

# Ru/C 촉매를 이용한 *p*-Toluidine의 선택적 수소화 반응에 있어서 공정변수의 최적화연구

홍범의 · 이종민 · 박용호<sup>†</sup>

한양대학교 재료화학공학부  
(2008년 6월 4일 접수, 2008년 7월 3일 채택)

## Optimization of Process Variables in the Hydrogenation of *p*-Toluidine on Ru/C Catalyst

Bum-eui Hong, Jong-min Lee, and Yeung-ho Park<sup>†</sup>

Division of Material and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea  
(Received June 4, 2008; accepted July 3, 2008)

Ru/C 촉매를 이용한 *p*-toluidine (TLD) 선택적 수소화 반응의 특성을 파악하기 위하여 반응 온도, 수소 압력, 촉매량, 반응 용매 및 알카리 첨가제와 같은 공정변수들을 변화시켜가면서 반응속도와 생성물 분포에 미치는 영향을 조사하였다. TLD 수소화 반응에서 4-methylcyclohexylamine (MCHA)이 주된 생성물로 얻어졌으며 부반응물로는 bis(4-methyl cyclohexyl) amine (BMCHA)이 주로 생성되었다. MCHA는 온도와 압력의 증가에 따라 감소하였지만, 촉매량에 따라서는 증가함을 나타내었다. 용매의 변화에서는 isopropanol (IPA)에서 가장 좋은 선택도를 나타내었다. 이로부터 TLD 선택적 수소화에 대한 반응 기구를 제시하였다. 알카리염의 첨가는 BMCHA의 생성률을 낮게 하여 MCHA로의 선택도를 증가시켰으며 반응속도 또한 증가시켜주는 효과를 나타내었다.

Hydrogenation reactions of *p*-toluidine over Ru/C were performed while varying reaction temperature, the hydrogen pressure, catalyst loading, solvent, and alkali additive and the effects on the reaction rates and product distribution were examined. 4-Methylcyclohexylamine was generated as a main product and bis(4-methyl cyclohexyl)amine was obtained as a representative side-product for the hydrogenation reaction of *p*-toluidine. The selectivity of MCHA decreased with reaction temperature and the hydrogen pressure while increased with catalyst loading. IPA was the best solvent for MCHA. A mechanism of hydrogenation reaction of *p*-toluidine was suggested from the results. It was found that the presence of alkali salt increased MCHA by reducing BMCHA and rates of hydrogen reaction increased.

**Keywords:** *p*-Toluidine, Ru/C catalyst, hydrogenation, process variables, alkali additive

### 1. 서 론

4-methylcyclohexylamine (MCHA)는 염·안료 중간체, 염·안료, 농약, 세포성장 억제제, 의약품 중간체 원료, 코팅제, 폴리에스터 몰딩제, mordenite-type zeolite 생산원료 등으로 널리 이용된다[1-3]. MCHA는 *p*-toluidine의 완전 수소화 반응(total hydrogenation)을 통해 얻어질 수 있는데 이에 대한 기존의 연구결과들을 보면 아래와 같다. *p*-Toluidine의 선택적 수소화 반응에 대한 기존의 연구에서 암모니아나 아민을 억제제로 투입하여 기상반응으로 MCHA는 회수하고 미반응물은 feed back하는 distillation column reactor를 이용한 연구를 수행하여 특허가 발표된 바 있다[4]. Rylander는 여러가지 금속 촉매(Ir, Pd, Pt, Rh, Ru)를 이용한 aromatic compounds의 고리 수소화에 대한 연구를 수행하였고[5,6], Nishimura 등은 Ru/C, Rh/C을 이용한 aniline 화합물의 수소화 반응에서 용매와 alkali 첨가제에 대한 영향을 조사

하였다[7]. 또한 이들은 Ru/C을 이용한 aromatic amine의 수소화에서 alkali additive인 LiOH의 효과에 대한 연구결과를 발표하였다[8].

