

아민-티타늄착체 촉매상에서 1,3-부타디엔의 삼량화반응에 의한 사이클로도데카트리엔의 합성

박다민* · 김계령* · 이주현* · 조득희** · 김건중*,†

*인하대학교 생명화학공학부
402-751 인천시 남구 용현동 253
**한국화학연구원
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2013년 1월 1일 접수, 2013년 2월 10일 채택)

Synthesis of Cyclododecatriene from 1,3-Butadiene by Trimerization over Amine-Titanium Complex Catalyst

Da Min Park*, Ju Hyun Lee*, Deuk Hee Cho** and Geon-Joong Kim*,†

*Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

**Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 1 January 2013; accepted 10 February 2013)

요 약

티타늄화합물과 티타늄부톡사이드를 각각 디아민과 결합시켜 새로운 구조의 중합촉매를 개발하였으며, 이들은 부타디엔의 삼중고리화를 통한 사이클로도데카트리엔(CDT)의 합성반응에 대해 높은 촉매활성을 나타내었다. CDT합성반응은 고압식 액상반응기를 사용한 배취형 반응계에서 수행하였으며, 반응온도, 촉매의 종류, 촉매량, Al/Ti의 몰비 및 고정화방법 등이 생성물 CDT의 생성수율에 미치는 영향을 관찰하였다. 디아민과 4염화티타늄을 1:1로 결합시킨 촉매는 생성물 CDT에 대하여 90% 이상의 높은 선택성을 보였다. 생성된 CDT 중의 TTT/TTC 입체이성체 비는 티타늄에 결합된 디아민의 종류와 Ti/디아민의 비율 등에 따라 달라졌다. 이들 균일계 착체는 담체상에 고정화시켜 사용할 수 있었으며, 티타늄 주촉매는 반응 중 추출되지 않고 활성을 유지하면서 여러 번 사용이 가능하였다. 실리카 담체보다는 탄소담체를 사용하여 티타늄화합물을 고정화한 촉매가 보다 높은 활성을 보였으며, 특히 아미노실란 만을 중합시켜 제조한 담체에 티타늄을 결합시키면 BD의 전환율도 높고 CDT에 대한 선택도도 높게 나타났다.

Abstract – The new complex catalysts were synthesized by the reaction of titanium compounds (titanium chloride or titanium butoxide) and diamines in this work, and they showed very high catalytic activities for the cyclododecatriene (CDT) synthesis from 1,3-butadiene through trimerization. CDT synthetic reaction was performed in an auto-clave reactor, and the effects of reaction temperature, type of catalyst, catalyst amount added into the system, the mole ratio of Al/Ti and immobilization method were investigated on the yield of product CDT. The titanium complex catalyst combined to diamine with 1:1 ratio showed high selectivity to CDT more than 90%. The ratio of TTT-CDT/TTC-CDT isomers in the product revealed as different values, depending on the type of diamine combined to titanium and Ti/diamine ratios. Those homogeneous complexes could be used as a heterogenized catalyst after anchoring on the supports, and the immobilized titanium catalyst retained the catalytic activities for several times in the recycled reactions without leaching. The carbon support containing titanium has exhibited superior activity to the silica support. Especially, when the titanium complex was anchored on the support which was fabricated by the hydrolysis of tripropylaminosilane itself, the resulting titanium catalyst showed the highest BD conversion and CDT selectivity.

Key words: Butadiene, Cyclododecatriene, Titanium Complex Catalyst, Immobilization, Diamine

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimgj@inha.ac.kr

‡이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

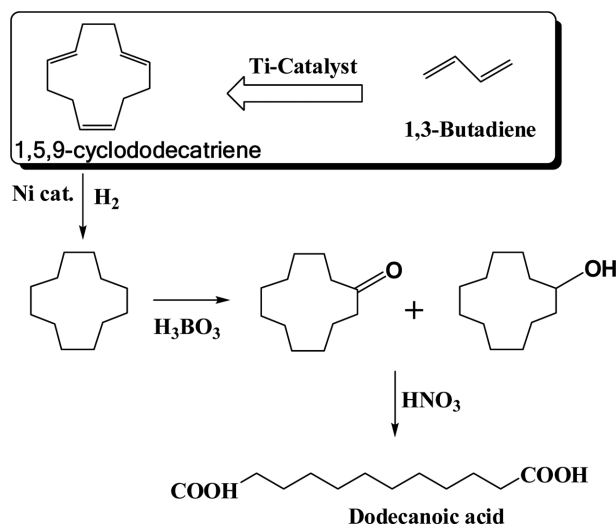
사이클로도데카트리엔(Cyclododecatriene; CDT)은 정밀섬유제품의 원료로 응용되는 중요 물질 중의 하나이다. 이 화합물은 부틸렌의 탈수소를 통하여 얻은 부타디엔(BD)을 촉매 존재 하에서 삼중 고리화시켜 합성할 수 있다. CDT합성반응은 석유화학공업에서 C4유분의 응용성을 확장할 수 있을 뿐만 아니라 최종제품으로서 부가가치를 높일 수 있는 중요한 공정이라 할 수 있다. CDT는 니켈촉매 존재하에서 수소화시키면 사이클로도데칸이 되며, 이를 순차적으로 보론산과 질산으로 처리시켜 도데카논 산을 얻는다. 이 도데카논 산은 나일론 612과 나일론 12과 같은 엔지니어링 플라스틱 합성용 주원료인데, 부타디엔으로부터 도데카논 산의 합성 경로를 다음의 Scheme 1에 간략히 나타내었다. CDT는 이미 상업적으로 생산되고 있는 물질이어서 개발 부담이 적고, 침체되어 있는 우리나라 섬유산업에서 기능성 섬유의 원료로 성장 가능성이 큰 중간체이다. 현재 대부분의 섬유제품의 생산은 중국 등지로 이전된 상태인데 과거 섬유강국이던 우리나라의 위상을 되찾기 위해서는 범용이나 저가의 제품에 역매이지 않고 고부가가치를 갖는 우수한 특성의 원료확보기술을 가져야 할 것이다. 이와 관련하여 CDT는 석유공업기술의 확장과 섬유공업과의 연계에 있어 중요한 한 화합물로 생각할 수 있다. 또 이 화합물의 합성기술은 촉매개발과도 직접적으로 관계되므로 기반기술의 확보에 있어서도 의미있는 분야이다.

1963년 Takahasi와 Yamaguchi [1]는 티타늄부톡사이드와 알킬알루미늄을 촉매로 사용하여 BD로부터 CDT를 합성하고 그 결과를 소개한 바 있다. 특히 유기알루미늄 조촉매 $R_{(3-n)}AlX_n$ 중의 할로젠 개

수(최대 3개)가 0.5~1.5 범위에 들어야 촉매의 활성이 우수하였지만, 그 값이 0.5보다 작거나 또는 1.5보다 크면 선형구조의 폴리머가 주로 생성되어 CDT의 수율은 매우 낮거나 극미량이 얻어진다고 하였다. 이들이 사용한 촉매는 이 후의 CDT의 합성 연구들에서 주로 활용되는 전형적인 촉매시스템임을 알 수 있다. Polacek 등[2]은 벤젠을 배위체로 갖는 티타늄(II)염화물 또는 브롬화물이 BD를 효과적으로 삼량화시켜 CDT를 각각 92%와 95%로 생성시킨다는 결과를 보고하였다. Moberg와 Rakos[3]는 2,2'-dipyridylmethane을 리간드로 갖는 니켈(II) 착체 촉매를 사용하여 BD로부터 CDT를 합성하는 반응을 수행한 바 있고, 이들은 동일한 리간드가 결합된 팔라듐(II) 촉매를 이용하여 사이클로펜타디엔을 수소화시켜 높은 선택도로 사이클로펜텐을 합성하였다. 비교적 최근에 Diel 등[4]은 균일계 및 불균일계의 니켈 금속촉매를 사용하여 BD로부터 CDT를 합성하는 연구를 수행하였는데, 생성물 중의 입체이성체 중 trans, trans, trans (TTT)-CDT를 60~82%의 수율로 얻었다고 보고하였다.

