

메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화에서 2가 알코올의 이합체 형성 부반응 억제효과

신국승^{1,3}, 차미선¹, 강경구^{2*}, 이창수^{3*}¹롯데케미칼 연구소, 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115²동의대학교 공과대학 화학공학과, 47340 부산광역시 부산진구 엄광로 176³충남대학교 공과대학 응용화학공학과, 34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2023년 5월 14일 접수; 2023년 6월 3일 수정본 접수; 2023년 6월 6일 채택)

Inhibition of Side Reactions Forming Dimers of Diols in the Selective Hydrogenation of Methacryl Aldehyde

Kook-Seung Shin^{1,2}, Mi-Sun Cha¹, Kyoung-Ku Kang^{2*}, and Chang-Soo Lee^{3*}¹Lotte Chemical R&D Center, 115 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34110, Korea²Department of Chemical Engineering, Dong-Eui University, 176 Eomgwang-ro, Busanjin-gu, Busan 47340, Korea³Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received for review May 14, 2023; Revision received June 3, 2023; Accepted June 6, 2023)

요 약

Ru-MACHO-BH 촉매는 α , β -불포화 알데히드 화합물들의 카르보닐기(carbonyl group)만을 선택적으로 수소화 반응을 수행할 수 있다. 그러나 α , β -불포화 알데히드의 수소화 반응은 불균일 딜즈-앨더 반응을 수반하여 부산물인 이합체를 다량 생성한다. 본 연구에서는 Ru-MACHO-BH (Carbonyl hydrido (tetrahydroborato) [bis (2-diphenyl phosphino ethyl) amino] ruthenium(II)) 촉매를 이용하여, α , β -불포화 알데히드의 한 종류인 메타아크릴 알데히드(methacryl aldehyde) 화합물의 카르보닐기만 선택적으로 수소화 반응을 시켜 메타아릴 알코올(methallyl alcohol)을 합성하며, 동시에 2가 알코올을 부반응 억제제로 적용하였다. 이 결과는 모노 에틸렌 글리콜(mono ethylene glycol)이 이합체의 생성을 현저히 저감시킬 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 비닐기의 화학적 상호작용을 효과적으로 억제할 수 있는 하이드로퀴논을 사용하여 메타아크릴 알데히드에 존재하는 비닐기의 이합체 형성을 효과적으로 억제할 수 있었으며, 결국 메타아크릴 알데히드의 전환율을 상승시킬 수 있었다. 최종적으로, 고가의 귀금속 균일촉매인 Ru-MACHO-BH의 투입량을 1/10로 줄인 상태에서 원하는 생성물인 메타아릴 알코올의 선택도는 약 90% 이상, 수율은 약 80% 이상을 확보할 수 있었다. 이 결과는 수율 감소를 최소화하는 동시에 고가의 촉매 사용량을 저감하여 경제성을 향상시킬 수 있는 방법을 찾을 수 있게 하였다.

주제어 : 불균일 딜즈-앨더 반응, α , β -불포화 알데히드, 2가 알코올, 선택적 수소화

Abstract : The homogeneous catalyst, Ru-MACHO-BH, selectively performs hydrogenation reactions only on the carbonyl group of α , β -unsaturated aldehyde compounds with extremely high reactivity and selectivity. However, the hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes involves a heterogeneous Diels-Alder reaction, resulting in the formation of significant amounts of byproducts, such as dimers. In this study, we used the Ru-MACHO-BH catalyst (Carbonyl hydrido (tetrahydroborato) [bis (2-diphenyl phosphino ethyl) amino] ruthenium(II)) to selectively hydrogenate the carbonyl group of a specific type of α , β -unsaturated aldehyde called methacryl aldehyde, leading to the synthesis of methallyl alcohol. Simultaneously, we applied diols to inhibit the formation of byproducts. The results demonstrate that monoethylene glycol can significantly reduce the formation of diols. Based on these results, we effectively suppressed the formation of dimers containing vinyl groups in methacryl aldehyde by using hydroquinone, which can efficiently inhibit the chemical interaction of vinyl groups. Consequently, the conversion rate of methacryl aldehyde was increased. Ultimately, by reducing the amount of the expensive homogeneous catalyst Ru-MACHO-BH to 1/10, we achieved a selectivity of over 90% and a yield of over 80% for the desired product, methallyl alcohol. These results provide a method to minimize yield reduction while reducing the usage of expensive catalysts, thereby improving cost-effectiveness. We expect that the reaction could be applied to various kinds of selective hydrogenation and has been successfully run on an industrial scale.

Keywords : Hetero Diels-Alder reaction, α , β -unsaturated aldehyde, Diol, Selective hydrogenation

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5896 (Chang-Soo Lee)

E-mail: kyukukang@deu.ac.kr; Tel: +82-51-890-1869 (Kyoung-Ku Kang)

doi: 10.7464/ksct.2023.29.2.79 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

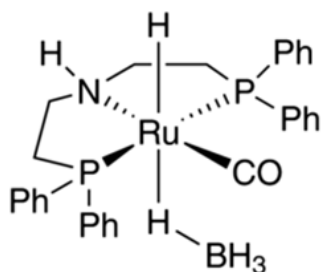
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

α , β -불포화 알코올(α , β -unsaturated alcohol)은 의약품, 향료 및 향수 등 다양한 정밀 화학 제품의 원료로 사용되며, 산업적으로 매우 유용하다[1]. 이러한 α , β -불포화 알코올은 출발물질, 즉 원료의 종류에 따라서 생산 방법이 구분된다[2]. 첫번째 방법은 아릴계 클로라이드(allylic chloride) 화합물을 가수분해하는 것이다. 원료로 사용되는 아릴계 클로라이드 화합물은 클로로-알칼리(chlor-alkali)공정에서 얻어진 염소가스를 이용하여 제조된다[3]. 그러나 이러한 방법은 환경규제 대상물질인 염소가스를 사용하기 때문에 휘발성 유기화합물에 해당되고 현재 많은 상업 생산라인이 가동 중지되었거나 폐쇄된 상태이다[4,5]. 다른 방법으로는 α , β -불포화 알데하이드(α , β -unsaturated aldehyde)의 카르보닐기(carbonyl group)만을 선택적으로 수소화하여 생산하는 방법이 있다[1]. 이 생산법은 아릴계 클로라이드 화합물을 사용하는 방법과 비교하여 친환경적이다. 그러나 합성 과정에서 발생하는 다양한 부반응들로 인해 부산물들이 발생하여 생산성과 경제성에 많은 제약이 있다[2].

