

티타늄 함유 분자체 촉매의 재생방법

정영민*, 김태진, 추대현, 오승훈, 곽병성
SK(주)기술원 CRD연구소
(ymchung@skcorp.com *)

Methods for the Regeneration of Titanium-containing Molecular Sieve Catalysts

Young-Min Chung*, Tae-Jin Kim, Dae-Hyun Choo, Seung-Hoon Oh, Byong-Sung Kwak
Corporate R&D Center, SK Corporation
(ymchung@skcorp.com *)

서론

티타늄이 함유된 분자체 촉매는 포화 탄화수소의 알코올이나 케톤으로의 전환 반응 또는 방향족 화합물의 하이드록시화 반응에 촉매로서 이용될 수 있는 것으로 알려져 있으며, 또한 과산화수소를 이용한 올레핀의 에폭시화 반응에도 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 일반적으로 티타늄이 함유된 분자체 촉매는 피독으로 인해 비활성화가 급격히 진행되는 특징을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 티타늄이 함유된 분자체 촉매의 존재 하에서 올레핀 화합물을 과산화수소와 반응시켜 에폭시화하는 방법을 상업적으로 산화 올레핀 또는 에폭사이드를 제조하기 위한 공정에 적용하기 위해서는 급격한 비활성화를 방지하기 위한 반응 및 공정 기술과 더불어 반복사용을 위한 촉매 재생 기술이 필수적이며, 이에 부응하여 촉매의 재생 방법과 관련한 다양한 선행기술이 공지 되어 있는 실정이다.

티타늄이 함유된 분자체 촉매의 재생 방법은 크게 소성 방식(calcination)과 용매 세척방식(solvent washing)으로 구분할 수 있다. 상기 소성 방식은 일반적인 촉매 재생 방법으로서, 이러한 소성 방식을 이용하면 침적된 탄소 물질을 고온에서 연소시키거나 열분해시켜 제거함으로써 촉매를 재생할 수 있지만, 고온에서 이루어지므로 촉매의 변형 가능성이 존재하고 다중관 반응기 (multi-tubular reactor)나 자켓 반응기(jacket reactor) 형태의 반응기에 적용하기 어렵다는 단점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 용매 세척방식의 촉매 재생 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

하지만 용매 세척방식의 촉매 재생 방법의 경우에는 소성 방식과 달리 비활성화가 일부 진행된 경우에만 유효하고, 비활성화가 많이 진행된 경우나 반응기에 문제가 발생하여 촉매의 활성이 급격히 저하된 경우에는 촉매 재생을 수행한다 하더라도 촉매의 활성이 일정 수준 이상으로 회복되기 어렵다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 분자체 촉매의 세공 내에 존재하는 산화 분해 침적물을 과산화수소수와 메탄올의 혼합용매로 처리함으로써 세공 내의 침적물을 효과적으로 제거할 수 있는 용매세척 방식의 우수한 촉매재생 방법을 개발하고자 한다.

본론

에폭시화 반응은 실리칼라이트(티타늄 함량 1.35wt%) 촉매를 사용하여 수행하였으며, 장시간의 에폭시화 반응을 통해 촉매의 비활성화가 진행되어 촉매의 활성이 일정 수준 이하로 저하되면 과산화수소 수용액, 용매 및 프로필렌을 포함하는 반응 매질의 공급을 중단하고, 잔존하는 반응물과 불순물을 세척하기 위해 메탄올을 이용하여 전처리를 수행하였다. 전처리가 끝나면 지체 없이 다양한 세척용액을 이용하여 촉매 재생을 수행하였다. 촉매 재생에 사용된 세척액은 메탄올과 물을 1:1 부피 비로 혼합하고, 과산화수소수는 전체 용매의 2wt%의 농도로 유지하도록 제조하였다. 촉매 재생은 제조된 과산화수소수와 메탄올로 구성된 혼합 용액을 이용하여 150°C, 16bar의 조건에서 분당 2cc의 유량을 유지하며 6시간 동안 촉매층에 통과시키는 방식으로 수행하였다. 이후 메탄올을 이용하여 전처리와 동일한 조건에서 후처리를 수행하고, 2시간 동안 질소로 건조 후 재생된 촉매를 회수하였다. 원소분석(Elemental Analysis)을 통해 촉매 재생 전후의 촉매에 침적된 탄소량의 변화를 관찰하였다. 다양한 세척용액을 이용하여 촉매 재생을 수행한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Amount of Carbon residue after solvent washing

Washing medium	Carbon residue (%)
Aq. H ₂ O ₂ /Alcohol	17
Alcohol/H ₂ O	47
Alcohol	86
Aq. H ₂ O ₂	33

Figure 1과 2에 예시한 BET 분석결과로부터 촉매의 비활성화가 진행됨에 따라 surface area와 pore volume이 감소하지만, 촉매 재생 과정을 거친 후에는 모두 원상태로 회복됨을 알 수 있었다. 이는 용매 세척방식을 통해 세공 내 침적물을 효과적으로 제거할 수 있음을 의미한다.

