

## Pd/C촉매하 파라니트로아닐린 수소첨가에 의한 고순도 파라페닐렌디아민의 합성공정

조 철 군\*† · 정 광 보

\*제너럴 시스템, 한서대학교 화학공학과  
(1999년 10월 11일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

### Synthesis of High Purity p-Phenylenediamine from p-Nitroaniline by Catalytic Hydrogenation

Chul Kun Cho\*† and Kwang Bo Chung

\*General System, Seoul 135-080, Korea  
Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea  
(Received October 11, 1999; accepted November 22, 1999)

**요약:** Pd/C촉매가 부유되어 있는 3상 슬러리 반응기에서 원료 p-nitroaniline(PNA)를 수소 첨가시켜 고순도의 p-phenylenediamine(PPD)를 합성하는 최적 반응조건을 구하였다. 수소첨가 반응시 활성점에서 수소부족을 줄이고 불순물의 생성을 감소시킬 수 있도록, 기체-액체, 액체-촉매사이의 물질전달 저항을 최소화하고 표면반응속도가 율속할 수 있게 반응조건을 설정하였다. 이 반응조건은 온도 60 °C, 압력 60~70 psig, 촉매농도 1~2 g-cat/L일 때가 최적이었으며, 반응속도는 PNA 농도에 0차, 수소 반응압력에 1차를 각각 보여주었으며, 총괄반응속도식은  $R_A = 6.44 \times 10^6 \cdot H \cdot P \cdot m \cdot \exp(-4659/T)$ 로 나타났다.

**Abstract:** Optimum conditions of the hydrogenation of PNA to pure PPD were determined in a three-phase slurry reactor with suspended Pd/C catalyst particles. Minimization of mass transfer resistances at the interfaces of both gas-liquid and liquid-catalyst particles and control of overall reaction rate on catalyst surface leded to decrease the hydrogen starvation on reaction active sites and to reduce the side reactions during hydrogenation. The optimum temperature, pressure, and catalyst concentration were confirmed to be in the range of 60 °C, 60~70 psig, and 1~2 g-cat/L, respectively. Reaction rate was zero order with respect to the concentration of PNA and 1st order with respect to the pressure of hydrogen(P). Overall rate expression of the reaction was  $R_A = 6.44 \times 10^6 \cdot H \cdot P \cdot m \cdot \exp(-4659/T)$  where  $H$  is Henry constant,  $m$  is concentration of catalyst, and  $T$  is temperature.

**Keywords:** hydrogenation, PNA, PPD, slurry-reactor, Pd/C catalyst

#### 1. 서 론

p-Phenylenediamine(PPD)은 석유제품의 산화방지제, 염료중간체, 모발염색제로서 사용되며, 고순도 PPD는 고강도, 고탄성 소재인 폴리아미드(혹은 케블러)섬유의 원료로 사용되고 있다. 고순도 PPD는 무색이지만 산화에 의해 미홍색을 거쳐 진색깔로 변색되어 최종제품인 섬유에 색에 영향을 주고, 또한 PPD중의 불순물들은 폴리아미드 제조시 중합을 억제하므로, 무색의 고순도 PPD를 합성하기 위해 본 연구를 착수하였다[1,2].

PPD의 합성은 철 촉매 하에서 p-nitroaniline(PNA)을 직접수소화 분해하는 방법[1,3], 아닐린을 아조화하여 카플링 반응을 거쳐 diazoaminobenzene을 얻고 이를 수소화 분해하는 방법[2], PNA를 Pd/C촉매(활성탄상에 팔라듐을 입힌 촉매)[4-6] 혹은 Raney Ni/C촉매[3,7]하에서 수소첨가(수첨)시키는 방법 등이 알려져 있으나, 본 연구에서는 Pd/C 촉매 하에서 PNA에 수첨하여 PPD를 합성하는 공정을 선택하였다.

방향족 니트로화합물(R-NO<sub>2</sub>)을 촉매수첨에 의해 아민화합물(R-NH<sub>2</sub>)로 변환시킬 때, 반응이 일어나는 촉매의 활성점에서 수소가 충분치 못하면 아족시( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}=\text{N}-\text{R}$ )나 하이드로아조(R-NHNH-R)

등의 불순물이 생성되어 합성순도가 저하된다[3,5,8]. 이것을 수소 부족현상이라 하며, 수소기체가 반응액 속으로 용해되는 속도, 용액내의 용존수소가 반응 활성점까지 이동하는 속도 및 반응활성점 상에서 반응속도 등 각종 저항들로 인해 발생한다[3,8,9].

