

염기성 촉매를 이용한 o-xylene과 1,3-Butadiene의 알케닐화 반응

이종석 · 이수출 · 길민호 · 최일석* · 이재성** · 김재창†

경북대학교 공과대학 화학공학과

*S-Oil(주)

**포항공과대학교 화학공학과

(2002년 7월 30일 접수, 2002년 9월 17일 채택)

Alkenylation of o-xylene with 1,3-Butadiene Over Base Catalysts

Jong Seok Lee, Soo Chool Lee, Min Ho Kil, Il Seok Choi*, Jae Sung Lee** and Jae Chang Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*S-Oil Corporation, R & D Center, Ulsan 689-890, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH), Pohang 790-784, Korea

(Received 30 July 2002; accepted 17 September 2002)

요 약

액상 NaK alloy, Na metal 그리고 지지체에 담지된 Na metal을 촉매로 이용하여 o-xylene과 1,3-butadiene의 alkenylation을 통한 OTP(ortho-tolyl pentene)의 합성 반응을 연구하였다. 액상의 NaK alloy 촉매인 경우 metal의 분산도를 증가시키기 위해서 ultrasound로 처리하였고 촉매상은 매우 작은 입자로 조개져 emulsion을 형성하면서 분산도를 증가시킬수록 진화율과 선택도를 향상시킬 수 있었다. Na metal의 경우 분산도를 증가시키기 위해 전처리가 필요하였으며 미립자로 분산이 진행되는 동안 지체(induction) 시간이 필요하였다. 지지체에 담지된 Na metal의 경우 지지체에 관계없이 80 % 이상의 진화율을 지체 시간 없이 얻을 수 있었다. 하지만 slurry 액상 반응계에서는 담지된 금속의 85 % 이상이 촉매에서 떨어져 나와 반응에 참여하는 것으로 보인다. 반응물인 1,3-butadiene과 생성물인 OTP간의 반응에 의한 부반응이 진행되어 1,3-butadiene의 양이 증가하면 부반응으로 생성된 oligomer 양이 증가하였으며 진화율이 증가하면 선택도가 반비례 관계로 감소하였다.

Abstract – The alkenylation of o-xylene with 1,3-butadiene to make OTP(ortho-tolyl Pentene) was carried out over liquid phase NaK alloy, Na metal and the metallic sodium dispersed on the specific support such as NaX and Al₂O₃. Liquid phase NaK alloy showed the improved conversion and selectivity when they were pretreated by ultrasound to increase the dispersion. For the case of metallic sodium, the induction period for the formation of homogeneous metal sodium solution with high dispersion was needed before the reaction. In the case of metallic sodium dispersed on support, more than 80 % conversion could be obtained without induction period regardless of supports used. But 85% of the metallic sodium was resolved into the reaction mixture after reaction for 7 hours. The amount of byproducts, oligomers, produced from OTP and 1,3-butadiene increased with the amount of 1,3-butadiene introduced and the selectivity to OTP was in inversely proportional to the conversion.

Key words: Alkenylation, OTP, o-xylene, 1,3-Butadiene, Na Metal

1. 서 론

Polyethylene naphthalate(PEN) 수지는 Polyethylene terephthalate(PET) 수지보다 기계적 · 열적 · 화학적 안정성 등 물성이 우수하여 향후 PET 시장을 대체할 것으로 예상되는 고부가가치를 가진 신소재 고분자 수지이다.

PEN의 수요는 1996년 연간 2.3 million lb에서 2000년에는 연간 12 million lb, 2005년에는 연간 34 million lb로 매년 급증할 것으로 예상

된다. 그러나 PEN 수지의 당량체인 NDC(naphthalenedicarboxylate)의 공급량이 부족하고 PEN 제조원가의 80%를 차지하는 NDC의 가격이 PET의 원료인 PTA(purified terephthalic acid)에 비해 약 10배가량 비싸 PET에 대해 가격 경쟁력을 잃고 있다. 이로 인해 PET와 PEN 수지를 일정 비율로 중합해서 PET보다 더 좋은 물성을 얻고자하는 실험도 이루어지고 있다[1].

NDC의 제조법으로는 2,6-DIPN(diisopropyl naphthalene) 산화법, 2,6-MIBN (methyl-6-isobutyl naphthalene) 산화법, Henkel 전이법, 2,6-DMN 산화법 등이 있다. 그러나 2,6-DIPN은 원료조달의 문제점을 가지고 있으며 Henkel 전이법은 수율이 낮다. 그 중 2,6-DMN 산화법이 상업화로의 가능성이 가장 높은 것으로 평가되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kjchang@bh.knu.ac.kr

상업화되어 있는 PEN공정 중 가장 우수하다고 알려진 Amoco사의 공정은 o-xylene과 1,3-butadiene을 원료로 한 alkenylation에서 얻어진 ortho-tolyl pentene(OTP)을 cyclization을 통해 dimethyltetralin(DMT)을 만들고, 이 DMT를 dehydrogenation 단계를 통해서 1,5-dimethyl naphthalate(1,5-DMN)를 얻은 후, isomerization의 단계를 거쳐 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMN)을 제조한다. 그리고 마지막 단계로 2,6-DMN을 산화시켜 NDCA를 얻는 공정이다.

Amoco사의 공정 중 첫 단계인 alkenylation은 zero-valent의 알칼리 금속 존재 하에서 수행된 것으로 알려져 있다. 사용된 알칼리 금속은 Na 또는 K를 사용하거나, NaK alloy를 촉매로 사용하였고 알칼리 토금속의 산화물에 Na metal을 담지하여 촉매로 사용하기도 했다. 그 중 NaK alloy 촉매가 각 금속을 단독으로 사용한 경우보다 높은 수율을 나타낸 것으로 알려져 있다[2].

