

구리 촉매 상에서 C₉-알데히드의 수소화 반응에 의한 C₉-알코올 합성

박영권 · 노상균* · 조규상** · 진종기***†

서울시립대학교 환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
*동양대학교 생명화학공학과, **기계자동차디자인학부
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
***공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2006년 6월 15일 접수, 2006년 7월 12일 채택)

Synthesis of C₉-Alcohol through C₉-Aldehyde Hydrogenation over Copper Catalysts

Young-Kwon Park, Sang Gyun Noh*, Kyu Sang Cho** and Jong-Ki Jeon***†

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Cheonnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

*Department of Chemical Engineering, **School of Machine and Vehicle Design, Dongyang University,
1, Kyochoon-dong, Poongki-eup, Youngjou 750-711, Korea

***Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju 314-701, Korea

(Received 15 June 2006; accepted 12 July 2006)

요 약

C₉-알데히드를 수소화하여 C₉-알코올을 제조하는 공정에 사용하기 위한 최적의 촉매를 선정하고, C₉-알코올의 수율을 극대화하기 위한 운전 조건을 확립하기 위한 실험을 수행하였다. 구리 전구체로 acetate를 사용하고 침전제로 Na₂CO₃를 사용하여 제조한 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10 wt%) 촉매의 표면적 및 구리 비표면적이 가장 우수하였으며 C₉-알데히드 수소화 반응에서도 가장 우수한 성능을 보였다. 최적화된 촉매를 장착한 trickle bed 반응기를 사용하여 175 °C, 800 psi, WHSV=3 hr⁻¹의 조건에서 94.1 wt%의 C₉-알코올 수율을 얻었다. 알데히드의 수소화 반응에 사용되는 다른 촉매들과 비교한 결과 Ni/kieselghur 촉매와 유사한 성능을 보였으며 Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃ 촉매 및 Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우보다 우수한 성능을 보이는 것을 확인하였다. 장기 촉매 테스트를 통해서 촉매의 안정성을 확인한 결과 약 72시간 이후에는 고비점 부산물의 생성량 증가로 인하여 C₉-알코올의 수율이 약간씩 감소하였다.

Abstract – This study selected the optimal catalyst for the process of producing C₉-alcohol by hydrogenating C₉-aldehyde, and carried out an experiment in order to establish the operating condition for maximizing the yield of C₉-alcohol. The BET surface area and the specific area of copper were most excellent in CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10 wt%) catalyst produced using acetate as a precursor of copper and Na₂CO₃ as a precipitant, and the catalyst also showed the highest performance in C₉-aldehyde hydrogenation. Using a trickle bed reactor loaded with optimized catalyst, we attained 94.1 wt% yield of C₉-alcohol under the condition of 175 °C, 800 psi and WHSV=3 hr⁻¹. According to the result of comparing with other catalysts used in the hydrogenation of aldehyde, the catalyst showed similar performance to that of Ni/kieselghur and higher than that of Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃. According to the result of examining the stability of the catalyst through a long-term catalysis test, the yield of C₉-alcohol decreased slowly after around 72 hours due to the increasing production of high boiling-point byproducts.

Key words: C₉-aldehyde, C₉-alcohol, Hydrogenation, Copper Catalyst

1. 서 론

n-Butene를 이량화 반응을 시켜서 얻을 수 있는 혼합 옥탄을 합성가스와 함께 반응시켜서 수소포밀화공정(hydroformylation)을 거

치면 C₉-알데히드(이소노닐알데히드, isononyl aldehyde)가 생성된다[1-4]. C₉-알데히드를 수소화 공정을 거치면 C₉-알코올(이소노닐알콜, isononyl alcohol)이 제조된다(Fig. 1). C₉-알코올은 상업적으로 가소제, 세정제 및 용매 등으로 유용하게 이용된다.

알데히드의 수소화 반응에서 생성되는 알코올은 다른 화학제품의 원료로 사용되기 때문에 잔존 불순물의 양을 최소화 하기 위하여, 수소화 반응을 2-단계 혹은 3-단계의 각기 다른 촉매층을 두어 운

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

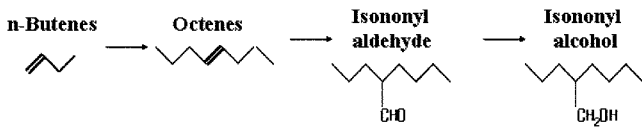


Fig. 1. Reaction scheme of C₉ alcohol synthesis from normal butene.

전조건을 달리하며 반응을 수행하기도 한다. 알데히드 수소화 반응의 상업적 공정은 고정층 연속반응기가 사용되며 기상반응일 경우는 반응온도 90 °C~180 °C, 압력은 350 psi 정도에서 운전되며, 액상반응일 경우에는 반응온도 80 °C~220 °C, 반응압력 1,000 psi~4,000 psi의 고압에서 수행된다. 알데히드 수소화 반응용 촉매는 Cu, Ni, Mo, Co, Rh 등의 다양한 금속이 사용되며, 이들을 조합하여 2성분, 3성분 혹은 4성분의 금속을 이용하여 촉매를 제조하여 사용하는 경우도 있다[5-9].

