

티타늄 함유 제올라이트 촉매를 이용한 프로필렌 에폭시화반응

반한주 · 이규용 · 이종기 · 정성택 · 안희승[†]

인하대학교 화학공학과
402-701 인천시 남구 용현동 253
(2005년 10월 13일 접수, 2006년 1월 11일 채택)

Propylene Epoxidation using Titanium-containing Zeolite Catalysts

Han-Ju Ban, Kyu-Yong Lee, Joong-Ki Lee, Sung-Taik Chung and Wha-Seung Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Inha university, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 13 October 2005; accepted 11 January 2006)

요 약

티타늄 함유 제올라이트 촉매 TS-1과 Ti-MCM-22를 이용하여 과산화수소를 산화제로 한 프로필렌 에폭시화반응을 수행하였으며, 반응에 미치는 촉매량, 한계 반응물인 과산화수소의 양, 교반 속도, 반응 온도, 압력, 용매 및 생성물 억제 효과를 조사하였다. TS-1은 우수한 부분 산화반응 촉매로 표준 반응조건(45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt% H₂O₂, 메탄올 용매, 1,000 rpm 교반)에서 95% 이상의 H₂O₂ 전환율과 94% 이상의 산화프로필렌(propylene oxide, PO) 선택도를 얻을 수 있었다. 한편 아세토나이트릴(acetonitrile) 용매 하에서 반응 실험을 한 결과 Ti-MCM-22는 99%의 H₂O₂ 전환율과 100%에 근접하는 산화프로필렌 선택도를 보이며, 양론비에 가까운 수율을 보였다.

Abstract – Propylene epoxidation by H₂O₂ (30% aqueous) as oxidant was studied in a semi-batch reactor using TS-1 catalyst. Effects of reaction temperature, time, pressure, solvent, catalyst and H₂O₂ concentration on H₂O₂ conversion (limiting reagent) and product distribution were investigated. Potential inhibition by propylene oxide on the epoxidation rate was also examined. Ti-MCM-22 with MWW zeolytic structure was found to exhibit better performance than TS-1 with MFI structure, provide that a proper choice of solvent(acetonitrile) is made.

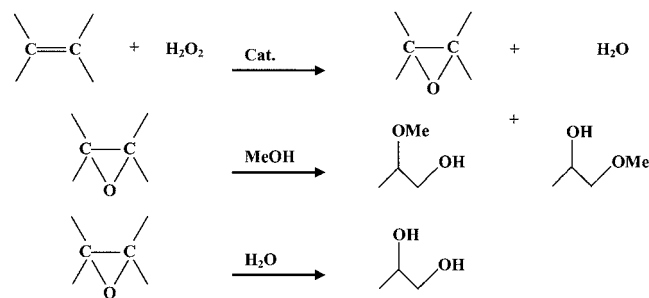
Key words: Propylene, Propylene Oxide, Epoxidation, TS-1, Ti-MCM-22

1. 서 론

산화프로필렌은 공업적으로 다양한 용도를 갖는 화학 중간체이며 폴리우레탄의 단량체인 polyol 제조에 활용되는 물질이다. 이 물질은 프로필렌의 hydroperoxide나 epichlorohydrin을 이용한 에폭시화 반응으로 제조하지만 유해성 높은 산화제를 이용하고, 발생하는 부생성물이 많은 문제점으로 인하여, 대체 합성 공정에 대한 관심이 집중되어 왔다. 이와 관련하여 과산화수소를 산화제로 사용한 프로필렌의 에폭시화 반응 경로가 환경친화적 PO 생산 공정이며 (Scheme 1참조), MFI(mobil five) 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 titanium silicalite-1(TS-1)가 온화한 반응 조건에서 우수한 에폭시화 반응 촉매로 보고되었다[1, 2].

Clerici 등[3]은 TS-1 촉매가 프로필렌을 포함한 다양한 종류의 올레핀의 에폭시화반응에 활성이 우수함을 처음 발표하였다. 메탄올/물 용매를 이용하여 40 °C에서 프로필렌을 반응한 결과 90 min 반응 후 약 90%의 과산화수소가 소모되었으며, 최대 97%의 PO 선택도

를 얻었다. Propylene glycol(PG)과 이의 monomethyl ether(PM)가 주요 부산물이었다. Thiele과 Roland[4]는 부산물의 생성을 줄이기 위해서 다양한 염기의 첨가 효과를 관찰하였으며, 중성의 Na₂SO₄나 약산성의 NaH₂PO₄가 촉매의 활성 감소 없이 PO 선택성을 개선된다고 하였다. 이들은 TS-1 촉매상에 defect 자리의 실라놀 그룹이 산 점으로 작용하여 부생성물을 발생하며, 일반적으로 일정한 염



Scheme 1. Propylene epoxidation reaction path and corresponding products using TS-1 catalyst and H₂O₂.

[†] To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whasahn@inha.ac.kr

의 수용액으로 중화시킬 수 있다고 하였다.

Chen 등[5]은 TS-1, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ xerogel, Ti-MCM-41 그리고 탈알루미늄 시킨 ZSM-5에 TiCl_4 를 후처리 방법으로 반응시킨(Ti-ZSM-5) 티타늄 함유 촉매 4가지를 제조하여 프로필렌의 에폭시화 반응에 적용하였다. 상온 상압에서 반응을 진행하였으며, 과산화수소의 전화율을 기초로 촉매의 TOF를 계산하였다. 오직 TS-1과 Ti-ZSM-5 촉매만이 활성을 나타내었으며, 사면체 배위의 티타늄 자리와 활성 종 주변의 소수성(hydrophobicity)이 반응에 중요함이 거듭 확인되었다. Ti-ZSM-5는 잔존하는 알루미늄에 의한 산점 효과로 인하여 PO보다 diol과 ether가 주로 생성되었다. 반응온도의 증가에 따라 반응 속도는 증가하지만 PO 선택성은 점차 감소하였고, 프로필렌의 용해도가 높은 메탄올 용매에서 반응이 촉진된다. 촉매의 비활성화는 550 °C에서 소성 처리한 후 촉매 활성을 회복하였지만, 일부 티타늄 성분의 반응 모액 내 용출 현상을 보고하였다. Li 등[6]은 실리카가 알루미늄보다 우수한 TS-1 지지체라고 보고하였는데, 알루미늄은 자체의 산점으로 인하여 PO의 개환반응을 조장하여 반응의 선택성을 PG나 그들의 PM으로 유도하기 때문이다. 한편, 구형의 불활성 지지체 외피에 분말 TS-1을 얇게 spray coating시킨 시료를 제조하여 PO 합성에 사용하였는데, 촉매 활성은 거의 대동소이하지만 실리카에 지지한 촉매보다 높은 PO 선택성과 과산화수소의 효율을 나타내었다. 전자의 짧은 diffusion 경로가 PO에서 PG/PM으로의 연속 반응과 과산화수소의 비생산적 분해 반응을 최소화 한 결과라고 해석되었으며, PO의 반응이 빠른 발열 반응이며 반응열의 해소가 효과적으로 진행된 점도 PO의 선택성에 기여하였다.

