

Ti-MCM-22 촉매를 이용한 프로필렌 에폭시화반응

양승태 · 반한주 · 김세영 · 안희승[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
402-751 인천시 남구 용현동 253
(2008년 4월 3일 접수, 2008년 4월 22일 채택)

Propylene Epoxidation Using Ti-MCM-22 Catalyst

Seung-Tae Yang, Han-Ju Ban, Se-Young Kim and Wha-Seung Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Inha university, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 3 April 2008; accepted 22 April 2008)

요 약

티타늄 함유 제올라이트 촉매 Ti-MCM-22를 이용하여 과산화수소를 산화제로 한 프로필렌 에폭시화반응을 수행하였으며, 반응 온도와 압력, 촉매량, 한계 반응물인 과산화수소의 농도, 산화프로필렌의 첨가, 용매 및 촉매 재생 효과를 조사하였다. Acetonitrile 용매 하에서 반응 실험을 수행한 결과, 99% 이상의 H₂O₂ 전화율과 100%에 근접하는 산화프로필렌 선택도를 보였다.

Abstract – Propylene epoxidation by H₂O₂ (30% aqueous) as oxidant was studied in a semi-batch reactor using Ti-MCM-22 catalyst. Effects of reaction temperature, pressure, catalyst loading, solvent, and H₂O₂ concentration on H₂O₂ conversion (limiting reagent) were investigated. Product inhibition by propylene oxide was confirmed. Ti-MCM-22 maintained virtually the same catalytic performance over the 5 repeated cycles.

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

1. 서 론

산화프로필렌은 공업적으로 중요한 화학 중간체이며 폴리우레탄의 단량체인 polyol 제조에 활용되는 물질이다. 과산화수소를 산화제로 이용하는 프로필렌의 에폭시화 반응 경로는 환경친화적 산화프로필렌 생산 공정이며, MFI 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 titanium silicalite-1(TS-1)가 온화한 반응 조건에서 우수한 에폭시화 반응 촉매로 보고되었다[1, 2]. 한편 메탄올을 용매로 사용하므로 용매에 의한 산화프로필렌의 개환반응으로 미량의 Propylene glycol(PG)과 이의 monomethyl ether(PM) 등이 부산물로 주 생성물인 산화프로필렌과 더불어 생성되는 것으로 알려졌다[3].

최근 액상 산화반응에 활성이 우수한 몇 가지 새로운 티타늄 함유 제올라이트 촉매들이 발표되었다. 그 중 가장 주목되는 촉매는 Ti-MCM-22라고 할 수 있는데, MCM-22 제올라이트 분자체[4-9]는 12-membered ring(MR)과 10-membered ring(MR)의 독특한 3차원 세공 구조(MWW 구조)를 갖는 제올라이트이다. Si와 Ti가 포함된 gel을 이용해서는 MWW 구조의 티타늄 함유 실리카 분자체를 제조할 수 없었으므로 구조지지 보조제로 boric acid를 티타늄과 함께

사용한 합성 방법이 제안되었다. Ti-MCM-22는 cyclohexene과 1-hexene의 에폭시화반응에서 과산화수소나 tetrabutyl hydrogen peroxide등의 산화제에 관계없이 우수한 촉매 성능을 나타내었으나, 제조 방법이 까다로워 일본의 Tatsumi 교수팀에서 발표한 연구 내용[7-9]이 대부분이다.

본 연구실에서는 액상 고압 반응기를 이용하여, 다양한 용매에 용해시킨 프로필렌을 과산화수소를 산화제로 이용하여 산화프로필렌을 제조하는 액상 촉매 반응에 대한 연구를 진행해 오고 있다. 최근 상업적으로 사용되는 TS-1 촉매를 이용하여 촉매 반응에 대한 연구 결과를 보고한 바 있으며, Ti-MCM-22 촉매가 TS-1에 비하여 촉매 활성이 더 우수하다는 예비 결과를 얻은 바 있다[10]. 본 연구에서는 Ti-MCM-22 촉매를 합성하여 PO 제조 반응에 적용하였고, 에폭시화 반응에 미치는 중요 공정변수의 영향과 촉매의 재생성에 대해서 조사하였다.

