM, IR, ^{29}Si MAS NMR, UV-VIS DRS, and EXAFS analysis were then performed to evaluate its physico-chemical properties. For its catalytic property study, liquid phase n-hexane oxidation using H_2O_2 as an oxidant was carried out. It was established that an adequate amount of TPAOH, alkoxide silicon source, continuous water replenishment during the hydrolysis process and fast heating of the hydrothermal reactor vessel are necessary in order to obtain small zeolite crystals. In the n-hexane oxidation, 2,3-hexanol and 2,3-hexanone were produced via successive oxidation sequences, and 2-hexanol was found to be more quickly oxidized to ketone than 3-hexanol. Methanol and acetone were superior as a solvent, and under non-excess solvent condition, n-hexane/ H_2O_2 mole ratio of 2 was found adequate for the better conversion.

1. 서 론

Titanium-silicalite 1(TS-1)은 MFI 구조의 ZSM-5

제올라이트에 알루미늄 대신 티타늄이 구조 내에 들어가 있는 촉매로서, 1983년 Taramasso 등[1]에 의해 합성 방법이 처음 발표되었으며, 과산화수소를 산화제로 이

용한 여러 가지 유기물질의 선택적 산화반응에 우수한 기능을 발휘하는 것으로 알려졌다. 벤젠에서 페놀[2], 페놀에서 catechol[3]을 제조할 수 있으며, 올레핀의 epoxidation[4, 5], 케톤의 ammoximation[6-8], 포화탄화수소로부터 알콜이나 알데히드/케톤의 합성[9, 10]에 대한 연구결과가 근래 꾸준히 발표되고 있다. 과산화수소를 산화제로 사용하는 TS-1의 산화반응들은 공통적으로 TS-1 내부의 티타늄이 과산화수소와 반응하여 표면에 생성된 peroxy-titanate 중간체를 거쳐서 반응이 진행된다고 믿어지고 있다.

TS-1의 수열합성 특허 방법[1]은 구조배향제로 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH)를 사용하여 실리콘과 티타늄의 알콕사이드 혼합물을 수화반응시켜 얻은 반응액을 고압반응기 내에서 반응시켜 합성하거나, 콜로이드 실리카와 peroxytitanate를 반응시켜 제조하며, 그 밖에 무정형 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 침전물에 TPAOH를 건조함침시켜서 수열합성하거나[11], $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 를 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 로 처리하여 얻는 방법[12]이 발표되었지만 제조한 촉매의 구조적 특성에 대해서는 알려진 바가 제한되어 있고, 후자의 경우는 과산화수소에 의한 산화반응이 진행되지 않는다고 밝혀졌다[13]. 따라서 문헌에 제시된 방법은 여러 가지이나 그 물리화학적 특성에는 각기 차이가 있다. TS-1의 수열합성에서는 일반적으로 알칼리금속의 불순물이 존재할 경우 결정구조의 변화 및 이에 따른 비활성화가 일어나므로 기존의 제올라이트와 같이 알칼리 분위기에서 합성할 수 없다[14]. 또한 티타늄 알콕사이드의 독립적인 수화반응에 의한 TiO_2 의 침전을 최소화하는 것이 활성이 우수한 촉매를 제조하는데 중요하다.

TS-1 분자체에 대한 물리화학적 특성분석에 대한 연구는 IR 분석을 통한 970 cm^{-1} 의 흡수띠와 XRD를 통한 orthorhombic 구조의 확인이 기본적으로 수행되고 있으며[15, 16], 구조 내 티타늄의 상태를 확인하기 위한 EPR[17], 티타늄의 결합배위에 관한 ^{29}Si NMR 결과가 보고되었다[18]. TS-1 내 티타늄의 위치를 살펴보기 위해서 UV-VIS DRS spectroscopy를 사용하고 있으며[17, 19], Raman spectroscopy를 병행하여 구조 내·외의 티타늄 상태를 확인한 연구사례도 발표되었다[20]. 최근 들어서는 X-ray absorption technique(XANES/EXAFS)을 이용하여 티타늄의 배위상태 및 주위환경에 대해서 연구가 수행되었다.

본 연구에서는 TS-1 촉매의 제조에 미치는 제반 합성조건들의 영향을 구체적으로 검토하였으며, 실리카源, 온도, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, TPAOH/ SiO_2 와 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 등의 영향을 입자 형태와 연관지어 고찰하였다. 또한 n-헥산의 과산화수소에 의한 액상 산화반응을 3상 반응기 내

에서 수행하여 TS-1 촉매의 반응특성을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

(방법 I) 200 ml pyrex-용기에 미리 계산한 양의 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 넣고 교반시키며 tetraethyl orthotitanate(TEOT)를 한방울씩 적하한다. 다음에 20% tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH)를 서서히 주입하고 격렬히 교반하여 방치한 다음, 70-80°C로 가열하여 TEOS와 TEOT의 수화반응을 진행시킨다. 이 때 생성된 에탄올과 함께 증발되는 물을 때때로 3차 증류수로 보충한다. 최종 반응물의 몰비는 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 32.7$, $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2 = 0.46$ 이며, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비는 수화반응단계에서 증발된 물이 없다고 가정하여 60 정도로 맞추었다. 얻어진 유백광의 반응모액을 테프론 처리한 고압 반응기에 넣고 175°C 오븐 내에서 교반없이 5일간 수열합성하거나, 교반시키며 전열팬드로 가열시킨 autoclave에서 처리하였다. 반응 종료후 제올라이트 결정을 뜨거운 증류수로 충분히 세척 여과한 다음 100°C에서 12시간 건조하고 550°C에서 6시간 소성하였다.

(방법 II) 200 ml pyrex-용기에 일정량의 TEOS와 20% TPAOH를 혼합한 다음 교반하면서 isopropyl alcohol에 용해시킨 titanium tetrabutoxide[$\text{Ti}(\text{OBu})_4$]를 한방울씩 적하한 다음 TPAOH를 추가하고 70-80°C로 가열하여 수화반응을 진행시킨다. 이 때 얻어진 최종 반응물의 몰비는 방법 I에서와 같으며 나머지 수열합성 과정 및 처리방법도 방법 I과 동일하다.