한편, PO 생산 공정에 있어 경제성을 개선하기 위해서 과산화수소의 직접적인 사용 대신에 귀금속 촉매를 TS-1에 첨가하여 산소와 수소의 혼합기체로부터 과산화수소를 *in-situ* 제조하여 반응에 사용하고자 하는 일련의 연구가 수행되었다[7-10]. 이들은 주로 특허로 출원이 되었는데, 프로필렌과 산소를 anthrahydroquinone(AHQ)의 산화단계에 투입하여 산소와 AHQ가 반응하여 발생하는 과산화수소를 이용해서 TS-1 촉매로 프로필렌을 에폭시화시켜서 PO를 얻는다. 수소와 산소의 기체 혼합물을 프로필렌과 반응시키는데 이 경우 귀금속 담지 TS-1을 이원 기능촉매로 사용하며, 귀금속 촉매가 과산화수소를 생성한다.

최근 액상 산화반응에 활성이 우수한 몇 가지 새로운 티타늄 함유 제올라이트 촉매들이 발표되었다. 그 중 가장 주목해 볼 필요가 있는 분자체 촉매는 Ti-MCM-22라고 할 수 있는데, MCM-22 제올라이트 분자체[11-13]는 12-membered ring(MR)과 10-membered ring(MR)의 독특한 3차원 세공 구조(MWW 구조)를 갖는 제올라이트이다. Ti-MCM-22는 합성에 fumed silica, tetrabutyl orthotitanate (TBOT), boric acid, deionized water 그리고 구조배양제로 hexamethyleneimine (HMI) 또는 piperidine(PI)을 사용하였다[14-16]. 단지 Si와 Ti가 포함된 gel을 가지고서는 MWW 구조의 티타늄 함유 실리카 분자체를 제조할 수 없었으므로 구조지지 보조제로 boric acid를 티타늄과 함께 사용한 합성 방법이 제안되었다. Ti-MCM-22는 Si/B=0.75 Si/Ti=100-10의 비에서 PI와 HMI의 두 가지 구조배양제 모두에 대해서 합성되었으며, 유기 template를 제거하기 위해 530 °C에서 소성한 결과 층상 구조를 잃고 sheet 사이에 정렬된 결합이 생겨 삼차원의 MWW 구조를 만들었음을 알 수 있었다. Ti-MCM-22는 cyclohexene과 1-hexene의 에폭시화반응에서 과산화수소나 TBHP 산화제에 관계없이 우수한 촉매 성능을 나타내었으나, 제조 방법이 어려운 관계로 일본의

Tatsumi 교수팀에서 발표한 연구 내용[14-16]이 전부이다.

본 연구에서는 만회분식형 액상 고압 반응기를 이용하여, 다양한 용매에 용해시킨 프로필렌을 과산화수소를 산화제로 이용하여 산화프로필렌을 제조하는 액상 촉매 반응에 대한 연구를 수행하였다. 이러한 목적으로 제올라이트 MFI 구조의 titanium silicalite-1(TS-1) 촉매를 표준 촉매로 사용하여, PO 제조 반응에 미치는 중요 공정 변수의 영향을 조사하였다. 또한, Ti-MCM-22 촉매를 수열 합성하여 물성 조사를 수행하였으며, 처음으로 프로필렌 액상 산화 촉매 반응에 이들을 적용하여 TS-1 촉매와 성능을 비교 측정하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

2-1-1. TS-1의 합성

티타늄 원으로 titanium ethoxide(TEOT, 98% Aldrich), 실리콘 원으로는 tetraethylorthosilicate(TEOS, Aldrich)를 사용하였다. 질소 분위기에서 TEOT를 TEOS에 천천히 적하시키며 2시간 동안 교반하였고, 그 후에 1 M 용액의 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH, Aldrich)를 첨가한 후 30 min 정도 교반시켰다. 최종 겔의 조성은 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.9$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=32.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=80$ 이었다. 80 °C에서 6시간 동안 알코올을 증발시키며 수화시킨 다음, 테프론 처리한 수열 합성 반응기에 넣고 175 °C에서 3일간 합성시키고, 여과 후 증류수로 세척한 다음 550 °C에서 소성시켜 촉매를 합성하였다.

2-1-2. Ti-MCM-22의 합성

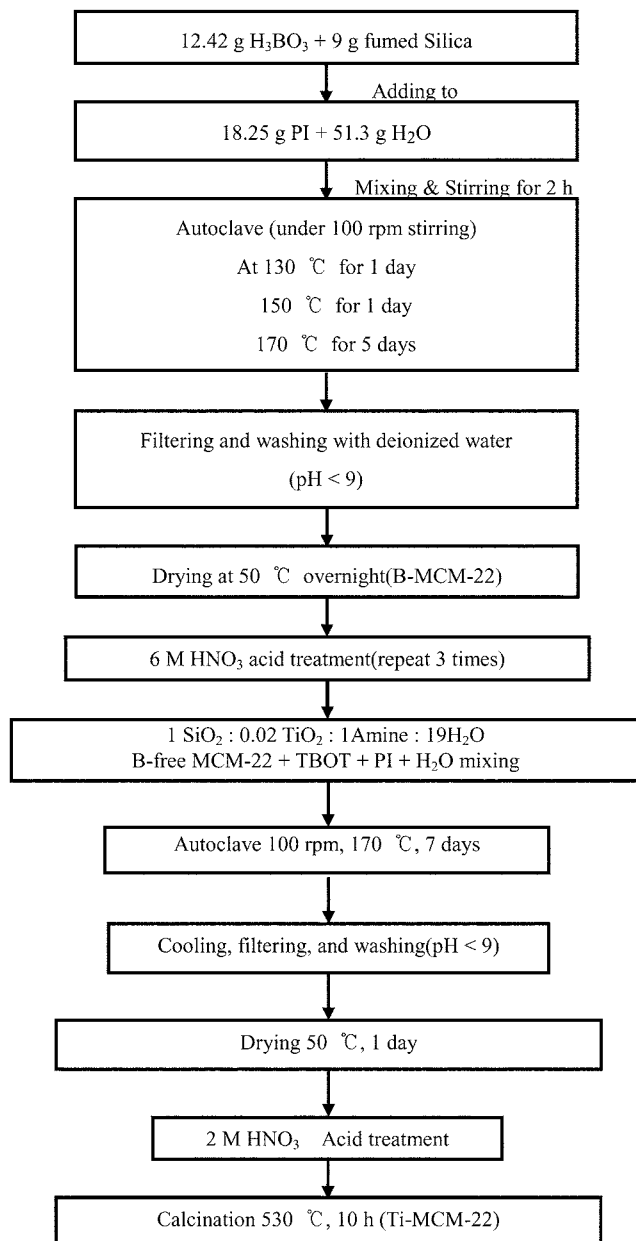
Ti-MCM-22는 먼저 B-MCM-22를 합성하고, 6 M 질산을 이용하여 구조 중에 붕소를 제거한 후에 티타늄을 후 처리 방법으로 빈자리에 넣어주는 방법으로 합성하였다. 구조배양제로 piperidine(PI, 99%, Aldrich), 실리콘 원으로 fumed silica(Cab-O-Sil M5, Riedel-dehaen), 티타늄 원으로 tetrabutylorthotitanate(TBOT, 97%, Aldrich), 붕소 원으로 boric acid(99.5%, Aldrich)를 사용하였다. 합성 절차는 Scheme 2에 도표로 정리하였다.

