

2-Methyl-4-methoxydiphenylamine 합성을 위한 촉매반응의 최적화

조 정 우 · 김 은 석 · 김 기 석[†] · 김 성 훈*

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, *경북대학교 염색공학과
(1998년 10월 9일 접수, 1998년 12월 22일 채택)

Optimization of Catalytic Reaction for Synthesis of 2-Methyl-4-methoxydiphenylamine

Jeong-Woo Cho, Eun-Seok Kim, Kiseok Kim[†], and Seong-Hoon Kim*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

*Department of Dyeing & Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received October 9, 1998; accepted December 22, 1998)

요 약: Fluoran계 감열색소의 중간체인 2-Methyl-4-methoxydiphenylamine(MMDPA)을 합성하는 촉매반응의 반응기구를 규명하고 반응조건을 최적화하였다. 반응물질로서는 2-methyl-4-methoxyaniline(MMA), 3-methyl-4-nitroanisole(MNA), 그리고 cyclohexanone의 혼합물을 사용하였으며, 5 wt % Pd/C를 촉매로 사용하였다. 반응실험은 reflux condenser가 부착된 개방형 slurry reactor에서 진행시켰으며, 생성물은 GC/MS와 NMR에 의해서 분석하였다. 반응조건을 최적화 시킨 결과 xylene용매 속에서 0.01 gmoles MMA 투입기준으로 MMA:MNA:cyclohexanone = 1:2:150의 반응물 조성, 160 °C의 반응 온도, 0.5 g 촉매량 조건에서 8~10시간 경과 후 90 mole %의 MMDPA수율을 얻을 수 있었다. MMA와 cyclohexanone간의 축합반응에 의해 생성된 중간생성물의 탈수소화 반응단계가 총괄반응을 유효속함을 알 수 있었다. MNA를 MMA와 함께 반응물에 투입함으로써 hydrogen transfer반응에 의하여 총괄반응속도와 MMDPA수율이 증대되었다. 반응물에 과량으로 투입된 cyclohexanone은 MMA와의 축합반응을 촉진시키는 역할을 하였다.

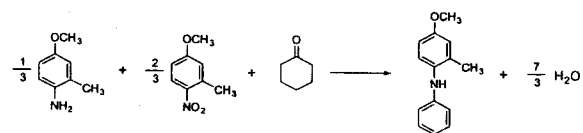
Abstract: Reaction mechanism was elucidated and reaction condition were optimized for the catalytic reaction synthesizing 2-methyl-4-methoxydiphenylamine (MMDPA) which is an intermediate of Fluoran heat-sensitive dyestuff. Reactants consisted of 2-methyl-4-methoxyaniline (MMA), 3-methyl-4-nitroanisole (MNA), and cyclohexanone, and 5 wt % Pd/C was used as a catalyst. Experiments were run in an open slurry reactor equipped with reflux condenser, and products were analyzed by means of GC/MS and NMR. MMDPA yield of 90 mole % could be obtained after reaction time of 8~10 hours under the optimal reaction conditions comprising the reaction mass composition of MMA:MNA:cyclohexanone = 1:2:150 based on MMA input of 0.01 gmoles in xylene solvent, reaction temperature of 160 °C, and catalyst amount of 0.5 g. It was found that the rate-determining step of overall reaction was dehydrogenation of the intermediate product obtained from condensation of MMA and cyclohexanone. Overall reaction rate and MMDPA yield were enhanced owing to hydrogen transfer reaction by introducing MNA together with MMA in the reaction mass. Excess cyclohexanone in the reaction mass played an important role of promoting the condensation of MMA and cyclohexanone.

Key words: 2-Methyl-4-methoxydiphenylamine, Rate-determining Step, Hydrogen-transfer Reaction, Cyclohexanone

1. 서 론

Diphenylamine유도체들은 원료 가격대비 부가가치가 높고 농약, 의약품, 염·안료, 고분자첨가제등을 포함한 용도도 매우 다양하여 합성반응의 반응물질조성, 반응조건, 촉매 등에 대한 연구가 주된 관심의 대상이 되고 있다[1]. 그러나 diphenylamine유도체 합성기술은 대부분 정밀화학 산업 분야의 선진국들인 일본, 스위스, 독일 등에 의해서 편중적으로 보유되어 있으며, 특허출원에 의한 핵심기술의 보호로 인하여 자세한 기술정보가 문헌에 널리 알려져 있지 못하다[1-3]. 이들 유도체 가운데 정보기록매체용 기능성색소인 Fluoran계 감열색소의 핵심중간체로 알려진 2-methyl-4-methoxydiphenylamine (이하 MMDPA로 줄여서 표기)의 합성반응은 MMDPA가 색소중간체 합성기술에서 차지하는 중요성 뿐만 아니라 diphenylamine유도체 합성기술이 정밀화학 기술연구에 미치는 파급효과 때문에 연구할 가치가 크다고 할 수 있다[4-6]. 지금까지

연구된 MMDPA 합성기술들 중 수율 측면에서 가장 뛰어난 것은 amino화합물인 2-methyl-4-methoxyaniline (MMA), 이에 대응하는 nitro화합물인 3-methyl-4-nitroanisole (MNA), 그리고 amino 화합물과의 축합반응에 필요한 cyclohexanone으로 이루어진 반응 물질계에 대한 것이다[6].



