

수열 합성법과 마이크로파 가열법으로 제조한 TS-1 촉매에 의한 페놀 수산화 반응: 용매의 영향

권송이 · 윤성훈 · 이종민 · 장종산 · 이철위*

한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전광역시 유성구 장동 100
(2010년 8월 19일 접수, 2010년 9월 21일 채택)

Phenol Hydroxylation over TS-1 Synthesized by Hydrothermal and Microwave Heating Method: Solvent Dependence

Song-Yi Kwon, SongHun Yoon, Jong-Min Lee, Jong-San Chang and Chul Wee Lee[†]

Green Chemistry Division, KRICT, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 19 August 2010; accepted 21 September 2010)

요 약

수열 합성법과 마이크로파 가열법으로 제조한 TS-1의 촉매 성능 평가를 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응에서 수행하였는데 아세톤과 메탄올 및 물의 세 가지 용매를 사용하여 각 용매에서의 페놀 전환율과 생성물의 선택도 변화를 관찰하였다. 수열 합성법으로 제조한 TS-1과 마이크로파 가열법으로 합성한 TS-1의 XRD, EDS, SEM, BET 흡착/탈착 시험을 통해 촉매의 특성을 비교 분석하였고 마이크로파 가열법으로 합성한 TS-1이 수열 합성으로 제조한 TS-1과 상이한 페놀 전환율과 생성물의 선택도를 보이는 이유에 대해서 설명하였다.

Abstract – Catalytic activity such as conversion and selectivity on the phenol hydroxylation over TS-1 prepared by hydrothermal method and microwave heating method, respectively, was compared and discussed for understanding the dependence of solvent such as water, methanol, acetone, respectively, during phenol hydroxylation, with hydrogen peroxide. Basic physical properties such as XRD, EDS, SEM and N₂ adsorption/desorption were determined and compared. The relationship between catalytic activity and physical properties of TS-1 was explained.

Key words: TS-1, Hydrothermal, Microwave Heating, Phenol Hydroxylation, Solvent Effect

1. 서 론

미세 기공으로 이루어진 TS-1 분자체는 알코올 산화, 올레핀 에폭시화, 방향족 화합물 수산화, 아민 산화, 시클로헥산 암옥시화 반응 등과 같은 선택적인 산화 반응[1]에 많이 이용되는 촉매로써 1983년 Enichem사[2]에 의해 처음으로 만들어져 그 이후 페놀 수산화 반응에서 상업적으로 사용되었다. 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응을 통해 생성되는 주 생성물은 카테콜, 하이드로퀴논, p-벤조퀴논이며 카테콜과 하이드로퀴논은 정밀 화학 산업의 중간체로써 필름의 감광제, 고분자 중합체, 의약품, 화장품 등에 사용되어 중요한 역할을 하고 있다[3].

이러한 생성물을 대량 생산하기 위해서는 효율적인 공정이 요구되는데 일반적으로 TS-1은 수열 합성 방법으로 제조된다. 그러나 이 방법은 합성 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 그러나 마이크로파 가열법을 이용한 TS-1 합성은 결정화 시간이 짧고 올레핀 에폭시화

반응에서 수열 합성 방법으로 제조한 TS-1의 촉매 활성과 비교할 때 우수한 성능을 나타내고 있다[4,5]. 그리고 아직 페놀 수산화 반응에서의 촉매 성능에 대하여 보고된 예가 없기 때문에 본 연구를 수행하였다.

과산화수소수를 이용한 페놀의 수산화 반응에서 촉매 활성에 영향을 미치는 요인은 티타늄의 함량, 결정의 크기 및 형태, 비표면적, 소재 표면의 소수성이 있으며[6], 생성물의 선택도는 기공의 분포도, 결정 구조 및 용매의 특성(극성, 양성자성/비양성자성)에 영향을 받는다. Martinez et al.[7]에 따르면, 과산화수소수를 이용한 1-헥센과 시클로헥산올의 산화 반응에서 Ti-beta는 극성, 비양자성 특성을 가지는 아세토니트릴 용매에서 높은 활성을 보이며 TS-1에서는 아세토니트릴보다 메탄올 용매에서 더 높은 활성을 보인다고 보고하였다. 즉, 촉매에 따라서 용매 효과가 확연하게 다르다는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응에서 마이크로파 가열법으로 만들어진 TS-1(MW-TS-1)이 수열 합성 방법으로 제조한 TS-1(HT-TS-1)을 대체할 수 있는 촉매 활성을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@kRICT.re.kr

