

MCM-41과 활성탄에 담지된 전이금속 촉매를 이용한 페놀의 직접합성 연구

최정식*, 김태환¹, 김권일¹, M.B.Saidutta², B.Ramachandra², 송순달³, 이영우
 충남대학교 화학공학과, 한국에너지기술연구원¹,
 National Institute of Technology Karnataka, India², 한서대학교 물리학과³
 (jschoi@kier.re.kr*)

A study of direct phenol synthesis with transition metal catalysts on supported MCM-41 and activated carbon.

J.S. Choi*, T.H. Kim¹, K.I. Kim¹, M.B.Saidutta², B.Ramachandra, S.D. Song³,
 Y.W. Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
 Korea Institute of Energy Research¹, National Institute of Technology Karnataka,
 India², Department of Physics, Hanseo University³
 (jschoi@kier.re.kr*)

서론

페놀은 2001년에 2백4십만 톤이 생산될 만큼 화학산업에서는 중간체 및 최종 물질로서 중요한 물질이다. 생산의 80%는 Hock 공정이라 불리는 Cumene의 산화반응을 통하여 제조되어지고 나머지는 톨루엔의 산화 공정에 의해서 제조되어진다. Hock 공정에서는 다단계 공정으로 페놀이 제조되는데 최종 생산물로 페놀과 아세트산이 등물로 얻어진다. 아세트산은 용매로 우수한 성질을 갖고 있지만, 시장 수요는 페놀보다 크지 않다. 톨루엔 공정에서는 벤조산을 거쳐 페놀이 생산되는데 낮은 수율이 이 공정의 단점으로 지적되고 있다. 그러므로 이 두가지 상용화 공정은 환경적인 측면과 경제적인 측면에서 다소 약점을 갖고 있다. 이를 극복하기 위해서 여러 단계를 거치지 않고 일단계 공정으로 보다 적은 부산물을 생산되는 공정의 개발이 요구되어진다. 벤젠에서 페놀로의 직접 전환반응은 크게 N₂O, 산소, 공기를 산화제로 사용하는 기상산화반응과 과산화수소, 산소, 공기를 사용하는 액상산화반응으로 연구가 진행되고 있다.

Rajivkumar 등[1]은 TS-1 촉매를 이용한 페놀 직접합성 액상 반응을 보고하였고, Tsuruya 등[2]은 MCM-41에 Cu를 함침시킨 촉매와 Cu 이온이 이온교환된 촉매를 사용하였다. 또 기상반응에서는 Iwamoto 등[3]은 600°C에서 여러 가지 전이금속이 담지된 촉매를 이용한 페놀 제조 연구를 보고한 바 있다.

한편, 활성탄(AC, Activated Carbon)은 가격면에서도 저렴하고 비교적 큰 비표면적을 갖고 있으며 표면 처리를 통하여 활성탄 표면에 원하는 작용기로 변화시킬 수 있으며 금속의 담지도 우수하기 때문에 촉매 반응에 많이 이용된다.

본 연구에는 벤젠에서 페놀로의 직접합성 반응을 함에 있어 이미 보고된 바와 같이 MCM-41에 전이금속이 담지촉매와 활성탄에 담지된 촉매와의 반응 특성을 비교해 보았다.

실험

실험에 사용된 촉매 지지체는 MCM-41과 활성탄이며 그 중 MCM-41의 합성은 Araujo 등[4]이 보고한 내용을 기초로 하여 수열합성법(hydrothermal method)을 이용하였다. 합성은 먼저 silica gel과 sodium silicate(27% SiO₂ + 14% NaOH) 용액을 증류수에 넣고 65°C에서 2시간 동안 교반한 다음, 증류수에 맑게 녹은 surfactant인

$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ 를 첨가하여 실온에서 1시간 동안 숙성을 시킨 다음 $100^\circ C$ 에서 3일 동안 합성한 다음 2% 염산과 에탄올을 이용하여 세척 및 여과를 거치고 $100^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조를 시킨 다음 template를 제거하기 위해서 $550^\circ C$ 에서 질소분위기를 포함하여 5시간 소성하였다. 그리고 활성탄은 국내 S사 제품으로서 중국산 석탄을 원료로 제조된 것을 사용하였다.

