

노르말부텐으로부터 C₉-알데히드 합성에 관한 연구

전종기, 박성기[†], 박영권^{†*}

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182

[†]폴리머스넷
445-962 경기 화성시 정남면 고지리 162-8

[†]서울시립대학교 환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90

(2008년 8월 24일 접수; 2008년 9월 17일 수정본 접수; 2008년 9월 23일 채택)

A Study of C₉-aldehyde Synthesis from *n*-Butene

Jong-Ki Jeon, Seong-Ki Park,[†] and Young-Kwon Park^{†*}

Department of Chemical Engineering, Kongju National University
182, Gongju, Chungcheongnam-do 314-701, Korea

[†]Polymersnet Co. Ltd.
162-8 Goji-ri, Jeongnam-myun, Whaseong City, Gyeonggi-do 445-962, Korea

[†]Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul
90 Jeonnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received for review August 24, 2008; Revision received September 17, 2008; Accepted September 23, 2008)

요 약

본 연구의 목적은 노르말부텐을 이용하여 혼합옥텐을 합성하는 촉매와, 혼합옥텐을 합성가스와 함께 수소 포르밀 반응을 통해서 C₉-알데히드를 제조하기 위한 촉매를 개선하고자 하는 것이다. 노르말부텐의 이량화 반응을 위한 Ni/Al₂O₃ 촉매를 in-line 상태로 활성화 용액을 순환시키는 방법이 효과적이었다. 촉매의 비활성화의 원인을 분석한 결과, 이량화 반응실험에서 oligomer에 의한 촉매의 비활성화는 단순한 물리흡착 상태 또는 촉매의 세공 입구를 올리고머가 막는 현상 등에 의하여 반응활성점들이 반응에 참여하지 못하는 현상에 기인한 것으로 추정된다. 이량화 반응생성물 중에서 혼합옥텐을 분리하기 위하여 연속식 증류 장치를 사용하였는데, 환류비가 3 : 1 이상일 때 혼합옥텐의 순도가 99.57% 이상인 유분을 얻을 수 있었다. 혼합옥텐의 수소포르밀 반응에 의한 C₉-알데히드 제조 실험에서 Co 촉매계의 활성을 저하시키지 않으면서 촉매의 안정성을 높일 수 있는 배위자들의 성능을 조사한 결과, TPPO, NMP, NDMA, succinonitrile 등이 초기 활성을 증가시키며, 촉매의 회수과정에서 Co의 손실을 줄일 수 있는 리간드로 적합한 것으로 나타났다.

주제어 : 노르말부텐, 혼합옥텐, 니켈 촉매, C₉-알데히드, 코발트 촉매

Abstract : The purpose of this study is to upgrade the catalysts for synthesizing mixed octenes using normal butene and the catalysts for synthesizing C₉-aldehyde through hydroformylation of mixed octenes with syngas. The in-line activation method with circulating activating solution was effective for activation of the NiO/Al₂O₃ catalyst. The reason for catalyst deactivation may be ascribed to physisorbed materials or oligomers which block pore entrance and then prevent active sites from participating a reaction. Continuous distillation apparatus was used for separating mixed octenes from dimerization products. When reflux ratio was above 3 : 1, mixed

* To whom correspondence should be addressed
E-mail : catalica@uos.ac.kr

octene fraction of which purity was above 99.57% was obtained. In C₉-aldehyde synthesis through hydroformylation of mixed octenes, we investigated a performance of ligand which increased catalyst stability as well as activity of Co catalyst. The results indicated that TPPO, NMP, NDMA, and succinonitrile were suitable ligand for increasing initial activity and reducing loss of Co during catalyst recovery.

Key words : Normal butene, Mixed octene, Ni catalyst, C₉-aldehyde, Cobalt catalyst

1. 서 론

PVC 에 가장 많이 사용되는 가소제는 dioctyl phthalate (DOP) 와 diisononyl phthalate (DINP) 인데 무수프탈산에 2-에틸헥산을 또는 C₉-알코올(이소노닐알콜, Isononyl alcohol)을 각각 에스테르화 반응시켜 합성한다. DINP는 DOP 보다 저휘발성이고 열 저항력이 우수하여 PVC 제품의 고급화에 큰 효과가 있다. 또한 DOP의 유해성이 부각됨에 따라 DINP가 상대적 인 친환경성으로 인하여 국내외에서 사용량이 증가 추세에 있다[1].

한편, 국내에서 납사분해공장(NCC)을 보유한 석유화학기업에서는 에틸렌과 프로필렌을 생산하고 남는 C₄ 유분에서 butadiene, i-butene, butene-1을 추출하여 석유화학제품의 원료로 사용하고 있다. 상기의 제품을 제조하는데 사용하고 남는 C₄ 잔사유 중에는 활용 가능한 C₄ 올레핀으로서 butene-1과 butene-2가 포함되어 있다. 현재 C₄ 잔사유는 수소를 첨가하여 C₄ LPG 로

전환시킨 후 연료로 사용하고 있어 이 C₄ 잔사유를 원료로 사용하는 C₉-알코올 제조공정이 개발되면, PVC 가소제의 수입 대체 효과와 더불어 C₄ 유분 활용의 극대화를 이룰 수 있을 것이다. 최근에 C₄ 잔사유분 중에 포함된 노르말부텐으로부터 C₉-알코올을 제조하기 위한 연구가 주목을 받고 있다[2-14]. C₄ 잔사유 중의 노르말부텐으로부터 C₉-알코올을 제조하고, 무수프탈산과 반응하여 DINP를 제조하는 과정은 Figure 1과 같다. C₄ 잔사유로부터 C₉-알코올을 합성하는 공정은 크게 4단계로 구분되는데, 첫 번째는 C₄ 잔사유 중에 미량 포함된 부타디엔의 선택적 수소화(selective hydrogenation)에 의한 노르말부텐으로의 전환[15], 두 번째는 부텐의 이량화(dimerisation)에 의한 혼합옥텐의 제조[8, 15] 세 번째는 혼합옥텐의 수소포르밀 반응(hydroformylation)에 의한 C₉-알데히드의 제조[16], 그리고 마지막으로 C₉-알데히드의 수소화 반응(hydrogenation)을 통한 C₉-알코올의 제조공정이다[7,17]. C₄ 잔사유로부터 C₉-알코올을 합성하는 공정을 통해서 C₄ 유분 활용이 극대화되면 석유화학 공정의 생산성이 제고될 수 있을 뿐만 아니라, DOP보다 상대적으로 친환경 가소제인 DINP의 자급화를 이룰 수 있다.