(eq. 1)

촉매로서는 hydrolytic한 분위기에서 안정한 Pd/C를 주로 사용하는데, 중간생성물의 탈수소반응에서 생성되는 hydrogen species에 의해서 nitro 화합물을 amino 화합물로 전화시키는 hydrogen-transfer 반응[7]을 catalyze함으로써 amino 화합물의 양이 증가하

[†] 주 저자 (e-mail: kimks@yucc.yeungnam.ac.kr)

여 결과적으로 MMDPA수율이 증가하게 되는 장점이 있다. Akamatsu[6]는 상압개방계 액상회분식 반응장치에서 0.02 gmoles MMA 투입기준으로 MMA:MNA:cyclohexanone = 1:2:3의 반응물질조성과 120~180 °C 온도범위에서 0.4 g의 5 wt % Pd/C 촉매를 사용했을 때 반응시간 8~10시간 경과후 투입된 [MMA + MNA] 물질량대비 최대 70 mole %의 MMDPA수율을 얻었음을 보고하였다. 그러나 이 합성기술에 있어서 율속단계, 중간생성물, 최적반응온도 등에 관한 정보는 자세히 알려져 있지 않다. 특히 amino 화합물과 cyclohexanone간의 축합반응, 이로부터 생성된 중간생성물의 탈수소 반응, 그리고 nitro 화합물의 수소화반응에 의한 amino 화합물의 생성이 동시에 진행되는 반응물질계에 있어서 반응온도와 반응물질조성의 최적화는 이 합성기술의 scale-up에 중요한 설계자료가 된다. 따라서 본 연구에서는 위에서 소개된 MMDPA 합성반응의 반응기구를 자세히 규명하고 반응조건을 최적화 하였다.

2. 실험

통상의 유기화합물합성에 사용되는, 교반과 가열을 동시에 할 수 있고 환류용추기와 유수분리기가 부착된 상압개방계 액상 회분식 초차반응장치를 사용하여 MMDPA를 합성하기 위한 실험을 수행하였다. 반응물질로서는 MMA(Aldrich, 98%), MNA(Aldrich, 97%), 그리고 cyclohexanone(Junsei Chem., 97%)의 혼합물을 사용하였고 촉매로서는 5 wt % Pd/C(Aldrich)를 사용하였다. MMDPA 합성 실험의 전형적인 절차는 다음과 같다. 우선 MNA 3.34 g(0.02 gmole)를 녹인 용매에 cyclohexanone을 첨가하고 그 속에 anhydrous CaCl₂를 24시간 동안 담그어 수분을 제거시킨 혼합물을 반응장치에 투입하였다. 여기에서 150 °C에서 2시간 동안 건조시키고 300 °C의 질소흐름하에서 2시간 동안 evacuation처리시킨 Pd/C 촉매를 투입하고 마지막으로 MMA 1.37 g(0.01 gmole)를 투입한 후 원하는 반응온도로 가열되어 있는 oil bath에 담그어 교반하면서 반응시켰다. 반응도중 생성되는 vapor는 응축기에 의해서 응축되고 유수분리기에 의해서 수분이 제거된 다음 반응장치로 환류되었다. 보통 2시간마다 반응혼합물 sample을 취하여 고·액 분리시킨 후 gas chromatography(Donam, DS6200)로 성분을 분석하였다. 중간생성물과 최종생성물은 NMR(Bruker, ARX300)과 GC/MS(Micromass Co., VG Autospec)를 사용하여 분석하였다. MMDPA 수율에 대한 영향을 조사하기 위해서 MMA투입량 0.01 gmoles 기준으로 MMA:MNA:cyclohexanone의 혼합비율을 1:2:3~250으로 변화시켰으며 반응온도는 120~200 °C로 변화시켰다. 최적혼합물비율의 반응물질조성과 최적반응온도에서 촉매량을 0.25~0.65 g으로 변화시켜 MMDPA수율 변화를 관찰하였다. 또한 MMDPA합성의 반응경로와 율속단계를 조사하기 위해서 아래와 같은 반응실험들을 별도로 수행하였다.

- i) MMA와 cyclohexanone간의 축합반응
- ii) i)의 반응에서 생성된 *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline의 탈수소 반응 (Pd/C 촉매 존재 하에서)
- iii) Pd/C 촉매 존재 하에서 MNA의 수소첨가반응에 의한 MMA 합성

3. 결과 및 고찰

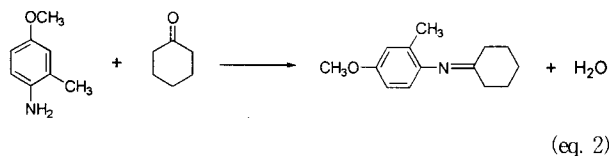
3.1. 반응기구와 율속단계

반응기구와 율속단계, 중간생성물, 그리고 각 반응물질의 역할을 규명하기 위해서 별도로 실행된 각 반응물질간 및 중간생성물의

반응결과는 다음과 같다.