최근의 CDT의 합성에 관한 연구 결과는 몇 건의 특허로 보고되어 있는데, 국외의 경우로는 주로 일본의 우베공업사[5-8]와 독일의 Degussa [9,10]를 중심으로 연구 개발되어 그 결과가 일본, 미국, 유럽에 특허로 알려져 있다. 일반적으로 BD의 삼량화에 의한 CDT 합성법은 Ti 화합물 및 유기 Al 화합물로 구성된 촉매를 사용하는데, 대개 티타늄염화물이나 티타늄알콕사이드를 주촉매로 사용하고 알킬알로겐알루미늄을 조촉매로 사용하는 지글러나타 촉매시스템을 취한다. 이와 유사한 촉매계열로는 메탈로센촉매[11]가 있어 올레핀의 중합촉매로서 높은 활성을 보이지만, BD로부터 CDT를 합성하는 연구에는 적용된 바가 없다. 1,3-BD의 삼중고리화에 의한 CDT 합성반응은 대개 벤젠과 같은 비극성 용매 중에서 수행된다. 촉매의 종류에 따라 부반응물로서 이량화(dimer)생성물인 사이클로옥타디엔(COD) 및 비닐사이클로헥센(VCH), 혹은 삼량화(trimer) 생성물인 CDT가 생기기도 한다. 촉매반응 후에는 우선 균일계 촉매를 고체입자로서 분리 제거하는데, 일반적으로 16개의 탄소 원자를 가지는 알코올이나 물 또는 초산과 같은 극성 용매를 첨가하여 촉매를 침전시킨다. 이 때 미반응된 1,3-BD 및 용제는 회수하여 반응 프로세스에 되돌려서 재사용하고, 얻어진 다양한 이량체와 삼량체는 증류법으로 분리한다. 이와 같이 지금까지 알려진 일부의 기술은 촉매의 개발, 제조공정의 개량 및 생성물의 분리에 관한 것으로서 그 기술의 방법이 제한적이고 새로운 방법이 더 이상 소개되지 않은 실정이다. 특히 국내에서는 소수의 다국적 기업들만이 특허를 등록한 상태로 기술을 점유하고 있고, 국내 기업을 통한 기술개발과 응용은 전혀 진행되고 있지 못하다. 아래의 Table 1에는 촉매의 개발에 초점을 맞춰 보고된 몇 가지 기존 특허의 내용을 촉매의 종류와 활성을 중심으로 간략히 정리하였다.

본 연구에서는 기존에 알려져 있는 지글러나타 계열 촉매를 기초



Scheme 1. The synthetic route from 1,3-BD to dodecanoic acid.

Table 1. The catalytic properties reported in patents [5-10]

Patent	Company	Catalyst	Temp (°C)	BD Conv. (%)	CDT Select. (%)	CDT Yield (%)
JP2002-161054	Ube	TiCl ₄ /AlEt ₃ /AlEt _{1.5} Cl _{1.5}	60	69.6	90.5	63
JP2002-60353	Ube	TiCl ₄ /AlEt ₃ /AlEt _{1.5} Cl _{1.5} + zeolite 3A	60	-	94.5	70
US 6403851 B1	Degu-ssa	Ni(acac) ₂ /ethoxyEt ₂ Al	85	98	90	88
JP2005-132770	Ube	I ₂ TiCl ₂ /AlEt ₂ Cl + H ₂ O	70	-	93.2	-
JP2005-132770	Ube	BrI ₂ TiCl ₂ /AlEt ₂ Cl + H ₂ O	70	-	90.3	-
JP2005-139144	Ube	TiCl ₄ /AlEt ₂ Cl + Toluene + H ₂ O	70	80	92	74
US 2007-0265184	Degu-ssa	TiCl ₄ /AlEt _{1.5} Cl _{1.5} + Benzene	60	98	94.2	92

로 BD의 삼중고리화에 대해 높은 촉매활성과 선택성을 보일 수 있는 촉매를 개발하는데 연구목적에 두었다. 특히 BD의 전환율이 95% 이상이고, 생성물 CDT에 대한 선택성이 90% 이상을 보일 수 있는 균일계 촉매를 획득하고자 하였다. 이런 활성을 만족하는 균일계 촉매가 선정되었을 때, 이를 각종 담체에 고정화시켜 CDT의 합성반응에 적용하고자 시도하였다. 반응은 고압식 액상반응기를 사용한 배취형 반응계에서 수행하였으며, 반응온도, 촉매의 종류, 촉매량, 주촉매/조촉매의 몰비 및 고정화방법 등이 생성물 CDT의 생성수율에 미치는 영향을 관찰하였다. 고체 담체상에 입혀진 균일계 촉매는 반응 중 추출되지 않고 활성을 유지하면서 여러 번 사용이 가능하도록 하는 점에 초점을 두어 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 장치

반응물인 부타디엔(99%)은 여천 NCC의 제품을 정제없이 사용하였으며, 촉매원료인 TiCl_4 , Ti-butoxide($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), AlEt_2Cl (디에틸알루미늄클로라이드)은 시그마-알드리치사로부터 구입하여 사용하였다. 용매로 사용한 벤젠, 톨루엔 및 메탄올 등도 시그마-알드리치 제품을 정제없이 그대로 이용하였다. 생성물의 GC 분석을 위한 표준 시약으로서 옥타디엔 및 CDT를 시그마-알드리치 사로부터 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 아래의 Fig. 1에 나타난 몇 종의 아민 화합물(시그마-알드리치)을 사용하여 티타늄 화합물과 결합된 새로운 균일계 촉매를 제조하였다. 촉매의 활성을 비교하기 위하여 티타노센디클로라이드(시그마 제품)를 구입하여 그대로 주촉매로서 사용하였다.

본 연구에서는, 위의 아민 화합물과 CDT 합성용 주촉매로 사용되는 티타늄 화합물(TiCl_4 , Ti-butoxide)을 화학반응을 통하여 결합시켜 새로운 구조의 촉매로 제조하고자 하였다. 우선 각각의 일정량의 아민 화합물을 THF 용매에 녹인 다음 1.0 당량 또는 2.0 당량의 TiCl_4 (혹은 Ti-butoxide)를 첨가하고 환류조건에서 4시간 동안 반응시켰다. 생성물 중의 용매를 증발 제거한 뒤에 분말형의 균일계 주촉매가 얻어졌다. 이에 대한 반응은 다음의 Fig. 2에 간략히 나타내었다. 생성물의 구조는 Mass 분석으로 추정하였다.

2-2. 반응 및 분석

300 ml 용량의 촉매반응은 다음의 그림과 같은 고압식 오토클레이브반응기를 사용하여 수행하였는데, 내부의 반응온도와 반응압력은 일정하게 조절할 수 있도록 되었으며 반응물은 자석식으로 교반이 된다. 반응기 내부로 일정부피의 부타디엔이 도입될 수 있도록 반응관의 내부를 진공 또는 질소 퍼지가 가능하게 밸브를 연결하여 시스템을 구성하였다. 반응물 BD는 냉각시켜 액화된 상태로 주사기로 반응기 내부로 주입하였으며, 본 연구에서 사용한 반응시스템의 사

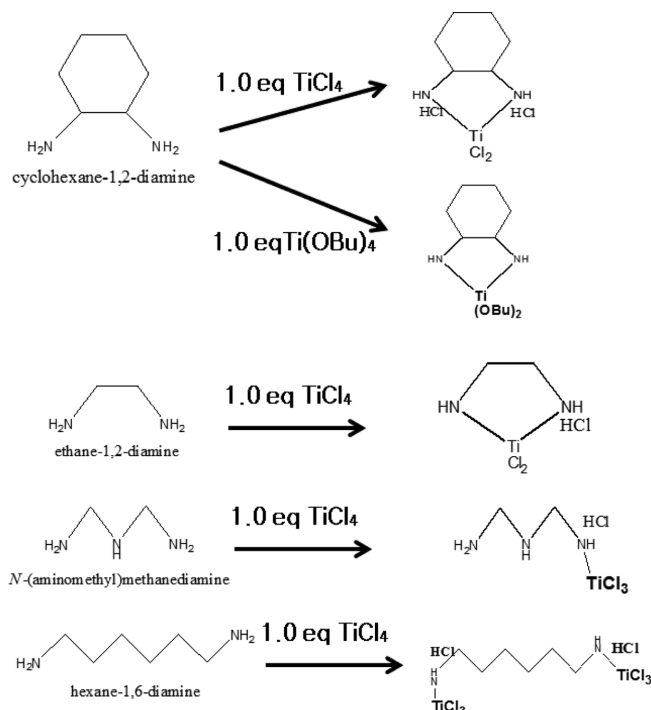


Fig. 2. Preparation of new Ti complexes for use as a catalyst in CDT synthesis.