2-2. 촉매의 물성 조사

합성된 물질의 X선 회절 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku-Miniflex, Target: $\text{CuK}\alpha$, Filter: Ni)를 사용하여 분석하였다. 합성 물질의 입자 모양 및 크기를 확인하기 위하여 SEM(Hitachi S-4200, S-4300)을 사용하였고, 티타늄의 함량 분석을 위해 SEM/EDS(KeveX/Hitachi S-4200)를 사용하였다. 티타늄의 결합 상태를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광학 분석을 수행하였으며 Varian Cary-3E double beam spectrometer에서 탈수시킨 SiO_2 를 표준물질로 하여 200~600 nm 범위에서 흡광도를 측정하였다. FT-IR spectrum(Bomem MB104)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 500~4,500 cm^{-1} 범위에서 투과도를 측정하였으며, 촉매의 비표면적은 Micromeritics ASAP 2000 automatic analyzer 장비를 이용하여 액체 질소 온도에서 질소를 물리 흡착시켜 측정하였다. 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 법으로 결정하였다.

2-3. 촉매 반응

Titanium Silicalite-1(TS-1) [Si/Ti=40]을 표준 촉매로 반응에 사용하였다. 125 ml 용량의 batch 반응기를 이용하여 36.6 g의 용매 안에 2.5 wt%의 과산화수소(30 wt%)를 넣어 40 g의 용액을 조제한



Scheme 2. Synthesis procedure for Ti-MCM-22.

다음 1,000 rpm으로 교반 시키며 반응을 진행하였다. 고압반응기 내부에 꼭 맞게 배치한 테프론 반응기에 메탄올과 과산화수소 및 촉매를 먼저 넣고, 프로필렌을 실린더에서 1-way valve를 통하여 기상으로 주입하고 back pressure gauge를 이용하여 일정 압력을 유지시킨 상태에서 반응을 진행하였다. 반응기 외벽을 온도 조절기가 부착된 전열선으로 가열하여 반응온도로 올리고, 교반은 mechanical stirrer를 이용하였다. 액상 시료는 반응기 내부의 필터가 부착된 1/16" SUS 관을 통해서 일정 시간 간격으로 채취하여 GC로 생성물의 조성을 분석하였다. 과산화수소의 전화를 및 선택성은 ferroin indicator를 이용한 $\text{CeSO}_4(0.1 \text{ M})$ 적정법을 이용하여 측정하였다.

Simulator(Aspen⁺ 12.1) 프로그램으로 계산해본 결과 모든 실험조건에서 프로필렌이 과산화수소보다 과량으로 도입되는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 과산화수소를 한계반응물로서 전화를 및 수율

을 계산하였다. 생성물은 flame ionization detector와 packed column (50 m×0.32 mm)를 사용한 SIMADZU GC-14A gas chromatography로 분석하였다. 주 생성물은 propylene oxide(PO)이고 propylene glycol(PG)과 2-propanol methyl ether(PM)가 부생성물로 생성되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 제조 및 물성 특성

본 연구에서 수열 합성한 2가지 티타늄 함유 촉매, TS-1와 Ti-MCM-22의 XRD 패턴을 Fig. 1에 표시하였다. TS-1의 경우 전형적인 MFI 구조에 해당하는 X선 회절 패턴으로 2θ 값 약 24.5°와 29.2°에서 특징피크가 나타나는 사방정계구조를 보여준다. Ti-MCM-22의 경우 소성 전의 XRD 피크에서 3°와 6° 부근의 층상 구조를 나타내는 특성 피크가 잘 나타나 있다. 또한, 7~10° 범위는 12-membered-ring 세공 구조를 나타내며, 이후에 20~30° 사이에서 나타나는 피크들은 10-membered-ring의 세공에 해당한다고 알려져 있다. 소성 처리 후에는 세공 내부의 구조 중의 구조 배양체가 산화 제거되어 XRD 패턴은 전체적으로 섬세하게 변화하였다. 특히, 3°와 6°에 존재하던 피크는 사라졌는데 이것은 소성 과정 중에 dehydroxylation 현상에 의한 것으로, 물질 표면의 붙어있는 OH가 H₂O로 떨어져 나가면서 층상의 구조들이 서로 연결되면서 층상구조가 사라지는 것을 알려준다. 또한, 7° 부근의 피크가 성장하게 되는데 이것은 층상구조가 결합되면서 표면에 존재하던 12-membered-ring pocket이 supercage로 형성되는 것을 의미한다. Ti-MCM-22는 소성한 다음 구조 중에 잔존할 수 있는 팔면체 배위의 티타늄을 제거하기 위하여 2 M의 질산으로 산 처리를 하게 되는데, XRD 상에는 이에 따른 큰 변화가 없이 제올라이트 MWW 구조가 그대로 유지되었다.

합성한 물질들의 형상을 SEM으로 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 2에 비교하였다. TS-1의 경우 평균 입자 크기는 0.2 μm이며 cubic 형상을 나타내었고, SEM/EDS로 분석한 시료의 Si/Ti 몰 비는 약 40이었다. 티타늄이 함유된 Ti-MCM-22의 경우, 산 처리하지 않고 소성한 시료와 산 처리 후 소성한 시료의 SEM 사진을 비교해 본 결과 전자는 층상의 물질들이 소성 과정 동안 서로 붙어서 커다란 덩

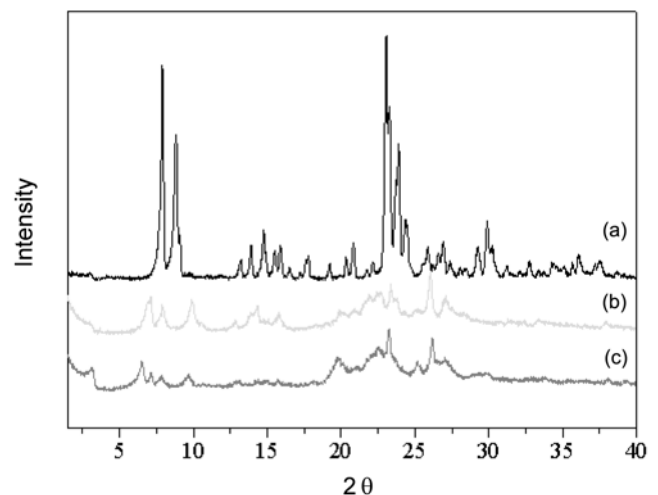


Fig. 1. XRD patterns of; (a) TS-1(calced), (b) Ti-MCM-22(calced), (c) Ti-MCM-22(as-syn.).

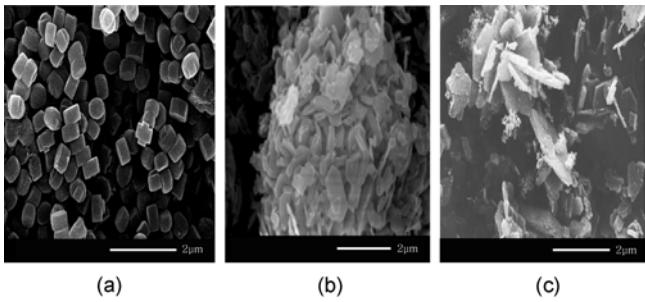


Fig. 2. SEM images of; (a) TS-1 (calcined), (b) Ti-MCM-22 (calcined without acid treatment), (c) Ti-MCM-22 (calcined with acid treatment).