알데히드 수소화 촉매의 상업적인 적용 예를 살펴보면 Cu계 촉매 및 Ni계 촉매가 주를 이루고 있다. Ni계 촉매의 적용 예로는 Exxon에서 nonyl aldehyde의 수소화 반응에 Ni-Mo/Al₂O₃를 적용하여 nonyl alcohol을 제조한바 있으며[10, 11], Cu계 촉매로는 Hoeschst에서 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 butanol 및 2-ethyl hexanol의 제조에 적용하였다[12, 13]. BASF에서는 2-ethyl hexanol의 제조에 Cu-Ni-Co-Mg/Al₂O₃ 촉매를 적용하였으며[14, 15], Huels에서는 Cu-Ni-Na-Cr/SiO₂ 촉매를 2-ethyl hexanol의 제조에 사용하였다[16].

본 연구에서는 C₉알데히드의 수소화 공정에 적용하기 위하여 가장 적당한 촉매와 운전 조건을 찾는 데 주안점을 두었다. 반응기 형태는 액상의 C₉알데히드와 수소 기체가 고체 촉매 상에서 반응하는 trickle bed 반응기를 선택하였고, 촉매는 수소화 공정에 널리 사용되는 구리계를 선택하였다.

본 연구의 목적은 혼합 옥텐의 수소포밀화 반응을 거쳐 생성된 C₉알데히드를 반응물로 하여 이를 수소화하여 알콜을 제조하기 위한 구리 촉매의 제조 방법 및 운전 조건을 확립하는 것이다. 여러 종류의 구리계 촉매를 제조하여 C₉알데히드 수소화 반응에 최적의 성능을 보이는 구리계 촉매를 선정하고, 상업적으로 적용되고 있는 다른 알데히드 수소화 촉매계와 비교하였다. 또한, 선정된 촉매의 운전조건을 확립한 다음, 촉매의 안정성을 확인하기 위한 장기 촉매 테스트를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였다. 각 금속의 전구체로 Cu는 copper acetate monohydrate 및 copper(II) nitrate hemipentahydrate를 사용하였으며, Zn는 zinc nitrate hexahydrate를 사용하였고 Al은 aluminum nitrate nonahydrate를 사용하였다. 각 금속의 전구체를 금속의 산화물을 일정한 무게비가 되도록 정량하여 증류수에 녹인다. 침전제는 sodium carbonate(Na₂CO₃, 99.5%) 또는 sodium hydroxide(NaOH)의 수용액을 제조하여 사용한다. 각각 제조된 금속 혼합용액과 침전제 용액은 80 °C로 가열하여 pH 7.0으로 일정하게 유지하면서 동시에 떨어뜨려 공침시킨다. Aging, 여과, 세척, 건조 및 소성과정을 거쳤다. 제조된 촉매는 반응에 사용하기 위해 pelletizing 하여, 2.0~2.8 mm의 일정한 크기로 분쇄하

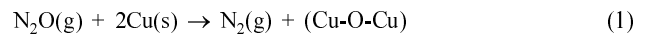
여 사용하였다. 소성이 끝난 촉매는 250 °C에서 수소를 흘리면서 환원하여 반응에 사용하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

촉매의 특성은 질소 흡착법, N₂O 적정법, X-Ray Diffraction 등을 이용하여 분석하였다. 질소흡착법은 Micromeritics ASAP 2000을 사용하였으며 촉매를 200 °C에서 탈수한 후에 액체질소 온도에서 촉매 전체의 비표면적을 측정하였다.

촉매의 결정구조는 monochromic CuKα radiation을 사용하여 Rigaku X-Ray diffractometer로 분석하였다. 환원 후의 촉매 및 반응 후의 촉매는 질소 분위기하의 glove box에서 시료를 만들어 공기와의 접촉을 차단하고 분석을 수행하였다.

구리의 비표면적은 Chinchin 등의 reactive frontal chromatographic method를 사용하여 N₂O 적정량을 구하여 계산하였다[17]. N₂O 분자는 구리표면에서 다음과 같이 산소 원자를 화학 흡착시키고 질소를 생성시킨다.



이때 s는 표면 원자를 나타낸다. 100 °C 이하에서는 촉매 표면에 존재하는 Cu만이 Cu(I) 산화가 상태로 산화된다고 알려져 있다. N₂O 적정을 위한 최적온도는 Chinchin 등[17]에 의하면 60 °C로 알려져 있으며 N₂O의 농도는 6% 정도가 적당한 것으로 보고되고 있다. N₂O 적정을 위한 장치[18]에 촉매를 직경 1.0 cm인 quartz로 제작한 U-tube 반응기에 1.0 g 정도 채우고 250 °C에서 수소로 환원시켰다 헬륨을 흘리면서 온도를 60 °C까지 낮추고 TCD signal이 안정되면 4-way valve에서 N₂O 가스로 바꾸어 흘린다. N₂ peak의 break time으로부터 생성된 N₂의 몰수를 계산하였다.