상기 공정 중에서 부텐의 이량화 공정에는 균일계 촉매를 사용하는 IFP의 Dimersol X 공정과 불균일계 촉매를 사용하는 UOP의 Octol 공정이 있다[12, 13]. 불균일계 촉매 공정은 고정층반응기에서 40 - 100℃ 및 4.8 MPa 의 반응조건에서 부텐의 이량화반응을 수행하고 있는데, 균일계 촉매 공정에 비해 반응온도와 반응압력이 다소 높지만 부텐의 전환율, 옥텐의 선택도 및 분지도에서 상대적으로 유리하다. 불균일계 촉매로는 주로 Ni계 촉매를 사용하는데 촉매의 비활성화를 해결해야 하는 것이 과제로 남아있다. 혼합옥텐의 수소포르밀 반응에 의한 C₉-알데히드의 제조 공정은 주로 균일계 촉매를 사용하는데, 로듐계와 코발트계 촉매가 사용된다. 로듐계가 반응조건이 유리하지만 촉매의 가격이 상대적으로 고가라는 단점이 있다.

본 연구의 목적은 첫 번째로 노르말부텐을 이용한 혼합옥텐의 합성에 있어서 촉매의 활성화 및 비활성화된 촉매의 재생 방법을 개선하고자 하는 것이다. Ni 촉매의 활성화 방법으로써 산소에 의한 기상산화와 산화제에 의한 액상산화를 비교하였다. 또한 비활성화된 촉매 중의 침적 성분을 분석하여 비활성화의 원인을 분석하였다. 두 번째는 혼합옥텐을 합성가스를 사용하여 수소포르밀 반응에 의한 C₉-알데히드를 제조하기 위한 촉매로써 코발트 촉매의 개선방향을 찾고자하는 것이다. Co(CO)₈을 바탕으로 촉매의 반응성을 높이면서 안정성을 향상시키기 위한 리간드의 효과를 분석하였다.

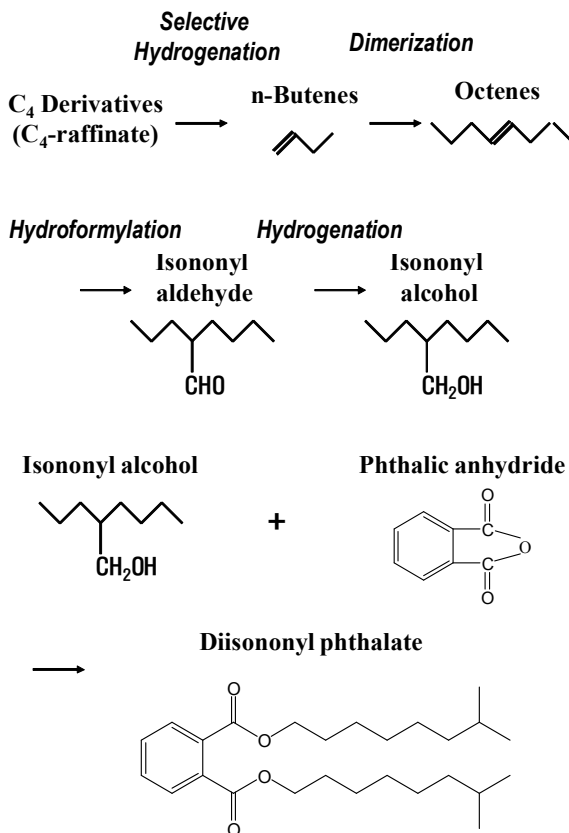


Figure 1. Diisononyl phthalate synthesis from C₄ raffinate.

2. 실험방법

2.1. 노르말부텐으로부터 혼합옥텐 제조 실험

촉매의 제조는 다음과 같은 단계를 거쳐서 실험에 사용하였다. 담체인 Al₂O₃ 50 g과 담체에 대하여 Ni 금속이 10 wt%가 되도록 제조한 Ni염 수용액 50 ml와 담체에 1 wt%가 되도록 P를 혼합하여 회전증발기를 이용하여 함침한 후 진공에서 건조하였다. 120°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

촉매의 활성화는 두 가지 방법으로 수행하였다. 첫 번째 방법은 공기 분위기 하에서 고온에서 소성하고, 글로브박스 내에서 Ni를 환원시킨 후에 반응기 안으로 투입하는 방법이다. 앞에서 제조한 촉매를 공기를 흘리면서 400°C에서 소성하였다. diethyl aluminium chloride (DEAC)와 AlCl₃의 톨루엔 용액을 NiO-P/Al₂O₃ 촉매와 혼합하여 잘 저어준 후 펜탄 또는 톨루엔으로 3회 세척하고 질소 분위기로 상온에서 건조시켰다.