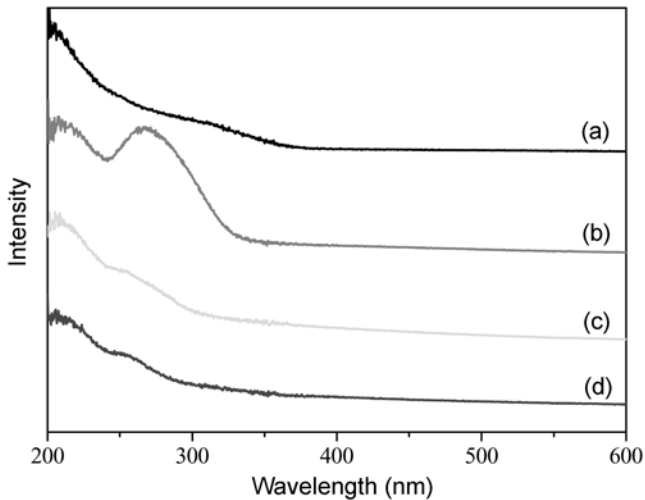


Fig. 3. UV-Vis spectra of; (a) TS-1 (calcined), (b) Ti-MCM-22 (as-syn.), (c) Ti-MCM-22 (acid treated), (d) Ti-MCM-22 (calcined).

여리를 이루거나 층상의 구조가 변형된 것을 볼 수 있지만, 후자는 층상의 구조가 깨져서 작아지기는 하지만, 본래의 층상의 구조를 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 산 처리를 거치지 않은 시료는 이러한 층상 결정들의 붕괴 현상으로 인하여 프로필렌 액상 산화 반응이 거의 진행되지 않았다.

티타늄 함유 촉매들의 UV-Visible 분광 분석 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 티타늄이 제올라이트 구조 중으로 들어갈 경우 티타늄은 220 nm의 사면체 구조, 260 nm의 팔면체 구조 그리고 320 nm의 아나타제 상의 나노 클러스터 세 가지로 존재할 수 있으며, 이들 중 촉매 산화 반응의 활성점은 220 nm의 사면체 구조 형태로 존재하는 티타늄 중으로 알려져 있다 [17]. TS-1의 경우 UV 흡수 밴드는 220 nm에서 주로 관측되었으며 270 nm에서 미량의 팔면체 티타늄은 관측되었으나, 330 nm의 아나타제 상은 거의 보이지 않았다. 분석 과정에서 수분이 존재하면 220 nm 피크들이 장파장 쪽으로 일부 이동함을 고려하면 TS-1 시료의 티타늄 상태는 전체적으로 양호하다고 판단된다. 소성 후의 Ti-MCM-22의 경우 세 가지 티타늄 상태가 동시에 존재하고 있음을 알 수 있으며, 산 처리한 물질들의 경우에는 270 nm의 티타늄 클러스터가 제거되고 전체적으로 티타늄의 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 산 처리 후에도 4면체 외의 티타늄을 완전히 제거하기는 어려웠으며 소성 후 270 nm 근처의 피크가 존재하였다.

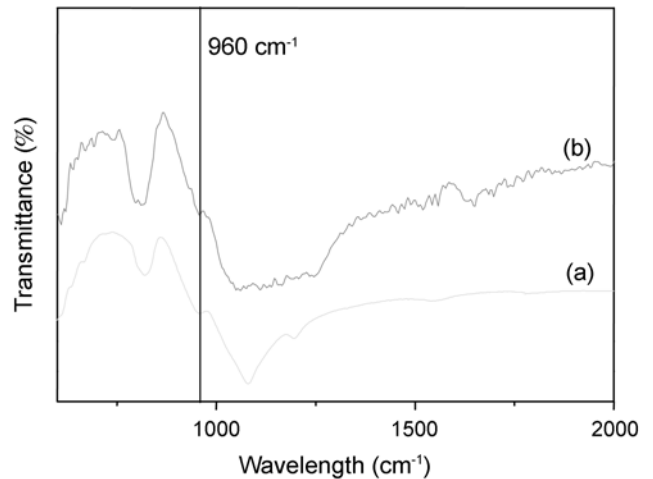


Fig. 4. FT-IR spectra of; (a) TS-1, (b) Ti-MCM-22.

합성한 시료들의 FT-IR 분광 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시료들에서 Si-O-Ti 결합에 해당하는 960 cm^{-1} 특성 피크가 관측되었으며 구조 내에 티타늄의 치환이 예상대로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

한편, BET 흡착을 통한 촉매의 표면적 분석에서는 TS-1의 경우 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, Ti-MCM-22의 경우 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 을 보이며 TS-1이 더 높은 표면적을 보였다.

3-2. 프로필렌 산화반응

프로필렌 에폭시화 반응은 TS-1을 표준 촉매로 선정하여 과산화수소 전화율 및 산화프로필렌 선택도에 미치는 반응온도, 압력, 용매 그리고 생성물에 의한 억제 여부를 조사하고자 하였다. 먼저 실험의 표준 조건을 확립하기 위하여 촉매의 양, 과산화수소의 초기 농도 및 교반속도를 바꾸어가면서 과산화수소 전화율이 PO 선택도에 대한 큰 손실 없이 90% 이상을 얻을 수 있는 반응 조건을 찾고자 하였다. 반응 온도와 압력은 문헌의 자료를 기초로 하여 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 7 기압으로 선택하였으며, 용매는 에폭시화 반응에 효과적으로 알려진 메탄올을 표준으로 사용하였다.

먼저 촉매의 양에 따른 과산화수소 전화율을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 0.2 g에서 0.6 g으로 촉매의 양을 0.1 g씩 변화시키며 1시간 동안 반응을 수행한 결과 전화율은 촉매 0.2-0.5 g의 범위에서 43에서 92%까지 거의 선형적으로 변화하였으며, 0.6 g의 경우 전화율은 큰 변화가 없었다. PO 선택도의 경우 촉매의 양을 달리하였을 때 88%에서 79%까지 거의 선형적인 감소를 보였다. 따라서 0.5 g을 기준 촉매량으로 선정하였다. 전반적으로 전화율의 증가는 항상 PO 선택도의 감소를 수반하였으며, 이는 과산화수소 용액이 30 wt% 농도이므로 함유된 수분의 영향으로 PO의 개환반응이 진행되어 PG가 형성되기 때문이다. 한편, PG는 용매인 메탄올과 반응하여 연속적으로 PM으로 대부분 전환되었다.