본 연구의 3상 슬러리 반응기에서 수첨반응은 다음과 같은 단계로 반응에 관계된다. (1) 수소가 슬러리액의 표면이나 기포를 통해 알코올 용액 속으로 용해되어 들어가고, (2) 알코올에 용해된 수소와 PNA가 용액내에서 촉매표면으로 확산이동하며, (3) 이들 물질들이 촉매내부에서 확산이동하여 활성점에 도달하고 활성점에서 반응에 의해 PPD가 합성된다. 앞의 반응단계를 가정하고 모델식을 유도하면[6,8,9] 식 (1)과 같이 된다.

$$\frac{PH}{R_A} = \frac{1}{k_g a_g} + \frac{1}{m} \left( \frac{1}{k_c a_c} + \frac{1}{k\eta} \right) \quad (1)$$

여기서 왼편항의  $R_A$ 는 반응속도(mole/L.min),  $H$ 는 헨리상수(0.0048 mole/L.atm),  $P$ 는 수소압력 (atm)을 각각 나타낸다. 식 (1)의 우변 첫 번째 항은 기체-액체 경계면에서 물질전달저항이고,  $k_g$ 는 기체 흡수 물질전달계수(m/min),  $a_g$ 는 기포표면적(m<sup>2</sup>/L)을 나타내며, 두 번째 항은 액체-촉매입자 경계면에서의 물질전달저항이고,  $m$ 은 촉매의 농도(g-cat/L),  $k_c$ 는 촉매입자의 물질전달계수(m/min),  $a_c$ 는 촉매입자의 외부표면적(m<sup>2</sup>/g-cat)을 나타낸다. 마지막 항은 촉매내

† 주 저자 (e-mail: chemorg@gaya.hanseo.ac.kr)

부에서 확산과 화학반응 저항이며,  $k$ 는 비반응속도상수(L/g-cat. min),  $\eta$ 는 다공성 촉매내에서 확산에 대한 유효성 인자를 각각 나타낸다.

슬러리 반응기에서는 액상에서 부유될 정도의 미세한 촉매입자를 사용하므로[10], 고체-액체 물질전달저항은 표면반응저항에 비해 적으므로 무시할 수 있고, 촉매내에서 유효성인자( $\eta$ )는 거의 1.0이 된다. 이 경우 식 (1)은

$$\frac{PH}{R_A} = \frac{1}{k_g a_g} + \frac{1}{mk} \quad (2)$$

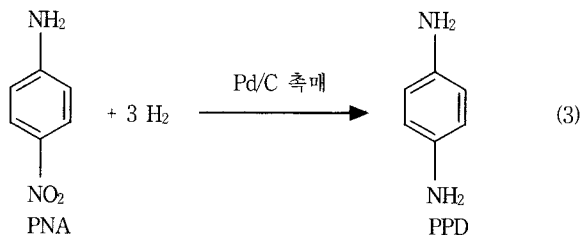
이 된다.

최근 수첨 합성공정에서는 생산성과 편리성으로 슬러리 반응기가 널리 사용되며[10], 이 슬러리 반응기에서 수첨 반응속도를 지배하는 실험인자로는 반응온도, 압력, 촉매 및 용매량, 용매 및 용매량, 교반속도, 반응기의 형상 등이 있다[3,9,10]. 본 연구에서는 교반속도와 용매 및 용매량을 최적치로 고정시킨 다음, 반응온도, 압력, 촉매농도가 반응속도에 미치는 영향을 조사하였으며, PNA의 수소첨가 반응속도를 지배하는 총괄 반응속도식을 구해 고순도 PPD를 합성하는 최적 수첨공정을 확립하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 반응식 및 원료

PNA를 촉매하에서 수첨하여 PPD를 합성하는 반응식은 식 (3)과 같다.



PPD를 합성하기 위해 원료로 PNA와 고순도 수소, 용매로 에탄올, 촉매로 Pd/C, 가스치환용으로 고순도 질소를 각각 사용하였다. PNA는 유니온 몰산제(순도 99.3% 이상) 공업용 등급을 사용하였으며, 불순물로는 o-Nitroaniline, p-Nitrochlorobenzene, 회분, 수분 등이 있었다. 수소와 질소는 대성산소제 고순도 수소(99.999%)와 질소(99.99%)를 각각 사용하였으며, 에탄올은 동양화학제 시약급(EP급)을 각각 사용하였다. Pd/C 촉매는 활성탄에 팔라듐이 입혀진 Johnson Matthey제(JM37)를 사용하였다.

### 2.2. 제품규격 및 분석

PPD의 제품규격 및 시험법은 일본공업규격(JIS-K-4107)이나 수요자의 표준화된 규격이 사용되나 본 연구에서는 일본공업규격을 기준으로 하였다. 제품의 순도는  $\text{KClO}_4$  적정법으로 정량하였고, 불순물은 불꽃이온화 검출기와 내부표준법을 사용하는 기체 크로마토그래피로 정량하였다. 용점과 수분함량은 용적측정기(Mettler사)와 수분측정기(Karl-Fisher사)를 각각 이용하였다. 또한 흡광도는 비색분석기(520 nm)로 측정하였다.

### 2.3. 실험장치

PPD 합성을 위한 실험장치의 개략도는 Figure 1에 도시하였으며, 주요부분은 가스 공급계, 고압 반응기, 촉매와 용매제거를 위한

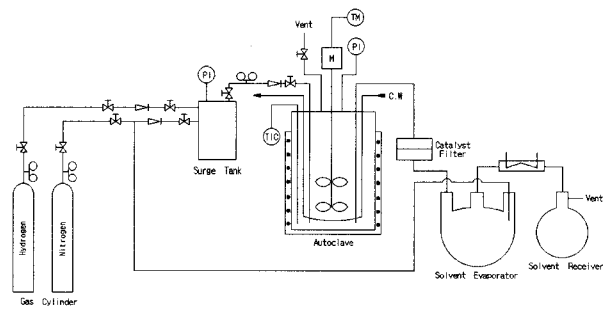


Figure 1. Schematic diagram of reaction apparatus for PPD synthesis.

