사염화탄소의 액상 탈염소수소화 반응(**liquid-phase hydrodechlorination**)에서 에탄올 존재 하에 **diethyl carbonate** 와 **acetal** 의 동시 합성에 관한 연구

배종욱, 이재성, 이경희
포항공과대학교 화학공학과

Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 with co-production of diethylcarbonate and acetal

Jong Wook Bae, Jae Sung Lee, Kyung Hee Lee
Department of Chemical Engineering
Pohang University of Science and Technology

서론

사염화탄소의 제거 기술 중에서 촉매를 이용한 열분해 처리 방법 (catalytic combustion)은 과다한 에너지가 요구되며 2 차 환경 오염원으로서 Dioxin, Chlorine, Phosgene 및 CO 등이 배출되는 단점이 있는 반면에 촉매를 이용한 catalytic hydrodechlorination (탈염소 수소화 반응)은 에너지 소비가 적으며 생성물로 2 차 오염원이 발생하지 않고 유용한 산물인 $CHCl_3$, CH_2Cl_2 및 CH_4 등을 얻을 수 있다 [1-4]. 그러나, 사염화탄소의 탈염소수소화 반응은 매우 심한 발열 반응으로서 (400K 에서 사염화탄소에서 클로로포름으로 100% 전환시 $\Delta H° = -101.3$kJ/mol; 사염화탄소에서 메탄으로 100% 전환시 $\Delta H° = -353.2$kJ/mol), 이로 인한 촉매층 내부에 형성되는 핫스팟 (hot-spot)에 의한 폴리염소화 라디칼 화합물에 의한 탄소 침적 (carbon deposition)으로 촉매의 비활성화가 비가역적으로 가속화되어 상업화의 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 기상 반응의 문제점을 해결하기 위하여 에탄올 (C_2H_5OH)과 소량의 산소 존재하의 액상 반응에서 사염화탄소의 탈염소수소화 반응을 수행한 결과 적정 반응 조건에서 클로로포름의 선택도와 전환율이 사염화탄소 자체만의 액상 탈염소수소화 반응에 비하여 우수하였으며, 이와 동시에 에탄올 자체의 반응에 의하여 가솔린 첨가제, 방향제 및 methylating agents 등으로 유용한 diethyl carbonate 및 1,1-diethoxyethane (acetal)의 생성이 우수한 phosgen-free 반응 경로를 확인할 수 있었다.

실험

본 연구에 사용된 불균일계 고체 촉매는 일반적인 wet impregnation 방법에 의하여 metal 전구체로는 $PdCl_2$ 와 H_2PtCl_6 를 사용하여 제조하였으며, 귀금속이 grafting 된 Pd- 또는 Pt-montmorillonite 촉매는 이온 교환법에 의하여 제조하였다. Mont 촉매 제조 방법은 이전의 연구 결과인 참고 문헌 [5]에 자세히 언급되어 있다. 제조된 촉매는 373K 의 오븐에서 24 시간 이상 건조하였으며, 사염화탄소의 탈염소수소화 반응을 에탄올의 첨가와 함께 적정 영역의 반응 압력 (과량의 수소와 소량의 산소; 몰 비(H_2/O_2) = 15) 하에서 0.1g 의 촉매를 이용하여 반응을 수행하였다. 액상 사염화탄소의 수소화 반응은 생성된 HCl 에 의한 반응기의 부식을 방지하기 위하여 300ml 고압용 Parr reactor 내에 50ml vial 을 inner linear 로 이용하여 반응을 수행하였으며, 반응 후의 생성물 분석은 HP 6890 GC 의 FID 와 HP GC-MSD(mass selective detector 5973 를 이용하였다.

결과 및 토론

본 반응에 사용된 촉매의 physicochemical properties 는 Table 1 에, 그리고 Table 2 에는 산소가 존재하는 경우 (Run# 10~13)와 존재하지 않는 경우의 반응 조건에서의 반응 결과를 나타내었다. Aliphatic 알코올 종류로 CH_3OH 또는 C_2H_5OH 를 사염화탄소의 탈염소수소화 반응 중에 함께 사용하는 경우에는 3wt%정도의 Pt 또는 Pd 가 담지된 거의

모든 heterogeneous 촉매상에서 클로로포름으로의 선택도가 90%이상으로 관찰되었으며, 생성되는 C_2 화합물의 양은 촉매 표면의 acidity 와 관련이 있었다. 즉, 촉매 표면의 acidity 가 큰 montmorillonite 또는 Al_2O_3 등에서는 상대적으로 C_2 화합물의 선택도가 높았으며, activated carbon (AC) 담체에서는 반대의 효과에 의하여 클로로포름의 선택도가 매우 높은 결과를 보여 주었다.