두 번째 방법은 in-line 상태로 촉매를 활성화시키는 방법이다. 실제 공정에서는 다량의 촉매를 사용해야 하고, 또 비활성화된 촉매를 재생하여야 하기 때문에 in-line 상태로 촉매를 활성화시키는 방법을 사용하여야 한다. Figure 2와 같은 in-line 활성화 장치를 제작하여 촉매의 활성화에 사용하였다. 촉매의 활성화 방법은 다음과 같다. 50 ml 반응기(외경 1" × 길이 50 cm)에 촉매 50 g을 충전한 후 in-line 활성화 장치에 부착한다. 산화제로는 10% NaOCl 용액을 사용하여 24시간 이상 산화시켰다. 이때 산화제용액을 순환하면서 촉매를 활성화시킨 후 이량화반응을 실시한 실험결과와 활성화 용액의 순환 없이 반응기 내에 활성화용액을 채운 상태로 방치하여 산화시키는 방법을 비교하였다. 환원처리 방법은 다음과 같다. 활성화용액 저장 탱크에 정제된 톨루엔을 채운 후 장치에 연결한다. 펌프를 가동하여 톨루엔이 순환되도록 한다. 충분한 순환이 이루어진 후, 질소를 흘리면서 촉매에 묻어있는 톨루엔을 건조시킨다.

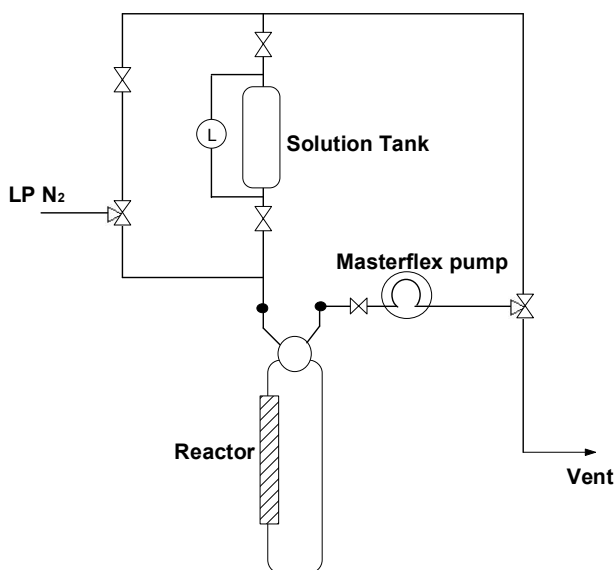


Figure 2. Schematic diagram of in-line activation.

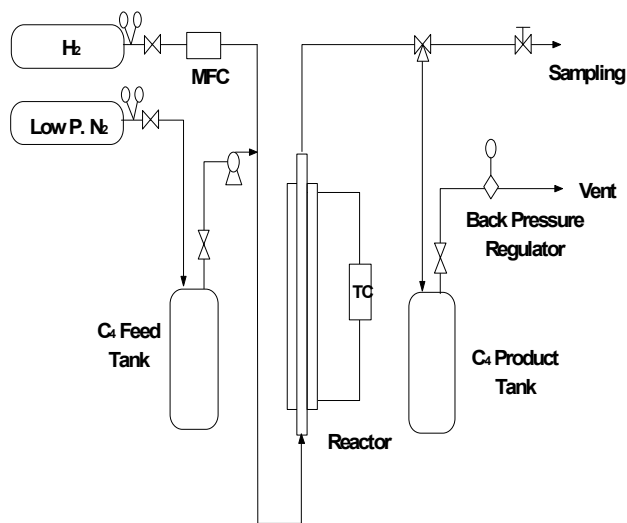


Figure 3. Experimental set-up for butene dimerization.

다음에 diethyl aluminium chloride (DEAC)와 AlCl₃의 톨루엔 용액을 탱크에 채운다. 펌프를 가동하여 활성화 용액을 순환시키면서 촉매를 활성화시킨다. 펌프를 정지하고 반응기 내에 활성화용액이 충전된 채로 일정시간 방치한다. 활성화 용액을 제거하고 질소로 건조시킨 다음, 톨루엔으로 세척하고 건조시킨다.

이량화 반응은 Figure 3과 유사한 고정층 반응장치를 사용하여 연속공정에 의하여 실험을 실시하였다. 반응기는 내경 3/4 inch, 길이 10 cm의 SUS 튜브를 사용하였으며 활성화된 촉매 10 g을 장착하였다. C₄ 유분 저장탱크 다음에 수분제거 트랩 (molecular sieve)을 연결하였으며, 고압의 N₂를 연결하여 가압(4.8 MPa)과 반응기의 세척에 사용하였다. C₄ 유분의 공급 유량은 반응기 전에 연결한 고압 정량 펌프를 사용하여 조절하였다. 반응기의 온도는 항온조를 사용하여 조절하였으며, 생성물은 저장탱크(1 ℓ 용량)에 수집하였다. 저장탱크 다음에 설치된 back pressure regulator를 사용하여 반응압력을 조절하였다. 생성물은 FID가 장착된 가스크로마토그래프(capillary column HP-5)를 사용하여 분석하였다. 전환율, 선택도, 수율 등은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$Conversion (wt\%) = \frac{Wt. of C_4 consumed}{Wt. of C_4 input} \times 100 \quad (1)$$

$$Selectivity (wt\%) = \frac{Wt. of C_8 synthesized}{Wt. of C_4 consumed} \times 100 \quad (2)$$

$$Yield (wt\%) = \frac{Conversion \times Selectivity}{100} \quad (3)$$

비활성화의 원인을 분석하기 위하여 반응이 완료된 후의 촉매 입자를 Pyro-GC로 분석하였다. 이량화 반응실험이 완료된 후의 촉매 입자 일부를 채취하여 분쇄한 후 일부는 70°C로 가열하면서 2시간 동안 진공펌프로 진공을 만들었다.

