

분산액에서의 Copper Chromite 합성 및 Methyl Dodecanoate의 수소화반응

강호철 · 이상훈 · 박종목 · 김동표* · 이병민[†]

한국화학연구원 그린화학연구단 산업바이오화학연구센터

*충남대학교 공과대학 바이오응용화학과

(2009년 1월 19일 접수, 2009년 2월 10일 채택)

Hydrogenation of Methyl Dodecanoate Using Copper Chromite

Ho-Cheol Kang, Sang-Hoon Lee, Jong-Mok Park, Dong-Pyo Kim*, and Byung Min Lee[†]

Green Chemical Technologies, Industrial Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Fine Chemical Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received January 19, 2009; accepted February 10, 2009)

Dodecanol 합성을 위한 methyl dodecanoate의 수소화반응을 위하여 copper chromite를 세라믹법, 공침법 및 개량된 공침법으로 합성하였다. 입자의 형상은 SEM 및 XRD로 확인하였으며 수소화 반응후 얻어진 생성물은 GC, GC/MSD 및 NMR로 분석하였다. 합성된 입자는 (1) 3.2에서 7.0 μm 크기의 구형형태(세라믹법), (2) 50에서 500 nm 크기의 구형이 혼재한 판형태(공침법) 및 (3) 작고 균일한 구형형태(개량된 공침법)를 보였다. 입자의 크기를 제어하기 위하여 PEG, Span 80 및 polyacrylate 등 다양한 분산제 용액에서 copper chromite를 합성하였다. PEG (Mw = 4000) 수용액에서 합성한 입자가 30~50 nm 크기로 가장 작고 균일하였으며, 280 $^{\circ}\text{C}$ 및 100 atm에서 촉매의 반응성을 테스트한 결과, dodecanol의 수율은 79.9%로 얻어졌다. 수소화반응에서 촉매의 반응성은 촉매의 크기가 작고 균일할수록 높아지는 경향을 보였다. 최적화된 반응조건인 280 $^{\circ}\text{C}$ 및 240 atm에서 dodecanol의 수율은 95.5%였다.

The hydrogenation reaction of methyl dodecanoate for the synthesis of 1-dodecanol has been carried out in the presence of a copper chromite catalyst. The catalysts were synthesized by ceramic method, co-precipitation, and improved co-precipitation method and the particles were characterized by SEM and XRD. Also, the products of the reaction were assigned by GC, GC/MSD and NMR. The particles synthesized by each method showed (1) a spherical shape with the size of 3.2 to 7.0 μm , (2) an agglomerated spherical shape with the size of 50 to 500 nm and (3) a spherical shape with smaller particle size, respectively. Especially, in order to control the size of particles, the particles were synthesized in various dispersant solutions as Span 80, polyacrylate, and polyethyleneglycols (PEGs). The particles synthesized in PEG (Mw = 4000) solution showed the smallest particle size of 30 to 50 nm and the regularity of the particle size distribution. Our experimental results elucidated that the activity of catalyst for hydrogenation increases with decreasing the size of catalyst particle. The highest yield of dodecanol in the hydrogenation reaction was 95.5% when copper chromite synthesized in the PEG solution was used as a catalyst in the optimized reaction condition.

Keywords: copper chromite, dispersant, hydrogenation, methyl dodecanoate

1. 서 론

계면활성제는 이온상태에 따라서 양이온성, 음이온성, 양쪽성 및 비이온성으로 분류할 수 있으며, 특정 관능기 및 원료에 따라 세분되어 분류된다[1]. 계면활성제의 구조는 친수성 부분과 소수성 부분으로 구성되어 있고, 지방족 알코올은 친유성기의 특성을 주는 중간물질이다[1,2]. 또한 재배에 의해 재순환되며 생분해성이 높은 물질인 유지로부터 얻어지고 지방족 알코올의 유도체는 친환경적인 물질로 알려져 있다[3].

20세기 초반 비누의 수요량을 충족시키기 위하여 알킬 나프탈렌 술

폰산이(1917년, 독일 BASF) 등장하면서, 2차 대전 이후 산업이 급속도로 발달하면서 계면활성제의 수요는 매우 빠른 속도로 증가하면서 섬유산업에 적용을 시작으로 의약, 화장품, 식품, 농약, 토건, 광업 등 여러 산업분야로 확장되었다. 이 수요를 충족하기 위해 값싼 석유계 계면활성제가 등장하여 대량으로 생산, 사용되기 시작하였고 생분해되기 어려운 분자구조를 가진 석유계 원료의 사용으로 말미암아 하천과 토양의 오염이 심각하게 발생하였다. 또한 유가가 급등하면서 2007년에는 원유가가 배럴당 70달러로 상승하여 식물성 유지를 추월하고 있어 석유계에서 얻어지는 계면활성제는 가격적인 측면에서도 경쟁력을 잃어가고 있다. 아울러 환경오염 측면을 고려하면 재배를 통하여 재생산이 가능한 식물성 오일에서 얻어지는 천연유지계 계면

[†] 교신저자 (e-mail: bmlee@kriict.re.kr)

활성제로 빠르게 대체되리라 판단된다.

2008년 세계 계면활성제 시장의 규모는 160억 달러[4]이며 벤젠계인 Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) 및 Nonylphenol Ethoxylates (NP)계가 35~45%로 추산되고 있다. 특히 NP계통은 환경호르몬 유발 물질로 분류되며 난분해성 물질로 친환경적인 물질인 지방족 알코올의 유도체로 급격히 대체될 것으로 예상된다.