(방법 III) TEOT를 증류수에 교반하며 적하하여 흰색 젤 형태의 부유물을 얻은 후 5°C로 냉각시킨다. 5°C로 냉각시킨 일정량의 30% 과산화수소 용액을 주입한 후 2시간 정도 서서히 교반한다. 맑은 오렌지색 용액이 생기면 5°C로 냉각시킨 20% TPAOH 용액을 첨가하고, 1시간 후 일정량의 콜로이드 실리카(Ludox AS-40, 40%)를 넣고 교반하며 상온에서 하루동안 방치한다. 생성된 tetrapropylammoniumperoxititanate(TPAP)와 실리카를 70-80°C에서 교반하며 3시간 정도 반응시키고, 수열합성 반응기에 넣어 방법 I과 동일하게 처리하였다. 최종 반응물의 몰비는 다음과 같다.

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 5.06, \text{TPA}^+/\text{SiO}_2 = 0.89, \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 41.7$$

2-2. 촉매의 물성 조사

제조한 촉매의 X선 회절분석은 X-ray diffractometer (Phillips, PW 1710, Target : CuK α , Filter : Ni)를 사용하여 분석하였다. 결정의 형태와 크기는 주사전자현

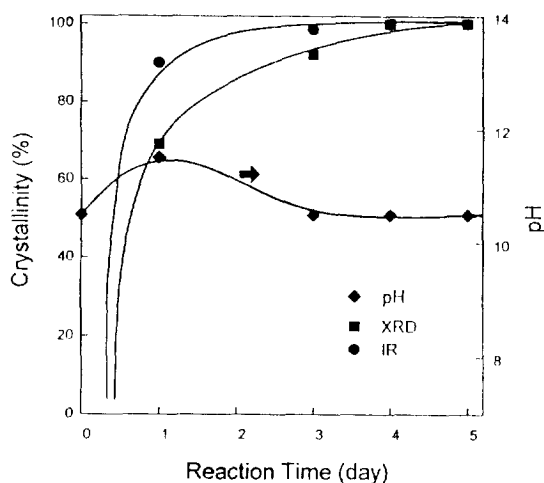


Fig. 1. Variation of crystallinity and pH on Ti-silicalite 1 crystallization at 175°C.

미경(SEM, Hitachi X-650)으로 살펴보고, IR spectrum(Bruker IFS 48)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 400-1400 cm^{-1} 범위에서 투과도를 측정하였다. Solid state ^{29}Si MAS NMR spectrum(Bruker 400 MSL)은 79.5 MHz, 3 KHz spin rate의 조건에서 얻었으며, UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary-2200)는 750-210 nm의 영역에서 측정하였다. X-ray absorption spectroscopy 결과는 티타늄에 대해 4950-5000 eV의 XANES/EXAFS 영역에서 얻었으며, 일본 쓰쿠바의 Photon factory에서 수행하였다.

2-3. n-헥산 반응실험

n-헥산 액상 산화반응은 환류냉각기를 부착시킨 250 ml pyrex반응기를 사용하여 교반시키며 50-70°C 범위에서 수행하였다. n-헥산 115 mmol과 30% 과산화수소 240 mmol에 45ml의 용매를 섞고 촉매를 0.5-1.0 g 넣어 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료후에는 과량의 용매를 추가하여 유기상과 무기상을 균일화시킨 다음 톨루엔을 내부 표준물질로 사용하여 생성물을 25 m capillary column(CBP20-M25-025)이 부착된 GC(FID, Shimadzu model 14A)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Titanium silicalite 1 촉매 합성인자의 영향

다음의 조성에 해당하는 반응기질을 기준으로 하여, TS-1 제조에 미치는 합성조건의 영향을 검토하였다.

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 32.7 \quad \text{TPA}^+/\text{SiO}_2 = 0.46 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 60$$

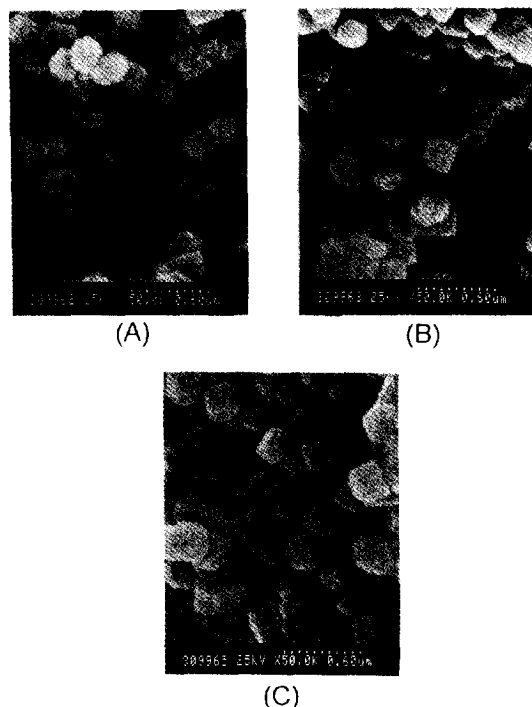


Fig. 2. SEM photographs of Ti-silicalite 1 synthesized with different reaction time.

(A) 1 day, (B) 3 days, (C) 5 days

Fig. 1에 175°C에서 수열합성한 TS-1의 시간에 따른 결정화도와 pH 변화를 표시하였다. IR에 의한 결정화도는 550 cm^{-1} 의 흡수밴드(pentasil 계열 제올라이트의 특성 피크)를 450 cm^{-1} 의 흡수밴드(구조 내 TO_4 의 내부진동 피크)로 나누어 산출하였으며, $2\theta = 7-9^\circ$ 사이와 $2\theta = 22-24^\circ$ 사이의 특성 피크들에 대한 높이의 합을 상대적으로 표준화하여 산출한 XRD에 따른 결정화도보다 다소 높은 값을 나타내고 있으나 동일한 경향을 보이고 있다. pH 변화의 경우 TS-1은 Na^+ 가 없는 조건에서 합성해야 하므로 다소 낮은 pH 값으로 출발하고 있으나(pH=10.6), 결정화도가 급증하는 곳에서 비교적 pH의 증가가 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 결과는 SiO_2 unit가 제올라이트 구조에 들어가면서 free base 증가를 수반하기 때문으로 알려져 있다. Fig. 2에 수열합성 시작후 1, 3, 5일에 얻어진 TS-1 결정의 SEM 사진을 나타내었으며, 이에 의하면 1일 후에도 상당히 결정성이 좋은 시료를 얻을 수 있었고, 5일 후의 시료는 3일 후의 시료와 비교하여 결정화도는 거의 같으나 결정 크기가 다소 증가하였음을 알 수 있었다. 결정의 크기는 약 0.3 μm 정도였다. 수열합성 시작후 12시간이 지난 후에 얻은 시료는 여과 분리할 수 없을 정도이나 극미세한 결정이

