

4-비닐시클로헥센을 이용한 에틸벤젠의 제조

주 영 제 · 원 정 임 · 김 창 민 · 박 광 천 · 이 상 옥* · 김 흥 석*

금호화학연구소, *경북대학교 공업화학과
(1995년 11월 30일 접수, 1996년 2월 2일 채택)

Production of Ethylbenzene from 4-Vinylcyclohexene

Young J. Joo, Jeong-Im Won, Chang-Min Kim, Kwang-Chun Park, Sang-Ok Lee*, and Hong-Seok Kim*

Kumho Chemical Laboratories, Daejeon 305-600, Korea

*Depat. of Industrial Chem., Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received November 30, 1995, Accepted February 2, 1996)

요 약 : 1,3-부타디엔의 이량체인 4-비닐시클로헥센(4-vinylcyclohexene; 4-VCH)을 불균일계 촉매인 활성탄에 지지된 팔라듐과 수소주개 용매인 알콜 또는 물과 함께 니트로화합물류, 과산화수소, 염소산계[NaClO_n (n=1~4)], 산소등과 같은 산화제를 사용하는 촉매 수소전달반응을 응용하여 탈수소화시켜 에틸벤젠을 제조하였다. 반응온도는 70~110°C, 4-VCH와 니트로화합물(니트로기가 한개 또는 두개 있는 지방족 또는 방향족 화합물)의 몰비는 1:0.02에서 1:0.5로, 4-VCH와 과산화수소, 염소산계의 몰비는 1:0.1에서 1:3을 사용하였다.

Abstract: Dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene(4-VCH) to ethylbenzene is elucidated via catalytic transfer hydrogenation with the heterogeneous catalyst of Pd/C. Hydrogen-donor solvent is ethanol or water. Oxidizers of the catalytic dehydrogenation reaction are mono- or dinitro compounds, H₂O₂, NaClO_n (n=1~4), or oxygen at 70~110°C. The ratio of 4-VCH/Nitro compounds is 1:0.02 to 1:0.5 and 4-VCH vs. H₂O₂ or NaClO_n (n=1~4) is 1:0.1 to 1:3.

1. 서 론

합성고무의 주원료인 1,3-부타디엔은 에틸렌을 제조하기 위하여 나프타(naphtha)를 수증기열분해(steam cracking)하는 공정에서 얻어지는 혼합 C-4 유분(mixed C-4s)에서 분리하여 얻고 있다[1, 2]. 1,3-부타디엔은 혼합 C-4유분에 약 40% 이상이 함유되어 있으며, 단순한 증류로는 분리가 불가능하여 추출·증류방법을 사용하고 있다. 1,3-부타디엔을 추출·증류하는 공정 중이나 운반, 보관하는 과정에서 1,3-부타디엔이 [4+2] 딜스-알더(Diels-Alder) 반응으로 이량화되어 생성되는 4-비닐시클로헥센(4-

vinylcyclohexene; 4-VCH)은 잘 알려진 화합물이 다. 현재 4-VCH의 생산량은 1,3-부타디엔 생산량의 약 1% 정도 되며 공업적으로 쓸모가 없어 전량 태워지고 있으나, 1,3-부타디엔의 공급이 증가함에 따라 부산물인 4-VCH의 생산량도 증가되어 이를 공업적으로 이용하는 방법이 새로운 연구의 한 분야로 대두되고 있다[3].

4-VCH를 공업적으로 활용하려는 연구는 1970년대에 매우 활발하였으며 특히 벤젠과 에틸렌의 직접적인 반응에 의한 스티렌의 제조방법에 대응하여 4-VCH를 탈수소화하여 에틸벤젠 또는 스티렌으로 전환시키는 연구가 활발히 진행되었다[4, 5]. 그러나

1980년대에는 원료인 1,3-부타디엔이 벤젠에 비하여 약 1.7배 비싸고 합성고무의 급격한 수요로 인한 1,3-부타디엔의 공급부족으로, 1,3-부타디엔의 [4+2] 딜스-알더 반응물인 4-VCH의 산화성 탈수소화 반응에 관한 연구는 거의 이루어 지지 않았다[6-12]. 1990년도부터 합성고무의 수요가 둔화되는 반면, 90% 이상이 합성고무의 생산에 사용되는 1,3-부타디엔의 공급은 에틸렌 생산의 꾸준한 증가로 인하여 중요 부산물로서 얻어져, 1,3-부타디엔을 합성고무의 원료가 아닌 다른 용도로 활용할 수 있는 방법 중의 하나인 [4+2] 딜스-알더반응 및 산화성 탈수소화 반응이 다시 활기를 띄게 되었다[13].