3.1.1. MMA와 cyclohexanone간의 축합반응

Diphenylamine이 만들어지기 위해서는 MMA와 cyclohexanone간의 축합반응이 우선 필요하다.



위의 반응은 상온에서도 촉매 없이 진행되었으며 생성물은 NMR과 GC/MS분석에 의해서 *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline으로 판명되었다(Figure 1). 이 반응은 MMA와 benzaldehyde간의 축합반응에 의한 *N*-benzylideneaniline의 합성과 동일한 반응기구에 의해 해석될 수 있다[8]. 반응온도가 증가할수록, 그리고 과량의 cyclohexanone존재 하에서는 반응속도가 더욱 증가하였는데, cyclohexanone의 비등점부근인 160 °C에서 0.01 gmoles의 MMA와 1.5 gmoles의 cyclohexanone을 반응시킨 결과 생성물수율은 30분만에 90 mole %에 도달하였다. 이 반응조건에서 5 wt % Pd/C 촉매 0.5 g을 첨가하였으나 반응속도에 별 다른 영향을 주지 못하였다.

3.1.2. *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline의 탈수소반응

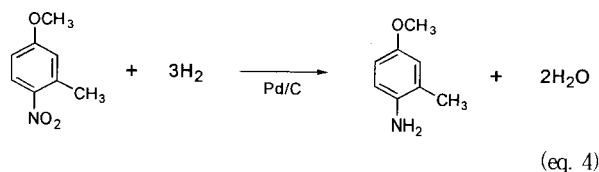
MMA와 cyclohexanone간의 축합반응생성물인 *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline이 Pd/C 촉매 존재 하에서 탈수소반응을 거치면 MMDPA로 전환된다.

(eq. 3)

위 반응의 반응속도를 조사하기 위해서 0.5 g의 5 wt % Pd/C촉매를 포함하는 150 mL xylene용매속에서 0.03 gmoles *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline의 탈수소반응을 120, 160, 200 °C의 반응온도에서 수행하였다. 생성물은 Figure 2에 나타낸 바와 같이 MMDPA로 판명되었으며, 반응속도에 대한 온도의 영향은 Figure 3에 나타낸 것과 같이 160 °C 부근에서 saturation됨을 알 수 있었다. 일반적으로 탈수소반응의 평형은 높은 반응온도를 선호하는데[9], 160 °C의 반응온도에서 8~10시간 경과 후의 MMDPA수율이 50 mole %미만에 불과하였다.

3.1.3. MNA의 수소첨가반응 (MMA로의 reduction반응)

위의 (eq. 3) 반응에서 생성되는 hydrogen species를 소모시키는 수단으로서 MNA의 수소첨가반응을 제공할 경우 위의 반응의 평형을 생성물인 MMDPA쪽으로 이동시킬 수 있을 뿐만 아니라 MNA가 MMA로 전화됨으로써 결과적으로 MMDPA수율의 증대가 가능해진다[7]. Pd/C촉매에 의한 MNA의 수소첨가반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



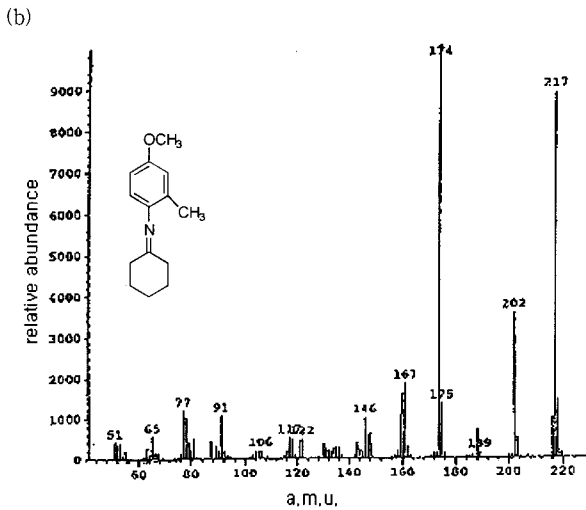
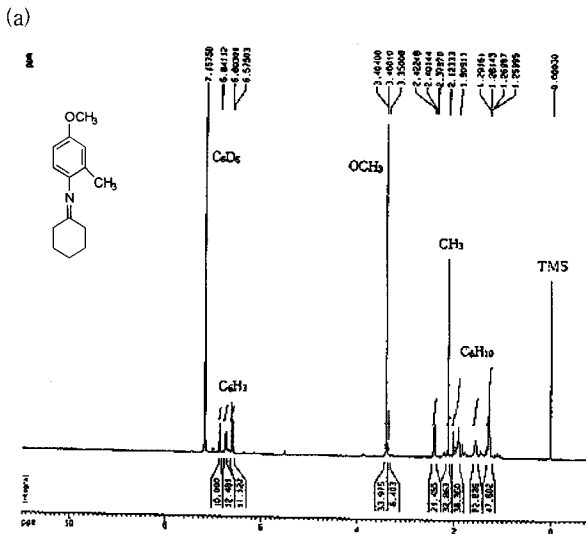


