

금속산화물 촉매에 의한 프로필렌의 부분산화반응

홍창수*, 박남국, 신재순, 김영철
 전남대학교 응용화학공학부
 (fist95@empal.com*)

The epoxidation of propylene by metal oxide catalysts

Hong Chang Su*, Park Nam-Gook, Shin Jae-Soon, Kim Young-Chul
 Faculty of Applied Chemical Engineering Chonnam National University
 (fist95@empal.com*)

Abstract

The epoxidation of propylene to propylene oxide by molecular oxygen was studied over a Ag/ α -Alumina catalysts. The Water-alcohol method is more dispersive than precipitation method. When the silver particle size is 25nm, it is more yield and selectivity than any other catalysts. In this case, propylene oxide selectivity up to 16.61% at 3.13% propylene conversion. This behavior correlates with changes in silver particle size distribution as revealed by XRD and SEM. And O_{epox} species can be attributed to the reaction as showed TPD profile.

서론

Propylene oxide (PO)는 propylene glycol, dipropylene glycol, isopropanolamine 등의 제조에 필요한 중요한 화학물질이다. 현재, 공업적인 PO 생산은 액상에서 실행되는 chlorohydrin 공정과 hydroperoxide 공정을 사용한다. 그러나 chlorohydrin 공정은 환경 비친화적인 클로린 유기 부산물을 생성할 뿐만 아니라 칼슘 클로라이드를 생산하며, hydroperoxide 공정은 PO와 같은 양의 부산물을 생성하고 많은 투자자본이 요구된다. 그래서 현재, chlorohydrin 공정과 hydroperoxide 공정을 대체할만한 기상-프로필렌 부분산화반응이 주목받고 있으며, 이 공정을 개발하기 위해 광범위한 노력이 이루어지고 있다.[1]

기상에서의 프로필렌의 부분산화반응에서 금을 티타니아에 담지한 촉매는 매우 높은 PO 선택도를 가진다. 하지만 이는 1-2%의 낮은 전환율을 가지며, 반응 후 PO의 선택도가 급격하게 감소한다.[2]

에틸렌 부분산화반응은 상업적으로 α -Alumina에 은을 담지하여 만든 촉매를 사용하고 있다. 1960년대까지는 70%미만의 Ethylene oxide (EO) 선택도를 보여왔지만, 현재는 세습을 소량 첨가한 은촉매를 이용하여 EDC 첨가로 에틸렌 부분산화반응에서 80%이상의 EO 선택도를 보여주고 있다.[3] 에틸렌 부분산화반응에서 은 촉매의 높은 EO 선택도 때문에 프로필렌 부분산화반응에서도 은 촉매의 가능성에 대해 주목받고 있다. 프로필렌 부분산화반응에서 α -Alumina에 은을 담지하여 만든 촉매는 금을 티타니아에 담지한 촉매보다 상업적으로 이용하기에는 이른 실정이지만 경제적인 면에서 유용하고 제조과정도 단순화 할 수 있어 은을 활성물질로 하여 복합 산화물 촉매계를 찾고자 전세계적으로 연

구 중에 있다.

본 연구에서는 프로필렌 부분산화반응에 친환경적이고 경제면에서 효과적인 촉매를 찾기 위해 에틸렌 부분산화반응에 촉매의 우수함을 보인 은을 이용하여 은 입자 크기에 따라 흡착된 산소의 상태가 달라지므로[4] 입자 크기를 조절하여 복합 산화물 촉매를 제조하고, 반응온도 200~400°C에서 촉매의 활성을 조사하였다. 촉매는 함침법(water-alcohol method), 침전법(Precipitation method)으로 제조하였고, 촉매의 특성은 XRD, TPD, SEM을 이용하였다.

실험 및 방법

은 입자 크기에 따라 반응의 활성이 크게 달라지기 때문에 나노 크기의 은 입자를 형성 후 지지체에 담지하는 방법을 사용하였다. 그리고 반응 활성종을 찾기 위해 지지체는 다공성 지지체와 비다공성 지지체로 분류하여 실험하였다. 촉매 제조방법은 다음과 같다.

1) 물-알콜법 (Water-alcohol method) : AgNO_3 (99.8%, Next chem., S.Africa)수용액에 분산제로 Ethanol을 혼합 교반시킨 후, 지지체를 넣고 증발 건조시켜 지지체에 은을 담지시켰다. 담지된 촉매를 충분히 건조시킨 후, 300°C에서 2시간 소성시켜 제조하였다. 이와 같이 제조된 촉매를 C1이라 명한다.

2) 침전법 (Precipitation method) : AgNO_3 수용액에 침전제인 Potassium oxalate monohydrate($(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)수용액을 천천히 첨가하면서 교반 혼합후, filtering, 건조과정을 걸쳐 분말형태의 silver oxalate를 얻었다. 얻어진 silver oxalate 일정량을 분산제인 에탄올아민에 용해시킨 후, 여기에 지지체를 첨가하여 담지시킨 후, 300°C에서 2시간 소성시켜 제조하였다. 이와 같이 제조된 촉매를 C2라 명한다.