4-VCH의 탈수소화 방법은 공급과잉이 예상되는 1,3-부타디엔의 활용방법으로 유용할 뿐 아니라 최근 까지 쓸모가 없었던 4-VCH를 활용하는 방법으로써 실용화 가능성이 매우 커 1994년 이후 많은 특허가 발표되었다[14-21]. 또한 이와같은 공정이 실용화되기 위한 1,3-부타디엔에서 4-VCH의 제조에 관한 특허 역시 최근에 많이 발표되어, 1970년대의 4-VCH의 제법보다 유리할 뿐 아니라 공업적으로 대량생산의 가능성이 매우 크며 또한 이론적으로도 많은 연구가 되었다[22-30].

4-VCH가 시클로헥센(cyclohexene)과 같이 촉매 수소전달반응(catalytic transfer hydrogenation)의 수소주개로 이용되어 촉매 수소전달반응의 수소화-탈수소화반응으로 에틸벤젠, 4-에틸시클로헥센(4-ethylcyclohexene), 에틸시클로헥산(4-ethylcyclohexane), 스틸렌 등으로 변환되는 것은 알려진 사실이다[3, 4, 31-34]. 4-VCH를 수소주개로 사용한 대표적인 응용방법은 니트로벤젠을 아닐린으로 환원시키는 반응으로 균일계 촉매인 이리듐 화합물 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ 존재하에서 촉매 수소전달반응을 이용하였다[10]. 그러나 이리듐 화합물을 촉매로 사용하는 균일계 반응은 반응온도가 높고 균일계 촉매의 단점인 비싼 귀금속 촉매의 회수 문제와 중금속 오염으로 인한 환경오염이 문제될 수 있으므로 실제 공업적인 생산에 적용하기에는 많은 제약이 따르게 된다. 이와같은 단점을 보완하고, 공업적으로 쓸모가 없는 4-VCH를 수소주개로 하는 촉매수소전달반응을 이용하여, 격렬하지 않은 반응조건에서 니트로벤젠을 아닐린으로 환원하여 높은 수율로 반응생성물로 얻고, 불균일계 촉매를 사용함으로써 반응 후 중금속오염 문제를 발생시키지 않는 방법이 연구되었다[35].

4-VCH를 탈수소화하여 방향족 화합물을 만드는 또 다른방법으로는 위의 니트로벤젠을 이용한 액상반응 이외에 금속 또는 금속의 산화물을 이용하는 기상반응이 있다. 최근에 발표된 기상반응으로는 폴리부텐을 담지한 불균일계 촉매를 사용하여 1,3-부타디엔으로부터 에틸벤젠이나 스틸렌을 만드는 방법과[15], 마그네슘, 아연, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 산화물을 불균일계 촉매로 사용하여 반응한 것과[16] 안티모니 등의 불균일계 촉매와 산소를 사용하여[18] 4-비닐시클로헥센으로부터 스틸렌을 제조하는 방법이 알려져있다. 그러나 이와 같은 4-VCH를 불균일계 촉매하에서 고온으로 기상반응을 시키는 산화성 탈수소화 반응은 반응성과 선택성을 높이기 위해서 반응온도를 고온으로 높힐 수 밖에 없어 부산물이 많이 생성되며, 또한 촉매의 수명이 길지 못하다는 단점이 있다.

본 연구에서는 낮은 반응온도를 요구하며 부산물의 발생이 적은 균일계 액상반응과 높은 반응온도에서 높은 전환율을 갖는 불균일계 기상반응의 장점을 선택한 불균일계 액상반응인 촉매 수소전달반응을 연구하였다. 4-VCH를 탈수소화하여 에틸벤젠을 제조하는데 있어 기상반응보다는 액상반응이 보다 유리하나, 액상반응시 문제점으로는 산화제로 니트로벤젠을 사용할 경우 아닐린이 동시에 생성되어 분리가 어렵게 됨으로써 산화제를 선택하는 것에 중점을 두고 연구를 하였다. 시클로헥센류의 탈수소화 반응에 사용되는 산화제로는 황과 브롬이 대표적인 산화제이지만, 반응시 황화수소나 브롬화수소가 발생되어 환경오염이 우려되어 실제 공업적인 생산에 사용할 수가 없다.

이와같은 환경오염을 발생시키지 않고 4-VCH를 탈수소화시킬 수 있는 산화제로, 사용된 후 물을 생성하는 과산화수소(H_2O_2)와 반응성이 없는 염화나트륨(NaCl)을 생성할 것으로 예상되는 염소산계 $[\text{NaClO}_n, (n=1\sim 4)]$ [36], 공기나 산소를 사용하여 4-비닐시클로헥센의 탈수소화반응을 통하여 에틸벤젠을 제조하는 방법에 대해서도 연구하였다[37].