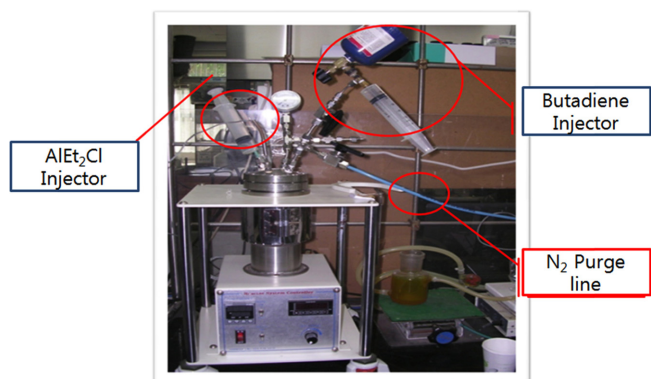


Fig. 3. Batch type autoclave reactor used for the synthesis of CDT from BD.

진은 다음의 Fig. 3과 같다.

먼저 표준 반응조건을 취하기 위하여 기존에 발표된 특허 중의 대표적인 촉매반응 실험 예를 따라 CDT 합성 반응을 수행하였다[5-7]. 100 ml 플라스크에 43.7 ml 톨루엔을 넣고 질소를 주입한 다음에 6.3 ml AlEt_2Cl 를 첨가하고 교반하다가, 0.4 ml의 물을 첨가하여 발열이 되면 수욕으로 냉각시켜 20 °C로 온도를 유지하면서 3시간 동안 반응

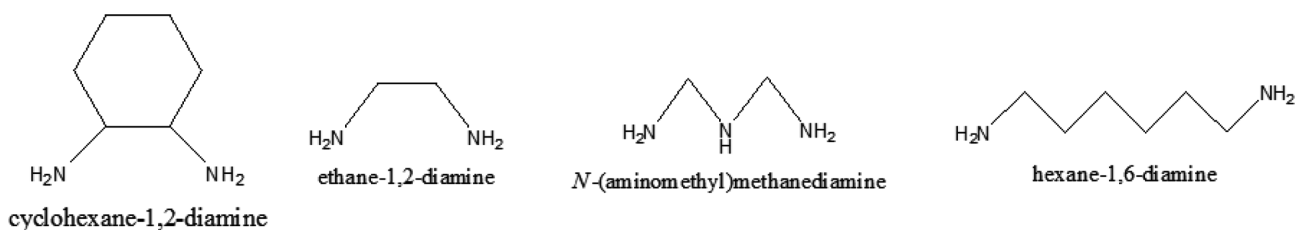


Fig. 1. The amine compounds used as a ligand for the preparation of new Ti complex catalysts.

을 진행한다. 그 후에 질소 주입을 제거하고 20시간을 더 교반하였다. 이렇게 제조된 조촉매 8 ml를 질소가 채워진 오토클레이브 반응기에 넣고 톨루엔 100 ml와 함께 15분간 교반한다. 0.45 ml의 TiCl_4 와 5 ml의 부타디엔을 첨가하고 70 °C에서 30분간 교반시키며 촉매반응을 수행한다. 이 외의 실험에 있어서는 본 연구에서 새로운 방법으로 합성한 각종 티타늄 조촉매와 AlEt_2Cl 조촉매를 부타디엔과 함께 반응기에 넣고 바로 혼합시키며 반응을 수행하였다. 반응온도, 촉매의 종류, 촉매량, 주촉매/조촉매의 몰비 및 고정화방법 등이 생성물 CDT의 생성수율에 미치는 영향을 관찰하였다. 생성물의 분석에는 Agilent 6890N GC를 사용하였으며 분석칼럼으로는 HP-5 column (30 m×0.320 mm, 0.25 μm)을 사용하였다(오븐온도: 120 °C, 유속: 0.4 ml/min, 압력: 6.97 psi). 분리한 CDT 등은 H-NMR과 C-NMR (FT-NMR SPECTROMETER; 400 MHz, VARIAN UNITYINOVA 400)로 구조분석을 수행하였으며, 합성한 새로운 티타늄 계열의 착체촉매는 GC-Mass (Varian 1200L Single Quadrupole GC/MS System, mass range: 10~1500 u)로 그 구조를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 아민과 결합된 사이클로도데카트리엔 합성용 균일계 티탄 촉매

본 연구에서는 티타늄화합물을 주촉매로 하는 지글러-나타 계열 촉매를 변조하여 BD의 삼중고리화에 대해 높은 촉매활성과 CDT에 대하여 90% 이상의 선택성을 보일 수 있는 촉매를 개발하는 것을 연구의 목적으로 삼았다. 이런 활성을 만족하는 새로운 촉매를 획득하기 위해서는 우선 기존에 잘 알려진 촉매를 기준으로 삼아 새로이 촉매를 설계하고 합성할 필요가 있기 때문에, 문헌에 보고된 방법에 따라 촉매를 준비하고 BD로부터 CDT의 합성반응에 적용하였다. 기존의 특허 등에 보고된 CDT의 합성실험 방법은 먼저 조촉매를 합성하고 여기에 주촉매와 반응물 BD를 첨가하여 삼중고리화 반응을 진행하는 방식이다. 이 때 조촉매를 제조하기 위해서는 별도의 조촉매 제조과정이 필요한데, 질소 존재하에서 알킬알루미늄화합물과 물을 먼저 20여 시간 반응시킨 후에 필요량만을 취하여 고압반응기에 주촉매 및 BD와 함께 넣고 반응처리하게 된다. 이 방법은 절차가 까다롭고 조촉매를 별도로 준비해야 하고 또한 그 제조시간이 길다는 번거로움이 있다. 먼저 표준으로 삼을 CDT 합성 반응조건을 취하기 위하여 위의 절차대로 촉매를 준비하여 합성반응을 수행해 보았다. 아울러 조촉매로서 시약급 AlEt_2Cl 를 그대로 사용하고 여기에 주촉매로서 티타늄화합물 2종과 구입한 티타노센 디클로라이드를 각각 첨가한 조건으로 촉매반응을 수행하고 BD 전환율과 CDT에 대한 선택성을 비교, 조사하였다. 이 표준 비교 실험이외의 이 후에 수행한 본 연구에서는 대개 조촉매와 물을 혼합하는 전처리 반응은 거치지 않았다. 이에 대한 결과는 다음의 Table 2에 간단히 정리하였다. 4염화티탄을 조촉매인 AlEt_2Cl 와 바로 혼합하여 합성한 경우에, CDT에 대한 선택성이 92%에 이를 정도로 선택성이 우수하였고 BD의 전환율도 매

우 높은 결과를 나타내었다. 이에 비하여 물과 조촉매를 전처리하는 기존 방법은 오히려 촉매활성과 CDT 선택성이 낮게 나타났다. 또한 티타늄 원으로서 4염화티탄 대신 티타늄부톡사이드를 사용한 경우에는 CDT에 대한 선택도가 94%로 약간 높았지만 CDT의 수율이 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. BD의 삼중고리화반응에 있어서 주촉매인 티타늄 화합물의 종류도 촉매활성에 큰 영향을 미치는 것이 확인되었으며, 할로젠을 포함하는 티타늄 화합물이 보다 높은 활성을 갖는 것으로 생각된다. 기존의 보고 문헌[1,5-10]에서도 염소, 브롬, 요오드 등을 함유한 티타늄 주촉매가 우수한 활성을 보인다고 알려져 있다(Table 1 참조). 반면에 촉매활성이 우수할 것으로 기대하였던 티타노센의 경우에는 표에서도 알 수 있듯이 거의 촉매활성이 발휘되지 않았다. 이 티타노센 화합물은 차후의 CDT 합성반응에서 주촉매로서 사용하는 것을 배제하였다.