Table 1. Properties of catalysts for liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4

Catalysts	Metal loading (wt%)	Surface area of support (m^2/g) [b]	Acidity (μmol of NH_3/g) [c]	
			weak	strong
Pd/Mont	2.8 [a]	227	48.2	37.4
Pd/AC	3.0	864	32.7	0.1
Pd/Al_2O_3	5.0	105	63.4	4.9
Pd/SiO_2-Al_2O_3	3.0	511	107.9	5.8
Pt/Mont	2.5 [a]	227	62.3	44.7
Pt/AC	3.0	864	-	-
Pt/Al_2O_3	1.0	155	52.3	19.7

Pd/Mont and Pt/Mont were successively prepared from ion exchanged H-montmorillonite with the following precursors (Bis(acetonitrile)dichloropalladium(II); $(CH_3CN)_2PdCl_2$ and Bis(aectonitrile)dichloroplatinum(II); $(CH_3CN)_2PtCl_2$). The others were prepared from wet impregnation with $PdCl_2$ and H_2PtCl_6 separately.

[a] Metal content was characterized by ICP-AES (Inductive coupled plasma-atomin emission spectroscopy).

[b] Surface area of support itself was determined by BET methods.

[c] Surface acidity of catalysts was determined by NH_3 temperature-programmed method.

Table 2. Conversion and product distribution in liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4

Run #	Catalysts	Conv. of CCl_4	Product distribution (mole %) $CHCl_3/C_2H_xCl_{4-x}$ [a]$/C_2Cl_6$	Conv. of C_2H_5OH	Product distribution (mole %) DEE / AA / EVE / DEC
1	Pd/Mont	43.5	93.3 / 1.3 / 5.4	17.3	77.4 / 12.1 / 8.8 / 1.7
2	Pd/AC	47.8	97.2 / 1.2 / 1.6	9.9	30.7 / 36.7 / 32.2 / 0.4
3	Pd/Al_2O_3	40.3	91.0 / 2.9 / 6.1	12.2	43.7 / 49.0 / 7.1 / 0.2
4	Pd/SiO_2-Al_2O_3	32.9	90.4 / 4.7 / 4.9	17.6	68.4 / 25.8 / 5.3 / 0.5
5	Pt/Mont	48.4	95.6 / 0.9 / 3.5	19.7	71.0 / 7.6 / 18.9 / 2.5
6	Pt/AC	30.5	98.9 / 0.6 / 0.5	5.2	61.6 / 12.3 / 22.4 / 3.7
7	Pt/Al_2O_3	12.3	75.5 / 5.3 / 19.2	5.3	44.0 / 51.2 / 3.9 / 0.9
8	Pd metal	22.8	72.8 / 5.1 / 22.1	7.4	55.4 / 25.5 / 8.6 / 10.5
9	$PdCl_2$	24.1	90.2 / 4.7 / 5.1	9.4	36.7 / 56.3 / 3.7 / 3.3
10	***Pd/Mont***	***36.7***	***91.9 / 2.5 / 5.6***	***20.0***	***67.4 / 14.0 / 7.4 / 11.2***
11	***Pd/AC***	***55.0***	***96. 1 / 1.9 / 2.0***	***14.3***	***53.1 / 19.7 / 17.8 / 9.4***
12	***Pt/Mont***	***31.4***	***95.3 / 1.5 / 3.2***	***18.5***	***68.8 / 12.4 / 8.1 / 10.7***
13	*Pt/AC*	***24.3***	***95.3 / 2.7 / 2.0***	***11.2***	***57.0 / 18.3 / 12.1 / 12.6***

Reaction conditions of Run #1 to Run #9 : T = 323K; $P(H_2)$ = 30 bar; CCl_4=10 g; C_2H_5OH = 10 g; internal standard (n-undecane) = 0.2 g; catalysts=0.1 g; mole ratio of C_2H_5OH/CCl_4 = 3.35; Reaction for 12h.

[a] C_2Cl_4 is the main product in $C_2H_xCl_{4-x}$ (x = 0 ~ 2)

Run #8 and 9 : Amount of palladium loading is equivalent to the supported 5.0 wt% palladium with 0.1g.

Reaction conditions of Run #10 to Run #13 : Same as Run #1 except for $P(H_2)$ = 15 bar; $P(O_2)$ = 1 bar.

Notation: DEE=1,1-diethoxyethane (acetal); AA=acetaldehyde; EVE=ethyl vinyl ether; DEC=diethylcarbonate.