지방족 알코올의 제조를 위한 촉매 및 수소화반응 기술을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 고래 기름 등의 왁스의 가수분해로부터 지방족 알코올을 얻을 수 있지만 그 수율은 35% 정도로 낮다[3].

둘째, 금속 나트륨을 이용한 수소화 반응으로 Bouveault와 Blanc가 개발하였으며 글리세라이드와 식물성 유지 및 간단한 에스테르 화합물로부터 나트륨-알코올 환원 과정을 통해 지방족알코올을 제조하였다[5]. 이 공정은 상압에서의 반응이지만 반응용매가 필요하고, 환원제인 나트륨의 사용량이 많다. 또한 부반응물의 생성, 반응장치의 복잡성 및 폭발적인 반응 등 제어에 어려움이 수반된다.

셋째, 금속염공정(lead soap process)으로 지방산에스테르에 분산된 지방산 금속염(lead soap)을 320 °C, 300 atm 반응조건에서 수소화하는 공정으로 별도의 촉매가 필요하지 않다. 하지만 반응생성물이 지방족 알코올, 지방산에스테르 및 지방산 금속염으로 구성되어 정제공정이 복잡한 단점이 부각된다[6].

넷째, 실험실적인 방법으로 Na, Li, LiAlH₄, BH₃, NaBH₄ 등 전자를 내어주는 금속 또는 유기화학반응에 많이 사용되는 환원제를 이용하는 것이다. 또 다른 방법은 전기화학적 방법으로 카르보닐기를 환원하여 알코올을 제조하는 방법이다[7]. 전자를 받는 수에 따라 생성되는 물질이 알데히드, 알코올 및 알킬기로 다양하며 알코올은 4개의 전자를 받으면 생성된다. 이런 방법은 고압과 고온 반응이 아닌 상온 및 상압반응이지만 상용화되기에는 장치의 복잡성과 스케일업의 문제점 및 경제성의 문제를 쉽게 해결할 수가 없다고 판단된다.

다섯째, 고온고압의 반응조건에서 수소화촉매를 사용하여 지방산에스테르에서 지방족 알코올을 합성하는 방법이 있다.

Folkers와 Adkins는 여러 종류의 모노 알코올 및 디 알코올의 합성에서 20% 이상의 과량의 농도로 구리계 촉매를 사용하여 250 °C, 300 atm에서 수소화반응을 보고하였다[8]. 구리계 촉매는 식물성 유지의 수소화반응, 방향제의 제조 등에 이용될 수 있으며, 메탄올의 합성에서부터 지방산, 지방산에스테르의 수소화반응에 현재까지 널리 사용되고 있다. 특히 구리(copper)와 크롬(chromium)의 산화물(oxide)로 이루어져 있는 copper chromite가 일반적으로 사용되고 있다[9,10].

기존의 수소화 촉매의 선행연구를 좀 더 자세히 살펴보면 다음과 같다.

Henkel은 구리, 크롬, 바륨 및 전이금속으로 이루어진 촉매의 제조 방법 및 트리글리세라이드의 수소화에 대하여 언급하고 있다[11]. 지방족 알코올의 수율은 86% 이하이다. 구리-크롬 산화물 제조 중 입자의 형태, 크기 및 활성도 변화를 위해 촉매제조 중간물질인 ammonium copper oxalate chromate[12], Cr₂Cu(NH₃)₂(OH)₆(NO₃)₂ 및 [Cr₂Cu(OH)₈4H₂O][13]를 전구체로 이용하여 촉매제조방법의 연구도 보고된 바 있다. 전구체 이용방법에서 전구체 제조방법이 10 h 이상 긴 시간이 필요하거나 조심스러운 종류에 의한 복잡한 실험실적인 소량의 합성법이다. 구리-크롬 산화물 촉매의 로켓추진제의 감가속제로 사용이 가능한 점을 보여주고 있다[14].

수소화반응의 활성도 증가를 위해서 실리카 졸을 이용한 경우 Cu, Zn, Al, Zr성분을 이용한 메탄올 제조용 촉매[15] 및 ethylene glycol

제조를 위한 구리 및 철 촉매 제조방법이 보고되었지만 가격이 비싼 Zr 및 실리카졸의 사용으로 인해 제조방법이 복잡하고 촉매제조 시간이 길다는 단점이 있다.

고니시미즈오 등은 루테튬과 주석이 담겨 된 촉매의 제조 및 아디프산의 수소화 반응에서 250 °C, 100 atm의 온화한 반응조건이지만 속신산, 글루타르산, 아디프산의 디올(diol)은 70% 이하로 낮다[16]. 또한 루테튬을 함유한 착물 촉매 제조방법 및 아민의 제조도 언급되었다[17]. 디메틸 옥살레이트의 수소화를 위한 여러 종류의 리간드를 가진 루테튬착물의 연구[18] 또한 Ru-Sn-Al₂O₃ 지방족 알코올 제조를 80% 미만으로 알려져 있다. Ru-Sn-B/Al₂O₃ 촉매의 사용 경우에도 촉매활성이 너무 활발하기 때문에 1~12%의 알칸 화합물 및 6.5~46.7%에 달하는 부생성물의 생성이 보고되고 있다[19]. 루테튬 함유 촉매는 100 atm 이하의 온화한 조건에서 수소화반응 촉매로 알려져 있지만 아직까지 수율 면에서나 경제적인 면에서 만족할 만한 성과를 이루지 못하고 있다.