새로운 촉매의 개발을 위한 기초적인 주촉매의 스크리닝 실험에서 얻어진 바로는, 용매로서 톨루엔을 사용하면 약간의 부생성물이 생성되었는데, 이 물질을 Mass로 분석한 결과 톨루엔과 부타디엔이 결합한 화합물임을 확인하였다. 이는 강한 루이스산인 조촉매 AlEt_2Cl 존재하에서 메틸기를 갖는 톨루엔과 부타디엔이 부가되는 반응이 진행된 것으로 판단된다. 이에 추후의 CDT 합성 촉매반응에서는 벤젠을 용매로 사용하였으며, 이 조건에서는 부반응물의 생성이 관찰되지 않았다. 비교적 저온에서 수행된 본 CDT 합성반응에서는 분자 수가 큰 올리고머의 생성은 거의 관찰되지 않았으며 반응은 주로 삼중고리화에서 멈추는 것이 확인되었다. 또한 이후의 반응에서는 조촉매를 물로 반응시키는 과정은 생략하고, 바로 주촉매와 조촉매를 혼합한 다음 BD를 주입하는 순서로 반응을 수행하였다.

다음의 Fig. 4는 알드리치 사로부터 구입한 두 종류의 CDT, 곧 trans, trans, trans (TTT)-CDT와 trans,trans,cis(TTC)-CDT에 대한 GC 분석 결과와 자료와 CDT 합성반응에서 얻은 생성물의 GC 자료를 비교하여 나타낸 결과이다. 구입한 표준시료와 실험 후에 얻어진 생성물 모두에서 7분 경에 TTT-CDT 피크와 8분 경에 TTC-CDT의 피크를 확인할 수 있다. 이 결과로부터 촉매반응을 통하여 매우 높은 순도의 CDT가 합성된 것을 알 수 있으며, 또한 GC 분석으로 TTT와 TTC 구조의 입체이성체의 비율도 구분하여 분석할 수 있었다. 앞으로는 실험 향에서 나타난 본 분석조건을 바탕으로 여러 촉매를 이용한 삼중고리화 반응의 생성물을 분석하였다.

주촉매로서 BD의 삼중고리화반응에 사용하기 위하여, 위의 Fig. 2에 나타난 바와 같은 방법으로 아민결합 균일계 티타늄 촉매를 합성하였고, 이들의 구조적 특성과 촉매활성을 조사하였다. 각각의 촉매는 아민리간드와 티타늄 화합물의 몰수가 1:1 혹은 1:2가 되도록 합성하였으며, 합성된 촉매는 GC-mass를 통하여 구조를 분석하였다. Fig. 5에는 대표적으로 디아미노 사이클로헥산을 리간드로 사용하여 4염화티탄과 티타늄부톡사이드를 각각 반응시켜 얻은 생성물의 Mass 스펙트럼을 나타내었다. 분석결과 상의 분자량을 기준으로 예측한 분자구조는 이미 반응식과 함께 앞의 Fig. 2에 나타내었는데,

Table 2. The catalytic activities of pure TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ compound

Catalyst	Catal. Conc [mmol]	Al/Ti	(Et_2AlCl [mmol])	Temp. [°C]	TTC/TTT Mol ratio	Selectivity [%]	Yield
TiCl_4	1.2	15	18	40→80	9.34	91.8	94.0
$\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	1.2	20	24	24→78	60.2	89.4	83.1
Titanocene	1.2	15	18	30→42	—	0.6	4.3
$\text{Ti}(\text{Obu})_4$	1.2	15	18	24→33	17.7	94.4	68.3

Butadiene: 12 ml (0.138 mol basis)

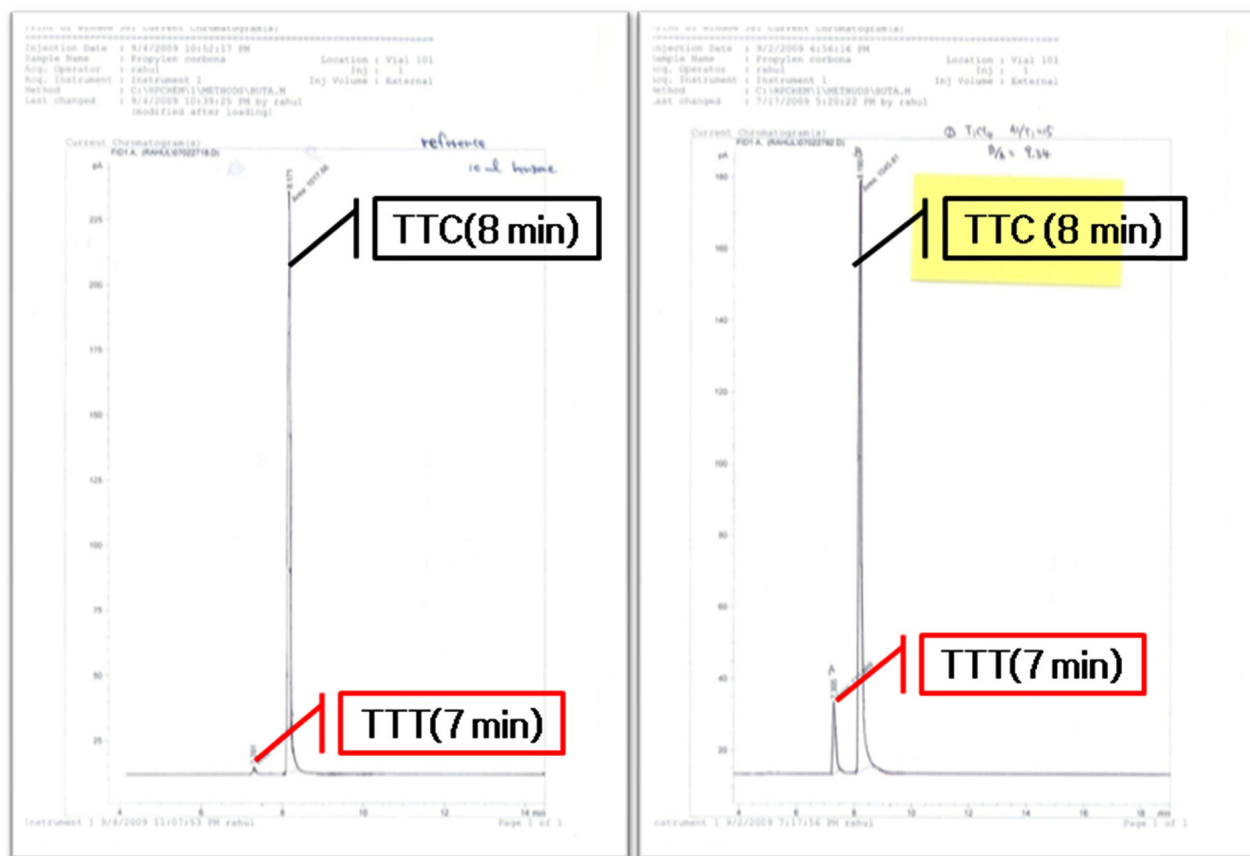


Fig. 4. GC analysis results for standard CDT and for the product obtained in the presence of $\text{Ti}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ catalyst.