α , β -불포화 알데하이드는 카르보닐기와 비닐기(vinyl group)를 함께 갖는 화합물이다. 열역학적으로는 비닐기의 수소화가 카르보닐기의 수소화보다 우세하다[6]. 또한, 생성된 α , β -불포화 알코올이나 케톤(ketone)의 추가적인 수소화에 의해 포화 알코올로 전환될 수 있기 때문에, 높은 화학적 선택성을 필요하다. 따라서, 선택적 수소화를 위한 촉매 연구가 적극적으로 진행되고 있다. 촉매는 크게 균일 촉매와 불균일 촉매로 구분되며 재사용이 용이한 불균일 촉매를 상업 공정에서 주로 사용한다[7-9]. 하지만 상업적 측면에서 이점이 많은 불균일 촉매는 일반적으로 균일촉매보다 낮은 수소화 선택성을 가지므로 선택적 수소화에 적합하지 않다. 따라서 안정성과 회수가 비교적 용이하며, 생성물의 화학적 선택성이 우수한 균일촉매가 높은 평가를 받고 있다[10]. 특히, 경제성과 대량생산 측면에서 유리한 집게형 리간드(pincer ligand)와 배위된 Ru-MACHO-BH (Scheme 1)는 균일촉매로 높은 평가를 받고 있으며, 다양한 α , β -불포화 알데하이드의 선택적 수소화 연구에 활용되고 있다[11].

촉매의 화학 선택성과 무관하게 α , β -불포화 알데하이드의 화학 선택적 수소화는 반응물의 종류에 따라 다양한 부반응들을 수반한다. 일반적으로 α , β -불포화 알데하이드의 선택적 수소화용 촉매의 성능 평가에는 크로톤 알데하이드(crotonaldehyde)나

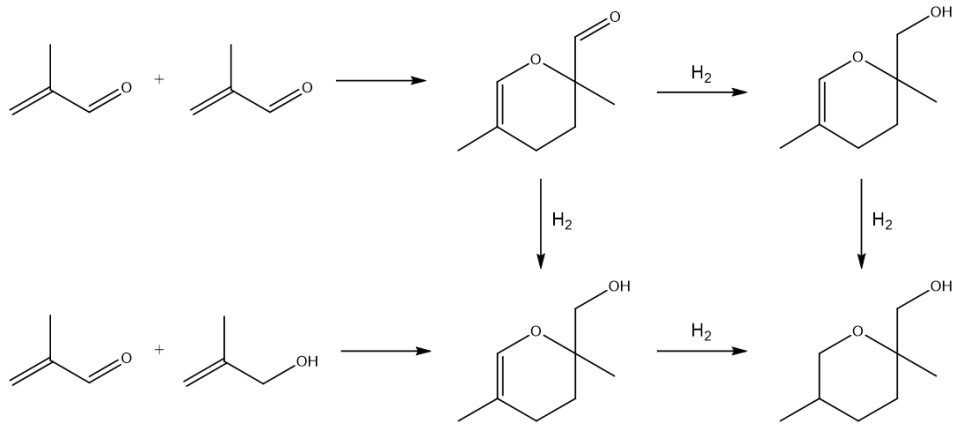
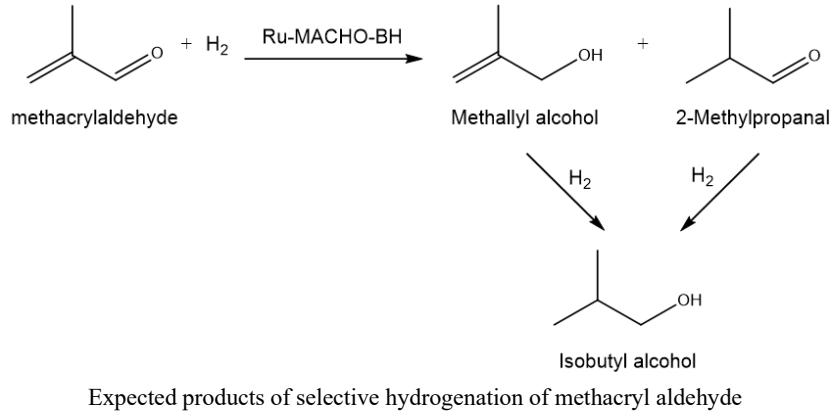


Scheme 1. The structure of Ru-MACHO-BH catalyst.

신남 알데하이드(cinnamaldehyde)가 반응물로 주로 이용된다[12, 13]. 이 두 반응물은 촉매의 선택적 수소화 성능 확인에 유용할 뿐만 아니라, 반응물 자체가 화학적으로 안정하고 부반응이 발생할 가능성이 비교적 적기 때문에 모델반응의 반응물로 활용된다[1]. 그러나 원하는 생성물에 따라 반응물로 다양한 α , β -불포화 알데하이드를 사용해야하기 때문에 부반응 발생의 가능성은 항상 존재한다. 메타아릴 알코올(methally alcohol)을 생산하기 위해서는 메타아크릴 알데하이드(methacryl aldehyde)를 반응물로 사용한다. 메타아크릴 알데하이드의 경우에는 비닐기가 가장 말단에 위치하며, 알파탄소(α -carbon) 위치에 있는 메틸기(methyl group)는 비닐기에 전자를 공급해줄 수 있는 전자공여체로 작용할 수 있기 때문에, 다양한 부반응을 유발할 수 있는 잠재적 가능성이 더 높다. 발생 가능성이 있는 메타아크릴 알데하이드의 부반응은 이합체나 중합체를 형성하는 반응이다. 우선, 메타아크릴 알데하이드는 상온에서 빛에 의한 양성자 이동(proton transfer)을 통해 이합체(dimer)를 형성할 수 있다[14]. 또한, 비닐기 간의 자발적인 중합반응으로 인하여 중합체를 생성할 수도 있다[15]. 그리고 α , β -불포화 알데하이드인 메타아크릴 알데하이드 반응성이 높은 친다이엔체(dienophile)로 작용하여 불균일 딜즈-엘더 반응(hetero Diels-Alder reaction)에 참여할 수 있다. 이로 인하여 이합체 화합물인 고리화합물인 피란유도체(pyran derivatives)를 형성할 수 있다[16]. 비록 수소화 반응이 고압반응기 내에서 빛이 차단된 상태에서 수행되어 양성자 이동에 의한 이합체 생성 부반응이 발생할 가능성은 희박하지만, 중합반응과 딜즈-엘더 반응은 모두 수소화 과정 중에 충분히 발생할 가능성이 있다. 이러한 부반응들은 α , β -불포화 알코올의 수율을 저하시키는 중요한 원인이 된다. Scheme 2는 메타아크릴 알데하이드의 수소화 반응 중에 발생이 가능한 대표적인 부반응들을 보여준다.

