

Titanium Silicalite-1 촉매를 이용한 Allylchloride 에폭시화 반응: 속도론적 고찰

양승태 · 최정식 · 권영철* · 이상욱* · 안화승†

인하대학교 화학공학과
402-751 인천시 남구 용현동 253
*한화석유화학(주) 중앙연구소
305-804 대전시 유성구 신성동 6
(2007년 10월 5일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

A Kinetic Study of Allylchloride Epoxidation using Titanium Silicalite-1 Catalyst

Seung-Tae Yang, Jung-Sik Choi, Young-Chul Kwon*, Sang-Wook Lee* and Wha-Seung Ahn†

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
*Hanwha Chemical R&D Center, 6 Shinsung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-804, Korea
(Received 5 October 2007; accepted 18 October 2007)

요 약

Titanium silicalite-1 촉매를 175 °C에서 2일간 SiO₂-TiO₂ xerogel을 전구체로 사용하여 수열 합성하였고, 이를 이용하여 allylchloride(ALC) 에폭시화 반응의 속도론 인자를 도출하기 위해 반응온도 25~55 °C, ALC의 농도 0.2~3.0 M, 과산화수소의 농도 0.2~1.5 M 영역에서 촉매 반응실험을 수행하였다. 초기농도법을 이용하여 반응속도를 구한 후, power rate law, Eley-Rideal, 및 Langmuir-Hinshelwood 모델에 적용한 결과, 큰 차이는 없으나 power rate law에서 실험치와 예측치가 가장 우수하게 일치하였고, 이때 활성화 에너지는 29.7 kJ/mol, 과산화수소에 대한 반응차수는 0.41, ALC에 대한 반응차수는 0.52였다.

Abstract – Titanium silicalite-1 catalyst was prepared using a SiO₂-TiO₂ xerogel and applied to allylchloride (ALC) epoxidation by H₂O₂ as oxidant in a batch reactor. The reaction temperature was varied from 25 to 55 °C, and the concentrations of ALC and H₂O₂ were changed from 0.2 to 3 M and from 0.2 to 1.5 M, respectively. The kinetic data obtained were applied to the power rate law, Eley-Rideal, and a Langmuir-Hinshelwood model, and power rate law fits the experimental data best. Activation energy was 27.9 kJ/mol, and the reaction orders with respect to H₂O₂ and ALC were determined to be 0.41 and 0.52, respectively.

Key words: Titanium Silicalite-1, Allylchloride, Epoxidation, Epichlorohydrin, Kinetics

1. 서 론

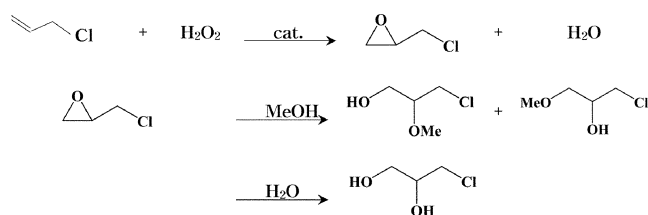
Epichlorohydrin(ECH)은 공업적으로 다양한 용도를 갖는 화학 중간체이며 주로 allylchloride(ALC)의 석회 슬러리법으로 제조하지만, 이들은 유해성 높은 산화제를 이용하고 발생하는 부생성물이 많으며 낮은 수율의 문제점으로, 보다 환경 친화적이며 고수율의 제조방법이 필요하다. 이에 관련하여, 티타늄 함유 MFI 구조를 갖는 제올라이트 titanium silicalite-1(TS-1) 촉매와 과산화수소를 산화제로 이용한 ALC의 에폭시화 반응이 ECH의 생산에 있어 고수율의 환경 친화적 공정으로 국내외에서 고려되고 있다.

1980년대 중반 이탈리아 Enichem사에서 개발한 TS-1[1]은 과산화수소 존재 하에서 상대적으로 작은 크기의 유기분자의 선택적인 산화반응에 우수한 촉매로 잘 알려져 왔으며[2, 3], 이미 TS-1을 촉

매로 이용한 몇 가지 유기물질의 산화반응 공정이 상업화된 바 있다. ALC의 TS-1 촉매에 의한 에폭시화 반응과 가능한 부반응을 Scheme 1에 정리하였다.

