

## $\alpha$ , $\beta$ -불포화 알데히드의 선택적 수소화 반응성 향상을 위한 전처리 방법

신국승\*\*\* · 차미선\* · 이창수\*\*\*†

\*롯데케미칼 연구소

34110 대전광역시 유성구 가정북로 115

\*\*충남대학교 공과대학 응용화학공학과

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2022년 8월 15일 접수, 2022년 10월 13일 수정본 접수, 2022년 10월 17일 채택)

## Pretreatment for Improving Selective Hydrogenation Reaction of $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Aldehydes

Kook-Seung Shin\*\*\*, Mi-Sun Cha\* and Chang-Soo Lee\*\*\*†

\*Lotte Chemical R&D Center, Daejeon 34110, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 15 August 2022; Received in revised form 13 October 2022; Accepted 17 October 2022)

### 요 약

일반적인 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate) 상업 공정의 중간체인 메타아크릴 알데히드(methacryl aldehyde)에는 불순물이 존재한다. 이는 전체 화학 반응의 전환율과 선택도가 크게 저하되는 원인이며 메타아릴 알코올(methallyl alcohol) 생산성 향상의 주요 문제이다. 본 연구는 다양한 불순물 중에서 반응성 저하의 주요 원인이 산(acid)임을 발견하였다. 불순물로 존재하는 산은 촉매의 활성을 급격하게 저하시키며, 부반응인 불균일 디엘스-알더 반응(hetero Diels-Alder reaction)이 촉진됨을 확인하였다. 따라서, 메타아크릴 알데히드의 카르보닐기(carbonyl group)를 선택적으로 수소화하는 반응에서 반응 불순물인 산을 제거하기 위해 전처리 방법을 비교 평가하였고, 생산성을 향상시키기 위한 효과적인 방법을 제안하였다. 이를 통해 제안된 조건 하에서 최적의 선택적 수소화 반응 조건을 완성하였다.

**Abstract** – In commercial production processes of methyl methacrylate, there is a methacryl aldehyde as an intermediate or impurities. The existence of impurities is critical factor because of significant decrease of the conversion rate and selectivity of the entire chemical reaction. This study found that an acid was the main cause of the decrease in reactivity among various impurities because an acid rapidly lowers the activity of a catalyst and promotes a side reaction, the hetero Diels-Alder reaction. Therefore, the pretreatment methods with the removal of acid were comparatively evaluated by the selective hydrogenation reaction of the carbonyl group of the reactants. Based on several experimental conditions, we believe that proposed effective pretreatment improves productivity with appropriate economical process.

Key words: Pretreatment, Selective hydrogenation,  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehyde, Ruthenium catalyst

### 1. 서 론

수소화 반응은 석유화학이나 바이오매스에서 유래하는 탄화수소 화합물 중에서 불포화 결합인 탄소와 탄소의 이중결합 또는 삼중결합과 같은 다중결합이나 카르보닐기와 같은 그룹에 수소를 첨가하여 환원반응을 하는 것이다[1]. 이러한 수소화 반응 후에는 포화 화

합물이나 알코올(alcohol), 알데히드(aldehyde)와 같은 물질이 생성된다. 수소화 반응의 종류에는 촉매에 의한 접촉 수소화 반응과 환원제에 의한 화학적 환원법이 있다. 수소와 촉매가 접촉하는 접촉식 수소화 반응에는 주로 금속 촉매를 사용하게 되며, 수소화가 가능한 두 종류의 화학 작용기 중에서 선택적으로 한쪽만 수소화 하는 것을 선택적 수소화라고 한다. 이러한 선택적 수소화 반응은 작용기의 종류, 촉매의 종류, 반응 조건 등에 따라 상당히 다양한 방법이 존재한다[2]. 특히 촉매에 적용하는 금속 물질의 종류에 따라 수소, 산소, 질소 등 특정한 기체와 흡착하는 성질이 있기 때문에 선택적 수소화 반응이 가능한 금속 물질을 선택하는 것이 중요하다[3]. 유기 합성 반응에서는 촉매와 반응물의 상호작용하는 방법에 의해

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.ac.kr

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.

상업화 공정이 구분된다. 대표적으로는 두 가지로 구분할 수 있다. 지지체를 사용하는 금속을 함침 시키는 불균일 촉매 적용 공정과 반응물이 직접 촉매 분자나 이온과 결합하면서 반응하는 균일 촉매 적용 공정이다[4,5]. 그러므로 수소화 반응은 주로 수소를 환원제로 사용하여 다중결합의 부위에 수소 원자를 첨가시켜 반응을 하고, 유기합성 연구에서 상업용 제품에 광범위하게 사용되는 반응이다.

