

티타늄 실리카라이트 1 촉매상에서 Cyclohexanone의 Ammoximation 반응

고용식**, 김정규*, 안화승**
**인하대학교 공과대학 화학공학과
*럭키기술연구원

Ammoximation of Cyclohexanone over Titanium Silicalite 1 catalyst

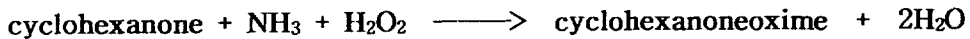
Y. S. KO**, J. K. Kim*, and W. S. Ahn**

**Department of Chemical Engineering, Inha university, Incheon

*Lucky Research Park

1. 서론

1986년 Roffia 등[1]은 아래의 식과 같이 티타늄 실리카라이트 1 촉매와 과산화수소를 산화제로 이용한 cyclohexanone의 액상 산화반응에서 생성물의 분리가 쉽고 ammoximation 반응에서 90% 이상의 높은 수율과 선택도를 보이는 1단계 반응공정을 발표하였다.



본 연구에서는 정밀화학 제품의 합성에 있어 다양한 촉매기능을 지닌 티타늄 실리카라이트 1 촉매를 합성하고, cyclohexanone의 ammoximation 반응에 대한 여러가지 반응인자들을 고찰함으로써 TS-1 촉매의 반응특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

200ml Pyrex용기에 미리 계산한 양의 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 넣고 교반시키며 tetraethyl orthotitanate(TEOT)를 한방울씩 적하한다. 다음에 20% tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH)를 서서히 주입하고 격렬히 교반하여 방치한 다음, 70 - 80℃로 가열하여 TEOS와 TEOT의 수화반응을 진행시킨다. 이때 생성된 에탄올과 함께 증발되는 물을 때때로 3차 증류수로 보충한다. 최종 반응물의 몰비는 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=32.7$, $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2=0.46$ 로 조절하였으며, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비는 수화반응단계에서 증발된 물이 없다고 가정하여 60 정도로 맞추었다. 얻어진 유백광의 반응모액을 테프론 처리한 고압 반응기에 넣고 175.

℃ 오븐내에서 교반없이 5일간 수열합성하였다. 실리카원으로 Cabosil을 사용한 경우에는 반응기질의 조성이 $10\text{SiO}_2 - 0.3\text{TiO}_2 - 657\text{H}_2\text{O} - 1.1\text{H}_2\text{O}_2 - 9\text{TPAOH}$ 이 되도록 조제하여 수열합성하였다. 미리 계산한 양의 tetraethyl orthotitanate, 증류수 및 과산화수소를 혼합한 다음 충분히 교반하여 맑은 노란색의 용액을 얻는다. 이 용액을 Cabosil과 증류수로부터 생성된 흰색의 젤에 천천히 첨가한 다음 구조배향제인 TPAOH를 첨가하고 1시간동안 교반하여 반응기질을 조제하였다. 반응모액을 테프론으로 코팅된 스테인레스 반응기에 넣어 175℃에서 4일간 수열합성하였다. 반응 종료후 제올라이트 결정물 뜨거운 증류수로 충분히 세척여과한 다음 100℃에서 12시간 건조하고 550℃에서 6시간 소성하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

제조한 촉매의 X선 회절분석은 X-ray diffractometer(Phillips, PW 1710, Target : CuK α , Filter:Ni)를 사용하여 분석하였다. 결정의 형태와 크기는 주사전자현미경(SEM, Hitachi X-650)으로 살펴보고, IR 스펙트럼(Bruker IFS 48)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 400-1400 cm^{-1} 범위에서 투과도를 측정하여 얻었다.

2.3. 반응실험 장치 및 방법

Cyclohexanone의 액상 산화반응은 200ml 삼각플라스크에 일정량의 촉매를 넣고 NH_4OH (28%, Showa)를 주입한 다음, 교반하며 cyclohexanone을 서서히 적하하고 80℃로 예열시킨 sand bath에 고정시킨 다음, 온도가 일정하게 유지됨을 확인한 후 격렬히 교반시키며 micro syringe pump를 이용하여 H_2O_2 (35%, Junsei)를 주입한다. 3시간에 걸친 과산화수소의 주입시간을 포함하여 반응시간은 5시간으로 고정하였다. 반응 종료후 반응기를 즉시 급냉시킨 후 메탄올을 과량 추가하여 단일상으로 균일하게 만든 다음 고속 원심분리기를 이용하여 촉매와 액상을 분리하였다.