2-3. 수소화반응 실험

수소화 반응은 batch 반응기와 고정층 연속반응기를 사용하였다. Batch 반응은 고압 회분식 반응기(한국, 일신엔지니어링)를 사용하였다. 반응기 내부직경은 50 mm이고 용적은 400 ml이다. 반응 중 수소압력을 측정할 압력계와 반응온도를 제어하기 위해 프로그램이 가능한 온도조절기, 내부냉각코일, thermocouple, heating jacket 등이 부착되어 있다. 반응기에 투입할 수소의 저장 및 소모량 측정을 위하여 1 l 용량의 수소 저장탱크, gas regulator를 사용하였고, 수소와 퍼지용 질소를 압력계가 부착된 manifold에 연결하여 반응기에 투입되도록 하였다. 질소 분위기의 glove box 안에서 반응기에 C₉알데히드 214 g을 투입하고, 환원과정을 거친 촉매를 0.2 g 넣는다. 반응기를 heating jacket에 설치한 다음, 공기와 수분을 제거하기 위해 질소로 퍼지를 한다. 질소 가스 존재 하에서 온도를 올린다. 반응온도에 도달한 후, 수소를 3기압까지 올렸다가 뽑는 과정을 3회 반복한다. 다시 수소를 반응압력까지 채우며 교반기를 돌린다. 일정한 시간 간격으로 반응생성물을 채취하여 GC로 분석을 실시하였다.

Fig. 2에 알데히드 수소화 반응용 고정층 연속반응기를 도시하였다. 반응기는 외경 1/2 inch, 길이 80 cm의 sus tube로 제작하였다. 반응물인 이소노닐 알데히드의 주입은 고압용 metering pump (Eldex, B-100-s)를 사용하였으며, 반응 가스인 수소 가스는 mass flow controller (MFC, Brooks 5850E)를 이용하여 유량을 조절하였다. 반응기는 trickle bed reactor(Fig. 3)를 사용하였다. 반응기의 온

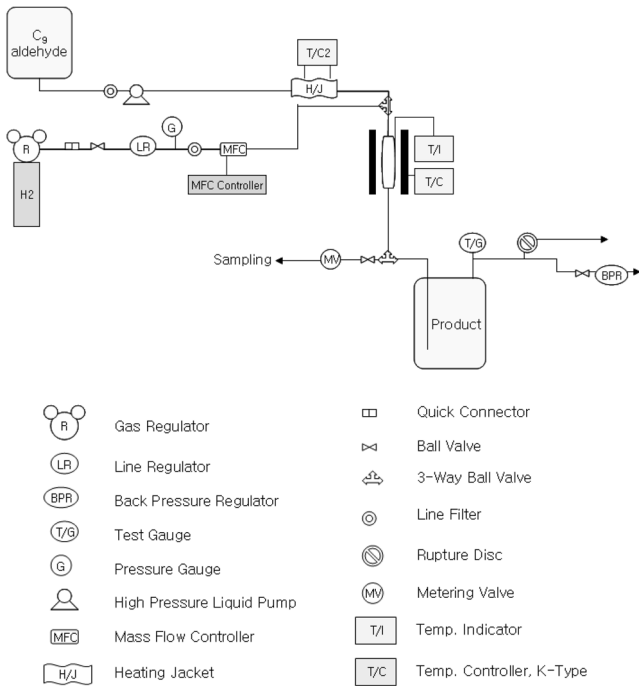


Fig. 2. Schematic diagram of the reaction system.

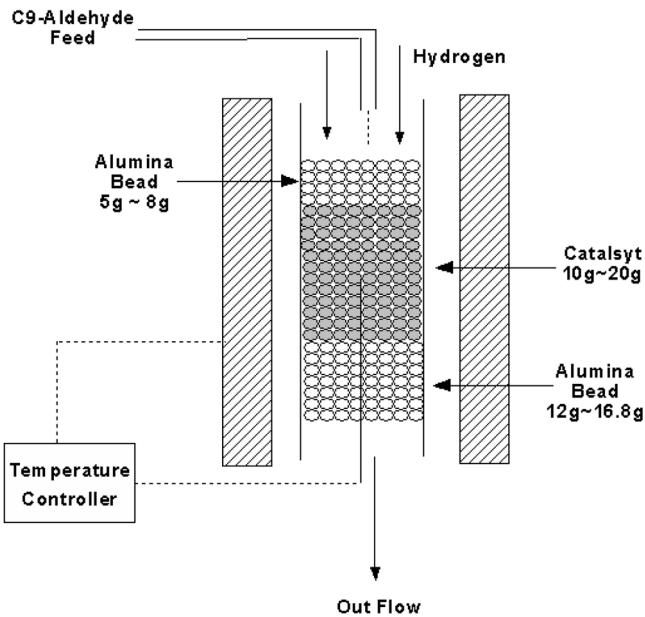


Fig. 3. Trickle bed reactor for isonyl aldehyde hydrogenation.