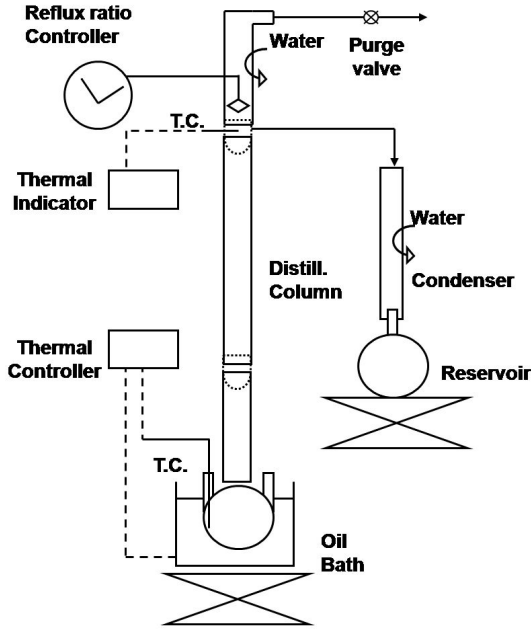


Figure 4. Distillation apparatus for separation of octenes from dimerization products.

분석에 사용된 Pyro-GC는 HP6890 Model에 pyrolyzer를 부착한 기기이며, pyrolyzer에 의하여 단시간에 시료의 온도를 300℃까지 상승시켜 탈착된 물질을 GC로 분석하는 것이다.

이량화 생성물로부터 혼합옥텐을 분리하기 위하여 Figure 4와 같은 증류 장치를 사용하였다. 증류 칼럼은 Oldershaw type column으로 직경 28 mm × 15단이며 은을 coating한 진공 재킷으로 둘러싸여 있다. Timer의 on/off time을 조절하여 환류비를 변화시키면서 탑정온도가 110℃ - 121℃일 때의 유분을 회수하여 GC로 분석하였다.

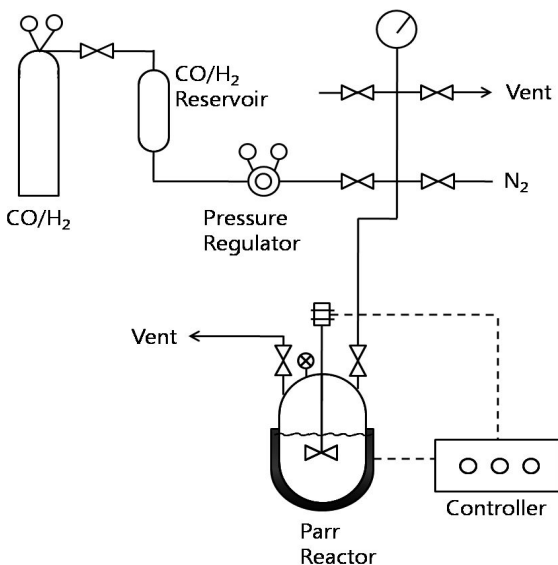


Figure 5. Apparatus for hydroformylation.

2.2. 혼합옥텐의 수소포르밀반응 실험

이 실험은 앞 절에서 제조하여 분리한 혼합옥텐과 합성가스(수소, 일산화탄소)를 원료로 사용하여 수소포르밀반응 반응을 통하여 C₉-알데히드를 제조하기 위한 실험이다. 앞장의 이량화반응 생성물로부터 분리한 옥텐을 질소분위기 하에서 Na와 함께 reflux하면서 증류하여 사용하였다. CO/H₂ 혼합 Gas는 H₂(99.999%), CO(99.5%)를 1 : 1로 섞은 Cylinder를 구입하여 사용하였다. 촉매는 Aldrich의 Co(CO)₈을 사용하며, 전자공여체 화합물들은 Aldrich 제품을 정제하지 않고 사용하였다.

반응기는 20.4 MPa까지 사용가능한 350 ml 용량의 autoclave를 사용하였다. CO/H₂ 혼합 기체를 gas booster (Maxpro. DLE 15-75-01)를 사용하여 40.8 MPa까지 사용가능한 1 l 용량의 탱크에 압축저장하고, 고압용 gas regulator (Matheson 3064)를 사용, 반응압력을 일정하게 유지하였다(Figure 5).

수소포르밀반응 실험 절차는 다음과 같다.

가) H₂/CO 혼합 기체를 gas booster를 작동시켜 압력용기에 30.6 MPa가 되도록 압축시켜 반응실험을 준비한다. N₂ 분위기의 비닐백 내에서 촉매와 첨가제를 반응기내에 투입하고, 옥텐 100 cc를 반응기에 넣은 후 반응기를 봉한 다음 반응장치에 부착한다.

나) H₂/CO 혼합 Gas를 3.1 MPa까지 충전한 다음 Purge한다. 이 과정을 3회 반복한 다음, H₂/CO 혼합 기체를 투입하여 반응압력을 일정 압력이 되도록 유지하고 온도를 반응온도까지 올려 반응을 시작한다. 반응이 진행되는 동안 혼합 기체는 소비되는 양 만큼 반응기로 투입이 되도록 하여 반응기내의 압력이 일정하게 유지되도록 하였다.

다) 30 - 90분 간격으로 시료를 채취하여 GC를 사용하여 알데히드로의 전환율을 분석한다.

라) 반응시작 후 2 시간이 경과한 다음 교반을 정지시키고, 수소포르밀반응이 종료된 후에 촉매의 분리과정은 다음과 같다. 반응을 정지시킨 후, 혼합 gas 를 차단한 다음, 140℃, 10.2 MPa 에서 Na₂CO₃ 수용액을 Co 당량 기준 2배를 투입한 후 30 분간 반응하였다. 반응이 끝난 후, 냉각 및 배기 과정을 거치고 수용액 층과 유기물 층을 분리하였다. 이 유기물층을 질소분위기의 진공(120℃, 2 torr)에서 증류하여 C₉ 생성물을 분리한 다음 Co 의 농도를 ICP(유도쌍플라즈마-질량분석기)로 분석하였다. 생성물을 회수하여 가스크로마토그래프(capillary column이 장착된 HP-5)를 사용하여 생성물을 분석하여, 전환율, 선택도 및 수율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 노르말부텐으로부터 혼합옥텐 제조

3.1.1. 촉매 제조시 활성화 방법의 변화

촉매의 제조 시 담지된 Ni 전구체를 산화시키기 위하여 일반적으로 고온에서 산소를 사용하여 소성하는 방법을 이용한다. 이 경우 금속의 소결에 의하여 담지된 상태에 비하여 소성

