

## 합성가스로 부터 에틸렌글리콜의 제조

### I. 부틸니트라이트의 카보닐화 촉매 연구

이태진 · 한도흥 · 채희권\* · 엄성진\*

영남대학교 공과대학 화학공학과

\*한국과학기술원 촉매화학 연구실

(1986년 3월 15일 접수, 1986년 6월 9일 채택)

## Synthesis of Ethylene Glycol from Syngas

### I. A Study on the Catalytic Carbonylation of Butyl Nitrite

Tae Jin Lee, Do Hung Han, Hee Kwon Chae\*, and Sung Jin Uhm\*

*Department of Chem. Eng., Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea*

*\*Catalysis Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and  
Technology, P. O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea*

(Received 15 March 1986; accepted 9 June 1986)

## 요 약

부틸니트라이트의 카보닐화에 의한 부틸옥살레이트의 제조반응에 대하여 5 wt% Pd/C, Pt/C, Ru/C, Rh/C 비균질촉매를 사용하여 연구하였다. 생성물의 분포에 영향을 미치는 금속과 산소와의 결합력의 세기를 근거로 하여 적합한 촉매를 선정하였다. 실험결과로 반응메카니즘을 제안하였고 실험조건에 따르는 전환률과 선택도의 변화를 조사하였다.

**Abstract**—The synthesis of butyl oxalate by carbonylation of butyl nitrite was studied using heterogeneous catalysts such as 5wt% Pd/C, Pt/C, Ru/C and Rh/C. Selection of the catalysts was based on the strength of formed metal-oxygen bond which would determine probable product characteristics. Based on the experimental results, reaction mechanisms were proposed and effect of various experimental conditions on the conversion and selectivity was investigated.

## 1. 서 론

폴리에스테르의 원료와 부동액으로 널리 쓰이는 에틸렌글리콜(EG)은 에틸렌옥사이드의 가수분해법(EO/G 공정)으로 합성되고 있으나, 최근에 기존의 EO/G 공정 이외의 합성가스를 출발물질로 하는 C<sub>1</sub> 화학에 의한 EG의 새로운 합성방법들이 소개되

고 있다[1~4]. 합성가스로부터 직접합성법, 글리콜알데히드 경유법, 글리콜산 경유법, 메탄올과 포름알데히드의 Redox법, 알코올의 옥살레이트 경유법등이 있는데 대부분 직접합성법의 고압조건(3400 atm) 및 촉매의 불안정과 낮은 선택도를 개선하기 위하여 EG의 중간체 경유법과 같은 2 단계 합성법에 대하여 많이 연구가 되어 왔다.

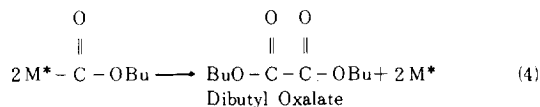
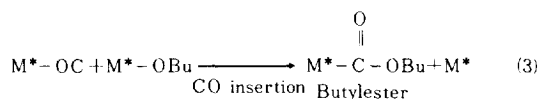
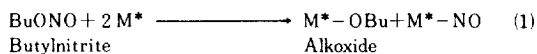
이 중에서 알코올의 카보닐화에 의한 옥살레이트 경유법은 균일계와 불균일계 촉매반응으로 연구되어 왔다. 균일계 촉매반응은 Wacker 반응을 응용한 것으로 PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>계의 촉매를 사용하고 있다[5]. 이러한 균일계 촉매반응에서는 생성된 물이 전체 반응수율에 크게 영향을 미쳐 탈수제를 반드시 사용하여야 하며 반응중에 Pd으로 환원되거나 생성물 및 탈수제와 촉매의 분리가 용이하지 않는 단점이 있다. 균일계 촉매반응의 단점을 해소하기 위하여 여러가지 담체에 지지된 백금족 촉매계들에 의한 불균일계 촉매반응이 대두되었다[6, 7]. 일본의 Ube산업[7]에서 환원된 Pd의 재생화 촉매로 알킬니트라이트를 사용한 기상반응법을 개발하였다. Fenton과 Steinwand[5]에 의해 제안된 Pd-Cu Redox 계에 의한 방법이 알코올로부터 출발하지만 균일촉매의 단점과 산화 Coupling에 포함되는 문제점이 있는데 반하여, 알킬니트라이트를 출발원료로 하는 기상반응법[7]은 알킬니트라이트의 큰 반응성에 의해 반응전환율이 높다는 잇점을 지니고 있다.

