

Cu/MCM-41를 이용한 페놀의 직접 합성 연구

최정식*, 김태환, 김권일, 김동국, M.B. Saidutta**, R.V. Jasra***, 이영우*
 한국에너지기술연구원, 충남대학교 화학공학과*,
 National Institute of Technology Karnataka**,
 Central Salt & Marine Chemical Research Institute***

A study of direct synthesis of phenol with Cu/MCM-41 catalysts

Jung-sik Choi*, Tae-hwan kim, Kun-ill Kim, Dong-Kuk Kim,
 M.B. Saidutta**, R.V. Jasra***, Young-woo Rhee*,
 Korea Institute of Energy Research(KIER),
 Department of Chemical Engineering, Chungnam National University*,
 National Institute of Technology Karnataka**,
 Central Salt & Marine Chemical Research Institute***

서론

페놀은 페놀수지, bisphenol-A, caprolactam, adipic acid 및 여러 화학 산업의 주원료로서 생산량이 점점 증가되고 있다. 지금까지 페놀의 제조는 Cumene process과 Hock process로 나눌 수 있다. 큐멘 공정은 등몰로 생성되는 아세톤의 효율적인 처리에 관련해 페놀의 비용과 중간 생성물인 Cumene hydroperoxide의 폭발성과 같은 문제점을 내포하고 있고 Hock process는 톨루엔을 산화시켜 페놀을 생산하는 공정으로 낮은 수율이 단점으로 지적되고 있다[1]. 이 두 공정은 다단 공정이므로 이런 단점을 극복하기 위해서 일 단계 공정에 대해서 연구되었는데 Panov 등[2]은 부 반응물이 없는 N_2O 를 이용하여 벤젠으로부터 페놀의 직접 합성에 성공하였다.

페놀의 액상반응은 주로 OH를 제공하는 산화제로 다소 가격이 비싼 과산화수소를 사용하며 기상 반응에서는 N_2O 를 사용하는 실정이다. 또 페놀의 선택적 산화반응은 균일 촉매 반응과 불균일 촉매 반응으로 나눌 수 있으며 균일 촉매반응은 ferric 이온 존재하에 산화제로 과산화수소를 사용하는 fenton 반응이 대표적인 것이다[3]. 또한, Fe(III) 촉매에 조촉매(cocatalyst)로 quinone이 조합된 새로운 fenton 반응으로 Tamagaki 등[4]은 페놀의 수율을 41%까지 얻을 수 있었다고 보고하였다. 90년대에는 정밀화학 분야의 반응에 사용된 Ti가 함유된 제올라이트 촉매에 관심을 보였고 Taramasso 등[5]은 그의 특허에서 TS-1, TS-2 촉매를, Tuel 등[6]은 ZSM-12를 촉매로 페놀의 직접 제조에 사용하였다. Ti가 치환된 미세기공 촉매는 기공이 너무 작아 벌크하거나 rigid한 물질을 받아들이지 못하는 단점을 갖고 있어 기공이 보다 큰 mesoporous 물질인 MCM-41에 Ti가 incorporation된 촉매에 관한 연구가 많이 진행되었고 특히 Climent 등[7]에 의하면 Ti-MCM-41과 미세기공 제올라이트 촉매들의 반응성 차이를 촉매의 표면 성질 즉, 기공의 크기로 인해 반응물을 받아들이는 정도의 차이로 인해 발생하는 것으로 보고하였다. 벤젠에서 페놀로의 직접 합성 반응에서 주로 사용되어온 금속들은 Fe, V, Ti, Ga 그리고 Cu 등인데 이들 금속의 담체로는 ZSM-5, MCM-41 그리고 $AlPO_4-5$ 등이 사용되었다.

본 실험은 벤젠에서 페놀로의 직접 합성에 우수한 성능을 보이는 촉매를 선정하기 위해서 중기공 크기를 갖는 MCM-41를 이용하여 Cu 금속을 담지시켜 제조된 촉매를 사용하여 액상 벤젠의 hydroxylation 반응으로 담지된 전이 금속 Cu의 양과 Cu를 담지시킨 후 촉매의 소성 전과 소성 후의 페놀의 수율 및 벤젠의 전환율에 대해서 비교해 보는 것이다.