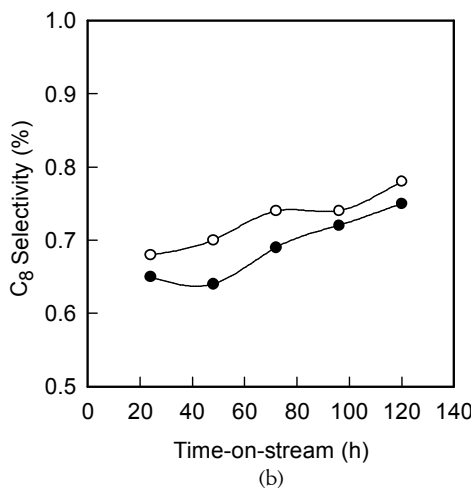
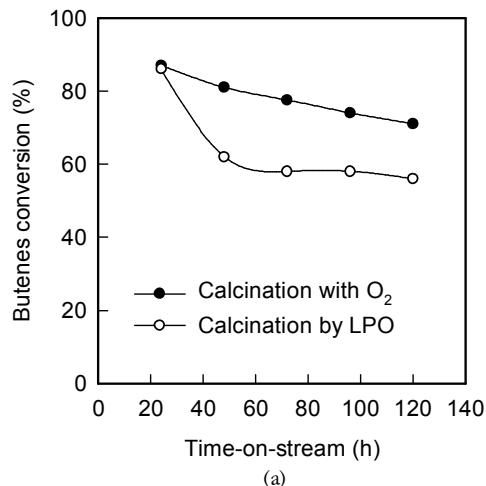


Figure 6. Effect of oxidation method on the C₄ conversion (a) and C₈ selectivity (b). (catalyst: 10 g, 10wt % Ni/Al₂O₃, reaction condition: 70 °C, 4.8 MPa, LHSV=1.0 hr⁻¹)

후 금속의 분포 및 크기가 불균일하게 된다. 이량화 촉매의 경우 불균일한 활성점이 많아지면 부산물인 C₁₂ 이상의 생성이 증가할 가능성이 있다. 따라서 균일한 활성점을 얻기 위하여 일반적인 방법보다 낮은 온도에서 소성하여 촉매를 제조한다. 이에 비하여 액상산화법은 상온에서 Ni를 산화시킬 수 있으므로 소결로 인한 문제가 없으며, 일차적인 담지가 균일하다면 제조된 촉매 역시 균일한 금속 분포를 갖게 된다.

본 실험에서는 10 wt% Ni 담지촉매를 액상산화법(liquid phase oxidation, LPO)을 사용하여 산화시키고, glove 박스 내에서 DEAC와 AlCl₃의 톨루엔 용액을 NiO/Al₂O₃ 촉매와 혼합하여 환원처리 한 후에 반응기 내에 투입하여 이량화 실험을 실시하였다. 또한 450°C의 고온에서 산소 분위기에서 산화처리하고, 위의 환원처리 방법과 동일한 방법으로 활성화시킨 후 이량화 실험을 실시하고 그 결과를 비교하여 Figure 6에 도시하였다. 초기 C₈의 전환율이 고온소성으로 제조한 촉매와 액상산화법 (LPO)으로 산화시킨 촉매가 유사하고 선택도는

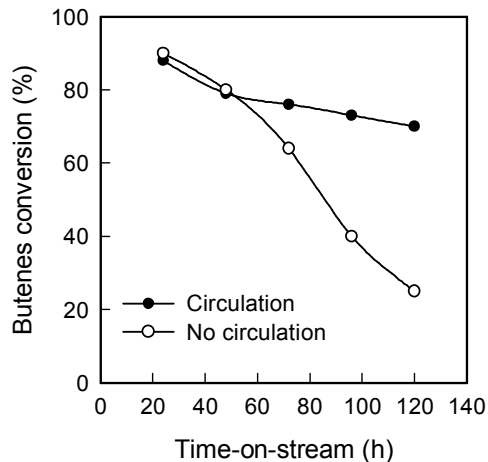


Figure 7. Comparison of in-line activation method (Catalyst: 10 g, 10wt % Ni/Al₂O₃, reaction condition: 70 °C, 4.8 MPa, LHSV=1.0 hr⁻¹).

약간 향상된 것을 알 수 있으나, 반응시간이 진행될수록 비활성화가 심하게 일어나는 것이 관찰되었다. 반응종료 후 촉매 표면을 관찰한 결과 표면의 Ni 대부분이 제거된 것처럼 보였다. 이는 담지된 Ni가 γ -alumina 상에 제대로 부착되지 못하였고, 산화제로 사용된 NaOCl에서 유래된 Na가 촉매의 활성을 감소시킨 때문인 것으로 추정된다.

Figure 7은 DEAC와 AlCl₃의 톨루엔 용액을 NiO/Al₂O₃ 촉매와 혼합하여 환원처리하여 활성화할 때 활성화 용액을 순환하면서 촉매를 활성화 시킨 후 이량화 반응을 실시한 실험결과와 활성화 용액의 순환 없이 반응기내에 활성화용액을 채운 상태로 방치하여 촉매를 활성화 시킨 후의 반응실험 결과이다. 활성화 용액을 순환시키면서 제조한 촉매의 경우는 글로브박스 내에서 활성화시켰던 실험결과와 유사한 활성을 보이고 있다[8]. 그러나 활성화 용액의 순환 없이 반응기내에 활성화용액을 채운 상태로 방치하여 촉매를 활성화 시킨 촉매의 경우는 초기 활성은 비교적 우수하게 나타나나, 약 72시간 이후 촉매의 비활성화가 급격함을 알 수 있다. 이는 촉매 입자 표면의 Ni 금속은 활성화가 이루어졌으나, 세공 내에 존재하는 활성점들의 활성화가 충분하지 않기 때문인 것으로 추정된다.