메타아크릴 알데하이드의 수소화 과정에서 이합체를 형성하는 부반응은 수소화 반응과 별개로 독립적인 경쟁반응이다 [14]. 이러한 경쟁반응은 촉매의 투입량을 증가시키면 원하는 반응인 수소화 반응속도를 증가시켜 손쉽게 저감시킬 수 있다[17]. 하지만 높은 화학 선택성을 갖는 수소화 촉매는 일반적으로 분리와 회수가 어려운 귀금속 균일촉매인 경우가 많으며, 촉매의 투입량의 증가는 수소화 반응의 경제성이 악영향을 끼치게 된다. 따라서 촉매의 투입량을 최소화하면서도 부반응을 억제하여 원하는 생성물의 수율을 높일 수 있는 방법은 촉매의 투입량과 생성물의 분리공정 등을 고려하여 촉매공정의 상업화를 결정하는 중요한 근거가 된다.

본 연구는 선택적 수소화 성능이 우수한 Ru-MACHO-BH를 촉매로 이용하여 메타아크릴 알데하이드를 직접 수소화하여 메타아릴 알코올을 합성하는 과정에서 이합체 형성 부반응을 억제하는 방법을 제안한다. 이를 위하여 고압반응기 내에서 수행된 수소화 반응에서는 반응물인 메타아크릴 알데하이드의 관리를 통하여 비닐기의 중합이나 양자전달에 의한 이합체 형성을 인위적으로 최대한 억제하였다. 또한, 분자의 구조와 크기가 서로 다른 2가 알코올들을 억제제로 첨가하여 딜즈-엘더 반응에 의한 이합체 형성을 억제하였다. 이러한 억제제의 효과는



Scheme 2. Side reactions to be expected during hydrogenation of methacryl aldehyde.

촉매 반응결과로 확인하였으며, 이를 토대로 부반응들의 예상되는 반응경로를 파악하였다. 이 연구는 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화 반응에서 2가 알코올의 부반응 억제제로서의 가능성을 제시한다.

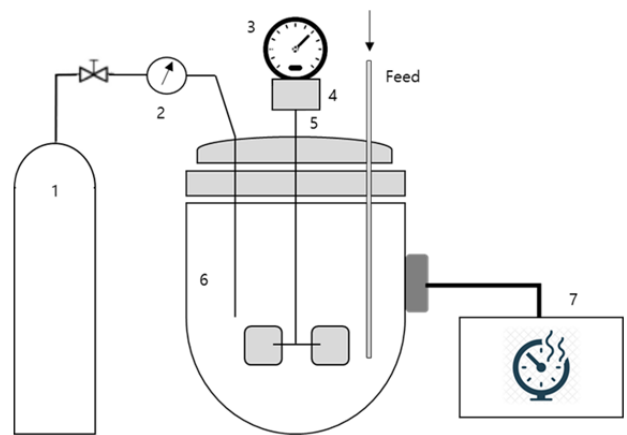
2. 실험방법

2.1 재료

반응물로 사용된 메타아크릴 알데히드는 한국 롯데케미칼에서 상업 생산되는 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate, 순도: 94%)의 중간체를 정제하지 않고 직접 사용하였다. 촉매는 Takasago사의 Ru-MACHO-BH를 사용하였으며, 촉매의 활성을 안정적으로 유지하기 위해 Sigma-Aldrich사의 KOH(순도 99.95%)를 조촉매로 사용하였다. 반응 중에 발열을 제어하고, 정제과정 중 생성물인 메타아릴 알코올과의 비점 차를 이용한 분리를 용이하게 하기 위해 Sigma-Aldrich사의 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol, 순도 99.5 %)를 용매로 사용하였다[21]. 부반응인 불균일 디엘서-앨더 반응을 제어하기 위해 Sigma-Aldrich사의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, 순도 99.99%), 피나콜(pinacol, 순도 98%) 및 4-tert-부틸카테콜(4-tert butylcatechol, 순도 99%) 및 하이드로퀴논(HQ: hydroquinone, 순도 99%)을 첨가제로 사용하였다.

2.2 선택적 수소화 반응

반응기를 포함한 촉매 반응시스템은 Scheme 3에 도시하였다. 촉매 반응기는 Parr사에서 제작한 반 회분식 고압반응기 Model No. 4563 사용하였다[18]. 반응기는 자동온도 및 압력



1. Hydrogen bomb, 2. Hydrogen inlet, 3. Pressure gauge, 4. Dynamic drive, 5. Mechanical stirrer, 6. Reactor, 7. Controller (pressure, heat)

Scheme 3. Schematic representation of hydrogen reaction system.