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 연구는 불균일 촉매반응의 전형적인 반응을 이용하였으며 반응기는 회전펌프로 감압이 가능한 반응

기를 사용하였다. 반응물의 분석을 위한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 TMS를 기준으로 Varian Unity Plus 400MHz로 측정하였다. 기체 크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MSD)는 Hewlett Packard 5890 GC에 HP-1 capillary column(25m \times 0.25mm I.D. 0.5 μm)을 설치하고 Hewlett Packard 5970 MSD를 이용하여 확인하였으며, 정량분석은 Hewlett Packard 5890 GC를 이용하여 정량분석치를 확인하고자 다음과 같은 조건으로 분석하였으며 성분비는 면적비를 환산하여 사용하였다.

Capillary column : ULTRA 1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum)
50m \times 0.22mm \times 0.33 μm

Carrier : Nitrogen

Head pressure : 18psig

Oven : 120 $^{\circ}\text{C}$ (2min) to 250 $^{\circ}\text{C}$, β =5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Injection Temp. : 200 $^{\circ}\text{C}$

Detector & Temp. : FID(280 $^{\circ}\text{C}$)

Split ratio : 50:1

Makeup gas flow rate : 38ml

촉매를 제외하고 반응에 사용한 시약은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 촉매는 팔라듐이 5wt% 지지된 것을 사용하였으며 촉매 비표면적(specific surface area)은 약 600m 2 /g인 Engelhard제품을 사용하였다.

2.2. 4-VCH과 니트로벤젠의 반응

감압 증류가 가능하고 냉각기를 부착한 100ml 3구 플라스크에 4-VCH(10.80g, 0.10mol)와 계산된 물비의 니트로벤젠을 에탄올 4.4ml(3.45g, 0.075mol)에 용해시킨 후, 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣고 현탁액을 만든다. 반응온도를 50 $^{\circ}\text{C}$, 65 $^{\circ}\text{C}$, 78 $^{\circ}\text{C}$, 촉매량을 1g, 2g, 3g 사용하여 반응성을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 또한 니트로벤젠의 물비를 변화시켜 반응물에 대한 물비 변화에 따른 반응성을 확인하기 위하여 1시간 동안 환류 교반시킨 후 여과하여 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

2.3. 4-VCH와 니트로화합물류와의 반응

여러종류의 니트로화합물에 대한 반응성을 확인하기 위하여 4-VCH(10.80g, 0.10mol)와 1:0.1몰비로 계산된 니트로화합물을 에탄올 4.4ml(3.45g, 0.075mol)

에 용해시킨 후, 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣고 현탁액을 만든다. 1시간 동안 환류 교반시킨 후 여과하여 기체 크로마토그래피로 분석하여 반응물인 아미노화합물을 확인하였다.

2.4. 촉매의 재사용 확인을 위한 연속적 반응

감압 증류가 가능한 냉각기를 부착한 250ml 3구 플라스크에 4-VCH(5.40g, 0.05mol)와 니트로벤젠을 물비로 8배인 41.2ml(49.2g, 0.40mol), 에탄올 17.6ml(13.80g, 0.30mol)에 용해시키고 팔라듐/활성탄(5wt%) 7g을 넣어 현탁액을 만든 후 30분간 환류 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 후 촉매를 여과시키고, 촉매가 제거된 용액을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 위에서 회수한 촉매를 재사용하여 같은 반응을 시킨 후, 동일하게 처리하여 촉매의 활성을 조사하였다.

2.5. 4-VCH와 과산화수소의 반응

감압 증류가 가능한 냉각기와 적하깔때기(dropping funnel)를 부착한 100ml 3구 플라스크에 4-VCH(10.80g, 0.10mol)와 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣은 후 교반하여 현탁액을 만들면서 온도를 95 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린다. 적하깔때기로 과산화수소(30% H $_2$ O $_2$, 22.5ml, 0.20mol)를 플라스크내의 온도를 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 서서히 적가시킨다. 1시간 동안 환류한 후, 여과하여 촉매를 제거하고, 기체 크로마토그래피로 반응을 분석하였다.

2.6. 4-VCH와 NaOCl의 반응

감압 증류가 가능한 냉각기와 적하깔때기를 부착한 100ml 3구 플라스크에 4-VCH (10.80g, 0.10mol)와 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣은 후 교반하여 현탁액을 만들면서 온도를 95 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린다. 적하깔때기로 하이포아염소산나트륨(NaOCl; 7.4g, 100mmol)을 물(3.6g, 0.20mol)에 녹인 용액을 플라스크내의 온도를 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 서서히 적가시킨다. 1시간 동안 환류 교반시킨 후, 촉매를 여과하여 제거한 후, 기체크로마토그래피로 반응을 분석하였다.