이러한 촉매 외에도 K₂CO₃, Al₂O₃ 등에 K metal을 녹이면서 담지시킨 촉매를 사용하거나[3] 알칼리 금속과 K metal을 Al₂O₃, Al(OH)₃, Ca(OH)₂, ZrO₂ 등의 담지체에 담지시켜 alkenylation반응을 수행하였으며 주로 특허로 보고 되어 있다[4-7].

본 논문에서는 액상 NaK alloy, Na metal 그리고 지지체에 담지된 Na metal을 촉매로 이용하여 o-xylene과 1,3-butadiene의 alkenylation을 통한 OTP의 합성반응을 비교 연구하였다. 특히 알칼리 금속의 분산 정도가 반응성에 미치는 영향력을 관찰하기 위해서 액상 NaK alloy를 ultrasound로 처리하여 분산정도에 따른 반응성을 관찰하였고, 반응성이 떨어지는 것으로 알려진 Na metal 촉매의 저활성 원인 및 담지 촉매로의 응용 가능성이 검토되었다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조 및 특성 분석

본 실험에서는 o-xylene(98.5%)은 Junsei Chemical Co.의 제품을 사용하였고 1,3-butadiene(99.5%)은 Matheson Co.의 제품을 사용하였다. Na metal(99%)은 Aldrich Chemical Co.의 제품을 사용하였으며 glove box 내에서 면도날을 이용해 절단해서 사용하였다. 액상 NaK(Na 77.2%, K 22.8%)는 Callery Chemical Co.의 제품을 사용하였다.

Na metal 담지 촉매는 건식 방법(dry method), wet method, wet-evaporation으로 만들 수 있다[8]. 건식 방법은 지지체를 350°C에서 3시간 전처리한 후 glove box내에서 Na metal과 지지체를 유리 플라스크에 넣고 질소로 환류시키면서 150°C에서 마그네틱 바로 1시간 교반하면서 지지체에 담지시키는 방법이다. 본 실험에서는 Al₂O₃와 zeolite X를 담체로 이용하여 담체에 지지된 Na metal 촉매를 제조하였으며 이 촉매를 액상 slurry 반응에 이용하였다.

Alkenylation 전·후 촉매의 담지된 Na 함량과 alkenylation 중 반응기내 모액 중의 Na의 함량을 알아보기 위해 Atomic Absorption Spectroscopy(AAS, Simadzu사, AA-680)를 이용하였다. Alkenylation 중 생성되는 부산물(byproduct)과 촉매의 비활성간의 상관성을 알아보기 위해 Elemental Analyzer(EA, Elementer사, Vario EL)와 Thermal Gravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimetry(TGA-DSC, Rheometric사, STA 1,500)를 이용하여 분석하였다. 모든 반응 생성물의 분석은 Gas Chromatography(도남, DS6200)를 이용하였으며, column은 HP-1 capillary column(Hewlett Packard)을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

O-xylene과 1,3-butadiene의 Alkenylation은 Fig. 1에서 나타난 semi-batch 반응기를 이용하였다. 액상 NaK의 경우 금속의 분산도를 증가시키기 위해 ultrasound 처리를 하였는데 sonication 장치로 ultrasonic cleaner와 ultrasonic horn system을 이용하였다. Ultrasonic cleaner를 이용한 sonication

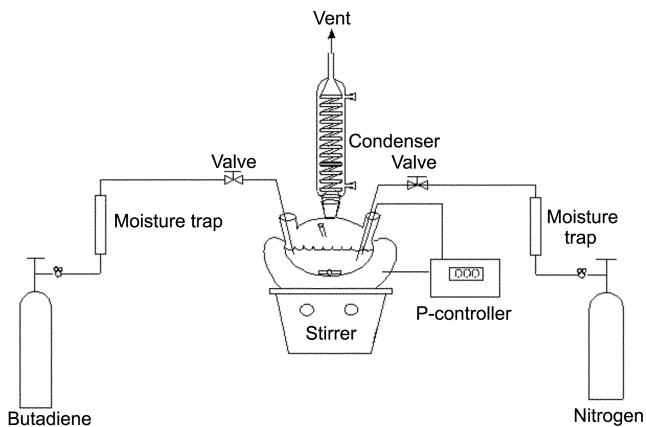


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for alkenylation.

장치는 BRANSON 3210(47 kHz)을 사용하였다. Glove box 내에서 3구 플라스크 반응기에 o-xylene과 일정량의 NaK를 주입한 후 콘덴서와 결합시키고, cleaning bath 내에 위치시킨 후 2-3시간 동안 sonication 하였다. 이때 3구 플라스크 반응기에 질소를 주입하였고 cleaning bath의 온도 상승을 막기 위해 냉각코일을 이용하여 10-15°C로 유지하였다. Ultrasonic horn system을 이용한 sonication 장치는 BRANSON 450 sonifier를 사용하였다. o-xylene과 NaK를 3구 플라스크에 넣은 후 항온 bath로 3구 플라스크 반응기의 온도를 조절하면서 metal horn을 넣고 원하는 시간동안 sonication한다. Sonifier에서는 transducer에 의하여 증폭된 ultrasound가 metal horn을 통해 반응기로 직접 전달된다. 매우 높은 intensity의 ultrasound가 발생하기 때문에 반드시 냉각을 하여야 한다.

