Pd/C 촉매를 이용한 Maleic anhydride로부터 GBL의 합성

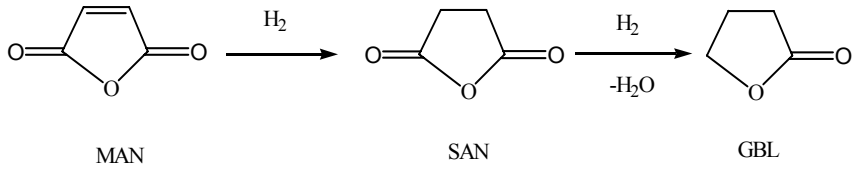
이미진, 이원묵, 이철우*
한밭대학교 응용화학공학부
(cwlee@hanbat.ac.kr*)

Hydrogenation of Maleic anhydride to γ-butyrolactone over Pd/C catalyst

M. J. Lee, W. M. Lee, C. W. Lee*
Hanbat National University, Department of Chemical Engineering
(cwlee@hanbat.ac.kr*)

서론

γ-butyrolactone (GBL)은 정밀화학 제품의 주요 원료로 사용되며, 공업적으로 유용한 여러 물질의 제조에 중요한 중간체이다. GBL의 수소화 반응에 의해 생성되는 1,4-butanediol (1,4-BD)이나 tetrahydrofurane (THF)등은 엔지니어링 폴리에스터, elastic fiber, elastomer ,합성고무, 의약 중간체, 접착제, 용제 등으로 사용되고 있다. 또한 GBL을 methylamine이나 ammonia와 반응시키면 반도체 부품 세정액으로 사용되고 있는 N-methylpyrrolidone (NMP) 과 2-pyrrolidone이 생성된다. NMP는 물과의 혼합성이 우수하고 극성이 크며, 유기물 및 무기물에 대한 용해력이 우수하다. 또한 염소계 용제에 비하여 독성이 낮고 생분해성이 우수하여 최근에 인체에 유해한 일반 유기용제의 대체 용매로서, 그리고 오존층을 파괴하는 물질을 대체하는 세정제로서 환경 친화적인 원료로 주목 받고 있다.
본 실험에서는 maleic anhydride (MAN)를 사용하여 실험을 행하였다. 부탄으로부터 생산되는 MAN은 대규모로 생산되며 가격이 저렴하여 상업적으로 이용이 가능하다. MAN의 수소화는 GBL을 생산하는 직접적인 방법으로 Succinic anhydride (SAN)을 거쳐 다음과 같이 반응이 진행된다.



실험

실험에 사용된 원료는 maleic anhydride, 용매인 1,4-dioxane, GC Internal standard인 tetradecane, 촉매인 5% Pd/C는 모두 Aldrich에서 구입하였다. Pd/C 촉매의 수분함량이 50%이므로 메탄올로 세척한 후 다시 1,4-dioxane으로 세척하여 사용하였다. 반응기는 회분식인 Parr 반응기를 사용하였고, PID 온도 조절기로 반응기 외부의 히터와 내부에 부착된 cooling coil로 온도를 조절하였다. 교반은 마그네틱 드라이버를 사용하여 700rpm으로 행하였으며, 반응기 폭발을 방지하기 위해 150기압에서 작동하는 안전 밸

브를 장착하였다.
실험은 다음과 같다. 촉매를 2g을 전자저울로 측정한 후 촉매에 함유되어 있는 물을 제거한다. 이 때 methanol로 2~3회 washing 한 후 methanol을 제거를 위해 용매인 1,4-dioxane으로 1~2회 washing한다. 주의할 점은 촉매와 methanol이 완전히 분리될 때 까지 기다린 후 상층의 용액을 제거해야 한다.
Washing된 촉매를 반응기에 넣는다. MAN 4.903g, 1,4-dioxane 60cc, tetradecane(IS) 2g을 정확히 측정하여 반응기에 넣는다. 반응기를 장착시킨다. 반응기 내부에 있는 불순물을 질소로 7~8회 purge시킨 후 다시 수소로 2~3회 purge하여 남아있는 질소를 제거한다. 5bar의 수소를 넣은 후 반응 온도를 200℃로 setting한 다음 수소를 60bar까지 올린다. 온도setting시 냉각수를 틀어줘야 한다. 700rpm으로 교반시킨다. 이 때를 반응 시작 시간으로 하여 총 5hr동안 반응시키며, 30분마다 sampling을 한다.

결과 및 고찰

MAN을 출발 물질로 하여 GBL을 합성하는 반응의 공정 변수에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Pd/C 촉매 하에서 반응온도와 압력 그리고 촉매량 등이 합성에 미치는 영향을 고찰하였다. 일반적으로 MAN에서 SAN으로의 전환반응은 매우 빠르게 진행되는데 비해, SAN에서 GBL로의 반응은 상대적으로 속도가 느린 것으로 알려져 있다. 그러므로 MAN에서 GBL로의 수소화 반응은 여러 공정 조건을 조사하여 최적의 조건을 찾는 것이 무엇보다 중요하다. 반응물의 분석은 capillary column이 장착된 GC로 FID로 행하였다.