옥살레이트를 수소화시켜 EG를 얻고 부산물인 알코올을 카보닐화 반응으로 다시 순환시켜 전체반응의 효율을 높일 수 있다. 이러한 옥살레이트 경유법은 최근에 막분리나 흡착제의 선택적인 흡착성질을 이용한 합성가스의 분리 정제 기술이 개발되어 더욱 큰 주목을 받고 있다[8, 9].

본 연구는 이러한 관점에서 부탄올의 카보닐화에 의한 옥살레이트 합성반응은 궁극적으로 부틸니트라이트가 일산화탄소와 반응하는 것이라 생각하여 부틸니트라이트를 출발원료로 하여 Pd/C, Pt/C, Rh/C, Ru/C 등의 불균일계 촉매를 사용하여 최적 촉매의 선정과 반응조건을 확립을 위하여 고압반응기로 수행한 것이다.

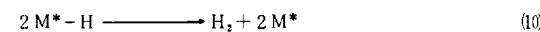
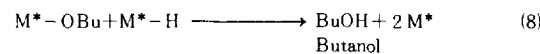
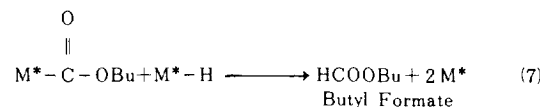
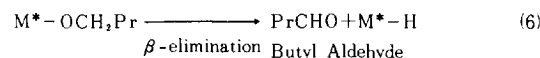
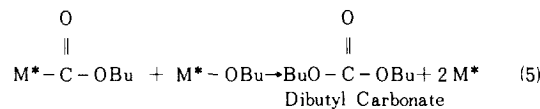
2. 이 론

불균일계 촉매상에서 부틸니트라이트의 카보닐화에 의한 옥살레이트의 합성반응에 대해서 다음과 같은 반응 메카니즘들이 추정된다[10].



여기에서 M\*는 금속촉매의 활성점을 나타내는데, 먼저 부틸니트라이트가 알콕사이드로 분해되고 일산화탄소의 흡착종과 반응하여 카보닐화(CO insertion)에 의한 부틸에스테르를 형성하여 옥살레이트가 합성되는 단계를 보여준다.

옥살레이트 이외의 부산물이 생성될 것으로 추정되는 기타 다른 반응을 살펴보면 아래와 같다.



위와 같이 옥살레이트와 카보네이트는 카보닐화에 의해 생성되지만, 카보닐화와 무관하게 생성되는 부산물로 포르메이트, 알데히드, 알코올 및 아세탈이 기대되는데 GC 분석결과 확인되었다.

위와 같은 일련의 반응 메카니즘을 실험결과를 통해 살펴보고 반응성이 높은 촉매계의 선정과 부산물이 억제될 수 있는 반응조건을 확립하고자 한다.

3. 실 험

3-1. 시료

반응원료로 사용되는 부틸니트라이트의 제조는 다음과 같다[11]. 1.38몰의 나트륨니트라이트(NaNO<sub>2</sub>)와 375ml의 물을 잘 용해시킨 후 0.7몰의 황산용액과 1.25몰의 부탄올이 혼합되어 냉각된 용액을 1시

간 동안 천천히 떨어뜨린다. 이때 0°C에서 ±1°C를 넘지 않도록 주의 하여야 하며 반응 후 두 층으로 갈라진 용액중에 유기물층 부분을 중탄산소오다와 소금의 버퍼용액으로 중화시킨 다음 황산마그네슘으로 건조시켜 85% 순도의 부틸니트라이트를 얻었다. 부틸니트라이트는 77°C에서 끓고 서서히 분해하므로 상온에서 감압증류를 행하여 합성 즉시 사용하거나 저온에서 보관하여야 한다.

본 실험에 사용된 촉매는 Alfa사와 Engelhard사의 금속함량이 각 5%인 Pd/C, Pt/C, Rh/C, Ru/C였다.

3 - 2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었는데 반응기로는 Karl Kolb의 고압반응기를 사용하였다. 반응조건의 확립을 위하여 온도를 20~120°C, 압력을 200~1200psig, 교반속도를 500~1000rpm, 촉매/반응물의 비를 10<sup>-3</sup>~10<sup>-1</sup>, 반응시간을 50시간까지 변화시켰다.