분리장치이다.

가스류는 고압용기를 사용하여 공급하였고, 수소는 2단계로 공급하였으며, 수소용기의 압력조절기로서 15 atm으로 1차 감압시켜 증계조(surge tank)에 공급하고, 증계조의 출구압력 조절기로서 2차 감압시켜 반응기에서 수소압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 질소는 용기의 압력조절기로서 반응압력 정도로 감압시켜 반응기와 용매증발기에 공급되도록 하였다.

촉매수소첨가용 고압반응기(Parr, 4560 Series)는 용량이 600 mL이며, 교반용 날개는 직경 3 cm, 폭 0.6 cm인 6날개 터빈 임펠러를 2 cm 간격으로 상하에 설치하였으며, 교반속도는 교반축에 부착된 타코미터로 측정하도록 하였다. 반응기 내벽에 설치된 배플은 교반효과를 증대시키기 위해 삽입하였다. 반응기의 쉘볼트를 풀고 뚜껑을 열어 반응물을 상부로 장입하였고, 반응 후 생성물 슬러리는 가스공급관을 통해 배출하였으며, 이 공급관의 상부에는 T자형 밸브가 부착되어 있어 생성물의 유출구로서도 사용되었다. 또한, 가스류는 주입구와 반대쪽의 출구를 통해 배출할 수 있도록 장치되어 있다. 반응기의 온도는 외부에 설치된 1.5 kw 가열 맨틀로 상승시키고, 내부 및 외부의 냉각관에 의해 반응열을 냉각시킬 수 있게 하였다. 반응온도는 반응기내에 삽입된 열전대에 의해 측정하도록 하였으며, 이 측정된 온도에 기준하여 작동되는 솔레노이드 밸브로 냉각수의 유량을 조절하도록 하였다. 냉각수의 유량에 의해 반응온도가 조절될 수 있도록 냉각장치를 만들어 반응기 외부에 설치 사용하였다.

증계조의 압력강하로서 반응에 소비된 수소량으로부터 반응속도를 정량적으로 측정하였다. 측정된 온도, 압력 및 교반속도는 기기 제어기(Parr, 8043)에 의해 읽도록 하였으며, 반응기의 제어시스템에 내제된 제어기에 의해 온도와 교반속도를 제어하도록 하였다.

생성된 PPD는 에탄올, 물 및 촉매가 혼합된 슬러리상으로 촉매여과장치(Sartrius, SM16251)를 반응기 출구에 부착하여 용액과 촉매를 분리시켰다. 촉매를 분리시킨 용액으로부터 에탄올과 물을 증발시키기 위해 유조속에 잠겨진 둥근 플라스크를 사용하였다.

### 2.4. 수첨에 의한 PPD 합성방법

PNA 10 g과 PNA 기준으로 5~10배의 에탄올을 600 mL의 고압반응기에 넣고, 용매나 원료에 흡착된 산소를 제거하기 위해 교반 시키면서 고순도 질소로 용액의 상부를 치환시킨다. Pd/C 촉매를 주입한 후 반응기를 잠그고, 300 rpm으로 저속 교반시키면서 반응압력의 질소로 5회 이상 치환시킨 후, 수소로 3회 이상 치환시켜 질소를 제거시킨다.

고압반응기를 가열용 맨틀에 넣고, 300 rpm으로 교반시키면서 반응물을 원하는 온도까지 상승시킨다. 수소를 고압 반응기에 주입시켜 반응압력에 도달하면 교반을 800 rpm으로 증가시켜 정상적인 반응이 시작되게 한다. 이때 증계조의 압력은 반응압력보다 100

psig 높게 유지시킨다. 반응이 진행되어 감에 따라 수소의 소비량이 증계조의 압력강화로 나타나며, 반응속도는 수소의 소비량으로부터 계산하였다. 반응의 종료는 증계조의 압력변화가 없는 시점으로 하며, 종말시간을 정확히 관측하기가 곤란하였으므로 계산에 의해 대략적인 종말점을 추정하고, 추정점에서 정확히 관측하여 종말점으로 하였다. 반응이 종료되면 교반속도를 300 rpm 정도로 감속하고, 잔존수소를 질소로 치환시키면서 제품을 배출시키기 위해 질소의 압력을 40~50 psig로 충전시킨다.

생성물의 출구에 촉매여과장치를 연결시키고 질소로 여과장치를 세척한 후, 반응기의 내부압력으로 여과장치를 통해 생성물을 배출시키면, 촉매가 여과되고 여액은 증류용 플라스크에 회수된다. 100 torr 감압 혹은 대기압에서 에탄올-물 혼합물을 증발시킨 후, 고체상에 함유된 용매를 증발시키기 위해 120 °C 정도로 승온시키면 PPD에 함유된 소량의 수분은 0.5% 이하로 감소된다.