ECH 합성에 관련하여 TS-1 촉매를 사용한 문헌은 공업적으로 생산량이 보다 큰 프로필렌 산화물 합성의 경우에 비하여 상대적으로 제한되어 있다. Gao 등[4]은 TS-1 촉매를 사용하여 과산화수소를 이용한 ALC의 에폭시화 반응에 대해 다양한 변수를 바꾸어 가며 반응 실험을 수행하였으며, Eley-ideal 반응 모델을 해석에 적용하였다. 반응 조건 내에서 촉매나 반응물의 양과는 상관없이 대부분 97% 이상의 높은 과산화수소 선택도를 보였으며, 촉매의 양이 극히 적을 경우에만 낮은 과산화수소 전환율을 보였고, 그 외에는 90% 정도의 높은 과산화수소 전환율을 보였다. 또한 용매 효과를 확인한 반응 실험에서 알코올계열이 가장 좋은 활성을 보였으며, 메탄올과 물을 5:4(wt%)로 혼합한 경우에 가장 높은 활성을 보이며, 전환율과 선택도가 각각 99%의 높은 반응성을 보였다. 메

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



Scheme 1. Reaction path of ALC epoxidation.

탄올의 경우 ALC에 대한 용해도가 다른 용매에 비해 훨씬 우수한 것으로 생각된다. 또한 pH에 따른 활성의 변화와 알칼리 금속이온의 반응 억제 효과를 살펴본 결과 산 분위기에서 높은 반응성을 보였으나 ECH에 대한 선택도가 감소하였고, 알칼리나 Na^+ 등을 첨가하였을 때는 반응성이 급격히 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다.

에폭시화반응에 있어서 제올라이트계열의 물질을 촉매로 사용할 때 가장 큰 문제는 촉매표면의 산점에 의해 에폭사이드의 개환반응이 촉진되어 부생물이 발생하는 것이다. Tomoyuki 등[5]은 TS-1을 이용한 ALC의 에폭시화 반응에서 양이온을 이용하여 촉매의 산점을 가리게 되면, 에폭사이드가 수화되어 형성되는 diol 부산물의 생성이 억제된다고 발표하였다. 이에 관련하여 Ratnasamy 등[6]은 TS-1과 Ti-MCM-41을 이용하여 반응 실험을 수행하여 100%에 가까운 선택도를 나타냄을 확인 할 수 있었다. 반응의 활성에 감소를 가져 오면서 선택도를 향상시키는 이온으로는 Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 등으로 세 가지 이온 모두 100%의 선택도를 보였으나, 각각의 전하율은 2.4%, 9.8%, 12.5%이었으며, 반응성의 감소를 가져오지 않는 이온들은 K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 등으로 94% 정도의 전하율과 75~88%의 선택도를 보였다. Wroblewska 등[7]은 다양한 아릴 화합물에 대한 에폭시화 반응을 수행하였다. 반응 촉매로 역시 TS-1외에도, TS-2, Ti-MCM-41, Ti-beta 등을 사용하였고, 반응에 사용한 아릴 화합물로는 allyl alcohol, m-allyl alcohol, m-allyl chloride였다. 동일한 조건에서 치환기가 더 포함되어 있는 m-allyl alcohol, m-allyl chloride의 경우 allyl alcohol에 비해 낮은 반응성을 보였으며, m-allyl alcohol과 m-allyl chloride의 두 가지만 비교하였을 경우 m-allyl chloride가 더 높은 반응성을 보였다. 이는 분자 말단에 OH를 포함한 것보다 Cl을 포함한 것이 더 반응성이 큰 것을 알 수 있다. 각각의 촉매를 비교한 결과 TS-1과 TS-2가 우수한 반응 활성을 보였다.