3.1.2. 비활성화된 촉매의 Pyro-GC 분석 결과

이량화 반응초기에는 3분자 이상의 부텐이 반응에 참여하는 부반응에 의하여 삼량체(dodecene, C₁₂H₂₄) 이상의 올리고머가 많이 형성된다[15]. 실제 반응초기의 생성물은 C₄ 전환율이 높은 것에 비하여 옥텐 수율이 낮은 값을 보이며, 반응이 진행될수록 도데센/옥텐의 비가 감소하는 현상이 관찰된다. 비활성화의 원인을 분석하기 위하여 반응이 완료된 후의 촉매 입자를 pyro-GC로 분석하였다. 이량화 반응실험이 완료된 후의 촉매 입자 일부를 채취하여 분쇄한 후 일부는 70°C로 가열하면서 2시간 동안 진공펌프로 evacuation을 실시하였다. 각각의 sample을 pyro-GC를 이용하여 촉매 표면 및 세공 내부의 잔류물을 분석하였다. Pyro-GC의 분석결과는 Figure 8과

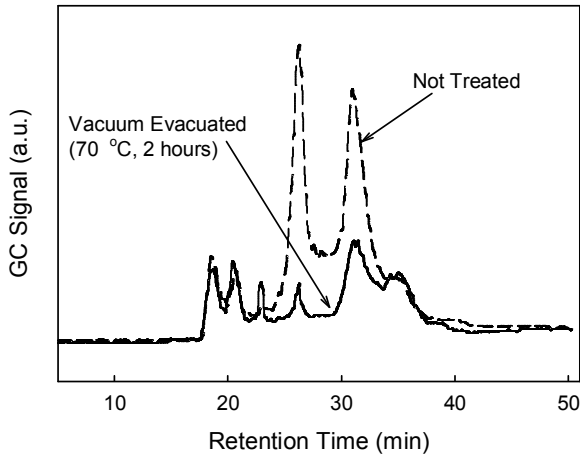


Figure 8. Pyro-GC results of the catalysts after 120 h of dimerization (Catalyst: 10 g, 10wt % Ni/Al₂O₃, reaction condition: 70°C, 4.8 MPa, LHSV=1.0 hr⁻¹).

같다. GC chromatogram 초기(0 - 18 분)까지는 peak가 검출되지 않으나, 18분 후 즉 300°C로 가열한 경우는 복잡한 peak들이 나타난다. 이 peak들의 형태는 이량화 생성물의 분석 시 나타나는 옥텐 및 도데센의 peak의 형태와 유사한 것으로 보아 촉매입자에 잔류하는 이량화 생성물인 것으로 생각된다. 또한 pyrolyzer의 가열온도가 300°C인 조건에서는 도데센의 열분해는 거의 이루어지지 않을 것으로 생각되므로 chromatogram 상의 peak들은 대부분이 촉매 입자로부터의 탈착에 기인한 것으로 생각된다. 그림에서 알 수 있듯이 70°C에서 2시간 동안 evacuation을 실시한 sample의 경우는 peak의 크기가 상대적으로 작게 나타났다. 이는 evacuation에 의해서 촉매에 잔류하는 생성물의 상당량이 제거되는 것을 의미하며, 대부분의 생성물의 흡착상태가 물리흡착 상태인 것으로 생각된다.

따라서 이량화 반응실험에서 올리고머에 의한 촉매의 비활성화는 단순한 물리흡착 상태 또는 촉매담체의 pore 입구를 올리고머가 막는 현상 등에 의하여 반응활성점들이 반응에 참여하지 못하는 현상에 기인한 것으로 추정된다. 따라서 본 실험에 사용된 이량화 촉매의 장기운전 실험 시 촉매수명 저하의 주원인은 pore 내에서 생성되는 올리고머들에 의한 활성점의 blocking에 의한 것으로 생각되며 이는 적절한 반응조건의 제어를 통하여 개선이 가능할 것으로 생각된다. 올리고머의 반응활성점 blocking 현상에 의한 촉매의 비활성화 현상은 반응조건의 변경을 통하여 어느 정도 개선이 가능하다[15].

3.1.3. 이량화 생성물로부터 혼합옥텐의 분리 조건 최적화

이량화 반응생성물 중에는 미반응 C₄ 유분, 혼합옥텐, 도데센 이상의 유분 등이 포함되어 있다. 기존 연구결과에 의하면 혼합옥텐 중에 도데센 성분이 0.1 wt% 이상 존재하면 최종 생성물인 이소노닐 알코올의 색도가 좋지 않게 되는 결과를 초래하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본실험의 목적은 이량화 생성물 중에서 혼합옥텐을 분리하는데 있어서 도데센의 함량을 0.1 wt% 이하가 되도록 혼합옥텐의 순도를 높이는 것이다. 이량화 생성물

Table 1. Composition of mixed-octene after distillation

Component	Fraction (wt%)
Butenes	0.20
C ₅ - C ₇	0.23
C ₈	99.57
C ₁₂	0.00

Table 2. Effect of Co concentration on the conversion and selectivity of hydroformylation

Co conc. (%)	Octene conversion (%)	C ₉ -ald yield (%)	C ₉ -alc yield (%)	HBPBP yield (%)	C ₉ -ald+C ₉ -alc yield (%)
0.1	63.2	52.3	10.3	0.6	62.6
0.2	71.2	59.8	11.2	0.2	71.0
0.35	77.1	64.3	12.8	0.0	77.1

ald: aldehyde, alc: alcohol

HBPBP: High Boiling Point By-Product (140°C, 12 MPa, reaction time 2 hr)

로부터 혼합옥텐을 분리하기 위하여 연속식 증류 실험을 수행하였다. 환류비를 변화시키면서 탑온도가 110 - 121°C일 때의 유분을 회수하여 G.C.로 분석하였다. 환류비가 3 : 1 이상일 때 분리된 혼합옥텐 중의 C₄ 및 C₅ - C₇ 유분은 각각 0.3 wt% 이하이고, 도데센 유분은 거의 없는 것으로 나타나서 혼합옥텐의 순도가 99.57% 이상인 유분을 얻을 수 있었다 (Table 1).