실험

지지체 S10(MCM-41)의 합성은 Araujo 등[8]이 보고한 내용을 기초로 하여 hydrothermal 법을 이용하였다. 합성은 먼저 silica gel과 sodium silicate(27% SiO₂ + 14% NaOH) 용액을 증류수에 넣고 65°C에서 2시간 동안 교반한 다음, 증류수에 맑게 녹은 surfactant인 C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr를 첨가하여 실온에서 1시간 동안 숙성을 시킨 다음 100°C에서 3일 동안 합성한 다음 2% 염산과 에탄올을 이용하여 세척 및 여과를 거치고 100°C에서 24시간 동안 건조를 시킨 다음 template를 제거하기 위해서 550°C에서 질소분위기를 포함하여 8시간 소성 하였다. 합성의 몰 조성비는 4SiO₂: 1Na₂O : 1C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr : 200H₂O가 되게 하였다.

담지된 전이금속 Cu의 전구체는 Okamura 등[9]이 사용한 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O이며 이를 정량하여 에탄올에 녹인 다음 이미 제조된 지지체와 섞어 evaporator를 이용하여 모두 네 종류(0.5, 1.0, 2.0, 5.0wt%)의 담지량이 서로 다른 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 100°C에서 24시간 동안 건조한 다음 건조된 촉매 각각의 일부는 550°C에서 5시간 동안 소성 하였다.

촉매의 반응성 실험은 응축기가 부착된 4구의 둥근 플라스크를 이용하였고 산화제로 35%의 H₂O₂, 용매로 아세톤을 사용하였으며 65°C에서 5시간 동안 반응하면서 1시간 마다 시료를 채취하였다. 반응에 투입된 촉매는 0.3g이며 반응물들의 몰비는 벤젠 : 산화제 : 용매가 1 : 3 : 5.7이 되게 하였다. 산화제인 H₂O₂는 반응온도까지 가열하면서 서서히 점적하였다. 반응 생성물은 HPLC로 다음과 같은 조건으로 분석하였다: column, prevail C18; 이동상, 아세토니트릴:물=58:42; 유속, 1.0ml/min; detector, UV @ 254nm; 온도, 25°C; sensitivity, 0.4 AUFS.

결과 및 토론

합성된 S10의 결정 형성여부를 확인하기 위하여 XRD 분석을 했는데 그 결과는 Fig. 1과 같다. 위에서 언급한 것과 같이 100°C에서 3일간 합성하였지만 합성된 것은 완전한 MCM-41의 결정이라기 보다는 MCM-41 analogue[10]의 결정상태를 보여주고 있다. Fig. 2는 Cu가 5.0wt% 담지된 촉매를 소성한 다음 XRD를 분석한 것으로 2θ가 35도 이후에 세 개의 CuO 피크를 관찰할 수 있었다. 이는 Okamura 등[9]이 보고한 것과 유사하게 나타났다.

Fig. 3와 Fig. 4는 조제된 Cu 담지 촉매를 건조오븐에서 100°C로 24시간 건조시킨 것을 사용하여 반응 실험한 것으로 각각 시간에 따른 벤젠의 전환율과 페놀의 수율을 도시한 것이다. 벤젠의 전환율은 1.0wt% Cu/S10 촉매를 제외하고는 담지된 금속의 양에 비례하여 동시에 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 5.0wt% 담지된 촉매는 2시간이 지난 후 98% 이상의 전환율을 보였고 사용된 촉매 모두는 3시간 이후에는 전환율은 거의 일정하게 유지되었다. 페놀의 수율은 반응이 진행됨에 따라 증가하지만 담지된 금속의 양에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며 Cu가 0.5wt%일 때 수율이 약 1.0%로 가장 높았다. 특히 5.0wt% 담지된 촉매의 경우 3시간 이후에는 수율이 다시 감소하였는데 이는 Chou 등[11]이 보고한 것처럼 생성된 페놀이 2차 산화반응 생성물인 hydroquinone과 benzoquinone으로 산화반응이 진행됨으로 일어나는 것으로 판단된다.