2. 실험

Ti-MCM-22는 다음과 같은 후 처리 제조 경로로 수열 합성 하였다. 구조매개체인 piperidine(PI, 99%, Aldrich) 18.25 g과 증류수 51.3 g을 섞는다. 여기에 boric acid(99.5%, Aldrich) 12.45 g과 fumed silica(Cab-O-Sil M5, Riedel-dehaen) 9 g을 차례로 넣어준 후 3시간

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: whasahn@inha.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

이상 교반한다. 이 후 autoclave에 넣고 443 K, 교반속도는 100 rpm 이하로 하여 7일간 합성하면 B-MCM-22를 얻는다. 이를 분리, 세척한 후 323 K에서 건조한다. B-MCM-22에 Boron을 제거 하기 위하여 6 M HNO₃로 산 처리를 3회 반복한 후 각 물질의 비가 1 SiO₂: 0.02 TiO₂ : 1 Amine : 19 H₂O가 되도록 산 처리한 B-MCM-22, tetrabutyl orthotitanate (TBOT, 97% Aldrich), PI 그리고 증류수를 섞는다. 이 후 autoclave에 넣고 443 K, 교반속도는 100 rpm로 하여 7일간 합성한다. 필터링한 다음 충분한 증류수로 세척하고 323 K에서 하루 동안 건조한다. 이를 2 M HNO₃로 산 처리한 후 803 K에서 소성하면 최종적으로 Ti-MCM-22를 얻는다.

합성된 물질의 X선 회절 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku-Miniflex, Target: CuK α , Filter:Ni)를 사용하여 수행하였다. 합성 물질의 입자모양 및 크기를 확인하기 위하여 SEM(Hitachi S-4300)을 사용하였다. 티타늄의 결합 상태를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광 분석을 수행하였으며, Varian Cary-3E double beam spectrometer에서 탈수시킨 SiO₂를 표준물질로 하여 200~600 nm 범위에서 흡광도를 측정하였다.

프로필렌 에폭시화 반응은 125 ml 용량의 회분식 반응기를 이용하여 36.6 g의 용매 안에 2.5 wt%의 과산화수소(30 wt%)를 넣어 40 g의 용액을 조제한 다음 1,000 rpm으로 교반 시키며 진행하였다. 고압반응기 내부에 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, 교반기를 이용하여 기계적으로 교반하였다. 액상 시료는 반응기 내부의 필터가 부착된 1/16" SUS관을 통해서 일정 시간 간격으로 채취하여 GC로 생성물의 조성을 분석하였다. 과산화수소의 전화를 및 선택성은 ferroin indicator를 이용한 CeSO₄(0.1 M) 적정법을 이용하여 측정하였다.

생성물은 flame ionization detector와 HP-5 capillary column(30 m \times 0.32 mm)를 사용한 SIMADZU GC-14A gas chromatography로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

수열 합성한 Ti-MCM-22의 물성은 이미 보고된 바 있으므로[10] 수열 합성 후 반응 실험을 수행하기 전에 간단히 중요한 기본 물성만을 확인하였다. XRD 패턴은 Fig. 1(a)과 같으며, 3°와 6° 부근의 층상 구조를 나타내는 특성 피크가 잘 나타나고, 7~10° 범위에서 12-membered-ring 세공 구조와 10-membered-ring의 세공에 해당하는 20~30° 사이에서 나타나는 MWW 구조체의 특성 피크들을 확인할 수 있었다. 이러한 균일한 층상 구조는 Fig. 1(b)의 SEM 사진과 같이 입자가 판상형의 형태로 관찰되었다. UV-Visible 분광 분석 결과를 Fig. 1(c)에 표시하였다. Ti-MCM-22 합성에서는 후 처리 수열 합성 단계에서 도입된 티타늄 성분 중 구조 외에 존재하는 일부 티타늄 종을 산 처리 과정을 거쳐 제거하는데[7-9], 소성 후의 Ti-MCM-22의 경우 일부의 티타늄 클러스터에 해당하는 280 nm 부근의 피크를 완전히 제거하기는 어려웠다.