2.7. 4-VCH와 염소산계[NaClO(n=1~4)]와의 반응

여러종류의 염소산계 화합물에 대한 반응성을 확인하기 위하여 4-VCH(10.80g, 0.10mol)와 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣고 현탁액을 만든다. 적하깔때

기로 1:0.1 몰비로 계산된 염소산계 화합물을 물(3.6g, 0.20mol)에 용해시킨 용액을 플라스크내의 온도를 95°C로 유지하면서 서서히 적가시킨다. 1시간 동안 환류 교반시킨 후 여과하여 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 반응용매를 물(3.6g, 0.20mol)대신 에탄올(4.4ml, 3.45g, 0.075mol)로 바꾸어(반응온도는 환류온도) 용매에 대한 효과도 조사하였다.

2.8. 4-VCH와 산소와의 반응

4-VCH(10.80g, 0.10mol)와 에탄올(3.45g, 0.075mol)을 넣은 후, 팔라듐/활성탄(5wt%) 2g을 넣고 교반하여 현탁액을 만들면서 환류온도까지 가열한다. 검은 현탁액에 산소를 기체상상태로 주입시키며 1시간 동안 환류 교반한 후, 여과하여 촉매를 제거하고, 기체 크로마토그래피로 반응생성물을 분석하였다.

2.9. 4-VCH와 공기와의 반응

2.8.에서 산소를 공기로 바꾸어 실험한 것 이외에는 동일하게 실험하여 기체 크로마토그래피로 반응생성물을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매 수소전달반응의 수소주개로 4-VCH를 사용하여 니트로벤젠을 아닐린으로 환원시키는 과정에서 4-VCH가 탈수소화되어 에틸벤젠 뿐 아니라 4-에틸시클로헥센, 4-에틸시클로헥센, 스틸렌 등과 같은 부생성물이 생성되는 메카니즘을 이용하여[3], 본 연구에서는 액상에서 상압으로 촉매 수소전달반응시켜 4-VCH를 탈수소화시킴으로서 에틸벤젠을 주로 생성시키는 반응을 연구하였다.

팔라듐을 활성탄에 지지시킨 촉매하에서 촉매 수소전달반응을 통하여 4-VCH를 에틸벤젠으로 변환시키는 방법의 최적조건을 찾기위하여 산화제로 니트로벤젠을 사용하여 실험하였다(Scheme). 산화제로 사용한 니트로벤젠의 몰비, 반응온도, 수소주개 용매, 촉매량 등을 변화시켜가면서 에틸벤젠이 생성되는 경향을 조사하였다(Table 1). 니트로벤젠의 몰비에 따르는 생성물의 변화는 에탄올 용매하에서 2g의 5% Pd/C를 사용하여 조사하였다. 먼저 니트로벤젠을 전혀 사용하지 않고 4-VCH만을 반응시켜도 실험 1에서와 같이 34%의 수율로 에틸벤젠이 생성되었고, 니트로벤젠을 0.01몰비 사용한 경우 에틸벤젠의 수율이

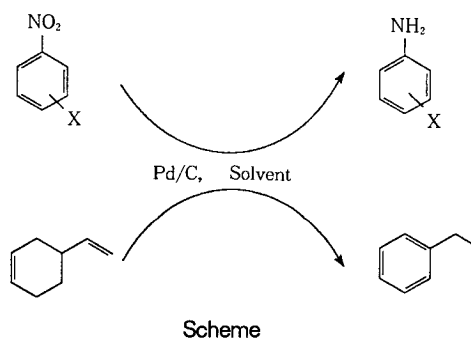


Table 1. Reactions of 4-VCH with Nitrobenzene at Various Conditions^a

Exp. #	Nitrobenzene (mol)	Product Distribution (%)			
		Aniline	4-VCH	Ethylbenzene	Byproduct
1	0	0	66	34	0
2	0.01	87	1	75	24
3	0.02	95	0	85	15
4	0.50	35	0	88	11
5	1.00	9	0	87	13
6	0.10	100	1	86	13
7 ^b	0.10	0	100	0	0
8 ^c	0.10	0	100	0	0
9 ^d	0.10	79	13	77	10
10 ^e	0.10	100	27	82	11
11 ^f	0.10	36	36	48	16
12 ^g	0.10	100	1	86	13
13 ^h	0.10	100	10	75	15
14 ⁱ	0.10	100	7	83	10
15 ^j	0.10	100	6	83	11

^aStandard reactions were carried out under refluxing ethanol(78°C). 4-VCH : Nitrobenzene : 5% Pd/C : EtOH=1.0mol : 0.1mol : 2g : 4.4ml(0.075mol); ^bat 50°C; ^cat 65°C; ^d1.9ml(0.032mol) of ethanol was used; ^e3.8ml(0.064mol) of ethanol was used; ^f1g of 5% Pd/C was used; ^g3g of 5% Pd/C was used; ^hin refluxing water(13.5ml, 0.75mol); ⁱin refluxing water(27ml, 1.5mol); ^jin refluxing water(54ml, 3.0mol).