생성물의 분석은 FID가 장착된 기체 크로마토그래피(Shimastu, GC-14A)로 분석하였으며 25m의 capillary(Supelco, CBP20-M25-25) 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Titanium silicalite 1의 제조

155-200℃의 범위에서 살펴 본 결과 일반적으로 알려진 바와 같이 합성온도가 증가함에 따라 결정화속도가 증가되는 경향을 보였으며, 155℃의 경우에는 결정화도가 낮고, 수율이 50% 미만이므로 합성에 적합하지 못하였다. 같은 MFI 구조를 갖는 ZSM-5 촉매가 1일 정도에 합성되는데 반해서 구조내 티타늄이 치환된 경우 합성시간이 길어지는 것은 금속치환 실리케이트 촉매 합성의 일반적인 경향이기도 하지만, 기존의 제올라이트 합성방법과 달리 반응기질에 NaOH를 사용하지 않기 때문으로 생각된다.

3.2. Titanium silicalite 1의 특성분석

TS-1의 X선 회절패턴은 ZSM-5와 흡사하며 2 θ 값이 약 24.5° 와 29.2° 에서 single reflection을 나타내는 orthorhombic 구조를 이루고 있고, 같은 2 θ 값에서 double reflection을 나타내는 monoclinic 구조의 실리카라이트 1과 미세한 차이가 존재한다. 이러한 X선 회절분석 결과는 TS-1의 제조에서 실리카원으로 사용한 TEOS와 Cabosil에 관계없이 동일하게 얻어졌으며, 실리카원으로서 실리콘 알콕사이드가 아닌 Cabosil도 TS-1 합성에 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 실리카원으로 TEOS를 사용하여 합성한 TS-1 촉매는 cuboid 형태의 0.3 μm 크기의 균일한 결정이 얻어졌으며, 실리카원으로 TEOS를 사용하여 합성한 TS-1 촉매는 cuboid 형태의 0.3 μm 크기의 균일한 결정이 얻어졌으며, Cabosil을 사용하여 제조한 촉매의 경우 약 23 μm 크기의 길쭉한 육각판상형의 결정이 생성되었다. 티타늄 함량에 따른 IR 분석결과 티타늄 함량이 1-3mole%로 증가함에 따라 970 cm^{-1} 피크의 상대적인 크기가 선형적으로 증가하고 있으나, 그 이상의 조성에서는 3mole%의 결과와 대동소이한 것으로 미루어 3mole% 이상의 티타늄을 TS-1의 구조내로 도입시키기는 어렵다고 판단되었다.

3.3. Cyclohexanone의 ammoximation 반응특성

3.3.1. 반응온도의 영향

Fig. 1에 반응온도에 따른 cyclohexanone의 전환율 및 oxime에 대한 선택도를 나타내었다. Cyclohexanone : NH_3 : H_2O_2 의 몰비를 문헌[2]에 보고된 최적 조성에 근접한 1 : 2 : 1.5로 고정하고 5시간동안 반응을 수행한 결과, 80°C까지는 반응온도의 증가에 따라 전환율과 선택도가 꾸준히 증가하였으나, 보다 높은 100°C에서는 전환율 및 선택도가 급격히 감소하였다. 이는 높은 온도에서는 NH_3 와 H_2O_2 의 분해가 촉진되어 ammoximation 반응에 참여하지 못하기 때문으로 생각된다. 80°C의 반응온도에서는 약 81%의 전환율과 99%의 높은 선택도를 얻을 수 있었다.

3.3.3. 과산화수소 주입방법의 영향

반응온도 60°C에서 반응시간을 5시간으로 고정시키고, 과산화수소의 주입시간을 변화시키며 cyclohexanone의 전환율 및 oxime 선택도를 측정하였다. 과산화수소를 반응초기에 모두 넣고 반응을 진행시키는 경우 다량의 과산화수소가 분해되어 전환율 및 선택도가 각각 45%, 17%로 매우 낮았으며 많은 양의 부생성물이 산출되었다. 과산화수소를 1시간에 걸쳐 소량씩 주입하는 경우에는 전자비해 전환율 및 선택도의 뚜렷한 증가를 나타내었다. 촉매와 함께 cyclohexanone과 NH_3 를 먼저 반응기에 투입한 다음 60°C에서 3시간에 걸쳐 과산화수소를 주입하는 방법의 경우 보다 높은 전환율 및 선택도를 나타내었다. 과산화수소의 주입시간을 4시간으로 증가시킨 경우에는 결과와 대동소이한 반응성을 나타내었으므로, 과산화수소의 주입시간은 3시간으로 고정하여 모든 반응을 수행하였다.

