J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.3, No.4, December 1992, 710-716

아닐린의 산화적 카르보닐화에 의한 에틸페닐카바메이트 합성의 속도론적 고찰

박 내 정 · 박 재 근

홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 9월 15일 접수, 1992년 10월 15일 채택)

Kinetics of Ethyl Phenylcarbamate Synthesis by the Oxidative Carbonylation of Aniline

Nae-Joung Park and Jae-Keun Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea
(Received September 15, 1992, Accepted October 15, 1992)

요 약 : 에틸페닐카바메이트를 120℃, 79 atm에서 전이금속촉매와 할로겐화 알칼리금속을 조촉매로하여 아닐린의 산화적 카르보닐화반응에 의하여 합성하였다. 산화제로서 산소를 사용하였으며 반응속도를 조사하고 활성화에너지를 추정하였다. 5시간 반응후 전환율은 100%, 선택도는 95%이었고 촉매로서는 Pd촉매가 Rh촉매조다 약간 효과가 좋았으며 조촉매로서의 효율은 KI>KBr>KCl 순이었다. 75℃에서 120℃사이에서 온도의 증가에 따라 반응속도가 증가되었으며 반응은 겉보기 1차반응이었고 활성화 에너지는 5% Pd/C와 5% Rh/C에서 각각 5.647, 5,780 kcal/mol이었다.

Abstract: Ethylphenyl carbarmate(EPC) was synthesized by oxidative CO carbonylation of aniline in the presence of transition metal catalysts and alkali metal halide cocatalysts at 120℃ under the pressure of 79atm. Oxygen gas was used for oxidizing agent. Kinetics of the reaction was studied and activation energies with different catalysts were estimated. About 100% conversion to EPC and 95% selectivity was obtained in 5 hour reaction. 5% Pd/C was more effective than 5% Rh/C. Effectiveness of cocatalysts was in the order of KI>KBr>KCl. As the temperature increased from 75℃ to 120℃, the conversion rate increased. The reaction was apparent first order and the acitivation energies with 5 % Pd/C and 5% Rh/C were 5.647 and 5.780 kcal/mol, respectively.

1. 서 론

Carbamates는 신경안정제와 근육이완제 등의 의약제조의 제초제, 살충제의 제조, polyurethane의 중요한 단량체인 isocyanate의 제조 등에 중요한 중간체로서 사용되고 있다[1]. 그중에도 특히 polyur-ethane제조의 원료가 되는 MDI(methylene diphenyl diisocyanate)의 합성에 있어서 공해를 심하게 일으키는 phosgenation법을 개량하기 위하여 공해를 일으키지 않는 carbamate의 열분해에 의한 isocyanates 제조방법에 대해서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.

Kondo 등[2]은 과량의 triethylamine존재하에서 당량의 amine과 Se을 CO와 alcohol을 반응시킴으로써 착물염을 생성하고 여기에 O_2를 반응시킴으로써 carbamate를 얻었다. 그후 50-150atm하에서 소량의

Cu염[10], COS등 S원을 가하고 촉매로서 $BaMoO_4$ $CoMoO_4$등을 사용하는 방법[3], $PdCl_2$등 귀금속 촉매와 FeOCl등 조촉매를 첨가하고 산화제로서 산소, 유기 니트로 화합물 존재하에서 반응시켜서 합성하는 방법[4] 등이 보고되었다.

최근 Fukuoka 등[5]은 백금족 촉매와 요오드화물의 조촉매 존재하에서 amine, alcohol, CO, O_2를 반응시켜 높은 선택도와 수율로서 carbamate를 합성할 수 있었다.

Alper 등[6]은 고압이 아닌 1기압하에서 일차 지방족 및 방향족 아민을 $PdCl_2$, $CuCl_2$ 촉매를 사용하여서 알코올 용액에 di-tert-butylperoxide를 산소대신 첨가하여 oxidative carbonylation법으로 carbamate를 합성하였다.