프로필렌 에폭시화 반응의 표준 조건은 TS-1 촉매를 이용하여 수행한 이전 실험 결과[10]를 토대로 하여 촉매 0.1 g, 과산화수소 2.5 wt%, 프로필렌 7 atm, 318 K, 1000 rpm 교반 조건으로 설정하고 화학공학 제46권 제4호 2008년 8월

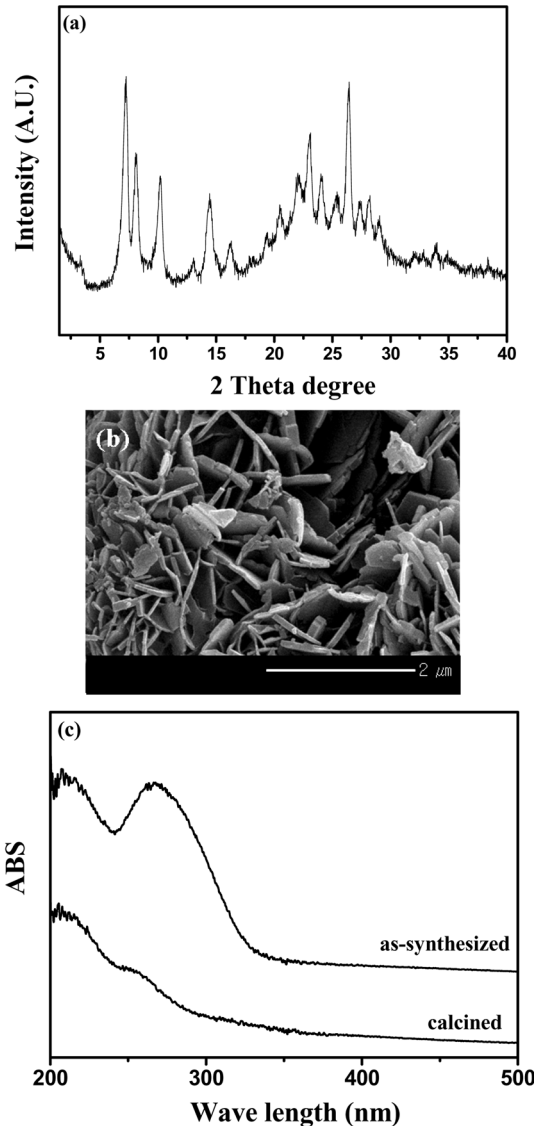


Fig. 1. Characterization of Ti-MCM-22; (a) XRD pattern (calced), (b) SEM image (calced) and (c) UV-Vis spectra.

반응 실험을 수행하였다. 표준 반응 용매는 아세토나이트릴을 이용하였다.

먼저, 표준 조건 하에서 반응온도와 압력이 프로필렌 산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2(a)의 반응 결과에 따르면 온도가 높을수록 더 높은 과산화수소 전화율을 보였으며, 온도 증가에 따른 프로필렌의 아세토나이트릴에 대한 용해도 감소는 반응에 큰 역할을 하지 못함을 알 수 있고, 온도 증가에 따른 전화율 상승이 관찰되었다. 이러한 실험결과는 주어진 반응 조건에서 이미 프로필렌이 과산화수소에 비하여 과량이므로, 온도에 따른 프로필렌 농도의 증감은 과산화수소 전화율에 중요한 영향을 미치지 못할 것으로 해석이 가능하다. 또한 압력이 프로필렌 산화반응에 미치는 영향을 4~10 기압 범위에서 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 2(b)에 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/과