Amine류의 촉매 수소화에 대한 연구는 1920년 초부터 시작되어 오늘날까지 지속되어 오고 있는데, Barkdoll 등은 지방족아민을 합성하는 백금류 촉매들의 영향을 조사하였고[9-11], Rylander와 Tokushima 등은 용매를 몰과 acidic한 용매로서 acetic acid를 사용하여 MCHA를 제조하는 반응에 대해 연구한 바 있다[5]. 그러나, 현재까지 보고되어진 aromatic amine류의 수소화 중에 *p*-Toluidine에 대한 수소화 반응과 반응첨가제의 영향에 대한 상세한 연구결과는 보고되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 *p*-Toluidine의 선택적 수소화 반응에서 반응 온도, 반응 시간, 반응 압력, 촉매량 그리고 additive (LiOH·H<sub>2</sub>O)의 량과 같은 공정변수들의 변화가 생성물인 MCHA의 활성과 선택도에 미치는 영향을 알아보려고 하였으며, 반응 mechanism를 규명하고 additive의 영향을 조사하여 보았다.

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: parkyh@hanyang.ac.kr)

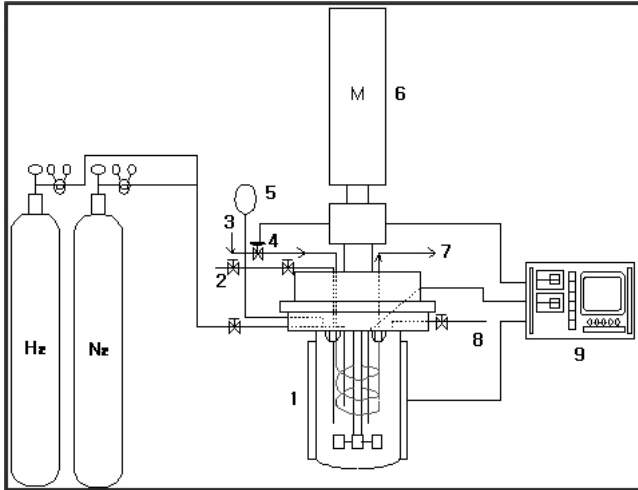


Figure 1. Apparatus for TLD Hydrogenation reaction; 1. Electric heating jacket, 2. Sampling port, 3. Cooling water inlet, 4. Solenoid valve, 5. Pressure gauge, 6. Magnetic drive, 7. Cooling water outlet, 8. Vent line, 9. Temperature and speed controller.

## 2. 실험

반응에 사용된 촉매는 활성탄에 담지된 ruthenium (5%)이며 Aldrich로부터 구매하였다. 질소와 수소의 순도는 99.99% 이상이었으며, *p*-toluidine은 99% 이상의 순도로 Acros에서 구매하여 사용하였으며 용매는 Junsei 제품으로 methanol, ethanol, isopropanol, *n*-butanol, THF와 DMF를 사용하였다.

수소화 반응에 사용되어진 반응기는 Figure 1에 나타내었다. 반응기는 100 mL 용량의 스테인리스강으로 만들어진 고압반응기(Autoclave)이고 100 bar, 200 °C까지 운전이 가능하였다. 반응기는 dead-end type의 semi-batch 형식으로 수소는 압력조절기에 설정된 압력으로 공급되며 소모된 양만큼만 반응기 내부로 유입되게 하였다. 반응기 내부온도는 thermo couple로 측정되며 외부의 electric heating jacket을 이용하여 가온하였으며 cooling coil을 설치하여 내부온도를 제어할 수 있게 하였다. 반응액의 교반은 magnetic drive에 의해 수행하였고 pitched blad type의 impeller를 사용하였다. 폭발을 방지하기 위한 safety valve (100 bar max.)를 설치하였으며 반응 중 시료채취를 위한 채취관을 설치하였다. 시료 채취 시 두 번씩 시료를 배출토록 하였는데 첫 번째 시료를 배출하면서 관내에 남아있던 이전 시료를 제거토록 하였고, 두 번째 채취한 시료로 반응의 정도를 분석하였다.

반응물, 촉매, 용매와 additive를 반응기에 넣고 반응기 내부에 존재하는 공기를 제거하기 위하여 질소를 이용하여 2~3회 걸쳐 퍼지시켰으며 동일한 방법으로 수소를 사용하여 반응기 내부에 남아있는 질소를 제거하였다. 설정온도까지 반응기를 가온한 뒤 반응기에 수소를 주입하면서 교반을 시작하여 반응을 시작하였고, 반응의 진행정도를 확인하기 위하여 매 시간대별로 시료를 채취하여 반응용매로 희석 후 촉매를 여과하여 분석하였다.

매 시간 채취된 시료는 GC (Agilent 6890+)를 사용하여 분석하였다. detector는 FID를 사용하였고, column은 HP-5 (5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane)를 사용하였으며 oven의 온도조건은 100~200 °C까지 gradient를 주었으며 시료는 0.2  $\mu$ L를 주입하였다.