도는 programmable temperature controller(한영전자, NP-200)가 장착된 tubular furnace로 조절하였으며, 반응압력은 back pressure regulator(Tescom)로 조절하였다. 소성이 끝난 촉매를 반응기에 10 g을 충전한다. 반응기의 상부 및 하부는 알루미늄이나 bead로 충전하고 그 사이에 촉매를 채운다. 상압에서 수소를 흘리면서 촉매를 환원시켰다. 수소를 흘리면서 반응온도 및 압력에 이르면 MFC를 이용하여 수소의 유량을 일정하게 조절하고, metering pump를 이용하여 반응물인 알데히드를 일정한 유량으로 반응기에 주입한다. 반응시간

Table 1. Catalyst surface area and copper surface area

Catalyst (composition) ^a	S _{Cu} ^b (m ² /g)	S _{BET} ^c (m ² /g)
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (30:60:10)	4.5	72.3
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (45:45:10)	4.6	69.5
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (60:30:10)	8.0	67.0

^aComposition in wt% of oxides

^bCopper surface area

^cTotal BET surface area

에 따른 촉매활성 변화를 확인하기 위하여 일정간격으로 sampling 하여 GC(Agilent 6890)로 분석하였다. G.C.결과로부터 알데히드의 전환율(conversion), 선택도(selectivity) 및 수율(Yield)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구리 함량, 전구체 및 침전제의 영향

Table 1에 N₂O 적정법으로 구한 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 Cu 비 표면적(specific surface area)과 촉매 전체 BET 표면적을 나타내었다. 분산도(D)와 입자크기(d)는 구리입자가 구형의 형상을 하고 있다고 가정하고 구리표면적으로부터 계산하였다. CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 촉매 전체의 표면적은 Cu의 함량에 따라 감소함을 알 수 있다. 그러나 Cu의 비표면적은 Cu의 함량에 따라 증가하여 본 연구에서 사용한 세 가지 촉매 중에서 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매의 Cu 비표면적이 가장 컸다.

Fig. 4는 batch 반응기에서 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 C₉ 알데히드의 수소화 반응 생성물을 반응 시간별로 분석한 결과이다. CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10)촉매를 사용했을 경우가 반응 초기의 C₉ 알코올의 수율이 가장 높음을 알 수 있다. CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 환원시키면 구리금속, 산화이론, 알루미늄의 혼합물로 이루어진다. 이들 중 어느 물질의 표면에서 반응이 일어나는가가 중요한데 일반적으로 구리금속이 촉매에서 중요한 물질이라는 것으로 알려져 있다. Friedrich와 Young[19]의 실험에서 구리의 양이 많을수록 촉

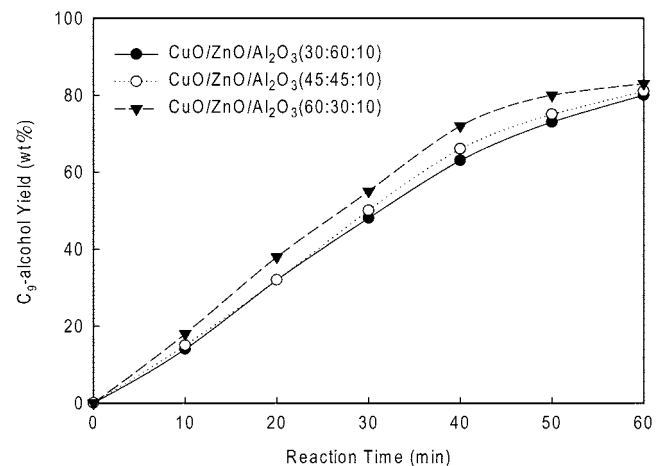


Fig. 4. Effect of composition on C₉-alcohol yield over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts in a batch reactor (130 °C, 400 psi).

Table 2. Catalyst surface area and Cu area of CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) catalyst

Catalyst name	Cu precursor	Basic precipitant	Amount of catalyst (g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{Cu} (m ² /g)
Cat A	nitrate	NaOH	10	67	7.1
Cat B	nitrate	Na ₂ CO ₃	10	80	8.0
Cat C	acetate	Na ₂ CO ₃	10	83	8.1
Cat D	acetate	Na ₂ CO ₃	100	67	7.3
Cat E	acetate	Na ₂ CO ₃	1,000	72	7.5

매의 수소화 반응성은 커지고, 약 60%의 구리가 포함되었을 때 구리결정의 응집을 막는 최적의 함량임이 알려졌다. 이 촉매에서 산화이연의 역할 중의 하나는 높은 구리 표면적을 만든다는 것이다. 또한, 산화이연은 촉매의 응집으로 인한 불활성화를 방지하고, 황 성분과 반응하여 황 성분에 의한 구리 촉매의 피독을 방지하는 역할을 한다고 알려져 있다. 본 연구에서도 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10)가 Cu 표면적이 가장 넓고 이에 따라 C₉ 알데히드의 수소화 반응에서 높은 활성을 보임을 알 수 있다.

CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매를 제조하는 과정에서 전구체 및 침전제의 영향을 살펴보았다. Table 2는 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매들의 전체 표면적 측정 결과이다. Cu 전구체로 nitrate를 사용하고 침전제로 Na₂CO₃를 사용하여 제조한 촉매의 표면적은 80 m²/g으로 NaOH를 사용한 촉매의 표면적(67 m²/g)보다 넓었다. 문헌상 Cu nitrate보다 우수한 Cu 전구체로 알려진 acetate를 사용하고 침전제로 Na₂CO₃를 사용한 경우에는 nitrate를 전구체로 사용한 경우와 큰 차이는 보이지 않았다. Cu 전구체와 침전제를 다르게 하여 제조한 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매를 사용하여 batch 반응기에서 C₉알데히드의 수소화 반응 생성물을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 침전제로 NaOH를 사용한 경우보다 Na₂CO₃를 사용한 경우가 초기 활성이 우수하였는데, 촉매 전체의 표면적과 Cu 비표면적을 비교한 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. Cu 전구체로 acetate와 nitrate를 사용하여 제조한 촉매들의 반응 활성 비교에서는 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

촉매 제조공정의 scale-up을 위하여 pilot plant 규모의 촉매 제조 장치를 이용하여 한 번에 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매 1,000 g을 제조하였다. Cu 전구체로 acetate를 사용하고, 침전제로 Na₂CO₃를 사용하여 제조한 이 촉매의 전체 표면적과 Cu 비표면적은 각각 72 m²/g과 7.5 m²/g으로 실험실 규모에서 제조한 촉매의 전체 표면적(83 m²/g) 및 Cu 비표면적(8.1 m²/g)에 비해 크게 떨어지지 않았다. 이로써 실험실 규모에서 pilot plant 규모로 scale-up하여 유사한 특성을 가진 촉매를 대량으로 제조할 수 있었다. 대량으로 제조된 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매를 사용하여 batch 반응기에서 C₉알데히드의 수소화 반응 생성물을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 10 g 단위의 소규모로 제조한 촉매의 반응 활성과 비교하였을 때 크게 떨어지지 않았음을 알 수 있다.

3-2. Trickle bed reactor에서의 수소화 반응

Trickle bed reactor에서 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매의 연속 반응 성능을 조사하고 Fig. 6에 나타내었다. 반응 압력은 400 psi 이고, C₉알데히드의 공간속도(WHSV)는 1.0 hr⁻¹ 이었다. 반응 온도를 130 °C 부터 190 °C 까지 상승시키면 전환율(conversion)은 대체로 증가하지만, C₉알코올의 선택도는 175 °C 까지 큰 변화를 보이지 않다가 190 °C 에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서

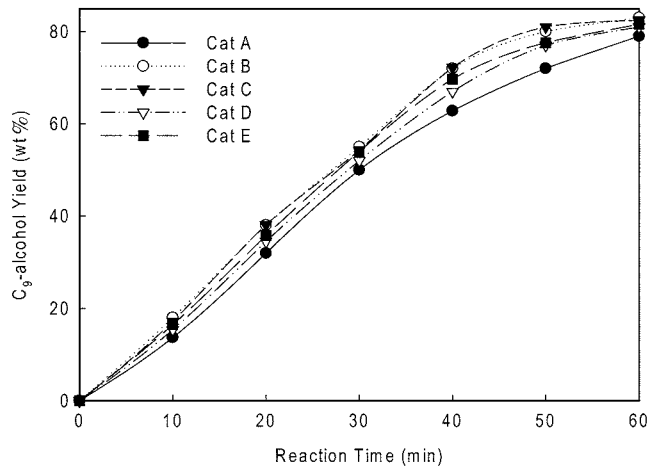


Fig. 5. C₉-alcohol yield over CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) catalysts in a batch reactor (130 °C, 400 psi).