Wang 등[8]은 수소/산소로부터 과산화수소를 직접 생산할 수 있는 2-ethyl-anthrahydroquinone(HEAQ)과 TS-1 촉매를 이용하여 ECH를 얻는 방법에 대한 공정연구를 수행하였다. HEAQ의 양이 증가하면 점도가 증가하여 많은 양의 HEAQ는 ECH 수율을 감소시켰다. 또한 메탄올, 에탄올, 프로판올, 나이트릴을 반응물에 대한 용매로 사용하여 비교하였는데, 메탄올에서의 반응이 가장 우수하였다. 비록 ALC를 기준으로 한 ECH의 전하율과 수율은 각각 55, 54%였으나 ECH 합성 공정비용을 낮추기 위한 시도로써의 가능성을 보여주었다.

본 연구에서는 촉매 수율이 높도록 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ xerogel 전구체를 사용하여 구조배향제인 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH)를 함유한 후 TS-1을 수열합성법으로 제조하였고, 다양한 방법으로 촉매의 물리/화학적 특성을 분석하였다. 분석기기로는 XRD, FT-IR, UV-Vis spectrometer 등을 사용하여, 촉매의 구조, 입도, 세공 분포, 티타늄의 상태를 분석하였고, TS-1을 이용하여 과산화수소를 산화

제료한 ALC의 액상산화반응을 속도론 인자의 도출을 중심으로 실험을 진행하였다.

2. 실험

Serrano 등[9]과 Uguina 등[10]의 방법으로 TS-1을 제조하였다. 0.05 M 염산에 tetraorthosilicate(TEOS, 98% Aldrich)를 첨가한 후 상온에서 1시간 동안 교반을 시켜주면 균일하게 섞인 투명한 용액이 얻어진다. 이후 0°C 에서 냉각시킨다. Isopropyl alcohol에 titanium-tetrabutoxide(TNBT, 97% Aldrich)를 용해시킨 후(TNBT/isopropyl alcohol mass ratio=0.17), TEOS 용액에 첨가하고 상온에서 염기용액인 TPAOH(TCI, 20 wt%)를 첨가해주면 pH가 증가하면서 gel이 얻어진다. 이때의 반응 모액 조성은 1 SiO_2 :0.025 TiO_2 :40 H_2O :0.019 TPAOH이다. 그 후 110°C 에서 24시간 건조하여 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ xerogel을 얻는다. 제조한 xerogel을 전구체로 TS-1을 합성하기 위하여, 건조된 xerogel 1 g 당 TPAOH(20 wt%) 1.6 g을 넣고 170°C 에서 24시간 합성한다. 합성 후, 원심분리를 통하여 시료를 분리하고 100°C 오븐에서 건조한다. 건조된 시료를 220°C 에서 4시간 550°C 에서 5시간 소성 후 TS-1을 얻는다.

합성된 촉매의 X선 회절 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, miniflex, Target:CuK α , Filter:Ni)를 사용하여 분석하였다. FT-IR spectrum(Bomem MB104)은 시료를 KBr에 압착 시킨 pellet을 만들어 $500\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 투과도를 측정하였다. TS-1내에 티타늄의 결합 상태를 확인하기 위해 UV-Vis 분광학 분석을 수행하였으며 Varian Cary-3E double beam spectrometer를 탈수 시킨 SiO_2 를 표준물질로 하여 $200\sim 600\text{ nm}$ 범위에서 측정하였다.

ALC의 에폭시화 반응의 실험은 농도범위는 ALC 0.2~3.0 M, 과산화수소 0.2~1.5 M 그리고 촉매의 양은 2.5~12 g/l 조건에서 Chemistation PPS-2510(Eylela)으로 진행하였다. 반응의 시작은 반응물, 용매와 촉매를 반응기에 첨가한 후, 정해진 온도에서 과산화수소의 주입으로 시작하였다. 총 5개의 초차 반응기에서 일정시간 동안 반응을 진행한 후, 5분간 냉각한 다음, 시료를 채취하고 원심 분리 후 다시 5분 동안 냉각을 시킨다. 반응중결생성물은 HP-5 capillary column과 FID가 장착된 HP5890 series II GC를 이용하여 분석하였다. 과산화수소 선택도는 Cerium(IV) sulfate(Fluka, 0.1 mol/l) 적정으로 측정하였다[11].

