

고체산 촉매상에서 IR을 이용한 Esterification 반응 기구의 연구

이우진, 조순행*, 양정일*, 이관영
 고려대학교 화공생명공학과
 한국에너지기술연구원 분리공정연구센터*

Study of reaction mechanism for Esterification on Solid acid catalyst

Woo- Jin Lee, Sun-Haeng Cho*, Jung-il Yang*, Kwan-Young Lee
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
 Separation Process Research center, Korea Institute of Energy Research*

서론

아크릴레이트는 접착제와 도료 등의 원료물질로서 자동차, 전기, 전자제품의 외관 보호 및 미관을 위해 널리 쓰이고 있다. 그 중 자동차의 Top coating용으로는 2-HEA(2-Ethylhexyl acrylate)가 널리 사용되고 있는데, 4-HBA(4-Hydroxybutylacrylate)는 2-HEA보다 광택성, 내약품성, 내마모성이 우수해 2-HEA의 대체물질로 주목받고 있다.

일반적인 아크릴레이트의 생성반응은 Bronsted acid의 분위기에서 진행이 되며, 주로 황산(H_2SO_4), 불산(HF), 염산(HCl) 등의 액체 강산이 촉매로 사용되어 왔다. 그러나, 액체 강산의 경우 촉매의 분리 및 제거의 어려움, 연속공정의 비효율성, 다량의 폐산 및 폐수의 발생으로 환경문제와 경제성의 문제를 초래하여 고체산을 이용한 비균질계 저오염 공정으로 대체하려는 시도가 이루어지고 있다[1].

고체산에 대해서는 제올라이트에 존재하는 산점의 산도 보다 더 강한 산도를 요구하는 반응의 촉매로서 가능성을 보여준 Heteropolyacid를 응용하려는 노력이 꾸준히 진행되어 왔다[2].

그러나, 고체상태의 Heteropolyacid는 $10m^2/g$ 이하의 표면적으로 반응에 참여하는 표면 산점의 수가 적다는 문제점을 가지고 있었다. 이러한 문제점은 H^+ 를 Cs^+ , K^+ 등의 양이온으로 부분 치환하여 비교적 표면적이 넓은 산형 Heteropolyacid염을 제조함으로써 해결할 수 있음이 밝혀지게 되었다. 이 산형 Heteropolyacid염은 강한 Bronsted acid의 성질을 가지며, 넓은 비표면적으로 인해 에스테르화 반응, 알킬화 반응, 탈수 반응 등의 산촉매 반응에서 성공적으로 사용되어 오고 있다[3-5].

4-HBA의 제조 방법은 Butyleneoxide와 Acrylic acid의 반응, 1,4-Butanediol과 Acrylic acid의 반응, Maleates의 Decarboxylation 등이 있다[6].

본 연구에서는 이 중 산촉매 하에서의 1,4-Butanediol과 Acrylic acid의 에스테르화 반응을 연구 대상으로 하며, 구조가 명확히 밝혀진 결정성 물질인 Heteropolyacid 및 그 Cs염을 이용하여, 반응기구의 규명 및 이미 밝혀진 균일상 산촉매와의 비교를 연구의 목적으로 하였다.

실험

1. 촉매제조

Cs 부분 치환염 (Cs 치환량 2.0-3.0)은 $H_3PW_{12}O_{40}$ (Wako, n-Hydrate)의 수용액과 Cs_2CO_3 (JASSEN)의 수용액을 사용하여 제조하였다.

먼저 상온에서 불안정한 13수화물로 존재하는 $H_3PW_{12}O_{40}$ 을 흐름 반응기에서 $100^\circ C$, 12시간동안 He 분위기로 건조시켜 비교적 안정한 6수화물의 $H_3PW_{12}O_{40}$ 을 생성하였다. 이를 무게를 아는 물에 적정량을 넣어 무게의 변화로 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 함유량을 계산하고, 얻으려 하는 Cs의 치환량에 맞는 Cs_2CO_3 를 수용액으로 만들어 위의 $H_3PW_{12}O_{40}$ 수용액에 Syringe pump(Orion, Sage M369)를 이용해 1ml/min의 속도로 상온에서 적가하면서 교반하였다. 백색의 현탁액이 생성되면 12시간동안 정체 후 $45^\circ C$ 에서 Rotary vacuum evaporator를 이용해 건조하여 부분 Cs치환 Heteropolyacid를 제조하였다[7-8].