실험방법은 부틸니트라이트와 촉매를 고압반응기에 집어 넣고 일산화탄소로 여러번 세척한 후에, 반응온도로 조절하고, 교반속도를 일정하게 한 뒤에 일산화탄소로 원하는 압력을 얻은 뒤에 반응시킨다. 반응 후 일정시간 간격으로 소량의 생성물을 채취하여 분석하였다.

반응생성물의 조성을 알기 위하여 GC(Shimadzu-9A)로 3% SE-30/Chromosorb W 충전물질을 사용하여 30~250°C까지 6°C/min로 프로그램하여 분석하였다.

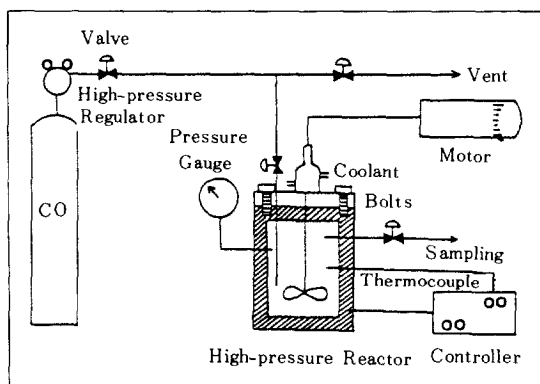


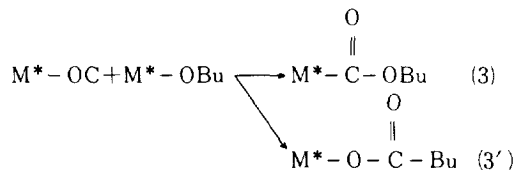
Fig. 1. Experimental apparatus.

4. 실험결과 및 검토

4 - 1. 촉매의 선택

부틸니트라이트(200g), 불균일계 촉매(5g), CO(900psig)를 고압반응기에 넣고 600rpm의 교반속도로 65°C에서 4시간 반응시킨 결과를 Table 1에 나타내었다. 부틸니트라이트의 반응전환률은 Pd>Ru>Pt>Rh 순서이며 옥살레이트의 선택성은 Pd>Pt>Rh>Ru의 순서인데 반하여 부산물들(DBA+BA+BF+BuOH)의 선택성은 Ru>Rh>Pt>Pd의 정반대 순서로 나타났다.

이러한 흥미있는 결과는 이론에서 제시된 반응에 카니즘으로 설명이 가능하다. Sapienza등 [12]이 주장한 'Oxide Theory'에 의하면 금속과 반응물의 산소간의 결합력이 크면 클수록 일산화탄소의 insertion 반응과 같은 s<sub>2</sub>화반응이 탄소와 산소사이에서 일어나며(반응식(3')), 반대로 금속과 산소간의 결합력이 약하면 금속과 반응물의 산소사이에서 화학반응이 일어난다(반응식(3)).



일산화탄소의 흡착종과 알콕사이드가 반응할 때 금속과 산소간의 결합력이 약하면 금속과 산소의 결합력이 해체되면서 일산화탄소가 insertion 되어(3)과 같이 부틸에스테르가 형성될 것이다. 그러나 금속과 산소의 결합력이 크다면 흡착된 일산화탄소가 떨어져 나오기도 어렵지만 알콕사이드의 탄소와

Table 1. Effect of metal catalysts on the conversion and selectivity.

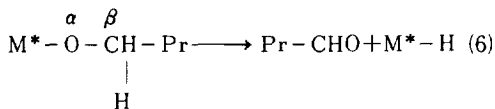
Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		DBO	DBC	DBO + DBA + BA + BF + BuOH	DBA + BA + BF + BuOH
Pd/C	65.0	84.4	4.8	89.2	10.8
Pt/C	45.3	48.8	9.4	58.2	41.8
Rh/C	38.9	26.4	1.3	27.7	72.3
Ru/C	56.3	13.7	0.8	14.5	85.5

DBO : dibutyl oxalate, DBC : dibutyl carbonate, DBA : dibutyl acetal, BA : butyl aldehyde, BF : butyl formate, BuOH : butyl alcohol.

산소사이로 insertion 되어 (3')와 같이 금속의 에스테르를 형성할 것이다. 형성된 부틸에스테르는 반응식(4)와 (5)로 카보닐화되어 옥살레이트와 카보네이트를 형성하게 될 것이다. 위와 같은 과정으로 반응이 진행된다면 금속과 산소의 결합력이 약한 금속일수록 옥살레이트의 선택성이 높을 것이다.