담지된 전이금속 Cu, Fe, V, Ni, Co, Mn, Ti이며 각각의 전구체를 정량하여 물 혹은 에탄올에 녹인 다음 각각 MCM-41과 활성탄과 함께 회전 evaporator에 넣고 교반하면서 용매를 제거하였다. 이렇게 제조된 촉매는 $100^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조한 다음 건조된 촉매 $550^\circ C$ 에서 5시간 동안 소성 하였다.

촉매의 특성 분석은 XRD (Rigaku), FE-SEM (LEO-1530FE), BET 표면적 (ASAP 2010) 그리고 각각 촉매의 벤젠과 메탄올의 흡착특성을 MSB를 통하여 관찰하였고 특히, MCM-41의 경우는 hexagonal 결정구조를 관찰하기 위해서 TEM (JEM-2010)를 이용하였다.

촉매 전화반응은 반응 중에 증기압의 상승으로 인해 스테인레스 강 반응기를 이용하였고 산화제로 30%의 H_2O_2 , 용매로 아세토니트릴을 사용하였으며 $65^\circ C$ 에서 5시간 동안 반응시킨 후 시료를 채취하였다. 반응에 투입된 촉매는 0.1g이며 반응물들의 몰비는 벤젠 : 산화제 : 용매가 1 : 3 : 8이 되게 하였다. 산화제인 H_2O_2 는 syringe pump를 사용하여 천천히 점적시켰다. 반응 생성물은 HPLC로 다음과 같은 조건으로 분석하였다: column, prevail C18; 이동상, 아세토니트릴/물=58/42; 유속, 1.0ml/min; detector, UV @ 254nm; 온도, $25^\circ C$; sensitivity, 0.4 AUFS.

결과 및 고찰

구리가 담지된 MCM-41 촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에서 볼 수 있다. Fig. 1에서는 규칙적인 hexagonal 기공 결정을 관찰할 수 있었고 또한 TEM 분석을 통하여 이를 입증할 수 있었다. 구리가 담지된 MCM-41 촉매의 경우도 소성과정을 거치면서도 결정의 붕괴는 관찰되지 않았다. Fig. 2는 활성탄에 담지된 구리 촉매의 XRD 패턴을 보여주는 것인데 질소 분위기 하에서 소성시 산화구리와 구리 금속이 형성됨이 관찰되었다.

Fig. 3는 활성탄에 담지된 구리 촉매의 SEM 분석 결과인데 구리 담지량을 0.5~5.0 wt%로 증가됨에 따라 활성탄에 구리 입자가 응집되는 것이 관찰되었다.

벤젠의 히드록시반응에서 반응물인 벤젠은 비극성 물질이며 생성물로 얻어지는 페놀은 극성물질이다. 그래서 MCM-41 촉매와 활성탄 촉매에 벤젠과 페놀의 친화성을 관찰하였는데 페놀의 경우는 메탄올을 대신하였다. 이 벤젠과 메탄올의 흡착량은 MSB라는 microbalance을 이용하였다.

과산화수소를 이용한 벤젠의 히드록시반응은 위에서 언급한 전이금속을 0.5wt%씩 활성탄에 담지한 다음 행해졌다. 이들 촉매를 이용한 페놀의 수율이 Fig. 4에서 볼 수 있다. 수율은 Ti가 담지된 활성탄 촉매가 1.3%에서 V가 담지된 촉매가 3.9%까지 다양하게 관찰되었다. 여러 가지 전이금속 중에서 Cu, Fe, V이 담지된 촉매의 경우가 보다 우수한 결과로 관찰되었다. 그래서 Cu, Fe, V 금속을 선택하여 MCM-41에 담지한 다음, 활성탄에 담지된 촉매와 반응성을 비교해 보았다. 그 결과는 Fig. 6에서 볼 수 있다. Fig. 5에서는 지지체로 MCM-41을 사용한 촉매의 경우는 반응성이 $Cu > Fe > V$ 순으로 관찰되었으며 활성탄인 경우는 $V > Fe > Cu$ 순으로 관찰되었다. Fig. 6은 지지체로 MCM-41과 활성탄을 사용하여 Cu 담지량을 변화시키면서 페놀의 수율을 관찰한 것인데 Cu 담지량이 2 wt%까지 수율이 증가하지만 5wt% 담지된 촉매의 경우는 수율이 감소됨이 알 수 있었다. 이는 SEM 관찰에서도 구리 담지량이 증가됨에 따라 구리의 영김 현상이 발생했기 때문에 활성이 감소한 것으로 판단된다.

