

4-Acetyl isobutylbenzene의 선택적 수소화반응
이동철(학), 이경희(중), 김영걸(중)

포항공과대학교 화학공학과

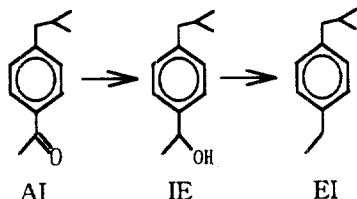
Selective hydrogenation of 4-Acetyl isobutylbenzene

D.C.Lee, K.H.Lee, Y.G.Kim

Dept. of Chemical Engineering, POSTECH

서론

본 연구는 Ibuprofen의 중간체를 합성하는 것으로 4-acetyl isobutylbenzene의 ketone group을 선택적으로 수소화시켜 이를 alcohol group으로 변화시키는 반응을 수행하였다. 일반적으로 이러한 ketone의 선택적 수소화 반응에서는 Pd/C이 가장 효과적인 촉매로 알려져있고[1] 반응경로는 아래의 그림과 같은 연속반응이다.



4-Acetyl isobutylbenzene(AI)의 선택적 수소화반응은 온도, 압력, 용매등의 변화에 따라 크게 영향을 받는다. 본 실험에서는 isobutylbenzene을 Friedel-Crafts acylation시켜 4-Acetyl isobutylbenzene을 얻은 후 이를 선택적 수소화반응시키면서 온도, 압력, 용매에 따른 전환율, 선택도의 변화와 Pd 담지량의 영향을 알아보았다.

실험

본 연구에서는 isobutylbenzene에 Friedel-Crafts acylation을 통해 생성된 4-acetyl isobutylbenzene을 반응물로 하고 1%, 5% Pd/C을 촉매로 150°C, 20atm에서 2시간 동안 고압반응기 내에서 수소로 환원시킨후 질소를 사용하여 반응기 내부의 수소를 제거하였다. 4-Acetyl isobutylbenzene 과 용매를 반응기 내부로 sampling line을 통해 solvent delivery pump로 주입하였다. 반응기 내부의 온도가 일정해지면 원하는 기압만큼의 수소를 채우고 냉각수를 흘리면서 교반시켜 이때

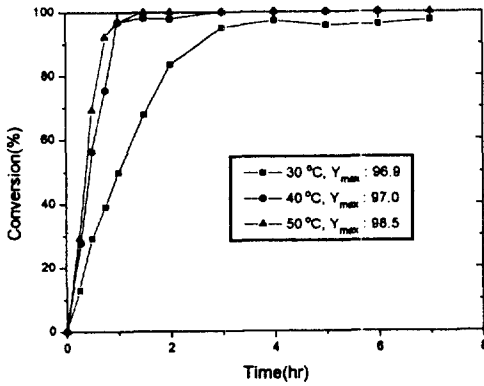


Fig.1 The effect of reaction temperature on conversion (catalyst : 5% Pd/C, pressure : 40 atm, solvent : ethanol)

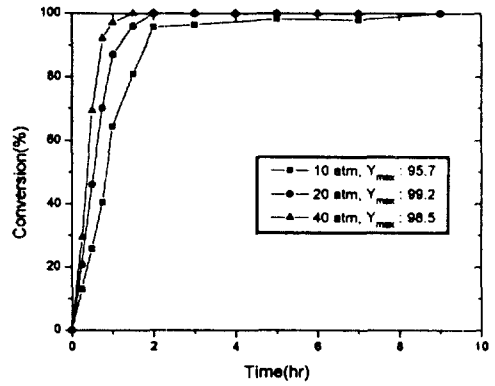


Fig.2 The effect of hydrogen pressure on conversion (catalyst : 5% Pd/C, temperature : 50°C, solvent : ethanol)

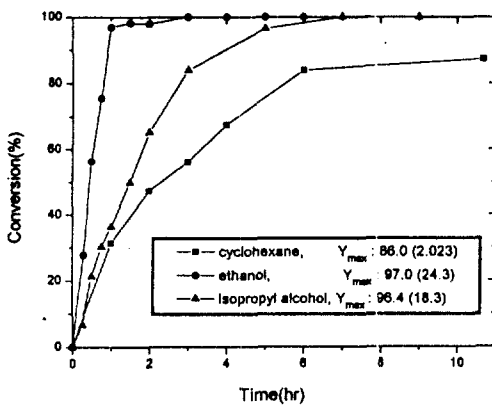


Fig.3 The effect of solvents on conversion (catalyst : 5% Pd/C, temperature : 40°C, pressure : 40atm)

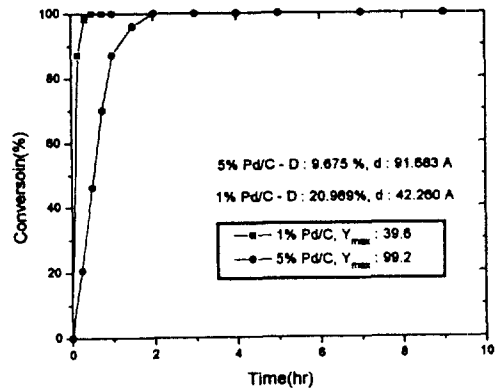


Fig.4 The effect of Pd loading on conversion (temperature : 50 °C, pressure : 20atm, solvent : ethanol)

해 세가지 용매에에서의 dielectric constant와 최고수율을 나타낸것이다.

