말레익산 수소화에 의한 감마부티록산의 생산 : 팔라듐 귀금속 촉매의 성능향상을 위한 조건 고찰

정승문, 에릭고다, 정상윤, 박광천, 최정욱
LG화학기술연구원 공정기술센타

Hydrogenation of maleic anhydride to γ- butyrolactone : Elucidation of the conditions to improve the catalytic performance of supported Pd catalyst

Seong Moon Jung, Eric Godard, Sang Yun Jung, Kwang-Cheon Park, Jung-Uk Choi
Process technology research center, LG Chem, Ltd. Research Park

서론

무수말레익산(Maleic anhydride)으로부터 감마부티록락톤(γ-butyrolactone)의 수소화는 현재 공업적인 관점에서 매우 중요한 공정중의 하나이다. 감마부티로락톤은 환경 친화적인 용제로써 사용되고 N-메틸 피롤리돈, 비닐 피롤리돈, 2-피롤리돈등과 같은 중요한 중간체의 원료로 이용되고 있다 [1]. 일반적으로, 무수말레익산의 수소화 공정은 기상과 액상으로 진행되는 것으로 알려져 있으며, 반응상 (reaction phase)에 따라 촉매의 종류가 달라 지게 된다 [1]. 귀금속류를 이용한 액상 수소화 반응은 감마부티로락톤 생산을 위한 선택적 공정 중의 하나이다. Hermann과 Emig는 무수말레릭산의 수소화 반응에 있어 귀금속류는 특히, 무수호박산으로의 수소화 반응에 매우 효과적임을 나타내었다 [2]. 그러나, 무수호박산(Succinic anhydride)으로부터 감마부티로락톤으로의 수소화 반응 속도는 귀금속의 종류에 크게 의존함을 또한 보여 주었다. 팔라듐(Palladium)의 경우에는 다양한 지지체에 담지된 팔라듐 촉매가 C=C결합의 수소화에서 매우 높은 반응 속도를 나타내나, C=O의 수소화 반응에는 효과적이지 못하다는 것이 알려져 있다. 그래서, 많은 연구자들에 의해 팔라듐의 C=O 결합에 대한 활성을 증가 시키고자, 지지체의 효과 또는 제2의 금속을 첨가하여 Synergy 효과를 기대하는 연구가 되어져 오고 있다. 최근에는 Coq와 Fiqueras가 제 2의 성분의 첨가효과에 따른 Pd와의 synergy효과를 전자공여 면과 기하학적인 면으로 설명하였으며 Mahmoud 등은 Sn, Ir, Cu등의 첨가에 따른 팔라듐 성질변화를 Cinnamaldehyde의 수소화 반응을 통해 확인 하였다 [3,4]. 무수말레익산 수소화 반응에 있어 팔라듐 촉매의 활성증진을 위해, 본 그룹은 Ni, Mo, Cu등의 제 2금속의 첨가 및 지지체의 변형을 통해 그 목적을 이루고자 하였다. 본 논고에서는, 이러한 노력 중에 하나로 얻어진 지지체의 효과와 Sn의 첨가에 대한 효과를 서술하고 Pd성질의 변화에 대한 의견을 개진하고자 한다.

실험

단일 금속의 팔라듐 촉매는 SiO_2 ($300m^2$, $0.8cm^3/g$)와 활성탄 ($900m^2$, $1.8cm^3/g$)을 이용하여 제조되었다. 팔라듐의 전구체는 chloride 형태를 사용하였으며 용매로써 물을 사용한 함침법을 사용하였다. Sn을 첨가한 복합물의 제조는 $PdCl_2$와 $SnCl_2$의 전구체를 동시에 녹여

SiO_2에 함침함으로써 얻어 졌다. 모든 시료는 120°C 에서 3시간을 건조하고 200°C 또는 350°C 에서 수소분위기 하에서 환원을 시행하였다. 수소 반응은 300cc의 고압반응기에서 실시 되었다. 전형적인 반응액은 142.5g (dioxane), 1g (tetradecane), 1.5g (catalyst), 7.5g (substrate)로 구성되어 졌다. Tetradecane은 내부 표준 물질로 사용 되었다. 반응물의 투입 후에 최종적으로 1000rpm, 750psi, 240°C 의 조건에서 반응을 진행하였다. 반응중의 생성물 분포변화를 알기위해 1시간 간격으로 시료채취를 행하였으며, 채취된 시료는 GC에의해 분석되었다.