본 연구에서는 고압하에서 아닐린의 산화적 CO 카르보닐화반응에 의한 ethylphenyl carbamate(EPC)의 합성에 있어서 효과가 기대되는 촉매와 조촉매의 종류, 촉매의 양등을 변화시켜서 반응성을 조사하였다. 또한 반응온도의 변화에 따른 반응속도를 측정하여 이로부터 활성화에너지를 구하였다.

2. 실 험

2. 1. 시약 및 반응장치

본 연구에서 사용한 시약중에서 Pd/C, Rh/C 등은 Fluka 제품을, KI, KBr, KCl 등은 Aldrich 제품을, 알코올은 무수알코올을, 아닐린은 E.P.급 시약을 사용하였다.

CO 가스는 울산가스제품(99.9%), O_2가스는 동아가스제품(99.9%)을 사용하였다.

실험장치는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 고압을 유지하기 위하여 Parr고압반응기 Model 4561(최대압력 2000psi)를 사용하였고 반응온도와 교반속도를 300rpm으로 일정하게 유지하기 위하여 동 회사의 Controller Model 4841을 사용하였다.

2. 2. Ethyl N-phenylcarbamate의 합성

합성조건실험에 있어서는 반응기(용량 300ml)에 aniline 3.73g(40mmol), 반응물 및 용매에서 충분한 양의 ethanol 60ml(1.03mol), 촉매(5%Pd/C, 5% Rh/C), 촉매량은 0.125g, 0.250g, 0.500g으로 하였으며 조촉매로서는 KI, CsI, NaI, I_2 1mmol을 첨가하였다.

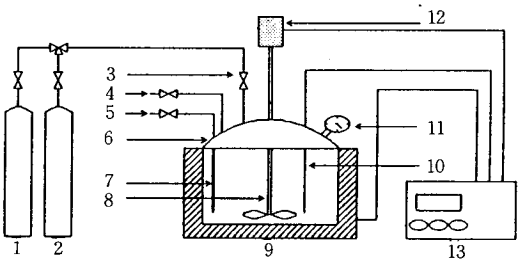

Fig. 1. Apparatus for ethyl phenylcarbamate synthesis.
1. Carbon monoxide gas bomb
2. Oxygen gas bomb
3. Gas inlet valve
4. Gas release valve
5. Liquid sampling valve
6. Reactor
7. Dip tube
8. Stirring shaft
9. Heating mantle
10. Thermocouple
11. Pressure gauge
12. Stirring motor
13. Controller

25℃에서 CO가스를 69atm으로 채우고 다시 산소를 넣어 79atm으로 하였다. 온도를 120℃로 올린 다음 약 2시간동안 300rpm으로 저으면서 반응시켰다.

반응속도를 검토하기 위하여 반응온도를 75, 90, 105, 120℃로 변화시켜 반응하였으며, 반응시간은 3시간 동안에 30분 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

반응 후 반응 혼압물을 냉각시킨 후 여과한 다음 이여액을 에탄올로 80ml로 희석시킨 후 GC로 성분을 분석하였다.

2. 3. 합성 성분의 분석

합성물질을 Hewlett Packard Gas Chromatograph 5890 상에서 Ultra 1(100% dimethyl polysiloxane) Capillary Column(0.3mm × 25m)을 사용하여 분석하였고 분석조건은 다음과 같다.

Injector and Detector Temperature : 250℃
Temperature Programming : 100℃(1min)−250

℃(10min), 10℃/min
Sample Size : 1 μl
Flow rate : 100cm³/s
Split ratio : 100

3. 연구결과 및 고찰

3. 1. 촉매 및 조촉매의 종류와 변화가 아닐린의 전환율에 미치는 영향

본 연구에서는 25℃에서 79atm으로 가스를 채우고 온도를 120℃로 올렸을 때 반응기의 압력이 약 116atm 정도로 본 연구에서 사용한 반응기의 최고압력 136atm(2000psi)가까이에 도달하였으므로 가스 충전시 CO가스를 69atm으로 채우고 O_2를 추가하여 79atm으로 고정하였다. 본 연구에서는 ethylphenyl carbamate의 생성에 대한 CO와 O_2의 분압의 영향에 대해서는 검토하지 못하였으며 urethane 등으로의 부반응을 감안하여 당량의 과잉의 양으로서 CO의 경우는 약 6배 정도 가하였다. 반응온도와 반응압력은 반응속도에 있어서 서로 상보적인 관계에 있을 것으로 생각되나 반응기의 압력제한 때문에 120℃에서 일정하게 고정하였다.