상업적으로 적용되고 있는 수소화 반응 공정에는 방향족 탄화수소의 수소화 첨가 반응을 통해 불포화 탄화수소가 포화 탄화수소로 개질되는 공정이 있다[6]. 또한 고온, 고압 하에서 일산화 탄소의 수소화 반응을 통한 메탄올의 합성 등 수많은 방법이 있다[7]. 이러한 수소화 반응 중에서도 선택적 수소화는 케톤(ketone), 알데히드, 아민(amine), 탄소 다중 결합 등의 구조를 가지는 화합물에서 일부만 선택적으로 반응하여 원하는 물질을 얻는 방법이다[8-12]. 다양한 종류의 금속 촉매를 사용하여 특정한 관능기만을 선택적으로 수소화 반응을 하는 방법에 대한 다양한 연구 결과가 있으며[13-15], 특히 Morris와 Eisenstein은 선택적 수소화 반응에 대한 메커니즘을 연구하여 발표하였다[16,17]. 대표적인 반응 메커니즘은 내부 구(inner sphere) 전자전달 메커니즘과 외부 구(outer sphere) 전자전달 메커니즘으로 구분되며 전자는 전이 금속과의 브리지 리간드(bridge ligand)를 통해서 일어나는 반면, 후자는 치환을 거치지 않는 복합체 간에 발생한다.

본 논문에서는 외부 구 전자전달 메커니즘에 의해서 선택적 수소화 반응을 일으키는 반응 조건과 함께 반응성을 향상을 위한 방법을 제안하였다. 본 논문에서 제안한 합성 방법은 염소를 포함하는 원료로부터 합성하는 대부분의 메타아릴 알코올 제조 방법과 대조적으로 친환경적인 방법을 사용한 합성 조건을 제안하였다.

일반적으로 전처리는 화학물질 분석 시에 불순물을 제거하고, 시료의 오염을 방지하기 위한 목적으로 사용된다. 이러한 전처리 방법에는 여과, 추출, 흡착 등 다양한 방법이 있다. 본 연구에서는 촉매의 활성 저하에 영향을 주는 산을 제거하기 위해 흡착법을 사용한 전처리를 하였으며, 이후에 선택적 수소화 반응을 하였다[18,19].

## 2. 실험방법

### 2-1. 재료

반응 출발물질로서 TCI사의 순도 99% 메타아크릴 알데히드와

상업화 공정을 고려하여 롯데케미칼에서 제조한 메틸 메타아크릴레이트 상업공장의 중간체인 순도 94%의 메타아크릴 알데히드를 사용하여 선택적 수소화 반응을 하였다[20-22]. 메타아크릴 알데히드는 상온에서 분자간 반응이 일어나기 때문에 2 °C 이하에서 보관을 하였다. 본 연구는 Takasago사의 Ru-MACHO-BH촉매를 사용하였다(Fig. 5). 촉매의 물리적 특성으로는 분자량이 586 g/mol이고, 성상은 흰색에서 노란색 사이의 결정화 파우더이며, 루테튬(ruthenium) 함량은 15%에서 17%이다. 촉매의 활성종은  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PNP})$  이고, 수소가 공급원일 경우 촉매의 활성은 루테튬에 배위된 수소가 수소화물과 프로톤(proton)으로 전환되어 수소화 반응이 진행된다[23].

반응 제어, 촉매의 재사용 및 생성물을 수득하기 위한 정제 조건을 고려하여 Sigma-Aldrich사의 부틸 글리콜 에테르(butyl glycol ether, 순도 99%)를 사용하였다. 촉매의 활성을 유지시키기 위해 조촉매로 Sigma-Aldrich사의 KOH(순도 99%)를 사용하였다[24]. 전처리에 효과적인 물질을 선정하기 위해 3종류의 물질을 평가하였다. 비닐 피리딘(vinyl pyridine)계 고분자는 파우더 형태와 비드 형태의 두 가지 종류를 사용하였으며, 디비닐벤젠 (divinylbenzene)과 2% 가 교된 Poly(4-vinylpyridine)를 Sigma-Aldrich사에서 구매하였다. 알루미나(alumina)는 비드 형태의 SA6276를 Saint-Gobain사에서 하였고, 이온교환수지는 비드 형태 음이온 교환수지인 Trilite AW30C를 삼양사에서 구매하였다.

### 2-2. 선택적 수소화 반응

Fig. 1과 같이 반응 과정을 도식화 하였다. 순도가 94%인 반응물은 수소화 반응 전에 전처리를 실시하였다. 수소화 반응기는 Parr사의 500 ml 고압반응기를 사용하였으며, 반응기 내에 반응물인 메타아크릴 알데히드, 용매로서 부틸 글리콜 에테르, 촉매는 Ru-MACHO-BH, 조촉매는 KOH를 투입한 후 반응기를 체결하였다. 반응기에 수소를 주입하여 반응기 내의 잔류 공기를 수소로 치환하였다. 반응기에 수소를 35 bar로 주입한 후 반응 온도 조건을 130 °C로 설정하고 500 rpm으로 교반 하였다. 반응기 온도가 130 °C에 도달하면 압력은 60 bar로 주입하고, 1시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 상온까지 온도를 감소시켰다. 반응기 내에 존재하는 기체를 배기하여 상압까지 압력을 제거하였으며 이 후에 반응 용기를 탈착하고 액상물을 회수하였다.