### 3. 결과 및 고찰

PPD 수첨반응에 관련되는 영향인자로 교반속도, 용매 및 용매량, 반응온도, 반응압력, Pd/C 촉매농도를, 반응인자로 PNA의 반응속도를 각각 선택하였다.

#### 3.1. 촉매의 영향

니트로화합물에 대한 촉매 수첨반응은 사용한 Pd/C 촉매의 형태에 따라 순도와 반응속도가 달라진다[8,11]. 반응은 보통 촉매의 미세기공(micro-pore)내 활성점에서 일어나기 때문에 저압에서는 반응물이 미세기공까지 도달하는 데는 물질전달저항이 커 파라덤 단위면적당 반응물의 전환속도가 감소할 뿐 아니라, 촉매활성표면에서 반응에 필요한 수소가 부족하여 부반응을 일으키고 제품의 순도를 저하시키게 된다[8,11]. 따라서 본 연구에서는 합성순도를 향상시키기 위해, 담체의 외부표면이나 크기가 1000 Å 이상의 기공 내벽에 입혀진 팔라듐 촉매가 주로 반응에서 사용되도록 하였다.

이와 같은 형태의 촉매로는 JM 5% Pd/C 37이나 38H, Precision Metal사(PMC) 5% Pd/C #1660 등이 있으며, 이들 촉매를 사용하여 수첨한 결과, 촉매의 활성도는 PMC #1660 > JM 37 > JM 38H의 순서로 우수한 것으로 나타났다. 그 이유는 촉매 단위무게 당 활성표면적이 다르기 때문인 것으로 추정된다[12]. 한편, 무수분 Pd/C촉매는 화제의 위험성이 있어 수분이 60% 함유된 것을 사용하였으며, 수분함량을 수시로 측정하여 보정하였다. 8개월 보관시에도 수분감량은 1% 정도였다.

#### 3.2. 교반속도의 영향

Pd/C 촉매를 사용한 3상 슬러리반응기에서 총괄반응속도는 수소의 기체-액체와 액체-고체 물질전달저항 및 촉매표면에서의 화학반응저항 등에 의해 영향을 받는다[9]. 그러므로, 최대 총괄반응속도는 수소의 기체-액체 및 액체-고체 물질전달 저항과 촉매표면에서의 화학반응에 의한 저항을 감소시키므로서 성취할 수 있으며, 교반 슬러리반응기에서는 보통 기체-액체 물질전달 저항이 유효하므로 수소의 기체-액체 확산저항이 커 반응표면에서 수소부족 현상과 이로 인한 부반응이 일어나는 것으로 알려져 있다[3,8]. 이 저항을 감소시키기 위해 난류에 의한 교반이 많이 사용되며, 기체-액체 물질전달 저항을 최소화시키는 교반속도를 결정할 필요가 있다.

Figure 2는 교반속도가 반응속도에 미치는 영향을 도시하였다. 교반속도가 증가함에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하나, 800 rpm 이상에서는 교반속도가 증가하여도 반응속도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 따라서, 교반속도를 800 rpm으로 고정시킨 후, 수소의 기체-액체 확산저항( $1/k_g a_g$ )의 정량적인 값과 촉

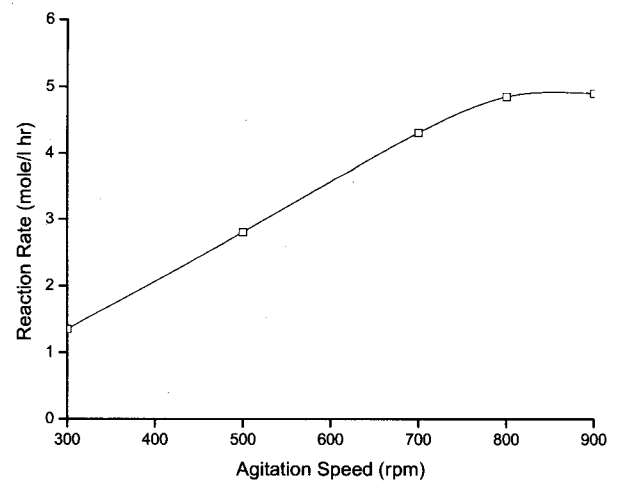


Figure 2. Effect of agitation speed on reaction rate.

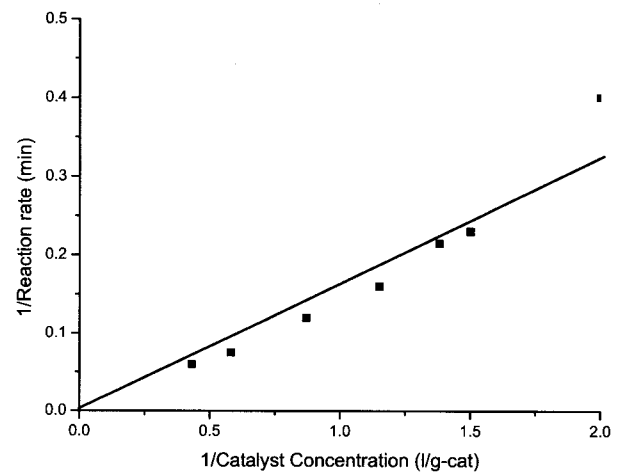


Figure 3. Relationship between catalyst concentration and reaction rate.