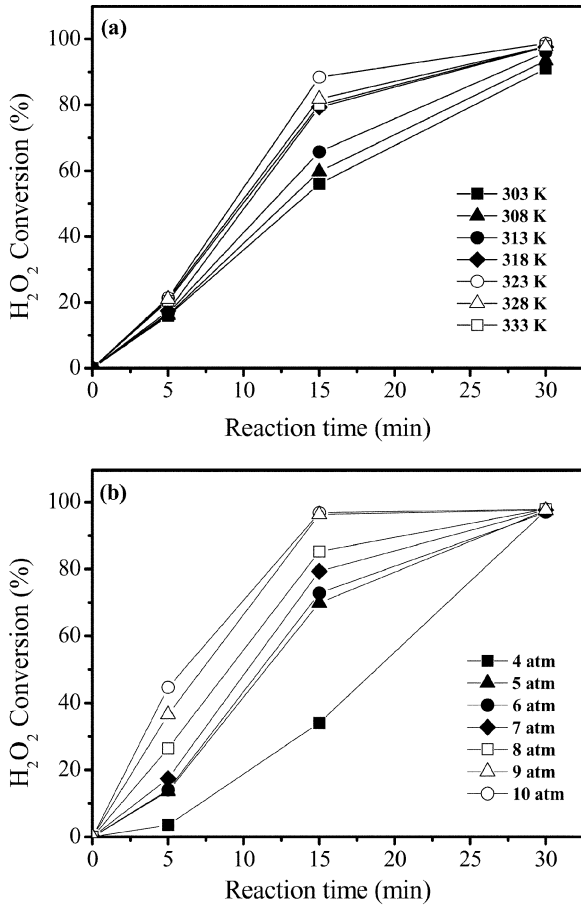


Fig. 2. (a) Effect of temperature on C_3H_6 epoxidation; reaction condition: 7 atm, 2.5 wt% H_2O_2 , 0.1 g catalyst, acetonitrile, 1000 rpm stirring and (b) effect of pressure on C_3H_6 epoxidation; reaction condition: 318 K, 2.5 wt% H_2O_2 , 0.1 g catalyst, acetonitrile, 1000 rpm stirring.

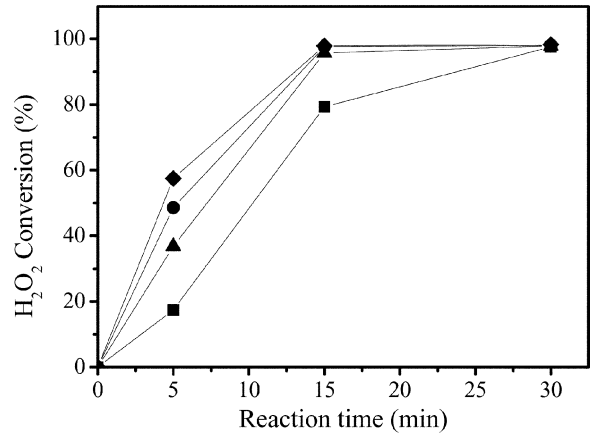


Fig. 3. Effect of catalyst loading on C_3H_6 epoxidation; (■) 0.1 g, (▲) 0.2 g, (●) 0.3 g, and (◆) 0.4 g; reaction condition: 318 K, 7 atm, 2.5 wt% H_2O_2 , acetonitrile, 1000 rpm stirring.

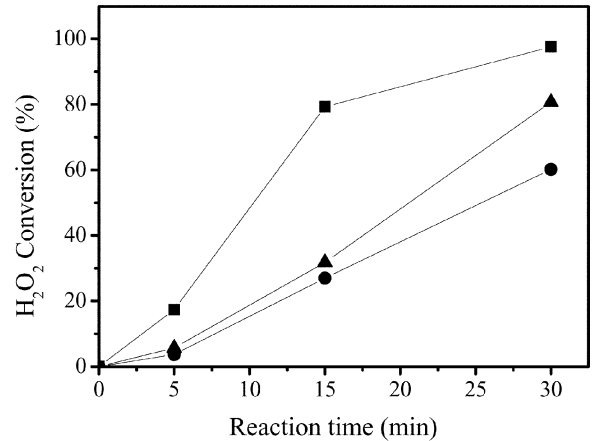


Fig. 4. Effect of H_2O_2 concentration on C_3H_6 epoxidation; (■) 2.5 wt%, (▲) 5.0 wt%, and (●) 7.5 wt% g; reaction condition: 318 K, 7 atm, 0.1 g catalyst, acetonitrile, 1000 rpm stirring.