위에서 언급한 바와 같이 종래기술로 제조할 수 있는 지방족 알코올 제조방법은 왁스의 가수분해로부터의 지방족 알코올을 제조하는 방법은 낮은 수율을 보이고, 금속 나트륨을 사용한 경우는 반응용매가 필요하고 환원제인 나트륨의 사용량이 많으며 부반응물의 생성, 반응장치의 복잡성 및 폭발적인 반응제어의 어려움이 수반된다. 금속염공정(lead soap process)으로 반응생성물이 지방족 알코올, 지방산에스테르 및 지방산 금속염으로 구성되어 정제공정이 복잡한 단점이 부각된다. 또한 위에서 언급한 바와 같이 기존의 수소화촉매는 불균일계 촉매로서 만드는 공정은 금속염 수용액에서 반응물의 첨가방법, 촉매성분의 비율 조절, 촉매 첨가성분의 도입, 소결온도 및 소결시간의 조절로 촉매특성을 제어했기에 촉매의 형태 및 크기를 제어하기가 용이하지 않았다.

따라서 균일한 반응 상을 가진 반응계와 달리 불균일계 촉매를 사용한 반응시스템에서는 동일한 반응 상을 가지지 못하므로 동일한 화학성분의 촉매를 사용하더라도 그 형태, 크기, 크기의 균일성의 영향을 심각하게 받는다.

이에 본 연구에서는 분산시스템을 이용하여 입자의 형태가 균일하며 그 크기분포가 좁은 분포도를 가지며 평균직경이 대부분 50 nm 이하의 구리를 함유한 혼합금속산화물의 촉매 제조 방법 및 이로부터 제조된 구리 함유 혼합금속산화물 촉매를 이용한 포화계 지방족 알코올을 효율적인 제조방법을 제공하는데 목적이 있다. 구리함유 금속산화물 촉매 제조 시 기존의 공침법을 사용하는 종래의 공침법에서 입자의 형태, 크기, 크기분포를 제어하기 위하여 주형물질을 도입하는데 특징이 있다. 원자가 모여서 핵을 생성할 때 그 핵의 생성 및 성장에 분산제가 관여하여 핵의 성장 및 입자의 형태, 크기, 분포를 제어하여 입자형태가 균일하고, 입자크기가 좁은 영역으로 분포하고, 그 크기가 50 nm 이하로 제어한 구리를 함유한 금속산화물을 제조할 수 있었다. 또한 그 촉매를 이용하여 포화계 지방족 알코올을 효율적으로 제조할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 사용시약

Copper oxide (99%), chromium oxide (99%), copper nitrate hydrate (99%), sodium dichromate (99%), ammonium hydroxide solution (25%, Aldrich), ethylene glycol, diethylene glycol 및 methyl dodecanoate (99.9%)는 Aldrich사에서 구입하였고, polyethylene glycol (PEG) (Mw = 200),