조절기, 수소가스 주입배관, 그리고 MFC(mass flow controller)로 구성하였다. 반응물(메타아크릴 알데히드), 용매(2-부톡시에탄올), 촉매(Ru-MACHO-BH), 조촉매(KOH), 그리고 부반응 억제제(2가 알코올)를 반응기 내에 투입한 후 체결하였다. 반응 시작 전에 반응기 내에 수소를 주입하여 잔류 공기를 수소로 제거하였다. 수소가스의 압력은 35 bar로 설정하였다. 반응온도는 130°C로 설정하고, 500 rpm으로 교반하며 온도를 상승시켰다. 반응기 내부온도가 130°C에 도달하면, 압력을 60 bar로 조절한 후 1시간 동안 반응을 진행하였다. 반응종료 후 반응기는 상온까지 냉각하였다. 생성물의 회수는 반응기 내에 존재하는 기체를 상압까지 배출한 후에 반응용기를 탈착하여 수행하였다. 생성물 분석은 Agilent사 GC model-7890A를 이용하여, DB-Wax capillary column(122-7032GC)를 장착하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 2가 알코올 종류에 따른 부반응 저감 효과

Table 1은 Ru-MACHO-BH 촉매 하에서 수행한 메타아크릴 알데히드의 수소화 반응의 결과를 나타낸다. 이전 연구에서 확인된 바에 따르면 Ru-MACHO-BH 촉매는 메타아크릴 알데히드의 수소화에서 약 99% 이상의 높은 전환율과 약 94%의 메타아크릴 알코올의 수율을 보였다[19]. 그러나 이전 연구에서 사용된 특정 반응조건은 부반응으로 인한 이합체 생성 진행도가 낮아서 억제효과를 평가하기에는 부적합하다. 메타아크릴 알데히드의 수소화 반응에서는 촉매의 투입량에 따라 수소화와 수소화 과반응 외에 중합반응과 양자전달에 의한 이합체 생성 반응 및 불균일 딜즈-앨더 반응에 의한 이합체를 생성반응이 부반응으로 수반된다. 부반응인 중합반응과 양자전달에 의한 이합체 생성 반응은 반응물의 적절한 관리를 통하여 충분히 제어 가능하다. 그러나 반응물 간의 화학반응에 의하여 진행되는 불균일 딜즈-앨더 반응은 독립적으로 진행되는 경쟁반응이다. 또한, 이 반응은 생성된 이합체의 수소화 과반응도 유발할 수 있으므로 Ru-MACHO-BH의 촉매의 선택적 수소화를 저해할 수 있다. 화학선택성이 우수한 촉매 하에서 수행하는 α , β -불포화 알데히드의 선택적 수소화에서 촉매의 투입량을 증가시키는 것은 부반응을 저감시킬 수 있는 손쉬운 방법이다[20].

이전 연구에서 나타난 Ru-MACHO-BH 촉매의 우수한 촉매활성은 적절한 촉매 투입량으로 인하여 이합체 생성 부반응이 감소한 반응 조건에서 나타난 결과이다.

Ru-MACHO-BH의 투입량을 기존 대비 1/10 수준으로 감소시켜 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화에서 2가 알코올이 이합체를 생성하는 부반응을 억제하는 효과를 평가하였다. Ru-MACHO-BH의 투입량 감소는 수소화 반응 속도를 저하시키고, 이합체를 생성할 수 있는 부반응의 기회를 추가로 제공하여 부반응의 진행을 증가시킬 수 있을 것으로 예상하였다. 촉매 투입량의 감소는 메타아크릴 알데히드의 전환율 감소와 생성물 분포를 일으켰다. 메타아크릴 알데히드의 전환율은 42.4%로 절반 이하로 감소하였으며, 원하는 생성물인 메타아크릴 알코올의 선택도는 35.4% 수준까지 떨어졌다. 이에 반해 이합체의 선택도는 49.9% 수준까지 증가하였다. 이 결과는 촉매 투입량 감소로 인하여 메타아크릴 알데히드의 수소화 및 수소화 과반응에 의한 반응 속도가 전환율을 고려하여 대략 1/4 수준으로 감소한 것이다. 반면에 이합체를 생성하는 불균일 딜즈-앨더 반응은 급격히 증가하여 반응에 참여한 메타아크릴 알데히드의 절반 이상이 이합체를 생성한 것을 나타냈다.

촉매 투입량을 줄여서 부반응에 의한 이합체 생성을 관찰할 수 있는 반응조건 하에서 세 종류의 서로 다른 2가 알코올의 부반응 억제효과를 관찰하였다. Figure 1은 2가 알코올에 의한 생성물들의 간의 생성비율 변화를 보여준다. 2가 알코올을 투입하지 않은 경우와 비교하여 모노 에틸렌 글리콜의 경우에는 억제효과가 확인되었으나, 피나콜과 4-tert-부틸카테콜은 부반응 억제효과가 거의 없었다. 모노 에틸렌 글리콜의 첨가로 메타아크릴 알데히드의 전환율은 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 13% 증가하였다. 그러나 생성물 중 이합체의 비율은 약 32.9%까지 17% 감소하였다. 수소화 및 수소화 과반응에 참여한 메타아크릴 알데히드는 대략 약 67% 수준으로 모노 에틸렌 글리콜을 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 17% 수준으로 증가하였다. 이는 전환율을 고려하여 수율로 환산하면 약 17% 증가하여 Ru-MACHO-BH의 수소화 활성도가 향상된 결과이며, 모노 에틸렌 글리콜이 Ru-MACHO-BH의 수소화 성능에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다.

모노 에틸렌 글리콜을 이합체 생성 억제하는 반응조건에서

Table 1. Hydrogenation of methacryl aldehyde with the addition of various diols

Diol	Yield (%)	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			a	b	c	d
¹⁾	94.3	99.8	94.5	1.6	3.0	0.9
-	15.0	42.4	35.4	13.1	1.6	49.9
Mono ethylene glycol	28.9	55.3	52.3	11.4	3.4	32.9
Pinacol	12.4	38.0	32.5	17.5	N.D.	50.0
4-tert-butylcatechol	14.9	40.4	37.0	17.1	N.D.	45.9

Reaction condition: reaction temp.: 130 °C; reaction time: 1 h; reactant: methacryl aldehyde 14 wt% for total weight, solvent: 2-butoxyethnaol 85.8 wt% for total weight; H₂ pressure: 60 bar; diol: mono ethylene glycol 0.04 wt%, pinacol 0.08 wt%, and 4-tert-butylcatechol 0.08 wt% for reactant; catalyst: 0.05 wt% for reactant. a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: isobutyl alcohol; d: oligomers

*Mono Ethylene Glycol

¹⁾Catalyst input: 0.5 wt% / reactant. Except for the catalyst amount, all reaction conditions are the same.