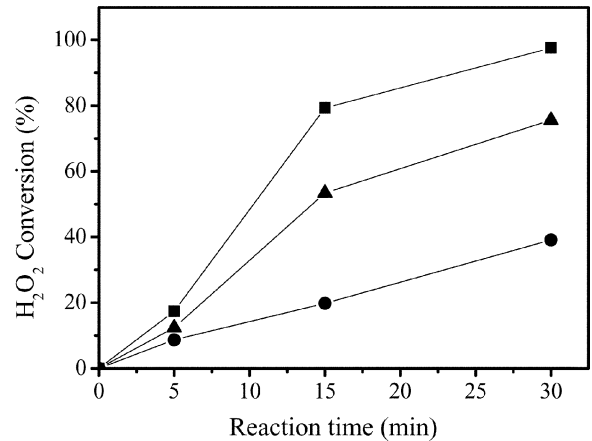


Fig. 5. Effect of PO added on C_3H_6 epoxidation; (■) without PO, (▲) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PO}=1/0.5$, and (●) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PO}=1/1$; reaction condition: 318 K, 7 atm, 0.1 g catalyst, 2.5 wt% H_2O_2 , acetonitrile, 1000 rpm stirring.

산화수소 몰비가 계속 증가되므로 반응속도는 더 이상 압력에 큰 영향을 받지 않았다. 모든 반응온도와 압력에서 PO에 대한 선택도는 100%에 접근하였으며, 기타 생성물은 관찰되지 않았다.

촉매량에 따른 과산화수소 전환율을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 0.1 g에서 0.4 g으로 촉매량을 0.1 g씩 변화시키며 30분 동안 반응을 수행한 결과, 반응 초기에는 촉매량이 많아질수록 과산화수소 전환율이 높았지만, 촉매의 활성이 높아져, 30분 이후에는 과산화수소 전환율이 모두 100%에 도달하였다.

과산화수소의 농도의 영향을 살펴보기 위하여 과산화수소 용액 (30 wt%)은 전체 용액의 2.5, 5.0 그리고 7.5 wt%로 함량을 변화시키며 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 정리하였다. 과산화수소의 농도가 증가할수록 반응 과정에서 과량으로 존재하게되는 과산화수소의 전환율은 감소한다. PO에 대한 선택성은 조건에 관계없이 100%를 유지하였다.

반응 생성물인 PO가 에폭시화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 과산화수소와 산화 프로필렌의 몰비를 1:0.5와 1:1 두가지 조건으로 초기에 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 전체 액상 부피는 용매의 양을 조절하여 일정하게 유지하였다. 동일한 반응 조건에서 반응물에 일정량의 PO가 포함되어 30분 반응 후 98%(PO가 없는 조건)에서 39%(과산화수

소/PO=1 조건)로 전환율이 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 실험을 통해 생성물인 PO가 에폭시화 반응에 대한 활성 저하 (inhibition) 효과를 나타낸다는 사실이 확인되었고, 따라서 PO를 연속적으로 반응계에서 제거해 주는 것이 전환율을 높게

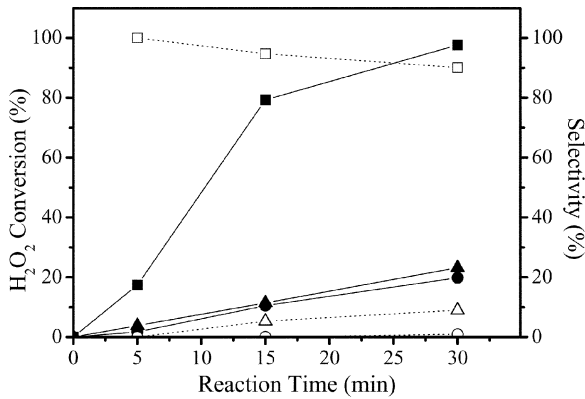


Fig. 6. Effect of solvent on C_3H_6 epoxidation; (■) acetonitrile, (▲) acetone, (●) methanol, (□) selectivity of propylene oxide in methanol, (△) selectivity of 2-propanol methyl ether in methanol, and (○) selectivity of propylene glycol in methanol; reaction condition: 318 K, 7 atm, 0.1 g catalyst, 2.5 wt% H_2O_2 , 1000 rpm stirring.