촉매의 종류에 따른 아닐린의 전환율을 알아보기 위하여 주촉매인 백금족 금속과 조촉매의 알칼리금속 염화물을 각각 0.250g과 1mmol을 넣고 실험하였다. 촉매의 종류와 조촉매의 종류에 따른 아닐린의 전환율 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 것과 같이 반응 온도가 120℃, 반응시간이 3시간일 때, 아닐린의 전환율은 조촉매로 요오드화칼륨을 사용하고, 주촉매로 5% Pd/C을 사용하였을 경우 0.829로 Pd에 비해서 약간 떨어지는 경향이 있었다. Fig. 2에는 표시되지 않았으나 반응시간을 5시간 반응하였을 때 5% Pd/C의 경우 전환율이 100%이었고 ethyl N-phenylcarbamate의 선택도가 95%이었다.

합성효과가 우수하였던 주촉매 5% Pd/C에 대하여 조촉매의 종류에 따라 3시간씩 반응시켰을 경우 아닐린의 전환율은 요오드화칼륨이 0.874, 브롬화칼륨이 0.561, 염화칼륨이 0.234로 요오드화칼륨>브롬화칼륨>염화칼륨 순이었다.

여기서 Pd는 고압의 CO와 cluster착물을 형성하고 여기에 할로겐 음이온들이 리간드로 참여하여 카르보닐화 반응에 참여할 것이다. Cenini 등[7]은 알코올 존재하에서 니트로벤젠의 $Ru_3(CO)_{12}$촉매 카르보닐화에 의해서 alkyl N-phenylcarbamate와 aniline 합성에 있어서 할로겐화물이 효과적인 촉진제라는 것을 보고하였고 Han 등[8]은 $Ru_3(CO)_{12}$/halide계에 있어서 $Cl^- > Br^- > I^-$의 순서로 원하는 carbamate에 대한 전환율과 선택도에 있어서 촉진효과가 있다는 것을 보고하였다. 그러나 Foster[9]는 Monsanto최신 아세트산 제조공정에 있어서 Cl^-보다는 I^-가 더 활성적이라는 것을 보고하였다.

Fukuoka 등[1]도 할로겐 음이온의 효과에 있어서 I^-가 가장 우월하는 것을 보고한 바 있다.

본 연구결과에 있어서도 그 경향이 뚜렷하여 음이온의 촉진효과는 $I^- > Br^- > Cl^-$순이었다. 그 경향은 Heck[10]이 보고한 Ni염의 존재하에서 카르보닐화