나타내는가를 서로 다른 용매에서 촉매 활성 및 생성물 선택도의 변화에 비추어 비교 분석하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

HT-TS-1(Si/Ti=23)은 합성 재료로써 tetrapropylammonium hydroxide solution(TPAOH, 20% in H₂O, Alfa), tetraethylorthosilicate(TEOS, Aldrich), tetrabutylorthotitanate(TBOT, Alfa)를 사용하여 Thangaraj et al.[8]의 합성 절차에 따라 제조되었다. 이 반응물의 몰 조성은 0.36 TPAOH : 0.007-0.1 TiO₂ : 1 SiO₂ : 20 H₂O이다.

MW-TS-1(Si/Ti=98)은 마이크로파 오븐(Mars-5, CEM)이 장착된 테프론 고압반응기에서 문헌에 제시된 반응 조건에 따라 제조되었다[5]. 합성 재료로는 tetraethylorthosilicate(TEOS, Aldrich), tetrapropylammonium hydroxide solution(TPAOH, 20% in H₂O, Alfa), tetrapropylorthotitanate(TPOT, Aldrich)를 사용하였으며 몰 조성을 1 TEOS : 0.2 TPAOH : 0.014 TPOT : 22.2 H₂O로 하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

X-ray diffraction(XRD) 분석은 CuK α 를 사용한 Rigaku D/MAX-2200V Diffractometer로 측정되었으며, Energy Dispersive Spectrometer(EDS)에서 촉매의 Si/Ti 함량을 계산하였다. 이 촉매의 결정 크기 및 형태는 XL-30S FEG의 Scannig Electron Microscope(SEM)을 사용하여 확인하였다. 또, 촉매의 비표면적과 기공 크기 분포는 질소 흡착/탈착 시험을 통해 Micromeritics ASAP2000을 사용하여 측정하였다.

2-3. 페놀 수산화 반응

과산화수소수(Sigma-Adrich, 50.0 wt%)를 사용한 페놀 수산화 반응을 통해 촉매의 성능을 평가하였다. 유조에 100 ml 등근 바다 플라스크를 설치하고 응축기를 연결하였다. 용매는 아세톤과 메탄올 및 물을 사용하였다. 반응기에 용매 30 g과 페놀(Samchun Pure Chemical Co., Ltd, 99.0 wt%) 10 g을 녹인 후에, 촉매 1 g을 넣어 주었다. 그리고 교반 상태에서 유조의 온도를 60 °C까지 올려준 뒤에, 시료주입기를 사용하여 과산화수소수 2.4 ml를 한 번에 주입하였다. 반응이 시작된 후에 시간마다 시료를 채취하여 HPLC로 분석하였다. HPLC 펌프(SP925S, Young-Lin, Korea), UV 검출기(UV725S, Young-Lin, Korea) 및 Spherisorb® 5 um ODS₂(4.60 × 250 mm, Waters, U.S.A.) 컬럼과 4-fluorophenol(99.0 wt%, Sigma, U.S.A.)을 표준 시료 물질로 사용하였다. 페놀 전환율과 생성물에 대한 선택도를 계산하는 방법은 문헌을 참고하였다[9].

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성 분석

Fig. 1에서 두 가지 서로 다른 방법으로 제조한 TS-1의 X선 회절 구조를 나타내었는데, 서로 유사한 패턴을 보여주며 결정구조는 모두 MFI 형태를 나타내었다[10]. EDS 분석 결과, HT-TS-1과 MW-TS-1의 Si/Ti는 각각 23, 98이었는데 이것은 수열 합성법으로 제조한 TS-1이 4배 더 많은 티타늄을 포함한다는 것을 보여준다. 촉매의 결정 크기 및 구조는 SEM으로 확인할 수 있는데 Fig. 2(a)에서 HT-

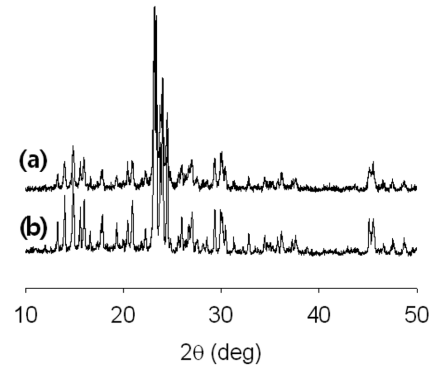


Fig. 1. XRD patterns of (a) HT-TS-1 and (b) MW-TS-1.

