

감열 색소 중간체 제조 연구

강철우, 김기석*, 이태진*, 김동현, 김재창
경북대 화공과, 영남대 화공과*

Synthesis of thermal dye intermediates

Kang, C. W., Kim, G. S. *, Lee, T. J. *, Kim, D. H., and Kim, J. C.
Dept. Chem. Eng., Kyungpook Nat. Univ., Dept. Chem. Eng., Youngnam Univ. *

1. 서론

기능성 색소는 일반 색소와는 달리 주위환경의 변화에 따라 발색이 달라질 수 있는 기능을 가진 색소를 말한다. 감열색소인 Fluoran계 색소는 2-methyl-4-methoxy aniline을 반응 출발물질로하는 여러 종류의 촉매공정을 거쳐 최종 제품으로 생산되고 있다. 현재 출발물질인 2-methyl-4-methoxy aniline은 Cresol로부터 3단계 촉매공정을 거쳐 제조되고 있는데 경제성 있는 촉매 공정을 만들기위해 3단계 공정을 1단계로 대체하려는 여러 연구가 진행되고 있다. 이 중 Bamberger반응경로를 통한 o-nitrotoluene으로부터 2-methyl-4-methoxy aniline의 제조는 매우 긍정적인 연구결과라 할 수 있다[1,2]. 그러나 이 반응에 이용되는 액상촉매인 황산은 수율 및 선택도면에서는 좋은 결과를 보이고 있으나, 생성물의 회수 및 폐촉매에 의한 환경문제를 고려할때 고체산 촉매 혹은 이를 이용한 기상반응 등의 불균일 촉매의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 다단계 반응을 1단계화 하면서 황산을 대체하는 불균일 촉매 공정의 개발을 위해서 여러종류의 고체산 촉매(resin catalyst, heteropoly acid(HPA), H-ZSM5)와 반응물 변화 실험 연구가 진행되었다.

2. 실험

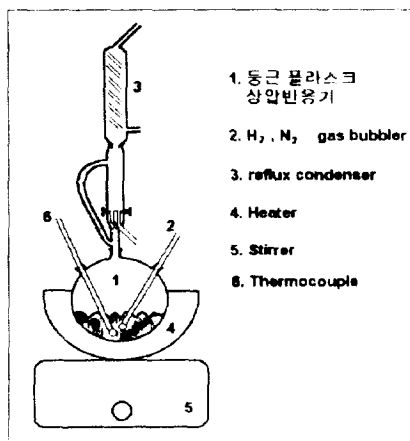


Fig 1. Experimental Apparatus.

2.1. 촉매

실험에서 사용된 촉매는 강산 촉매로 Heteropoly acid, Nafion NR50 bead, Amberlyst-15, H-ZSM5, X and Y-Zeolite 등이 이용되었으며 수소화 촉매로는 백금, 로듐, 팔라듐등을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig 1.에서 나타내었으며 반응물인 2-methyl-4-methoxy aniline과 과량의 메탄올을 반응기에 넣고 일정한 온도에서 마그네틱바를 이용하여 교반하면서 반응을 진행시켰다. 수소는 bubbler를 이용하여 공급하였으며, 유속을 60ml/min를 하였다. 반응도중에 메탄올의 증발을 막기위해서 condenser

를 이용하였으며 반응종료후에 액상촉매(황산)의 실험에서는 암모니아수를 넣어 중화시켜 증류수를 넣어 황산암모늄을 제거하였다. 중화된 생성물을 toluene으로 추출을 하였으며, 약 5시간정도의 1차 정제와 toluene을 과량으로해서 약 24

시간정도의 2차 정제과정을 거쳤다. 정제후의 과량의 toluene을 반응기와 응축기 사이에 액체 저장기를 삽입시켜 회수가 가능하게 하였다. 고체산촉매의 경우 고체를 제거하고 메탄올을 증발시킨 후 분석하였다. 수소화를 위한 촉매로 염화 백금산을 메탄올에 녹여 사용하였으며, 반응물 5g당 약 0.0025g의 Pt를 사용하였다. 분석은 Gas Chromatography를 이용하였으며 column은 길이 60m, 직경 0.25mm SUPELCO 2-4030 capillary column을, Detector는 FID를 사용하여 분석을 하였다. 반응후 inert로 Xylene을 사용하여 생성물의 절대량을 구하였다.

3. 결과 및 토론

o-nitrotoluene을 출발물질로 하여 최종생산물인 2-methyl-4-methoxy aniline을 제조하는 반응 mechanism은 Fig 2와 같은 Bamberger 반응경로를 따르는 것으로 알려져 있다. 즉, 수소화를 통해서 중간체를 거쳐 o-toluidine으로 계속적인 수소화가 일어나게 되며 중간체는 경쟁적으로 산촉매에 의해서 최종적으로 원하는 생성물이 된다.