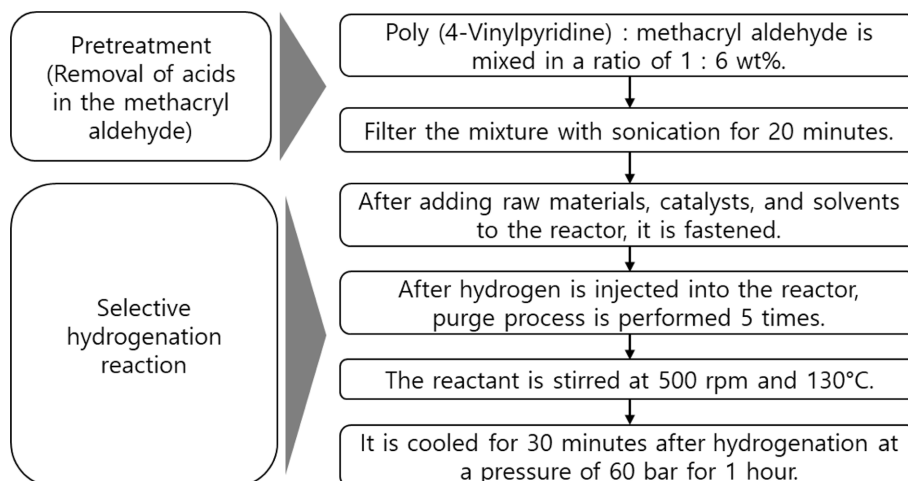


Fig. 1. Reaction process procedure.

### 2-3. 메타아크릴 알데히드의 전처리

반응물인 메타아크릴 알데히드의 반응 전환율과 선택도의 저하에 영향을 주는 주요 인자는 산으로 확인하였으며, 이를 제거하기 위해 선택적 수소화 반응 전에 전처리를 실시하였다. 전처리 방법은 Poly(4-vinylpyridine)과 메타아크릴 알데히드를 중량비 1 : 6으로 혼합하였다. 그리고, 혼합물을 소니케이터(sonicator)에서 20분 동안 처리한 뒤에 여과하여 산을 제거하였다.

### 2-4. 분석

반응이 완료된 후에 생성물의 화학 구조를 확인하기 위해 H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )로 분석하였다. 제조사는 Agilent사이고, 모델명은 Agilent Direct Drive 400 MHz NMR이다.

전처리 후에 산 제거 여부를 확인하기 위해 기체 크로마토그래피 (GC, Gas Chromatography)를 사용하여 분석하였으며, 분석 기기의 제조사는 Agilent사이고, 모델명은 GC 7890A이다. 컬럼은 Agilent DB-WAX (122-7032) 이고, capillary 사양은  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$  (length  $\times$  internal diameter  $\times$  film thickness) 이다. 분석 방법은 다음과 같다. 시료는 반응 종료 후 수득한 샘플 2 mL을 주사기로 여과하여 전용 용기에 담아 분석을 진행하였다. 분석하고자 하는 시료를 1  $\mu\text{L}$  준비하여 온도 250  $^{\circ}\text{C}$ , 분할비 100 : 1, 분당 50  $\mu\text{L}$ 의 속도로 주입하였다. 오븐은 초기에 10분간 40  $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하고, 1단계로 분당 15  $^{\circ}\text{C}$ 로 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 100  $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시켰고, 2단계로 20  $^{\circ}\text{C}$ 로 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 250  $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시켰다. 검출기(FID, Flame Ionization Detector)는 온도를 300  $^{\circ}\text{C}$ , 공기 유량을 분당 350  $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였다. 수소의 유속은 분당 40 mL이고, 헬륨을 분당 30 mL 유속으로 보충하였다.

촉매의 비활성화 원인을 분석을 하기 위해 P-NMR (Phosphorous-Nuclear Magnetic Resonance, 150 MHz)을 사용하였다. 분석 기기의 모델명은 AVANCE III 600이고, 소프트웨어(software)는 Topspin 3.1을 사용하였다. 분석 방법은 다음과 같다. 메타아크릴 알데히드 31.23 g과 촉매 15 mg을 혼합하여 제조하고, 이 시료를  $\text{CDCl}_3$  용매에 용해한 후에 전용 용기에 담아 분석을 진행하였다. P-NMR은 상대적인 양을 비교하여 분석 결과를 해석하였다[25]. 시료는 반응성이 저하된 결과를 얻은 반응물에 촉매를 혼합한 시료와 반응성

저하가 없었던 반응물에 촉매를 투입하여 비교하였다. 분석 결과의 신뢰도를 확인하기 위해 총 3회 재현성 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응성 저하 원인과 전처리 효과

Fig. 1에 제시된 수소화 반응법으로 메타아릴 알코올을 합성하였다. 그리고 생성물의 화학 구조 분석은 H-NMR을 사용하였다. Fig. 2와 같이 H-NMR 분석 스펙트럼을 해석하면 1.7 ppm에서  $\text{C}-\text{CH}_3$ , 2.1 ppm에서  $\text{C}-\text{OH}$ , 3.4~3.6 ppm에서  $\text{CH}_3-\text{O}$ , 4.4~4.8 ppm에서  $\text{C}=\text{C}$ 의 양성자 흡수 피크(peak)가 나타나 메타아릴 알코올의 작용기의 구조를 확인할 수 있었다.