3. 결과 및 고찰

TS-1의 물성에 대해서는 이미 잘 알려져 있으며[12, 13], 반응에 사용하기 전에 제조한 TS-1의 물성을 간략히 검토하였다. 합성한 TS-1의 XRD 패턴을 Fig. 1(a)에 표시하였다. 분석결과 제올라이트 MFI 구조의 특성에 해당하는 X선 회절분석결과를 확인하였다. FT-IR 분석결과(Fig. 1(b)) MFI 구조를 가진 물질에서 보이는 550 cm^{-1} 에서의 특성 피크가 선명하게 나타났고, 구조 중에 Ti 원자가 포함되면 나타나는 960 cm^{-1} 특성 피크 역시 관찰되었다. 960 cm^{-1} 에서의 이 특성 피크는 비결정질 실리카 물질에서 Si-OH를 나타내는 특성 피크로도 알려져 있는데, 표면에 Si-OH 그룹이 없는 순수한 결정질 실리온 제올라이트 물질에서는 전혀 나타나지 않는다. 따라서 티타늄이 포함된 제올라이트 물질의 960 cm^{-1} 특성 피크는 전적으로 Si-O-Ti 결합에 의해 생기는 특성피크이다. UV-Vis spectra를

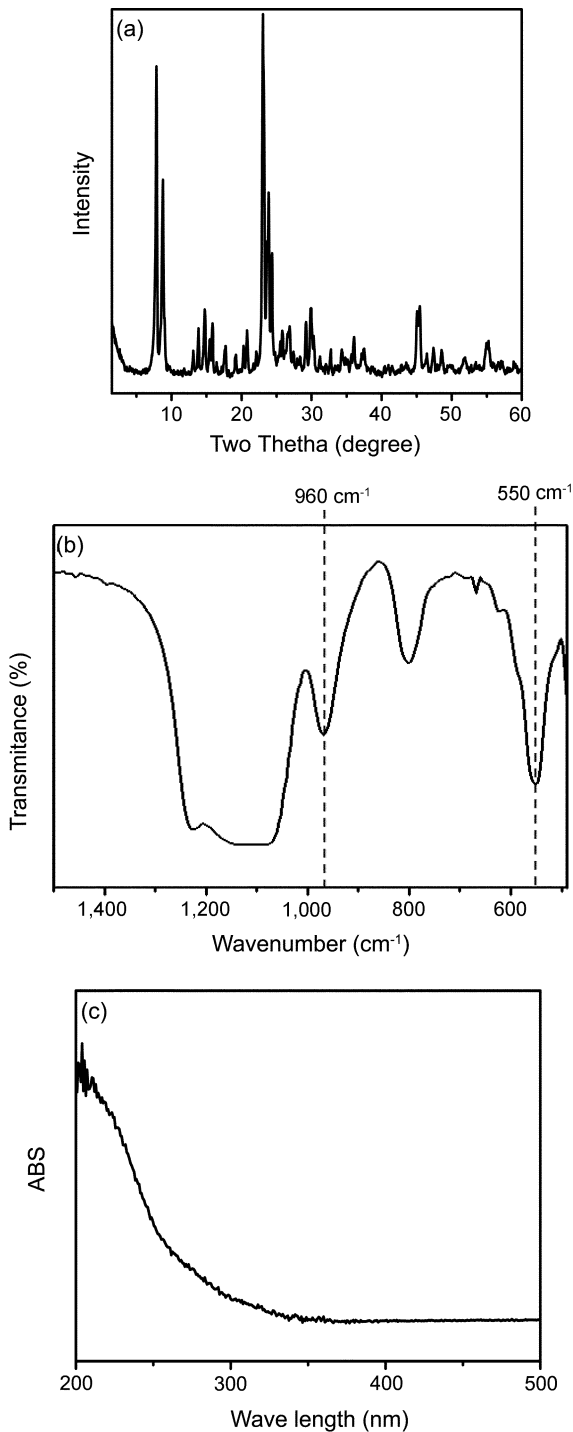


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns, (b) FT-IR spectrum, and (c) UV-Vis spectrum of TS-1 prepared by xerogel.

Fig. 1(c)에 나타내었고, 티타늄산화물이 사면체 구조로 존재함을 확인 할 수 있었다. 티타늄산화물이 사면체 구조를 가지게 되면 200~210 nm에서 주 피크가 생기고, 팔면체 구조를 가지면 210~250 nm에서 UV의 흡수가 일어난다. 또한 티타늄이 독립적으로 존재하지 않는 경우에는 300 nm 이상에서 UV beam의 흡수가 일어난다.