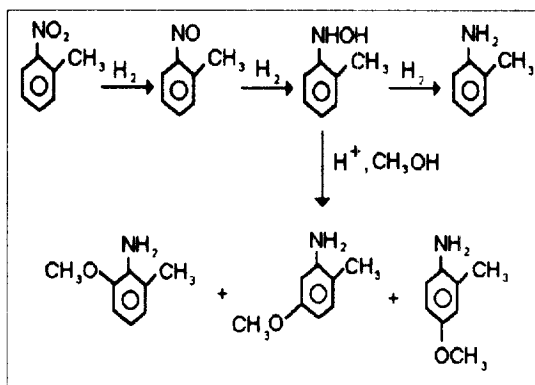


Fig 2. Proposed Reaction Mechanism.

황산을 산 촉매로 이용한 촉매계에 있어서 수소화 촉매의 변화에 따른 2-methyl-4-methoxy aniline으로의 반응 선택도와 전화도를 Fig 3에 나타내었다. 반응물 1몰당 2.5몰의 황산과 금속 수소화 촉매를 이용하여 상압에서 4시간 동안 반응을 진행시킨 결과 수소화 촉매로서 Pt을 이용하였을 경우가 60% 이상의 가장 높은 선택도를 보이고 있다. 특히 균일상 백금(수용성 염화 백금산) 촉매계보다도 백금을 activated carbon에 담지시킨 5 wt% Pt/carbon 촉매

계가 높은 선택도와 더불어 높은 전화율을 보이고 있다. 이외에 수소화 촉매로서 가능성이 높은 Rh이나 Pd이 사용되었으나 백금에 비해서 선택도가 낮았으며, 모든 반응에서 부산물로는 o-toluidine만이 생성되고 있다.

O-Toluidine의 생성은 앞에서 제안된 반응기구에서 나타나듯 이 반응의 주된 생성물이며 주로 수소화 촉매에서 일어나게 되고, 산 촉매는 o-toluidine의 선택도를 낮추는 경쟁적인 Bamberger reaction 경로를 유발시켜 우리가 원하는 생성물을 생성시킨다고 할수 있다.

Fig 4. 에서는 수소화 촉매로서 백금 금속을 이용하고 황산을 대체할수 있는 여러 종류의 고체산 촉매를 이용한 반응 결과를 나타내었다. 반응 조건은 위의 실험과 일치시켰고 고체산 촉매의 양은 0.5에서 1g을 사용하였다.

고체산 촉매는 주지하다시피 산도에 있어서 황산보다 높은 산도를 나타내는 경우가 많으나 단위 촉매 질량당 산점의 수에 있어서는 균일계 촉매인 황산에 비해 매우 적기때문에 단위 산점당의 반응성으로 비교하여야하나 본 발표에서는 직접 단위 질량당의 전화도와 선택도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 강산점을 지니고 있는 것으로 알려져 있는 H-ZSM5(Si/Al=50), Heteropoly acid, Amberlyst등이 10% 내외의 선택도를 나타내고 있고 고분자 이온교환 수지인

Nafion, Zeolite Y와 H-ZSM5 (Si/Al=20)은 매우 낮은 선택도를 보여주고 있다. 이러한 촉매 선택 실험 결과들은 현재 황산의 결과와 비교하여볼 때 낮은 수율이라고 할수 있으나 불균일 촉매로 황산 촉매를 대체할 수 있는 충분한 가능성을 보여주고 있고 특히 각 촉매가 지닌 산의 세기가 다르고 반응 경로가 수소화 반응과 메톡시화 반응으로 이루어져있기 때문에 수소화 촉매인 금속과 산 촉매상의 산점의 세기를 최적화 시키는 연구는 중요한 의미를 가지며 각각의 촉매에 대해서 산점과 금속의 비율을 변화시키면서 나타나는 현상이 연구되었다. 그림 5에서는 반응물을 o-nitrotoluene에서 여러 종류의 다른 반응물들로 바꾸고 황산과 백금계 촉매를 이용하여 실험한 결과를 나타내었다. o-nitrotoluene과 가격이 비슷한 방향족 물질인 p-anisidine, 3-methyl-4-nitrophenol, 4-amino-m-cresol등이 반응물질로 이용되었으며 특히 p-anisidine, 3-methyl-4-nitrophenol의 경우 보다 높은 선택도와 전환율을 보이고 있으며, 4-amino-m-cresol의 경우 o-nitrotoluene과 유사한 반응성을 보이고 있다. 그림에서 보듯이 p-anisidine의 경우에는 황산 촉매대신에 Nafion촉매를 이용하여 높은 선택도를 얻을수 있었는데 이 결과는 o-nitrotoluene을 반응물로 한 경우와 비교하여 볼때 매우 대조적인 결과이며 산점의 세기가 반응성에 미치는 영향력을 잘 나타내 주고 있다.