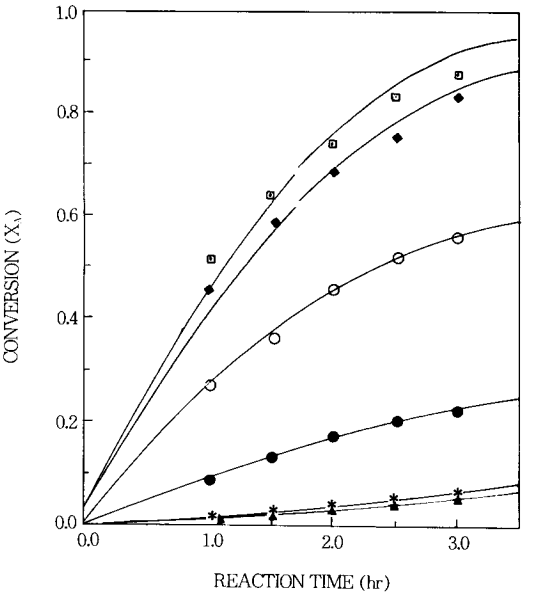

Fig. 2. Effects of various catalysts on the oxidative carbonylation of aniline(aniline 40mmol, ethanol 60ml, reaction temperature 120℃, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 5% Pd/C 0.250g, KI 1mmol
◆ : 5% Rh/C 0.250g, KI 1mmol
○ : 5% Pd/C 0.250g, KBr 1mmol
● : 5% Pd/C 0.250g, KCl 1mmol
✱ : 5% Pd/C 0.250g only
▲ : 5% Rh/C 0.250g only

반응시 조촉매로서의 할로겐화물의 효율의 증가순서와도 일치하는 경향이었다.

Alkali metal halide없이 5% Ph/C와 5% Rh/C만으로는 반응 3시간후 전환율이 0.071, 0.016로 촉매로 효과를 거의 나타내지 못하였다. 또한 Pd/C촉매없이 KI만 첨가하였을 때도 반응이 거의 일어나지 않았다. 따라서 이 반응에서 촉매와 조촉매가 함께 존재할 때에만 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 조촉매의 역활에 대한 문헌을 살펴보면, Fukuoka 등[5]은 할로겐화물이 반응의 어떤 단계에 영향을 미치는 가는 지금까지 명확한 것은 아니라고 할지라도, 산화-환원 반응의 전위를 낮춤으로써 금속의 부분적인 산화-환원 반응을 증진시키거나 산소와 일산화탄소의 반응체로서 작용한 것으로 보았다. 다음으로 촉매의 양에 따른 전환율을 검토하기 위하여 촉매의 양을 증가시키면서 전환율을 조사하였다.

Fig. 3에서 보는 것과 같이 반응시간이 3시간일 때, 5% Pd/C를 0.125, 0.250, 0.500g으로 촉매의 양의 증가에 따라서 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 촉매량이 0.125g에서 0.250g으로 증가했을 때, 전환율은 0.135 증가했으나, 0.250g으로 0.500g으로 증가했을 때에는 0.017로 거의 변화가 없었다. 따라서 촉매량이 0.250g이상에서는 촉매효과의 증가가 별로 없으므로 본 실험에서는 촉매의 양을 0.250g으로 고정하였다.

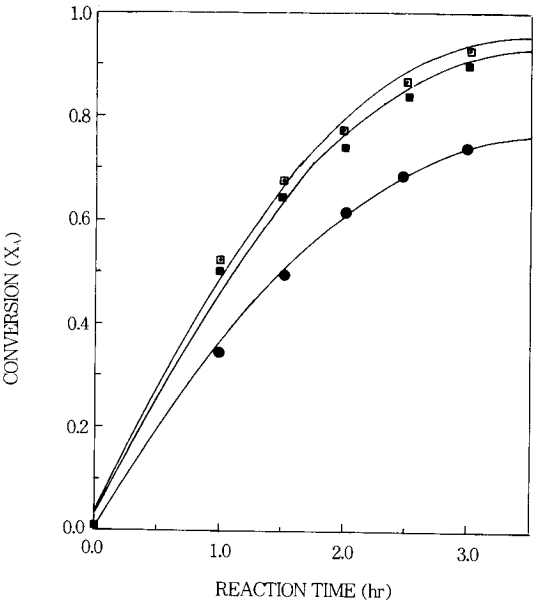

Fig. 3. Effects of the amount of catalyst on the oxidative carbonylation of aniline(aniline 40mmol, ethanol 60ml, potassium iodide 1mmol, reaction temperature 120℃, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 5% Pd/C 0.500g
● : 5% Pd/C 0.250g
■ : 5% Pd/C 0.125g