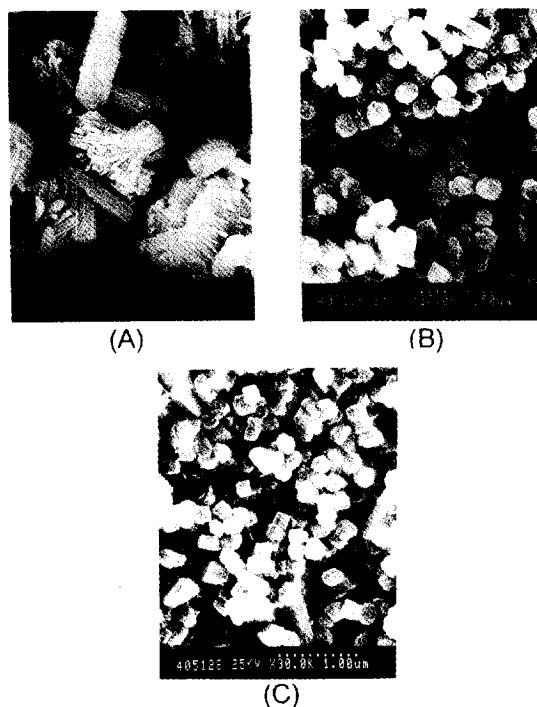


Fig. 3. SEM photographs of Ti-silicite 1 synthesized with different $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ mole ratios.

(A) $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.55$, (B) $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.46$, (C) $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.35$

생성되었음을 건조하여 얻은 시료로 알 수 있었으며, 12시간과 24시간 사이에 급격한 결정성장이 이루어졌음을 알 수 있었다. 한편 여과 분리 및 건조과정을 통해 얻은 TS-1의 수율은 4일 정도 이후에 일정한 값을 나타내었다. TS-1 촉매의 제조를 오븐이 아닌 가열밴드를 열원으로한 autoclave에서 수행한 경우, 결정화시간이 3일로 단축되었으며, 얻은 결정의 크기도 $0.2\ \mu\text{m}$ 정도로 오븐에서 합성한 시료보다 작았다. Autoclave 내부에 열전쌍을 설치하여 내부온도를 측정해 본 결과 175°C 까지 오븐에서는 3시간, 가열밴드로는 30분 내에 승온이 가능하였으며, 가열속도가 빠를수록 결정화시간이 단축되고 작은 결정을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편 autoclave에서 합성할 경우에 교반의 유무는 TS-1 결정의 생성에 별다른 영향을 미치지 않았다.

Fig. 3은 TS-1 촉매의 결정형태에 대한 $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2$ 몰비의 영향을 나타낸 것이다. (B)가 기준조건($\text{TPAOH}/\text{SiO}_2=0.46$)에서 합성한 것으로 $0.3\ \mu\text{m}$ 크기의 균일한 결정을 나타내고 있으며, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2$ 몰비를 0.55로 증가시킨 (A)의 경우, $11\ \mu\text{m}$ 정도의 육각판상형의 결정과 길쭉한 판상형의 결정이 불규칙하게 엉켜있는 큰

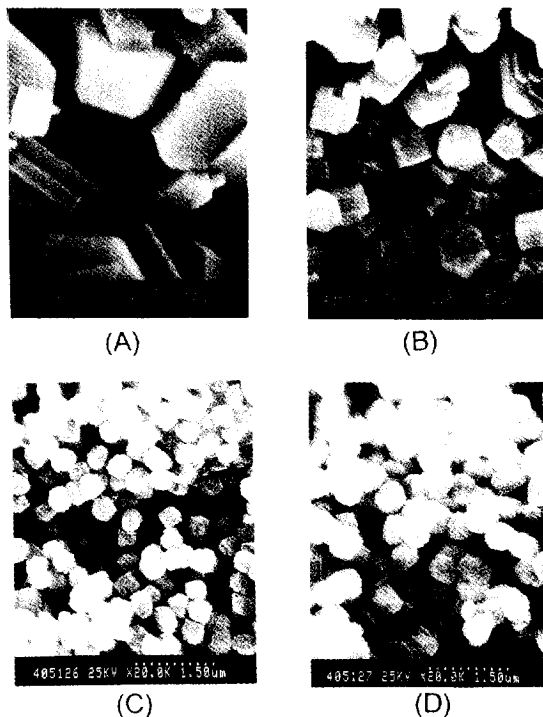


Fig. 4. SEM photographs of Ti-silicite 1 synthesized with different $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mole ratios.

(A) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$, (B) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$, (C) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$, (D) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=100$

덩어리가 생성되었고, $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2$ 몰비를 0.35로 낮춘 경우에는 기준조건에서 합성한 시료와 같은 형상의 $0.2\ \mu\text{m}$ 정도의 결정이 생성되었다. XRD 분석상으로 모든 시료들은 다른 상의 존재없이 MFI 구조를 나타내었으나 TPAOH 의 함량이 높은 (A)의 경우, 얻어진 촉매의 수율이 기준시료의 약 1/5 정도에 불과하였고, (C)의 경우도 크기가 작아 여과과정의 손실이 있어서, (B)의 조건이 가장 바람직하였다. 높은 TPAOH 농도하에서 TS-1의 수율감소는 Thangaraji 등[21]도 보고한 바 있다.