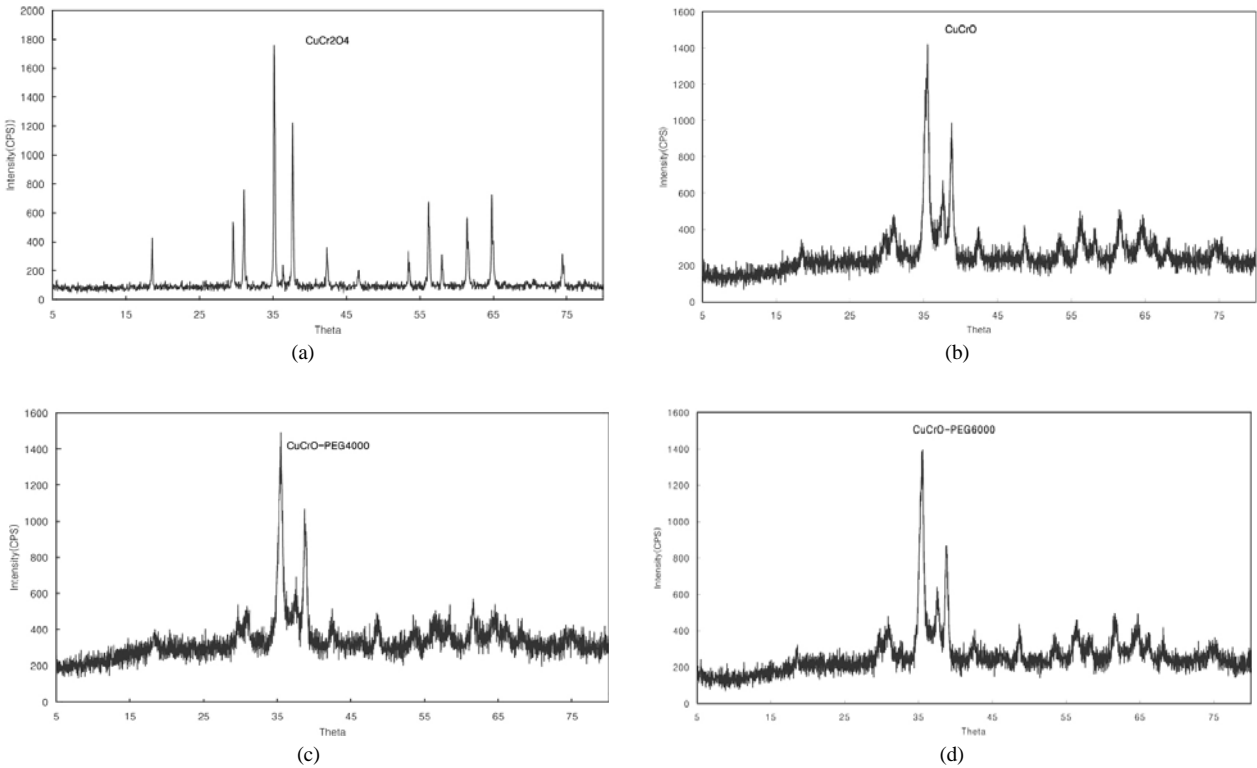


Figure 1. The XRD spectra of the copper chromite synthesized by (a) ceramic method and (b) conventional coprecipitation method. The XRD results of the copper chromite synthesized by coprecipitation in aqueous dispersant solution such as (c) PEG (Mw = 4000), and (d) PEG (Mw = 6000).

PEG (Mw = 600), PEG (Mw = 1000), PEG (Mw = 2000), PEG (Mw = 4000), PEG (Mw = 6000) 및 Span 80은 (주)한농화학에서, polyacrylate (HS-5801)는 (주)한국산노프코에서 제공하였다. 위의 모든 시약들은 별도의 정제과정없이 사용하였다.

2.2. 사용기기

Gas chromatography (GC) 분석은 HP 5890 GC를 사용하였고 분석 조건은 column head pressure (55 kPa), carrier gas (N₂), carrier gas flow (2.2 mL/min), split ratio (20/1), initial oven temperature (60 °C), initial time (3 min), ramp (12 °C/min), final temperature (365 °C)이었다. 사용한 column은 DB-1HT (0.32 mm i.d. × 15 m)였고, dodecanol은 naphthalene을 내부표준물로 사용하여 정량하였다.

Mass spectrometer는 HP 5890 GC 및 HP 5971 mass selective detector를 사용하여 electron impact (EI) 방법(40 eV)을 사용하였다. Nuclear magnetic resonance (NMR) 스펙트럼은 Bruker사의 AMX300 NMR spectrometer로 얻었으며 화학적 이동값은 내부표준물 tetramethylsilane (TMS)을 사용하여 ppm으로 기록하였다.

그 밖에 Scanning electron microscope (SEM)는 Philips사의 XL30S FEG SEM 및 X-ray diffractometer (XRD)는 Rigaku사의 D/MAX-2200V XRD를 사용하였다.

고압반응기는 Autoclave사의 300 mL vessel을 장착한 autoclave를 사용하였고 gas booster와 연결하여 반응압력을 조절하였다.

2.3. 합성

2.3.1. 구리-크롬 산화물 촉매(세라믹법)

세라믹법(ceramic method)에 의한 촉매제조는 CuO 15.00 g (188

mmol), Cr₂O₃ 28.6 g (188 mmol)을 막자사발에서 혼합하여 균일하게 분쇄하여 미세한 분말상태로 만든다. 전기로에서 900 °C, 6 h 동안 소결하여 43.3 g의 CuCr₂O₄를 얻었다.

합성된 copper chromite의 XRD data는 2θ = 18.60[111], 29.56[220], 31.08[022], 35.16[311], 37.72[113], 42.36[400], 46.64[004], 53.44[422], 56.20[224], 58.00[333], 61.44[440], 64.80[404]이다.

2.3.2. 구리-크롬 산화물 촉매(개량된 공침법)

증류수에 주형물질인 폴리에틸렌글리콜(분자량 6000)을 40 °C에서 용해시킨 후 상온으로 냉각시킨다. 주형물질 용액의 농도는 2.6 wt%로 90 g을 제조한다. 구리염 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 24.2 g (100 mmol)을 첨가한 후 완전히 용해시킨다(용액 1). 주형물질이 첨가된 크롬염의 제조는 용액 1의 제조와 동일하다. 크롬염 Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O 15.1 g (50 mmol)을 첨가 후 완전히 용해시킨다(용액 2). 증류수로 희석한 NH₄OH 수용액(25 wt%)을 사용하였다(침전제).

pH미터가 장착된 400 mL 비이커에 용액 1을 넣고 교반한다. 용액 1에 용액 2를 5 min에 걸쳐 첨가한다. 혼합된 용액이 투명한 상태가 되면 침전제 용액을 pH 7을 유지하면서 적가한다. 생성된 공침물은 여과종이로 분리하고 증류수 60 mL를 사용하여 2번 세척한 후 아세트산 60 mL를 사용하여 2번 세척한다. 105 °C에서 4 h 건조한 후 500 °C에서 1 h 소결하였다.

촉매입자를 제어하기 위하여 분산제로서 PEG (Mw = 200), PEG (Mw = 600), PEG (Mw = 1000), PEG (Mw = 2000), PEG (Mw = 4000), PEG (Mw = 6000), Span 80, polyacrylate를 각각 사용했다.