3. 2. 반응온도는 변화가 반응속도에 미치는 영향

반응온도 변화에 따르는 아닐린의 반응속도를 알기 위하여 25℃에서 초기 압력 79atm에서 반응온도를 75(93atm), 90(98atm), 105(108atm), 120℃(116atm)로 변화시켜 반응하였다. 주촉매로 5% Rh/C와 5% Ph/C를 0.250g, 조촉매로서 KI/mmol 사용한 반응에 대한 이닐린의 전환율을 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 5% Pd/C의 경우, 반응 시간 3시간에서의 아닐린의 전환율은 75℃에서 90℃로 15℃증가할 때, 0.559에서 0.705로 증가하였으며, 90℃에서 105℃로 변화시킴에따라 0.705에서 0.739으로 증가하였고, 또한 105℃에서 120℃로 변화시킴에 따라 0.793에서 0.874로 증가하였다. 5% Pd/C의 경우 전환율은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 75℃에서 90℃로 증가함에 따라 0.485에서 0.647로, 90℃에서 105℃로 증가함에 따라 0,647에서 0.733으로, 그리고 105℃에서 120℃로 증가할 때 0.733에서 0.829로 증가하였다.

따라서 아닐린의 산화적 카르보닐화반응은 본 연구에서 선택한 온도범위 내에서 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

3. 3. 반응 속도론

아민과 알코올 존재하에서 산화적 카르보닐화반응에 의한 carbamates 생성은 일반적으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다. 본 실험조건하에서 주 생성물은 carbamate이었고 소량의 N, N′-이치환 urea가 부산물로 생성되었다.

따라서 주반응은 (1)식과 같이 나타낼 수가 있고 부반응은 (2)식과 같이 나타낼 수가 있으며 (2)반응에서 생성된 N, N′-이치환 요소는 과잉의 알코올과 반응하여 (3)식과 같이 carbamate로 전환된다.

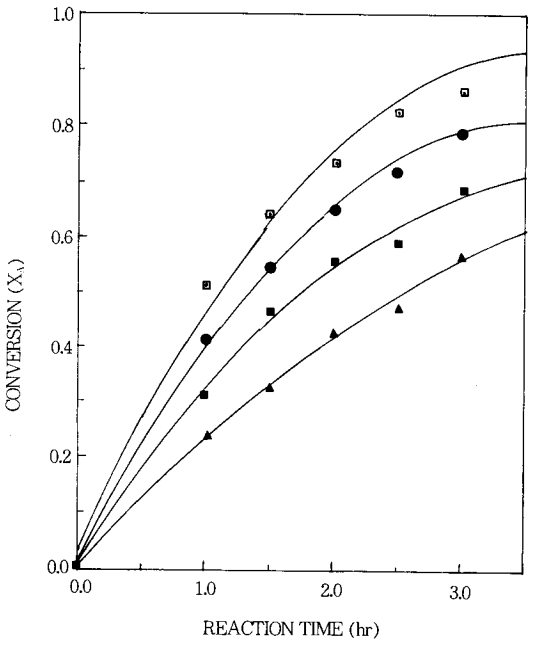

Fig. 4. Effects of reaction time at different temperatures on the oxidative carbonylation of aniline(aniline 40mmol, ethanol 60ml, palladium 5% on activated charcoal 0.250g, potassium iodide 1mmol, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 120℃ ● : 105℃
■ : 90℃ ▲ : 75℃