Table 1. Basic Operation Condition for *p*-toluidine Hydrogenation

Reaction Temperature	120 °C
Hydrogenation Pressure	50 atm
Agitation	900 rpm
Catalyst Loading	5 wt%
Solvent	Isopropanol

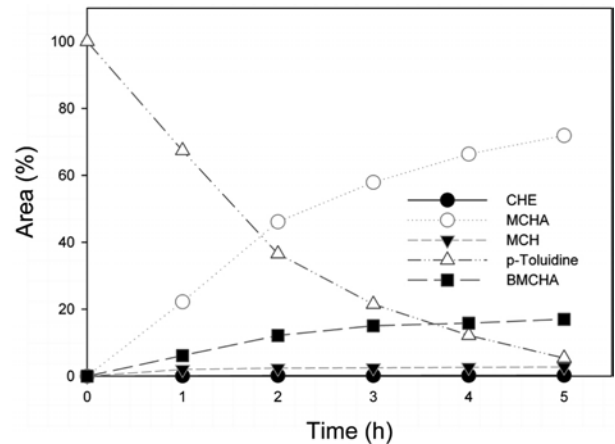


Figure 2. The reaction profile of TLD hydrogenation ( $H_2$  pressure; 50 atm, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

## 3. 결과 및 고찰

*p*-toluidine의 반응 특성을 알아보기 위하여 Table 1의 조건으로 수소화 반응을 수행한 결과를 Figure 2에 나타내었고 생성물의 분포도를 확인하기 위한 chromatogram을 Figure 3에 나타내었다.

*p*-toluidine의 수소화 반응을 통하여 생성되는 물질에는 목적 생성물인 4-methylcyclohexylamine (MCHA)은 retention time 1.9~2분대에 반응물인 *p*-toluidine (TLD)는 2.8분대에 나타남을 확인할 수 있었고, 그 외에 methylcyclohexane (CHE)은 1.4분대에 4-methylcyclohexanol (MCH)은 2.02분대, secondary amine인 bis(4-methylcyclohexyl)amine (BMCHA)은 7.5~7.8분대에 나타남을 확인하였다. 비교적 높은 온도인 160 °C에서는 BMCHA, MCH 그리고 CHE 외에 diisopropylamine (DPA)와 2-methyl-6-butyl-piperidine (MBP)가 주로 생성되었는데 이들의 GC chromatogram과 fragmentation pattern을 Figure 4와 Figure 5에 각각 나타내었다. 생성된 물질들에 대한 정성분석은 GC/MS (Shimadzu)로 수행하였다.

생성된 side-product인 CHE, MCH와 BMCHA의 생성경로를 고려하기 위하여 다른 aniline 화합물의 수소화 메커니즘[7,12]을 참고로 *p*-toluidine 수소화 반응 메커니즘을 Figure 6에 제시하였다. TLD의 부분 수소화 반응이 진행되어 enamine과 imine이 중간체로 생성되고, 중간체들이 완전 수소화 되어 목적 product인 MCHA를 생성하는 과정을 main pathway로 사료되었다. Side-product 중 가장 생성량이 많은 BMCHA는 imine과 MCHA의 반응으로 생성되어지고, 두 번째로 양이 많은 MCH는 50% wet 촉매의 사용으로 포함되어지는 물로 인한 가수분해반응으로 생성되어진 것으로 예상하였으며 마지막으로 CHE는 목적 product인 MCHA의 hydrogenolysis 반응으로 생성됨을 예측하였다. 또한 고온에서 생성되는 DPA와 MBP는, 반응 중 생성되는 암모니아가 solvent로 사용되는 alcohol과 반응하는 alkylation 및 deami-

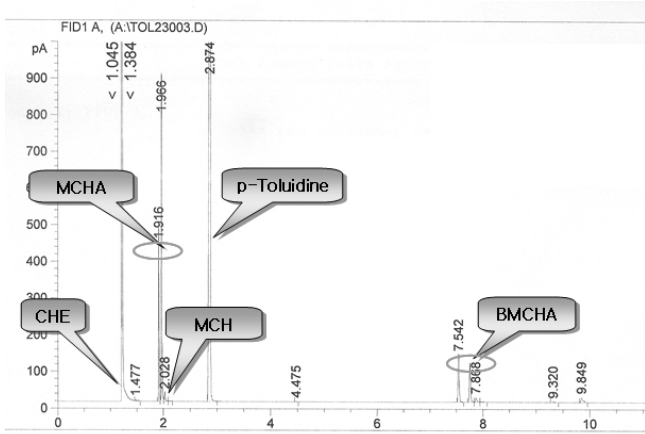


Figure 3. The analysis results of TLD Hydrogenation at 120 °C.