반응기 설계를 위하여 초기농도법을 이용하여 ALC의 에폭시화 반응의 반응속도를 구하였다. 에폭시화 반응은 냉각기가 부착된 직경 27 mm의 관형반응기 5개 세트에서 진행하였다. 반응물의 총 부

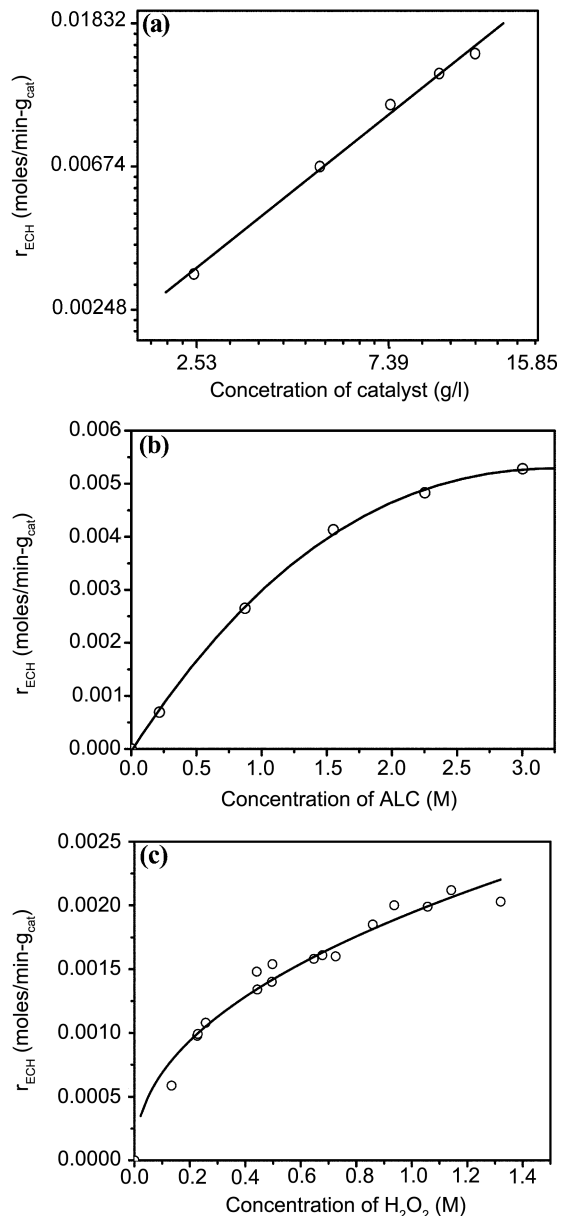


Fig. 2. Effect of (a) catalyst, (b) ALC, and (c) H_2O_2 concentration on reaction rates.

피는 20 ml로 맞추었고, 농도영역은 ALC 0.2~3.0 M, 과산화수소 0.2~1.5 M로 하였다. 먼저 촉매농도에 따른 영향을 알아보기 위해 ALC 1.2 M, 과산화수소 0.44 M 조건에서 촉매의 농도를 2.5~12 g/l로 변화시키면서 반응을 수행하였다. 촉매 농도변화에 따른 반응속도 차수는 Fig. 2(a)에서 1차를 나타내었다. 그 다음 단계로, 반응물 (ALC, 과산화수소)의 농도에 따른 초기반응속도의 변화를 알아보기 위해 각각의 초기농도를 변화시키면서, 초기반응속도를 계산하였다. Fig. 2(b)와 (c)에는 각 반응물에 대한 초기반응속도(15분 반응)의 영향을 나타내었다. 먼저 과산화수소의 농도를 0.44 M로 고정시킨 다음, ALC의 초기농도를 0.2에서 3.0 M까지 변화시켰다. 초기반응속도는 ALC의 초기농도에 대해 선형적으로 증가하였고, 주어진 과산화수소 농도조건에서 ALC에 대한 반응차수는 1차에 가까웠다. 그러나 ALC 농도를 1.5 M 이상으로 증가시킬 경우 0차에 접근하는 변화를 나타내었다. 과산화수소에 대한 초기반응속도