3.3.4. TS-1의 티타늄 함량 및 입자형태에 따른 영향

반응기질 중의 티타늄 물비를 변화시켜 수열합성한 TS-1 촉매에 대해 cyclohexanone의 ammoximation 반응을 수행하여 cyclohexanone의 전환율과 oxime 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 티타늄 함량이 3mole%까지 증가함에 따라 cyclohexanone의 전환율은 선형적으로 증가하였으며, oxime 선택도는 99%의 일정한 값을 나타내었다. 반응기질의 티타늄 함량을 보다 높은 5mole%와 8mole%로 증가시킨 경우에는 전환율이 3mole%의 경우 보다 다소 감소하였고, oxime 선택도는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. Thangaraj 등[2]은 이와같은 경향성에 대하여 단순히 ammoximation 활성이 최대를 이루는 TS-1의 조성이 존재한다고 주장하였다. 그러나 한편으로는 잉여의 티타늄이 제올라이트 골격밖에 TiO₂로 존재할 경우, 이들이 과산화수소를 분해하기 때문에 ammoximation 반응속도는 감소하는 반면 경쟁상태에 있는 부반응은 계속 일정하게 진행되어 oxime에 대한 선택도가 감소한 것으로 생각할 수도 있다. 이와 같은 결과로 미루어 제올라이트 구조내로 도입될 수 있는 티타늄의 최대량은 약 3mole%이며 이는 IR의 결과와도 잘 일치한다. 또한 티타늄 실리카라이트 1의 골격내에 존재하는 티타늄이 ammoximation 반응의 활성점임을 알 수 있었다.

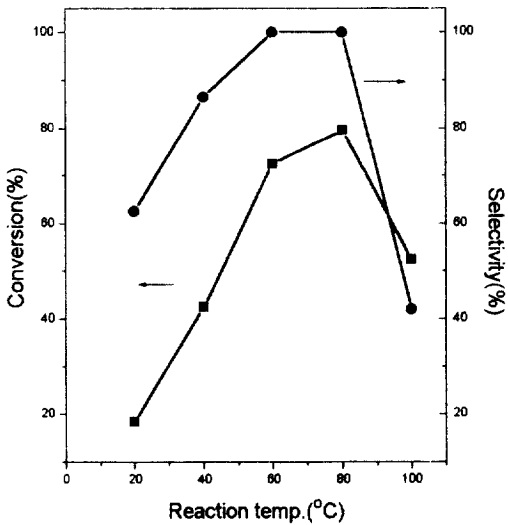


Fig. 1 Influence of reaction temp. on the ammoximation of cyclohexanone over TS-1.
Cyclohexanone:NH₃:H₂O₂=
(1:2:1.5) ; duration of run=5hr

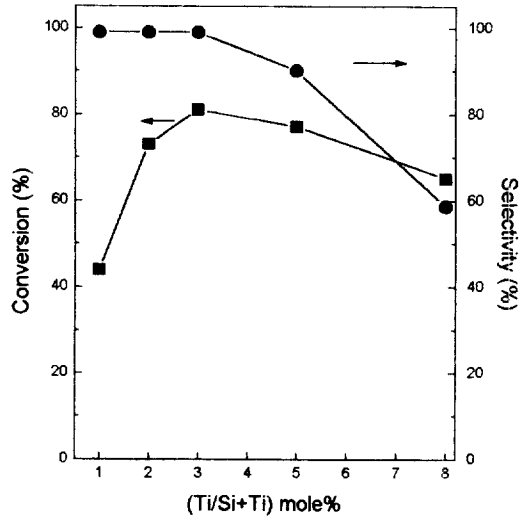


Fig. 2 Influence of Ti content of TS-1 on the ammoximation of cyclohexanone.
Cyclohexanone:NH₃:H₂O₂=1:2:1.5
Reaction temp.:80°C, reaction time:5hr

참고문헌

1. Roffia, P. Eur. Pat. Appl. 0, 208, 311(1986).
2. Thangaraj, A., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P., J. of Catal., 131, 394 (1991).