매수첨 반응에 대한 유효단계를 규명하기 위하여, 반응속도식 (2)로부터 PH/RA에 대해  $1/m$ 을 도시하고, 그 결과를 Figure 3에 도시하였다. 상기 그래프에서 촉매농도의 역수가 1.5 이상에서는 반응속도의 역수값이 급격하게 증가하며, 이는 촉매의 피독에 의한 것으로 알려졌다[8]. Figure 3의 절편값으로부터 수소의 기체-액체 확산저항은  $1/k_g a_g \approx 0$  ( $k_g a_g = \infty$ )이다.  $k_g a_g > 0.2$  이상 확보하게 되면 기체-액체 물질전달은 문제점이 없는 것으로 보고되어 있으므로[3], 본 실험은 기체-액체 물질전달 저항이 촉매표면상에서 화학반응속도 저항보다 작은 것으로 추정된다. 따라서, 수소의 기체-액체 확산저항을 줄여 촉매의 효율을 높일 뿐 아니라, 촉매의 반응표면에서 수소부족현상을 막기 위한 최소 교반속도를 800 rpm으로 선정하였다.

#### 3.3. 용매 및 용매량의 영향

용매에 대한 PNA의 반응속도와 반응직후 생성물의 색을 관측하기 위해서, 용매를 메탄올, 에탄올, 물을 각각 선정하였다[4,11]. 실험결과 메탄올 > 에탄올 > 물 순서로 반응속도가 증가하는 반면, PPD의 색변화가 심하게 나타났으며, 문헌과도 일치하였다[5]. 반응속도 면에서는 메탄올이, 생성물의 색갈 면에서는 물이 가장 우수한 용매이나, 에탄올은 메탄올에 비해 변색이 적고 반응속도도 큰 차이가 없어 합성용매로 에탄올을 선정하였다.

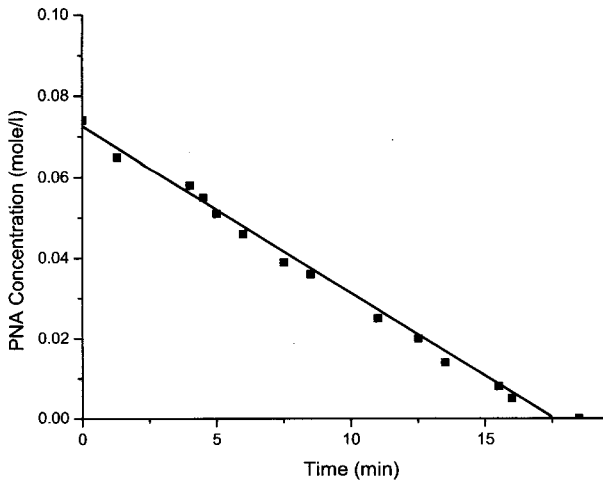


Figure 4. Dependence of PNA concentration on time.

용매량이 PPD의 합성에 미치는 영향을 고찰하기 위해서, PNA 10 g에 대해 에탄올의 양을 140 mL에서 40 mL로 감축시키는 실험을 하였다. 본 실험에 사용한 반응기에서는 에탄올량을 60 mL 이하로 감소시키면 반응기내 슬러리에 잠겨있는 수소공급관이 막혀 반응계를 정압으로 유지시킬 수 없는 문제점이 발생하였다. 본 실험장치에서는 반응기 구조상의 문제로 수소공급관을 슬러리에 잠기지 않은 상태에서 용매량을 40 mL까지 감축시킬 수 있었다. 그러나, 용매/원료의 비가 5배 이하에서는 반응속도의 증가가 없었으며, 이는 PNA의 에탄올에 대한 용해도에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서, 용매량은 원료의 용해도, 수소의 공급방법, 반응기의 구조 및 반응종료 후 생성물의 용해도 감소로 인한 석출 등에 따라 감축될 수 있을 것으로 판단되나, 5배 이상이어야 적당한 것으로 결론을 내릴 수 있다.

PNA의 농도에 대한 반응속도의 영향을 Figure 4에 도시하였다. 반응속도가 PNA의 농도에 대하여 0차 반응을 나타내고 있으며, 이는 다른 문헌의 내용과도 일치하는 결과이다[4-8]. 반응종료점 부근에서 반응물의 농도와 시간의 관계가 직선을 보이지 않는 것은 PNA의 농도가 묽어짐에 따라 반응속도가 0차에서 고차로 변화한다는 것을 보여준다. 그러나, 95% 이상 전환될 때까지 반응속도는 0차를 따르고 있으므로 본 반응을 PNA 농도에 대해 0차 반응으로 간주하였다.