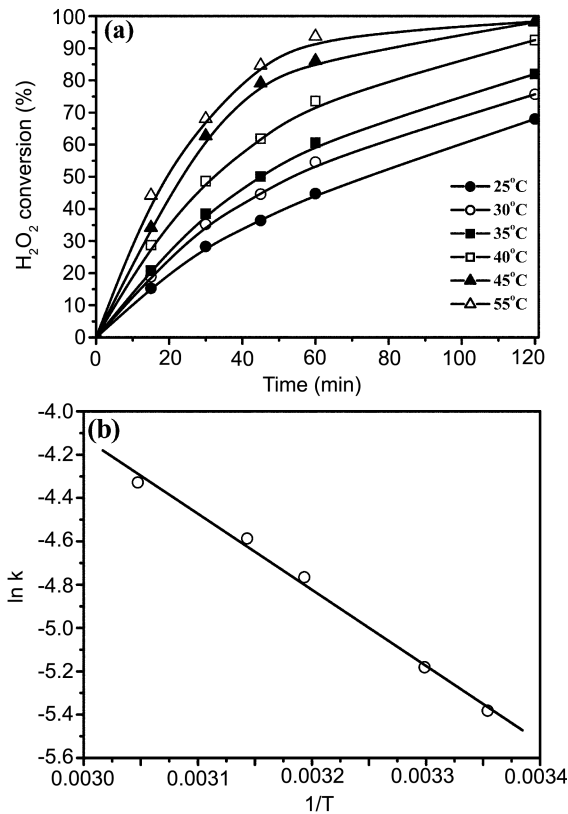


Fig. 3. (a) Effect of reaction temperature on conversion of H₂O₂ and (b) corresponding Arrhenius plot.

의 영향을 보기위해 반대로 ALC의 농도를 1.2 M에 고정시킨 다음, 과산화수소의 초기농도를 0.2에서 1.5 M까지 변화시켰다. 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하였다. 하지만 ALC 농도의 영향과는 다르게, 과산화수소의 농도가 0.2 M 보다 낮은 영역에서는 과산화수소 초기농도에 대해 반응속도치수가 1차였으나, 과산화수소의 농도가 0.2 M 이상 영역에서 반응속도에 대해

과산화수소 초기농도의 영향이 적어져, 반응치수가 약 0.2차였다.

온도에 따른 과산화수소 전환율의 영향을 조사하고 반응에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여, 반응시간은 총 2시간, 5개의 반응기를 사용하여 15분마다 반응을 중결하여 반응생성물을 분석하였다(15, 30, 45, 60, 120분). Fig. 3(a)에 의하면, 반응온도가 높아짐에 따라 일정하게 반응 속도가 증가하였고, 2시간동안 반응하였을 때 45 °C 이상에서 과산화수소 전환율은 99% 이상이 되었다. 과산화수소 선택도에 있어서는 대부분 98% 이상의 선택도를 보여주었고, 55 °C의 초기에서만 과산화수소의 선택도가 낮게 나왔다. 또한 온도의 변화에 따른 초기 반응속도를 이용하여 ALC 에폭시화 반응의 활성화 에너지를 구하였다. Fig. 3(b)의 Arrhenius plot에 의하면 기울기($-\frac{E}{R}$)가 약 -3512.87이고, 따라서 활성화 에너지 E는 29.2 kJ/mol이었다.

얻어진 속도론적 데이터를 세가지의 대표적 반응 모델식에 적용하였으며, 각 모델의 변수값, 및 예측치와 실험치의 비교, 그리고 다양한 농도 조건에서 각 모델이 예측하는 반응 속도값을 MATLAB을 이용하여 계산하였고 Fig. 4(a-c)에 각각 도시하였다.