두 종류의 반응물을 사용하여 수소화 반응한 결과, Table 1과 같이 중간체 메타아크릴 알데히드를 사용한 경우에 반응 전환율과 메타아릴 알코올의 선택도가 저하되는 것을 확인하였다. 반응성 저하의 주요 원인을 찾기 위해서 두 종류의 메타아크릴 알데히드의 조성을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 시약은 순도가 99% 이상 이었고, 중간체는 순도가 약 94%로 분석되었다. 중간체 메타아크릴 알데히드의 불순물의 조성은 수분 2%, 산 1%, 알데히드 3% 및 알코올 10 ppm이 존재하는 것으로 분석되었다.

반응 선택도와 전환율에 영향을 주는 인자를 찾기 위해 불순물 성분을 기존 함량 대비 추가 투입하거나 제거하여 반응 실험하였다. Table 2와 같이 수분을 1% (2%에서 3%), 알코올은 10배(10 ppm에서 100 ppm)로 추가 투입하였고, 알데히드는 제거 후에 실험하였

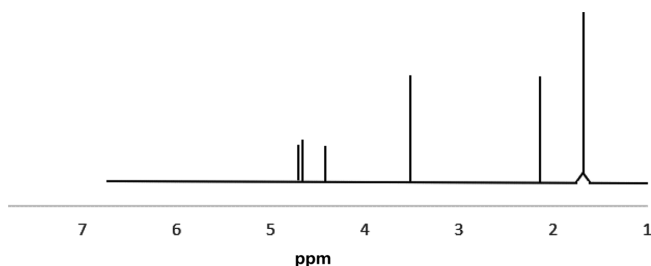


Fig. 2. H-NMR spectrum of methallyl alcohol.

Table 1. Reaction results from different methacryl aldehydes

Type		Yield (%)	Conversion Ratio (%)	Selectivity (%)			
				a	b	c	d
Methacryl aldehyde	Reagent	94.3	99.8	94.5	1.6	3.0	0.9
	Intermediate*	53.4	73.5	72.7	5.4	4.1	17.8

Reaction temp.: 130  $^{\circ}\text{C}$ ; Reaction time: 1 h;  $\text{H}_2$  pressure: 60 bar; Catalyst: Ru-MACHO-BH 0.5 wt% for reactant.; Solvent: butyl glycol ether

a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: isobutyl alcohol; d: oligomers

\*: it indicates intermediate obtained from MAA commercial chemical process.

Table 2. Reaction results of several experimental conditions

Variable	Yield (%)	Conversion Ratio (%)	Selectivity (%)			
			a	b	c	d
Alcohol increase (10 times)	53.4	73.4	72.7	5.0	4.3	18.0
Acid increase (1%)	23.0	47.1	48.9	8.1	1.2	41.8
water increase (1%)	52.4	73.6	71.2	6.6	2.9	19.2
Aldehyde removal (3%)	55.3	74.9	73.9	4.9	4.1	17.2

Reaction temp.: 130  $^{\circ}\text{C}$ ; Reaction time: 1 h;  $\text{H}_2$  pressure: 60 bar; Catalyst: Ru-MACHO-BH 0.5 wt% for reactant.; Solvent: butyl glycol ether

a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: isobutyl alcohol; d: oligomers