Fig. 4에 반응기질의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비가 결정형태에 미치는 영향을 살펴보았다. 반응기질을 기준 몰비로 혼합하고 수화반응을 진행시킨 다음 반응모액을 넷으로 나누어 (A)와 (B)는 추가로 증류수를 첨가하지 않고 가열하여 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비를 20과 35로 조정하였고 (C)는 기준 조건의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=60$ 인 시료이며, (D)는 증류수를 추가로 첨가하여 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=100$ 으로 조제한 시료이다. (A)와 (B)는 반응기질을 준비할 때 가열과정에서 물을 증발된 만큼 계속해서 보충하는 것이 작은 TS-1 결정을 얻는데 매우 중요한 영향을 미친다는 것을

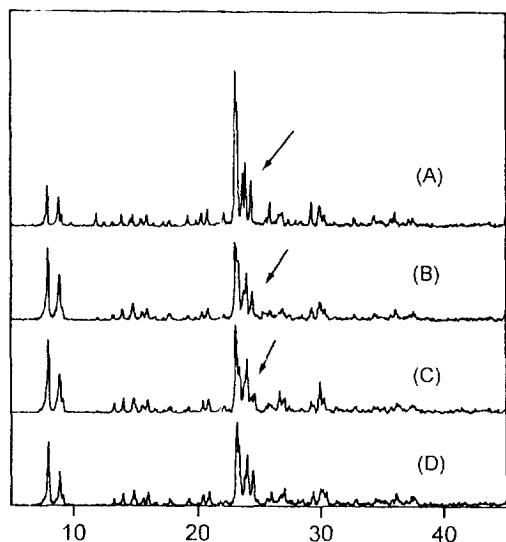


Fig. 5. XRD patterns of Ti-silicalite 1 and silicalite 1. (A) TS-1(TEOS), (B) TS-1(Ludox), (C) silicalite 1, (D) ZSM-5

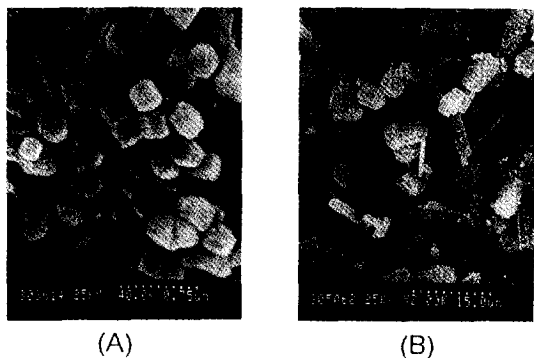


Fig. 6. SEM photographs of Ti-silicalite 1 synthesized with different silica source. (A) TEOS, (B) Ludox

시사하고 있는데, 물의 증발에 따라 TPAOH의 농도가 증가되어 Fig. 3에서 검토한 바와 같이 결정이 커지게 된 것으로 생각된다. (C)와 (D)의 경우는, 반응기질의 희석효과를 나타낸 것으로 볼 수 있으며 반응기질의 농도가 높은 쪽이 작은 결정을 얻는데 유리하다는 것을 알 수 있었고 이 결과는 van der Pol과 van Hooft[22]의 실험결과와도 일치하고 있다.

3-2. Titanium silicalite I의 물성 조사

Fig. 5에 수열합성한 티타늄 실리카라이트 1의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. TS-1의 회절 패턴은 ZSM-

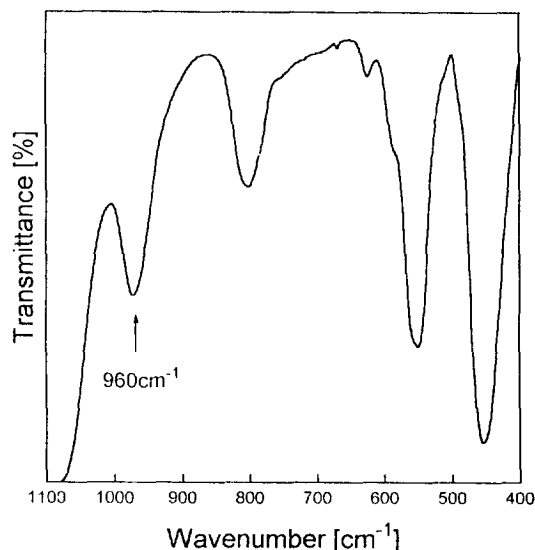


Fig. 7. IR spectra of Ti-silicalite 1.

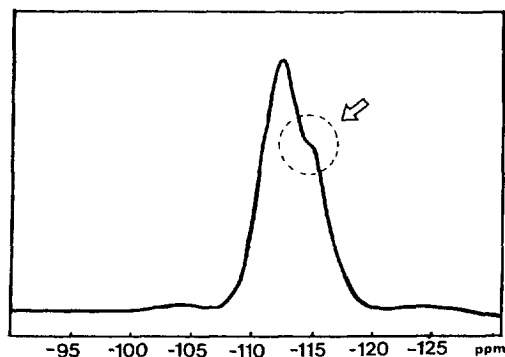


Fig. 8. ^{29}Si MAS NMR spectra of Ti-silicalite 1.

5와 흡사하며 2θ 값이 약 24.5° 와 29.2° 에서 single reflection을 나타내는 orthorhombic 구조를 이루고 있고, 같은 2θ 값에서 double reflection을 나타내는 monoclinic 구조의 순수한 silicalite 1과 미세한 차이가 존재한다. 이러한 X-선회절분석 결과는 수열합성 방법에 관계없이 동일하게 얻어졌으며, TS-1 제조에는 실리카원으로 TEOS나 콜로이드 실리카가, 티타늄원으로는 TEOT, Ti(OBu)₄, 또는 TPAP가 모두 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

합성한 TS-1 촉매의 전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. TEOS를 사용하여 오븐에서 제조한 경우 cuboid 형태의 $0.3\mu\text{m}$ 크기의 균일한 결정이 얻어졌으며, ludox를 사용하여 제조한 촉매의 경우 $7\mu\text{m}$ 크기의 길쭉한 육각판형의 결정이 생성되었다. 한편 TS-1 촉매의

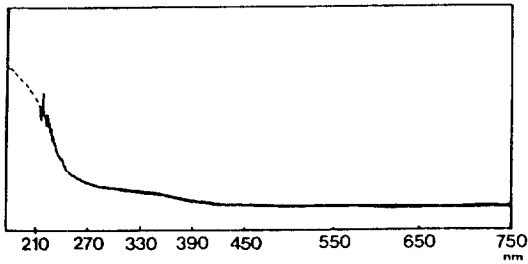


Fig. 9. UV-VIS DRS spectra of Ti-silicalite 1.