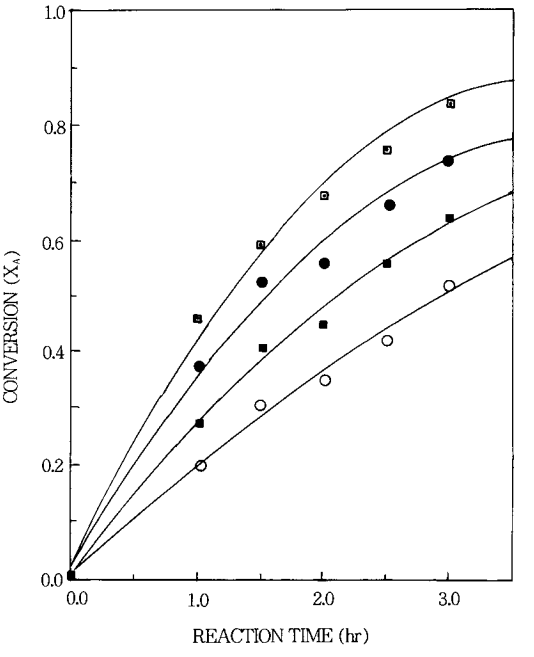

Fig. 5. Effects of reaction time at different temperatures on the oxidative carbonylation of aniline(aniline 40mmol, ethanol 60ml, rhodium 5% on activated charcoal 0.250g, potassium iodide 1 mmol, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 120℃ ● : 105℃
■ : 90℃ ○ : 75℃

$$RNH_2+CO+R'OH+1/2\ O_2 \longrightarrow RNHCOOR'+H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$2\ RNH_2+CO+1/2\ O_2 \longrightarrow RNHCONHR+H_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

$$RNHCONHR+R'OH \longrightarrow RNHCOOR'+R'OH+RNH_2 \quad \cdots\cdots (3)$$

Amine으로서 aniline, alcohol로서 ethanol을 반응시키면 전체반응을 (2), (3)반응을 무시할 경우 다음과 같이 간단하게 쓸 수 있다.

$$C_6H_5-NH_2+CO+CH_2CH_3OH+1/2\ O_2 \xrightarrow{k} C_6H_5-NHCOOH_2CH_3+H_2O \quad \cdots\cdots (4)$$

반응은 액상에서만 일어나며 고압의 일산화탄소와 산소는 에탄올에 물질전달 저항을 무시할 수 있을 정도로 충분히 용해되고[11], 그 농도는 액상에서 일정하게 유지된다고 가정한다. 아닐린의 양에 비하여 에탄올의 양이 큰 상태(아닐린에 대한 에탄올의 몰비가 25.3 : 1)이므로, 이 반응에 대한 아닐린의 감소속도 ($-\gamma_A$)는 식(5)로 표시할 수 있다.

$$-\gamma_A=-\frac{dC_A}{dt}=kC_CC_A=k'C_A \quad \cdots\cdots (5)$$

여기에서 k는 반응속도상수, k'는 겉보기 반응속도상수이며, C_A는 아닐린의 농도(mol/ℓ), 그리고 C_C는 촉매의 농도(mol/ℓ)이다. 촉매의 농도 C_C는 반응중 일정하므로 $kC_C=k'$로 쓸 수 있다. 아닐린의 반응초기의농도를 C_{AO}, 그 전환율을 X_A라하면, C_A는 $C_{AO}(1-X_A)$가 된다. 이를 식 (5)에 대입하면,

$$\frac{dX_A}{dt}=k'(1-X_A) \quad \cdots\cdots (6)$$

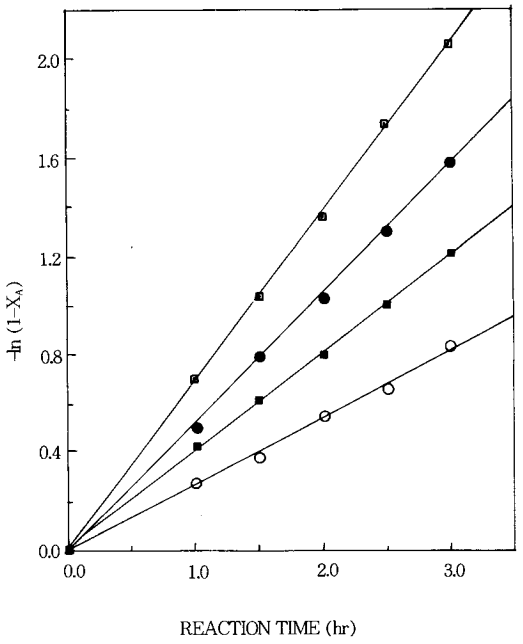

Fig. 6. Relationship between $\ln(1-X_A)$ and reaction time on the oxidative carbonylation of aniline in the presence of palladium 5% on activated charcoal 0.250g(aniline 40 mmol, ethanol 60ml, potassium iodide 1 mmol, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 120℃ ● : 105℃
■ : 90℃ ○ : 75℃