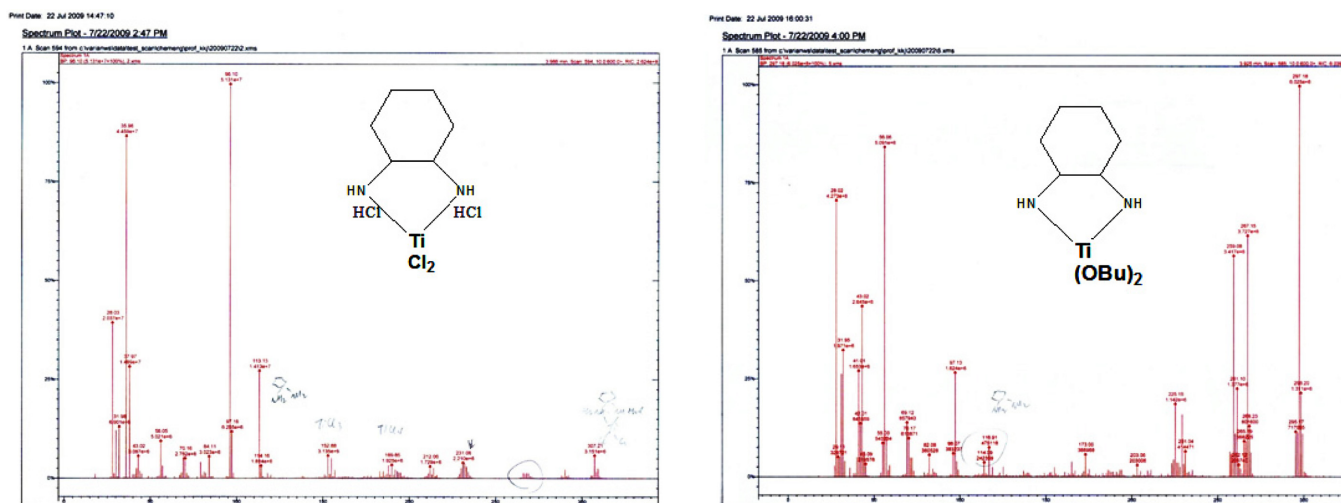


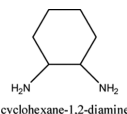
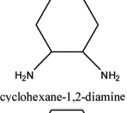
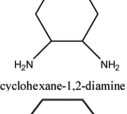
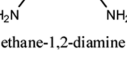

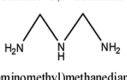
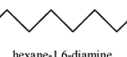
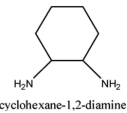
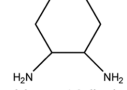
Fig. 5. GC-Mass spectra of Ti/amine complex synthesized with 1:1 ratio.

디아민: 티타늄의 당량비가 1:1인 경우에는 티타늄이 다리형태로 결합되는 것으로 보이지만 1:2가 되면 한 분자의 디아민에 대하여 두 분자의 티타늄이 당량적으로 결합되지 않는 것으로 나타났다. 후자의 경우 Mass 결과에서 큰 분자량의 화합물 관찰되지 않았는데, 이는 안정한 다리형태 구조 화합물이 형성되면 더 이상의 반응은 진행되지 않고 나머지 1당량의 디아민은 반응하지 않은 채로 혼합물로서 존재하기 때문에 생각된다.

이와 같이 합성한 균일계 티타늄/아민 착체촉매를 주촉매로서 사

용하여 BD의 삼량고리화반응을 수행하였으며, 각 촉매의 종류와 조촉매/주촉매의 몰비 등의 변화가 촉매의 활성과 CDT 선택성에 미치는 영향을 조사하고 그 결과를 다음의 Table 3에 정리하였다. 이 때 티타늄 착체촉매의 농도는 1.2 mmol이었으며 반응온도는 25 °C이었다. 촉매의 활성은 반응 도중 온도의 상승으로도 대략 추정할 수 있었다. 조촉매/주촉매의 비가 15 이상이면 촉매의 CDT 선택성은 큰 차이가 없으며, 촉매제조시 정해진 디아민:티타늄의 당량 비에 따라 BD 전환율, CDT 선택성 및 생성물 CDT 중의 TTT/TTC 비에서 약

Table 3. Comparison of various new Ti complex catalysts for the catalytic activities in CDT synthesis from BD

Ti source	Amine	Ti/Amine Ratio	Al/Ti	(Et) ₂ AlCl [mmol]	Temp. [°C]	TTC/TTT Mol ratio	Select [%]	Yield [%]
TiCl ₄	No	—	15	18	40→80	9.34	91.8	94.0
TiCl ₄	 cyclohexane-1,2-diamine	1:1	20	24	25→64	3.8	97.7	77.7
TiCl ₄	 cyclohexane-1,2-diamine	1:2	15	18	24→40	16.54	94.1	76.2
TiCl ₄	 cyclohexane-1,2-diamine	1:2	20	24	24→43	18.5	94.8	89.1
TiCl ₄	 ethane-1,2-diamine	1:1	15	18	24→33	67.3	98.3	92.8
TiCl ₄	 ethane-1,2-diamine	1:2	15	18	24→43	42.8	97.6	60.2
TiCl ₄	 <i>N</i> -(aminomethyl)methanediamine	1:1	15	18	25→67	27.9	95.9	84.2
TiCl ₄	 hexane-1,6-diamine	1:1	15	18	24→61	25.4	95.7	82.2
Ti(OBu) ₄	No	—	15	18	24→33	17.7	94.4	68.3
Ti(OBu) ₄	 cyclohexane-1,2-diamine	1:1	15	18	27→43	7.3	87.8	83.0
Ti(OBu) ₄	 cyclohexane-1,2-diamine	1:2	15	18	24→30	9.4	90.1	70.7

Catalyst Concentration: 1.2 mmol, BD; 5 ml

간의 차이가 관찰되었다. 전반적으로 아민이 결합된 티타늄착체 촉매가 순수한 4염화티탄을 사용한 경우에 비하여 CDT 선택성은 높았지만 BD 전환율은 낮게 나타났다. 디아민:티타늄의 당량 비를 1:1로 하여 합성한 촉매의 경우가 1:2로 제조한 경우에 비해 보다 높은 CDT 선택도를 보였다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 1:2의 경우에는 반응하지 않은 채 존재하는 4염화티탄이나 티타늄부톡사이드가 동시에 촉매로서 작용한 결과로 판단할 수 있다. 생성된 CDT 중의 TTT/TTC 비는 디아민의 종류나 Ti:아민의 비율 등에 따라 달라졌는데 현 상태에서 어떤 경향성을 도출하기에는 어려움이 따랐다. 4염화티탄을 사용하는 경우가 티타늄부톡사이드를 사용한 때보다도 높은 BD 전환율과 CDT 선택성을 나타내었다. 한편 촉매의 양을 5 mmol로 증가시키면 BD의 전환율이 크게 향상되었고 CDT 선택성은 거의 유사하게 유지되므로 결국 CDT 수율은 증가하게 되었다. 순수한 4염화티탄을 주촉매로 사용한 경우를 표준반응으로 하여 아민리간드가 결합된 티타늄 착체촉매를 합성하고 촉매로서 사용한 결과, 각각의 촉매들은 Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 높은 BD 전환율을 나타내었고 90% 이상의 높은 CDT 선택도를 보였다. 활성이 높은 이들 균일계 촉매를 담체표면에 고정화시켰을 때, 어떠한 결합방법이 고정화 착체 촉매로서 우수한 활성을 보일 수 있는지를 보다 상세히 조사하고자, 여러 방법으로 불균일계촉매를 제조하고 CDT 합성반응에 적용하는 실험을 진행하게 되었다.