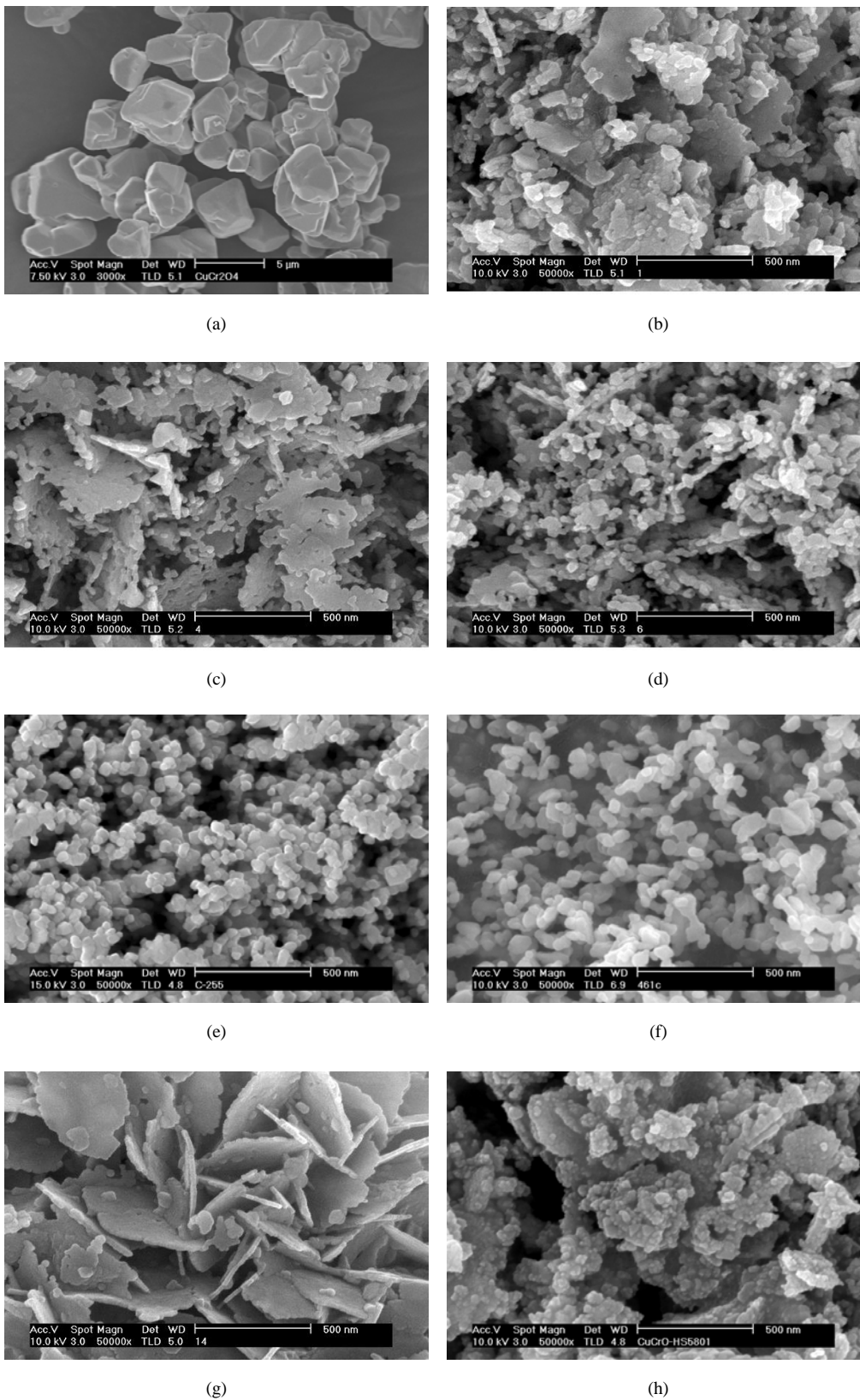


Figure 2. The SEM images of the copper chromite synthesized by (a) ceramic method and (b) conventional coprecipitation method. The SEM results of the copper chromite synthesized by coprecipitation in aqueous dispersant solution such as (c) PEG (Mw = 200), (d) PEG (Mw = 600), (e) PEG (Mw = 4000), (f) PEG (Mw = 6000), (g) Span 80 and (h) polyacrylate.

2.3.3. 구리-크롬 산화물 촉매(공침법)

분산제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 2.3.2에서의 공침법과 합성과정의 동일하다.

2.3.4. Dodecanol 합성을 위한 수소화 반응

300 mL 고압반응기는 질소로 2번 세척을 하고 methyl dodecanoate 100 g (0.467 mol) 및 합성한 copper chromite 5.00 g (5 wt%)를 넣는다. copper chromite는 반응전에 400 °C에서 1 h 동안 활성화시킨다. 교반속도는 450 rpm으로 설정하였고, 반응온도는 200~300°C로 변화시켰으며 반응압력은 booster를 사용하여 100~310 atm까지 변화시켰다. 또한 촉매의 양도 1~10 g으로 변화시켰다. 반응시간은 dodecanol 성분이 더 이상 증가되지 않을 때까지 진행하여 반응을 종결시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Copper chromite의 합성 및 morphology

세라믹법으로 합성한 copper chromite의 XRD 데이터를 보면 합성 과정에서 언급한 바와 같이 주피이크 2θ는 35.16°[311]이고 2θ는 18.60에서 64.80°까지 전형적인 copper chromite의 스펙트럼을 보인다 (Figure 1(a)). 공침법 및 개량된 공침법으로 합성한 copper chromite는 copper chromite의 주피이크 2θ=35.16°[311]의 세기가 약하고 다른 피이크의 흔적이 희미하게 나타남을 볼 수가 있다(Figure 1(b)~1(d)). 이러한 결과는 이 방법으로 합성한 copper chromite가 결정성이 거의 없는 무정형임을 보여준다.