2. IR에 의한 반응기구 검토

100°C에서 전처리 한 6수화물의 Heteropolyacid 산형과 위에서 제조한 Cs염에 적정량의 반응물 및 생성물을 표면에 흡착시킨 후 약 30분간 온도를 변화하며 진공건조 후 IR을 분석하였다. 건조 온도는 각각 상온, 50, 70, 90, 110, 130, 150°C로 변화시켜 측정하였으며, 진공 후 N₂ gas로 purging하여 수분 및 유기물과의 접촉을 최소화하였다. FT-IR (PERKIN ELMER, Spectrum GX)은 Diffuse Reflectance의 방법과 순물질만으로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 액상에서의 반응기구

액상에서의 반응기구는 일반적인 산촉매 상에서의 에스테르화 반응을 생각할 때, 산촉매가 카보닐 산소를 프로톤화시키고, 이렇게 생성된 양이온을 알코올이 nucleophilic attack하면서 물이 leaving group으로 치환되는 다음과 같은 전형적인 메카니즘을 생각할 수 있다. BD의 경우, 1급 알코올로 볼 수 있으며, 따라서 S_N2반응으로 예측된다.(그림 1)

부 반응의 경우는, 역시 산촉매에 의해 프로톤화된 AA의 탄소 양이온을 4-HBA의 남아 있는 수산화기가 nucleophilic attack함으로써 진행되는 것으로 생각된다.(그림 2)

결국, AA가 활성화되어 반응 중간체가 촉매 상에 생성되면, 액상에 존재하는 BD가 이 중간체와 반응하여 반응이 진행되는 Eley-Rideal 형태의 반응 기구로 반응이 진행된다고 결론지을 수 있다.

2. 고체상 산 촉매에서의 반응기구

Heteropolyacid에 반응물을 흡착시킨 후 탈착 온도를 변화시켜가며 FT-IR(Spectrum GX, PERKIN ELMER)을 측정하였다. IR 결과를 통해 반응 중간체를 추측하여 예상한 반응기구와 비교 연구하였다.

AA는 산촉매에 의해 활성화되어 C=O 결합이 파괴되고, -OH가 생성되는 반응이 예상된다. Diol은 산촉매 하에서 탈수되어 butenol과 같은 알코올의 형태로 존재하거나 자체적으로 cyclodehydration하여 Butylene oxide를 형성할 것으로 기대되었다[9].

위의 액상에서의 반응기구에 따르면, Acrylic acid는 산촉매에 의해서 C=O 결합이 C-OH로 변화하며, Cation을 만들어 전체 반응을 이끈다.

그림 (3)에서 낮은 온도에서 2400-3650 cm⁻¹까지의 Broad한 peak는 여러 형태의 OH stretching band를 나타내는데, 70°C가 되게 되면 3050 cm⁻¹의 peak가 줄어들고 3250 cm⁻¹의 peak가 증가함을 알 수 있다. 계속 온도가 올라가면 3650 cm⁻¹의 peak가 감소하고 3250 cm⁻¹의 peak가 증가함을 알 수 있다. 순수한 액상 AA의 IR spectrum에서 볼 수 있듯이 3050 cm⁻¹의 peak는 수소결합한 acid의 -OH, 3500 cm⁻¹는 단일종으로 존재하는 acid의 -OH로 볼 수 있다. 한편 3250cm⁻¹의 peak는 알코올의 -OH로 assign되는데, 3050과 3600 cm⁻¹의 peak들이 작아지고 3250 cm⁻¹의 peak가 커지는 것은 acid가 산촉매에 의해 프로톤화되어 alcohol의 형태로 변화됨을 나타내는 것으로 위의 액상 반응기구와 일치함을 알 수 있다[10]. 한편, 고온에서는 알코올에 의한 OH와 분해 생성물로 추정되는 탄화수소에 의한 2900 cm⁻¹ 부근의 peak들(CH₃, asymmetric CH₂, symmetric CH₂)이 두드러지게 나타남을 알 수 있다.

그림 (4)에서 1720 cm⁻¹의 큰 peak는 C=O stretching band로 온도가 올라갈수록 peak는 감소한다. 이에 반해 1440 cm⁻¹의 peak는 점점 증가하는데, 이는 프로톤화된 OH group의 bending band로 assign할 수 있으며 (탄화수소의 bending peak들도 포함), 1300 cm⁻¹의 peak는 acid의 C-O stretching에 의한 peak로 온도가 올라가면서 줄어들고 대신 1260 cm⁻¹의 peak가 증가하는데 이는 alcohol의 C-O stretching에 의한 peak로서 역시 반응 진행에 의해 acid에서 alcohol의 형태로 변화되어가고 있음을 잘 보여주는 결과라 할 수 있다[11].