담지된 Cu 촉매를 건조한 다음 550°C에서 5시간 동안 소성하여 얻은 촉매를 이용한 반응성 실험결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. 벤젠의 전환율은 담지된 금속의 양에 비례하여 증가하지만 담지량이 2wt%인 경우 최대 89%에 이르고 담지량이 5.0wt%로 증가하였을 때는 감소하였다. 또 전환율은 5시간이 지난 다음에 변화가 둔해짐을 관찰할 수 있었다. 페놀의 수율 역시 금속 담지량에 따라 증가하면서 Cu가 0.5wt% 담지된 경우에 최고 1.6%가 되었으며 담지량이 보다 더 증가되었을 때는 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 벤젠의 hydroxylation 반응에서 Cu 촉매를 사용한 연구자들[9]의 보고

와도 유사함을 알 수 있었다.

결론

벤젠의 hydroxylation 반응에 사용된 촉매는 hydrothermal 법에 의해서 합성된 S10(MCM-41)에 전이금속 Cu를 담지량을 달리하여 함침법으로 제조하였다. 제조된 촉매는 금속 담지 후에도 큰 구조적인 변화는 발견되지 않았고 담지 후 소성을 거치면서 CuO가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 금속 담지량이 서로 다른 촉매들 중에서 벤젠의 전환율과 페놀의 수율이 보다 우수한 것은 소성된 0.5wt% Cu/S10 촉매라 할 수 있다. 그리고 Cu 촉매는 벤젠의 hydroxylation 반응에서는 페놀로의 선택도 보다는 페놀의 2차 산화반응 생성물인 hydroquinone에 대한 선택도가 높은 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. T. Miyake, M. Hamada, H. Niwa, M. Nishizuka, M. Oguri, Effect of vanadium compound on the synthesis of phenol by hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen on platinum catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 178 (2002) 199-204.
2. G. I. Panov, G. A. Sheveleva, A. S. Kharitonov, V. N. Romannikov, L. A. Vostrikova, Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide over Fe-ZSM-5 zeolites, *Applied catalysis A: General*, 82 (1992) 31-36.
3. H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65(1984) 899
4. S. Tamagaki, K. Suzuki, H. Okamoto, W. Tagaki, Fe(III)-catalyzed hydroxylation of benzene with H₂O₂ in the presence of quinones, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4847.
5. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4410501, 1983.
6. A. Tuel, Synthesis, characterization, and catalytic properties of the new TiZSM-12 zeolite, *Zeolites* 15 (1995) 236-242.
7. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, F. Rey, Mesoporous Materials as Catalysts for the Production of Chemicals: Synthesis of Alkyl Glucosides on MCM-41, *Journal of catalysis* 183 (1999) 76-82.
8. A.S. Araujo, M. Jaroniec, Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochimica Acta* 363 (2000) 175-180.
9. J. Okamura, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, Formation of Cu-supported mesoporous silicates and aluminosilicates and liquid-phase oxidation of benzene catalyzed by the Cu-mesoporous silicates and aluminosilicates, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 135 (1998) 133-142.
10. D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grun, K.K. Unger, MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001) 109-116.
11. B. Chou, J.L. Tsai, S. Cheng, Cu-substituted molecular sieves as liquid phase oxidation catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 48 (2001) 309-317.