Figure 1. Characterization of *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline (a) NMR spectrum; (b) GC/MS spectrum

0.5 g의 5 wt % Pd/C 촉매를 포함하는 150 mL xylene용매속에서 0.02 gmoles MNA의 수소첨가반응을 160 °C에서 수소흐름속도 30, 45, 60 mL/min에 대해서 수행한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 60 mL/min의 수소흐름속도에서 1시간 경과 후 90 mole %, 2시간 경과 후 100%의 MMA수율을 얻었으므로 반응속도가 빠른 용이한 반응으로 간주할 수 있다[9,10].

3.1.1.~3.1.3.에서 수행된 각 단계반응들을 종합해 보면 MMA, MNA, cyclohexanone으로 이루어진 반응물질로부터 MMDPA를 합성하는 총괄반응의 율속단계는 MMA와 cyclohexanone간의 촉합반응생성물의 탈수소반응임을 알 수 있다. 또한 총괄반응에 있어서 MMA : MNA : cyclohexanone의 양론비(stoichiometric ratio)는 (eq. 1)에서와 같이 1 : 2 : 3이지만 반응속도 측면에서는 과량의 cyclohexanone투입이 유리함을 알 수 있었다.

3.2. MMDPA합성반응에 있어서 반응조건의 최적화

총괄반응의 율속단계와 각 단계 반응에서의 반응물질 및 중간생성물의 역할을 파악한 후, 총괄반응의 최적반응조건을 반응물질들

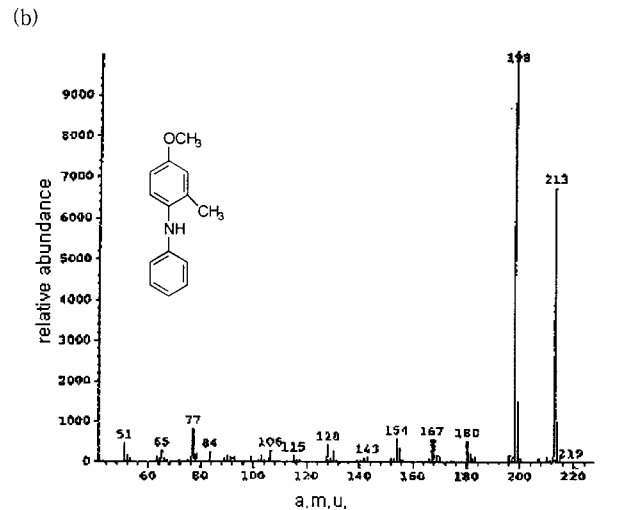
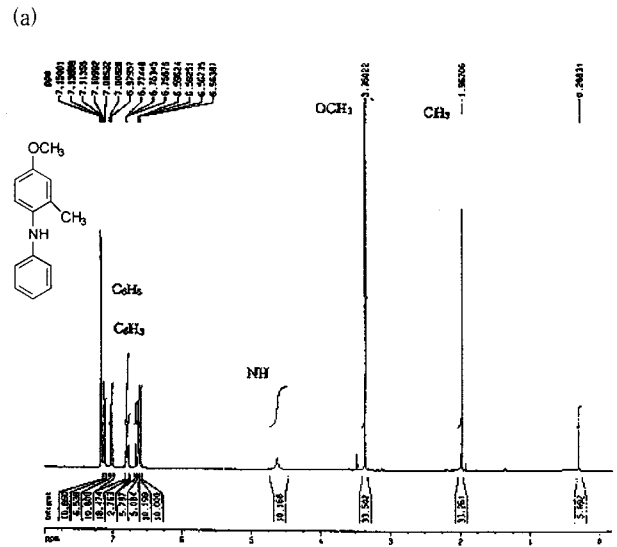


Figure 2. Characterization of 2-methyl-4-methoxydiphenylamine (a) NMR spectrum; (b) GC/MS spectrum.

간의 혼합비율, 반응온도, 촉매량등의 측면에서 규명한 실험결과는 아래와 같다.