세라믹법으로 합성한 copper chromite의 입자형태는 SEM과 XRD로 확인하였고 입자의 크기는 3.2에서 7.0 μm 크기임을 보여준다 (Figure 1(a) 및 2(a)).

공침법으로 합성한 copper chromite의 입자는 50~500 nm 크기의 판 형태들이 혼재하고, 작은 입자들 대부분이 큰 덩어리로 agglomeration되어 있는 형태를 보이고 있다(Figure 2(b)).

기존의 공침법을 개량하여 분산제의 사용으로 입자의 agglomeration을 방지하고, 크기가 작고 균일한 크기분포의 입자를 합성하기 위하여, 기존의 공침법을 개선하여 여러 가지 종류의 분산제를 도입했다. Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB)가 낮은 Span 80, HLB가 높은 polyacrylate 및 PEG (Mw = 200, 600, 1000, 2000, 4000, 6000)을 사용했다. Figure 2에 분산제를 사용하여 합성한 copper chromite의 SEM 사진을 나타내었다.

개량된 공침법, 즉 분산제 수용액에서 공침법으로 copper chromite 입자를 합성하였을 때, PEG (Mw = 200)의 도입으로 50 nm 크기의 입자들이 500 nm 크기의 판 형태로 agglomeration된 것이 보인다 (Figure 2(c)). 기존의 공침법으로 합성한 경우에는 입자들이 덩어리진 형태를 보이지만, 이러한 덩어리진 형태들이 사라짐을 확연히 볼 수가 있다. 또한 PEG (Mw = 600)을 분산제로 사용한 경우, 30~50 nm 크기의 입자들이 확연히 보이며 판형태도 거의 대부분 사라짐을 볼 수가 있다(Figure 2(d)).

분산제로 PEG (Mw = 4000)을 사용하여 입자를 합성한 경우, 30~50 nm 크기의 입자들이 균일한 크기 및 분포를 이루어 있는 것이 보인다(Figure 2(e)). 기존의 공침법으로 copper chromite를 합성한 경우와는 다르게 입자의 덩어리 형태도 보이지 않았고, 분자량이 작은 분산제인 PEG (Mw = 200)에서 합성한 경우에 소량 존재했던 판형태도 보이지 않는다. HLB가 낮은 Span 80의 경우에는 500 nm 크기의 판이 규칙적으로 배열한 형태를 보인다(Figure 2(g)). Polyacrylate 수용액에

Table 1. The Effect of the Various Catalysts Synthesized on the Yield of Formation of Dodecanol

Method	Dodecanol (%)	Reaction time (Hours)	
Coprecipitation method	64.0	4	
Improved coprecipitation method	Ceramic method	7.1	4
	PEG (Mw = 200)	68.0	2
	PEG (Mw = 600)	74.3	3
	PEG (Mw = 10,000)	74.4	3
	PEG (Mw = 4,000)	79.9	3
	PEG (Mw = 6,000)	75.2	3
Polyacrylate	Polyacrylate	32.5	4
	Span 80	32.7	4

서 합성한 입자들은 기존의 공침법으로 합성한 경우보다 50 nm 크기의 입자들이 좀 더 많이 보이지만 50~500 nm 크기의 판 형태들이 혼재하고, 작은 입자들 대부분이 큰 덩어리 형태로 agglomeration되어 있는 형태를 보이고 있다(Figure 2(h)). 따라서 PEG (Mw = 4000)를 분산제로 사용하여 개량된 공침법으로 copper chromite를 합성하는 경우에는 입자의 agglomeration을 방지하여 작고 균일한 형태의 촉매를 제조할 수 있었다(Figure 2(e)).

3.2. Copper chromite 촉매의 반응성

Dodecanol 합성을 위한 수소화 반응은 반응물 methyl dodecanoate 및 합성한 copper chromite 촉매 하에서 수소를 공급함으로써 진행되었다. 수소화 반응의 진행정도 및 최종 생성물의 혼합물은 GC 및 GC/MSD로 분석하였다. 생성물은 dodecane, dodecanol, methyl dodecanoate 및 dodecyl dodecanoate로 GC retention time은 각각 9.39, 11.86, 12.36 및 21.24 min이었고 각각의 성분의 표준물과 GC retention time이 일치했다. 또한 혼합생성물의 GC/MS 분석 결과, 위에서 언급한 GC retention time에 따라 M/e는 170, 186, 214 및 368으로 각각 표준물의 MS spectrum과 일치했다. 주생성물인 dodecanol의 ¹H-NMR data는 0.87 (t), 1.29 (m), 1.58 (m) 및 3.65 (t) ppm으로 dodecanol임을 재확인할 수 있었다.

세라믹법 및 공침법으로 합성한 촉매의 반응성을 살펴보았다. 반응 온도 280 °C, 반응압력 100 atm 및 촉매량은 methyl dodecanoate 대비 10 wt%의 반응조건에서 dodecanol을 합성하기 위하여 methyl dodecanoate의 수소화반응을 살펴보았다. 수소화반응은 생성물인 dodecanol이 반응시간을 증가시켜도 더 이상 생성되지 않을 때까지 진행하였다 (세라믹법으로 합성한 copper chromite촉매는 8 h 반응 종료함).