형상은 티타늄원에 영향을 받지 않았다.

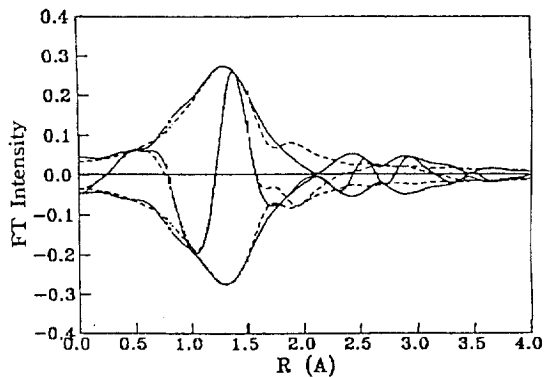
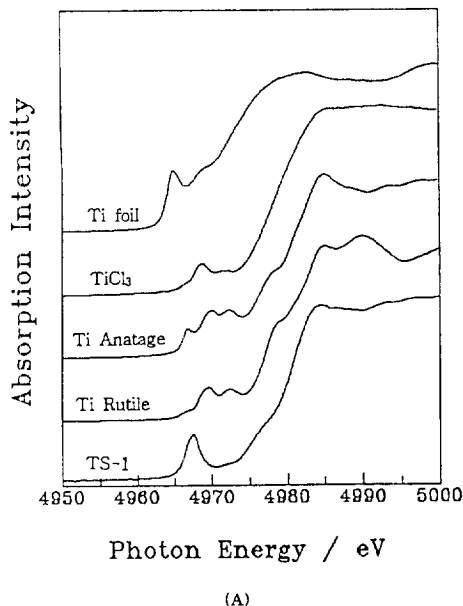
Fig. 7은 합성한 TS-1의 IR spectrum을 나타낸 것이다. Pentasil형 제올라이트의 특징적인 밴드가 1100, 800, 550 cm^{-1} 에서 관찰되며, TS-1의 특징으로 알려져 있는 960 cm^{-1} 의 피크가 잘 나타나 있다. 이 특성 피크는 ZSM-5나 silicalite 1, 또는 TiO_2 에서는 관찰되지 않았다. 970 cm^{-1} 의 TS-1 특성 피크는 촉매 표면의 $\text{Ti}=\text{O}$ 또는 $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ 의 asymmetric stretching 때문으로 알려져 있으며, 구조 내 티타늄 함량에 따라 상대적인 크기가 변화한다고 보고되었다[15].

Fig. 8은 합성한 TS-1의 ^{29}Si MAS NMR spectrum이며 TS-1의 특징으로 -116 ppm 근처에서 나타나는 피크 shoulder가 관찰되었다. 제올라이트의 ^{29}Si NMR spectrum에서 ^{29}Si 의 chemical shift는 SiO_4 의 사면체의 산

소와 결합하는 원자의 종류 및 수에 의해서 결정된다. TS-1의 경우 -116 ppm의 shoulder는 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 결합을 갖고 있는 사면체 내에서 Si의 일그러짐 때문으로 알려져 있다[18].

일반적으로 TS-1의 산화반응 촉매기능은 구조 내 티타늄의 존재에 기인하는 것으로 알려져 있으며[23], 구조의 티타늄은 과산화수소의 분해반응을 촉진시키므로 바람직하지 않다[14, 24]. TS-1 시료에 대한 750-210 nm 영역의 UV-VIS DRS spectrum을 Fig. 9에 나타내었다. 295 nm 보다 짧은 파장에 대한 강한 흡수로 미루어 보아, 티타늄이 TS-1의 구조 내에서 사면체 배위를 갖고 있음을 알 수 있다. 구조 외에서 팔면체 배위를 갖는 티타늄은 325 nm 근처에서 흡수가 일어난다고 알려져 있으나[20], TS-1에 흡착된 미량의 수분에 의해서도 330 nm 근처의 흡수가 생긴다는 보고가 있다[19]. 피크의 상대적 크기로 미루어 구조 외의 티타늄은 거의 존재하지 않는다고 생각된다.

Fig. 10은 합성한 TS-1 시료의 EXAFS 분석 결과이다. TS-1의 absorption pre-edge 피크를 몇가지 티타늄 표준시료와 함께 비교한 (A)의 결과에서 보면 TS-1의 경우 4965-4975 eV의 signal이 단일 봉우리 형태로 나타나서 tetrahedral 구조(과동형의 완전한 형태이면 octahedral 구조)로 티타늄이 존재한다고 생각할 수 있으며, 이것은 문헌에 보고된 패턴[25]과도 일치하는

Results of the curve fit of Ti XAFS spectrum for TS-1. (κ^1 -weighting)

atomic pair	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å})^2$	$\sigma^{(3)}(\text{Å}^3)$
Ti-O	4.97	1.82	0.005	-0.00052

- 1) $N(\pm 1.0)$, $R(\pm 0.01)$ and $\sigma^2(\pm 0.0010)$.
- 2) $\sigma^{(3)}$ was included to account for the asymmetric effect
- 3) σ^2 for Ti in TS was 0.001, the average values for Ti foil and TiO_2

Fig. 10. EXAFS analysis of Ti-silicalite 1.

(A) Pre-edge spectra, (B) K^1 weighted Fourier transforms of TS-1(—) and its best fitted spectrum(---)

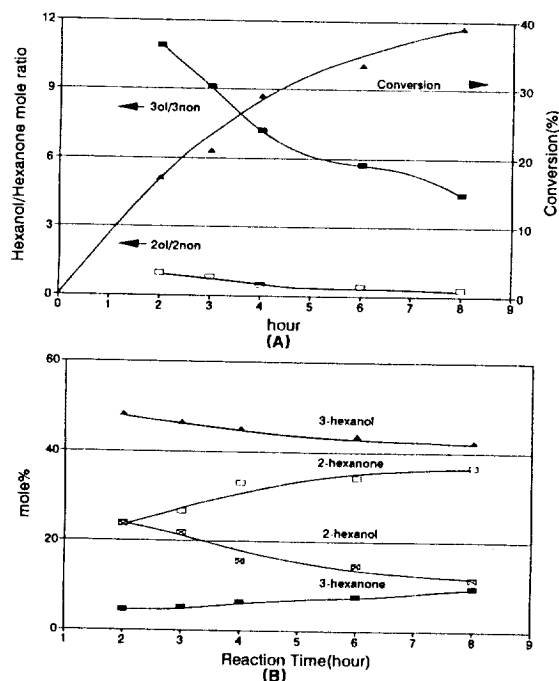


Fig. 11. The effect of reaction time on conversion and products distribution.