3-2. 불균일계 티탄 촉매의 활성

활성점인 4염화티탄을 실리카의 실란올과 반응시켜 고체담체 상에 고정화시키고 BD의 삼중고리화 반응촉매로 적용하였다. 이 때 조촉매인 AlEt₂Cl는 BD를 주입하기 전에 벤젠 용매 중에서 고정화된 티탄 주촉매와 교반시키며 충분히 혼합하였다. 다음 Fig. 6에 나타난 것처럼, 촉매(A)는 일정량의 4염화티탄을 담체상의 실란올에 직접 반응시켜 부착시킨 것이고 촉매(B)는 표면에 잔류하는 OH 그룹을 트리메틸염화실란으로 피복시켜 제조한 촉매이다. 촉매(A)의 경우에 촉매의 첨가량을 10 mmol에서 20 mmol로 증가시키면 BD의 전환율이 증가하였지만 선택성은 크게 향상되지 않고 유사한 값(84%)을 나타내었다. 이 때 조촉매인 AlEt₂Cl와 주촉매 Ti의 비율은 20이었다. 촉매(B)의 경우도 같은 결과가 관찰되었는데, CDT에 대한 선택도는 89%로 약간 높았다. 한편 조촉매/주촉매의 비율을 40으로 증가시키고 반응을 수행하면 그 비가 20인 경우에 비해 BD의 전환율이 증가하고 CDT에 대한 선택도도 각각 87%와 92%로 증가하게 되어 생성물 중의 CDT 수율은 향상되었다. 촉매의 활성과 선택도 면에서는 실란올을 피복시킨 촉매(B)가 (A)에 비하여 우수한 특성을 나타내었다.

주촉매로 작용하는 4염화티탄을 실리카의 실란올과 직접 반응시키는 대신, 우선 실리카 표면에 아미노실란을 부착시키고 아민그룹에 4염화티탄을 고정화되도록 제조한 고체촉매 (C)와 촉매(D)를 CDT

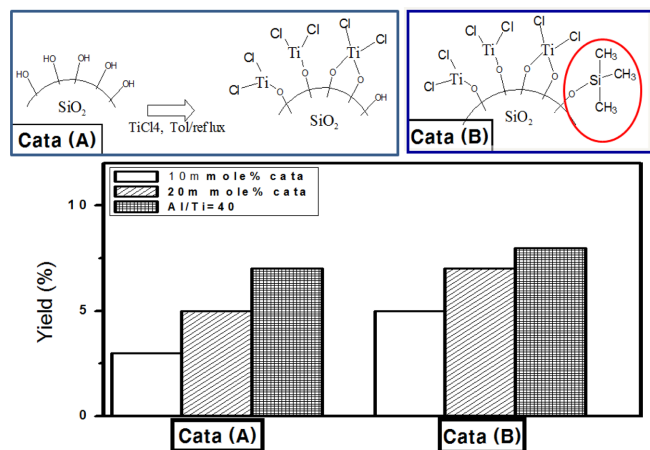


Fig. 6. Catalytic activity of immobilized TiCl_4 catalyst for CDT synthesis.

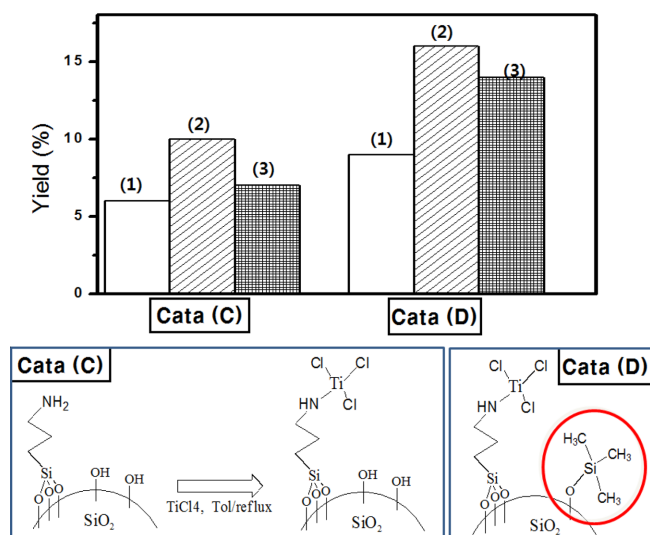


Fig. 7. The effect of end capping of silanol on the catalytic activity of immobilized TiCl_4 catalyst through aminosilane linker: (1) 10 mmol catalyst, (2) 20 mmol catalyst, (3) 2nd reuse after addition of new AlEt_2Cl (20 mmol cata).

합성반응 촉매로 사용하였다. 촉매의 제조과정은 간략히 Fig. 7에 나타내었으며, 아울러 이들 촉매의 활성을 평가한 결과를 함께 실었다. 같은 반응조건 하에서 촉매(C)와 (D)의 활성은 위의 Fig. 6의 촉매(A)와 촉매(B)의 경우보다 높게 나타났다. 두 경우 모두 촉매의 첨가량을 10 mmol에서 20 mmol로 증가시키면 BD의 전환율이 증가하였지만 선택성은 크게 향상되지 않는 결과가 관찰되었다. 표면 OH 그룹을 제거한 촉매(D)가 촉매(C)에 비하여 BD 전환율이나 CDT에 대한 선택도가 약간 높았다. CDT 합성반응에 사용한 촉매를 여과 회수한 다음 다시 벤젠 용매 중에 넣고 새로이 조촉매 AlEt_2Cl 를 첨가하여 반응시키면 그림 중의 결과(3)처럼 상당 부분의 촉매활성이 발휘됨을 알 수 있었다. 이는 티타늄/아민착체를 고정화시킨 촉매는 여러 차례 재사용할 수 있다는 가능성을 보여준 결과이지만, 조촉매를 고정화하여 사용하는 방법은 어려움이 있어 본 연구에서는 시도하지 않았다.

실리카는 표면에 많은 OH 그룹(실란올)이 존재하기 때문에 이를

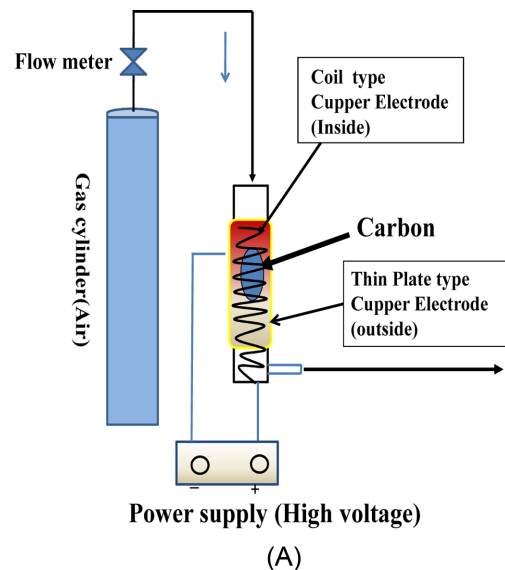


Fig. 8. The oxidation of carbon support to functionalize the surfaces for immobilization of TiCl_4 catalyst through aminosilane linker: (A) low temperature plasma apparatus, (B) IR spectra of carbon before(a) and after(b) treatment of plasma in air.

매개체로 사용하여 여러 가지 실란을 접합시킴으로써 티탄촉매가 붙을 수 있는 관능기를 도입할 수 있지만, 탄소담체의 경우는 실리카와 달리 표면이 소수성이며 티탄촉매를 붙이기 위해서는 실리카와 마찬가지로 표면을 산화시킬 필요가 있다. 이에 본 연구에서는 탄소담체의 표면을 산화시키기 위하여 저온 플라즈마 처리법을 적용하였다. 아래의 Fig. 8에는 탄소의 표면을 처리하기 위해 사용한 플라즈마 발생장치의 개략도와 플라즈마처리 후의 탄소표면 상의 OH 그룹 존재를 IR 분광기로 분석하여 그 결과를 나타내었다. 탄소의 표면을 공기중에서 저온 플라즈마로 처리한 후에는 3,500 cm⁻¹ 부근의 피크의 강도가 처리 전에 비하여 크게 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이는 표면에서 많은 OH 그룹이 생성된 것을 의미하며 이 시료를 티탄촉매의 고정화용 담체로 사용하였다.