75%로 급격히 증가 되었다(실험 2). 또한 4-VCH에 대해서 0.02몰비 이상의 니트로벤젠을 사용하여 반응시킨 경우는 85% 이상이 에틸벤젠으로 전환되었으며, 0.5몰비 또는 1.0몰비를 사용하여도 수율은 거의 변화가 없었다. 이러한 현상은 촉매 수소전달반응의 초기단계인 팔라듐 π 알릴착물에서 수소가 전달되는 단계에서 니트로벤젠이 수소받개의 역할을 시

Table 2. Reactions of 4-VCH with Various Nitro Compounds^a

Exp. #	Nitro Compound	Amine (%)	Product Distribution (%)		
			4-VCH	Ethylbenzene	Byproduct
1	Nitrobenzene	Aniline(100)	1	86	13
2	4-Dinitrotoluene	4-Aminotoluene(99)	1	86	12
3	1,4-Dinitrobenzene	1,4-Diaminobenzene(72)	1	89	10
4	Nitromethane	Methylamine ^b	22	67	11

^aStandard reactions were carried out under refluxing ethanol(78°C). 4-VCH : Oxidant : 5% Pd/C : EtOH=1.0mol : 0.1mol : 2g : 4.4ml. ^bMethylamine yield was low because of low boiling point.

Table 3. Reactivity of the Recycled 5% Pd/C Catalyst^a

Catalyst	4-VCH (%)	Ethylbenzene (%)	Byproducts (%)
fresh	1	94	5
1st recycled	4	90	6
2nd recycled	28	70	2

^aStandard reactions were carried out under refluxing ethanol. 4-VCH : Nitrobenzene : 5% Pd/C : EtOH=0.05mol : 0.4mol : 7g : 17.6ml(0.3mol).

작하므로서 반응이 촉진된다고 추정된다(실험 3-6). 에탄올을 수소주개 용매로 사용하여 반응온도를 변화시키며 반응시켰을 때 50°C와 65°C에서는 반응이 전혀 일어나지 않았으며, 에탄올이 환류교반되는 온도인 78°C에서 반응이 진행되었다(실험 6, 7, 8). 이는 에탄올의 끓는점이 되어야만 팔라듐과 알코올간에 O-H 삽입반응이 일어나 Pd-alkoxy hydride 착물이 형성되고 이 착물이 4-VCH와 결합하여 팔라듐 π 알릴착물이 생성되어 수소전달반응이 진행되는 것으로 추정된다[3]. 니트로벤젠에 대한 에탄올 용매의 양을 1:0.32, 0.64, 0.75 몰비로 변화시키면서 반응시킨 결과 니트로벤젠과 용매의 비가 1:0.75 일때 가장 좋은 결과를 주었다(실험 6, 9, 10). 사용하는 5% Pd/C 촉매의 양을 1g에서 3g까지 바꾸어가며 반응시켜보았으나 2g이상을 사용하여도 생성물의 수율에는 큰 변화가 없었다(실험 11, 12).

이상과 같은 반응을 용매로 물을 사용하여 반응시켜도 에탄올을 사용한 것과 같은 반응이 잘 진행되었다. 그러나 에탄올을 사용할때 보다는 4-VCH와 물이 잘 섞이지 않아 물의 양을 0.75mol(13.5ml), 1.5mol(27ml), 3.0mol(54ml)로 증가시키며 반응시켜, 1.5mol을 사용하였을 때 83%의 수율로 에틸벤젠을

얻을 수 있었다(실험 13, 14, 15). 또한 물의 양을 3.0mol(54ml) 사용하여도 1.5mol 사용한 실험결과와 비슷하였다. 이로부터 수소주개 용매로 알코올 뿐만 아니라 물을 사용할 수 있는 경제적인 방법을 발견하였으며 용매가 물인 경우 4-VCH와 잘 섞이지 않는 문제는 있으나 단순 교반으로 반응이 쉽게 진행되는 것을 관찰할 수 있었다.

니트로벤젠의 실험 결과를 바탕으로하여 여러종류의 니트로화합물에 대한 촉매 수소전달반응의 반응성을 확인하였다. 니트로기가 1개 또는 2개 있는 4-니트로톨루엔, 1,4-디니트로벤젠과 4-VCH를 반응시켜 에틸벤젠을 니트로벤젠을 사용하였을 때와 비슷하게 86, 89%의 수율로 각각 대응되는 아미노화합물을 얻을 수 있었다. 니트로메탄을 사용한 경우에는 생성되는 메틸아민의 끓는점이 낮을 뿐 아니라 니트로메탄 자체의 끓는점도 낮아 반응의 수율도 낮았고 메틸아민의 실제 회수율도 낮았다(Table 2).