**Table 3. Consecutive results of pretreatment of methacryl aldehyde**

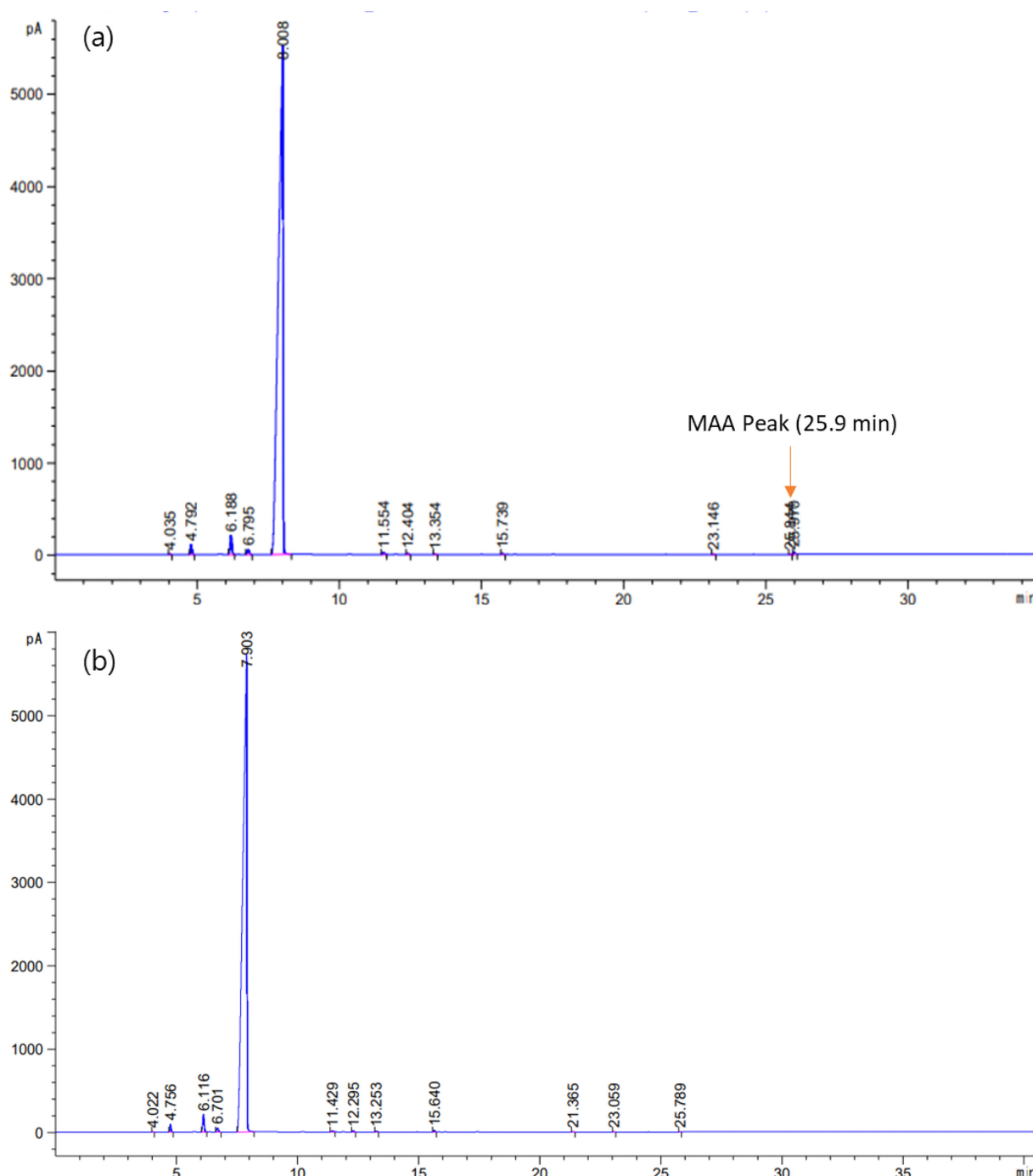
Materials		Poly(4-Vinylpyridine)		Alumina	Ion exchange resin
Type		Powder	Bead		
Yield (%)	1 <sup>st</sup>	93	88	87	89
	2 <sup>nd</sup>	87	80	72	75

Reaction temp.: 130 °C; Reaction time: 1 h; H<sub>2</sub> pressure: 60 bar; Catalyst: Ru-MACHO-BH 0.5 wt% for reactant.; Solvent: butyl glycol ether

다. 이 세가지 물질은 반응성 저하에 영향을 주지 않았다. 그러나 반응물 조성 내에 2% 존재하는 산을 1% 추가하여 수소화 반응을 하면 전환율과 선택도가 크게 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

선택적 수소화 반응 저하의 원인인 산을 반응물에서 제거하기 위

해 수소화 반응을 하기 전에 메타아크릴 알데히드의 전처리 실험을 하였다. 반응물에 존재하는 산의 조성은 다음과 같다. 메타아크릴산(methacrylic acid)이 91%, 아세트산(acetic acid)이 8%, 아크릴산(acrylic acid)이 1%, 프로피온산(propionic acid)이 1% 존재하는 것

**Fig. 3. GC spectra of the reaction (a) without and (b) with the pretreatment of intermediate.**

**Table 4. Experimental results by different methacryl aldehydes**

Type		Yield (%)	Conversion Ratio (%)	Selectivity (%)			
				a	b	c	d
Reagent		94.3	99.8	94.5	1.6	3	0.9
Intermediate*	1 <sup>st</sup>	92.1	100	92.1	1.2	4.1	2.6
	2 <sup>nd</sup>	93.1	98.9	94.1	1.2	3.2	1.5
	3 <sup>rd</sup>	93.1	100	93.1	1.5	3.2	2.2

Reaction temp.: 130 °C; Reaction time: 1 h; H<sub>2</sub> pressure: 60 bar; Catalyst: Ru-MACHO-BH 0.5 wt% for reactant.; Solvent: butyl glycol ether

a: methallyl alcohol; b: 2-methylpropanal; c: isobutyl alcohol; d: oligomers

\* Reproducibility reactions from Intermediate methacryl aldehydes

으로 분석되었다. Table 3과 같이 전처리 효과를 검증하기 위해 총 2회 선택적 수소화 반응을 하였다. 알루미늄 또는 이온교환수지를 사용해서 전처리한 경우는 2회째 수소화 반응에서 수율이 14% 이상 크게 저하되었다. 반면, 비닐 피리딘계 고분자인 Poly(4-vinylpyridine)을 사용하여 전처리를 하였을 때는 반응 수율이 6~8% 저하되었다. 특히, 이온교환수지를 사용하여 전처리한 경우는 2회째 수소화 반응 후 수율 저하(87%에서 72%)와 함께 수소 이온 농도 지수(pH)가 5에서 7로 상승하였다. 이러한 변화는 수소화 반응의 조건 변화를 발생시키며, 반응에서 촉매에 배워된 수소가 수소화물과 양성자로 전환되는 속도가 저하되어 반응 속도 및 선택도가 저하되는 영향을 줄 수 있다[26-28]. 산 제거 효율은 비닐 피리딘계 고분자는 99%, 알루미늄은 72%, 이온교환수지는 63%의 반응 수율을 보였다. Fig. 3과 같이 기체 크로마토그래피 분석으로 산의 제거 여부를 확인하

였으며, Poly(4-vinylpyridine)을 사용하여 전처리 후에 산 조성의 대부분을 차지하는 메타아크릴산의 검출 피크가 검출되지 않아 전처리 공정이 성공적으로 수행된 것으로 평가된다.