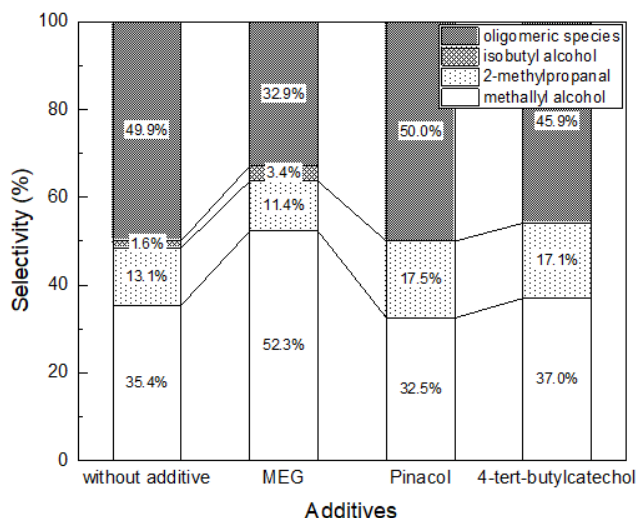


Figure 1. Product distribution in the hydrogenation of methacryl aldehyde as a function of the addition of various diols.

생성물의 분포변화는 부반응에 참여하는 화합물에 대한 간접적인 정보도 제공해준다. 모노 에틸렌 글리콜의 부반응 억제효과로 인하여 메타아릴 알코올의 증가와 이합체의 감소가 동시에 관찰되었다. 반면에 비닐기가 수소화되어 생성된 2-메틸프로판알과 이소부틸 알코올의 경우, 생성물 분포에서는 미세한 차이만 관찰되었다. 이 결과는 이합체의 생성에 참여하는 화합물이 반응물인 메타아크릴 알데히드 뿐만 아니라 생성물인 메타아릴 알코올도 이합체를 생성하는 부반응에 참여한다는 간접적으로 증거를 제시한다. 메타크릴 알데히드는 약간의 가열이나 빛 또는 산소와의 접촉에도 자발적인 반응이 발생하고 촉매가 추가되었을 때는 가속화되어 이합체를 형성한다[11]. 비닐기를 갖는 화합물이 이합체 생성 부반응에 참여하며, 모노 에틸렌 글리콜이 비닐기의 이합체 형성을 억제하는 효과를 갖는다는 것을 보여준다.

모노 에틸렌 글리콜과 비교하여 피나콜과 4-tert-부틸카타콜을 첨가한 경우에는 생성물 분포에 변화가 발견되지 않았다. 이는 피나콜과 4-tert-부틸 카타콜의 분자구조가 모노 에틸렌 글리콜보다 상대적으로 크기 때문에 그에 따른 입체장애(steric hindrance)가 더 크기 때문에 부반응 억제 효과가 낮은 것으로 추정된다[21]. 또한 4-tert-부틸카타콜은 모노 에틸렌 글리콜

대비 산 해리상수(pKa)가 낮아 상대적으로 강한 산(acid)이다. 이로 인하여 카르보닐 알데히드(carbonyl aldehyde)에 배위될 수 있고, 불균일 딜즈-엘더 반응이 촉진되고 이합체 또는 삼합체의 생성이 증가될 수 있다[22].

3.2 모노 에틸렌 글리콜 투입량에 따른 부반응 저감효과

이합체 형성 부반응에 억제효과를 갖는 모노 에틸렌 글리콜의 투입량에 따른 이합체 생성을 관찰하였으며, Table 2에 그 결과를 제시하였다. 모노 에틸렌 글리콜의 투입량 증가에 따라 메타아크릴 알데히드의 전환율은 증가하였다가 감소하는 경향을 보였다. 모노 에틸렌 글리콜의 투입량에 변화에 따른 전환율의 변화는 Ru-MACHO-BH의 촉매활성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. α, β-불포화 알데히드의 수소화에서 알코올을 수소 공급원으로 작용할 수 있다[2]. 하지만 수소가스를 직접 공급하는 것과 비교하여 반응 효율이 떨어진다[23]. 또한 수소 공급원으로 사용된 알코올이 케톤으로 전환되어 부산물의 양이 증가할 수 있다[24]. 알코올이 수소 공급원으로 작용할 수 있다는 것은 모노 에틸렌 글리콜이 Ru-MACHO-BH와 배위가 가능하다는 것을 의미한다. 또한, 직접 수소 가스를 공급하는 것과 알코올의 사이의 Ru-MACHO-BH 간의 경쟁적인 배위가 일어날 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 일반적으로 알코올을 수소 공급원으로 사용할 때는 작은 분자 크기의 메탄올 등이 주로 사용된다[25]. 따라서, 모노 에틸렌 글리콜이 Ru-MACHO-BH와 배위하여 수소화 반응에 참여할 가능성은 낮을 것으로 예상된다. 또한, 수소 공급원으로 사용된 모노 에틸렌 글리콜이 수소 공급원으로 직접 사용될 때와 비교하여 수소화 속도는 상당히 느릴 것으로 생각된다. 이러한 이유로 모노 에틸렌 글리콜의 투입량은 촉매의 투입량에 따라 메타아크릴 알데히드의 전환율에 영향을 미칠 것으로 추정할 수 있다.