촉매의 재사용 여부와 부산물의 생성에 대한 효과를 조사하기 위하여 반응 후 촉매를 회수하여 반복하여 반응시켜 보았다. 1회, 2회 반복사용 하였을때 에틸벤젠의 수율이 조금씩 낮아졌으며 반응성도 약간씩 감소하는 경향을 보였으나 촉매를 반복 사용할 수 있었다(Table 3).

4-VCH를 탈수소화하여 에틸벤젠을 제조하는데 과정에 니트로벤젠과 같은 산화제를 사용하여 액상반응시키면 에틸벤젠뿐만 아니라 아닐린도 동시에 생성되어 이를 분리하는 공정이 필요하게된다. 이러한 문제를 해결하기위하여 새로운 산화제에 대한 연구를 진행시켰다. 산화제로 분리가 쉽고 반응 후 환경 오염을 일으키지 않는 것으로, 반응후 물을 생성하는 과산화수소(H₂O₂)와 산화제로 사용된 후 반응성이 없는 염화나트륨(NaCl)을 생성하는 염소산계[NaClO_n (n=1~4)]와 산소, 공기를 택하여 실험하여 그결과를

Table 4. Reactions of 4-VCH with Various Oxidants in the Presence of 5% Pd/C^a

Exp. #	Oxidant (mol)	Solvent	Product Distribution (%)		
			4-VCH	Ethylbenzene	Byproduct
1	30% H ₂ O ₂ (0.1)	H ₂ O	29	70	1
2	30% H ₂ O ₂ (0.2)	H ₂ O	9	71	20
3	30% H ₂ O ₂ (0.3)	H ₂ O	14	66	20
4 ^b	30% H ₂ O ₂ (0.3)	H ₂ O	13	87	0
5	NaOCl(0.025)	H ₂ O	13	62	25
6	NaOCl(0.05)	H ₂ O	5	71	24
7	NaOCl(0.1)	H ₂ O	26	72	2
8	NaOCl(0.2)	H ₂ O	3	77	20
9	NaOCl(0.1)	EtOH	6	74	21
10	NaClO ₂ (0.1)	EtOH	100	0	0
11	NaClO ₂ (0.1)	H ₂ O	48	44	8
12	NaClO ₃ (0.1)	EtOH	12	70	18
13	NaClO ₃ (0.1)	H ₂ O	2	80	18
14	NaClO ₄ (0.1)	EtOH	6	76	18
15	NaClO ₄ (0.1)	H ₂ O	21	68	11
16	O ₂	EtOH	5	79	16
17	O ₂	H ₂ O	22	78	9
18	Air	EtOH	12	77	11
19	Air	H ₂ O	5	71	24

^aStandard reactions were carried out at 95°C with water, or in refluxing ethanol.

4-VCH : 5% Pd/C : EtOH = 0.1mol : 2g : 4.4ml (0.075mol).

4-VCH : 5% Pd/C : H₂O = 0.1mol : 2g : 3.6ml(0.2mol).

^b4-VCH : 5% Pd/C : H₂O = 0.1mol : 3g : 3.6ml(0.2mol).

Table 4에 종합하였다.

먼저 4-VCH에 대하여 과산화수소의 양을 바꾸어 가며 실험을 실시하였다.(실험 1-4) 촉매를 2g 사용하고 4-VCH와 30% 과산화수소의 몰비를 0.1:0.2 사용하여 반응 시킨 경우 에틸벤젠을 71%의 수율로 얻었으며 미반응 4-VCH는 9% 남았고 부산물이 20% 생성되었다. 이 연구의 전과정에서 생성되는 부산물은 4-에틸시클로헥산, 4-에틸시클로헥센, 4-에틸시클로헥사디엔, 스티렌 등이나 이들의 생성비율이 각 반응마다 다르게 나오고 그 수율도 작아 더이상 생성비율을 확인 하지 않았다. 이와 동일한 방법으로 촉매를 3g 사용하였을 경우 에틸벤젠으로 87% 반응이 가며 미반응 4-VCH가 13% 남았을 뿐 부산물이 없는 결과를 얻었다(실험 4). 과산화수소는 물에 잘 녹으므로 반응용매로 물을 쓸 수 있다는 것이 경제적으로 유리하며 사용된 과산화수소는 물에 30% 희석시킨 것을 사용하여 위험성을 줄일 수 있었다.