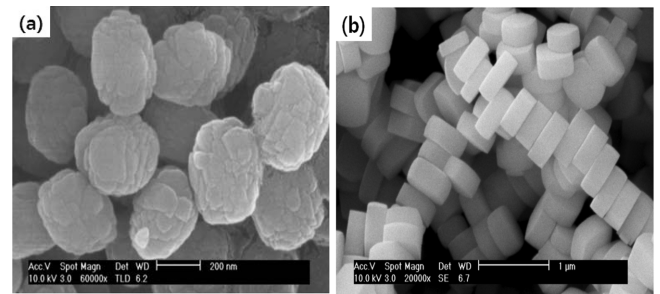


Fig. 2. SEM images of (a) HT-TS-1 and (b) MW-TS-1.

TS-1은 약 300 nm의 타원형 형태를 보였고 Fig. 2(b)에서 MW-TS-1은 500 nm의 결정들이 섬유조직을 이루는 형상을 나타내었다.

MW-TS-1의 결정 구조는 표면에 있는 하이드록실기의 응축으로 인한 것이라고 할 수 있는데 MW-TS-1은 합성 과정에서 티타늄의 함량에 따라 그 형태가 좌우된다. 이것은 Si/Ti=70~230 범위에서 섬유조직을 이루는 형상을 나타내며 티타늄의 함량이 증가할수록(Si/Ti=50) 결정의 성장에 방해가 받아서 섬유조직을 이루지 못하고 타원형의 형태로 변화한다고 보고하고 있다[11].

촉매의 비표면적과 기공 분포도를 살펴보면 비표면적이 HT-TS-1과 MW-TS-1에서 각각 497.6 m²g⁻¹, 438.9 m²g⁻¹로 측정되었고, 기공의 부피는 각각 0.27 cm³g⁻¹, 0.23 cm³g⁻¹을 나타내었다. MW-TS-1은 각각의 결정들이 적층되어 섬유조직을 이루는 형상을 하고 있기 때문에 HT-TS-1보다 비표면적이 조금 감소하였고 기공 분포도는 크게 변하지 않았다.

3-2. 용매의 특성에 따른 촉매 활성 비교

과산화수소수를 사용하여 MW-TS-1으로 페놀 수산화 반응을 수행하였다. 용매는 아세톤과 메탄올 및 물을 사용하였고 용매에 따른 페놀 전환율과 생성물의 선택도 변화를 비교하였다(Fig. 3). 반응 6 시간 경과 후, 페놀 전환율은 아세톤에서 5.2%, 메탄올에서 4.5%, 물에서 19.8%를 나타내었다. 반면에, HT-TS-1에서는 6 시간 반응 후 페놀 전환율이 아세톤에서 22.5%, 메탄올에서 31.7%, 물에서 32.5%를 나타내었다. HT-TS-1에서 활성이 가장 높은 용매를 순서대로 나열하면 물>메탄올>아세톤 순이며, MW-TS-1의 경우에도 물>메탄올>아세톤 순을 나타냄으로써 두 촉매 모두 용매에 대한 유사한 경향을 나타내고 있으나 상대적인 페놀 전환율의 크기는 HT-TS-1에서 더 우수하였다.

물과 메탄올은 양자성 용매로서 반응이 진행될 때 하이드록실기

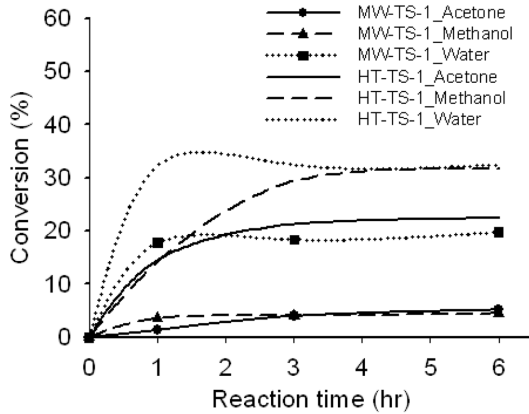


Fig. 3. Solvent effect on phenol conversion for phenol hydroxylation with H_2O_2 over HT-TS-1 and MW-TS-1, respectively. Reaction conditions: Solvent=acetone, methanol, water, Reaction temperature=60 °C, Phenol/ H_2O_2 (molar ratio)=3, Phenol/Catalysts (weight ratio)=10, Reaction time=1~6 h.