Sapienza 등 [12]은 Vannice [13]의 자료를 이용하여 금속과 산소의 결합세기는 Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd의 순서이고 일산화탄소의 메탄화 반응의 활성화도도 같은 순서임을 밝혔다. 따라서 'Oxide Theory'는 금속과 산소의 결합력이 약한 순서대로 옥살레이트와 카보네이트의 선택성이 나타난 실험 결과를 잘 설명한다고 하겠다.

한편으로 카보닐화와 무관하게 알데히드나 아세탈 등의 부산물이 많이 생성되는데, 이것은 다음의 반응식과 같이 β-elimination이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.



이때 금속과 α 위치의 산소와의 결합력이 강할수록 수소의 β-elimination이 잘 일어나 알데히드의 생성량이 많아지리라 기대되며 [5], 일련의 반응식 (7), (8) 및 (9)에 의하여 포르메이트, 부탄올 및 아세탈 등의 생성량이 많아질 것이다. 따라서 금속과 산소와의 결합력이 강한 순서대로 카보닐화에 의하지 않는 부산물의 생성이 많아질 것이며 Ru > Rh > Pt > Pd 순서인 실험결과와 잘 일치하고 있다.

이상의 실험결과는 'Oxide Theory'와 잘 일치하며, 카보닐화 촉매로는 금속과 산소의 결합력이 약하고 전환율과 선택성이 모두 우수한 Pd/C가 가장 적절한 비균질촉매임을 시사하고 있다.

#### 4 - 2. 반응조건의 영향

카보닐화 촉매로 가장 좋은 Pd/C로 카보네이트에 비하여 옥살레이트의 선택성이 우수할 수 있도록 반응조건을 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

부틸니트라이트 (200g), Pd/C (5g), CO (900psig)를 고압반응기에 넣고 600 rpm의 속도로 교반하면서 반응기의 온도를 변환시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전환율은 온도가 증가함에 따라 단조증

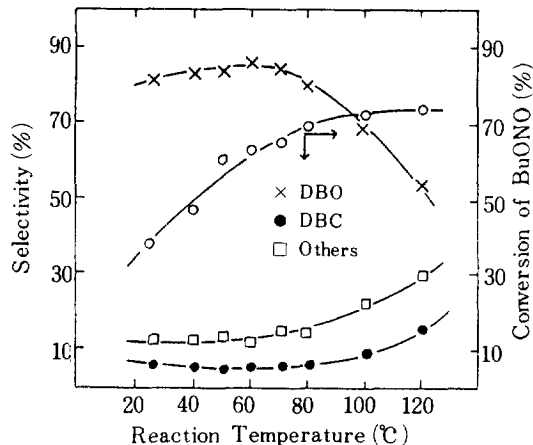


Fig. 2. The conversion and selectivity as a function of reaction temperature.

가하는데 비하여 옥살레이트의 선택성은 65°C 이상에서 급격히 감소하였다. 이 결과는 상압 기상반응에서 행한 Ube [7]의 것과 일치한다. 이러한 이유로는 부틸니트라이트가 70°C 정도에서 분해하는 현상과 온도가 증가할수록 β-elimination에 의한 알데히드나 'latent H'에 의한 포르메이트 등의 부산물이 많이 생성되기 때문이라 추측된다 [10].

또한 옥살레이트와 카보네이트는 완전히 반대의 경향을 나타내고 있다. 옥살레이트는 부틸에스테르끼리 반응하여 (반응식 (4)) 생성되는데 반하여 카보네이트는 부틸에스테르와 알콕사이드가 반응하여 (반응식 (5)) 생성된다. 온도가 증가하면 활성화된 알콕사이드가 일산화탄소의 insertion보다는 오히려 다른 흡착종과의 반응성이 크게 될 것이므로 [10] 카보네이트의 생성량이 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 실험결과로 반응성이 가장 좋은 온도 범위는 60~70°C임을 알 수 있다.