유지할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 표준 용매인 아세토나이트릴 외에 메탄올과 아세톤을 용매로 선정하여 산화반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 Ti-MCM-22의 경우 부분 산화반응에서 아세토나이트릴이 가장 좋은 용매로 알려져 있으며, 이를 반영하듯 반응시간 30분일 때, 아세토나이트릴(98%) > 아세톤(23%) > 메탄올(20%)의 순서로 과산화수소 전환율을 얻었다. TS-1의 경우에는 Ti-MCM-22와는 달리 메탄올이 가장 우수한 용매로 알려져 있다. 이렇게 각 반응계에 우수한 용매의 순서가 다른 이유는 Ti-MCM-22와 TS-1의 표면의 소수성 차이에 근거한다[7-9]. 표면의 소수성이 상대적으로 떨어지는 Ti-MCM-22의 경우 아세토나이트릴이 메탄올의 경우보다 촉매의 활성점에 상대적으로 적게 흡착되어 반응물들의 흡착에 대한 경쟁이 적게 발생한다. PO 선택도는 아세토나이트릴과 아세톤의 경우 모두 99%이상이었고, 메탄올의 경우 90% 정도였다. 과산화수소 용액이 30 wt% 농도이므로 함유된 수분의 영향으로 PO의 개환 반응이 진행되어 propylene glycol(PG)이 형성되며 메탄올의 경우 이들의 monomethyl ether가 생성된다.

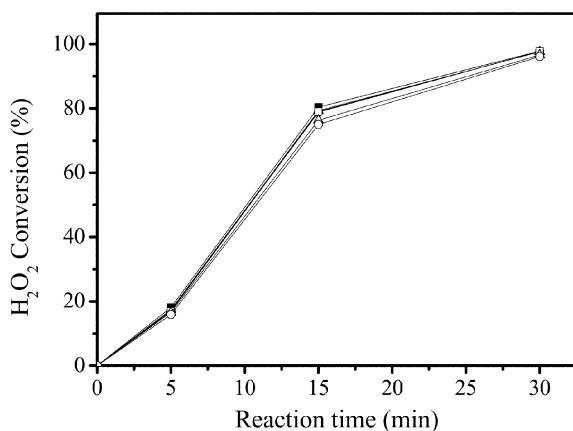


Fig. 7. C_3H_6 epoxidation using regenerated catalysts; (■) fresh catalyst, (▲) regeneration 1st, (●) regeneration 2nd, (□) regeneration 3rd, (△) regeneration 4th, and (○) regeneration 5th; reaction condition: 318 K, 7 atm, 0.1 g catalyst, 2.5 wt% H_2O_2 , acetonitrile, 1,000 rpm stirring.

촉매 재생의 영향을 알아보기 위하여 반응에 사용한 촉매를 회수하여 에탄올로 세척한 후 소성한 다음 다시 프로필렌 에폭시화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 촉매 재생을 5회 반복하여 실험한 결과 에탄올 세척 후 소성하면 Ti-MCM-22 촉매는 활성을 완벽히 회복함을 확인하였다.

4. 결 론

과산화수소(30 wt%)를 산화제로 이용하여 프로필렌 에폭시화 반응을 수열 합성한 Ti-MCM-22 촉매로 수행하였다. 전반적으로 온도, 압력의 증가에 따라 전환율이 증가되었다. 아세토나이트릴이 가장 우수한 용매였으며, PO 선택도가 100%에 근접하였지만, 메탄올을 사용하였을 때는 촉매 활성이 낮아지고 PO 선택도 역시 90% 정도로 시간에 따라 감소함을 확인하였다. 생성물인 산화프로필렌은 반응에 억제제로 작용함을 확인할 수 있었다. Ti-MCM-22 촉매는 프로필렌 에폭시화반응에 촉매 활성이 우수하고 부산물이 발생하지 않으므로 과산화수소를 산화제로 사용하는 액상 부분 산화 반응에서 TS-1 보다 많이 활용될 수 있으리라 판단되지만, 다단계의 어려운 촉매 제조 과정이 해결되어야 상업적 적용을 고려해 볼 수 있으리라 생각된다.

참고문헌

- 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).
- 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).
- 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).
- Corma, A., Corell, C. and Perez-Pariente, J., "Synthesis and Characterization of the MCM-22 Zeolite," *Zeolites*, **15**, 2-8(1995).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Wu, P. and Tatsumi, T., "Preparation of B-free Ti-MWW Through Reversible Structural Conversion," *CHEM. COMMUN.*, **10**, 1026-1027(2002).
- Ban, H. J., Lee, K. Y., Lee, J. K., Chung, S. T. and Ahn, W. S., "Propylene Epoxidation using Titanium-containing Zeolite Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 121-128(2006).