Figure 2는 모노 에틸렌 글리콜의 투입량에 따라 생성물의 선택도 분포 변화를 보기 쉽게 보여준다. 앞서 언급한 결과와 같이 생성물 중 메타아릴 알코올과 이합체의 선택도 사이에 서로 대립 균형관계(trade-off)를 가지는 것을 확인할 수 있다. 전환율이 유사한 조건에서 이합체의 생성 비율은 약 60% 수준으로 유사하게 나타났다. 그러나 모노 에틸렌 글리콜의 투입량이 5 wt%일 때 전환율이 증가하면서 메타아릴 알코올의 선택도는 약 55%까지 증가하고, 이합체의 선택도는 약 30% 수준으로

Table 2. Reaction results from adding MEG (Mono Ethylene Glycol) wt% for reactant

Amount of added MEG (wt%)	Yield (%)	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			a	b	c	d
0	15.4	42.4	36.4	13.5	1.6	48.5
3	7.6	37.2	20.3	16.9	1.0	61.8
5	30.1	55.3	54.4	11.8	3.6	30.2
7	6.4	34.8	18.4	19.4	1.0	61.3
15	5.4	32.1	16.8	21	0.9	61.2

Reaction temp.: 130°C; Reaction time: 1 h; H₂ pressure: 60 bar; reactant: methacryl aldehyde 14 wt% for total weight, solvent: 2-butoxyethanol 85.8 wt% for total weight; catalyst: Ru-MACHO-BH 0.05 wt% for reactant. a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: Isobutyl alcohol; d: oligomers

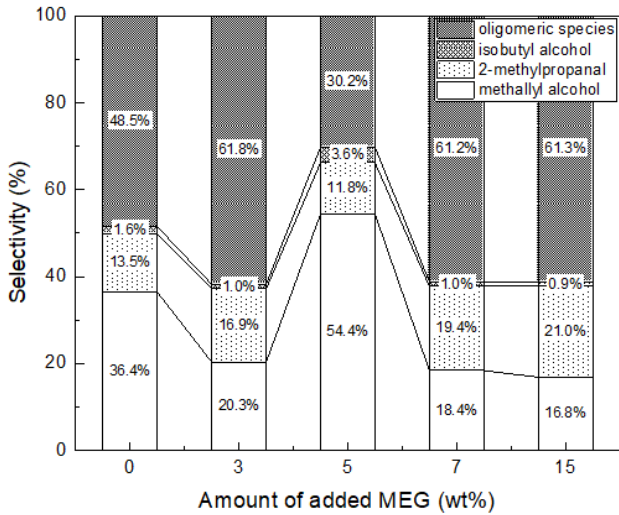


Figure 2. Product distribution in the hydrogenation of methacryl aldehyde as a function of the amount of added monomethyl glycol.

감소하였다. 이 결과는 모노 에틸렌 글리콜과 촉매 투입량 사이에서 이합체의 생성을 억제하는 최적의 조건이 존재하며, 메타아크릴 알데히드와 메타아릴 알코올 사이의 이합체를 형성 부반응이 억제하는 효과가 가장 크게 나타나는 것을 보여준다.

3.3 하이드로퀴논 투입량에 따른 부반응 저감효과

2가 알코올인 모노 에틸렌 글리콜이 메타아릴 알데히드의 선택적 수소화에서 이합체 생성 부반응을 억제할 수 있다는 것이 확인되었다. 그러나 2가 알코올의 분자형태나 크기가 억제 효과에 차이를 보였다. 또한, 생성물 분포의 변화를 통해 반응물인 메타아크릴 알데히드와 원하는 생성물인 메타아릴 알코올 간에서도 이합체 생성 부반응이 발생하며, 모노 에틸렌 글리콜이 반응물과 생성물 간의 이합체 생성 부반응의 억제에도 큰 효과를 보인다는 것이 확인되었다. 이 결과는 비닐기를 포함하는 화합물 간의 상호작용을 최소화하는 것이 효과적일 수 있다는 것을 시사한다.

비닐기 간의 화학결합을 방지할 수 있는 억제제가 이합체 생성 부반응 억제에 효과가 높을 수 있다는 것에서 착안하여 2가 알코올의 한 종류이면서 비닐기의 중합 중지제로 사용되는 하이드로 퀴논의 부반응 억제효과를 확인하였다. 하이드로 퀴논

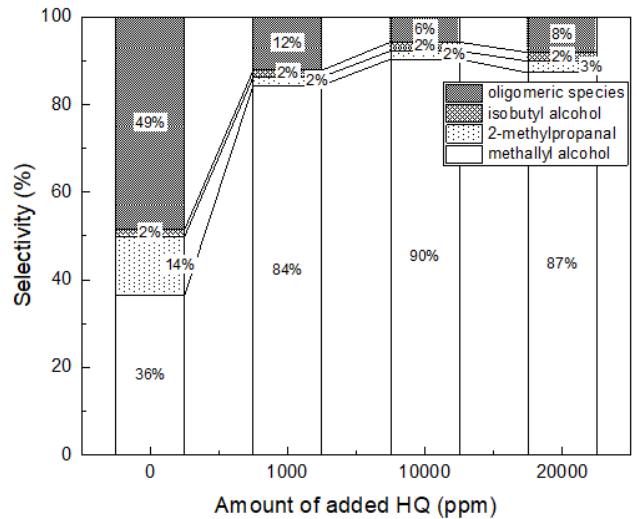


Figure 3. Product distribution in the hydrogenation of methacryl aldehyde as a function of the amount of added HQ.

은 비닐기를 포함하는 다양한 화합물에 수백 ppm을 투입하여 모노머 간의 중합을 억제하는 대표적인 중합 중지제이다[26]. 하이드로 퀴논의 중합 중지제로서의 특성은 환원력에 기인한다. 하이드로 퀴논의 두 알코올기는 수소 양이온을 제공하여 디페놀레이트 이온(diphenolate ion)을 형성할 수 있다. 하이드로 퀴논의 이 같은 특성은 환원제로서의 특성을 부여한다. 중합반응 중에는 생성된 자유 라디칼에 수소 원자를 제공하여 자유 라디칼을 안정화시키는 전자 공여체 역할을 하여 중합 중지제로 작용한다. 또한 동시에 반응 중에 수소원자를 공급하여 반응물의 추가적인 산화에도 방지효과를 갖는다[27,28].