두번째 산화제로 차아염소산 나트륨(NaOCl)을 사용하여 4-VCH를 에틸벤젠으로 변환시키는 방법을 조사하였다(실험 5-9). 먼저 4-VCH에 대하여 물을 용매로 사용하고 95°C에서 차아염소산 나트륨의 양을 변화시키며 실험하였다. 부산물이 적게 나오는 조건으로는 4-VCH와 차아염소산 나트륨의 몰비를 0.1:0.1으로 사용하였을 경우이며(실험7), 에틸벤젠으로 72% 반응이 진행되었고 미반응 4-VCH는 26% 남았으며 부산물이 2% 생성되었다. 차아염소산 나트륨의 양을 0.2몰 사용하여 반응시키면 에틸벤젠의 수율은 증가하나 부산물의 양도 증가하였다(실험 8). 동일한 반응을 물 대신 에탄올을 용매로 사용하여 실험하여 에틸벤젠이 74%, 미반응 4-VCH가 6%, 부산물이 21% 생성되는 결과를 얻었다(실험 9). 차아염소산 나트륨의 몰비를 감소시키거나 증가시켜도 에틸벤젠의 수율은 비슷하나 부산물의 양이 증가되어 최적조건은 동량의 몰비로 4-VCH와 차아염소산 나트륨을 반응시키는 것이었다.

이상의 반응으로부터 차아염소산 나트륨이 산화제로 응용될 수 있음을 확인한 뒤 여러 가지 염소산 나트륨계(NaClO_n)인 아염소산 나트륨(NaClO₂), 염소산 나트륨(NaClO₃), 과염소산 나트륨(NaClO₄)을 사용하여 반응시켰다(실험 10-15). 반응 용매로 물과 에탄올을 사용하여 차아염소산 나트륨으로부터 얻은 최적조건하에서 반응 시킨 결과 아염소산 나트륨은 물이나 에탄올 용매에 대한 용해도가 다른 것들에 비해 현저히 떨어져 반응이 잘 진행되지않거나(실험 11), 전혀 진행되지 않았다(실험 10). 물용매하에서는 염소산 나트륨을 사용한 경우에 가장 높은 에틸벤젠 수율을 보였으며(실험 13), 에탄올 용매하에서는 아염소산 나트륨을 제외한 세 가지 산화제 모두가 비슷한 결과를 주었다. 이상의 결과로부터 염소산나트륨계 산화제는 반응 후 반응성이 없는 염화나트륨을 생성하여 반응 후 처리 문제가 없으며, 또한 물에 잘 녹아 물을 용매로 사용하는데 유리한 산화제라는 것을 알게 되었다.

순수한 산소 또는 공기 역시 4-VCH의 산화성 탈수소화 반응에 응용되어 좋은 결과를 주었다(실험 16-19). 4-VCH를 에탄올 용매하에서 환류교반하며 산소를 주입시켜 반응시킨 경우 에틸벤젠으로 79%가 변환되었으며 미반응 4-VCH는 5% 남았고 부산물이 16% 생성되는 결과를 얻었다(실험 16). 에탄올 대신 용매로 물을 사용하였을 경우에는 4-VCH가

78% 에틸벤젠으로 전환되었고, 미반응 4-VCH가 22% 남았으며 부산물은 생성되지 않았다(실험 17). 산소대신 공기를 주입시켰을 경우에도 에틸벤젠으로 변환되는 수율은 비슷하였으나 부산물이 약간 다르게 나오는 결과를 얻었다(실험 18, 19). 이들 결과로부터 산소나 공기는 반응전후에 환경에 전혀 영향을 미치지 않는 4-VCH의 산화성 탈수소화 반응의 좋은 산화제임을 알게 되었다.

4. 결 론

4-VCH를 불균일계 촉매인 활성탄에 지지된 팔라듐과 니트로화합물류, 4-VCH와 반응시켜 에틸벤젠과 아닐린 유도체를 높은 수율과 순도로 합성하였다. 반응을 에탄올 환류조건에서 시켰을 때 높은 수율로 에틸벤젠을 얻을 수 있었으며 니트로벤젠이 4-VCH에 대하여 0.1몰비로 반응시켜도 반응이 잘 진행되었다. 니트로화합물류 중 니트로벤젠 뿐만 아니라 1,4-디니트로벤젠, 니트로톨루엔과 반응시켰을 경우에도 만족할 만한 결과를 주었으며, 용매로 에탄올 뿐만 아니라 물을 사용하여도 반응이 잘 진행되어 경제적으로 에틸벤젠을 합성할 수 있는 방법을 개발하였다.