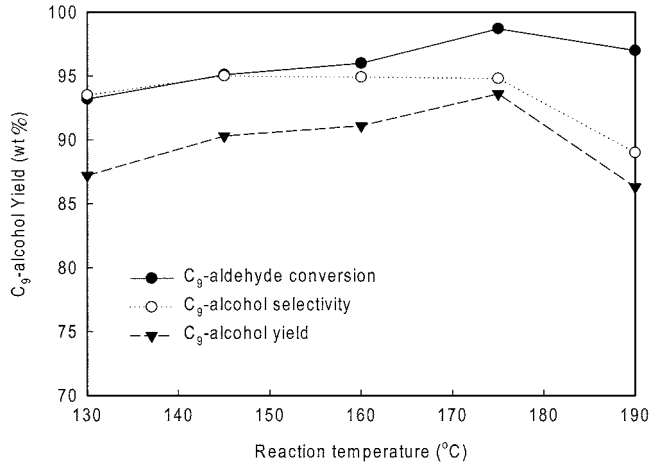


Fig. 6. Effect of reaction temperature on C₉-aldehyde hydrogenation over CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) catalysts in a trickle bed reactor (reaction pressure: 400 psi; WHSV: 1.0 hr⁻¹; time-on-stream: 24 hr).

수율은 175 °C에서 93.6%로 최대값을 얻을 수 있었다. 190 °C에서는 C₉알데히드의 전환율은 높지만 고비점 부산물의 생성이 증가하거나 분해 반응을 통해서 octene의 생성이 증가하여 선택도가 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 trickle bed reactor에서 CuO/ZnO/Al₂O₃(60:30:10) 촉매를 사용한 연속반응에서 반응 압력의 영향을 실험한 결과이다. 반응 온도는 130 °C 이고, C₉알데히드의 공간속도(WHSV)는 1.0 hr⁻¹ 이었다. 반응압력이 400 psi에서 600 psi로 증가하면 전환율이 약간

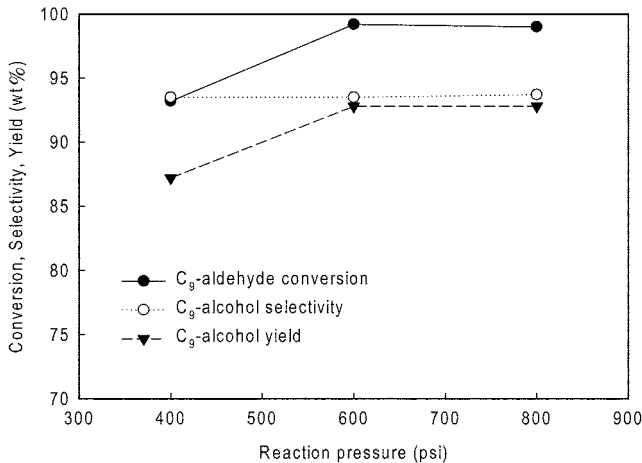


Fig. 7. Effect of reaction pressure on C₉-aldehyde hydrogenation over CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) catalysts in a trickle bed reactor (reaction temperature: 130 °C; WHSV: 1.0 hr⁻¹; time-on-stream: 24 hr).

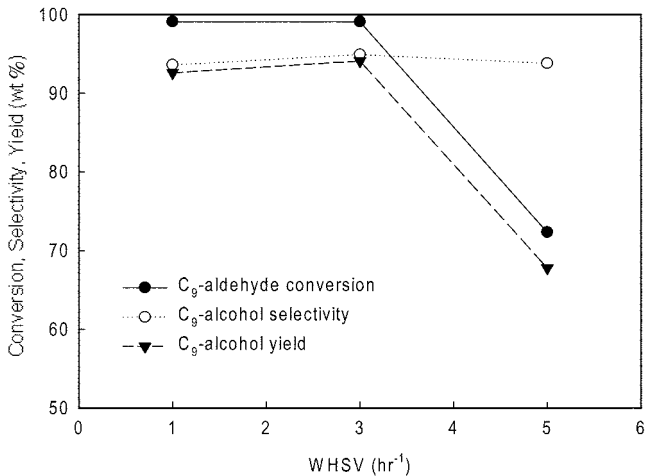


Fig. 8. Effect of space velocity on C₉-aldehyde hydrogenation over CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) catalysts in a trickle bed reactor (reaction temperature: 130 °C; reaction pressure: 800 psi; time-on-stream: 24 hr).

증가하여 C₉알코올의 수율이 증가하지만 800 psi에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 8은 공간속도의 영향을 실험한 결과이다. 반응온도와 압력은 각각 130 °C 및 800 psi 이었다. 공간속도를 1 hr⁻¹에서 3 hr⁻¹로 빠르게 할 때 C₉알데히드의 전환율과 C₉알코올의 선택도에 큰 변화는 보이지 않지만, 5 hr⁻¹로 빠르게 하면 C₉알데히드의 전환율이 감소하여 결과적으로 C₉알코올의 수율이 크게 감소하였다. 상기 실험 결과를 종합해 보면 trickle bed reactor에서 CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) 촉매를 사용한 연속반응에서 C₉알코올의 수율을 최대화할 수 있는 반응 조건은 175 °C, 800 psi, WHSV=3 hr⁻¹이고, 이때 C₉알코올의 수율은 약 94.1 wt%를 얻을 수 있었다.