에탄올 등의 알코올류를 첨가하지 않고 반응한 경우에는 이와는 반대로 montmorillonite 촉매상에서는 낮은 사염화탄소의 전환율에서 C_2 화합물의 선택도가 70%에 가깝게 관찰되었으나 촉매의 surface area 와는 연관성이 적었다. 수소를 반응 기체로 사용하지

않은 경우에는 반응이 거의 진행되지 않았으며, acidic 한 촉매상에서도 에탄올 자체의 dehydration 반응은 거의 진행되지 않았다. Chlorinated compound 의 액상 수소화 반응과 연관된 논문들[6-11]은 주로 반응 중에 생성되는 Cl 에 의한 담지된 metal (Pd, Ni 등)의 산화 상태 변화, support 자체의 흡착 능력, additive 로 첨가해주는 alkali metal 의 영향 및 solvent 로 사용하는 알코올류의 hydrogen source 로서의 작용에 관한 내용을 언급하고 있다. 그러나, 본 반응에서와 같이 hydrodechlorination 과정 중에 알코올류의 반응성에 관한 내용은 지금까지는 언급되어 있지 않다. 본 반응에서도 support 자체의 acidity 가 hydrodechlroination 반응에서 중요한 반응 변수로 작용하였으며, 클로로포름의 선택도는 acidity 가 큰 support 에서 감소하는 경향성을 보여 주였다.

사염화탄소의 hydrodechlorination 반응 중에 반응 속도의 증가와 함께 클로로포름의 선택도를 향상시키기 위하여 첨가하여 준 C_2H_5OH 의 반응성은 Table 2 에서 보는 바와 같이 active metal 의 종류와 함께 support 의 acidity 에 영향을 받는 것으로 보여진다 (Run # 1 ~ 7). Surface acidity 가 가장 높은 Mont 촉매상에서 에탄올의 반응성이 가장 우수하였으며, 1,1-diethoxyethane (DEE)의 선택도도 가장 우수하였다. 이와 함께, 알코올류에 포함되어 있는 hydrogen 은 사염화탄소의 수소화 반응에는 참여하지 않는 것으로 isotope 인 C_2H_5OD 와 CCl_4 의 반응성에서 확인되었다 ($CDCl_3$ 는 생성되지 않고, DCl 만 생성되었다). 반응 중에 산소를 소량 첨가해주는 경우 (mole ratio of H_2/O_2 =15)에는 산소에 의한 C=C double bond cleavage [12]에 의하여 DEC 의 생성량이 현저하게 증가하는 경향을 보여 주었다 (Run #10~13).

$$CCl_4 + H_2 \xrightarrow{HDC} CHCl_3 + C_2H_xCl_{4-x} + C_2Cl_6 + HCl \quad (x = 0 \sim 2)$$

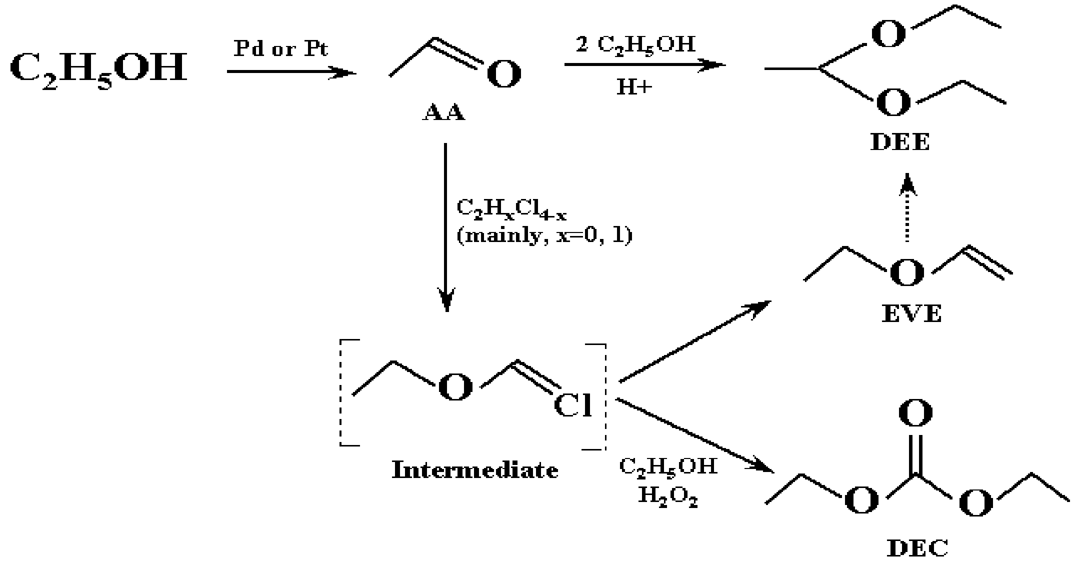

Figure 1. A proposed reaction pathway of synthesis of DEE and DEC during the liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4.