부틸니트라이트 (200g), Pd/C (5g)를 고압반응기에 넣고 600 rpm으로 회전하면서 65°C의 반응온도에서 일산화탄소로 반응압력을 변화시켜 Fig. 3에 나타내었다. 일산화탄소의 압력이 증가할수록 전환율과 옥살레이트의 선택도는 증가하는데 반하여 카보네이트의 선택도는 감소하였다. 이것은 압력이 증가하면 알콕사이드가 CO insertion 반응을 잘하게 되어 부틸에스테르끼리의 반응이 늘어나기 때문인 것으로 추측된다. 또한 부산물의 선택도도 압력의 증가에 따라 감소하는데 포르메이트나 아세탈의

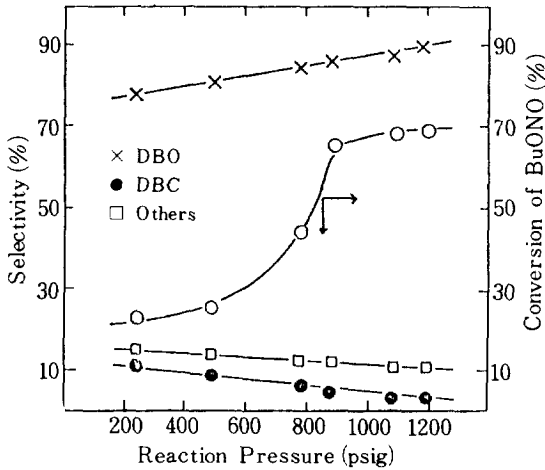


Fig. 3. The conversion and selectivity as a function of reaction pressure.

량은 거의 변화가 없지만 알데히드가 점차 적게 생성되는 것에 기인한다.

부틸니트라이트(300g), CO(900 psig)로 하여 65°C의 반응온도에서 Pd/C량을 변화시킨 결과가 Table 2에 나타나 있다. 촉매량이 증가될수록 전환률은 증가하였고 옥살레이트의 선택도는 감소한 반면 카보네이트의 선택도는 증가하였다. 이것은 촉매량이 많아지면 활성점이 늘어나서 알콕사이드의 형성이 CO insertion된 부틸에스테르를 능가하여 알콕사이드와 부틸에스테르간의 반응을 잘하게 되어 카보네이트의 생성이 증가하기 때문으로 추측된다. 또한 촉매와 반응물간의 비가 10<sup>-1</sup>보다 크게 되면 용매를 사용하지 않고는 촉매효과를 충분히 기대할 수 없기 때문에 촉매량은 촉매와 반응물의 비가 10<sup>-2</sup>정도가 적합하다고 할 수 있다.

Table 2. Effect of catalyst/reactant ratio on the conversion and selectivity.

Amount		Conversion (%)	Selectivity (%)		
Pd/C (g)	Pd/C/BuONO		DBO	DBC	Others
0.5	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	39.1	91.6	3.1	5.3
2	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	58.6	87.7	4.3	8.0
5	2.5 × 10 <sup>-2</sup>	64.7	84.5	4.7	10.8
20	1.0 × 10 <sup>-1</sup>	89.2	80.3	6.6	13.1
50	2.5 × 10 <sup>-1</sup>	94.5	74.6	7.8	17.6

BuONO : butyl nitrite,

Others : DBA+BA+BF+BuOH

Table 3. Effect of reactant composition on the conversion and selectivity

BuONO BuONO+BuOH (%)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		DBO	DBC	Others
95	65.2	84.6	4.7	10.7
80	63.6	83.9	5.0	11.1
60	78.3	82.9	5.5	11.6
40	71.8	81.4	6.2	12.4
20	76.5	79.4	6.8	13.8

부틸니트라이트를 합성할 때 전환되지 못한 부탄올이 소량 함께 존재하는데 이러한 부탄올이 반응에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보았다. 부틸니트라이트와 부탄올의 혼합물(200g), Pd/C(5g), CO(900 psig)를 넣고 65°C의 반응온도에서 반응시킨 결과가 Table 3에 나타나 있다. 부탄올의 함량이 높아지면 옥살레이트의 선택도는 감소하는데 반하여 카보네이트와 부산물의 선택도는 증가하였다. 그러나, 전환률에 대해서는 뚜렷한 효과를 찾을 수 없었다. 부탄올이 많이 첨가될수록 알데히드는 감소하고 포르메이트와 아세탈이 많아지는데, 이것은 β-elimination에 의해 생성된 알데히드와 과량으로 존재하는 부탄올과 반응하여 아세탈을 형성하기(반응식(9)) 때문이라 생각된다. 그러나, 반응물에 부탄올의 존재는 전환률이나 선택도에 별로 큰 영향을 미치지 않으므로 부틸니트라이트를 정제하지 않고 사용해도 무방하다고 할 수 있다.