Na metal이나 Na metal 담지 촉매를 이용한 경우, 반응기에 반응물과 함께 제조된 촉매를 넣고 질소를 충분히 흘려 반응기 내의 공기를 제거한 후 heating mantle을 이용해서 반응 온도까지 상승시킨다. 반응온도에 도달하면 1,3-butadiene을 공급하면서 반응을 시작하였다. 1,3-butadiene의 유량은 기체유량조절기(MFC: BROOKS 5850E)를 사용하여 주입하였다. 전화율은 o-xylene을 기준으로 하였고 선택도와 전화율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \left[1 - \frac{(\text{mole of unreacted o-xylene})}{(\text{mole of reactant o-xylene})} \right] \times 100$$

$$\text{Selectivity}(\%) = \frac{(\text{mole of OTP})}{(\text{mole of reactant o-xylene})} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 액상 NaK alloy 촉매

Fig. 2와 Fig. 3에서 액상 NaK alloy 촉매를 이용한 Alkenylation의 전화율과 선택도를 나타내었다. Ultrasound의 처리 효과를 알아보기 위하여 예비 실험으로 동일한 반응 조건에서 sonication 처리를 한 촉매와 아무런 처리 없이 이용된 촉매의 전화율과 선택도의 차이를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Glove box 내에서 o-xylene 98 g과 NaK 0.1 g을 반응기에 주입하고, 반응기를 질소로 purge하면서 ultrasonic cleaning bath에서 2.5시간 동안 sonication 시켰다. 이 때 처음에는 맑고 투명한 o-xylene과 NaK의 혼합물이 점차 푸른색의 현탁액으로 변하면서 emulsion을 형성한다.

Sonicated NaK를 촉매로 사용하는 경우에는 40 분대의 전화율과 선택도가 12%, 82%이나, sonication을 하지 않은 경우에는 60 분대의 전화율과 선택도가 6%, 20% 정도로 낮음을 알 수 있다. 또한 두 경우 모두 선택도는 시간에 따라 감소하였다. 이와 같이 sonication 처리를 한

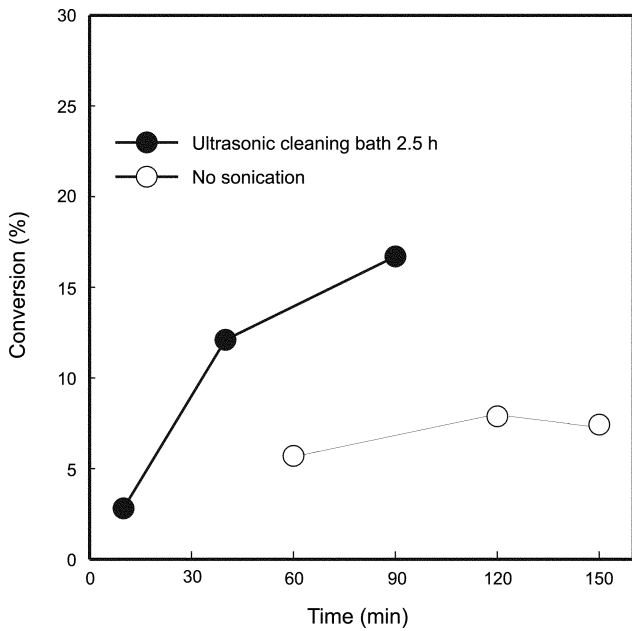


Fig. 2. Effect of sonication on the activity of NaK alloy. (reaction temp.: 125 °C, NaK: 0.1 g)

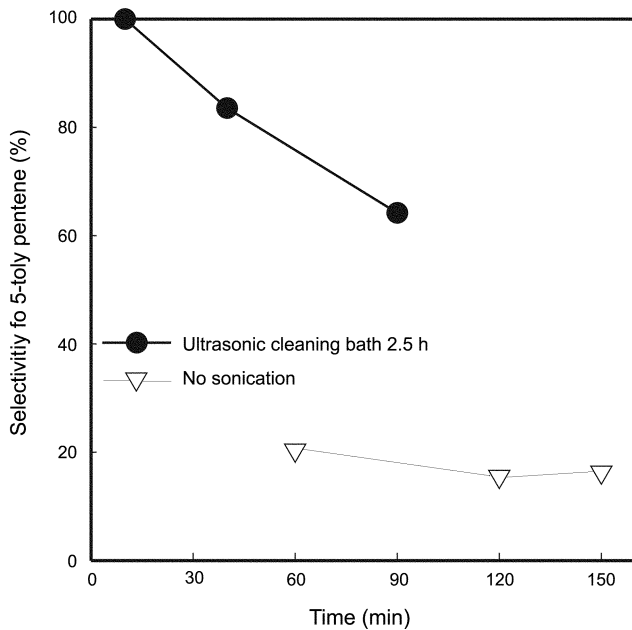


Fig. 3. Effect of sonication on the selectivity to 5-ortho-tolyl pentene. (reaction temp.: 125 °C, NaK: 0.1 g)

것이 높은 반응성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에서는 ultrasonic intensity차이에 따른 반응성의 효과를 확인하기 위하여 동일한 반응조건에서 ultrasonic intensity만을 변화 시켜 alkenylation을 진행하여 얻은 결과이다. Ultrasonic intensity를 조절하기 위해 ultrasonic cleaning bath가 아닌 “Ultrasonic horn system”(450 sonifier, Branson)을 사용하였다. Fig. 4는 NaK 0.1 g을 각각 5분간 18, 35, 50, 60 watts로 sonication한 후 반응온도 125 °C에서 1시간동안 반응한 결과이다. Ultrasonic intensity가 증가함에 따라 o-xylene의 전환율도 3.6, 5.4, 9.3, 12.4%로 증가하는 것으로 나타났다. Ultrasonic intensity가 18 watts정도로 낮은 경우에는 sonication동안 NaK emulsion이 원활하게 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었다.