사용된 모델식은 잘 알려진 마와 같이 power rate law(식 (1)), Eley-Rideal(식 (2)), Langmuir-Hinshelwood(식 (3))이다.

$$r_{ECH} = k[H_2O_2]^m[ALC]^n \quad (1)$$

$$r_{ECH} = \frac{kK_1[H_2O_2][ALC]}{1 + K_1[H_2O_2] + K_2[ALC]} \quad (2)$$

$$r_{ECH} = \frac{kK_1K_2[H_2O_2][ALC]}{(1 + K_1[H_2O_2] + K_2[ALC])^2} \quad (3)$$

실험치와 예측치의 편차는 0.0434, 0.0473, 0.0540으로 power rate law, Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood간에 큰 차이가 없었다. 하지만 반응 농도영역을 ALC 6.0 M, 과산화수소 2.0 M로 확대할 경우, 세 모델의 예측치의 차이가 발생하였으며, 여러 가지 상업용 TS-1 촉매들에 대해서 반응물의 조성영역을 확대하여 광범위한 실험 데이터를 얻고 이들에 대해서 적용한 결과, power rate law가

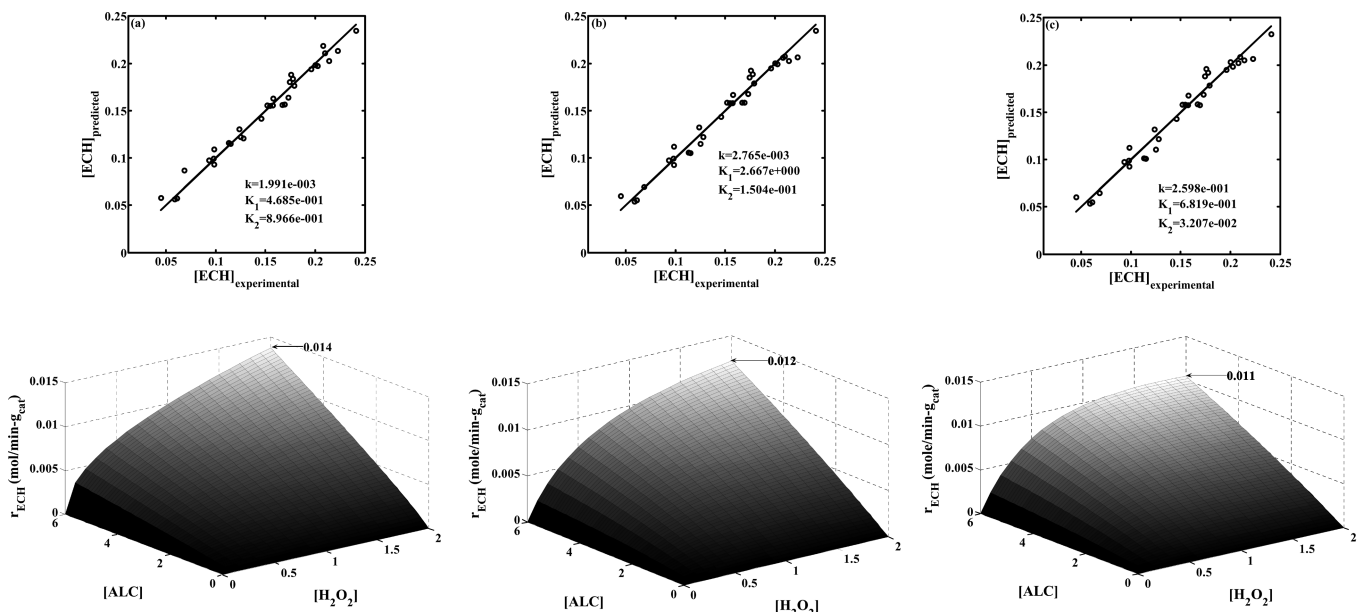


Fig. 4. Comparison of reaction models: (a) Power rate law, (b) Eley-Rideal, and (c) Langmuir-Hinshelwood.

가장 실험치에 근사한 예측값을 나타내었다. Power rate law를 적용하여 구한 활성화 에너지는 29.7 kJ/mol이고, 과산화수소에 대한 반응차수는 0.41, ALC에 대한 반응차수는 0.52였다. 현재 얻어진 속도론적 모델을 이용하여 상용화를 위한 ECH 제조 공정용 벤치 규모 고정층 관형반응기를 제작하고 있으며, 촉매의 장시간 사용에 따른 불활성화와 부산물에 관한 연구를 진행하고 있다.