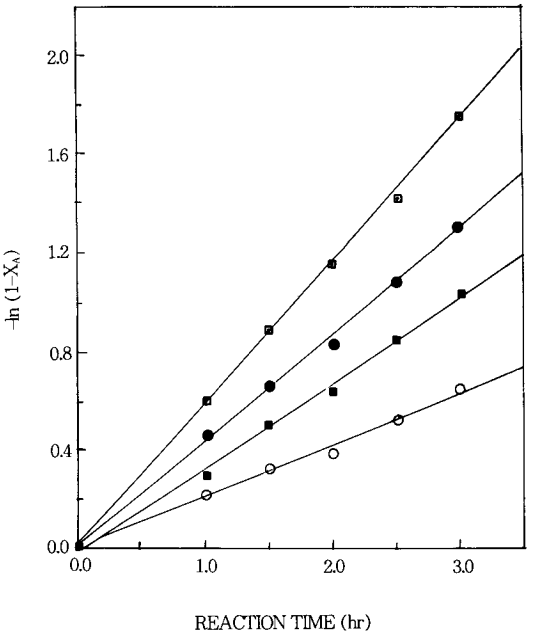

Fig. 7. Relationship between $\ln(1-X_A)$ and reaction time on the oxidative carbonylation of aniline in the presence of rhodium 5% on activated charcoal 0.250g(aniline 40 mmol, ethanol 60ml, potassium iodide 1 mmol, total reaction pressure 79atm).
⊡ : 120℃ ● : 105℃
■ : 90℃ ○ : 75℃

이 되고, 식(6)를 정리하여 적분하면,

$$-\ln(1-X_A)=k't \quad \cdots\cdots (7)$$

이다.

식 (7)에서 아닐린의 전환율 X_A를 대입하여 plot하면 직선을 나타내게 되고, 이 직선의 기울기로부터 겉보기 반응속도상수 k′를 구하였다.

전환율 X_A를 식(3)에 대입하여 $-\ln(1-X_A)$를 구한 후, 반응시킨 t(hr)에 대하여 plot한 것을 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6, Fig. 7의 모든 직선은 최소자승오차법에 의거하여 작도하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간에 대한 $\ln(1-X_A)$가 직선적인 관계를 나타냈으므로 실험방법에서 설정한 가정들이 적절하였다는 것을 알 수 있으며 겉보기 반응속도가 1차라는 것을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 직선의 기울기, 즉 각 반응온도에 따른 그 반응온도에서의 겉보기 반응속도는 상수 k′를 구하였으며 Table 1에 표시하였다.

각 반응의 활성화에너지를 구하기 위하여 Arrhenius plot를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바

Table 1. Apparent Rate Constant of Ethyl N-Phenylcarbamate Synthesis

Temperature (℃)	k′(hr^{-1})	
	Palladium 5% on activated charcoal	Rhodium 5% on activated charcoal
75	0.268	0.220
90	0.405	0.340
105	0.526	0.438
120	0.691	0.583