반응기는 길이가 40cm, 반응물 유입구의 내경은 16mm이고 생성물의 유출구가 7mm인 Pylex관을 사용하였으며, 반응기 중심부의 glass wool bed상에 촉매를 충전하였다. 반응가스인 질소, 산소, 프로필렌의 비율을 7: 2: 1로 하여 반응기로 유입되도록 하였으며, 반응기체의 공간속도는 9000cc/gcat · hr로 유지하였다. 조촉매의 효과를 보기 위해 은의 함량은 15wt%로 일정히 하여 조촉매를 달리하여 실험을 하였다. 그리고 Ag의 입자 크기에 따른 반응 활성의 조사를 위해 제조방법을 달리하여 은 입자 크기를 조절하여 실험하였다. 반응물은 Gaschromatography (DS6200, porapak Q 1/8inch×4m, molecular sieve 5A 1/8inch×2m)로 분석하였고, 은 입자 크기는 XRD(MAC Science, M18XHF, Cu-K α , Ni filter)에서 $2\theta = 38.1^\circ$ 인 은 금속 회절피크의 반극대폭과 Debye-Scherrer식을 이용하여 계산하였다.[5]

결과 및 고찰

제조방법에 따른 알루미나에 담지된 은 입자 분산 상태를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에서 보여주고 있으며, 제조방법에 따른 X-선 회절분석결과와 전환율 및 선택도는 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2을 보면 분산제로 알코올을 이용한 촉매는 이용하지 않은 촉매보다 은 입자의 분산이 잘 되었다. Fig. 3에서 은 함량을 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 대해 15wt%로 일정한 촉매의 X-선 회절분석결과, 침전법으로 제조된 촉매의 은 입자크기는 58.1nm(Fig. 3, A), 분산제로 알코올을 이용한 촉매는 25.3nm(Fig. 3, B)로 분석되었다. Fig. 4는 두 촉매에 대한 전환율과 선택도를 나타내었다. 분산제로 알코올을 이용한 물-알콜법의 경우에는 반응온도가 340°C까지는 전환율이 증가하지 않다가 340°C부터 급격하게 증가하였다. 침전법은 350°C까지 프로필렌의 전환율이 증가하지 않다가 350°C부터 증가하는 것을 알 수 있다. 프로필렌 옥사이드의 선택도를 보면 침전법의 경우에는 반응온도에 따라 6.84%에서 일정한 선택도를 보였고, 물-알콜법의 경우는 16.61%에서 일정한 선택도를 보였다. 은 입자크기가 58.1nm를 가진 촉매에 비해 물-알코올법의 제조된 25.3nm의 입자크

기에서 더 좋은 선택도를 가졌다. 은 담지량에 따라 은 입자크기와 선택도를 Table 1에서 나타내고 있다. Table 1에서 5wt%, 10wt%로 담지된 촉매는 은 입자크기가 38.1nm, 44.1nm로 선택도는 6.84%, 2.65%을 보인 반면에 15wt%로 담지된 촉매는 은 입자크기가 25.3nm로 16.61%의 선택도를 보였다. 위 내용으로 보아 프로필렌 부분산화반응은 은 함량에 영향을 받는 것보다는 은 입자크기의 조절이 프로필렌 옥사이드 생성의 중요한 요인으로 작용하였다.[6]

일반적으로 흡착된 산소의 상태는 원자산소, 분자산소, 벌크 내에 해리된 산소 또는 표면 산소로 구분되어진다.[7] 표면에 흡착된 원자산소는 강한 Ag-O의 이온결합에 의해 320°C 근처에서 완전산화반응으로 진행되지만, Fig. 5에서 물-알코올법으로 제조된 15wt% Ag/ α -Al₂O₃촉매와 침전법으로 제조된 촉매는 350°C~600°C에서 흡착된 산소가 탈착한다. 이러한 상태는 표면에 흡착된 원자산소보다 열에 안정하여 고온에서 탈착하는 격자산소가 부분산화반응으로 진행됨을 알 수 있다.

결론

금속산화물 촉매를 이용한 프로필렌 부분산화반응에서 산화물의 조성과 촉매 내에 은 입자 크기에 따라 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 촉매 성분중 은을 주된 활성물질로 하였을 때 은의 입자 크기에 의해 많은 영향을 받았는데 입자 크기가 20~40nm일 때 프로필렌에 대한 부분산화반응이 진행되었다. 이는 종래의 은을 이용한 에틸렌 부분산화반응과는 상반되어지는 것이라고 할 수 있다.
2. 미리 450K에서 반응물로 전처리 해준 촉매들은 표면에 흡착된 분자산소보다 격자산소에 의해 부분산화반응의 선택성이 증가하였다.