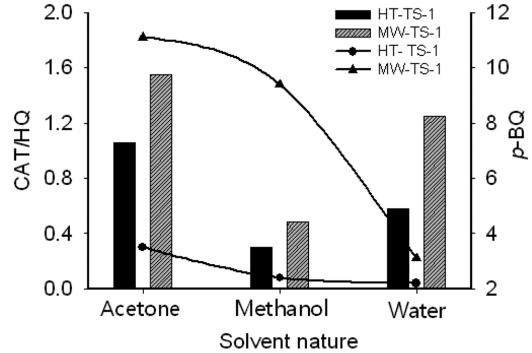


Fig. 4. Solvent effect on the ratio of catechol(CAT) to hydroquinone (HQ) and *p*-benzoquinone(BQ) selectivity for phenol hydroxylation with H_2O_2 over HT-TS-1 and MW-TS-1, respectively. Reaction conditions: Solvent=acetone, methanol, water, Reaction temperature=60 °C, Phenol/ H_2O_2 (molar ratio)=3, Phenol/Catalysts (weight ratio)=10, Reaction time=6 h.

를 제공하므로 촉매의 활성점에 하이드록실기가 배위되어 반응을 활성화시킨다. 이와 반대로 아세톤은 비양자성 용매로서 반응이 진행될 때 하이드록실기를 제공하지 않는다[12]. 또, 용매의 극성의 정도가 촉매 활성에 영향을 줄 수 있는데 각 용매의 유전율은 물이 78.5, 메탄올이 33, 아세톤이 20.7로 극성의 정도는 물>메탄올>아세톤 순이다[13]. 이것은 두 촉매의 페놀 전환율 결과와도 일치한다. 그런데 HT-TS-1과 비교했을 때 MW-TS-1의 페놀 전환율은 아세톤에서 약 4배 감소하였고, 메탄올에서는 약 7배 감소하였으며, 물에서 약 2배 감소한 것은 티타늄 함량과 촉매 표면의 소수성 세기와 관련이 있다.

촉매 활성에 영향을 주는 요인인 결정의 크기와 비표면적은 두 촉매에서 차이가 크지 않다. 따라서 이러한 결과는 촉매에 담지된 티타늄의 함량과 촉매 표면의 소수성 세기의 영향이 크다고 할 수 있다. EDS 분석 결과에 따르면, 티타늄의 함량이 HT-TS-1(1.1 wt%)이 MW-TS-1(0.26 wt%)의 약 4배이다. 따라서 페놀 전환율이 HT-TS-1과 비교할 때, MW-TS-1에서 약 4배로 감소했다고 해석할 수 있다. 또, MW-TS-1에서 페놀 전환율이 감소한 이유는 촉매의 특성을 결정하는 촉매 표면의 소수성 증가라고 할 수 있다. 티타늄의 양이 감소하면 소수성이 증가하여 촉매의 활성이 감소된다[6]. 또, MW-TS-1에서는 마이크로와 가열법의 제조 방법에 의해 결정의 특성상 표면에 하이드록실기가 감소하여 촉매의 상대적인 소수성 세기가 증가하였다고 볼 수 있다[11]. 그런데 물의 경우에, 다른 용매보다 페놀 전환율이 더 적게 감소한 사실은 물의 고유한 특성에 관련된 것으로 설명하기는 쉽지 않지만 극성, 양성자를 제공하는 정도 등이 여타 용매에 비하여 예외적으로 크기 때문인 것으로 예측된다.