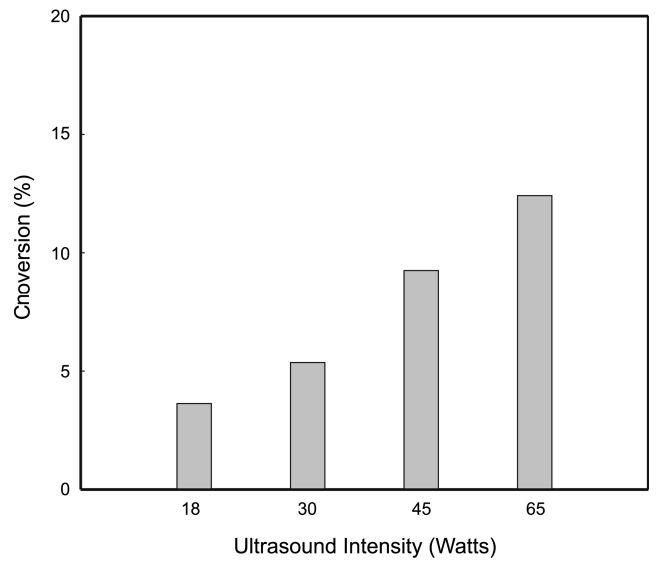


Fig. 4. The effect of ultrasound intensity on the activity of NaK alloy. (reaction temp.: 125 °C, reaction time: 60 min, NaK: 0.1 g, sonication time: 5 min)

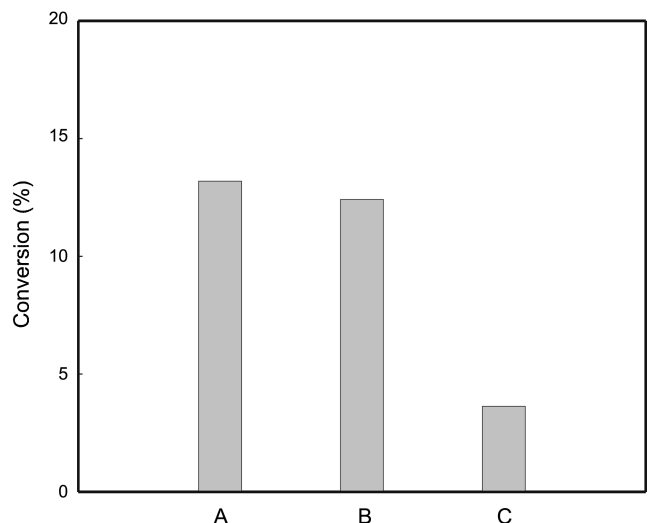


Fig. 5. The effect of sonication time on the activity of NaK alloy. A: ultrasound intensity 65 watts, sonication time=5 min
B: ultrasound intensity 18 watts, sonication time=30 min
C: ultrasound intensity 18 watts, sonication time=5 min (reaction temp.: 125 °C, reaction time: 60 min, NaK: 0.1 g)

Fig. 5에서는 낮은 ultrasonic intensity에서 sonication 시간 차이에 따른 반응성의 효과를 알아보기 위하여 ultrasonic intensity 18 watts에서 각각 5, 30분간 sonication한 반응물과 ultrasonic intensity 60 watts에서 5분간 sonication한 반응물의 결과를 나타내었다. 이때 반응온도는 125 °C 이고 반응시간은 1시간, 촉매량은 0.1 g이다. Ultrasonic intensity가 18 watts에서 30분간 sonication한 경우와 ultrasonic intensity가 60 watts에서 5분간 sonication한 경우의 전환율이 13.2, 12.4%이고, 선택도가 60, 65%의 결과를 보였다. 이는 ultrasonic intensity가 낮은 경우에는 더 오랜 시간동안 sonication 처리를 하여야만 NaK의 emulsion형성이 이루어지며 높은 반응성을 얻을 수 있는 것으로 확인하였다. 실제 ultrasound의 source로 ultrasonic cleaning bath를 사용하는 경우에는 Fig. 2와 Fig. 3에서처럼 2.5시간 정도 sonication처리를 하여야만 동일한 반응성을 얻을 수 있었다.

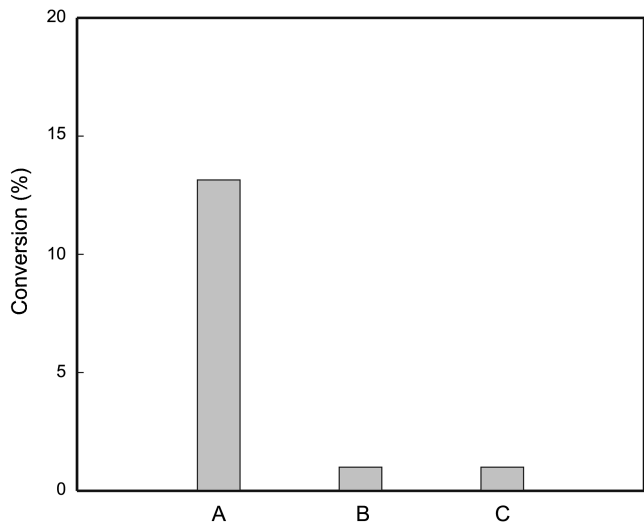


Fig. 6. Activities of various alkali metal at 150 °C.
 A: NaK alloy, B: K metal, C: Na metal(sonication time: 10 min, reaction time: 60 min, alkali metal: 0.1 g)

Fig. 6에서는 알칼리 금속의 종류에 따른 sonication의 효과를 알아보기 위하여 NaK, K, Na metal 등의 알칼리 금속을 ultrasonic intensity 60 watts, 10분간 sonication하여 반응온도 150 °C에서 반응시간 60분대의 결과를 비교하였다. Fig. 6에서 보듯이 o-xylene의 전화율이 NaK의 경우에는 12.4% 정도이나 Na 혹은 K metal의 경우에는 1% 미만으로 나타났다. 이는 각각의 알칼리 금속의 sonication 과정에서 NaK의 경우는 emulsion의 형성이 원활하게 이루어지지만 Na 혹은 K metal의 경우는 emulsion이 형성되지 않았기 때문으로 사료된다. Sonication은 액상의 NaK의 분산도를 증가시켜 emulsion을 형성시키는데는 효과가 있으나 금속을 이용할 경우 자체의 분산도를 증가시키는데는 효과적이지 못했다.