이 밖에 반응시간과 촉매의 재생 및 교반속도에 관해서도 실험을 행하였다. 반응시간이 길어질수록 전환률이나 옥살레이트의 선택도가 증가하였는데 증가속도는 반응초기에 크며 10시간 이상에서는 현저히 둔화되었다. 반응에 사용된 촉매를 다시 사용하면 전환률이나 선택도 모두 감소하는데 이는 산화질소의 누적 때문이라 생각된다(7, 10). 사용한 촉매를 공기중에서 가열하면 갈색의 산화질소가 촉매의 세공내에서 많이 나오는 것으로 미루어 보아 산화질소가 촉매의 비활성에 대한 원인임을 알 수 있다. 소량의 산소를 반응기에 집어 넣어 산화 Co-coupling (5)을 유도하면 부탄올과 반응하여 부틸니트라이트를 형성하게 되어 촉매의 활성이 회복되는 것을 확인하였다. 교반속도의 영향은 500 rpm 이상

Table 4. Effects of experimental variables on the conversion and selectivity.

Experimental variables	Range (↑)	Conversion (%)	Selectivity (%)				
			DBO	DBC	BA	BF	DBA
Temperature	20~60 °C	↑	↑	~	~	~	~
	60~120 °C	↑	↓	↑	↑	↑	↑
Pressure	200~1200 psig	↑	↑	↓	↓	~	↑
Catalyst	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-1</sup>	↑	↓	↑	↑	↑	~
Reactant							
BuONO	20~100 %	⚡	↑	↓	↑	↓	↓
BuOH+BuONO							
Time	1~45hr	↑	↑	↓	↓	↑	↑
RPM	500~1500	~	⚡	⚡	~	~	~

↑ : increase    ↓ : decrease    ⚡ : no effect    ~ : nearly no effect

에서는 전환률이나 선택도에 뚜렷한 영향을 찾아 볼 수 없었다.

이상의 결과로 실험변수가 전환률이나 선택도에 미치는 영향을 개략적으로나마 Table 4에 표시하였다. 전체적으로 간단히 설명하면 옥살레이트와 카보네이트는 완전히 반대경향을 나타내어 부틸에스테르와 알콕사이드간의 경쟁적인 반응임을 시사하고 알데히드와 포르메이트의 양은 서로 비슷한데 알데히드가 감소할 때 아세트알의 증가가 현저하게 나타나는 현상은 제안된 메카니즘이 타당함을 시사하고 있다.

## 5. 결 론

1. 카보닐화 촉매로는 전이금속중에서 Pd이 가장 좋은 것으로 나타났고 금속과 산소의 결합력이 약하여 일산화탄소의 insertion이 잘 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

2. 고압반응의 조건으로 온도는 60~70°C, 압력은 900 psig 이상, 촉매와 반응물의 비는 10<sup>-2</sup> 정도, 반응시간은 10시간 미만이 적당하였다.

3. 촉매의 비활성 원인은 주로 반응중에 생성되는 산화질소의 흡착에 있으며 교반속도와 부탄올의 첨가는 반응에 별로 큰 영향을 주지 않았다.

## 감 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 1985년도 연구비에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- Costa, L.C. : *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**, 325 (1983).
- King, D.L., Cusumano, J.A. and Garten, R. L. : *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **23**, 233 (1981).
- Cornils, B. : "New Synthesis with Carbon Monoxide," Falbe, J. ed., Springer, Berlin, Chap. i (1980).
- 이태진 : 석유화학, 제3호, 35 (1984); 이태진, 채희권 : 화학공업과 기술, 제3권, 331 (1985).
- Fenton, D.M. and Steinwand, P.J. : *J. Org. Chem.*, **37**, 2034(1972); *J. Org. Chem.* **39**, 701 (1974).
- 일본공개특허공보 75-157311.
- 일본공개특허공보 79-84513, 79-84514, 79-84515, 79-84516, 79-84517, 79-100312.
- Riquarts, H.P. and Leitgeb, P. : *Linde Berichte* Nr. 57, 26 (1985).
- 吉留浩 : 化学工学 **48**, 562 (1984).
- 엄성진, 이태진 : KAIST 연구보고서, N31-2067, (1985).
- Vogel, A.I. : "A Textbook of Partical Organic Chemistry," 4th ed., Longman Group Limited (1978).
- Sapienza, R.S., Sansone, M.J., Spaulding, L. D. and Lynch, J.F. : "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis," Minoru Tsutsui ed., Plenum (1979).
- Vannice, M.A. : *J. Catal.* **37**, 449(1972).