3-3. 용매의 특성에 따른 생성물의 선택도 변화

생성물의 선택도 변화는 티타늄의 함량 변화에 영향을 받지 않고 [14], 본 실험에서 제조한 두 종류의 TS-1의 경우 기공 분포도 또한 비슷하므로 여기에서는 용매의 영향과 결정의 구조에 대해서만 논하고자 한다. HT-TS-1의 경우 카테콜/하이드로퀴논 비가 물에서 0.7, 메탄올에서는 0.4로 하이드로퀴논이 카테콜보다 더 많이 생성된다[13]. 물과 메탄올은 양자성 용매로서 활성점에 배위되어 하이드로퀴논을 형성하기 쉬운 반응 메커니즘을 가진다. 반면에 아세톤에서는 카테콜/하이드로퀴논의 비가 약 1.1로 하이드로퀴논보다는

카테콜의 형성이 더 우세하다[12]. 아세톤은 물과 메탄올과는 달리 비양자성 용매이기 때문에 활성점에 페놀이 직접 배위되어 주로 카테콜을 형성하는 경로를 통해 반응이 진행된다.

Fig. 4는 과산화수소를 이용한 페놀 수산화 반응에서 MW-TS-1과 HT-TS-1의 6 시간 반응 후, 카테콜/하이드로퀴논의 비와 *p*-벤조퀴논의 생성량 변화를 도식화하였다. HT-TS-1에서 카테콜/하이드로퀴논의 비가 아세톤에서 1.1, 메탄올에서 0.3, 물에서 0.6이었으나 MW-TS-1에서는 각각 1.6, 0.5, 1.3으로 증가하였다. 즉, MW-TS-1으로 페놀 수산화 반응을 진행했을 때 모든 용매에서 카테콜의 생성량이 증가한 것이다. 이것도 HT-TS-1과 MW-TS-1의 결정 구조 차이로 설명할 수 있다. HT-TS-1은 타원형의 형상을 하고 있지만 MW-TS-1에서는 결정들이 적층 구조를 이루면서 각 표면 사이에 존재하는 하이드록실기가 응축이 되어 하이드로퀴논을 생성하는 메커니즘이 제한을 받았을 것이라고 예상된다. 따라서 하이드로퀴논의 생성 비율이 낮아지므로 생성물의 선택도에서 카테콜의 기여도가 증가한 것이라고 생각한다. HT-TS-1에서 MW-TS-1으로의 카테콜 증가량을 비교하면 아세톤에서 0.5, 메탄올에서 0.2, 물에서 0.7로 물에서 가장 많다.

또, *p*-벤조퀴논의 생성량이 가장 많은 순서대로 나열하면 아세톤>메탄올>물 순이다. 여기에서 *p*-벤조퀴논의 생성량이 페놀 전환율과 상관관계가 있음을 확인할 수 있는데 페놀 전환율이 낮을수록 *p*-벤조퀴논의 생성량이 많다. 즉, *p*-벤조퀴논의 생성량이 많은 순서대로 나열하면, HT-TS-1에서는 아세톤>메탄올>물, MW-TS-1에서는 아세톤>메탄올>물의 순이다. 이것은 페놀 수산화 반응에 참여하지 못한 과산화수가 반응 생성물인 하이드로퀴논과 반응하여 *p*-벤조퀴논을 형성하였기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 TH-TS-1과 MW-TS-1에서 아세톤과 메탄올 및 물 용매를 사용하여 과산화수소를 이용한 페놀 수산화 반응을 수행하였고 페놀 전환율 및 생성물의 선택도를 비교하였다. 두 촉매에서 활성이 가장 높은 용매를 순서대로 나열하면 HT-TS-1에서는 물>메탄올>아세톤 순이었고, MW-TS-1에서도 물>메탄올>아세톤 순이었다. 그리고 HT-TS-1과 비교했을 때 MW-TS-1의 페놀 전환율은 아

세톤에서 약 4배 감소하였고, 메탄올에서는 약 7배 감소하였으며, 물에서는 약 2배 감소하였다. 그 이유는 티타늄의 함량이 MW-TS-1(0.26 wt%)에서 HT-TS-1(1.1 wt%)보다 4배 적기 때문에 페놀 전환율이 MW-TS-1에서 약 4배로 감소했다고 할 수 있으며 또, 촉매 표면의 소수성 증가로 인한 것이라고 할 수 있다. 그러나 물에서 페놀 전환율이 다른 용매보다 더 적게 감소한 것은 물의 강한 극성 때문인 것으로 예측된다.