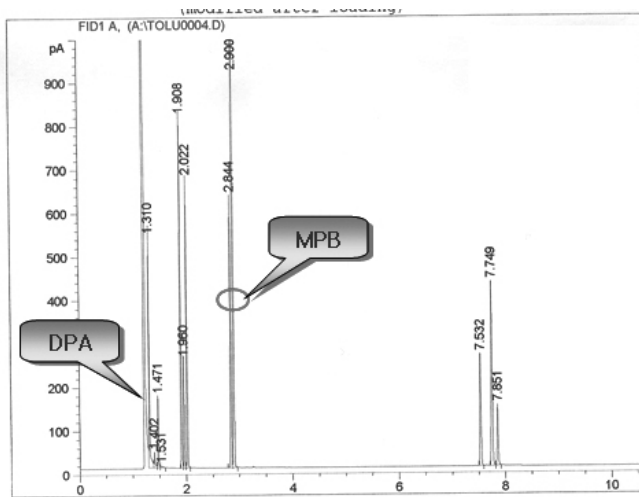


Figure 4. The analysis results of TLD Hydrogenation at 160 °C.

nation 반응을 통하여 생성되어지는 것으로 생각되었다.

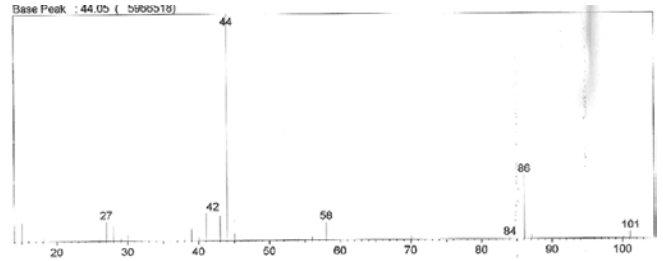
위의 결과를 기초로 하여 반응온도, 압력, 촉매 투입량, 용매 그리고 additive와 같은 공정변수가 TLD 수소화 반응에서 TLD의 전환율과 목적 product인 MCHA로의 선택도에 대한 영향을 살펴보았으며 그 결과를 다음에 나타내었다.

3.1. 반응 온도에 의한 영향

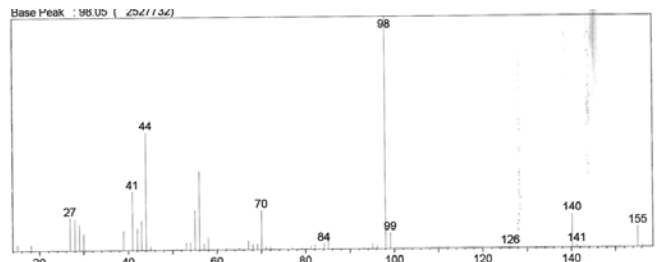
p-Toluidine의 선택적 수소화 반응에서 온도에 따른 생성물의 분포 결과를 Table 2에 시간에 따른 TLD의 전환율과 MCHA에 대한 selectivity를 Figure 7에 나타내었다.

높은 온도에서의 반응일수록 TLD에 대한 전환율은 좋아지지만 MCHA에 대한 선택도는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 140, 160 °C의 고온에서는 2 h만에 TLD에 대한 전환율이 100%에 도달하는 반면 100 °C에서는 5 h의 반응에도 약 51%의 전환율을 나타내어 일반적인 수소화 반응에서 나타나는 고온에서의 반응속도가 빠름을 알 수 있었다. 하지만 MCHA에 대한 선택도는 120 °C에서 75.94%를 보였지만 160 °C에서는 시간에 따라 3.02%로 현저하게 떨어지며 DPA와 MPB에 대한 생성율은 1.91%에서 60.02%로 증가하였고 이를 Figure 8에 나타내었다.

이와 같이 DPA와 MBP가 고온에서 증가하는 이유는 고온에서



(a)



(b)

Figure 5. The fragmentation pattern; (a) DPA, (b) MBP.