위의 Fig. 8에 나타낸, 플라즈마로 표면을 산화시킨 탄소 담체상에 이미노실란을 부착시키고 아민그룹에 4염화티타늄이 고정화되도록 제조한 고체촉매(E)를 사용하여 CDT 합성반응을 수행하였다. Fig. 9의 결과를 살펴보면, 탄소 상에 고정화된 촉매(E)가 실리카 담체를

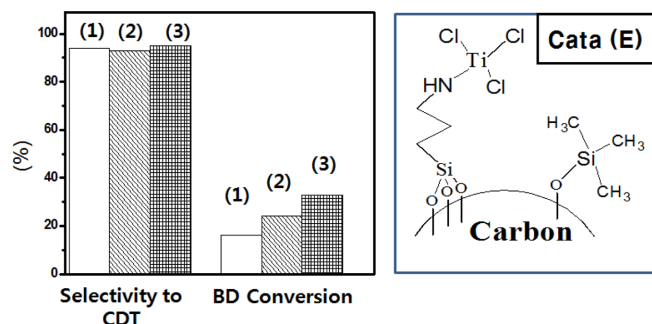


Fig. 9. Catalytic activity of immobilized TiCl_4 catalyst on carbon support: (1) 10 mmol, (2) 20 mmol and (3) 30 mmol of catalyst (Al/Ti ratio=30).

사용하였던 촉매(D)에 비하여 높은 선택성과 BD 전환율을 보이고 있다. 촉매의 첨가량을 10 mmol에서 30 mmol로 증가시키에 따라 BD의 전환율도 증가하였다. CDT에 대한 선택성은 촉매의 첨가량에 의해 큰 영향을 받지 않았으며 92%에 이르는 값을 나타내었다. 탄소 고정화된 촉매(E)는 실리카 담체에 결합된 촉매(D) 보다 더 우수한 특성을 보이는 촉매임을 확인할 수 있었다.

다음의 Fig. 10에는 아미노프로필트리에톡시실란을 물과 염기 존재하에서 가수분해시켜 스스로 중합되도록 한 담체를 제조한 다음, 아민과 4염화티탄이 반응하도록 하여 고정화시킨 고체촉매(F)를 사용하여 CDT 합성반응을 수행하고 그 결과를 나타내었다. 이 담체는 비교적 표면 실란올의 함량이 적어 소수성의 특성을 나타내었다. 한편 비교를 목적으로 아미노프로필트리에톡시실란에 소량의 TEOS를 함께 넣어 가수분해시켜 제조한 담체를 4염화티탄의 고정화에 사용하기도 하였다. 아미노프로필트리에톡시실란 만을 사용하여 제조한 담체상에 고정화된 촉매(E)는 TEOS의 첨가로 표면에 OH 그룹이 존재하는 촉매에 비하여 높은 선택성과 BD 전환율을 보였다. 앞에서의 다른 촉매와 마찬가지로 촉매의 첨가량을 10 mmol에서 20 mmol로 증가시키에 따라 BD의 전환율이 증가하였으며, CDT 합성반응에

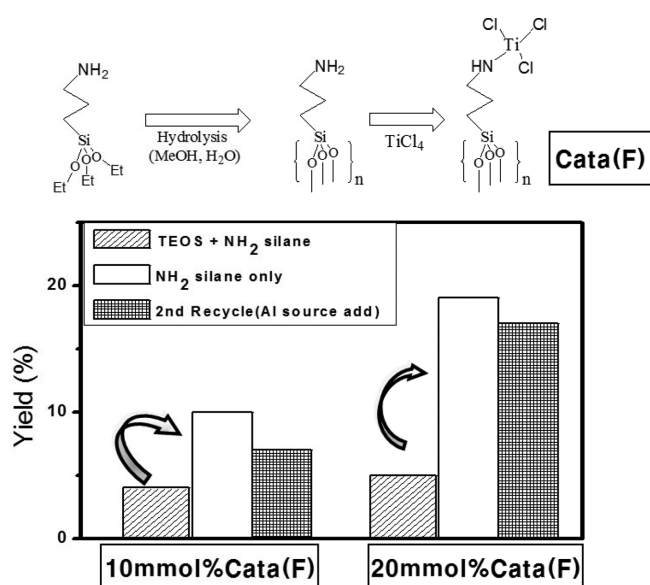


Fig. 10. Catalytic activity of immobilized TiCl_4 catalyst on aminosilane group containing support which was obtained by the condensation of aminopropyltriethoxysilane.

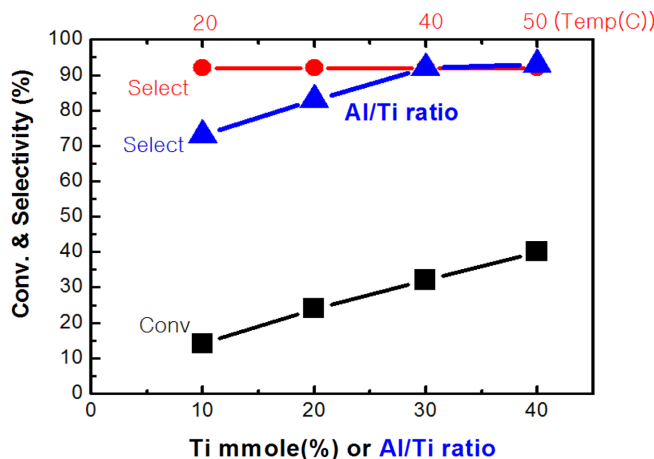


Fig. 11. The effect of Ti catalyst amount, Al/Ti ratio and temperature on the activity of Catalyst (F).

사용한 촉매를 여과 회수한 다음 다시 벤젠 용매 중에 넣고 새로이 조촉매 AlEt_2Cl 를 첨가하여 반응시키면 약간의 감소는 있었지만 촉매활성이 잘 유지됨을 알 수 있었다.

다음의 Fig. 11은 촉매(F)를 사용하여 CDT 합성반응을 진행하였을 때, 반응온도와 주촉매인 티타늄의 함량 및 조촉매/주촉매의 몰비 등이 촉매의 활성에 미치는 영향을 관찰하고 그 결과를 요약한 것이다. Al/Ti의 몰비 즉 조촉매/주촉매의 몰비가 20으로 일정한 조건에서는 주촉매의 첨가량이 증가함에 더불어 BD의 전환율은 증가하였고, 투입되는 주촉매(F)의 양이 20 mmol로 일정한 조건에서는 첨가되는 조촉매 알루미늄화합물의 양 곧 Al/Ti의 몰비가 20에서 40까지 커짐에 따라 CDT에 대한 선택도가 증가하다가 그 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 반응온도가 실온에서 50 °C까지 증가하여도 CDT 선택도의 변화에는 영향을 미치지 않고 거의 일정하였다.