생성물의 선택도 변화를 살펴보면, MW-TS-1으로 페놀 수산화 반응을 진행했을 때 HT-TS-1과 비교하여 모든 용매에서 카테콜의 생성량이 더 많았다. 이것은 MW-TS-1의 결정 구조로서 설명할 수 있는데, MW-TS-1 결정 사이의 표면에 있는 하이드록실기가 응축이 되면서 적층 구조를 형성하고 하이드로퀴논을 생성하는 메커니즘이 제한을 받았을 것이라고 예측하였다. 이렇게 하이드로퀴논의 생성 비율이 낮아지므로 생성물의 선택도에서 카테콜의 기여도가 증가한 것이다. 또, 페놀 전환율이 낮을수록 *p*-벤조퀴논의 생성량이 많았는데, 이것은 페놀 수산화 반응에 참여하지 못한 과산화수소가 하이드로퀴논과 반응하여 *p*-벤조퀴논을 형성하였기 때문이다.

따라서, MW-TS-1에 의한 페놀 수산화 반응에서 촉매 활성이 뛰어난 용매는 물로 확인되었고 HT-TS-1과 비교할 때 카테콜의 선택도를 증가시키는 대안으로는 적합하다고 판단된다.

감 사

이 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 “신규혁신 화학공정 및 신 촉매 개발” 사업의 지원으로 수행되었으며(과제번호 10032124), 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Clerici, M. G., Bellussi, G. and Romano, U., “Synthesis of Propylene Oxide from Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite,” *J. Catal.*, **129**(1), 159-167(1991).
- 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).
- Kannan, S., Dubey, A. and Knozinger, H., “Synthesis and Characterization of CuMgAl Ternary Hydrotalcites as Catalysts for the Hydroxylation of Phenol,” *J. Catal.*, **231**(2), 381-392(2005).
- Ahn, W. S. and Lee, K. Y., “Extensions in the Synthesis and Catalytic Application of Titanium Silicalite-1,” *Catal. Surv. Asia*, **9**(1), 51-60(2005).
- Xu, C. H., Jin, T., Jhung, S. H., Chang, J. S., Hwang, J. S. and Park, S. E., “Hydrophobicity and Catalytic Properties of Ti-MFI Zeolites Synthesized by Microwave and Conventional Heating,” *Catal. Today*, **111**(3-4), 366-372(2006).
- Weitkamp, J., Ernst, S., Roland, E. and Thiele, G. F., “The Modified Hydrophobicity Index as a Novel Method for Characterizing the Surface Properties of Titanium Silicalites,” *Zeolite*, 763-770(1997).
- Corma, A., Esteve, P. and Martinez, A., “Solvent Effects During the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: the Influence of the Hydrophilicity-hydrophobicity of the Zeolite,” *J. Catal.*, **161**(1), 11-19(1996).
- Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P., “Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites; I. Synthesis And Characterization of Titanium-rich Zeolites with MFI Structure,” *J. Catal.*, **130**(1), 1-8(1991).
- Park, J. N., Shin, C. H., Baeg, J. O. and Lee, C. W., “Hydroxylation of Phenol over (Fe, Co)/zeolite Catalysts for the Selective Synthesis of Catechol,” *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **44**(4), 387-391 (2006).
- Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P., Moreno, I., de Frutos, P. and Blazquez, S., “Preparation of Extruded Catalysts Based on TS-1 Zeolite for Their Application in Propylene Epoxidation,” *Catal. Today*, **143**(1-2), 151-157(2009).
- Hwang, Y. K., Chang, J. S., Park, S. E., Kim, D. S., Kwon, Y. U., Jhung, S. H., Hwang, J. S. and Park, M. S., “Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and Their Applications,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **117**(4), 556-560(2005).
- Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A. and van Steen, E., “Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvent,” *J. Catal.*, **203**(1), 201-212 (2001).
- Thangaraj, A., Puthoor, L. and Sivasanker, S., “Solvent Effects in the Hydroxylation of Phenol with H₂O₂ over TS-1,” *Indian. J. Chem.*, **33A**, 255-258(1994).
- Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P., “Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites. II. Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide over TS-1 Zeolites,” *J. Catal.*, **131**(1), 294-297(1991).