결과 및 토론

1. Monometallic Pd supported catalyst

1-1. Support effect

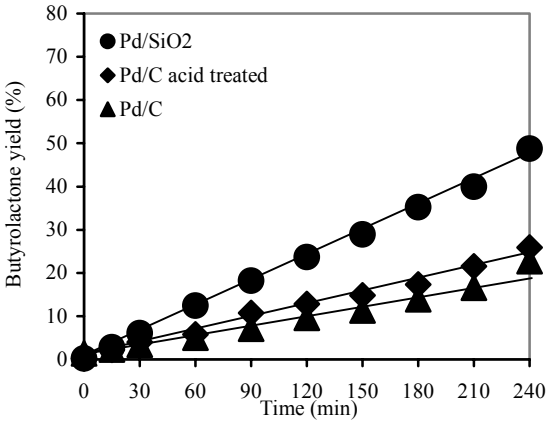

Fig 1. Effect of supports (maleic anhydride hydrogenation)

Fig. 1은 Pd/C와 Pd/SiO_2 촉매상에서 수행된 말레익산의 수소화 반응에 대한 결과를 나타 내었다. 두 촉매상에서 말레익산은 반응온도가 240°C 에 이르기 전에 완전 전화되었고 테트라하이드로퓨란과 1,4 부탄디올과 같은 과수소화에 의한 부반응물이 본 실험에서 사용된 실험조건 하에서 나타나지 않았다. 생성물의 조성은 주로 무수호박산과 감마부티로락톤으로 이루어 졌다. 더욱이, 무수호박산으로부터 감마부티로락톤이 생산되는 반응기구를 고려하면, 감마부티로락톤의 수율로써 촉매의 활성을 비교할 수 있으므로 이하에서 비교되는 자료들은 감마부티로락톤 수율로부터 얻어진 것이다.

Fig. 1에서 보여 주듯이 반응시간이 4시간이 경과한 후에는 Pd/SiO_2가 50%에 달하는 감마부티로락톤 수율을 보여준 것과 비해, Pd/C 촉매는 23%의 수율만을 나타내었다. 지지체로서 사용된 활성탄은 SiO_2에 비해 약 3배의 표면적을 가지고 있음에도 불구하고 활성은 반에도 미치지 못하는 것은 팔라듐의 분산도를 제공할 수 있는 표면적 뿐만이 아니라 반응물의 접근을 용이하게 할 수 있는 기공크기의 중요성을 나타내는 것이다.

분산도의 효과를 확인하기 위해 활성탄 지지체를 질산으로 전처리하여 팔라듐의 분산도를 증가시킨 촉매를 제조하여 비처리된 촉매와 비교하였다. 실제로, 전처리된 활성탄을 지지체로 사용된 경우에 촉매의 활성이 증가된 것을 확인 할 수 있었다. 그러나, 증가된 감마부티로락톤의 수율은 지지체의 변화에 의해 얻어진 수율의 증가분에 비해 매우 작았다. 이러한 결과는 무수말레익산의 수소화에 있어 팔라듐의 분산도 보다는 지지체가 가지는 기공의 크기가 매우 중요하게 작용함을 알 수 있었다.

1-2. Effect of Reactants

이미 알려진 대로, 무수말레익산의 수소화에의한 감마부티로락톤의 반응기구는 무수호박산을 중간체로 하여 생산되고 이어진 무수호박산의 수소화를 통해 감마부티로락톤이 최종적으로 생산되는 것으로 되어 있다. 따라서, 이러한 반응기구에 따라 효과적인 반응성

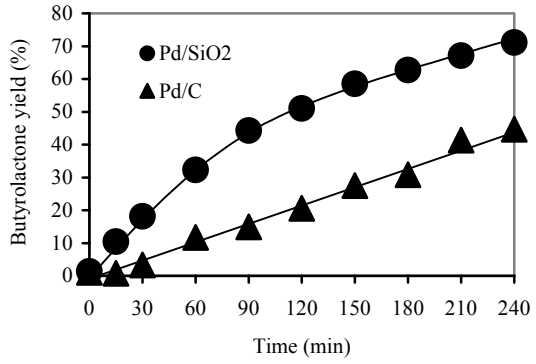

Fig 2. Effect of starting material (Succinic anydride hydrogenation)