### 3.4. 반응온도, 반응압력, 촉매농도의 영향

본 실험에서는 반응표면에서 수소부족 현상을 방지하기 위한 최소 교반속도를 800 rpm으로 선정하고 용매 에탄올/PNA의 비가 10배가 되도록 고정시킨 후, 반응온도, 반응압력 및 촉매농도가 반응속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

#### 3.4.1. 반응온도

반응속도의 반응온도 의존성은 Arrhenius 도시에 의해 표현하는 것이 편리하다. 식 (2)의 우변 두 번째 항은 반응속도의 반응온도 의존지표인 비반응속도 “ $k$ ”가 포함되어 있으며, 이 “ $k$ ”의 온도의존성은 식 (4)나 식 (5)의 Arrhenius 식으로 표시된다.

$$k(T) = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (4)$$

또는,

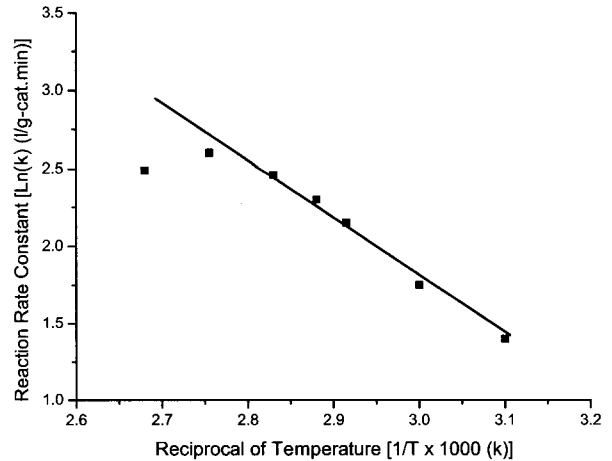


Figure 5. Arrhenius plot showing a relationship between reaction rate constant and temperature.

$$\ln k(T) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

여기서,  $k_0$ 는 빈도수인자,  $E_a$ 는 활성화에너지(cal/mole), R은 기체상수(cal/mole.K), T는 반응온도(K)를 각각 나타낸다.  $\ln k(T)$ 를  $1/T$ 에 대해 도시한 결과를 Figure 5에서 보여주고 있다. 85 °C 이하에서는 양호한 직선을 나타내고, 반응온도가 증가할수록 반응속도는 빨라짐을 보여준다. 이 영역에서는 표면반응속도가 비교적 느려 확산에 의한 물질전달로 필요한 수소량을 충분히 공급할 수 있는 것으로 생각되고, 촉매표면상에서 화학반응이 유효하게 되고 불순물의 생성량이 감소하게 된다. 반면에, 85 °C 이상에서는 온도의 증가에도 불구하고 반응속도가 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이 온도 이상에서는 에탄올의 분압이 높아짐에 따라 상대적으로 수소의 분압이 낮아지고 촉매표면상에서 반응속도가 빠르기 때문에, 확산에 의한 수소공급이 충분하지 못하여 수소부족 현상이 나타나고, 확산에 의한 물질전달이 유효단계가 되어 불순물의 생성량이 증대하는 것으로 추정된다[3,8]. 따라서, 촉매표면에서 화학반응이 유효하는 온도, 즉 85 °C 이하에서 반응시키는 것이 고순도의 제품을 합성하는데 유리할 것으로 판단되며, 문헌상의 결론과 일치된다[3,8,12].

촉매량이 0.082 g-cat일 때, Arrhenius도시로부터 구한  $E_a$ 는 9.26 kcal/mole이었으며,  $k_0$ 는  $6.44 \times 10^6$ 이었다. 활성화 에너지 값이 약 10 kcal/mol 보다 크면, 반응은 주로 촉매표면에서 화학반응이 유효하는 것으로 알려져 있다[4-8]. 따라서, 촉매표면에서 화학반응이 유효단계인 조건을 만족시키기 위해서, 60 °C 부근에서 촉매량을 0.082 g-cat 및 반응압력을 60 psig 이상으로 유지해야 한다[8]. 따라서, 안전과 품질면에서 적당한 반응속도를 주는 반응온도는 60 °C 부근일 것으로 판단된다. 또한, 단위 온도(°C) 상승에 대한 반응속도의 증가율은 3.6%로서 압력보다 민감함을 보여준다.

#### 3.4.2. 반응압력

반응속도에 대한 반응압력의 영향을 Figure 6에 도시하였다. 반응압력이 45~75 psig로 증가함에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하는 1차 반응이나, 반응온도와 사용 촉매량에 따라 약간의 차이를 보여주고 있다. 반응온도가 상승함에 따라 70 psig까지는 반응속도에 대한 반응압력 그래프의 기울기가 변화하지 않는다. 또한, 촉매량의 증가에 따라 70 psig까지는 반응속도에 대한 반응압력의 기울기가 변화하지 않음을 보여준다. 따라서, 촉매량이나 반응온도에 무관하게 반응속도는 반응압력에 관해 1차 반응임을 보여준다.