3-2. Na metal 촉매

Na metal을 o-xylene과 1,3-butadiene의 Alkenylation에서 촉매로 사용한 연구 결과에서 대부분 낮은 반응성을 보이거나 반응성이 없는 것으로 알려져 왔고[9] 실제로 앞 절의 실험에서 보듯이 금속의 분산도를 높이기 위한 sonication 처리도 큰 효과를 보지 못했다. 이러한 결과는 Na metal이 반응 용액 내에 잘 분산되기 어렵다는 것을 보여주고 있으며 Na metal의 낮은 반응 활성은 금속의 낮은 촉매 활성에 기인하기보다는 낮은 분산도 때문으로 생각되어 Na metal 촉매 실험을 다시 진행하였다. Fig. 7은 Na metal을 반응하기 전 교반하지 않고 반응한 것과 140 °C의 o-xylene 속에서 마그네틱 바로 3시간 동안 교반하여 Na metal을 잘 분산시킨 후 반응한 결과이다. 이 때 butadiene 130 ml/min, o-xylene 106.2 g, 촉매 0.3 g을 사용하였다. 액상의 NaK 촉매에 비해서 Na metal의 낮은 반응성 때문에 촉매량을 3배 증가시키고 반응온도를 140 °C로 증가시켜 실험하였다.

Fig. 7에서 보듯이 Na metal을 교반하지 않고 실험한 촉매는 2시간부터 반응을 시작하였으나 3시간 동안 마그네틱 바로 교반한 후 실험한 촉매는 30분 이내에 반응이 시작되었다. 이때 얻을 수 있는 최대 전화율과 선택도는 큰 차이가 없었으며 단지 반응 시작 시간이 1시간 30분 정도 빨라졌다. 이것은 Na metal을 교반하지 않고 실험하였을 때는 2시간 동안 반응하지 않고 촉매가 충분히 분산된 이후 반응이 시작된 것으로 보인다. 이와 같이 Na metal 촉매도 NaK Alloy촉매와 같이 촉매를 잘 분산시킨다면 높은 반응성을 얻을 수 있음을 알 수 있었으나 이들 촉매의 반응조건이 달라 반응성을 직접 비교할 수는 없었다.

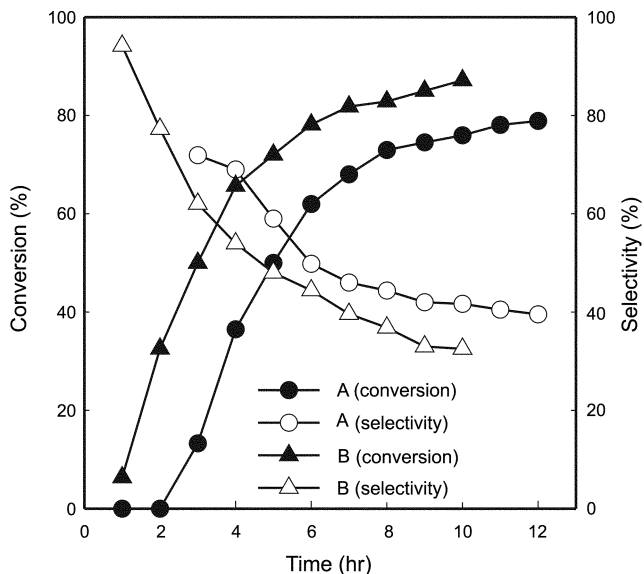


Fig. 7. The reactivity of sodium metal at 140 °C.
 (A) no stirring before the reaction, (B) stirring with magnetic bar for 3 hours before the reaction.

이 실험과는 별도로 고압 반응기인 autoclave (autoclave engineers group)를 이용하여 Na metal을 교반하지 않은 것과 임펠러를 사용하여 3시간 동안 교반한 후 실험한 반응에서는 두 경우 모두에서 반응성이 없었다. 고압 반응기의 임펠러를 사용하여 autoclave 반응기 내에서 Na metal을 교반시킨 경우와 상압 반응기의 마그네틱 바를 사용하여 3시간 동안 교반시킨 경우를 비교해보면 임펠러를 사용하여 Na metal을 교반한 경우 입자 크기가 2-3 mm 정도 되는 것을 볼 수 있었으며 마그네틱 바를 이용한 경우는 아주 작은 입자들만이 분포함을 볼 수 있었다. 실제로 임펠러를 사용하는 고압반응기를 사용한 경우에는 Na metal이 촉매 반응성이 없어 K metal을 함께 넣어 반응시킨 것으로 보고 되어 있다[10]. 아직까지 정확한 원인은 규명되지 않았지만 Na metal의 활성은 금속자체의 활성 문제라기보다는 금속의 분산도에 직접적인 영향이 있음을 의미한다.

3-3. 지지체에 담지 된 Na metal 촉매

Fig. 8에서 Al₂O₃와 NaX를 지지체로 사용하여 30 wt% Na metal을 담지시켜 실험한 결과를 Na metal의 결과와 비교하였다. 1,3-butadiene 130 ml/min, 촉매 0.3 g을 사용하였다. Al₂O₃는 BET 표면적이 3 m²/g (Shinyo Pure Chemical Co.)와 156 m²/g (Aldrich Chemical Co.)인 것 두 가지를 사용하였다. Na metal 촉매는 반응시작 2시간 이후부터 반응이 시작되었고 30 wt% Na/Al₂O₃는 1시간 이후부터, NaX를 지지체로 사용한 30 wt% Na/NaX는 30분 이내에 반응이 시작되었다. 담체에 담지된 Na metal의 경우 촉매 제조 과정에서 금속의 분산도가 증가되어 반응 초기부터 반응성을 보이고 있으며 담체의 외부 표면적이 비교적 넓은 zeolite 담체의 경우, 보다 효과적으로 지체 시간을 줄일 수 있었다. 지지체에 Na metal을 담지하여 사용한 경우와 Na metal을 그냥 사용한 경우 반응시작 시간의 차이는 있었으나 반응이 시작된 이후의 반응속도와 전화율에서 차이는 없는 것을 확인하였다. Al₂O₃의 경우 표면적이 다른 Al₂O₃ 지지체를 사용하였으나 반응성이 똑같은 경향을 나타내고 있고 반응 시작 시간 또한 같다. Al₂O₃ 담체의 경우 표면적 차이에 의한 영향이 없는 것으로 보아 본 실험실에서 제조된 촉매는 Al₂O₃ 담체 내부 기공보다는 외부 표면에 Na metal이 분산하는 것으로 보인다.