위의 2종류의 촉매를 사용한 경우, 반응 4 h 후 반응혼합물 중 dodecanol 성분은 64.0 및 7.1%, 반응물 methyl dodecanoate는 12.3% 및 83.6%를 보였다. 공침법으로 합성한 촉매의 경우 반응 4 h 이후 dodecanol성분이 더 이상 증가하지 않았고, 세라믹법으로 합성한 촉매의 경우는 반응 8 h 후 22.0%로 연속적인 증가를 보이는 경향으로 보아 공침법으로 합성한 촉매가 동일한 반응조건에서 반응성이 높음을 볼 수가 있다(Table 1). 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 copper chromite 촉매의 반응성이 촉매의 크기 및 크기의 균일성에 영향을 받음을 암시한다.

따라서 기존의 공침법을 개량하여 분산제의 사용으로 입자의 agglomeration을 방지하고, 크기가 작고 균일한 크기분포의 입자를 합성

Table 2. The Effect of the Reaction Temperature at 240 atm on the Formation of Dodecanol

Reaction temperature (°C)	Dodecane (%)	Dodecanol (%)	Methyl dodecanoate (%)	Dodecyl dodecanoate (%)
200	0	8.7	88.6	1.5
250	0	93.8	2.5	3.2
280	0.9	95.7	1.7	1.2
310	12.5	78.5	2.0	2.5

Table 3. The Effect of the Reaction Pressure at 280 °C on the Formation of Dodecanol

Reaction pressure (atm)	Dodecane (%)	Dodecanol (%)	Methyl dodecanoate (%)	Dodecyl dodecanoate (%)
100	1.3	68.9	10.8	18.6
150	2.7	87.3	3.0	14.7
200	3.0	90.5	3.0	.0
240	0.9	95.7	1.7	1.2
300	2.2	95.3	1.2	0.8

하였다. PEG 분산제를 사용하여 합성한 촉매의 반응성을 보면, PEG (Mw = 4000)의 경우 반응 3 h 후에 dodecanol성분이 68.0%에서 79.9%, 반응물인 methyl dodecanoate성분은 이와 반비례하여 13.0%에서 5.5%를 보인다. 반응 3 h 이상을 초과하면 dodecanol의 성분은 증가하지 않고 감소하는 경향을 보이는데 dodecanol의 환원이 더 진행되어서 dodecane이 생성되기 때문이다. 촉매의 평균크기가 40 nm로 가장 작고, 균일한 PEG (Mw = 4000)에서 합성한 촉매가 dodecanol성분 79.9%로 가장 높은 반응성을 보인다. 촉매의 크기가 비교적 작고, 균일한 PEG (Mw = 600), PEG (Mw = 1000), PEG (Mw = 6000)에서 합성한 촉매들도 74.4%에서 75.2%로 높은 반응성을 보였다. PEG (Mw = 200)에서 합성한 촉매의 반응성은 dodecanol 성분이 68.0%로 비교적 낮지만, 기존의 공침법으로 합성한 촉매의 경우인 64.0% 보다는 높다. 전자는 입자가 agglomeration된 판형을 보이지만, 기존의 공침법으로 합성한 촉매의 경우 보다 더 작은 크기를 가짐에 기인한다. 입자의 크기제어가 만족스럽게 되지 못한 polyacrylate 및 span 80 분산제를 사용하여 합성한 촉매의 반응성은 dodecanol성분이 각각 32.5% 및 32.7%로 기존의 공침법으로 합성한 촉매의 경우보다 낮은 반응성을 보이는 것과 그 경향이 잘 일치한다. 따라서 입자의 크기가 작고 균일할수록 촉매입자의 분산성 및 비표면적이 증가하므로 copper chromite 촉매의 반응성은 증가하는 경향을 보인다.

3.2.1. 반응온도의 영향

위에서 살펴본 바와 같이 PEG (Mw = 4000)를 사용하여 합성한 copper chromite 촉매는 입자의 크기가 작고 균일한 크기를 보였다. 또한 dodecanol합성을 위한 수소화반응성도 높았다. 따라서 이 촉매의 최적화된 반응조건을 구하기 위하여 아래와 같이 연구를 진행하였다.

240 atm의 반응압력에서 copper chromite촉매의 양은 methyl dodecanoate대비 10 wt%를 사용했고 반응온도를 200 °C에서 310 °C로 변화시켰다. 반응물인 methyl dodecanoate성분의 온도에 따른 변화를 살펴보면, 반응온도 200 °C에서는 88.6%, 310 °C에서는 2.0%로 반응온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다(Table 2). 200 °C에서 dodecanol성분은 8.7%였고 280 °C까지 반응온도의 상승에 따라 95.7%로 증가하는 경향을 보이지만, 310 °C에서는 반응온도가 상승함에도

불구하고 dodecanol성분은 오히려 78.5%로 감소하는 현상을 보인다. 이러한 현상은 반응온도 증가에 따른 dodecane성분의 변화에서 설명이 가능하다. Dodecane성분이 280 °C에서 0.9%, 310 °C에서 12.0%로 증가하는 추세를 보인다. 이러한 현상은 일정온도 이상의 반응온도에서는 생성된 dodecanol을 더욱 더 환원시켜 dodecane을 생성하는 것이다. 따라서 가장 적합한 반응온도는 280 °C이다.