또한, 니트로화합물류 대신 H_2O_2 , $NaOCl$, $NaClO_2$, $NaClO_3$, $NaClO_4$ 등의 산화제를 사용하여 4-VCH를 에틸벤젠으로 변환시킬 수 있었다. 4-VCH와 과산화수소와의 반응에서는 과산화수소를 몰비로 사용하였을 경우 에틸벤젠의 생성 수율이 높았다. 염소산계에서는 물이나 에탄올을 용매로 사용하여 반응시켰을 때 아염소산나트륨($NaClO_2$)인 경우에는 용매에 잘 녹지 않기 때문에 에틸벤젠의 생성반응이 잘 진행되지 않았으나 나머지 세개의 산화제는 68~80%의 수율을 주었다.

산화제로 산소 또는 공기를 사용하여도 촉매 수소전이반응은 잘 진행되어 다른 산화제를 사용하였을 경우와 비슷한 4-VCH의 전환율을 보였으며 물 용매 하에서 산소를 4-VCH와 반응시켰을 때 부산물이 거의 없는 가장 좋은 결과를 주었다.

참고 문헌

1. W. Gerhartz ed., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" **A4**, 431-446, VCH, Weinheim(1985).
2. A. Chauvel and G. Lefebvre, "Petrochemical Processes: Technical and Economic Characteristics" **1**, 199-208, Technip, Paris(1989).
3. 김홍석, 김동일, 김청식, 주영제, 공업화학, **5**, 871-877(1994).
4. 주영제, 김창민, 김홍석, 한국 특허출원 94-21631(1994).
5. John J. McKetta ed., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" **5**, 101~109, Marcel Dekker, New York(1977).
6. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd ed, **4**, 313~337, John Wiley & Sons, Inc., New York(1978).
7. J. A. Patterson, W. C. Crawford, and J. R. Wilson, U.S. Pat. 4,163,761(1979).
8. J. A. Patterson, W. C. Crawford, and J. R. Wilson, U.S. Pat. 4,233,244(1980).
9. J. L. Cihonski, U.S. Pat. 4,246,202(1981).
10. J. L. Cihonski, U.S. Pat. 4,300,010(1981).
11. J. A. Patterson, W. C. Crawford, and J. R. Wilson, U.S. Pat. 4,322,556(1982).
12. J. A. Patterson, W. C. Crawford, and J. R. Wilson, U.S. Pat. 4,339,622(1982).
13. D. W. Hart and L. H. Slaugh, U.S. Pat. 4,375,571(1983).
14. H. Suzuka and H. Hattori, *Applied Catalysts*, **47**, L7-L8.(1989).
15. R. W. Diesen, U.S. Pat. 5,276,257(1994).
16. R. W. Diesen, U.S. Pat. 5,300,719(1994).
17. C. S. Davis, U.S. Pat. 5,321,180(1994).
18. D. A. Hucul, U.S. Pat. 5,336,822(1994).
19. C. S. Davis, 일본 공개특허 평6-329563(1994).
- 20.塚本幸治, 金田充弘, 松岡英登, 일본 공개특허 평 7-41436(1995).
21. R. W. Diesen, WO 94/01385.
22. D. A. Hucul, WO 94/29248.
23. D. E. Heaton, U.S. Pat. 5,096,870(1992).
24. R. W. Diesen, K. A. Burdett, R. S. Dixit, S. S. T. King, and M. M. Olken, U.S. Pat. 5,196,621(1993).
25. R. W. Diesen, K. A. Burdett, R. S. Dixit, S. S. T. King, and M. M. Olken, U.S. Pat. 5,329,057(1994).

26. 田中康隆, 嶋田義一, 일본 공개특허 평6-172238 (1994).
27. 塚本幸治, 金田充弘, 岩政健司, 일본 공개특허 평 6-247880(1994).
28. 岩政健司, 松岡英登, 塚本幸治, 일본 공개특허 평 7-48288(1995).
29. 金田充弘, 松岡英登, 岩政健司, 일본 공개특허 평 7-48289(1995).
30. 松岡英登, 金田充弘, 塚本幸治, 일본 공개특허 평 7-48290(1995).
31. R. W. Diesen, K. A. Burdett, S. S. T. King, M. M. Olken, and R. S. Dixit, WO 94/08925.
32. E. A. Braude, R. P. Linstesd, and K. R. H. Wooldridge, *J. Chem. Soc.*, **3585**(1954).
33. R. T. Coutts and J. B. Edwards, *Can. J. Chem.*, **44**, 2009(1966).
34. E. A. Braude, R. P. Linstead, L. M. Jackman, P. W. D. Mitchell, and K. R. H. Wooldridge, *Nature*, **169**, 100(1952).
35. 주영제, 원정임, 박광천, 한국 특허출원 95-13184(1995).
36. 주영제, 원정임, 박광천, 한국 특허출원 95-25189(1995).
37. 주영제, 원정임, 박광천, 김 창민, 한국 특허출원 95-40588(1995).