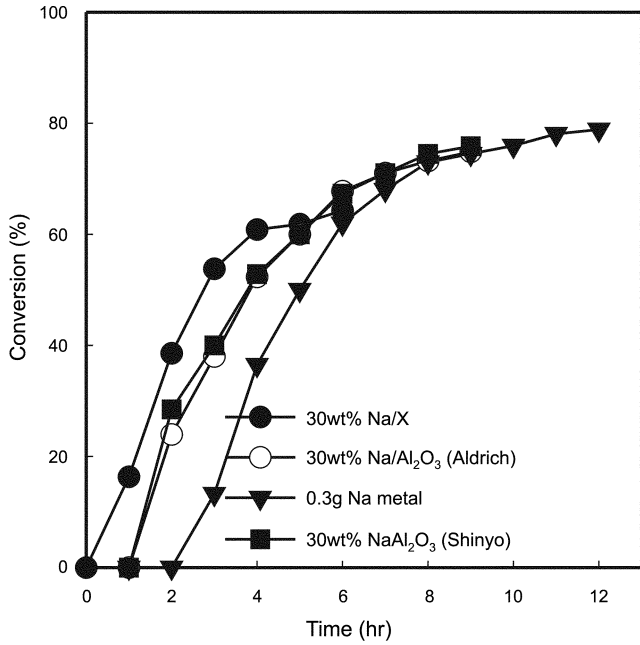


Fig. 8. The effect of dispersion on the catalytic activity of various catalysts.

Table 1. The concentration of sodium in catalyst

Catalyst	Concentration(Na)
Na form X zeolite	12.0%
30 wt%Na/NaX	32.2%
Filtering cake(after 3 h)	19.9%
Filtering cake(after 7 h)	15.1%
Filtering cake(after 7 h, without butadiene)	14.6%

진식 방법으로 만든 촉매 중 30 wt%Na/NaX 촉매에 대해 반응 전, 후와 반응 중 용액의 Na 함량을 비교 분석해 보았다. 30 wt%Na/NaX를 반응시킨 후 시간에 따라 촉매를 여과하여 원소분석기로 Na의 양을 분석한 결과를 Table 1에서 나타내었다. 지지체로 사용한 NaX는 12%의 Na를 포함하고 있고 30 wt%Na/NaX 촉매는 Na이 32.2%인 것을 확인하였다. 반응 3시간 후 여과하여 나온 촉매를 AAS로 분석한 결과 Na이 19.9%, 7시간 후 15%로 초기 32.2%보다 급격히 줄어 있다는 것을 알 수 있다. 3시간 후에는 담지된 촉매량의 39%정도의 Na만 남고 나머지는 용액 중에 녹아 나오고 7시간 후에는 15%만 남아 있게 된다. 이것은 담지된 Na metal이 고정화되지 않고 7시간 후에는 85%가량이 녹아 나오고 있음을 의미한다. 또한 1,3-butadiene을 반응기로 흘리지 않고 o-xylene 내에서만 촉매를 7시간 동안 교반시킨 후 여과한 촉매의 Na 양은 14.6%로 담지된 Na metal 중 13%가 남아있는 것을 확인하였다. 이는 butadiene과는 상관없이 o-xylene에 상당량의 Na이 녹아 나오고 있음을 의미한다.

Fig. 9는 반응 중 반응기 내 용액을 일정량 샘플링 하여 원소분석기로 분석한 결과이다. 2시간 후 용액 내 Na 함량은 382 ppm, 4시간 후 779 ppm, 7시간 후 869 ppm으로 증가했다. 이는 반응이 진행됨에 따라 지지체에 담지되어 있던 Na metal이 용액 중으로 녹아 나오고 있음을 의미하며 7시간 후 용액 중의 녹아 있는 Na 양이 0.15 g 정도이다. Table 1과 Fig. 9의 Na 농도가 다른 것은 담지된 Na이 용액 속에 녹아 나오기도 하고 입자로 떨어져 나와 용액 중에 존재한다는 것을 의미한다.

이와 같이 처음 불균일 촉매를 만들기 위해 지지체에 담지된 Na metal이 처음 의도되는 달리 지지체에서 떨어져 나와 반응하는 것으로 보인다. 이때 지지체는 반응에는 큰 영향을 주지는 못하지만 담지된 Na

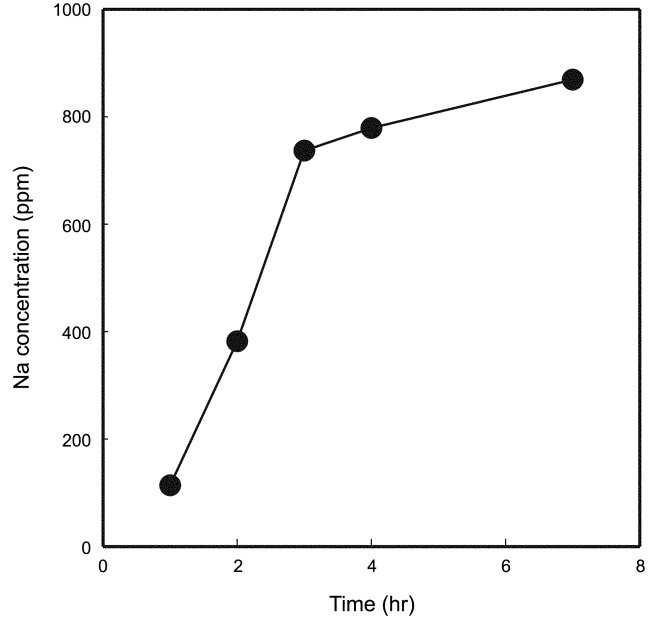


Fig. 9. The concentration of sodium in mother liquid as a function of reaction time.