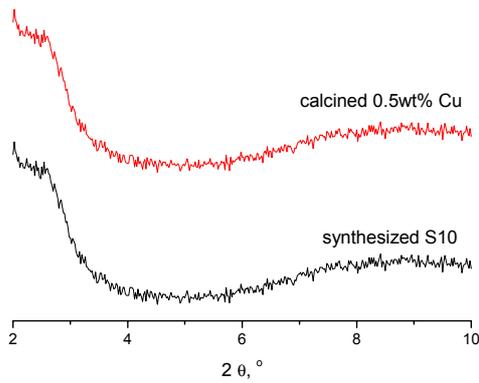


Fig. 1. 합성된 지지체와 0.5wt% Cu 담지된 촉매의 XRD pattern

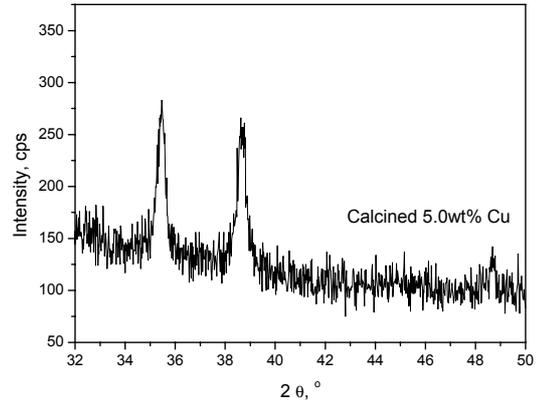


Fig. 2. 5.0wt% Cu/S10 촉매의 소성후 XRD pattern

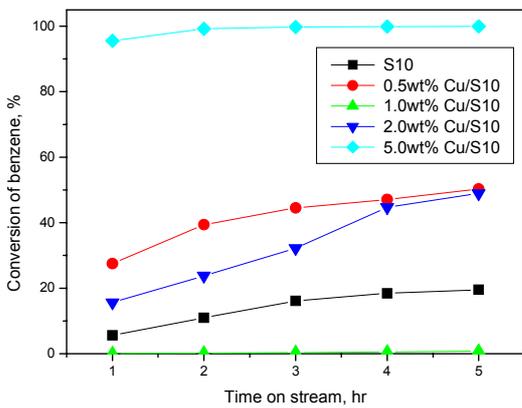


Fig. 3. 건조된 Cu 담지촉매의 벤젠 전환율

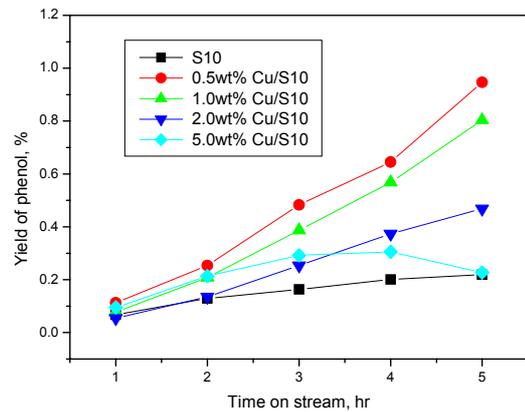


Fig. 4. 건조된 Cu 담지촉매의 페놀 수율

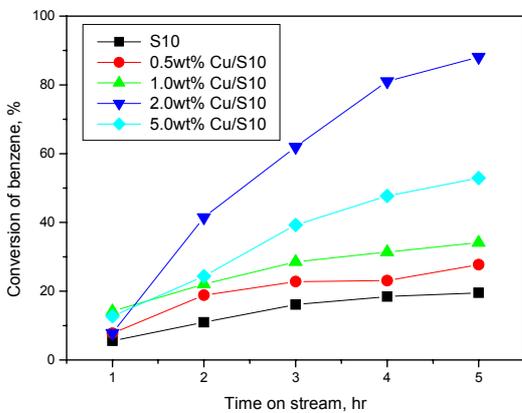


Fig. 5. 소성된 Cu 담지촉매의 벤젠 전환율

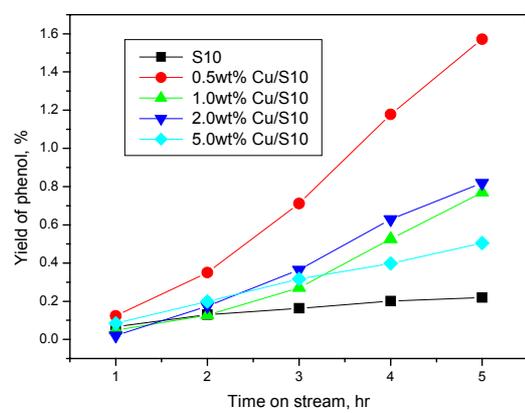


Fig. 6. 소성된 Cu 담지촉매의 페놀 수율