Fig 3. Reactivities of hydrogenation catalysts

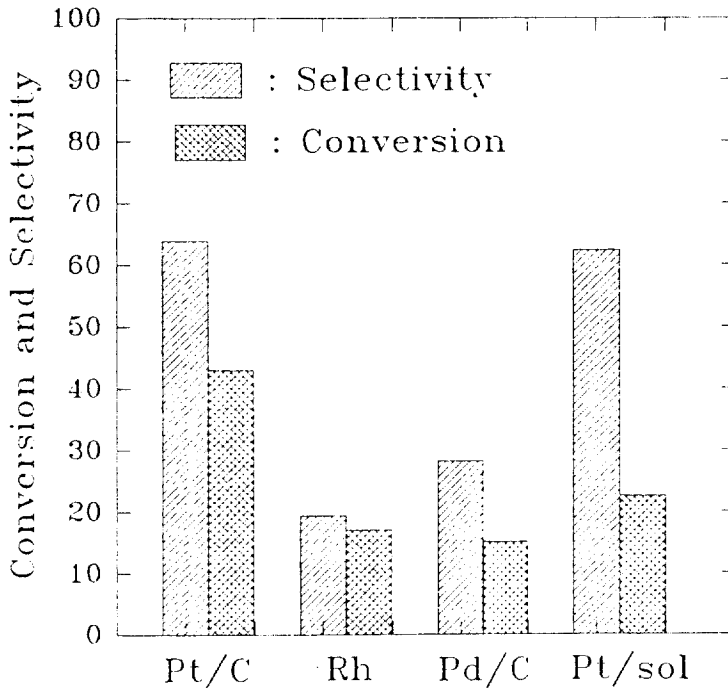


Fig 4. Reactivities of various solid acid catalysts

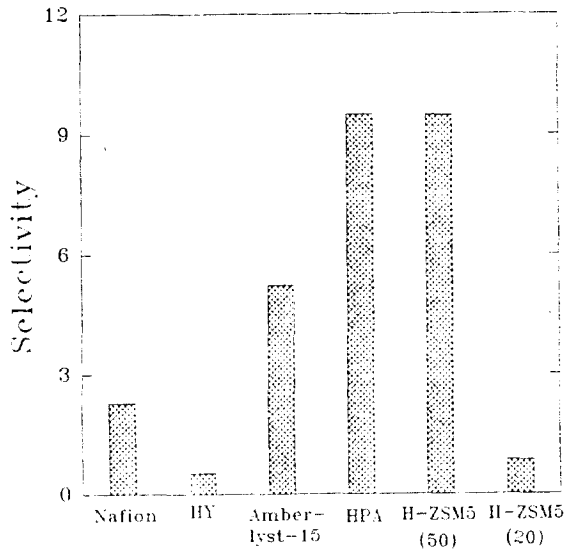
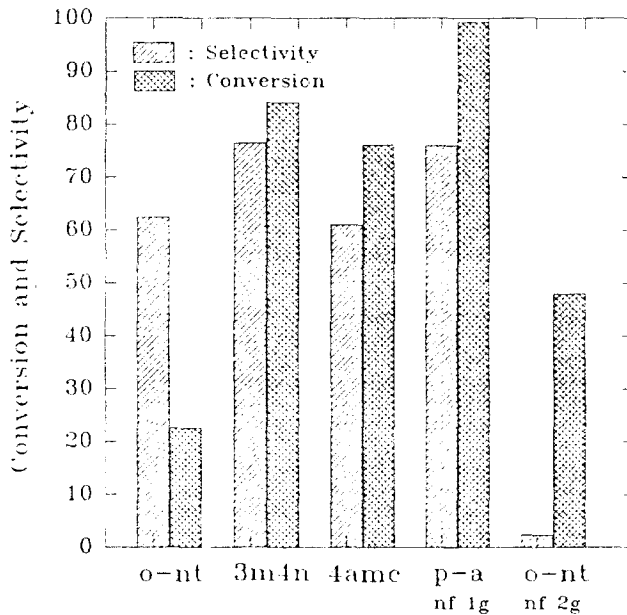


그림 5. Reactivities of various reactants to 2-methyl-4-methoxy aniline. (o-nt:o-nitrotoluene, 3m4n:3-methyl-4-nitrophenol, 4amc:4-amino-m-cresol, p-a:p-anisidine, nf:Nafion)



참고문헌

1. Sone, T., Karikura, M., Shinkai, S., and Manabe, O.: Chem. Soc. Japan, 2, 245(1980).
2. Kohnstam, G., Petch, W.A., and Williams, D.L.H.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 423(1984).