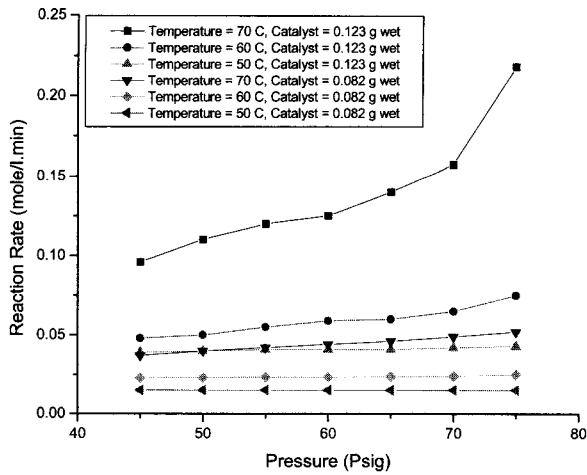


Figure 6. Plot of reaction rate with various pressure.

이 결론은 식 (2)의 좌변 항 중 반응속도가 압력에 1차임을 보여주는 것과 일치한다.

촉매 0.082 g-cat/L와 반응온도 60 °C에서 적절한 반응속도를 나타내는 반응압력은 70 psig 이상이 되어야 하나[8], 반응계의 규모가 커질수록 반응열의 제열이 어려워짐으로 반응압력이 높지 않는 것이 좋을 것으로 판단되며, 고순도 제품을 합성할 수 있는 상기 촉매(JM37)를 사용할 때에도 120 psig 이상에서는 부반응을 일으킬 가능성이 있다. 또한 압력이 상승하게 되면 고순도 제품의 합성에 불리하고 장치비용이 증가하므로 비교적 저압인 60~70 psig가 적절한 반응압력이다[2]. 단위압력의 증가에 대한 반응속도의 증가는 약 0.3%인 것으로 측정되었다.

3.4.3. 촉매농도

반응속도에 대한 촉매농도의 영향을 Figure 7에 도시하였다. 촉매농도가 증가함에 따라 2.0 g-cat/L까지는 반응속도가 증가되나, 2.0g-cat/L 이상에서는 반응속도가 거의 일정하게 유지되는 한계 촉매농이 존재함을 보여준다. 또한 촉매농도가 0.75g-cat/L 이하에서는 촉매가 피독에 의해 반응속도가 급속히 감소함을 보여준다. 따라서, 촉매농도는 1.0~2.0 g-cat/L 범위가 적합함을 나타낸다. 또한, 60 °C와 60 psig에서 단위 촉매농도당 반응속도의 증가율은 약 11%로 측정되어 반응속도에 대한 촉매농도의 민감도가 큼을 보여준다.

3.5. 반응 속도식

본 실험에서는 주어진 반응기와 수소공급관을 사용하여 기체-액체 물질전달 저항을 최소로 하기 위한 교반속도 800 rpm과 원료 PNA에 대한 용매량의 부피비율 1:10으로 고정시킨 후, 반응온도, 반응압력 및 촉매농도가 반응속도에 미치는 영향을 수침반응 메카니즘에 근거하여 반응속도식을 구하였다. 식 (2)의 좌변 PH/R을 1/m에 대해 Figure 3과 같이 도시하여 다음과 같은 기울기와 절편을 얻었다. 회귀분석의 출력치는 절편이 -0.026(표준오차 0.02), 기울기가 0.18(표준오차 0.02), 결정계수가 0.95이었다. 약간의 오차를 가지고 절편값을 0으로 놓고 반응 속도식을 전개하였다.

이 결과로부터, 기울기:  $\frac{1}{k_{ac}} + \frac{1}{k} = 0.18 \text{ g-cat.min/L}$ 와  
 절편  $\frac{1}{k_{ac}} \text{ min} = 0$

를 각각 얻을 수 있다. 그래프 절편은 2차 회귀분석시 0.02에 접근

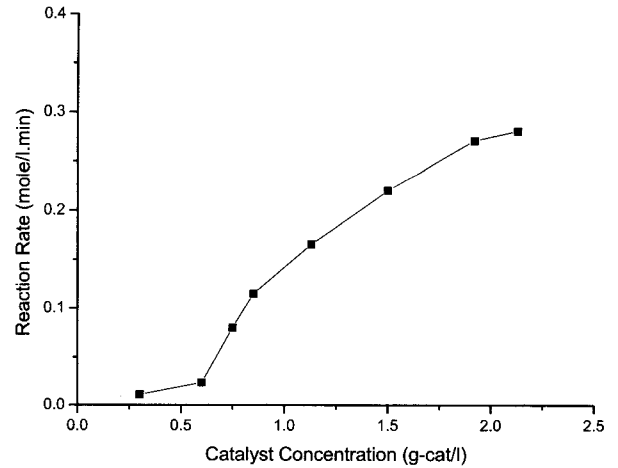


Figure 7. Plot of reaction rate vs. catalyst concentration.

하고 있어 기체-액체 접촉저항이 반응에 다소 기여하고 있다는 것을 알 수 있다. 사용한 Pd/C 촉매입자가 미세(325 mesh 이하)하므로,  $1/k_{ac} \approx 0$ 로 가정할 수 있으며[2], 기울기는  $1/k \approx 0.18 \text{ g-cat.min/L}$ 이 된다. 따라서, 반응온도 60 °C, 반응압력 60 psig, 사용 촉매농이 0.082 g-cat/L일 때, Arrhenius 도식으로부터  $k \approx 5.75 \text{ L/g-cat.min}$ , 즉  $1/k = 0.174 \text{ g-cat.min/L}$ 이 되어  $1/k_{ac} \approx 0$ 의 가정이 적당함을 보여준다. 이 때, 기체-액체 및 고체-액체 물질전달저항은 무시되며, 촉매표면상 화학반응저항이 수소확산에 의한 물질전달의 저항보다 커, 촉매표면상의 화학반응저항이 총괄반응속도를 율속함을 알 수 있다.