한편, 서론에서 언급한 바와 같이 알데히드의 수소화 반응에 사용되는 촉매로서 Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃ 촉매, Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매 그리고 Ni/kieselghur 촉매가 문헌에 나타나고 있는데[10, 11, 14-16]. 이

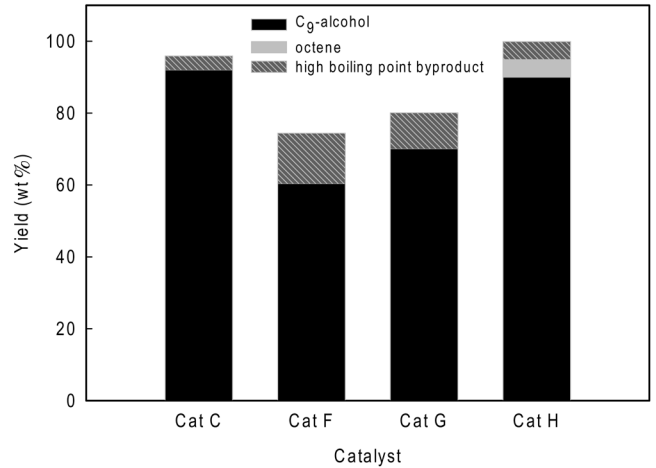


Fig. 9. Comparison of C₉ aldehyde hydrogenation over various catalysts [Cat C: CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10); Cat F: CuNiCrNa/Al₂O₃ (Cu 0.3 %, Ni 4.5 %, Cr 0.07 %, Na 0.03 %); Cat G: NiMo/Al₂O₃ (NiO 4.0 %, MoO₃: 20.0%); Cat H: Ni/kieselghur (Ni 60%)].

촉매들을 사용하여 C₉알데히드 수소화 반응을 trickle bed reactor에서 수행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. C₉알데히드의 전환율은 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매가 가장 높았으며, 그다음으로 Ni/kieselghur가 높은 활성을 나타내었다. 또한, 고비점 부산물의 수율은 CuO/ZnO/Al₂O₃의 경우 3.8%, Ni/kieselghur의 경우 4.9%로 Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃의 고비점 부산물 수율 14.7% 및 Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매의 고비점 부산물의 수율 10.2% 보다 적었다. 따라서, CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 C₉알코올 수율은 Ni/kieselghur 촉매의 경우와 비슷하였고, Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃ 촉매 및 Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우보다 높게 나타났다.

촉매의 최적운전조건을 확립하기 위한 실험에서 얻은 결과를 이용하여 촉매의 장기운전에 따른 촉매의 안정성을 평가하기 위한 실험을 실시하였다. CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매 10 g을 반응기에 충전하고, 최적운전조건(175 °C, 800 psi, WHSV=3 hr⁻¹)에서 90시간 동안 반응시키면서 촉매활성변화의 추이를 살펴보았다. Fig. 10은 장기테스트 중 각 시간대별로 채취한 생성물의 G.C. 분석결과를 도표로 나타낸 것이다. 전환율의 경우는 72시간 이후에 약간씩 감소하여 반응 시작 후 90 시간이 경과한 후에 초기 전환율에 비해 1.0% 정도의 감소를 보였으나, 알코올에 대한 선택도는 3.9% 정도의 감소를 보였다. 따라서 C₉알코올 수율은 반응초기에 비하여 4.6% 감소하였다. C₉알데히드 수소화 반응의 부산물로 생성되는 고비점 부산물의 양이 시간이 지남에 따라 증가하여 촉매의 알코올 선택도를 떨어뜨려 알코올 수율을 약간 감소시키는 것으로 나타났다.

4. 결 론

구리 전구체로 acetate를 사용하고 침전제로 Na₂CO₃를 사용하여 제조한 CuO/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) 촉매의 표면적 및 구리 비표면적이 가장 우수하였으며 회분식 반응기에서의 C₉알데히드 수소화 반응에서도 가장 우수한 성능을 보였다. 최적화된 촉매를 장착한 trickle bed 반응기를 사용하여 반응 조건을 최적화하기 위한 실험 결과로 175 °C, 800 psi, WHSV=3 hr⁻¹의 조건에서 94.1 wt%의

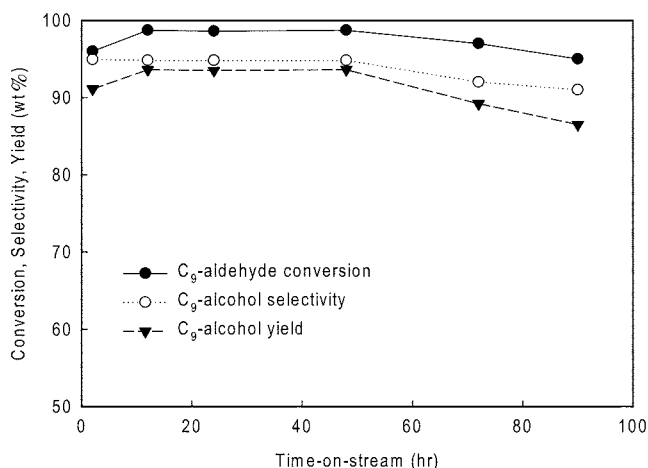


Fig. 10. Long term performance over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts in a trickle bed reactor (reaction temperature: 175 °C; reaction pressure: 800 psi).