교반속도는 반응물/생성물과 촉매의 원활한 접촉에 영향을 미치고 이에 따른 물질이동 저항에 변화가 예상된다. 촉매의 양을 0.5 g으로 고정시키고 교반 속도를 300, 500, 1,000 rpm의 세 가지로 변화시키며 반응을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 300 rpm에서는 낮은 전화율(68%)이 얻어졌으나 500 rpm 이상이 되면

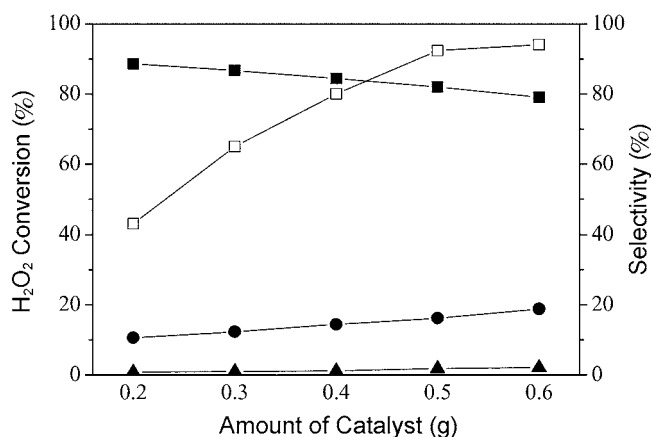


Fig. 5. Effect of catalyst loading on C_3H_6 epoxidation; (□) Conversion of H_2O_2 , (■) Selectivity to PO, (●) Selectivity to PM, (▲) Selectivity to PG. Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 2.5 wt % H_2O_2 , methanol solvent, 1,000 rpm stirring.

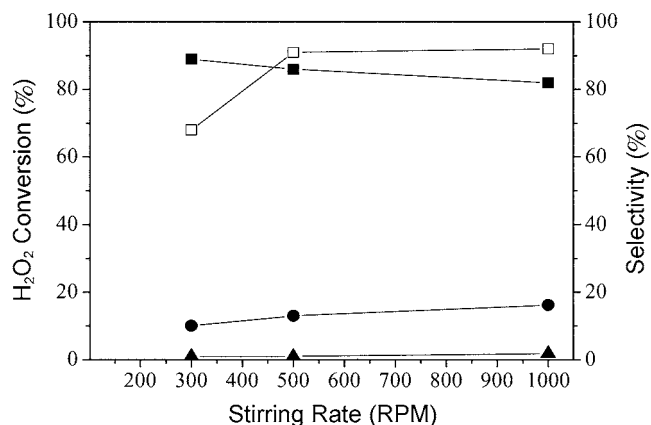


Fig. 6. Effect of stirring speed on C_3H_6 epoxidation; (□) Conversion of H_2O_2 , (■) Selectivity to PO, (●) Selectivity to PM, (▲) Selectivity to PG. Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt % H_2O_2 , methanol solvent.

92%로 전환율에 큰 변화가 없음을 확인하였다. 그러나 충분한 교반이 불균일 반응에 유리하다는 판단에 따라 교반속도는 1,000 rpm을 기준으로 하였다.

과산화수소 용액(30 wt%)은 전체 용액의 2.5, 5, 7.5 wt% 그리고 10 wt%로 함량을 변화시키며 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 정리하였다. 과산화수소 전환율은 92%에서 85%로 과산화수소의 증가에 따라 감소하였으며, PO 선택도 역시 선형적으로 82에서 62%로 감소하였다. 따라서 과량의 과산화수소는 부반응을 촉진시킬 수 있었으며, 올레핀/과산화수소 몰비가 상대적으로 높은 2.5 wt% 과산화수소를 표준 반응 조건으로 선택하였다. 이러한 실험 결과에 근거하여 프로필렌의 산화반응 표준 조건을 선택하였다.

3.3. 반응 온도의 영향

선정된 조건에서 반응온도가 프로필렌 산화 반응에 미치는 영향을 45 °C를 기준으로 15 °C 전후의 범위에서 조사하였다. 온도가 본 반응에 미치는 영향은 두 가지로서 첫째 온도의 증가에 따른 반응

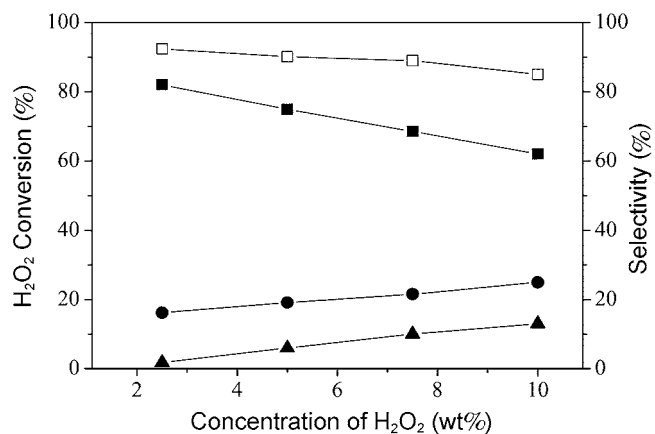


Fig. 7. Effect of H_2O_2 concentration on C_3H_6 epoxidation; (□) Conversion of H_2O_2 , (■) Selectivity to PO, (●) Selectivity to PM, (▲) Selectivity to PG. Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, methanol solvent, 1,000 rpm stirring.

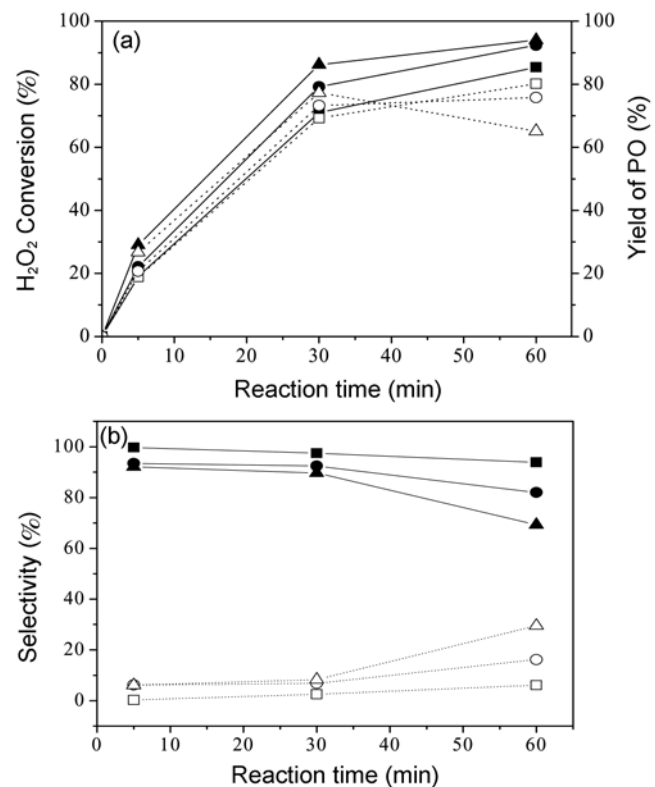


Fig. 8. Effect of temperature on C_3H_6 epoxidation; (a) (■) H_2O_2 Conversion at 30 °C, (●) H_2O_2 Conversion at 45 °C, (▲) H_2O_2 Conversion at 60 °C, (□) PO Yield at 30 °C, (○) PO Yield at 45 °C, (△) PO Yield at 60 °C, (b) (■) Selectivity to PO at 30 °C, (●) Selectivity to PO at 45 °C, (▲) Selectivity to PO at 60 °C, (□) Selectivity to PM at 30 °C, (○) Selectivity to PM at 45 °C, (△) Selectivity to PM at 60 °C. Reaction conditions: 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt % H_2O_2 , methanol solvent, 1,000 rpm stirring.