3-3. Pilot 장치 설계를 위한 1.5리터 용량 반응기에서의 CDT 합성반응

1.5리터 용량의 촉매반응은 자체 제작한 가압솔형 고압반응기를 사용하여 수행하였는데, 반응기 내부로 일정부피의 부타디엔이 도입될 수 있게 반응관의 내부를 진공 또는 질소 퍼지가 가능하도록 밸브를 연결하여 시스템을 구성하였다. 반응기에는 교반용 임펠러가 부착되어 있고 반응기의 내부온도를 일정하게 유지하기 위해 외부 자켓형 히터와 온도조절기가 부착되어 있다. 오토클레이브 반응기의 좌측 상단에서 조촉매인 AlEt_2Cl 을 공급하도록 설치하였다. 이 알킬알루미늄 화합물은 공기에 노출되면 자연 발화되기 때문에 외부 공기에 노출되지 않은 채로 일정량을 반응기 내로 투입되도록 하였다. 반응물 부타디엔은 냉각시켜 액화된 상태로 반응기 내부로 유입하였으며, 부타디엔 용기로부터 반응기까지의 유도관은 얼음으로 냉각하였다. 부타디엔의 주입 방법은 조촉매의 경우와 마찬가지로 주입관 내부를 진공으로 만들고 부타디엔 볼베의 주밸브를 열어 일정량이 채워지게 밸브를 조작한 다음 질소로 반응기에 밀어 넣었다. 본 연구에서 사용한 반응시스템의 사진은 다음의 Fig. 12와 같다. 대표적인 반응 예를 나타내면 다음과 같다. 250 ml의 벤젠을 채운 반응기 내부로 주촉매인 TiCl_4 (0.9 ml)를 투입하고 여기에 리간드로서 에틸렌디아민 0.3 ml를 첨가하였다. 30분간의 교반 후에 조촉매 (AlEt_2Cl)를 5 ml 주입하고 액화된 150 ml의 부타디엔을 투입하여 60 °C에서 반

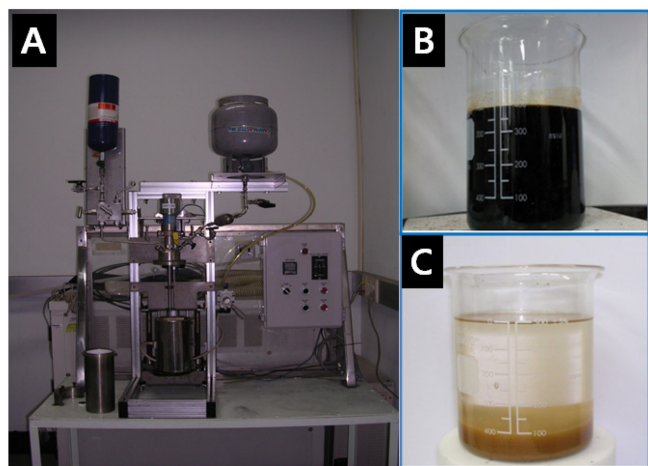


Fig. 12. Batch type autoclave reactor for 1.5 liter scale used for the synthesis of CDT (A), the product obtained after catalytic reaction (B), and the mixture of CDT and benzene solvent after decomposition of catalyst by alcohol (C).

응실험을 수행하였다. 1시간의 반응 후에 반응기를 냉각하고 내용물을 취해 100 ml의 에탄올을 첨가하면 주촉매와 조촉매는 활성을 잃고 흰 고체로 침전되었다(Fig. 12C). GC-mass 분석으로부터 용액 중에는 최종 생성물인 CDT가 약 140 ml 포함되었음을 확인하였다. 이는 매우 높은 수율로 반응이 진행된 것이며 부생성물은 거의 생기지 않았다. 생성물 중에는 TTC-CDT 이성체와 TTT-CDT의 혼합물이 생성되었으며, TTC-CDT/TTT-CDT의 비율은 약 2.0이었다.

4. 결 론

기존에 알려져 있는 지글러-나타 계열의 촉매 대신에, 4염화티탄과 티타늄부톡사이드를 디아민과 결합시켜 BD로부터 CDT에 대하여 높은 선택성을 보이는 착체촉매를 개발하였다. 이들은 BD의 삼중고리화에 대해 높은 촉매활성을 나타내었는데 특히 생성물 CDT에 대한 선택성이 90% 이상을 보였다. 한편 촉매의 양을 증가시키면 BD의 전환율이 따라서 향상되었지만 CDT 선택성은 거의 유사하게 유지되어 결국 CDT 수율은 증가하는 결과를 나타내었다. Al/Ti의 몰비 즉 조촉매/주촉매의 몰비가 20으로 일정한 조건에서는 주촉매의 첨가량이 증가함에 더불어 BD의 전환율은 증가하였고, 투입되는 주촉매의 양이 일정한 조건에서는 첨가되는 조촉매 알루미늄화합물의 양 곧 Al/Ti의 몰비가 커짐에 따라 CDT에 대한 선택도가 증가하다가 비율이 20 이상이 되면 일정한 값을 보였다. 이들 착체촉매는 기존의 촉매에 비하여 취급이나 제조가 용이하였으며, 유사한 구조를 갖도록 고체 담체상에 고정화가 가능하였다. 티타늄에 결합된 디아민의 종류와 첨가비율에 따라 생성물 중의 입체이성체의 생성율이 달라졌는데, 얻어진 실험결과 내에서는 촉매구조와 이성체 비율의 상관관계를 설명하기에는 어려움이 있었다. 고체 담체상에 입혀진 균

일계 주촉매는 반응 중 추출되지 않고 활성을 유지하면서 여러번 사용이 가능하였지만 조촉매는 고체로서의 고정화가 어려워 촉매의 재사용 때마다 새로이 투입하여 사용하였다. 고정화촉매의 활성은 담체 표면에 존재하는 실란올의 존재에 의하여 영향을 받았으며, 잔류 OH기를 실란올로 피복시키면 촉매의 활성이 향상되었다. 이는 OH기가 조촉매와 쉽게 결합하고 그 활성을 억제하기 때문으로 생각되었다. 실리카 담체보다는 탄소담체를 사용하여 티타늄화합물을 고정화한 촉매가 보다 높은 활성을 보였으며, 특히 아미노실란 만을 중합시켜 제조한 담체에 티타늄을 결합시키면 BD의 전환율도 높고 CDT에 대한 선택도도 높게 나타났다. 이들 아민-티타늄 착체 촉매를 사용하면 보다 용량이 커진 반응시스템에서도 높은 촉매특성을 나타내었으며, 차후에 대용량의 공업적 생산에도 적용이 가능할 것으로 판단된다. 여러 차례의 재사용이 가능한 진정한 고효율 고체화촉매를 개발하기 위해서는, 주촉매인 Ti와 조촉매인 Al 화합물을 함께 고정화시켰을 때에도 높은 활성과 재사용능력을 보일 필요가 있으므로, 이에 대한 추후의 체계적인 연구가 요망된다.

참고문헌

1. Takahasi, H. and Yamaguchi, M., "Synthesis of 1,5,9-cyclododecatriene," *J. Org. Chem.*, **28**, 1409-1411(1963).
2. Polacek, J. et al. "Titanium-catalyzed Cyclotrimerization of Butadiene: I. Arenetitanium(II) Chloro- and Bromo-alane Complexes," *J. of Mol. Catal.*, **29**(2), 165-80(1985).
3. Moberg, C. and Rakos, L., "Polymer-supported 2,2'-dipyridylmethane: Catalytic Activity of Transition Metal Complexes in Hydrogenations and Oligomerizations," *J. Organomet. Chem.*, **335**(1), 125-31(1987).
4. Diel, B. N., Han, M. and White, J. M., "Synthesis of [14C6-3,4,7,8,11,12]-(1E,5E,9E)-cyclododeca-1,5,9-triene," *J. Label. Compd. Radiopharm.*, **50**, 407-409(2007).
5. Ube industry, "The method of Cyclododecatriene Synthesis," JP2002-161054(2002).
6. Ube industry, "The method of Cyclododecatriene Synthesis," JP2002-60353(2002).
7. Ube industry, "The method of Cyclododecatriene Synthesis," JP2005-132770(2002).
8. Ube industry, "The method of Cyclododecatriene Synthesis," JP2002-139144(2002).
9. Herwig, J., Bruining, W., Roos, M. and Wilczok, N., "Process for Preparing Cyclododecatriene," US 0265184(2007).
10. Wilczok, N., Schiffer, T. and Wiedenbusch, P., "Process for Preparing Cyclododecatrienes with Recycling of the Catalyst," US 6403851 B1(2002).
11. Shearer, A. S., Miguel, Y. R., Minich, E. A., Pochan, D. and Jenny, C., "Polymer-supported Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization: Characterization and Catalytic Studies," *Inorganic Chem. Comm.*, **10**, 262-264(2007).