참고문헌

- [1] Viorel Duma and Dieter Honicke, *Journal of Catalysis* Vol. 191, 93-104 (2000)
- [2] Mengfei Luo, Jiqing Lu, Can Li, *Catalysis Letters* Vol. 86, Nos. 1-3, March 2003
- [3] S.N.Goncharova, *App. Catal. A:General* 126, 67 (1995)
- [4] V.I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 158 167-172 (2000)
- [5] Taizo Sano, Nobuaki Negishi, Denis Mas, Koji Takeuchi, *Journal of Catalysis* 194, 71-79 (2000)
- [6] Fessehaye W. Zemichael, Alejandra Palermo, Mintcho S. Tikhov, Richard M. Lambert, *Catalysis Letters* Vol. 86, No. 3-4, June (2002)
- [7] A.I. Boronin, S.V. Koscheev, V.F. Malakhov, G.M. Zhidomirov, *Catalysis Letters* Vol. 47, No 111-117 (1997)

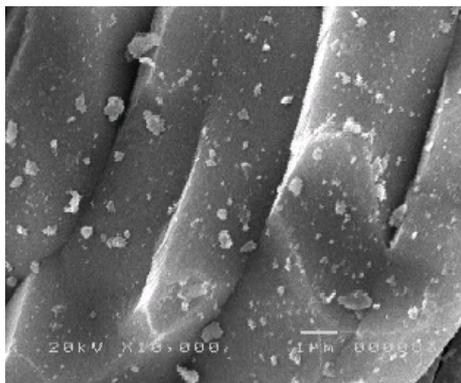


Fig. 1. SEM images obtained from catalyst C1.

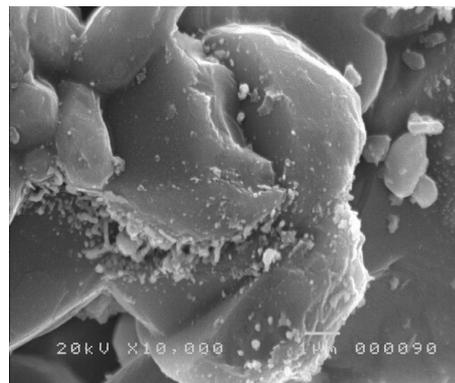


Fig. 2. SEM images obtained from catalyst C2.

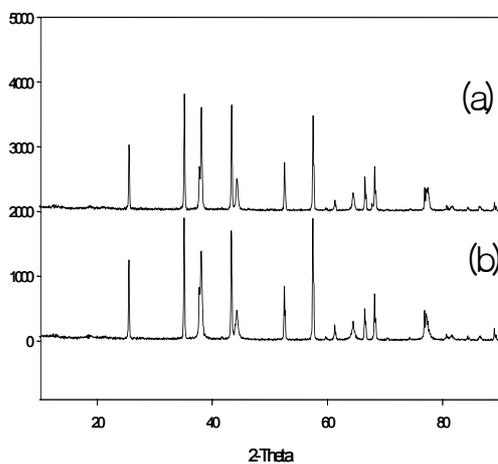


Fig.3.XRD patterns of catalyst with different preparation method (a)precipitation,b)water-alcohol.

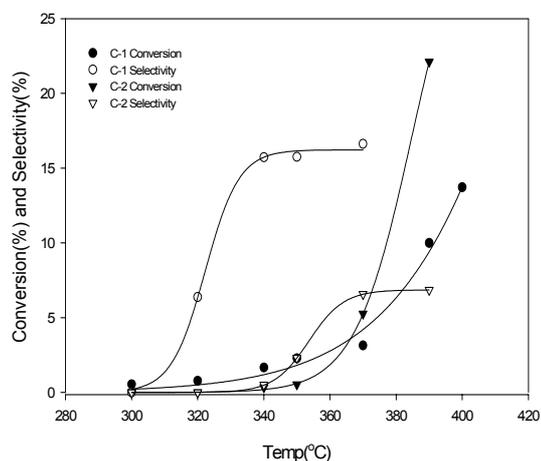


Fig. 4. The effect of silver particle size on PO selectivity and propylene conversion.

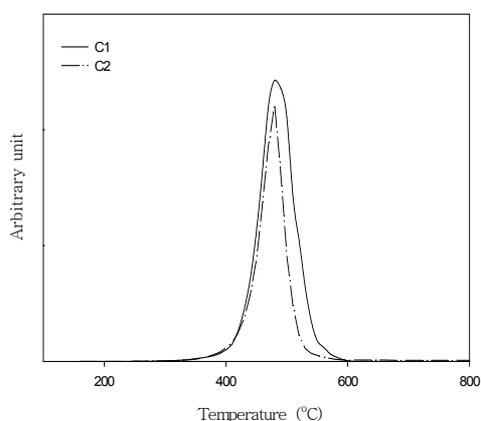


Fig. 5. TPD profile of C1, C2 catalysts.

Catalyst	particle size(nm)	PO selectivity(%)
Ag(5wt)/Al ₂ O ₃	38.1	6.84%
Ag(10wt)/Al ₂ O ₃	44.1	2.65%
Ag(15wt)/Al ₂ O ₃	25.3	16.61%

Table 1. The silver particle size and PO selectivity of different silver loading catalysts.