3.2. 혼합옥텐의 수소포르밀반응 결과

본 연구에서는 기존 상업용 촉매계로 사용되는 Co(CO)₈ 을 바탕으로 리간드를 안정제로 첨가하여 Co 촉매의 반응성을 높일 수 있는 우수한 촉매계를 찾아 하는 것이다.

혼합옥텐에 대하여 Co 금속기준으로 0.1, 0.2, 0.35 wt% 까지 변화시키면서 반응실험을 하였는데, 0.2 wt% 이상에서는 초기반응속도와 C₉ 생성물의 선택도에 큰 차이가 없었다(Table 2). 알려진 특허들에 의하면 Co 의 농도는 0.05 - 1.0 wt% 범위 내에서 반응을 시키고 있는데 본 연구결과에 의하면 0.2 - 0.35 wt% 가 적절할 것으로 판단된다.

첨가제를 사용하여 촉매 활성종의 생성을 촉진하거나, 생성된 Co 카르보닐 화합물의 안정성을 높여 반응 중에 금속 Co 로 석출되는 현상을 방지하고, 높은 옥텐 conversion에서 알데히드 선택도를 그대로 유지시킬 목적으로 여러 종류의 전자주개 화합물을 첨가제로 사용하였다. 프로필렌 등 α-올레핀의 수소포르밀반응을 위한 상업적인 공정에서 사용되는 포스핀계인 triphenyl phosphine (TPP)과 tributyl phosphine (TBP), 미쯔비시의 Rh 공정에서 사용되는 triphenyl phosphine oxide (TPPO) 를 첨가하여 반응실험을 수행하였다[18]. 기존 공정에서 사용 중인 이들 첨가제 외에, 포스파이트 화합물인 tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (TDTBPP) 및 N, O 배위자리를 갖

Table 3. Effect of ligand on the conversion and selectivity of hydroformylation (140 °C, 12 MPa, Co conc. 0.2 wt%, reaction time 2 hr)

Ligand	Octene conv. (%)	C ₉ -ald yield (%)	C ₉ -alc yield (%)	HBPBP yield (%)	C ₉ -ald+C ₉ -alc yield (%)
-	71.2	59.8	11.2	0.2	71.0
TBP	4.8	2.2	2.3	0.3	4.5
TPP	4.0	2.3	0.7	1.0	3.0
TDTBPP	46.2	36.1	10.1	0.0	46.2
TPPO	80.2	64.6	13.2	2.4	77.8
Pyrolydone	77.0	58.8	16.9	1.3	75.7
NMP	75.9	58.5	16.6	0.8	75.1
NEP	73.4	54.8	17.4	1.2	72.2
DPA	78.2	59.3	16.4	2.5	75.7
TPA	75.9	56.7	16.8	2.4	73.5
NDMA	79.2	56.6	20.5	2.3	77.1
Succinonitrile	80.1	56.5	23.6	0.0	80.1

ald: aldehyde, alc: alcohol

는 유사화합물류인 pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone (NMP), pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone (NEP), diphenyl amine (DPA), triphenyl amine (TPA), N,N-dimethylaniline (NDMA), succinonitrile을 첨가제로 사용하여 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다. Table 3에 반응시작 후 2시간 후의 옥텐 conversion 및 C₉ 생성물의 수율 나타내었다. 프로필렌 등 α-올레핀의 hydroformylation 반응을 위한 상업적인 공정에서 사용되는 포스핀계 첨가제인 TPP 와 TBP 는 혼합옥텐의 수소포르밀 반응에서는 매우 낮은 활성을 보이고 있다. 이들 배위자는 Co 에 강하게 배위하여 촉매가 지나치게 안정화되기 때문에 가지가 달린 내부 올레핀(branched inner olefin)이 대부분을 차지하는 혼합옥텐에 대해서는 활성이 낮은 것으로 나타났다. 또한 포스파이트계인 TDTBPP를 첨가했을 경우에는 포스핀계 보다 활성이 좋았으나 Co 만 사용한 경우보다 낮았으며, 포스핀옥사이드인 TPPO 만이 반응활성을 약간 높여주는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 종합해보면 Co 촉매계에서 TPPO, NMP, NDMA, succinonitrile 등이 초기활성을 증가시키는 배위자로 작용할 수 있는 적절한 첨가제 효과를 보이는 것으로 나타났다.

수소포르밀반응의 생성물 중에는 주생성물인 C₉ 생성물(이소노닐알데히드 및 이소노닐알콜), 미반응 혼합옥텐, 고비점부생물(High Boiling Point By-Product, HBPBP), Co 촉매 등이 포함되어 있는데 증류에 의하여 이들을 분리한다. 그러나 Co 촉매의 활성종인 Co 카르보닐은 휘발성이 강하여 증류장치의 표면에 침적되기 쉽고, 증류시 고온에 의하여 부반응의 가능성이 있기 때문에 수소포르밀반응의 생성물을 증류공정에 투입하기 전에 Co 촉매성분을 미리 분리해야 한다. 이를 위해 실제 Co 촉매를 사용하는 공정에서는 반응종료 후에 고온고압

상태에서 Na₂CO₃ 수용액을 투입하여 Co 촉매성분을 수용성인 Na[Co(CO)₄]로 전환하여 물로 추출한 후 유기생성물과 분리시키는 공정을 사용한다.