결론

활성탄에 지지된 전이금속 촉매는 MCM-41에 담지된 금속 촉매에 비해서 벤젠의 히드록시 반응의 반응성이 보다 우수한 것으로 판명되었다. 활성탄에 담지된 전이금속 촉매의 반응성은 $V > Fe > Cu$ 순으로 관찰되었고 2.0wt% Cu가 담지된 촉매의 경우는 페놀의 수율이 약 3.7%까지 얻어졌다. 반면에, MCM-41에 2.0wt% Cu가 담지된 촉매의 경우는 2.9%의 페놀 수율이 관찰되었다. 이는 촉매의 표면 hydrophobicity가 영향을 주는 것으로 판단되어지며 활성탄에 전이금속이 담지된 촉매가 벤젠의 히드록시반응에 보다 효과적인 촉매라 말할 수 있다.

참고 문헌

1. A. Bhaumik, P. Mukherjee and rajiv Kumar., J. Catal., 178, No. 1 (1998) 101-107.
2. J. Okamura, S. Nishiyama, S. Tsuruya and M. Masai, J.Mol.Catal. A.: Chemical 135 (1998) 133-142.
3. M. Iwamoto, J. Irata, K. Matsukami and S. Kagawa, J.Ohys.Chem. 87 (1983) 903.
4. A.S. Araujo, M. Jaroniec, Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, Thermochimica Acta 363 (2000) 175-180.

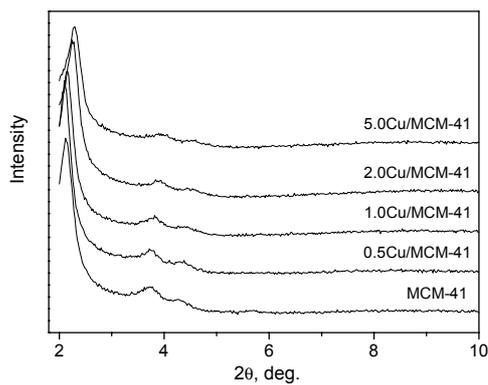


Fig. 1. XRD patterns of MCM-41 supported catalysts

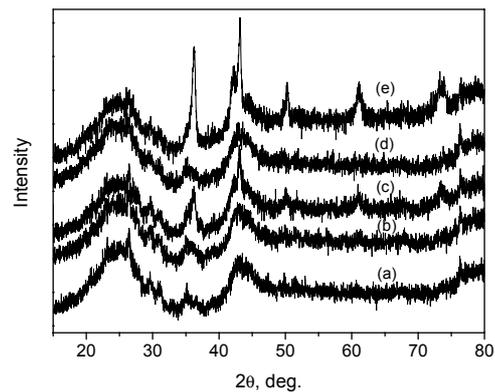
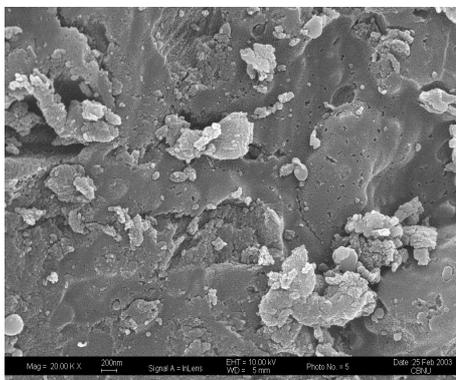
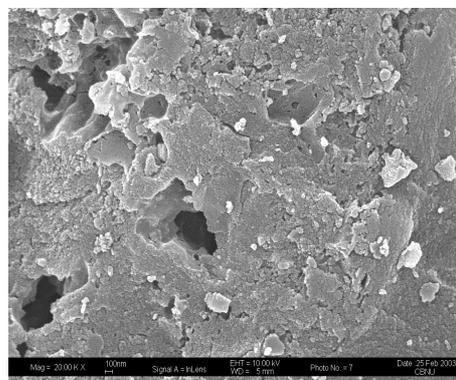