C₉-알콜 수율을 얻었다. 이 촉매의 C₉-알데히드 수소화 성능은 Ni/kieselghur 촉매의 성능과 유사하고, Cu-Ni-Cr-Na/Al₂O₃ 촉매 및 Ni-Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우보다 우수한 것으로 나타났다. 장기간 촉매 테스트를 통해서 촉매의 안정성을 확인한 결과 약 72시간 이후에는 고비점 부산물의 생성량 증가로 인하여 C₉-알콜의 수율이 약간씩 감소하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2002-000-00098-0)지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- He, D., Pang, D., Wang, T., Chen, Y., Liu, Y. and Zhu, Q., "Hydroformylation of Mixture of Isomeric Octenes to C₉-aldehydes Catalyzed by Rh-Phosphine Oxide Complexes," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **174**(1-2), 21-28(2001).
- Jeon, J. K., Park, S. K. and Park, Y. K., "Effects of Phosphorous Promoter on Catalytic Performance for Oligomerization of Butene over Ni-based Catalysts," *Catal. Today.*, **93-95**, 467-470(2004).
- Jeon, J. K. and Park, Y. K., "Selective Hydrogenation and Dimerization of C₄ fraction Containing 1,3-Butadiene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 666-670(2003).
- Jeon, J. K. and Park, Y. K. and Kim, J. M., "Hydroformylation of Mixed Octenes Using Rhodium-Bulky Phosphonite Complexes with High Catalytic Activity and Stability," *Chem. Lett.*, **33**(2), 174-175(2004).
- Tang, Z., Zhou, Y. and Feng, Y., "Preparation of 2-propyl Heptanol by Catalytic Hydrogenation of 2-propyl Heptanal," *Appl. Catal. A: General*, **273**(1-2), 171-176(2004).
- Wang, X., Saleh, R. Y. and Ozkan, U. S., "Reaction Network of Aldehyde Hydrogenation over Sulfided Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, **231**(1), 20-32(2005).
- Schröder, U. and Andersson, B., "Influence of Oxygen in the Gas-phase Hydrogenation of 2-ethyl-hexenal," *J. Catal.*, **132**(2), 402-408(1991).
- Tronconi, E., Lietti, L., Groppi, G., Forzatti, P. and Pasquon, I., "Mechanistic Kinetic Treatment of the Chain Growth Process in Higher Alcohol Synthesis over a Cs-promoted Zn-Cr-O Catalyst," *J. Catal.*, **135**(1), 99-114(1991).
- Sanchez-Delgado, R. G., Andriollo, A., De Ochoa, O. L., Suarez, T. and Valencia, N., "Homogeneous Hydrogenation of Aldehydes to Alcohols with Ruthenium Complex Catalysts," *J. Organometallic Chemistry*, **209**(1), 77-83(1981).
- Vargas, J. M. and Riley, Kenneth, L., "Hydrogenation Catalyst with low Phosphorous Content for oxo Alcohol Process," U.S. Patent No. 5,382,71(1995).
- Vargas, J. M., Riley, Agosto, M. and Kenneth, L., "Hydrogenation Catalyst for Oxo Alcohol Process," U.S. Patent No. 5,399,793 (1995).
- Deckers, G. and Horn, G., "Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, Carboxylic Acids and Esters," U.S. Patent No. 5,569,792(1996).
- Deckers, G. and Horn, G., "Copper Catalysts," U.S. Patent No. 5,453,412(1993).
- Thurman, L. R. and Harris, J. B., "Process for the Production of 2-ethylhexanol," U.S. Patent No. 5,227,544(1993).
- Adam, K. and Haarer, E., "Production of 2-ethylhexanol-(1) by Hydrogenation of 2-ethylhexen-(2)-al-(1)," U.S. Patent No. 4,021,497 (1977).
- Lueken, H. G., Tanger, U., Droste, W., Ludwig, G. and Gubisch, D., "Process for the Preparation of 2-ethylhexanol by Liquid-phase Catalytic Hydrogenation of 2-ethylhexenal, and Catalyst," U.S. Patent No. 4,968,849(1988).
- Chinchen, G. C., Hay, C. M., Vandervell, H. D. and Waugh, K. C., "The Measurement of Copper Surface Areas by Reactive Frontal Chromatography," *J. Catal.*, **103**(1), 79-86(1987).
- Jeon, J. K., "A Study on CO Hydrogenation over Pd/HZSM-5 Catalysts and CO₂ Hydrogenation over Copper-SAPO Hybrid Catalysts," Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon(1995).