을 유지하기 위해서는 C=C와 C=O의 경쟁반응 속도의 관계를 조절하는 것은 Pd촉매계를 사용하는 경우에 중요한 반응 조절 인자가 된다. Fig 2에서는 초기 반응물을 무수말레익산 대신에 무수호박산을 사용한 각 경우의 활성도를 나타내었다. 무수 호박산을 초기 반응물로서 사용한 경우에 감마부티로락톤의 수율은 무수말레익산으로부터 진행된 수소화에 의해 얻어진 수율에 비해 약 2배정도의 향상을 가져 왔음을 Pd/C와 Pd/SiO_2에서 확인 되었다. 이러한 수율의 향상은 무수말레익산의 부분적인 inhibition효과를 보여주는 결과이다. 실제로 C=C의 선택적 흡착에 의한 C=O의 수소화 속도의 저하가 알려져 있다 [5]. 따라서, monometallic Pd 촉매상에서는 무수말레익산의 직접수소화보다는 무수호박산으로 부터의 수소화에 의한 감마부티로락톤을 생산하는 2단계 수소화 과정이 팔라듐 촉매하에서는 유리할 것으로 판단된다.

1-3. Deactivation

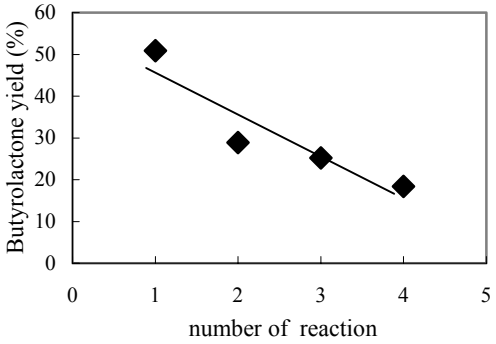

Fig 3. Deactivation trend on Pd/SiO_2

Fig. 3에는 monometallic Pd 촉매의 활성저하 정도를 측정하기 위해 4차에 걸친 비연속 반응 결과를 나타낸 것이다. 1차 반응후 사용된 촉매를 반응물과 분리하여 2차 반응에 사용하는 방식으로 4차에 걸쳐 진행되었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 촉매의 활성은 반응횟수의 진행에 따라 급격하게 감소되어져 갔다. 이는 활성점의 감소는 무수말레익산의 강한 흡착에 의한 반응의 중간체인 무수호박산의 반응 속도를 저하하는 원인으로 작용할 뿐만이 아니라, coke의 형성을 가져올 중합체의 형성을 야기한다는 사실로부터 설명되어진다. Albers 등은Pd을 기초로 한 촉매의 비활성화 원인 중의 하나로 coke 생성에의한 활성점의 blocking에 기인한다고 보고하였다 [6]. 따라서, monometallic Pd 촉매상에서 나타나는 무수말레익산의 강한 흡착성질을 감소시키는 것이 최종적인 감마부티로락톤의 수율을 증가시키고 촉매의 수명을 연장할 수 있다는 것을 제안 할 수 있다.