Poly(4-vinylpyridine)을 사용하여 전처리한 후에 선택적 수소화 반응을 수행하여 반응의 전환율과 선택도를 비교해 보았다(Table 4). 더불어 반응의 재현성을 확인하기 위해 중간체 반응물을 사용하여 총 3회 실험을 하였다. 순도 99% 반응물과 전처리한 순도 94% 반응물을 수소화 반응하면 흥미롭게도 전환율(94.3%, 92.1~93.1%)과 메타아릴 알코올의 선택도(94.5%, 92.1~94.1%)가 동등한 수준이었다.

따라서, Poly(4-vinylpyridine)이 다른 두 물질에 비해 산 제거 효과가 가장 우수하고, 불균일 딜스-알더 반응에 의해 발생하는 이합체(dimer), 삼합체(trimer)와 같은 부반응물이 전처리 공정 처리 후에 19.2%에서 2.1%로 감소하여, 수율을 73.5%에서 92.8%로 높일

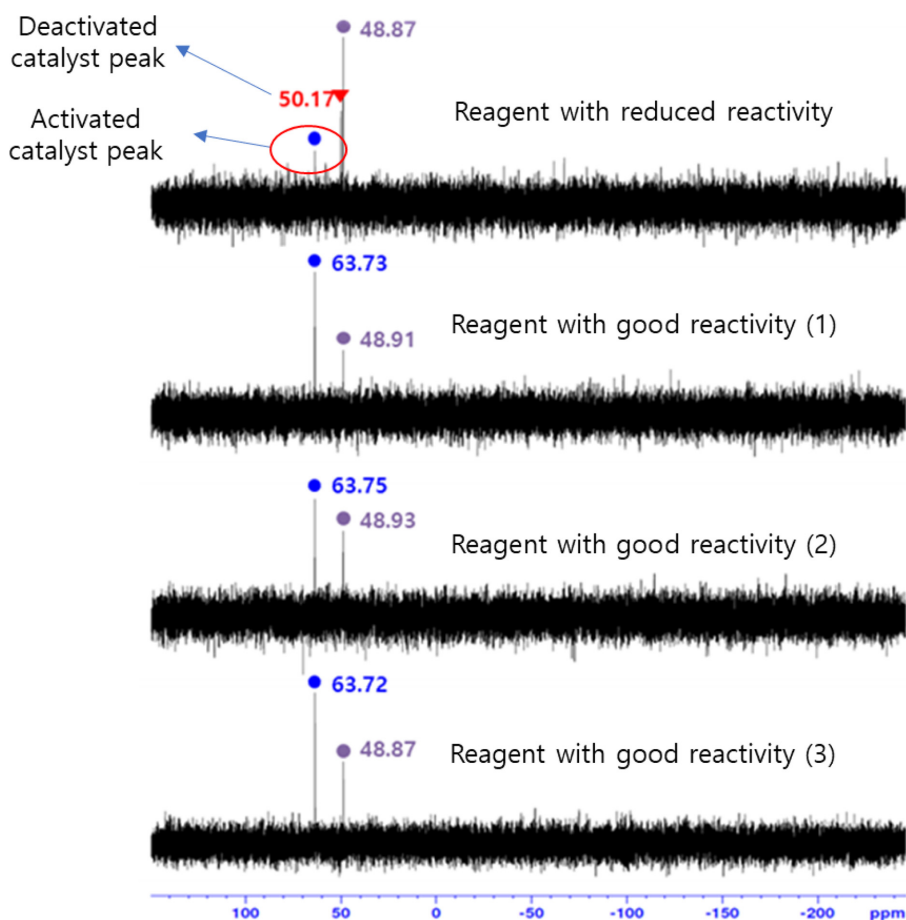


Fig. 4. P-NMR spectra of each reaction collected from 4 different reagents.