앞에서와 같이 첨가제를 사용하여 Co 성분을 안정화 하거나 촉매활성을 증가시킬 경우, 첨가제의 배위 효과에 의해 수용성 Co 카르보닐의 생성이 영향을 받을 가능성에 대하여 조사할 필요가 있다. 첨가제를 사용하여 수소포르밀반응이 끝난 후, 140°C, 10.2 MPa에서 Na₂CO₃ 수용액을 Co 당량 기준 2배를 투입한 후 30분간 반응하였다. 반응이 끝난 후, 냉각 및 배기 과정을 거치고 수용액 층과 유기물 층을 분리하였다. 이 유기물층을 진공(120°C, 2 torr)에서 증류하여 C₉ 생성물을 분리한 다음 Co 의 농도를 ICP 로 분석한 결과, 첨가제가 없는 촉매계 및 Table 3 의 모든 촉매계를 사용한 실험의 증류 생성물에서 Co 의 농도가 2 ppm 이하로 나타났다. 이는 Co 가 99.9% 이상 회수되었음을 의미하며, 모든 촉매계에서 Co를 회수하여 재사용 하는 공정이 적용될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

노르말부텐의 이량화 반응을 위한 알루미늄이나 니켈 전구체가 담겨진 촉매의 전처리 및 활성화방법이 이량화 반응 성능에 미치는 영향을 조사한 결과, 고온에서 산소 처리에 의한 방법으로 산화시킨 촉매가 액상산화법으로 처리한 촉매보다 촉매의 활성이 장기간 유지됨을 알 수 있었다. Ni/Al₂O₃ 의 활성화 방법에서 활성화 용액을 in-line 상태로 순환시키면서 제조한 촉매의 경우가 글로브박스 내에서 소규모로 촉매를 활성화시키는 방법의 의한 실험결과와 유사한 활성을 보였다. 촉매의 비활성화의 원인을 분석한 결과, 이량화 반응실험에서 올리고머에 의한 촉매의 비활성화는 단순한 물리흡착 상태 또는 촉매의 세공 입구를 올리고머가 막는 현상 등에 의하여 반응활성점들이 반응에 참여하지 못하는 현상에 기인한 것으로 추정된다.

이량화 반응생성물 중에는 미반응 C₄ 유분, 혼합옥텐, 도데센 이상의 유분 등이 포함되어 있는데, 혼합옥텐을 분리하기 위하여 연속식 증류 장치를 사용하였다. 환류비가 3 : 1 이상일 때 분리된 혼합옥텐 중의 C₄ 및 C₅ - C₇ 유분은 각각 0.3 wt% 이하이고, 도데센 유분은 거의 없는 것으로 나타나서 혼합옥텐의 순도가 99.57% 이상인 유분을 얻을 수 있었다.

혼합옥텐의 수소포르밀 반응에 의한 C₉-알데히드 제조 실험에서 Co 촉매계의 활성을 저하시키지 않으면서 촉매의 안정성을 높일 수 있는 배위자들의 성능을 조사한 결과, TPPO, NMP, NDMA, succinonitrile 등이 초기활성을 증가시키며, 촉매의 회수 과정에서 Co의 손실을 줄일 수 있는 리간드로 적합한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Chemical Market Research Inc., Chemical Annual 2002, Chemical Market Research Inc., Seoul, Korea, 2002.

- Nkosi, B., Ng, F. T. T., and Rempel, G. L., "Nickel-based Heterogeneous Catalysts for Olefin Oligomerization, I. Support and Anion Effects," *Appl. Catal. A: Gen.*, **161**(1), 153-166 (1997).
- Kiessling, D., Wendit, G., Hagenau K., and Schoellner, R., "Dimerization of n-Butenes on Amorphous NiO-Al₂O₃/SiO₂ Catalysts," *Appl. Catal.*, **71**(1), 69-78 (1991).
- Nierlich, F., "Oligomerization for Better Gasoline," *Hydrocarb. Process.*, 45 (1992).
- Podrebarac, G. G., Ng, F. T. T., and Rempel, G. L. "The Effect of Butadiene and Reaction Conditions on the Dimerization of 1-Butene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **147**(1), 159-173 (1996).
- Chen, I., Lin, S. and Shiue, D., "Calcination of Nickel/Alumina Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(6), 996-929 (1988).
- Jeon, J. K., Yim, J. H., and Park, Y. K. "C₉-Aldehyde Hydrogenation over Nickel/Kieselguhr Catalysts in Trickle Bed Reactor," *Chem. Eng. J.*, **140**(1-3), 555-561 (2008).
- 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).
- Beltrame, P., Forni, L., Talamini, A., and Zuretti, G. "Dimerization of 1-Butene over Nickel Zeolitic Catalysts: A Search for Linear Dimers," *Appl. Catal. A: Gen.*, **110**(1), 39-48 (1994).
- Brown, J., Clutterbuck, L. M., and Masters, A. F., "Kinetic and Mechanistic Studies of Propene Dimerization Catalyzed Silica-supported Nickel Complexes," *Appl. Catal.*, **48**(1), 1-11 (1989).
- Nkosi, B., Ng, F. T. T., and Rempel, G. L., "The Oligomerization of Butenes with Partially Alkali Exchanged NiNaY Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **158**(1), 225-241 (1997).
- Golombok M., and Bruijn, J., "Catalysis for Producing High Octane-blending Value Olefins for Gasoline," *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**(1), 47-53 (2001).
- Golombok, M., and Bruijn, J., "Dimerization of n-Butenes for High Octane Gasoline Components," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(2), 267-271 (2000).
- Soled, S., Dispenziere, N., and Saleh, R., "Butene Dimerization over Sulfate and Tungstate Modified Solid Acids," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **90**, 537-540 (1994).
- 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., 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).
- Park, Y. K. Noh, S. G., Cho, G. S., and Jeon, J. K., "Synthesis of C₉-Alcohol through C₉-Aldehyde Hydrogenation over Copper Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res*, **44**(4) 363-368 (2006).
- Sato, K., Miyazawa, C., Wada, K., and Onoda, T., "Development of New Catalyst Process for Synthesis of Isononyl Alcohol," *Nippon Kagaku Kaishi*, 681-689 (1994).