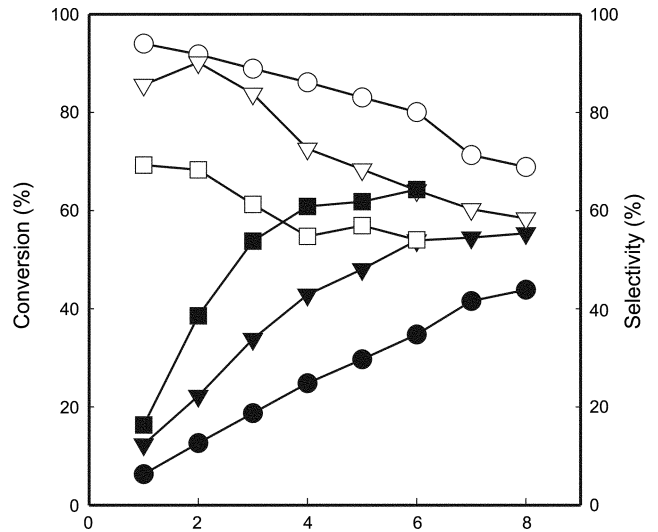


Fig. 10. The effect of butadiene flow rate on the activity and selectivity of 30 wt% Na/NaX catalyst.

●, ○: conversion and selectivity at BTD flow rate : 35 ml/min
 ▼, ▽: conversion and selectivity at BTD flow rate : 75 ml/min
 ■, □: conversion and selectivity at BTD flow rate : 130 ml/min

metal을 잘 분산시키는 매개체로 반응 지체 시간을 줄이는 역할을 하고 있다.

3-4. 전화율과 선택도와의 관계

Fig. 10은 1,3-butadiene의 유량이 130 ml/min, 75 ml/min, 35 ml/min일 때의 반응성을 나타내고 있다. 1,3-butadiene의 유량이 줄어들면 전화율은 감소하지만 선택도가 좋아지는 것을 볼 수 있다. Butadiene의 공급 속도 증가에 따른 전화율의 증가는 과량의 o-xylene에 한정량의 butadiene을 공급하는 본 실험 방식 특성, 즉 butadiene의 물질 전달 한계에 기인한 것으로 추정된다. 선택도를 좌우하는 주된 부반응은 반응물인 butadiene 간의 반응인 dimerization과 butadiene과 생성물의 결합

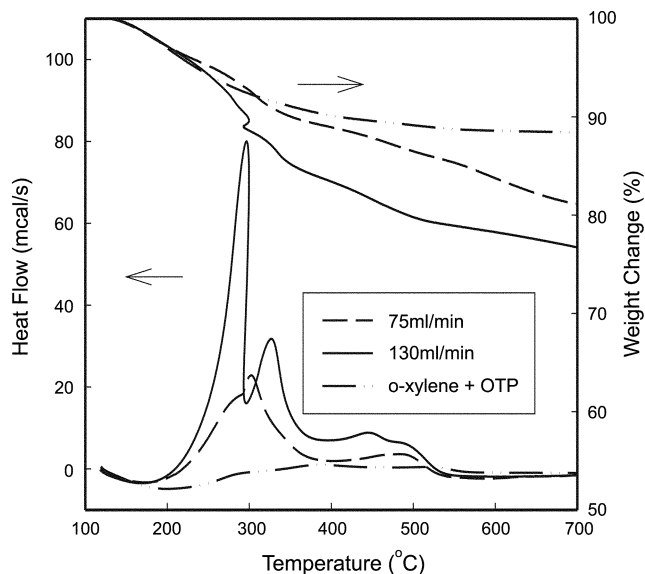


Fig. 11. The result of TGA-DSC of Na/NaX after treatment at various conditions.

에 의한 oligomer의 형성에 기인하며, 한계 반응물인 butadiene의 공급 속도에 따라 전화율과 선택도가 반비례하면서 변화하는 것은 선택도의 주된 감소 요인이 oligomer의 형성에 기인함을 알려주고 있다. OTP에 대한 선택도를 높게 유지하기 위해서는 가능한 낮은 전화율을 유지하면서 생성물을 분리하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

Oligomer 형성에 대한 butadiene의 영향을 살펴보기 위해서 butadiene 유량이 따른 부산물의 형성을 다음과 같이 분석해 보았다. 1,3-butadiene 유량이 130 ml/min과 75 ml/min일 때 30 wt% Na/NaX를 촉매를 사용하여 7시간 동안 충분히 반응시켜 전화율이 비슷한 상태에서 여과지 (Advance사, No. 5C)를 이용하여 촉매를 분리하고 190 °C, dry oven에서 12시간 동안 건조시켰다. 이와 같이 잘 건조된 촉매를 분쇄하여 Elemental Analyzer(EA)를 통하여 반응 후 여과된 촉매 cake 내의 탄소와 수소의 함량을 분석하였다. 분석결과 75 ml/min로 1,3-butadiene을 흘린 경우 탄소의 함량은 8.9 wt%, 수소의 함량은 2.8 wt%로 나타났다. 130 ml/min으로 1,3-butadiene을 흘린 경우 탄소 함량이 15.1 wt%로 증가하였고 수소의 경우 3.4 wt%로 증가하였다. 반응물과 생성물인 xylene과 OTP가 촉매의 탄소 누적 함량에 미치는 영향을 보기 위해서 o-xylene과 OTP가 1:1로 혼합된 용액에 zeolite X를 넣고 24시간 동안 stirring하고 같은 조건에서 건조한 후 분석한 결과 탄소의 함량은 1.3%, 수소의 함량은 2.7%로 나타났다. 이러한 결과는 o-xylene 혹은 OTP는 탄소 누적 함량에 영향을 주지 못하고, 주된 누적 원인은 부산물에 기인함을 보여주고 있으며 1,3-butadiene의 유량이 증가할수록 담체에 누적되는 탄화수소의 함량이 높아지는 것은 부산물의 형성에 1,3-butadiene 역시 영향을 미치고 있음을 암시하고 있다.