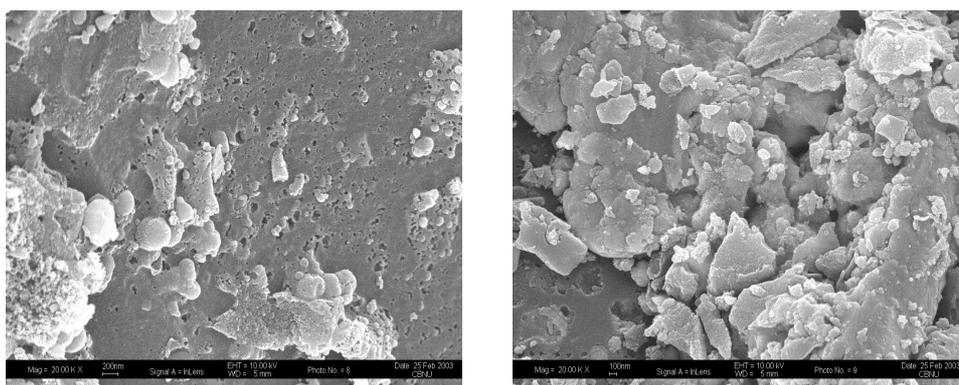
Fig. 2. XRD patterns of AC supported catalysts (a, AC; b, 0.5wt%Cu; c, 1.0wt%Cu; d, 2.0wt%Cu; e, 5.0wt%Cu)



(a)



(b)



(c)

(d)

Fig. 3. SEM images of AC supported catalysts (a, 0.5wt%Cu; b, 1.0wt%Cu; c, 2.0wt%Cu; d, 5.0wt%Cu)

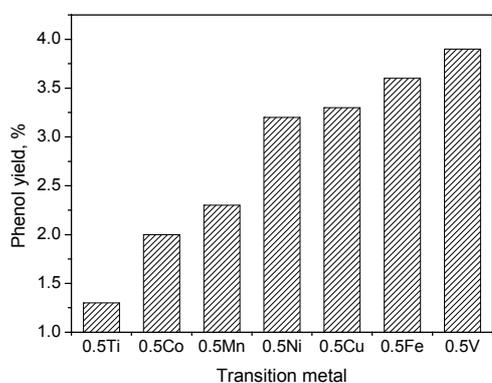


Fig. 4. Phenol yield of different transition metal loaded AC catalysts

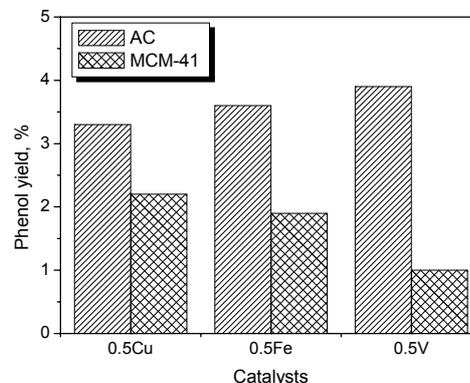


Fig. 5. Comparison of the yield of phenol on different transition metals loaded on AC and MCM-41 catalysts

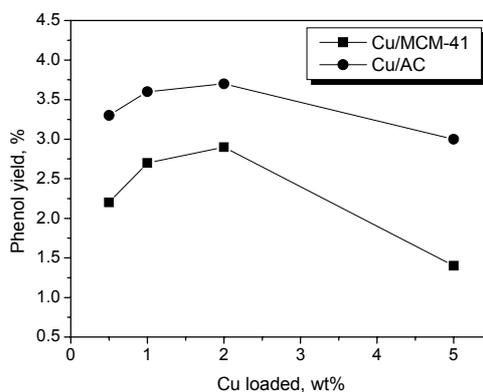


Fig. 6. Variation of yield of phenol with Cu loading on MCM-41 and AC catalysts