위의 현상들은 반응의 첫 단계인 AA의 활성화 단계, 즉 C=O가 C-OH로 변화함으로써 C=O가 감소하고 C-OH가 증가되는 현상에 부합하여, 액상 반응으로부터 예상했던 에스테르화 반응기구가 고체상 산 촉매 하에서도 잘 설명될 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

한편, 750-1200 cm^{-1} 은 헤테로폴리산의 지문영역으로 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 가열에서, P-O, W=O, 그리고 두 개의 W-O-W peak들이 큰 변화 없이 존재하는 것으로 보아 이 온도 범위에서 안정적으로 존재하고 있음을 알 수 있다.(그림 5)

그림 (6)에서 보면 액상의 BD에는 3320 cm^{-1} 의 broad하고 strong한 수소결합한 OH peak가 존재함을 알 수 있다. 온도가 올라가면, 3650과 3250 cm^{-1} 의 peak로 나누어지며 커짐을 알 수 있는데 이는 각각 알코올의 free -OH와 수소결합한 -OH에 의한 peak로 assign할 수 있다.

한편, bending 영역에서도 1440 cm^{-1} 부근의 -OH bending peak가 커지는 것으로 보아 alcohol이 생성되어감을 알 수 있다. 결국, BD는 Heteropolyacid 촉매 상에서 가열하면 탈수 반응을 하게 되고, 그 결과 알코올의 형태로 변화하게 됨을 알 수 있다. 일단 BD가 alcohol로 전환되게 되면 4-HBA가 생성될 수 없다는 것을 고려하면, BD의 활성화는 AA의 활성화에 비해 선행할 수 없다는 것을 알 수 있다.(그림 7)

참고문헌

- (1) K. Nowinska, R. Fiedorow and J. Adamiec, *J. Chem. Soc.*, **87**, 892 (1983).
- (2) M. Misno, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987).
- (3) J. Lilja, D. Yu. Murzin, *J. Mol. Catal.*, **182**, 555 (2002).
- (4) T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal.*, **22**, 321 (1986).
- (5) X. Chen, T. Okuhara, *Appl. Catal.*, **180**, 261 (1999).
- (6) Functional monomers; their preparation, polymerization and application., H. Yocum,(1973)
- (7) M. Misono, T. Okuhara, *Chem. Lett.*, 865 (1984).
- (8) Advanced catalyst & Nanostructured Materials. William R. Moser, 1996
- (9) I. Bucsi, I. Kapocsi, *J. Mol. Catal.*, **107**, 305 (1996).
- (10) Organic Chemistry., P. Y. Bruuce, (1995)
- (11) Introduction toInfrared and Raman Spectroscopy., N. B. Colthup, L. H. Daly, (1990)