3.2.1. 반응물질들간의 혼합비율 (반응물질조성)

MMA 0.01 gmoles 기준으로 MMA : MNA : cyclohexanone = 1 : 2 : 3의 양론비로 혼합된 반응물질에다가 xylene을 용매로 부가하여 250 mL의 부피로 만든 다음 cyclohexanone의 비등점부근의 온도인 160 °C까지 가열하였다. 반응온도에 도달한 후 0.5 g의 5 wt % Pd/C 촉매를 첨가하여 반응시킨 결과 Figure 5에 나타낸 것과 같이 MMDPA수율이 매우 완만히 증가하였으며 10시간 경과했을 때의 MMDPA수율이 [MMA + MNA]투입량 기준으로 3.8 mole %에 불과하였다 (이후부터의 MMDPA수율은 투입한 MMA와 MNA의 몰수를 합한 기준임). 이때의 반응혼합물 조성을 분석한 결과 cyclohexanone과 용매인 xylene을 제외하고 MMA 5.1 mole %, MNA 58.2 mole %, *N*-cyclohexylideneaniline species 32.9 mole %, MMDPA 3.8 mole %로 밝혀졌다. 반응개시전의 반응혼합물 조성은 cyclohexanone과 xylene을 제외한 기준으로 MMA : MNA = 1 : 2이므로 MMA 33.3 mole %, MNA 66.7 mole %이며, MMA와

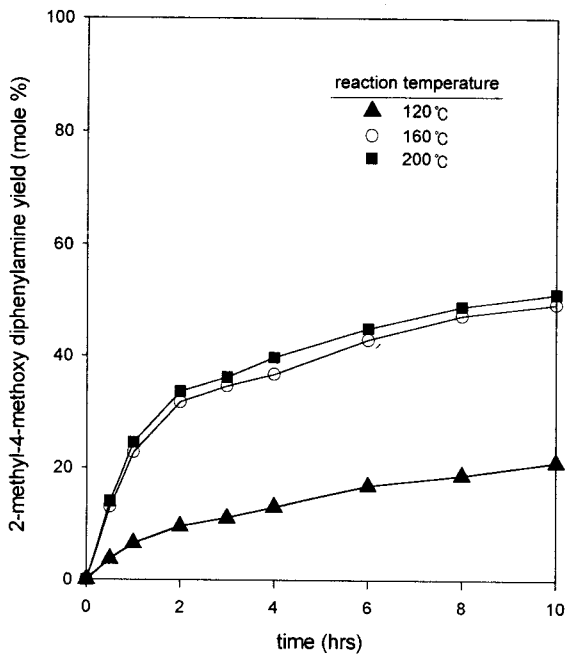


Figure 3. Dehydrogenation of *N*-cyclohexylidene, 2-methyl-4-methoxyaniline.

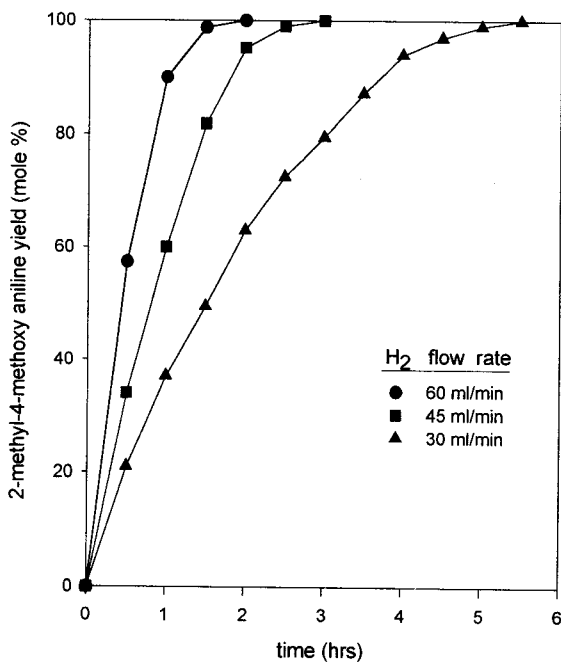


Figure 4. Reduction of 3-methyl-4-nitroanisole to 2-methyl-4-methoxyaniline.

cyclohexanone간의 축합반응까지만 진행되었다고 가정했을 경우의 반응혼합물 조성은 MMA 0 mole %, MNA 66.7 mole %, *N*-cyclohexylideneaniline species 33.3 mole %, MMDPA 0 mole %에 해당한다. 이러한 점을 감안하면 양론비로 혼합된 반응물질의 경우 10시간 경과했을 때의 반응혼합물조성은 MMA와 cyclohexanone간의 축합반응생성물인 *N*-cyclohexylideneaniline species의 탈수소반응이 거의 진행되지 않았으며 그 결과 수소첨가반응에 의한 MNA → MMA 반응도 별로 진행되지 않았음을 의미하고 있다. 따