(0.5 g TS-1, 115 mmole of n-hexane, 240 mmole of H_2O_2 , 45 ml of acetone)

결과이다. TS-1의 EXAFS 영역은 티타늄 주위 원자로부터의 back-scattering에 의한 역진동 signal이 미약해서 정확한 curve-fitting 작업을 수행하기 대단히 어렵다고 알려져 있다[26]. 최근에 얻은 TS-1의 transmission EXAFS 영역의 자료 중 비교적 signal이 좋은 결과에 대해서 Fourier 변환을 수행하여 그 결과를 (B)에 나타내었다. 주로 Ti-O의 결합길이 및 배위수를 살펴보기 위해서 k^1 의 가중인자를 사용하였으며 배위수가 약 5를 갖는 피크가 phase 교정 후에 1.82 \AA 에서 나타났고, 3.4 \AA 주변에 다른 피크가 나타나지 않으므로 티타늄 원자들이 잘 격리되어 TiO_2 로는 존재하지 않는다고 판단된다.

3-3. n-헥산 산화반응 특성

Fig. 11에 반응시간의 경과에 따른 n-헥산 산화반응의 전환율 및 생성물 분포를 나타내었다. n-헥산의 과산화수소에 의한 산화반응의 생성물로는 2,3-헥산올과 2,3-헥사논이 얻어졌으며, 3-헥산올+3-헥사논의 양이 2-헥산올+2-헥사논의 양과 거의 같게 2, 3위치의 탄소까지 거의 균등하게 산화되었고, 말단 메틸기의 산화생성물은 생성되지 않았다. TiO_2 와 silicalite 1 또는 이들의 물리적

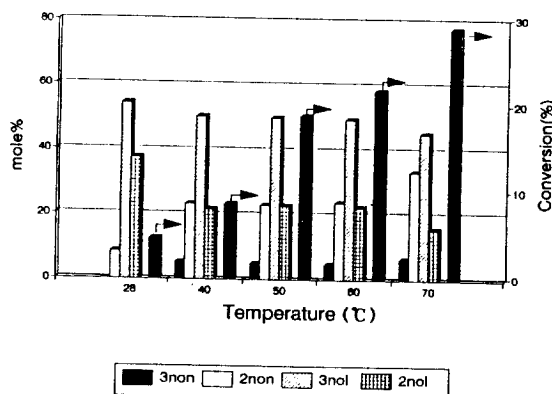


Fig. 12. The effect of reaction temperature on conversion and products distribution.

(0.5 g TS-1, 115 mmole of n-hexane, 240 mmole of H_2O_2 , 45 ml of acetone, 4 hours)

혼합물에서는 반응이 전혀 진행되지 않으므로, n-헥산의 산화반응은 TS-1 구조 내 티타늄에 기인함을 알 수 있었다. 생성된 알콜은 연속적으로 산화되어 케톤을 생성하며, 2-ol/2-none의 비가 3-ol/3-none의 농도비 보다 훨씬 작아서 2-ol이 3-ol 보다 빠르게 반응함을 알 수 있었다. 반응 시작후 8시간까지 n-헥산의 산화반응이 꾸준히 일어나고 있으며, 16시간 반응시킨 후의 전환율은 8시간 반응의 경우 보다 약 8% 정도만 증가하였다. Tatsumi 등[27]은 이와같이 전환율이 한계값에 이르는 것은 촉매 내부가 생성물에 의해 채워지기 때문이라고 설명하였다. 반응 후에 회수하여 $550^{\circ}C$ 에서 소성한 촉매는 촉매활성을 완전히 회복하였으며, 반응 종료후에도 상당량의 과산화수소가 반응액에서 검출되었으므로, 촉매의 비활성화나 과산화수소의 완전소모 때문에 반응속도가 감소되는 것이 아님을 알 수 있었다.

반응온도를 상온에서 $70^{\circ}C$ 까지 증가시키며 촉매의 활성을 검토한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 4시간 반응시킨후 측정된 전환율은 온도의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. $28^{\circ}C$ 에서 4시간 반응시켰을 경우 생성물 중 2-헥산올, 3-헥산올의 분율은 높은 반면 이들 알콜의 연속적인 산화로 생성되는 헥사논의 분율이 아주 낮음을 볼 수 있었고, 3-헥사논은 생성되지 않았다. 한편 40, 50, $60^{\circ}C$ 의 경우에는 온도증가에도 불구하고 생성물 분포에는 큰 차이가 없으나 $70^{\circ}C$ 에서는 케톤류의 분율이 다소 증가된 것을 볼 수 있었다.

Fig. 13에 용매의 양이 n-헥산의 전환율 및 생성물 분포에 미치는 영향을 나타내었다. 본 실험에서는 극성 용매로서 아세톤을 사용하였다. TS-1에 의한 산화반응은 固相-水相-油相이 공존하는 복잡한 반응계이다. n-

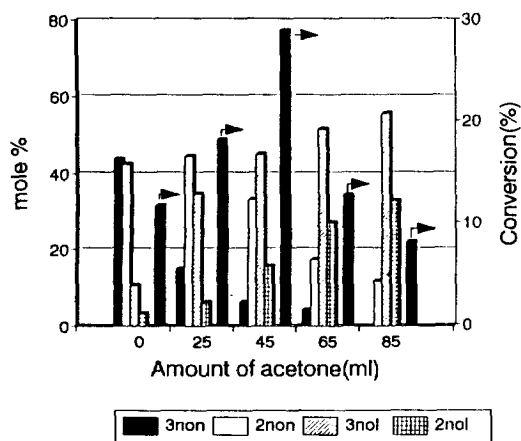


Fig. 13. The effect of solvent quantity on conversion and products distribution.