Figure 3은 하이드로 퀴논을 이합체 생성의 특성을 평가하기 위하여 일반적인 중합 중지제로 투입하는 양보다 10~200 배까지 투입량을 변화시켜 투입량에 따른 부반응 저감효과를 확인한 결과를 보여준다. 또한, Table 3은 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화에서 하이드로 퀴논의 이합체 생성 부반응의 억제효과를 나타낸다. 하이드로 퀴논에 의한 이합체 생성 부반응 억제효과는 모노 에틸렌 글리콜과 비교하여 극적으로 향상되었으며, 이합체 생성 억제효과와 함께 메타아크릴 알데히드의 전환율도 상당히 증가하였다. 또한 메타아릴 알코올의 선택도가 향상되면서 이합체 생성 억제효과와 수소화 과정 중에 비닐기의 수소화에 의한 부산물인 2-메틸프로판알의 생성 억제에

Table 3. Reaction results from HQ (Hydro Quinone) wt% for reactant

Amount of added HQ (ppm)	Yield (%)	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			a	b	c	d
0	15.4	42.4	36.4	13.5	1.6	48.5
1,000	57.7	69.3	83.3	1.9	1.5	12.0
10,000	82.1	90.9	90.3	1.9	2.0	5.7
20,000	72.0	82.4	87.4	2.6	2.0	8.1

Reaction temp.: 130°C; Reaction time: 1 h; H₂ pressure: 60 bar; reactant: methacryl aldehyde 14 wt% for total weight, solvent: 2-butoxyethanol 85.8 wt% for total weight; catalyst: Ru-MACHO-BH 0.05 wt% for reactant. a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: Isobutyl alcohol; d: oligomers

도 상당히 우수한 효과를 보여서, 2-메틸프로판알과 이소부틸 알코올, 이합체의 선택도는 크게 감소하였다. 특히, 하이드로 퀴논의 투입량이 10,000 ppm인 경우에 전환율은 42.4%에서 약 90%까지 증가하였으며, 이합체와 2-메틸프로판알의 선택도는 각각 5.7%와 1.9% 수준까지 감소하여 메타아릴 알코올의 선택도를 약 90%까지 향상시켰다. 이러한 결과는 하이드로 퀴논은 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화 반응에서 수소 이온을 제공하여 이합체의 생성과 추가적인 산화반응을 억제할 수 있다는 것을 보여준다.

하이드로 퀴논은 디페놀레이트 이온을 생성하며 수소 이온을 공급하여 환원제로서 작용을 한다. 이러한 특성이 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화에서 우수한 특성으로 나타났다. 하지만, 환원력을 유지하기 위해서는 지속적인 수소이온의 소모하게 되며, 이는 하이드로 퀴논의 투입량에 따른 생성물 분포의 큰 변화를 수반해야 하는 것이 정상적이다. 그러나 하이드로 퀴논의 투입량이 10,000 ppm과 20,000 ppm인 경우에는 실질적인 투입량이 2배 이상 증가하였음에도 불구하고 전환율과 생성물 분포 모두에서 괄목할 만한 차이를 관찰되지 않았다. 이결과는 반응물의 투입량에 대하여 적절한 하이드로 퀴논의 투입량이 존재한다는 것을 의미한다. 하이드로 퀴논과 디페놀레이트 이온 사이의 반응은 가역적 산화환원 반응이다. 따라서 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화 반응에서 공급되는 수소에 의하여 하이드로 퀴논이 지속적으로 산화반응과 환원 반응을 오가며 수소이온을 공급할 수 있다는 것으로 보여준다. 또한 pKa는 약 9 정도로 염기성 환경에서도 음이온 중합을 방지하는데 효과를 갖는다[29]. 이러한 특성은 비닐기를 포함하는 메타아크릴 알데히드와 메타아릴 알코올의 이합체 형성 반응을 억제하는데 우수한 억제효과를 보였으며, 또한 비닐기의 수소화에 의한 부산물인 2-메틸프로판알의 생성 억제에도 동시에 효과를 나타낸 것으로 예상된다.

4. 결 론

Ru-MACHO-BH 촉매를 이용한 메타아크릴 알데히드의 선택적 수소화를 통하여 메타아릴 알코올 합성에서 이합체를 생성하는 불균일 딜즈-엘더 반응을 억제할 수 있는 방법을 제안하였다. 서로 다른 분자크기와 형태를 갖는 2가 알코올을 첨가하여 특정한 2가 알코올이 부반응인 불균일 딜즈-엘더 반응 억제할 수 있다는 것을 확인하였다. 이 중에서 분자크기가 상대적으로 작으며 분자구조의 선형성이 높은 모노 에틸렌 글리콜의 억제효과가 우수하게 나타났다. 이 결과는 입체장애가 상대적으로 작은 2가 알코올이 효과적인 억제효과가 발현한다는 것을 보여준다. 모노 에틸렌 글리콜의 부반응 억제효과에서 나타난 생성물 분포를 토대로 비닐기를 포함하는 화합물 간의 이합체 생성반응을 억제하는 것이 효과적이라는 것을 유추할 수 있었다. 특히, 반응물인 메타아크릴 알데히드와 생성물인 메타아릴 알코올 사이에서 모노 에틸렌 글리콜의 부반응 억제가 가장 효과적이라는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 비닐기의 화학적 상호작용을 효과적으로 억제할 수 있는 하이드

로 퀴논도 부반응의 억제효과가 우수할 것이라고 판단하였으며, 우수한 부반응 억제효과를 갖는 동시에 메타아크릴 알데히드의 전환을 향상에도 효과적이라는 것을 확인하였다. 최종적으로 고가의 귀금속 균일촉매인 Ru-MACHO-BH의 투입량을 1/10로 줄인 상태에서 원하는 생성물인 메타아릴 알코올의 선택도는 약 90% 이상, 수율은 약 80% 이상을 확보할 수 있었다. 이 결과는 α , β -불포화 알데히드의 선택적 수소화를 통한 α , β -불포화 알코올의 합성공정에 생성물의 수율 감소를 최소화하는 동시에 고가의 촉매 사용량을 저감하여 경제성을 향상시킬 수 있는 실마리를 제공할 수 있을 것이다.

감 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1A2C3004936).