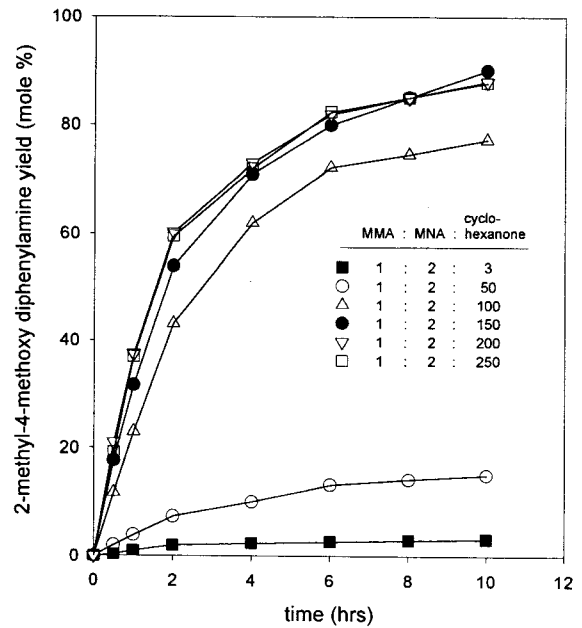


Figure 5. Syntheses of 2-methyl-4-methoxydiphenylamine from reaction masses comprising 0.01 gmoles of 2-methyl-4-methoxyaniline, 0.02 gmoles of 3-methyl-4-nitroanisole, and various amounts of cyclohexanone. (160 °C ; 0.5 g of 5 wt % Pd/C ; in xylene solvent).

라서 (eq. 1)에 의한 총괄반응의 양론비로 혼합된 반응물질들의 경우 반응속도가 매우 느려서 MMDPA수율의 증가추세가 매우 둔하므로, 3.1.에서 규명된 바와 같이 과량의 cyclohexanone을 혼합함으로써 MMA와 cyclohexanone간의 축합반응을 촉진시켜서 MMDPA의 생성속도를 증가시키고자 하였다. MMA 0.01 gmoles 기준으로 MMA : MNA = 1 : 2의 혼합비율을 유지한 상태에서 [cyclohexanone + xylene]의 부피 250 mL범위 내에서 MMA에 대한 cyclohexanone의 몰비를 250까지 증가시켜 가면서 실험한 결과들을 Figure 5에 함께 나타내었다. 예상했던 대로 cyclohexanone투입량이 증가할수록 MMDPA 생성이 촉진되었으나, cyclohexanone 혼합비율 150에서부터 그 효과가 saturation되는 경향을 보였다. 즉, MMA : MNA : cyclohexanone = 1 : 2 : 150~250의 반응물질조성의 경우 대체적으로 10시간 경과했을 때의 MMDPA수율이 90 mole % 수준으로 동일하였다. 과량으로 투입되는 cyclohexanone은 반응 종료 후 증류시켜서 분리정제하여 재사용하는 데 아무 문제점이 없었으나 필요이상으로 과량투입할 필요는 없으므로 대략 MMA투입량대비 150배 수준이 최적혼합비로 여겨진다.

3.2.2. 반응온도

다음으로는 반응온도의 영향을 알아보기 위해서 MMA투입량 0.01 gmoles 기준으로 MMA : MNA : cyclohexanone = 1 : 2 : 150으로 혼합된 반응물질에 대해서 반응온도를 120~200 °C로 변화시켰을 때의 MMDPA수율의 증가추세를 Figure 6에 나타내었다. 120~150 °C의 온도에서는 MMDPA수율의 증가추세가 매우 완만하였으며 150 °C의 경우 10시간 경과 때의 MMDPA수율이 30 mole %에 불과하였다. MMDPA수율의 증가추세는 반응혼합물의 비등점부근인 160 °C에서 가장 뛰어난 양상을 보였으며 그보다 높은 온도에서는 부생성물수율의 증가때문에 다소 둔화되는 경향을 나타내었다. 즉, 180 °C의 경우 시간이 경과할수록 MMDPA수율의 증가추세가 160 °C 경우보다 뒤떨어졌으며, 10시간 경과 때의

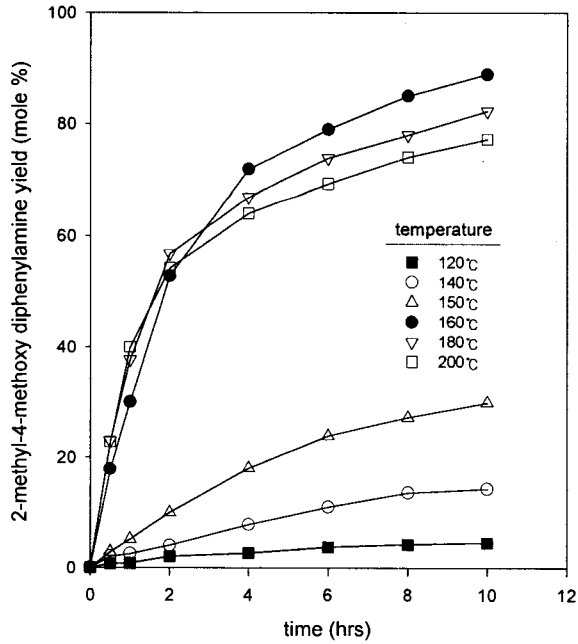


Figure 6. Syntheses of 2-methyl-4-methoxy diphenylamine from the reaction mass of optimum composition at various reaction temperatures (0.5 g of 5 wt % Pd/C ; in xylene solvent).