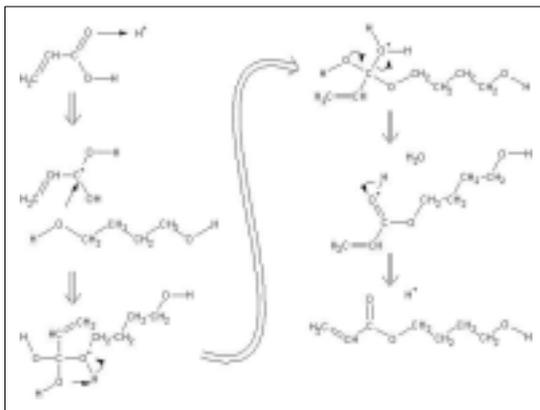


그림 1. 4-HBA 생성반응의 반응기구

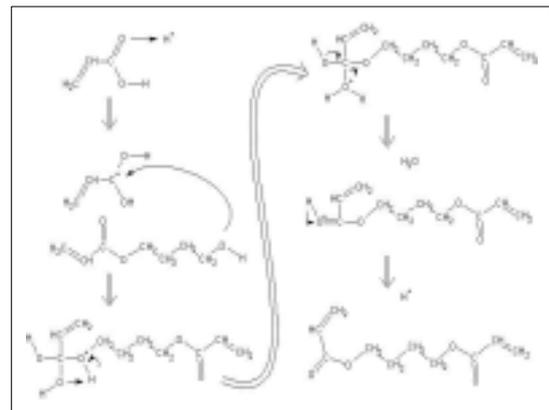


그림 2. 4-HBA 생성반응의 반응기구

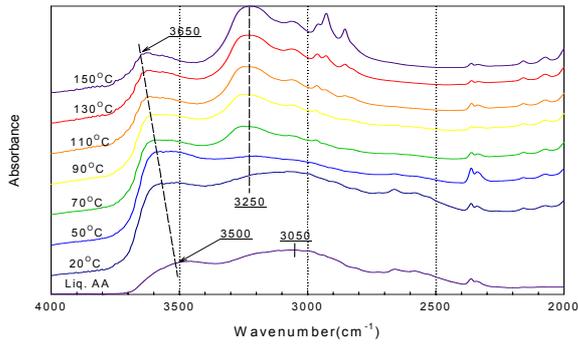


그림 3. Acrylic acid를 흡착시킨 Cs_{2.5}-salt의 건조 온도 변화에 따른 IR Spectroscopy(I)

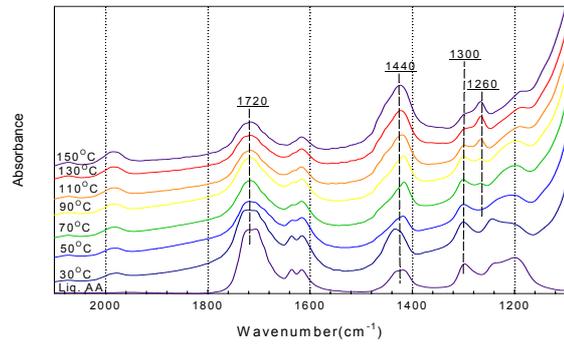


그림 4. Acrylic acid를 흡착시킨 Cs_{2.5}-salt의 건조 온도 변화에 따른 IR Spectroscopy(II)

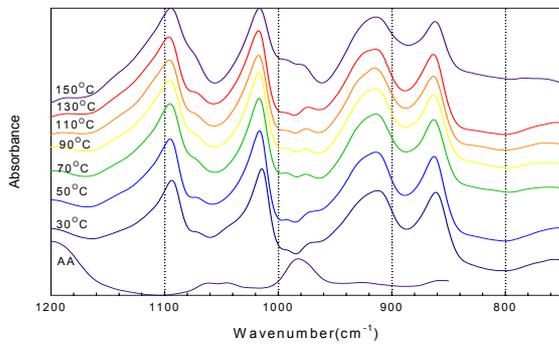


그림 5. Acrylic acid를 흡착시킨 Cs_{2.5}-salt의 건조 온도 변화에 따른 IR Spectroscopy(III)

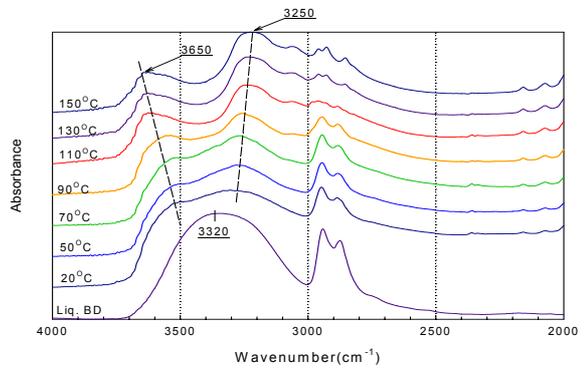


그림 6. Butanediol을 흡착시킨 Cs_{2.5}-salt의 건조 온도 변화에 따른 IR Spectroscopy(I)

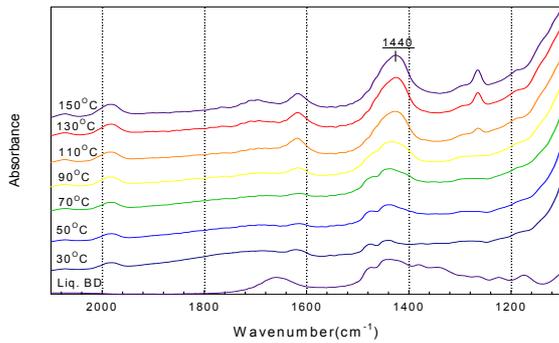


그림 7. Butanediol을 흡착시킨 Cs_{2.5}-salt의 건조 온도 변화에 따른 IR Spectroscopy(II)