반응온도, 반응압력 및 촉매농도의 세 실험변수가 하나의 반응인자인 반응속도에 미치는 영향을 표시한 식 (2)로부터, 상기 기울기와 절편값을 대입하고 온도만의 함수인 속도상수 k에 E<sub>a</sub>와 k<sub>0</sub>값을 대입하면, 식 (6)과 같이 됨을 알 수 있다.

$$\frac{PH}{R_A} = \frac{1}{m} \left( 0 + \frac{1}{6.44 \times 10^6 \exp(-4659/T)} \right) \quad (6)$$

식 (6)을 정리하면 반응속도 R<sub>A</sub>는 식 (7)과 같이 된다.

$$R_A = 6.44 \times 10^6 \cdot H \cdot P \cdot m \cdot \exp(-4659/T) \quad (7)$$

최적으로 선정된 반응조건(반응온도 60 °C, 반응압력 60 psi, 교반속도 800 rpm, 촉매농도 1.6 g-cat/L)에서 수침한 PPD의 순도는 99.8%로서 기존방법에 의거하여 합성한 PPD의 순도(98.7%) 보다 약간 상승하였다[2]. 실제 폴리아미드용 고순도 PPD의 순도규격은 99.7% 이상으로 규정하고 있어 합성 후 정제처리를 거치는 것이 일반적이다. 또한 보관 혹은 운송 시에도 산소나 빛의 접촉을 피하기 곤란하므로 입자보다는 덩어리 형태로 만들어 취급함으로써 산화에 의한 변색이나 불순물의 생성을 최소화하고 있다.

4. 결 론

PNA로부터 고순도의 PPD를 합성하기 위한 수침 공정실험으로부터 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 교반속도가 증가됨에 따라 반응속도는 선형적으로 증가되나, 800 rpm 이상에서는 반응속도가 일정하였으며 기체-액체 물질전달저항을 최소화하기 위해 교반속도는 800 rpm이 적당하였다.
- 2) 반응용매는 반응속도와 제품의 변색에 의거하여 에탄올을 선

정하였으며, 용매사용량은 PNA 중량기준으로 5~10배가 적당하였다.

3) 활성탄의 외부층에만 담지되어 있는 5% Pd/C촉매(JM37)를 사용할 때, 촉매농도는 1.0~2.0 g-cat/L가 적당하였고, 단위촉매농도 당 반응속도의 증가율은 11%로 추정되었다.

4) 온도상승에 따라 반응속도는 증가되었으나 85 °C 이상에서는 감소하였고, 적당한 반응온도는 60 °C 부근이며, 단위 온도당 반응속도의 증가율은 3.6%로 추정되었다. 이 반응의 활성화 에너지는 9.26 kcal/mole이며 빈도수 인자는  $6.44 \times 10^6$  이었다.

5) 반응압력은 반응속도에 1차의 효과가 있었고, 최적압력은 60~70 psig이었으며, 단위압력당 반응속도는 0.3% 상승하였다.

6) 수첨반응변수들인 온도, 압력, 촉매농도에 따른 반응 속도식은  $R_A = 6.44 \times 10^6 \cdot H \cdot P \cdot m \cdot \exp(-4659/T)$ 로 표시될 수 있었다.

7) 활성화에너지와 물질전달저항들의 크기로부터 본 실험은 촉매표면 반응속도가 율속함을 보여주었고, 수소 부족현상으로 인한 불순물의 생성량은 감소되었으며, 합성된 PPD의 순도가 98.7%에서 99.8%로 향상되었다.

### 참 고 문 헌

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2, John Wiley & Sons (1996).
2. 조철균, 김종수, 한기도, "고순도 PPD 연구보고서", 한화그룹종합연구소 (1992).
3. 일본화학(주) 정밀화학 연구부, "반응속도 및 제품품질의 검토", 수첨실험 12보, (1972).
4. H. C. Yao and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4125 (1959).
5. H. Greenfield, *Uniroyal Incorporation*, Section of Catalysis, 1038 (1969).
6. G. J. K. Acres and B. J. Cooper, *J. Appl. Chem. Biotech.*, **22**, 769 (1972).
7. 김철웅, 김범식, 고재천, 이정민, *화학공학*, **30**, 125 (1992).
8. A. J. Bird and D. T. Thompson(Johnson Matthey), *Catalysis Organic Synthesis*, 61 (1980).
9. H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall (1986).
10. T. K. Sherwood and E. J. Farkas, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 573 (1966).
11. R. A. Rajadhyksa and S. L. Karwa, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 7 (1986).
12. Johnson Matthey Catalog, Hydrogenous Catalyst Technical Information (1991).