MMDPA수율이 약 82 mole %로서 160 °C 경우의 90 mole %보다 작은 값을 나타내었다. 200 °C의 경우는 180 °C 경우보다 조금 더 둔화된 MMDPA수율 증가 추세를 보였다. 따라서 160 °C가 최적 반응온도에 해당되었으며, 이에 대한 정확한 이유는 분명하지 않으나 일반적으로 발열반응을 포함하는 액상유기반응에서는 용매 (또는 반응혼합물)의 비등점 또는 그 부근의 온도에서 조업할 경우 반응혼합물의 증발에 의해서 반응열을 효율적으로 제거할 수 있는 장점이 있다. [MNA → MMA]의 환원반응은 매우 심한 발열반응 (약 550 KJ/mole)이므로 반응열의 효율적 제거가 반응속도에 큰 영향을 미칠 수 있다[11]. 또한 비등점 온도부근에서의 조업은 반응혼합물의 혼합을 좋게 해줌으로써 촉매표면에서의 hydrogen-transfer를 증진시켜 줄 수 있다[12]. 반응물질에 과량으로 투입된 cyclohexanone의 비등점이 155 °C, 용매로 투입된 xylene의 비등점이 160 °C이므로 최적반응온도 160 °C는 위의 고찰과 부합된다고 할 수 있다.

3.2.3. 촉매량

5 wt % Pd/C 촉매의 사용량을 0.25~0.65 g으로 변화시켜가면서 MMA투입량 0.01 gmole 기준으로 최적혼합비 (1:2:150)로 구성된 반응물질에 대한 160 °C 반응온도에서의 MMDPA수율을 측정된 결과를 Figure 7에 나타내었다. 예상했던 대로 촉매량이 0.25 g에서 0.50 g까지 증가함에 따라서 MMDPA생성속도가 증가함으로써 MMDPA수율의 증가추세가 점차 두드러졌으나, 0.50 g보다 많은 0.65 g의 촉매량에서는 MMDPA수율의 증가추세가 0.50 g 경우보다 다소 열화되는 경향을 보였다. 따라서 0.50 g의 촉매량에서 MMDPA수율의 증가추세가 포화되었으므로 0.50 g이 이 반응 조건에서의 최적촉매량이라고 할 수 있다. 0.50 g보다 많은 촉매량의 경우 부생성물 수율이 증가하는 현상이 관찰되었다.

3.3. 반응시간 경과에 따른 반응혼합물 조성의 변화

앞에서 규명된 최적혼합비율의 반응물질을 사용하여 160 °C의

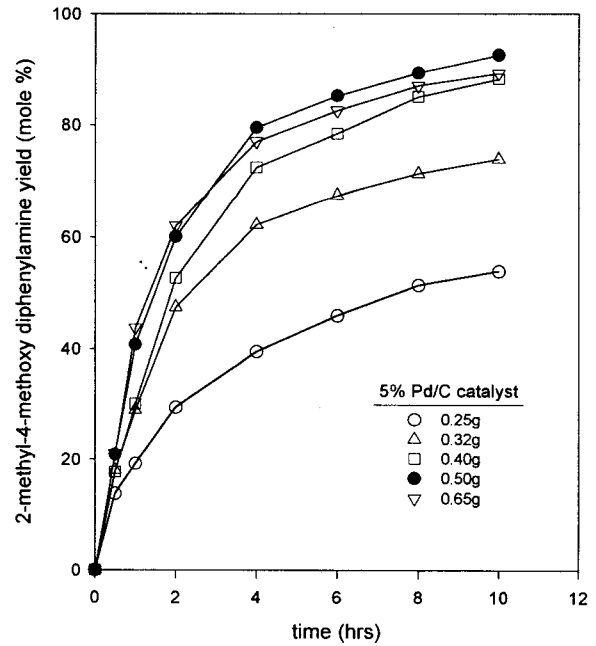


Figure 7. Syntheses of 2-methyl-4-methoxy diphenylamine from the reaction mass of optimum composition at the optimum reaction temperature for various amounts of 5 wt % Pd/C catalyst (in xylene solvent).

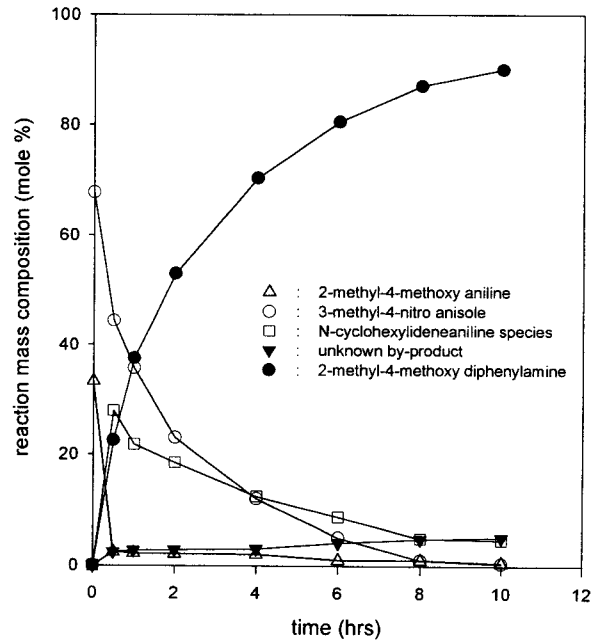


Figure 8. Change of composition for the optimum reaction mass vs. reaction time (160 °C ; 0.5 g of 5 wt % Pd/C ; in xylene solvent).