속도의 증가와 둘째 온도 증가에 따른 프로필렌의 용매 내 용해도 감소를 고려할 수 있으며, 이들은 반대 요인으로 프로필렌 산화반응에 작용하리라 예상되었다. Fig. 8의 반응 결과에 따르면 온도가

높을수록 더 높은 과산화수소 전화율을 보였으며, 온도에 따른 프로필렌의 용해도 변화 (아래의 Fig. 11(d) 참조) 는 반응에 큰 역할을 하지 못함을 알 수 있고, 온도 증가에 따른 전화율 상승 (85에서 94%)과 PO 선택도 감소(94에서 70%)가 관찰되었다. 이러한 실험 결과는 주어진 반응 조건에서 이미 프로필렌이 과산화수소에 비하여 과량이므로, 온도에 따른 프로필렌 농도의 증감은 과산화수소 전화율에 중요한 영향을 미치지 못할 것으로 해석이 가능하다. PO의 수율을 기준으로 볼 때 낮은 온도가 유리하며, 반응 속도까지 고려하면 45 °C가 살펴본 조건 중에서 최적으로 판단되었다.

3-4. 압력의 영향

압력이 프로필렌 산화반응에 미치는 영향을 4~10 기압 범위에서 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 정리하였다. 압력이 증가되면 용매에 용해된 프로필렌의 양이 증가되므로, 에폭시화 반응 속도가 프로필렌 농도에 의존성을 갖는다면, 반응 초기에 압력 증가에 따른 과산화수소 전화율의 증가가 발생한다. 그러나 반응 시간이 길어질수록 반회분식 반응기 내부는 프로필렌/과산화수소 몰비가 계속 증가되므로 반응속도는 더 이상 압력에 큰 영향을 받지 않을 것이다. PO 선택도는 압력 증가에 따라 87에서 80% 정도로 감소하였으며,

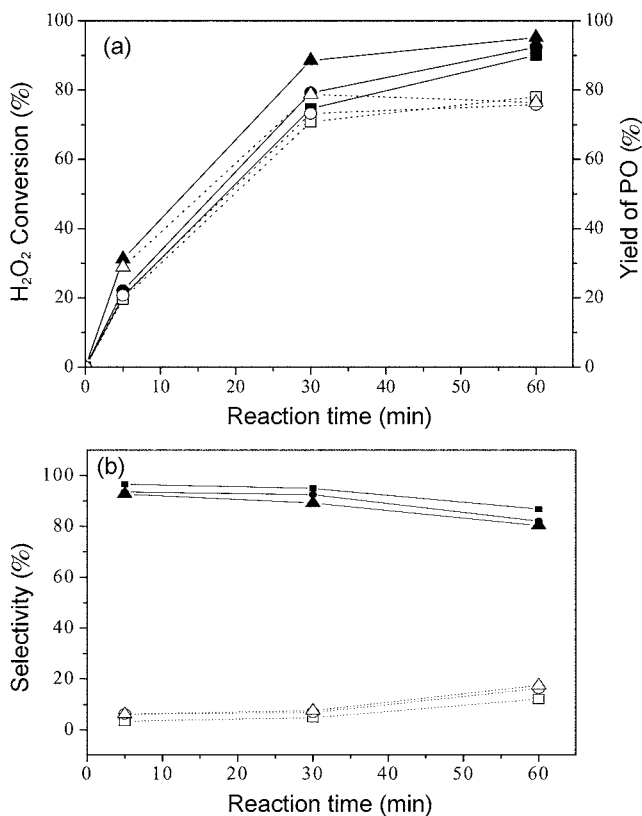


Fig. 9. Effect of pressure on C₃H₆ epoxidation; (a) (■) H₂O₂ Conversion at 4 atm, (●) H₂O₂ Conversion at 7 atm, (▲) H₂O₂ Conversion at 10 atm, (□) PO Yield at 4 atm, (○) PO Yield at 7 atm, (△) PO Yield at 10 atm, (b) (■) Selectivity to PO at 4 atm, (●) Selectivity to PO at 7 atm, (▲) Selectivity to PO at 10 atm, (□) Selectivity to PM at 4 atm, (○) Selectivity to PM at 7 atm, (△) Selectivity to PM at 10 atm. Reaction conditions: 45 °C, 0.5 g catalyst, 2.5 wt% H₂O₂, methanol solvent, 1,000 rpm stirring.

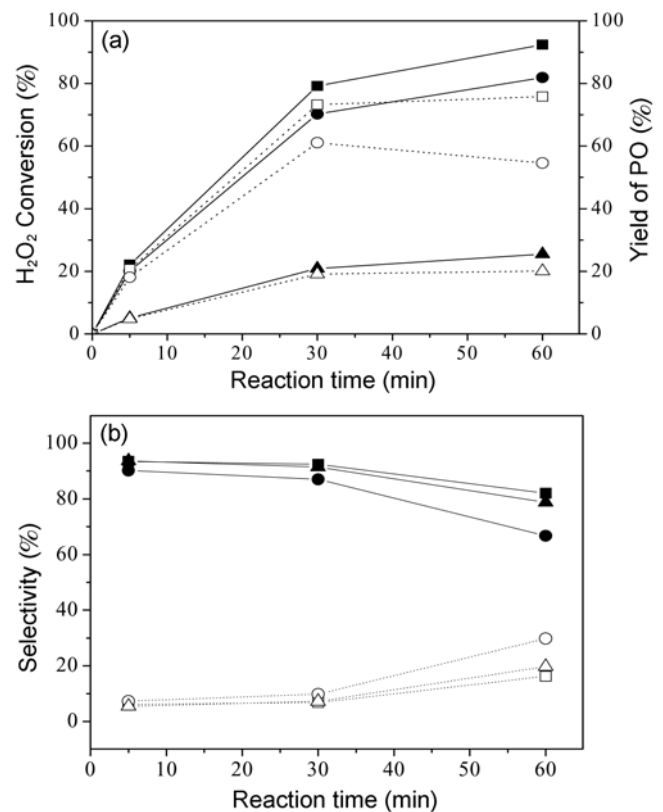


Fig. 10. Solvent effect on C₃H₆ epoxidation; (a) (■) Conversion PO in methanol, (●) Conversion PO in ethanol, (▲) Conversion PO in acetonitrile, (□) Yield in methanol, (○) Yield in ethanol, (△) Yield in acetonitrile, (b) (■) Selectivity to PO in methanol, (●) Selectivity to PO in ethanol, (▲) Selectivity to PO in acetonitrile, (□) Selectivity to PM in methanol, (○) Selectivity to PM in ethanol, (△) Selectivity to PM in acetonitrile. Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt% H₂O₂, 1,000 rpm stirring.

PO 수율로 보면 압력에 관계없이 1 시간 반응 기준으로 볼 때 76~78%를 나타내어 온도에 비해 큰 영향이 없었다.