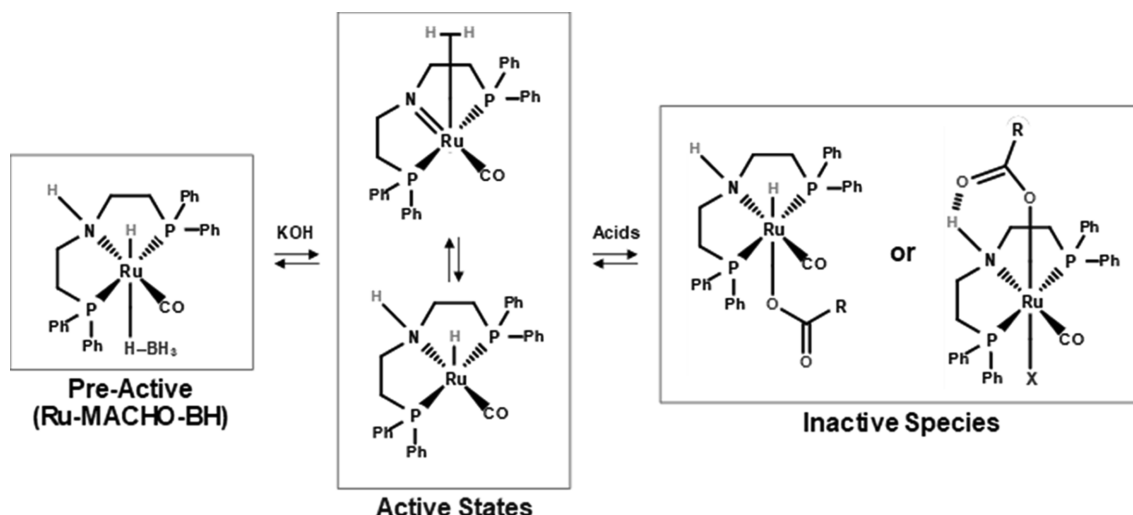


Fig. 5. Schematic diagram of the mechanism of catalytic activity.

수 있었다. 또한 기존 공정 대비하여 전처리 공정으로 처리할 경우 제조비가 10% 상승하나 전처리를 반복적으로 사용 가능한 부분과 전처리 공정에 의해 수율이 19.3% 증가한 부분을 고려할 때 약 20%의 제조 비용이 감소되었다. 이러한 점을 고려하여 전처리 공정을 처리할 경우 생산성과 경제성이 향상되고, Poly(4-vinylpyridine)이 메타아크릴 알데히드의 산 제거에 가장 적합한 물질로 확인하였다.

### 3-2. 촉매 활성 저하 메커니즘 및 비활성화 분석

촉매의 비활성화 원인은 P-NMR을 사용하였다. Fig. 4와 같이 반응성이 저하된 시료에서만 상대적으로 다른 피크가 관찰되었다. 이는 촉매의 활성화된 구조의 피크가 상대적으로 적게 존재하여 피크의 변화가 생긴 것으로 해석 가능하다. 촉매의 비활성화 원인은 메타아크릴 알데히드에 존재하는 산인 메타아크릴산, 아크릴 산(acrylic acid), 아세트 산(acetic acid)이 촉매의 활성 사이트에 결합하여 리간드의 수소 전달을 억제하게 된 것이다. Fig. 5에서와 같이 산에 의한 촉매 비활성화 메커니즘을 제안하였다.

Ru-MACHO-BH는 KOH와 같은 염기 존재 하에 루테튬 핀서(pincer) 복합체가 활성화 상태가 된다. 그러나 산의 존재 하에는 활성 사이트(site)에 산이 결합을 하여 리간드의 수소 전달을 억제하게 된다[8].

## 4. 결 론

메타아크릴 알데히드의 카르보닐기를 선택적으로 수소화하여 메타아크릴 알코올을 합성하는 반응 조건을 제시하였다. 반응물은 순도에 따라 총 2 종류를 실험에 사용하였으며, 선택적 수소화 반응 조건을 상업 공정에 적용 가능할지 고려해 보았다. 순도가 높은 시약 대비 상대적으로 순도가 낮은 중간체를 사용할 경우에는 반응 전환율과 선택도가 저하되는 것을 확인하였고, 이에 대한 원인 분석을 하였다. 순도가 낮은 중간체 메타아크릴 알데히드는 수분, 산, 알데히드 등이 불순물로서 존재하였으며, 이 중에서 산이 반응성 저하에 가장 큰 영향을 주고 있음을 확인하였다. 산이 존재할 시에는 촉매의 활성이 저하되고 불균일 딜스-알더 반응이 촉진되어 이합체, 삼합체와 같은 부반응물이 증가하고, 이는 반응 전환율과 선택도 저하

되는 원인이 되었다. 반응성 저하의 원인인 산을 제거하기 위한 전처리 방법을 제안하여 수소화 반응하기 전에 실시하였다. 비닐 피리딘계 고분자, 알루미늄, 이온교환수지를 전처리 후로 물질로 선정하여 사용하였으며, 이 중에서 생산성과 경제성을 고려할 때 비닐 피리딘계 고분자인 Poly(4-vinylpyridine)가 가장 효과가 있음을 확인하였으며, 이를 통해 전처리 방법을 포함한 선택적 수소화 방법을 제시하였다.