연속반응과 in-situ 촉매재생의 경우 다음과 같은 방식으로 실험을 진행하였다. 메탄올에 60wt%의 과산화수소를 첨가하여 과산화수소의 함량이 8wt%인 액상 반응 혼합물을 제조하였다. 한편, 티타늄 실리칼라이트(티타늄 함량 1.35wt%) 3.7g을 수냉식 재킷으로 온도제어가 가능한 관형 고정층 반응기에 충전시킨 후, 아르곤을 50cc/min의 속도로 80°C에서 6시간 동안 흘려주며 건조시킨 후 온도를 40°C로 낮추고 압력을 16

bar로 조정하였다. 액상 반응 혼합물을 과산화수소 기준 0.3 h^{-1} 의 공간속도(weight hourly space velocity; WHSV) 조건으로 흘려주고 프로필렌을 과산화수소에 대한 몰 비가 3이 되게 주입하면서 반응을 수행하였다.

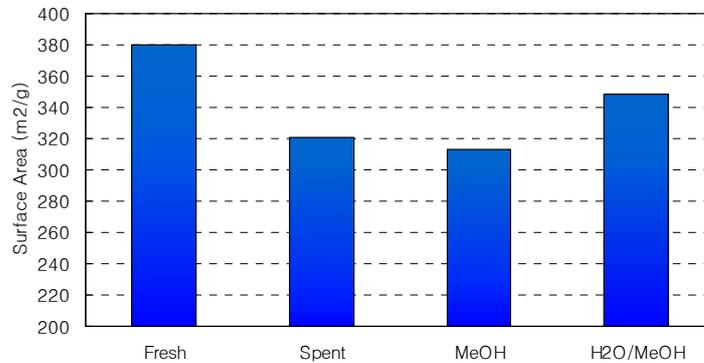


Fig. 1. Variations of surface area after solvent washing.

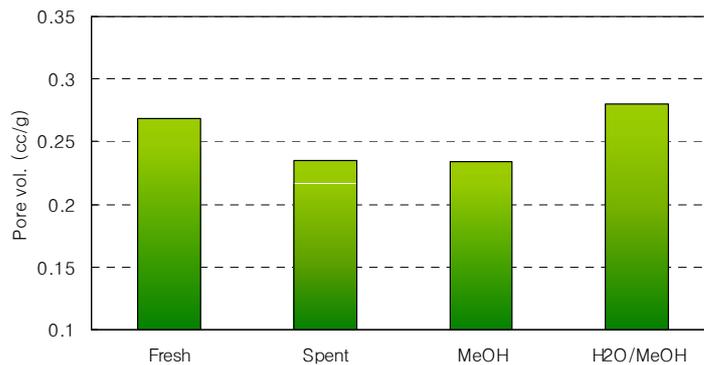


Fig. 2. Variations of pore volume after solvent washing.

촉매의 비활성화가 진행되어 촉매의 활성이 일정 수준 이하로 저하되면 과산화수소 수용액과 프로필렌의 공급을 중단하고 촉매를 반응기 내부에서 꺼내지 않은 상태에서 촉매 재생을 수행하였다. 잔존하는 반응물과 불순물을 세척하기 위한 전처리는 메탄올을 이용하여 실시하였다. 촉매 재생에 사용된 세척액은 메탄올과 물을 1:1 부피 비로 혼합하고, 과산화수소수는 전체 용매의 5wt%의 농도로 유지하도록 제조하였다. 촉매 재생은 제조된 과산화수소수와 메탄올로 구성된 혼합 용액을 이용하여 150°C , 16bar의 조건에서 분당 2cc의 유량을 유지하며 12시간 동안 촉매층에 통과시키는 방식으로 수행하였다. 이후 메탄올을 이용하여 전처리와 동일한 조건에서 후처리를 수행하였다. 촉매 재생 과정이 모두 종료된 이후에는 과산화수소 수용액과 프로필렌의 공급을 다시 재개하며 에폭시화 반응을 수행하였다. 다양한 세척방식을 통해 재생된 촉매를 이용한 에폭시화 반응 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Regeneration performances of washing methods

Washing medium	TOS (h)	H ₂ O ₂ Conv. (%)	PO Sel. (%)
Fresh	500	87	95
MeOH	75	77	91
MeOH/H ₂ O	136	75	93
5wt% aq. H ₂ O ₂	100	81	92
5wt% aq. H ₂ O ₂ /MeOH	500	85	95

결론

본 연구는 티타늄 함유 분자체 촉매의 재생방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 과산화수소수와 알코올로 구성된 혼합용매를 이용한 간단한 처리를 통해 올레핀의 에폭시화 반응에 사용된 티타늄 함유 분자체 촉매를 재생하는 방법에 관한 것이다. 촉매 재생 단계는 크게 i) 올레핀 화합물의 에폭시화 반응에 사용된 티타늄 함유 분자체 촉매가 비활성화되면 상기 촉매를 물 또는 알코올로 전처리하여 잔존 반응물과 불순물을 세척하는 단계; 및 ii) 상기 전처리된 촉매를 과산화수소, 물, 및 알코올의 혼합 용액과 접촉시켜 촉매 재생을 수행하는 단계로 구분할 수 있다.

과산화수소를 이용한 올레핀의 에폭시화 반응에 사용된 티타늄 함유 분자체 촉매를 과산화수소수와 알코올의 혼합 용매를 이용하여 재생하는 경우 첨가제 사용이나 pH 조절 등의 번거로운 절차가 없이도 촉매 세공 내에 존재하는 침적물이 효율적으로 제거될 뿐만 아니라 반응 종료 후 촉매의 원래 활성을 회복할 수 있고, 장시간 안정적으로 활성이 유지될 수 있다.