3-5. 용매의 영향

용매는 액상 산화반응에서 (1) 반응물에 대한 용해도 차이, (2) 촉매 활성점에서 반응 중간체 형성의 난이도 그리고 (3) 용매 자체의 산화 반응으로 인한 반응물과의 경쟁 효과를 발생시킬 수 있다. 본 연구에서는 메탄올, 에탄올 그리고 아세토나이트릴을 용매로 선정하여 산화반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 TS-1의 경우 부분 산화반응에서 메탄올이 가장 좋은 용매로 알려져 있으며, 이를 반영하여 메탄올(92%) > 에탄올(82%) > 아세토나이트릴(26%)의 순서로 전화율을 얻었다. PO 선택도는 메탄올(82%) > 아세토나이트릴(79%) > 에탄올(67%) 순서였고, PO 수율도 메탄올이 제일 우수하였다. 용매에 따른 프로필렌의 용해도를 Aspen+12.1을 이용하여 계산해 본 결과에 따르면(Fig. 11참조) 프로필렌의 용해도는 아세토나이트릴 > 에탄올 > 메탄올의 순서를 나타내었다. 따라서 프로필렌 반응에서는 용매에 의한 반응물의 용해도 차이보다 촉매가 용매와 가지는 활성점에서의 반응 중간체 형성의 난이도 차이가 반응에 미치는 영향이 더 중요한 것으로 생각

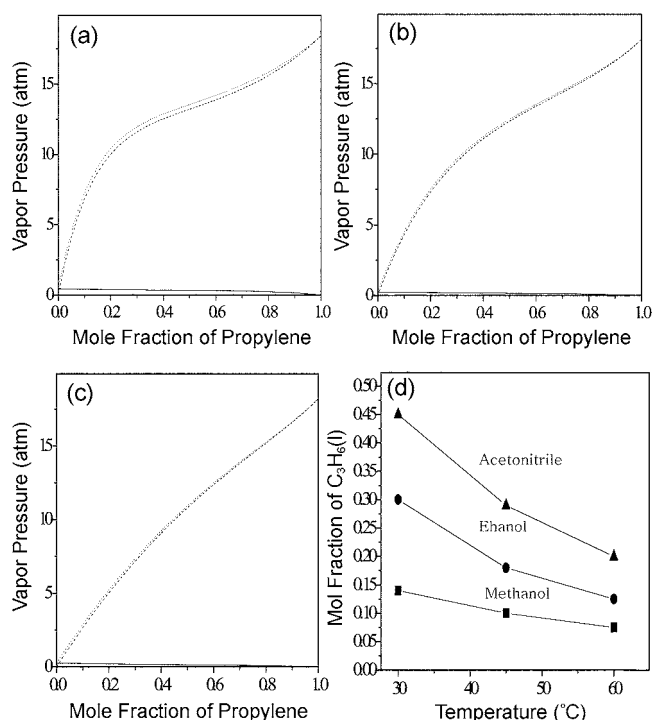


Fig. 11. Vapor pressure of C_3H_6 at 45 °C, 7 atm; (a) in Methanol, (b) in Ethanol, (c) in Acetonitrile, (d) solubility in Various Solvent at different temperature.

된다. 또한, 반회분식 반응기 내부에서 프로필렌이 과량인 조건에서 반응이 진행되는 점을 고려할 때 더욱이 용해도 차이는 큰 영향이 없으리라 생각할 수 있다.

3-6. 산화프로필렌 생성물의 영향

반응 생성물인 PO가 에폭시화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 과산화수소와 같은 물 수의 산화프로필렌을 초기에 주입하

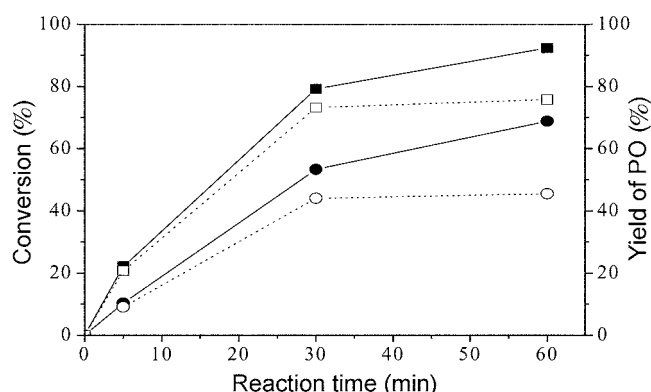


Fig. 12. Effect of C_3H_6O inhibition on C_3H_6 epoxidation; (a) (■) Conversion without PO added, (●) Conversion with PO added, (□) Yield without PO added, (○) Yield with PO added, (b) (■) Selectivity to PO without PO added, (●) Selectivity to PO with PO added, (□) Selectivity to PM without PO added, (○) Selectivity to PM with PO added. Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt% H_2O_2 , methanol solvent, 1,000 rpm stirring.

여 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 이때 전체 액상 부피는 용매의 양을 조절하여 일정하게 유지하였다. 동일한 반응 조건에서 반응물에 일정량의 PO가 포함되면 1시간 반응 후 92에서 69%로 전환율이 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, PO가 반응 초기에 많을수록 시간이 지남에 따라 연속 반응이 진행하여 부산물인 PM과 PG의 양이 증가하였다. 따라서 이 실험을 통해 생성물인 PO를 연속적으로 반응계에서 제거해 주는 것이 전환율을 높이고 PO 선택도도 높게 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

3-7. TS-1과 Ti-MCM-22의 촉매능 비교

최종적으로 MWW 구조의 Ti-MCM-22의 프로필렌 산화반응을 수행하여 TS-1과 촉매 활성을 메탄올과 아세토나이트릴 2가지 용매를 이용하여 표준 조건에서 비교하였으며 그 결과를 Fig. 13에 표시하였다. 그림에서 보듯이 Ti-MCM-22는 아세토나이트릴 용매에서 TS-1 보다 우수한 반응 결과를 나타내어 전환율 99%에 거의 부산물이 형성되지 않고 100%에 접근하는 PO 선택성을 얻을 수 있었으며, 반응 시간에 무관하게 높은 PO 선택성을 유지하였다. 이