3.2.2. 반응압력의 영향

최적화된 반응압력을 구하기 위하여 다음과 같은 반응조건을 설정하였다. 반응온도를 280 °C로 copper chromite 촉매량을 10 wt%로 하고 반응압력을 100 atm에서 300 atm으로 변화시켰다. 반응압력이 100 atm에서 300 atm으로 상승함에 따라 반응물 methyl dodecanoate는 10.8%에서 1.2%로 감소하는 경향을 보인다(Table 3). 하지만, dodecanol성분은 100 atm에서 240 atm으로 반응압력이 상승함에 따라 68.9%에서 95.7%로 상승하지만 300 atm에서는 95.3%로 더 이상 증가하지 않는다. 300 atm 반응압력에서는 생성된 dodecanol이 더 환원되어 dodecane이 생성되기 때문이다. 따라서 최적화된 반응압력은 240 atm이다.

3.2.3. Copper chromite 촉매량의 영향

Copper chromite 촉매의 양을 최적화하기 위하여 반응온도 280 °C, 반응압력 240 atm에서 촉매의 양을 methyl dodecanoate 대비 0.5 wt%에서 10 wt%로 변화시켰다. 촉매의 양을 0.5 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 반응물 methyl dodecanoate는 7.1%에서 1.2%로 감소하는 경향을 보였고, dodecyl dodecanoate 성분은 39.3%에서 1.7%로 큰 폭으로 감소함을 보였다(Table 4). 촉매량을 0.5 wt%에서 5 wt%로 증가시켰을 때, dodecanol성분은 53.0%에서 95.5%로 증가하지만 10 wt%로 증가시켰을 때는 95.7%로 더 이상 크게 증가하지는 않았다. 최적화된 반응조건은 반응온도, 반응압력 및 copper chromite 사용량이 280 °C, 240 atm 및 5 wt%이다.

4. 결 론

구리-크롬 산화물 촉매를 합성하기 위하여 세라믹법, 공침법, 개량

Table 4. The Effect of the Catalyst Concentration at 280 °C at 240 atm on the Formation of Dodecanol

The amount of catalyst (wt%)	Dodecane (%)	Dodecanol (%)	Methyl dodecanoate (%)	Dodecyl dodecanoate (%)
0.5	0.0	53.0	7.1	39.3
2	0.3	65.7	7.0	24.2
5	0.6	95.5	0.8	1.8
10	0.9	95.7	1.2	1.7

된 공침법을 사용하였으며, 개량된 공침법에 사용된 분산제로는 PEG (Mw = 200), PEG (Mw = 600), PEG (Mw = 1000), PEG (Mw = 2000), PEG (Mw = 4000), PEG (Mw = 6000), Span 80 및 polyacrylate를 사용하였고 세라믹법으로 합성한 copper chromite를 제외한 것은 무정형임을 확인하였다. 기존의 공침법으로 합성한 copper chromite와 비교하여 분산액하에서 합성된 copper chromite 입자의 크기가 작고, 크기 분포가 균일한 형태를 보였고, PEG (Mw = 4000)을 주형물질로 하였을 때 30~50 nm 크기로 입자가 가장 작고 균일한 분포를 나타내었다.

세라믹법, 공침법, 개량된 공침법으로 각각 합성된 copper chromite를 사용하여 dodecanol의 합성을 위한 수소화반응 결과는 PEG (Mw = 600), PEG (Mw = 1000), PEG (Mw = 4000), PEG (Mw = 6000)을 분산제로 사용하여 입자의 크기가 작고 균일한 촉매가 3 h에 74.3%에서 79.9%의 높은 dodecanol 성분을 나타내었다.

촉매의 최적화된 반응조건을 구하기 위해 PEG (Mw = 4000)을 분산제로 하여 합성한 copper chromite를 촉매로 사용하여 반응온도, 반응압력 및 촉매량을 변화시켰다. 280 °C, 240 atm 및 5 wt% 촉매량을 사용한 반응조건이 최적화된 조건이었고 dodecanol의 수율은 95.5%였다.

참 고 문 헌

1. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York (1988).
2. H. C. Kang, B. M. Lee, J. H. Yoon, and M. J. Yoon, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **78**, 423 (2001).

3. K. Noweck and H. Ridder, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. W. Gerhartz, **A 10**, 277, VCH, Weinheim, Germany (1987).
4. Korea Fine & Specialty Chemical General Book, Ciscem.com Co., Ltd., Seoul (2004).
5. E. F. Hill, G. R. Wilson, and E. C. Steinle, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1917 (1954).
6. U. P. Patent 2375495 (1945).
7. S. Ono and T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **26**, 232 (1953).
8. K. Folkers and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1145 (1932).
9. T. L. Mount and H. J. Dutton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 67 (1967).
10. S. Koritala, E. Selke, and H. J. Dutton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **50**, 310 (1973).
11. U. S. Patent 4,982,020 (1991).
12. R. Prasad, *Meter. Lett.*, **59**, 3945 (2005).
13. L. Patron, V. Pocol, O. Carp, E. Modrogan, and M. Brezeanu, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1269 (2001).
14. A. M. Kawamoto, L. C. Pardini, and L. C. Rezende, *Aerosp. Sci. Technol.*, **8**, 591 (2004).
15. U. S. Patent 6,048,820 (2000).
16. Korea Patent, 0,040,809 (2002).
17. U. S. Patent 5,726,334 (1998).
18. M. C. van Engelen, H. T. Teunissen, J. G. de Vries, and C. J. Elsevier, *J. Mol. Catal. A.*, **206**, 185 (2003).
19. C. S. Narasimhan, V. M. Deshpande, and K. Ramnarayan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1112 (1989).