비활성을 유발하는 물질의 특성을 알아보기 위해 1,3-butadiene의 유량이 130 ml/min일 때와 75 ml/min의 조건에서 반응시킨 후, EA의 시료 준비와 동일한 방법으로 TGA-DSC의 시료를 준비하였다. 비교를 위해서 o-xylene과 OTP가 혼합된 용액에 zeolite X를 넣고 24시간 stirring한 후, EA에서 분석한 것과 같은 조건에서 기준 시료를 준비하였다.

TGA-DSC의 실험 조건은 120 °C에서 25분 동안 표면에 물리적으로 흡착된 물이나 다른 유기물을 질소 분위기 하에서 제거하였다. 그 후 120 °C부터 700 °C까지 공기를 흘리면서 15 °C/min의 승온 속도로 분석하였다[11, 12]. Fig. 11에서 보듯이 130 ml/min으로 1,3-butadiene을 흘린 반응의 시료에서는 300 °C부근에서 큰 열량 변화를 보이고 500 °C

부근에서도 많은 열량 변화와 함께 무게 감소량도 보인다. 1,3-butadiene의 유량이 75 ml/min로 감소하면 열량 변화와 무게 감소가 130 ml/min 처리 후의 시료에 비해 크게 감소하고 있으며 o-xylene과 OTP를 넣고 교반한 후 건조한 시료는 무게 변화와 열량 변화가 거의 없었다. 1,3-butadiene의 유량이 증가할 경우 oligomer의 양이 늘어나는 부반응이 촉진되어 전화율이 증가할수록 OTP에 대한 선택도가 감소하는 원인으로 판단되며 실제 액체 상이 NaK를 이용하여 OTP를 제조하는 시험 단계의 공정에서 전화율은 10% 내외로 조절할 수밖에 없는 원인으로 생각된다. 또한 이렇게 형성된 oligomer는 담지된 촉매에 누적되어 비활성화에 직접적인 원인이 된다는 보고도 있어[13], 부산물 생성을 억제하여 높은 전화율 하에서도 OTP에 대한 높은 선택도를 유지시키는 공정 개선 노력이 필요하다.

4. 결 론

액상의 NaK alloy를 sonication 함으로써 반응속도와 선택성이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 ultrasound에 의하여 액상의 NaK alloy가 매우 작은 입자로 쪼개져 emulsion을 형성해 분산도를 높이기 때문이다. Ultrasonic intensity가 증가할수록 반응속도가 증가하는 경향을 보였으며, ultrasonic intensity가 낮은 경우에는 오랜 시간동안 sonication 하여야만 충분한 반응성을 얻을 수 있었다.

지금까지 o-xylene과 1,3-butadiene의 Alkenylation에서 Na metal을 촉매로 사용하였을 때 반응성이 매우 낮거나 거의 반응성이 없는 것으로 알려져 있으나 Na metal도 반응하기 전 충분한 시간동안 교반하여 잘 분산시켜 주기만 한다면 지체 시간(induction time) 없이 높은 반응성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

건식 방법으로 제조된 지지체에 담지된 Na metal은 금속의 분산도가 높아서 잘 분산된 액상의 NaK 혹은 전 처리된 Na metal과 유사하게 초기부터 지체시간이 없이 우수한 반응성을 보였으나 반응 7시간 후에는 85% 이상이 지지체에서 떨어져 나왔다. 본 실험에서 적용된 건식 촉매 제조법은 주로 담체 외부에 Na metal을 분산시켜 지지체는 반응성에 영향을 주지 못하였고 이 촉매를 이용한 액상실험에서 상당량의 Na metal이 녹아 나오므로 기상 반응에 적용하는 연구가 계속되어야 한다.

전화율이 증가할수록 OTP에 대한 선택도는 감소하고 있었으며 1,3-butadiene의 부반응으로 생성된 oligomer가 선택도 하락의 원인인 것으로 판단된다. 부산물의 정확한 분석은 할 수 없었지만 원소 분석과 열 분석기를 통해서 생성된 부산물은 반응물이나 생성물 보다 큰 분자량의 oligomer로 추정되며, 이들이 선택도의 하락과 촉매의 비활성화를 유도하는 원인으로 파악되었고 부산물 생성 억제를 통한 고 선택도 유지 방법이 계속 연구되어야 한다.

참고문헌

- Gong, W. and John, A. C.: *polymer*, **40**, 1011(1999).
- Lillwitz, L. D. and Karachewski, A. M.: U. S. Patenta 5,198,594(1993).
- Kim, J. H.: MS Dissertation, Kyungpook National Univ., Daegu, Korea (2001).
- Sillenga, D. L.: U. S. Patent 4,990,717(1991).
- Fushimi, N., Inamasa, K. and Takagawa, M.: U. S. Patent 5,367,098 (1994).
- Takagawa, M., Kato, K., Fushimi, N. and Kedo, K.: U. S. Patent 5,436,381 (1993).
- Fushimi, N., Inamasa, K. and Takagawa, M.: U. S. Patent 5,344,381(1993).
- Fushimi, N., Kedo, K., Inamasa, K. and Takagawa, M.: U. S. Patent 5,334,794(1994).

9. Robert, J. D., Eric, J. D. and Shailendra, B.: *Catalysis today*, **62**, 241(2000).
10. Lee, H. H.: MS Dissertation, Kyungpook National Univ., Daegu, Korea (1999).
11. Zhuang, Y. and Ng, F. T. T.: *Applied Catalysis A : General*, **190**, 137(2000).
12. Querin, C. A. and Roa, E.: *Applied Catlysis A: General*, **155**, 195 (1997).
13. Robert, J. T. and Jr. David, E. S.: *Applied Catlysis A: General*, **163**, 199(1997).