Table.1 Influence of solvent on the reaction

Solvent	Maximum Yield (%)	Dielectric constant
cyclohexane	86.0	2.023
ethanol	97.0	24.3
isopropyl alcohol	96.4	18.3

Table.1에서 볼때 dielectric constant가 큰 용매를 사용시 최고수율도 큰 것을 알 수 있다.

Fig.4은 반응온도 50°C, 수소압력 20기압, ethanol을 용매로 사용했을때 palladium 담지량에 따른 전환률의 변화를 나타낸것이다.

5% Pd/C을 촉매로 사용했을때의 반응은 AI의 수소화 반응이 완료된 후 IE의 수소화 분해반응이 진행되었으나 1% Pd/C촉매의 경우 반응속도가 5% Pd/C에 비해 훨씬 빠르고 AI의 수소화 반응과 IE의 수소화 분해반응이 동시에 일어나 반응이 2시간 경과하면 IE의 수소화 분해반응이 완전히 끝나 4-ethyl isobutylbenzene만이 남게된다. 그 이유는 CO chemisorption을 통해 분산도와 입자크기를 분석해 본 결과 Pd담지량이 1%일때가 5%일때 보다 분산도는 크고 입자크기는 작으므로 촉매의 활성이 훨씬 높기 때문이라 추측된다.

참고문헌

1. E.Breitner, E.Roginski, and P.N.Rylander, J.Chem.Soc.,1855(1959)
2. J.Masson, P.Cividino, J.M.Bonnier and P.Fouilloux, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, 245(1991)
3. S.C.Lin, R.N.Cochran, U.S. Patent No 4,996,374 2/1991

결과 및 검토

Coking 시간의 변화에 따른 촉매의 탄소 침적량과 BET 표면적 및 세공구조의 변화를 Table 1 에 나타내었으며, 탄소의 침적정도에 대한 촉매의 활성을 Fig. 1 에 도시하였다. Coking 시간이 증가함에 따라 탄소의 침적량은 늘어나지만 침적속도는 계속적으로 감소한다. 탄소의 침적량이 늘어남에 따라 세공막힘이 일어남으로 인하여 촉매의 표면적이 감소하며 세공의 크기가 작아지고 이로 인하여 촉매의 활성이 저하되는 것을 알 수 있다. 탄소 침적량이 20% 정도에 이르면 촉매는 거의 활성을 잃게 된다.

Table 1. Physical properties of the coked catalysts (coke precursor : 1,5-Hexadiene, coking temperature : 450°C)

Coking time (hr)	Carbon deposit (%)	BET surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Average pore diameter (Å)	Cumulative pore volume (cm ³ /g)
0 (fresh)	0	169.6	19.1	109.5	0.470
0.5	3.77	172.7	3.94	90.1	0.406
2	6.04	172.1	-	83.9	0.370
8	10.58	157.7	-	75.3	0.305
20	13.44	151.3	-	68.7	0.269
44	15.79	139.4	-	66.0	0.238

Table 2 에는 코크 침적된 촉매와 여러 온도에서 재생된 촉매의 carbon 과 sulfur 의 함량을 열거하였다. 금속황화물 상태로 존재하는 sulfur 의 경우에 400°C 이상의 재생온도에서 그 함량이 현저하게 감소함으로써 금속황화물은 거의 대부분 산화물 상태로 전환되는 것을 알 수 있으며, 촉매의 표면에 침적된 탄소 또한 400°C 이상의 재생온도에서 완전히 제거되는 것을 관찰할 수 있다.

온도의 변화에 따른 비활성화된 촉매와 산소와의 반응성을 Fig. 2 의 (a) 에 나타내었으며, 산화물 상태의 촉매에 코크침적을 시키고 TPO 를 수행한 결과와 코크의 침적없이 황처리만을 수행한 촉매의 TPO 결과를 각각 (b) 와 (c) 에 도시하였다. (a) 의 경우 270°C 와 405°C 부근의 두개의 peak 가 관찰되었는데 (b) 로부터 405°C 의 peak 는 촉매에 침적된 탄소와 반응하여 CO₂ 및 CO 를 생성하는데 소모되는 산소에 해당되며 (c) 의 결과로 부터 270°C 의 TPO peak 는 금속황화물과 반응하여 SO₂ 를 생성하는데 소모되는 산소에 관련되는 peak 임을 알 수 있다. 한편 TGA 특성분석의 결과 TPO 에서 관찰되지 않는 고온의 영역 (550-650°C)에서 무게감량을 관찰할 수 있었는데 이는 알루미늄 담체에 강하게 결합되어 있는 aluminum sulfate(Al₂(SO₄)₃) 의 분해등과 같은 황화합물과 관련된 무게 감소로 사료되며 이러한 결과는 Table 2 의 재생온도에 따른 탄소와 황의 함량분석에서 확인할 수 있다. 즉 500°C 에서 재생한 촉매의 탄소함량은 거의 없는 반면에 약간의 황이 존재하였으나 600°C 이상에서 재생된 촉매는 탄소와 황의 함량이 거의 없는 것으로 보아 600°C 이상의 온도에서는 촉매에 존재하는 Al₂(SO₄)₃ 와 같은 잔여 황화합물이 제거되었음을 알 수 있다.

촉매의 결정구조나 분산도를 측정하기 위하여 효과적으로 이용되는 XRD 분석을 통하여 산화재생의 온도에 따른 금속들의 결정구조의 변화를 관찰하였으며