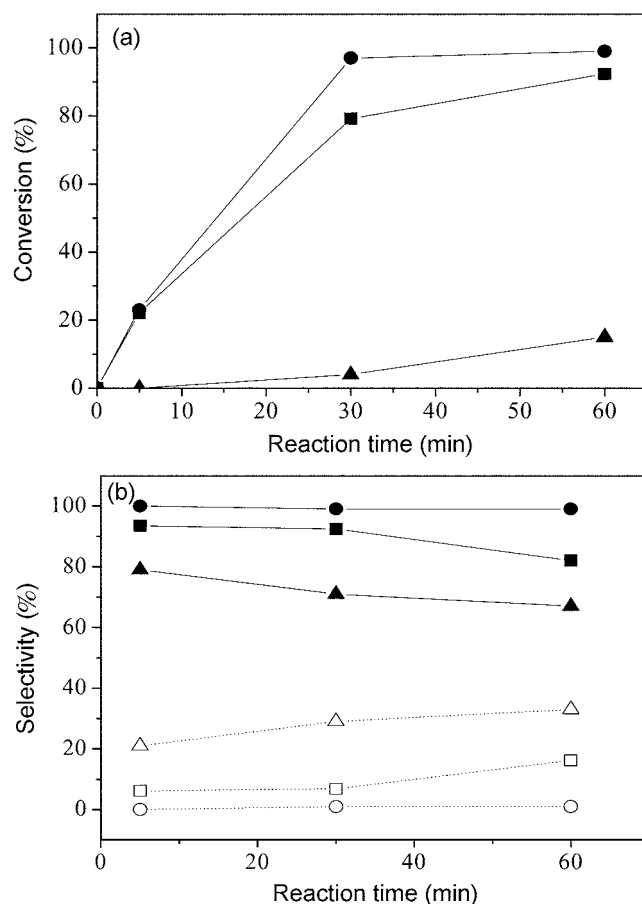


Fig. 13. Comparison of catalytic performance by TS-1 and Ti-MCM-22; (a) (■) conversion of TS-1(methanol), (●) conversion of Ti-MCM-22(acetonitrile), (▲) conversion of Ti-MCM-22(methanol), (b) (■) Selectivity to PO: TS-1(methanol), (●) Selectivity to PO: Ti-MCM-22(acetonitrile), (▲) Selectivity to PO: Ti-MCM-22(methanol), (□) Byproduct : TS-1(methanol), (○) Byproduct: Ti-MCM-22(acetonitrile), (△) Byproduct: Ti-MCM-22(methanol). Reaction conditions: 45 °C, 7 atm, 0.5 g catalyst, 2.5 wt% H_2O_2 , 1,000 rpm stirring.

러한 반응 결과는 반복 실험에서도 거듭 확인이 되었다. 반면 메탄올 용매에서는 TS-1 보다 전화율(15%) 및 PO 선택도(67%)가 낮게 유지되었다. 앞의 UV 분광 분석에서 제시된 바와 같이 일부 TiO_2 나노 클러스터의 존재에도 불구하고 Ti-MCM-22에서 관찰된 우수한 프로필렌 반응 특성은 예외적이며, 용매의 미세한 극성도 차이에도 불구하고 아세토나이트릴(polarity 6.3)상에서 반응 활성이 메탄올(polarity 6.6)에서와 크게 다르다는 점이 티타늄 활성종이 TS-1에서와 성격이 다르다는 점을 시사한다. 1-Hexene 에폭시화 반응에서도 같은 함량의 티타늄 조건에서 Ti-MCM-22는 TS-1 보다 우수한 반응 특성을 나타내었다. 현재 Ti-MCM-22 촉매의 촉매 활성에 미치는 용매의 효과에 대해서는 지속적인 연구가 진행되고 있다.

4. 결 론

과산화수소(30 wt%)를 산화제로 이용하여 프로필렌 에폭시화 반응을 수열 합성한 TS-1을 기본 촉매로 하여 수행하였다. 전반적으로 교반속도, 온도, 압력의 증가에 따라 전화율이 증가되었으나, 반응 시간이 길어짐에 따라 항상 PO 선택도의 감소를 수반하였다. 이는 과산화수소 용액이 30 wt% 농도이므로 함유된 수분의 영향으로 PO의 개환이 진행되어 propylene glycol(PG)이 형성되기 때문이다. 한편, PG는 용매인 메탄올과 반응하여 연속적으로 propylene monomethyl ether(PM)으로 대부분 전환되었다. 메탄올이 가장 우수한 용매였으며, 반응은 프로필렌 과량의 조건에서 semi-batch 반응기를 이용하여 진행되었으므로 프로필렌 용해도는 반응에 큰 영향을 미치지 않았다. 생성물인 산화프로필렌은 반응에 억제제로 작용함을 확인할 수 있었다. Ti-MCM-22 촉매는 아세토나이트릴 용매에서 TS-1 보다 우수한 촉매능을 나타내었으며, 특히 반응 시간에 관계없이 부산물이 발생하지 않는 점이 장점으로써 과산화수소를 산화제로 이용한 액상 부분 산화 반응에 보다 많은 응용 연구가 바람직하다고 판단된다.

감 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단 선도자지원 연구(KRF-2003-41-D0081)에 의해 이루어진 내용 중 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bu, J., Yun, S. H. and Rhee, H. K., "Epoxidation of n-Hexene and Cyclohexene over Titanium-Containing Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(1), 76-80(2000).
2. Ko, Y. S. and Ahn, W. S., "Characterization and Catalytic Properties of Titanium Silicalite-1 Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(2), 182-191(1998).
3. Clerici, M. G., Bellussi, G. and Romano, U., "Synthesis of Propylene Oxide from Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite," *J. Catal.*, **129**, 159-167(1991).
4. Thiele, G. R. and Roland, E., "Propylene Epoxidation with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite Catalyst: Activity, Deactivation and Regeneration of the Catalyst," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **117**, 351-356(1997).
5. Chen, L. Y., Chuah, G. K. and Jaenicke, S., "Propylene Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molecular Sieves Containing Framework Titanium," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **132**, 281-292(1998).
6. Li, G., Wang, X. S., Yan, H. S., Liu, Y. H. and Liu, X. W., "Epoxidation of Propylene Using Supported Titanium Silicalite Catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **236**, 1-7(2002).
7. Laufer, W., Meiers, R. and Holderich, W., "Propylene Epoxidation with Hydrogen Peroxide over Palladium Containing Titanium Silic," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **141**, 215-221(1999).
8. Laufer, W. and Hoelderich, W. F., "Direct Oxidation of Propylene and Other Olefins on Precious Metal Containing Ti-catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **213**, 163-171(2001).
9. Jenzer, G., Mallat, T., Maciejewski, M., Eigenmann, F. and Baiker, A., "Continuous Epoxidation of Propylene with Oxygen and Hydrogen on a Pd-Pt/TS-1 Catalyst," *Appl. Catal. A: General*, **208**, 125-133(2001).
10. Wang, C., Y., Wang, B. G., Meng, X. K. and Mi, Z. T., "Study on Process Integration of the Production of Propylene Oxide and Hydrogen Peroxide," *Catal. Today*, **74**, 15-21(2002).
11. Corma, A., Corell, C. and Perez-Pariente, J., "Synthesis and Characterization of the MCM-22 Zeolite," *Zeolites*, **15**, 2-8(1995).
12. Guray, I., Warzywoda, J., Bac, N. and Jr Sacco, A., "Synthesis of Zeolite MCM-22 Under Rotating and Static Conditions," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **31**, 241-251(1999).
13. He, Y. J., Nivarthi, G. S., Eder, F., Seshan, K. and A. Lercher, J., "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of the Pillared Molecular Sieve MCM-36," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **25**, 207-224(1998).
14. Wu, P., Tatsumi, T., Komatsu, T. and Yashima, T., "A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations," *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2897-2905(2001).
15. Wu, P., Tatsumi, T., Komatsu, T. and Yashima, T., "A Novel Titanosilicate with MWW Structure: II. Catalytic Properties in the Selective Oxidation of Alkenes," *J. Catal.*, **202**, 245-255(2001).
16. Wu, P. and Tatsumi, T., "Preparation of B-free Ti-MWW Through Reversible Structural Conversion," *CHEM. COMMUN.*, 1026-1027(2002).
17. Yoon, B. S. and Ahn, W. S., "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Titanium-containing Zeolite Beta Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 1-8(2002).