이상의 반응 결과를 고려하여 한가지 제시 가능한 반응 메커니즘을 Figure 1 에 도시하였다. 사염화탄소의 hydrodechlorination 반응 (HDC) 중에 조성되는 acidic media 는 C_2H_5OH 의 activation 을 보다 쉽게 유발하여 AA (acetaldehyde)의 생성을 촉진하게 되고, acidic support 상에서 C_2H_5OH 과 AA 의 반응에 의하여 DEE (1,1-diethoxyethane)의 생성이

쉽게 일어나게 된다[13]. 일부의 AA 는 HDC 반응에서 생성된 $C_2H_xCl_{4-x}$ 와 반응하여 chlorinated EVE (ethyl vinyl ether)를 생성하게 되는데 이 물질은 O_2 source 가 없는 상황에서는 쉽게 EVE 를 거쳐서 DEE 로 전환되게 된다. 그러나, 반응 중에 산소를 첨가하여 주는 경우에는 Pd 또는 Pt 상에서 in-situ 로 생성되는 H_2O_2 에 의하여[14] EVE intermediates 의 double-bond cleavage 가 발생되어 DEC (diethyl carbonate)가 생성되는 것으로 사료되어진다[15-16].

결론

촉매를 이용하는 기상 탈염소수소화 반응에 의한 사염화탄소 제거 기술의 문제점인 급격한 발열에 의한 촉매의 비활성화를 제어하기 위한 대안으로서 수행한 고압 액상 탈염소수소화 반응 결과, 클로로포름으로의 선택도가 90%이상으로 우수한 활성을 나타내는 촉매를 선정하였다. 반응 속도 및 C_2 화합물의 생성을 억제하기 위하여 사용한 용매인 C_2H_5OH 은 탈염소수소화 반응의 acidic 한 조건에서는 자체의 반응에 의한 1,1-diethoxyetane (DEE) 및 diethyl carbonate (DEC)와 같은 유용한 산물로 전환됨을 확인하였다. DMC (dimethyl carbonate) 및 DEC 제조를 위한 반응은 많은 경우에 phosgene 을 이용하거나 alcohol 과 CO 의 carbonylation 반응에 의하여 제조되고 있는데, 본 반응에서는 사염화탄소의 처리와 함께 DEC 및 DEE 를 함께 생성할 수 있는 장점이 있는 새로운 반응 경로를 제시할 수 있었다.

참고문헌

1. Kim, S. Y., Choi, H. C., Yang, O. B., Lee, K. H., Lee, J. S. and Kim, Y. G. : J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2169(1995).
2. Choi, H. C., Choi, S. H., Lee, J. S., Lee, K. H. and Kim, Y. G. : J. Catal. 161, 790(1996).
3. Choi, H. C., Choi, S. H., Lee, J. S., Lee, K. H. and Kim, Y. G. : J. Catal. 166, 284(1997).
4. Bae, J. W., Park, E. D., Lee, J. S., Lee, K. H., Kim, Y. G., Yeon, S. H. and Sung, B. H. : Appl. Catal. A 217, 79(2001).
5. Jang, E. J., Lee, K. H., Lee, J. S. and Kim, Y. G. : J. Mol. Catal. A 144, 431(1999).
6. Gomez-Sainero, L. M., Cortes, A., Seoane, X. L. and Arcoya, A. : Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2849(2000).
7. Aramendia, M. A., Borau, V., Garcia, I. M., Jimenez, C., Marinas, J. M. and Urbano, F. J. : Appl. Catal. B 20, 101(1999).
8. Del Angel, G. and Benitez, J. L. : J. Mol. Catal. A 165, 9(2001).
9. Aramendia, M. A., Borau, V., Garcia, I. M., Jimenez, C., Lafont, F., Marinas, A., Marinas, J. M. and Urbano, F. J. : J. Catal. 187, 392(1999).
10. Thompson, C. D., Rioux, R. M., Chen, N. and Ribeiro, F. H. : J. Phys. Chem. B 104, 3067(2000).
11. Yakovlev, V. A., Terskikh, V. V., Simagina, V. I. and Likholobov, V. A. : J. Mol. Catal. A 153, 231(2000).
12. Miyata, A., Murakami, M., Irie, R. and Katsuki, T. : Tetrahedron Lett. 42, 7067(2001).
13. Capeletti, M. R., Balzano, L., de la Puente, G. and Laborde, M. : Appl. Catal. A 198, L1(2000).
14. Park, E. D. and Lee, J. S. : Catal. Commun. 2, 187(2001).
15. Zhen, J. X., Hua, S. Y. and Hua, C. S. : Catal. Lett., 69, 153(2000).
16. Carey, F. C. and Sundberg, R. J. : "Advanced Organic Chemistry; Part B", 3rd Ed., Plenum Press, New York, 643(1993).