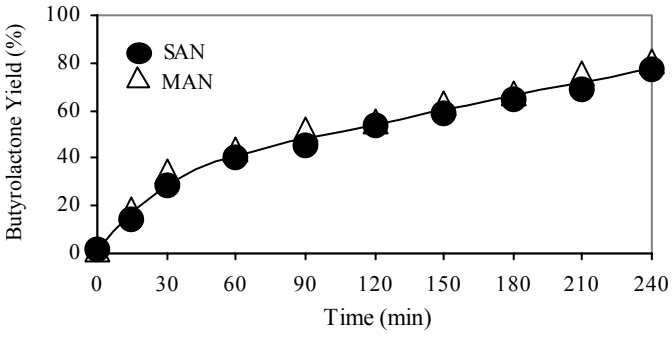

Fig 4. Effect of staring feed materials

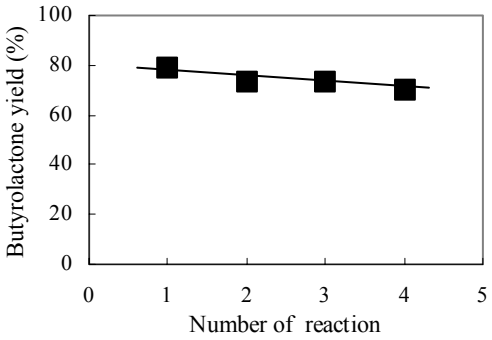

Fig 5. Deactivation trend on Pd-Sn

2. Bimetallic Pd supported catalyst

위에서 언급한 monometallic Pd 촉매를 무수말레익산의 수소화에 사용함에 있어 나타나는 단점을 극복하고자, Sn이 첨가된 Bimetallic 촉매를 제조하여 성능향상효과를 시도 하였다. Fig 4.에는 초기 반응물을 무수말레익산과 호박산으로 사용한 경우에 따른 촉매의 활성을 비교한 결과이다. Monometallic 촉매와는 다르게 활성의 차이가 나타나지 않았고 동일한 활성도를 나타내었다. 이러한 결과는 무수말레익산의 강한 흡착에 기인한 무수호박산의 수소화 반응속도저하가 나타나지 않았음을 의미한다. 결국, 무수말레익산의 흡착 강도가 변화 하였음을 나타낸다. 오래 전에 이미 Fuggle 등은 제 2의 금속의 첨가에 의해 팔라듐의 d-band 전자의 재배치가 일어난다고 보고하였다 [7]. 또한, 반응물의 흡착에너지는 주로 금속과 반응물 사이의 전자 이동정도에 의해 지배된다고 알려져 있다. 따라서, Fig 4에서 나타난 반응물 종류에 따른 반응성의 상관관계가 없는 것은 Sn에 의한 무수말레익산의 흡착에너지가 약화 된 것으로 결론 내릴 수 있다.

Fig 5.에는 bimetallic Pd-Sn촉매를 이용한 4차 비연속 반응의 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이, 촉매의 활성은 monometallic 촉매와 비교할 때 거의 변화가 없었다. 이러한 결과는 비활성화의 원인을 무수말레익산의 강한 흡착에 따른 coke에 기인 한다는 monometallic 촉매상에서 얻은 결론을 뒷받침하는 것이다. 아울러, Sn의 첨가에 의해 유도된 무수말레익산 흡착강도의 저하는 결국, coke 생성을 억제함으로써 촉매의 수명을 연장하게 하였다는 사실을 알 수 있다.

결론

무수말레익산의 수소화에 의한 감마부티로락톤의 제조를 위한 효과적인 촉매를 개발하기 위해 팔라듐을 기초로 한 촉매의 적용을 알아 보았다. SiO_2 지지체에서 나타난 상대적 활성의 향상은 물질의 표면적 보다는 기공의 크기가 활성향상을 위한 측면에서 유리하다는 것을 나타 내었다. 반응물 종류에 따라 monometallic Pd 촉매가 보여준 활성의 차이는 무수말레익산의 강한 흡착에너지에 기인하여 무수호박산의 수소화 속도가 저하 될 뿐 만이 아니라 촉매의 비활성화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. Sn을 첨가한 bimetallic Pd-Sn촉매는 무수말레익산의 흡착에너지를 감소시켜 반응물에 대한 효과를 제거하였고 촉매의 비활성화 속도를 크게 감소 시켰다. 결론적으로, bimetallic Pd-Sn촉매는 무수말레익산으로부터 감마부티로락톤을 제조하기위한 효과적인 촉매로서 제안 될 수 있다.

References

[1] Jung. S. Y., Park. K. C., Jung. S. M. and Choi. J. U., : Catalysis, 18, 77 (2002).
[2] Hermann. U. and Emig. G., : Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2885 (1997).
[3] Coq. B. and Figueras. F., : J. Mol. Catal A., 173, 117 (2001).
[4] Mahmoud. S., Hammoudeh. A., Gharaibeh. S. and Melsheimer. J., : J. Mol. Catal A., 178, 161 (2002).
[5] Yamada. H., Urano. H. and Goto. S., : Chem. Eng. Sci., 54, 5231 (1999).
[6]Albers. P., Pietsch. J. and Parker. S. F., : J. Mol. Catal A., 173, 275 (2001).
[7] Fuggle. J. C., Hillebrecht. F. U., Zeller. R., Zolnierek. Z., Bennett. P. A. and Freiburg. Ch., : Phys. Rev. B 27, 2145 (1982).