반응온도, 0.50 g의 5 wt % Pd/C촉매량, [반응물질 + xylene용매] 부피 250 mL에서 반응시켰을 때 시간경과에 따른 반응혼합물 조성의 변화를 Figure 8에 나타내었다. mole %로 표시된 각 구성물질의 조성은 cyclohexanone과 xylene을 제외한 기준이며, MMA, MNA, N-cyclohexylideneaniline species, MMDPA이외에 알려지

지 않은 부생성물을 포함하고 있다. 반응초기에 MMA는 cyclohexanone과의 급속한 축합반응에 의해서 그 농도가 급격히 감소할 것이며, 그 결과로 생성된 *N*-cyclohexylideneaniline species의 농도가 상당히 큰 비중을 차지할 것으로 예상되었다. 또한 MNA의 수소첨가반응은 MMDPA생성속도에 의해 지배될 것으로 예상되었다. 이러한 예측은 Figure 8과 정확히 일치하였으며, 특히 중간생성물인 *N*-cyclohexylideneaniline species의 농도곡선은 다른 반응물질들보다 감소 추세가 상대적으로 완만함을 보였다. 또한 MNA의 수소첨가반응에 의해서 MMA가 계속 보충되지만 cyclohexanone과의 빠른 축합반응에 의해서 전화됨으로써 반응시간 내내 매우 낮은 수준을 유지하였다. 이러한 양상은 총괄반응의 율속단계가 MMA와 cyclohexanone간의 축합반응으로 생성된 *N*-cyclohexylideneaniline의 탈수소반응임을 다시 한번 입증해 주고 있다.

4. 결 론

이상의 실험결과와 고찰로부터 다음과 같은 결론을 내렸다.

1) Fluoran계 감열색소의 중간체인 MMDPA를 MMA, MNA, cyclohexanone으로부터 합성하는 축합반응에 있어서 0.01 gmoles MMA기준으로 반응물질의 최적혼합비는 총괄반응의 양론비 (1:2:3)와는 다른 1:2:150이었다. 과량으로 투입된 cyclohexanone은 MMA와의 축합반응단계를 촉진함으로써 MMDPA생성속도를 증가시키는 역할을 하였다.

2) 총괄반응의 율속단계는 MMA와 cyclohexanone간의 축합반응 생성물인 *N*-cyclohexylideneaniline species의 탈수소반응에 의한 MMDPA의 생성이며, 이 과정에서 생성된 hydrogen species에 의해서 MNA가 MMA로 환원됨으로써 MMDPA의 핵심원료인 aromatic amine의 지속적인 공급이 가능하였다.

3) 또한 [MNA → MMA]의 환원반응은 총괄반응의 율속단계에서 생성되는 hydrogen species를 제거시키는 수단으로 작용함으로써 율속단계반응의 반응평형을 생성물인 MMDPA쪽으로 이동시켜 주는 역할을 하였다.

4) MMDPA수율 측면에서 최적반응온도는 용매 또는 과량투입된 cyclohexanone의 비등점부근온도인 160 °C였으며 최적축합량은

5 wt % Pd/C 기준으로 0.50 g이었다. 최적반응온도보다 높은 온도와 최적축합량보다 많은 축합량의 경우 부생성물의 수율이 증가함으로써 MMDPA수율이 오히려 감소하였다. 최적반응조건에서 10시간 경과 후 투입된 [MMA + MNA]물질량 대비 90 mole %의 MMDPA수율을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 ERC인 포항공대 촉매기술연구센터(RCCT)와 (주)삼원의 연구비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. T. Nagata, C. Kusuda, and M. Wada, *U.S. patent* 5,545,752 (1996).
2. W. C. Friedrich and U. B. Heinz, *U.S. patent* 4,265,833(1981).
3. I. K. Otto, D. Gerhard, and J. B. Hans, *U.S. patent* 5,338,885 (1994).
4. M. Kondo, H. Iwasaki, N. Kanda, M. Omatsu, and H. Omura, *European Patent Appl.* EP 89,752(1983).
5. H. Ito, Y. Jinno, T. Nagata, and I. Yokomachi, 일본특허 特開昭 61-218,560(1986).
6. T. Akamatsu, 일본특허 特開平 05-117,214(1993).
7. J. F. Marsohik and P. N. Rylander, *U.S. patent* 3,517,021 (1970).
8. Ricoh Co., Ltd., 일본특허 特開昭 60-51,157(1985).
9. P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, London 1985.
10. R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker, New York 1985.
11. ICI, *U.S. patent* 3,270,057(1966).
12. P. N. Rylander and H. Greenfield(eds.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York 1987.