(0.5 g TS-1, 115 mmole of n-hexane, 240 mmole of H_2O_2 , 70°C, 4 hours)

헥산과 산화제인 과산화수소 수용액은 서로 층 분리가 명확히 일어나며 격렬히 교반하여도 잘 섞이지 않는다. 용매없이 교반하면 n-헥산이 水相내부에 에멀전 상태가 되어 水相-油相간의 접촉면적이 증가하므로 반응이 가속되기는 하지만 반응속도는 빠르지 않다. 한편 TS-1 입자는 水相에 분산되어 있다가 교반 중에 n-헥산과 접촉하는 것으로 생각된다. Huybrechts 등[10]은 TS-1 촉매상에서 n-헥산과 과산화수소의 반응은 n-헥산이 촉매표면에 도달하기까지의 액상 확산이 율속단계이며 극성용매를 사용하면 액상 확산속도를 증가시켜 전환율을 높인다고 하였다. Fig. 13에 의하면 용매를 첨가하지 않고 반응시킬 경우 전환율은 13% 정도였으며 1차 산화된 헥산올이 세공 내에서 빨리 확산해 나올 수 없으므로 n-헥산과 경쟁적으로 산화되어 생성된 케톤의 분율이 대단히 높은 것을 볼 수 있다. 용매의 양이 증가할수록 1차 산화 생성물인 헥산올의 분율이 점점 증가하고 헥사논의 분율은 감소하여 용매를 80 ml 첨가한 경우 3-헥사논은 생성되지 않았다. 이것은 용매의 양이 증가되면서 세공 내부의 헥산올이 빠르게 확산되어 나오기 때문에 2차 산화의 가능성이 줄어들어 생성물 중 헥사논의 분율이 적어지기 때문으로 생각된다. 한편 용매량이 45 ml를 넘어서면 전환율이 감소하며 용매량이 85 ml 이상인 경우에는 용매를 첨가하지 않았을 때 보다도 전환율이 낮았다. 이는 용매량이 증가됨에 따라 반응물인 n-헥산과 과산화수소는 균일상에 가까워지는 반면, 이들의 농도가 희석되기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 14는 용매의 종류가 n-헥산의 산화반응에 미치는 영향을 나타내고 있다. 메탄올의 경우 아세톤을 용매로

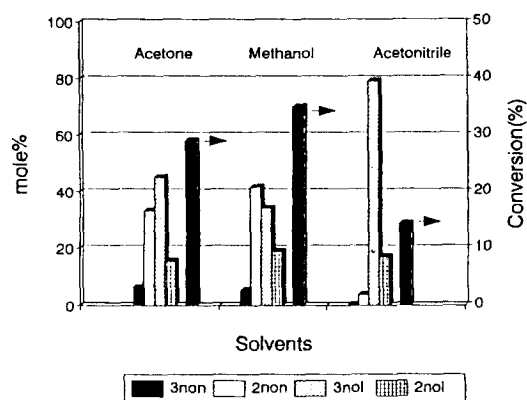


Fig. 14. The effect of solvent on conversion and products distribution.

(0.5 g TS-1, 115 mmole of n-hexane, 240 mmole of H_2O_2 , 45 ml of solvent, 70°C, 4 hours)

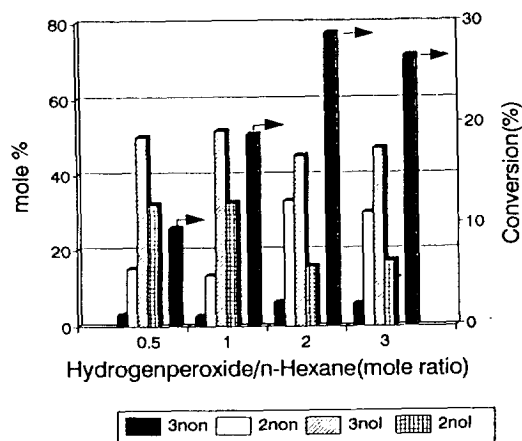


Fig. 15. The effect of reactant mole ratio on conversion and products distribution.

(0.5 g TS-1, 45 ml of acetone, 70°C, 4 hour)

사용했을 때보다 전환율이 다소 높았으며, 아세토니트릴은 상용제로 사용한 3가지 용매 중 n-헥산 반응의 전환율이 가장 낮았고 헥산올에서 헥사논으로의 2차적인 산화도 많이 진행되지 않았다. 이로서 용매의 종류가 반응성에 영향을 미치는 것은 확인되었으나 그 정확한 기능에 대해서는 계속 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 15에 과산화수소/n-헥산 몰비가 반응에 미치는 영향을 비교하였다. 과산화수소/n-헥산=2까지는 과산화수소 첨가량이 증가함에 따라 세공 내의 과산화수소 농도의 증가로 인해 반응속도가 증가하고 헥산올의 1차 산화반응도 활발히 진행되어 전환율과 헥사논의 분율이 증가하고 있다. 그러나 과산화수소/n-헥산의 몰비가 2

이상이 되면 전환율이 오히려 다소 감소하였는데 이것은 과산화수소에 의한 희석효과, 즉 세공내부에 다량 존재하는 과산화수소에 의한 n-헥산 등 반응물의 상대적인 농도감소와 산화제 양의 증가에 따른 비생산적 과산화수소의 분해로 인한 효과가 복합된 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 13의 용매량 증가에 따른 효과와 비교해 볼 때 과산화수소/n-헥산 몰비에 의한 반응물 희석이 전환율 감소에 미치는 효과는 그다지 크지 않은 것으로 판단된다.

n-헥산 반응실험과 동일한 조건에서 이소옥탄과 시클로헥산의 산화반응을 수행한 결과, 산화반응의 생성물을 얻을 수 없었으며, 이들의 분자 크기가 0.52×0.56 nm (straight channel), 0.54×0.56 nm (zig-zag channel) 인 세공경 보다 크므로 내부 확산이 어려울 것으로 판단된다. 산화제를 과산화수소 대신 t-butyl hydroperoxide를 이용하여 n-헥산의 산화반응을 시켰을 때 반응이 전혀 진행되지 않는 것도 마찬가지 이유이며 이로서 TS-1 촉매의 활성점이 세공 내부에 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) TS-1 제조에는 실리카원으로 TEOS나 콜로이드 실리카가, 티타늄원으로는 TEOT, $Ti(OBu)_4$, 또는 TP-AP가 모두 적합함을 알 수 있었다. TEOS를 사용하여 제조한 경우 cuboid 형태의 $0.3 \mu m$ 크기의 균일한 결정이 얻어졌으며 Ludox를 사용하여 제조한 촉매의 경우 $7 \mu m$ 크기의 길쭉한 육각판형의 결정이 생성되었다.