1. 반응온도의 영향

촉매 2g, MAN 50 mmol, 1,4-dioxane 60cc, 수소 압력 60 bar의 조건에서 반응 온도의 영향을 관찰하기 위해 160~220 ℃의 온도에서 시행한 결과를 반응 시간에 따라 Fig. 1 에 나타내었다. 반응초기부터 GBL의 전화율은 200℃에서 높게 나타났으며 온도가 증가함에 따라 전화율도 증가하였다. 특히 160~200℃ 사이에서 급격히 증가하였고 200℃에서 최고점을 나타낸 후 220℃에서는 감소함을 볼 수 있었다. 이 때 GBL의 수율 감소는 고온에서의 분해반응에 의한 다양한 저비점 물질의 생성과 이로 인한 중합 반응 등에 의한 고비점의 생성으로 예측된다.

2. 반응압력의 영향

수소의 압력을 40~100 bar까지 변화시키면서 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응물과 촉매의 조성은 반응온도의 영향을 보기 위한 실험과 같은 조건으로 행하였다. MAN의 전화율은 반응초기에 급격히 증가하여 60 bar에서 가장 높았으나 반응이 진행됨에 따라 압력의 영향은 크지 않았다. GBL의 수율은 반응초기에는 압력에 따라 증가하다가 반응 4시간 째 60 bar에서 가장 높게 나타났다. 이는 40 bar에서는 반응이 느리게 진행되어 SAN이 많이 존재하나 80 bar 이상에서는 GBL의 과수소화가 진행되어 1,4-BD가 많이 생성되기 때문으로 여겨진다.

3. 촉매량의 영향

촉매량을 0.5g 1g, 2g, 4g 으로 변화시켜 실험을 행하였다. 결과는 Fig. 3에 나타냈다. 촉매량은 2g일 때 최고 전화율을 나타내었고 GBL의 수율은 촉매를 2g 사용한 경우가 4g 사용한 경우보다 더 높았다. 이것은 촉매량이 많아짐에 따라 GBL의 과수소화로 인해 1,4-BD가 많이 생성되고, 생성된 GBL이 촉매 표면에 흡착된 상태로 존재하기 때문으로

사료된다.

4. 반응기구 고찰
MAN의 수소화 반응은 두 단계로 진행되는데 MAN에서 SAN으로 넘어가는 첫 번째 단계는 반응이 빠르게 진행되어 반응 시작 후 MAN의 양이 급격히 감소한 반면 SAN에서 GBL로 넘어가는 두 번째 단계는 반응이 느리게 진행된다.
첫 번째 반응은 발열반응으로써 반응열이 32kcal/mol 정도로 비교적 쉽게 일어난다. 두 번째 반응은 SAN이 수소화 되어 GBL이 생성되는 반응으로 첫 번째 단계에 비해 느리게 진행되며 반응 중 생성된 수분이 반응속도에 영향을 주었음이 그 이유이다.

결론

실험결과 반응온도와 반응압력이 높을수록 반응성이 증가 되었으나 일정온도와 일정 압력 이상의 조건에서는 반응성의 증가가 둔화됨을 볼 수 있었다. 이는 반응에서 생성되는 수분이 반응속도에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 합성 결과, 200℃ 와 60 bar, 촉매 2g이 사용되었을 때 최적의 반응 전화율을 나타냈다.

감사

본 연구는 한국과학재단 지정 한밭대학교 환경개선형신소재개발센터의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Y. Hara, H. Kusaka, H. Inagaki, K. Wade, J. Catal., **194**, 188 (2000)
2. U. Herrmann and G. Emig, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 2885 (1997)
3. U. Herrmann and G. Emig, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 759 (1998)
4. M. Messori and A. Vaccari, J. Catal, **150**, 177 (1994)
5. 김갑식, Theories and Application of Chem. Eng., **8**. (2002)
6. 정헌도, J. Korean Ind. Eng. Chem., **12**, 664 (2001)
7. 정상윤, Catalysis, **18**, 77 (2002)

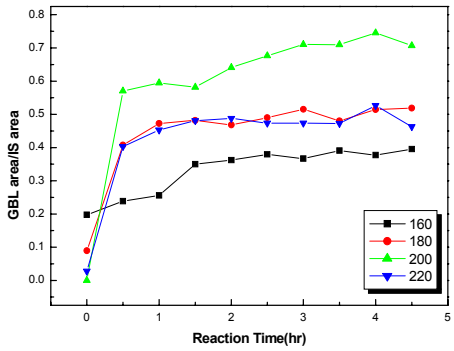


Fig. 1. Effect of temp. on GBL yield on the hydrogenation of MAN

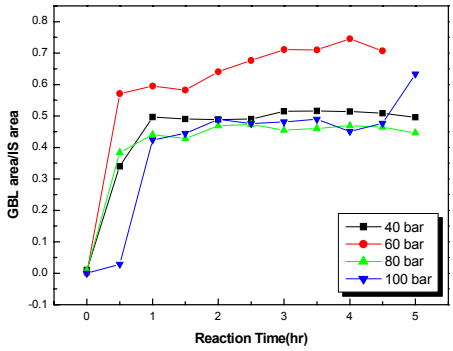


Fig. 2. Effect of pressure on GBL yield on the hydrogenation of MAN

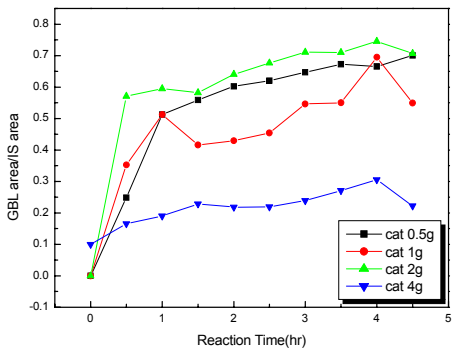


Fig. 3. Effect of catalyst amount on GBL yield on the hydrogenation of MAN