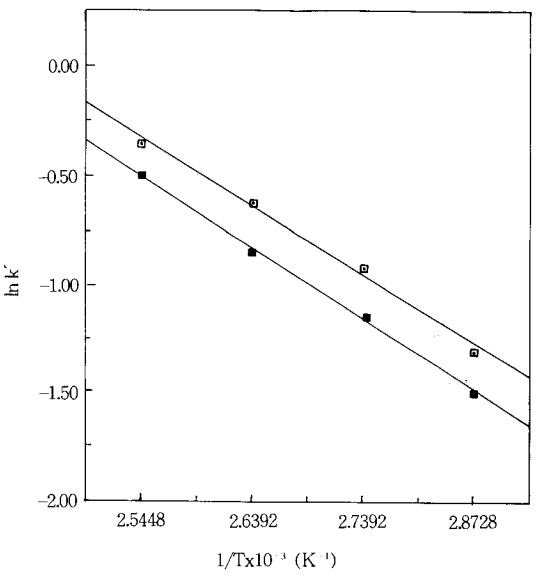

Fig. 8. Relationship between apparent rate constant, k′, and reciprocal absolute temperature on the oxidative carbonylation of aniline(aniline 40 mmol, ethanol 60ml potassium idoide 1 mmol, total reaction pressure 79atm).
⊡ : palladium 5% on activated chacoal 0.250g
■ : rhodium 5% on activated charcoal 0.250g

와 같이 반응온도에 따라 겉보기 반응속도상수가 변하고 있으므로 이 직선의 기울기부터 활성화에너지를 구하면 5% Pd/C 촉매와 5% Rh/C 촉매를 사용한 경우에 대하여 각각 5.647 kcal/mol, 5.780 kcal/mol 이었다. 이 값으로 부터도 Rh 촉매가 Pd에 비해서 효율이 낮은 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

몇 가지 전이금속 촉매와 할로겐화 알칼리금속 조촉매를 사용하여 고압(79atm)하에서 그리고 과잉의 에탄을 존재하에서 아닐린을 산화적으로 CO 카르보닐화시켜 ethyl N-phenylcarbamate를 합성하고 반응온도에 따른 반응속도를 구하고 이것으로부터 Arrhenius 식을 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생성물은 ethyl N-phenylcarbamate가 주생성물이었고 소량의 N, N'-diphenylurea가 부산물로 생성되었다.

2. 반응시간은 길수록 전환율이 증가되었고 5% Ph/C의 전환율이 5% Rh/C의 전환율보다 약간 더 양호하였다. 5% Pd/C의 경우 5시간 동안 반응시켰을 때 전환율이 100%이었고 ethyl N-pheny-lcarbamate의 선택도는 95%이었다.

3. 조촉매로서는 KI가 가장 효과적이었고 음이온의 효과는 $I^- > Br^- > Cl^-$ 순이었다.

4. 아닐린 대해서 5% Pd/C 촉매의 양은 6.25g/mol 이상에는 전환율의 증가가 별로 인정되지 않았다.

5. 반응온도가 75℃에서 120℃까지 증가함에 따라 아닐린의 전환율이 증가하였으며, 고압의 CO 및 O_2 기체와 과잉의 에탄을 존재하에서 아닐린의 산화적 카르보닐화 반응은 겉보기 1차 반응이었다.

6. Arrhenius식으로부터 구한 활성화에너지는 5% Pd/C촉매를 사용한 경우 5.647 kcal/mol, 5% Rh/C 촉매의 경우 5.780 kcal/mol 이었다.

참고문헌

1. S. Fukuoka, M. Chono, and M. Kohno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 399(1984).
2. K. Kondo, N. Sonoda, and S. Tsutsumi, *Chem. Lett.*, 373(1972).
3. D. Moy, U. S. Pat. 4, 258, 201, Mar. 24, 1981.
4. R. Becker, J. Grolig, and C. Rasp. U. S. Pat. 4, 219,661, Oct. 27, 1981.
5. S. Fukuoka, M. Chono, and M. Kohno, *J. Org. Chem.*, **49**, 1458(1984).
6. H. Alper, G. Vasapolio, F. W. Hartstock, M. Mlekuz, D. J. H. Smith, G. E. Morris, *Organometallics*, **6**, 2391(1987).
7. S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Porta, and G. L. Monica, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1286(1984).
8. S. H. Han, G. L. Geoffroy, and R. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **26**, 3428(1987).
9. D. Foster, *Adv. Organomet. Chem.*, **171**, 255 (1979).
10. R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2013(1963).
11. "Intenational Critical Table", Vol. 3, pp. 260, 1963.