(2) UV-VIS DRS spectrum의 295 nm 보다 짧은 파장에 대한 강한 흡수로부터, 티타늄이 TS-1의 구조 내에서 사면체 배위를 갖고 있음을 알 수 있었고, EXAFS 분석결과 absorption pre-edge 피크가 단일 봉우리 형태로 나타나 tetrahedral 구조로 티타늄이 존재한다고 생각할 수 있었다. 배위수가 약 5를 갖는 피크가 phase 교정 후에 1.82 \AA 에서 나타났고, 3.4 \AA 주변에 다른 피크가 나타나지 않으므로 티타늄 원자들이 잘 격리되어 TiO_2 로는 존재하지 않는다고 판단된다.

(3) 적당량의 TPAOH, 알콕사이드 실리카, 수화과정 중의 연속적인 물 보충, 그리고 빠른 수열합성기의 가열이 작은 제올라이트 결정을 얻는데 유리하였다.

(4) n-헥산의 과산화수소에 의한 산화반응의 생성물로는 2,3-헥산올과 2,3-헥사논이 얻어졌으며, 3-헥산올+3-헥사논의 양이 2-헥산올+2-헥사논의 양과 거의 같게 2, 3위치의 탄소가 거의 균등하게 산화되었고, 말단 메틸기의 산화생성물은 생성되지 않았다. 생성된 알콜은 연속적으로 산화되어 케톤을 생성하며, 2-ol/2-none의

비가 3-ol/3-none의 농도비보다 훨씬 작아서 2-ol이 3-ol 보다 빠르게 반응함을 알 수 있었다. 메탄올과 아세톤이 용매로서 우수하였고, 적당량의 용매하에서 과산화수소/n-헥산의 몰비가 2 정도에서 반응이 우수하였다.

감 사

본 연구는 과학재단 특정기초 연구과제(92-2500-07-01-3) 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 심심한 감사의 뜻을 표합니다. 또한 EXAFS 분석에 대한 출장비를 지원해 주신 포항공대 연구소와 자료 분석에 도움을 준 과학기술원 화학과 유룡 교수 연구실에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B.: U.S. Pat., 4, 410, 501(1983).
2. Thangaraj, A., Kumar, R. and Ratnasamy, P.: *Applied Catalysis*, **57**, L1-L3(1990).
3. Thangaraj, A., Kumar, R. and Ratnasamy, P.: *J. of Catal.*, **131**, 294(1991).
4. Tatsumi, T., Nakamura, M. and Tominaga, H.: "Catalytic Science Technology", vol. 1, S. Yoshida et al.(Editors), Kodansha, Tokyo, 213(1991).
5. Clerici, M. G., Bellussi, G. and Romano, U.: *J. of Catal.*, **129**, 159(1991).
6. Tvaruzkova, Z., Habersberger, K., Zilkova, N. and Jiru, P.: *Applied Catalysis A: General*, **79**, 105 (1991).
7. Thangaraj, A., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P.: *J. of Catal.*, **131**, 394(1991).
8. Tvaruzkova, Z., Petras, M., Habersberger, K. and Jiru, P.: *Catalysis Letters*, **13**, 117(1992).
9. Niwa, M., Yamazaki, K. and Murakami, Y.: *Chem. Lett.*, 441(1989).
10. Huybrechts, D. R. C., Buskens, P. L. and Jacobs, P. A.: "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysts", Ruiz, P. and Delmon, B.(Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 21(1992).
11. Padovan, M., Genoni, F., Leofanti, G., Petrini, G., Trezza, G. and Zecchina, A.: "Preparation of Catalysts V", Poncelet, G. et al.(Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 431(1991).
12. Skeels, G. W. and Flanigan, E. M.: "Zeolite Synthesis", Ocelli, M. L. and Robson, H. E.(Editors), ACS, Washington D.C., 421(1989).

13. Huybrechts, D. R. C., Vaesen, I., Li, H. X. and Jacobs, P. A.: *Catalysis Letters*, **8**, 237(1991).
14. Notari, B.: "Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis", Grasselli, R. K. and Sleight, A. W. (Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 243(1991).
15. Huybrechts, D. R. C., Buskens, P. L. and Jacobs, P. A.: *J. of Mol. Catalysis*, **71**, 128(1992).
16. Bellussi, G. and Fattore, V.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", Jacobs, P. A. et al. (Editors), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 78(1991).
17. Geobaldo, F., Bordiga, S., Zecchina, A., Giamello, E., Leofanti, G. and Petrini, G.: *Catalysis Letters*, **16**, 109(1992).
18. Kraushaar, B. and Van Hooff, J. H. C.: *Catalysis Letters*, **1**, 81(1988).
19. Boccuti, M. R., Rao, K. M., Zecchina, A., Leofanti, G. and Petrini, G.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 133 (1989).
20. Zecchina, A., Spoto, G., Bordiga, S., Ferrero, A., Petrini, G., Leofanti, G. and Padovan, M.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 251(1991).
21. Tangaraj, A., Eapen, M. J., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P.: *Zeolites*, **12**, 943(1992).
22. van der Pol, A. J. H. P. and van Hooff, J. H. C.: *Applied Catalysis*, **92**, 93(1992).
23. Perego, G., Bellussi, G., Corno, C., Taramasso, M., Buonomo, F. and Esposito, A.: "Proceedings of the 7th Int. Zeolite Conference", Tokyo, 129(1986).
24. Clerici, M. G.: *Applied Catalysis*, **68**, 249(1991).
25. Schultz, E., Ferrini, C. and Prins, R.: *Catalysis Letters*, 221(1992).
26. Behrens, P., Felsche, J., Vetter, S., Schults-Ekloff, G., Jaeger, N. I. and Nieman, W.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 678(1991).
27. Tatsumi, T., Nakamura, M., Yuasa, K. and Tomi-naga, H.: *Catalysis Letters*, **10**, 259(1991).