## 감 사

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

## References

1. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogenation>.
2. Leilei, Z., Maoxiang, Z., Aiqin, W. and Tao, Z., "Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms," *Chem. Rev.*, **120**(2), 683-733(2020).
3. Bo, S., Zhi-Chao, C. and Zhang-Jie, S., "Exploration of Earth-Abundant Transition Metals (Fe, Co, and Ni) as Catalysts in Unreactive Chemical Bond Activations," *Chem. Res.*, **48**(3), 886-896(2015).
4. 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).
5. 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).
6. Sukaran, S. A. and Aditya, B., "Kinetics of Aromatics Hydrogenation on HBEA," *Journal of Catalysis*, **383**, 24-32(2020).
7. Yasuo, K., Setsuko, K., Shuichk, N., Takaharu, O. and Kenz, T., "Selective Hydrogenation of Carbon Monoxide on Palladium Catalysts," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 135-143(1981).
8. Francisco, F., Carmen, N. and Miguel Y., "Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones: Recent," *Tetrahedron: Asymme-*

- try, **26**(15-16), 3769-3790(2015).
9. Xiaocheng, L. and Tiefeng, W., "Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review," *ACS Catal.*, **10**, 2764-2790(2020).
  10. Varadhan, K., Basujit, C. and Chidambaram, G., "Ruthenium-Catalyzed Urea Synthesis by N-H Activation of Amines," *Inorg. Chem.*, **56**(12), 7278-7284(2017).
  11. Bos, A. N. R. and Westerterp, K. R., "Mechanism and Kinetics of the Selective Hydrogenation of Ethyne and Ethene," *Chem. Engi. and Proc.*, **32**, 1-7(1993).
  12. Yiting, G., Jack, R., Farbod, S., Vladislav, G., Zhiyao, Z. and Scott, A., "Highly Selective Hydrogenation of C=C Bonds Catalyzed by a Rhodium Hydride," *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9657-9663(2021).
  13. Xiaofeng, W., Xinhua, L., Peng, G. and Qingbo, L., "Recent Advances in Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Metal-Based Catalysts," *ACS Catal.*, **10**, 2395-2412(2020).
  14. Sudakar, P., Gunniya, H. and Yoon, S. H., "Direct Heterogenization of the Ru-Macho Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds," *Inorg. Chem.*, **60**, 6881-6888(2021).
  15. Zhiyi, S., Shuo, W. and Wenxing, C., "Metal Single-atom Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Bonds," *J. Mater. Chem. A*, **9**, 5296(2021).
  16. Sean, E., Alen, H., Robert, and H. Morris, "Mechanisms of the  $H_2$ -hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds-catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 2201-2237(2004).
  17. Odile, E. and Robert, H., "Outer Sphere Hydrogenation Catalysis," *New J. Chem.*, **37**, 21-27(2013).
  18. Jun Seok K., "Physico-Chemical Pretreatment of Herbaceous Biomass by Organosolv Flow-Through Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(4), 441-45(2018).
  19. Tuulia H., "Critical Evaluation of Sample Pretreatment Techniques," *Anal Bioanal Chem.*, **394**, 743-758(2009).
  20. Sk, J. and Debasish, G., "Synthesis and Characterization of Stable Thiazolylazo Anion Radical Complexes of Ruthenium (II)," *Transition Met Chem*, **34**, 937-942(2009).
  21. Ralph, G., Sharon, L., Michael, E. and George, M., "Synthesis of Functional Chelating Diphosphines Containing the Bis[2-(diphenylphosphino) ethyl] amino Moiety and the Use of These Materials in the Preparation of Water-Soluble Diphosphine Complexes of Transition Metals," *J. Org. Chem.*, **46**, 2861-2867(1981).
  22. Wataru, K., Takaji, M., Osamu, O., Yasunori, I., Kunimori, A., Shigeru, T., Kenya, I., Tohru, K., Noboru, S. and Takao, S., "Catalytic Hydrogenation of Esters. Development of an Efficient Catalyst and Processes for Synthesizing (R)-1,2-Propanediol and 2-(1-Menthoxy) Ethanol," *Org. Pro. Res. Dev.*, **16**, 166-171(2012).
  23. Sean, E. C., Alen, H. and Robert, H. M., "Mechanisms of the  $H_2$ -hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 2201-2237(2004).
  24. Kim, S. H. and Hong, S. H., "Ruthenium-Catalyzed Urea Synthesis Using Methanol as the C1 Source," *Org. Lett.*, **18**, 212-215(2016).
  25. Pavan, M. and Adrew, R., Physical Methods in Chemistry and Nano Science, Rice University(2012).
  26. Ferenc, J., Jozsef, K., Attila, B. and Agnes, K., "Solution pH: A Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis-Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Sulfonatophenylphosphane-Ru Complexes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**(7), 969-979(1998).
  27. Gábor, P., József, K., Attila, B., Gábor, L., Levente, N. and Ferenc, J., "(para-Diphenylphosphino) Benzenesulfonic Acid and Its Ruthenium (II) Complexes: An Old Water Soluble Phosphine Ligand in a New Perspective," *Can. J. Chem.*, **79**, 635-641(2001).
  28. Charles, A. M., Radhika, P. N. and Brian, J. F., "pH-Dependent Selective Transfer Hydrogenation of  $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Carbonyls in Aqueous Media Utilizing Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes," *Organometallics*, **26**, 429-438(2007).

#### Authors

**Kook-Seung Shin:** Ph.D candidate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, and also Researcher, Lotte Chemical R&D Center, Daejeon, 34110, Korea; kookseung@o.cnu.ac.kr

**Mi-Sun Cha:** Researcher, Lotte Chemical R&D Center, Daejeon, 34110, Korea; misuncha@lotte.net

**Chang-Soo Lee:** Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea; rhadum@cnu.ac.kr