4. 결 론

SiO₂-TiO₂ xerogel을 이용하여 제조한 TS-1 촉매를 사용하여 회분식반응기에서 다양한 반응물의 농도 조건하에 ALC 에폭시화반응의 반응속도 실험을 수행하였다. 두 반응물의 초기농도 변화에 따른 반응속도의 영향을 관찰한 결과, ALC의 초기 농도가 0.2~3.0 M 영역에서 ALC의 초기농도에 대한 반응속도차수는 약 1차였으나 1.5 M 이상의 농도에서는 0차에 근접하게 감소하는 경향이였다. 과산화수소의 초기농도에 대한 반응속도의 영향에서는 초기 농도가 0.2 M보다 낮은 영역에서 반응 차수가 1차였으나, 0.2 M 이상의 농도에서는 반응차수가 0.2차였다. 실험치를 power rate law, Eley-rideal, Langmuir-Hinshelwood, 세가지 모델식에 적용한 결과, 세가지 모델에서 실험치와 예측치의 차이는 미소하였으나, power rate law가 가장 편차가 적었으며, 활성화 에너지는 29.7 kJ/mol, 과산화수소에 대한 반응차수는 0.41, ALC에 대한 반응차수는 0.52였다.

사용기호

[ALC]	: mole concentration of ALC
[ECH] _{experimental}	: experimental mole concentration of ECH
[ECH] _{predicted}	: predicted mole concentration of ECH
[H ₂ O ₂]	: mole concentration of H ₂ O ₂
E	: activation energy
k	: rate constant
K ₁ , K ₂	: adsorption equilibrium constant
m	: reaction order of ALC
M	: mole concentration
n	: reaction order of H ₂ O ₂
r	: reaction rate
r _{ECH}	: reaction rate of ECH
R	: gas constant
T	: absolute temperature

감 사

본 연구는 한화석유화학(주) 중앙연구소의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B., "Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides," U.S. Patent No. 4, **410**, 501(1983).
2. Notari, B., "Microporous Crystalline Titanium Silicates," *Advances in Catalysis*, **41**, 253-334(1996).
3. Vayssilov, G. N., "Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicalites," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39**(3), 209-251(1997).
4. Gao, H., Lu, G., Suo, J. and Li, S., "Epoxidation of Allyl Chloride with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite 1," *Appl. Catal. A: General*, **138**, 27-38(1996).
5. Tomoyuki, K. and Yasuo, K., "The Epoxidation of Allylchlorides with Hydrogen Peroxide over TS-1," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, 355-358(1998).
6. Shetti, V. N., Srinivas, D. and Rantnasamy, P., "Enhancement of Chemoselectivity in Epoxidation Reactions over TS-1 Catalysts by Alkali and Alkaline Metal Ions," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **210**, 171-178(2004).
7. Wroblewska, A., "Liquid Phase Epoxidation of Allylic Compounds with Hydrogenperoxide over Titanium Silicalite Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **229**, 207-210(2005).
8. Wang, Q., Mi, Z., Wang, Y. and Wang, L., "Epoxidation of Allyl Chloride with Molecular Oxygen and 2-ethyl-anthrahydroquinone Catalyzed by TS-1," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **229**, 71-75(2005).
9. Serrano, D. P., Garcia, R. A., Otero, D. and Moreno, I., "Synthesis of Ti-MCM-41 from Amorphous SiO₂-TiO₂ Xerogels," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 477-484(2005).
10. Uguina, M. A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R. and Camacho, M., "Preparation of TS-1 by Wetness Impregnation of Amorphous SiO₂-TiO₂ Solids: Influence of the Synthesis Variables," *Appl. Catal. A: General*, **124**, 391-408(1995).
11. Kim, W. J., Kim, T. J., Ahn, W. S., Lee, Y. J. and Yoon, K. B., "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of TS-1 Monoliths," *Catal. Lett.*, **91**, 123-127(2003).
12. 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).
13. Ahn, W. S. and Lee, K. Y., "Extensions in the Synthesis and Catalytic Application of Titanium Silicalite-1," *Catal. Surv. Asia*, **9**, 51-60(2005).