References

- Xiaocheng, L. and Tiefeng, W., "Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review," *ACS Catal.*, **10**, 2764-2790 (2020).
- Hui, G., Yuchao, L., Cuncun, Z., Yanxia, Z., Xinpeng, G., Jinguo, H., Haofei, H., Ming, W., and Tingting, G., "Kinetics, mechanism, and simulation of hydrogen transfer reaction of α , β -unsaturated aldehydes to allylic alcohols," *AIChE Journal*, **7**(68), 1-15 (2022).
- Shyam, L. and Thanapalan, M., "The chlor-alkali process: Work in Progress," *Clean Techn Environ Policy*, **16**, 225-234 (2014).
- Jedidiah, C. and Aliyar M., "The chlor-alkali process: A review of history and pollution," *Environmental Forensics*, **17**(3), 211-217 (2016).
- Ko, J., Jang, Y., Jun, H., Bae, H., Lee, J., and Choi, C., "Development of Metal Oxide-based Photocatalyst Coated on Activated Carbon for Removing Volatile Organic Compounds," *Clean Technol.*, **28**(4), 285-29 (2022)
- Masazumi, T., Kensuke, T., Yoshinao, N., and Keiichi, T., "Rapid synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation," *Chem. Commun.*, **49**, 7034-7036 (2013).
- Sim, M., Lee, S., Kim, Y., Ku, H., Woo, J., Joshi R., and Jeon, J., "Scale-up Study of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Nepalese *Jatropha* Oil," *Clean Technol.*, **27**(2), 198-204 (2021).
- Lee, S. H., Jeon, J. H., Kim, J. C., and Ha, K. S., "Development of the Highly Dispersed Palladium-Nickel Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(2), 269-275 (2021).
- Baek, S. H., Yoon, K. H., and Shin, C. H., "Catalytic Ammonia Decomposition on Nitridation-Treated Catalyst of Mo-Al Mixed Oxide," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(1), 159-168 (2022).
- Zhaobin, H., Liangce, R., Jiang, W., Lei, Z., Zheng, W., and

- Kuiling, D., "Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13041-13045 (2012).
11. Sudakar, P., Gunniya, G., and Sungho Y., "Direct Heterogenization of the Ru-Macho Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds," *Inorg. Chem.*, **60**, 6881-6888 (2021).
 12. Faqiang, L., Iann, G., Maria, A., and Philippe, S., "Selectivity shifts in hydrogenation of cinnamaldehyde on electron-deficient ruthenium nanoparticles," *C.R.Chemie*, **21**, 346-353 (2018).
 13. Masazumi, T., Kensuke, T., Yoshinao, N., and Keiichi, T., "Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde to Crotyl Alcohol over Metal Oxide Modified Ir Catalysts and Mechanistic Insight," *ACS Catal.*, **6**, 3600-3609 (2016).
 14. Piyali, C., Arup, G., Monoj, S., and Tapas, C., "Barrierless Proton Transfer in the Weak C-H...O Hydrogen Bonded Methacrolein Dimer upon Nonresonant Multiphoton Ionization in the Gas Phase," *J. Phys. Chem. A*, **122**, 5563-5573 (2018).
 15. Barnard M., "Polymerization of methacrolein," U.S. Patent No. 2,993,878 (1956).
 16. Karpiak, N., Marshalok, H., Fedevich, M., Avdosieva, I., and Kovalskyi, Y., "Synthesis and biological activity of α -alkylacrolein dimers and their derivatives," *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **44**(11), 1334-1338 (2008).
 17. Shin-ichi, M., Shintaro, S., Koji, T., and Masato, S., "Organocatalytic head-to-tail dimerization of methacrolein via conjugate addition of methanol: an alcohol activation mechanism proved by electrospray ionization mass spectrometry," *Tetrahedron Lett.*, **52**, 6835-6838 (2011).
 18. An, J., Lee, C., and Jeon, J., "Catalytic Hydrogenation of Triglyceride in a Semi-batch Reactor," *Clean Technol.*, **25**(2), 101-106 (2019).
 19. Shin, K. S., Cha, M. S., and Lee, C. S., "Pretreatment for Improving Selective Hydrogenation Reaction of α , β -Unsaturated Aldehydes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **61**(1), 168-174 (2023).
 20. Zhaobin, H., Liangce, R., Jiang, W., Lei, Z., Zheng, W., and Kuiling, D., "Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13041-13045 (2012).
 21. Shizuka, S., Yasuko, O., and Jun, K., "Effects of Alcoholic Solvents on Antiradical Abilities of Protocatechuic Acid and Its Alkyl Esters," *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**(6), 1221-1227 (2004).
 22. Corey, E. J., "Catalytic Enantioselective Diels-Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1650-1667 (2002).
 23. Ronald, F., Zhihong, W., Haijun, J., Sandra, H., and Johannes, V., "Selective base-free transfer hydrogenation of α , β -unsaturated carbonyl compounds using i-PrOH or EtOH as hydrogen source," *Chem.-Eur. J.*, **24**(11), 2725-2734 (2018).
 24. Sean, C., Alen, H., and Robert, M., "Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes," *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2201-2237 (2004).
 25. Verónica, C., Rafael, E., Diego, L., Felipa, B., Antonio, R., Laura, A., Jesús, H., and Isabel, R., "Hydrogenation of α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds over Covalently Heterogenized Ru(II) Diphosphine Complexes on AlPO₄-Sepiolite Supports," *Catalysts*, **11**, 289 (2011).
 26. Pozdeeva, N. and Denisov, E., "Mechanism of Hydroquinone Inhibited Oxidation of Acrylic Acid and Methyl Methacrylate," *Kinet. Catal.*, **52**(4), 506-512 (2011).
 27. https://www.eastman.com/Literature_Center/D/D162.pdf (accessed Jun.2023).
 28. Mahoney, L., "Inhibition of Free-Radical Reactions. ii. 1. Kinetic Study of the Reaction of Peroxy Radicals with Hydroquinones and Hindered Phenols," *J. Am. Chem. Soc.*, **88**(13), 3035-3041 (1966).
 29. Runmin, H., Dan, L., Sisi, C., Jingang, Y., and Xinyu J., "A strategy for effective electrochemical detection of hydroquinone and catechol: Decoration of alkalization-intercalated Ti₃C₂ with MOF-derived Ndoped porous carbon," *Sens. Actuator B-Chem.*, **320**, 128386 (2020).