Table 2. The Effect of Temperature on TLD Hydrogenation

Run	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
5	100	5	50.96	0.21	68.68	4.26	24.94	1.91
6	120	5	94.63	0.23	75.94	2.86	19.47	1.50
7	140	5	97.95	0.89	44.10	7.31	22.53	25.17
8	160	5	99.61	1.41	3.02	13.93	21.62	60.02

(TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

Table 3. The Effect of H<sub>2</sub> Pressure on TLD Hydrogenation

Run	Pressure (atm)	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
9	30	5	90.70	0.24	78.56	3.10	16.68	1.42
10	50	5	94.63	0.23	75.94	2.86	19.47	1.50
11	80	5	95.54	0.20	64.36	3.51	29.89	2.04

(TLD 25 g, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

BMCHA의 생성과정에서 생성되는 암모니아가 반응용매와 더 활발하게 반응하여 alkylation과 deamination 생성물이 얻어지기 때문인 것으로 사료되어진다.

3.2. 반응 압력에 의한 영향

Table 3에는 압력에 따른 TLD 수소화 반응의 결과를 나타내었으며, Figure 9에 시간에 따른 TLD의 전환율과 MCHA의 선택도를 도식화하였다. 압력에 대한 전환율은 30 atm (90.70%)~80 atm (95.54%)로 5% 미만의 큰 차이를 나타내지는 않았다. 일반적으로 수소화반응에서는 압력의 증가에 따라 기-액 계면에서의 수소 용해도가 커져 수소의 물질전달 속도가 증가하기 때문에 반응 속도가 증가하게 되는데,

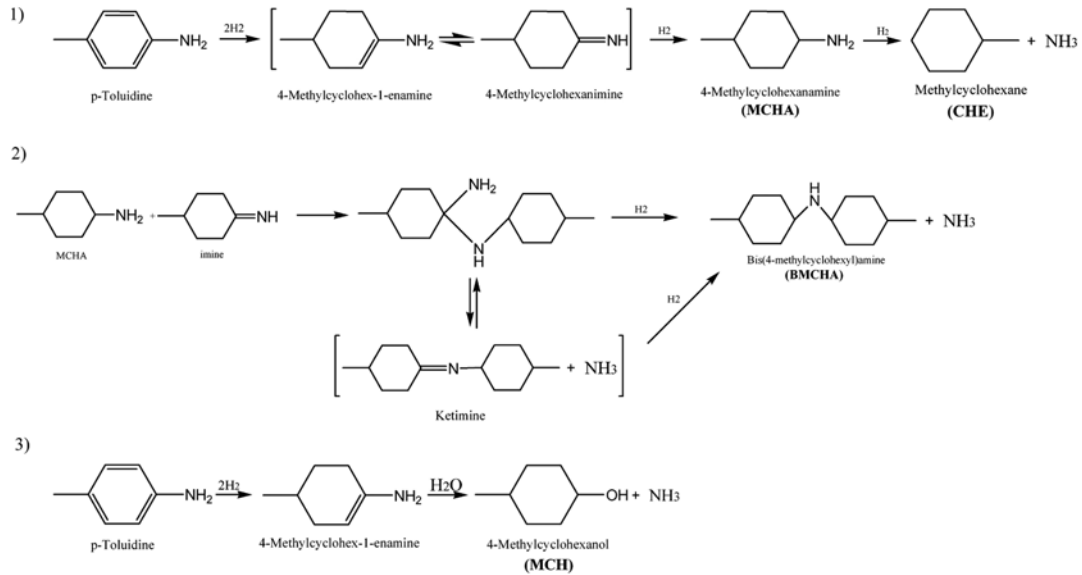
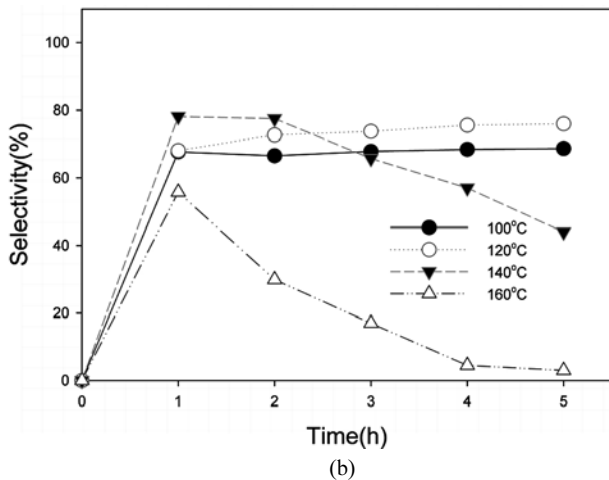
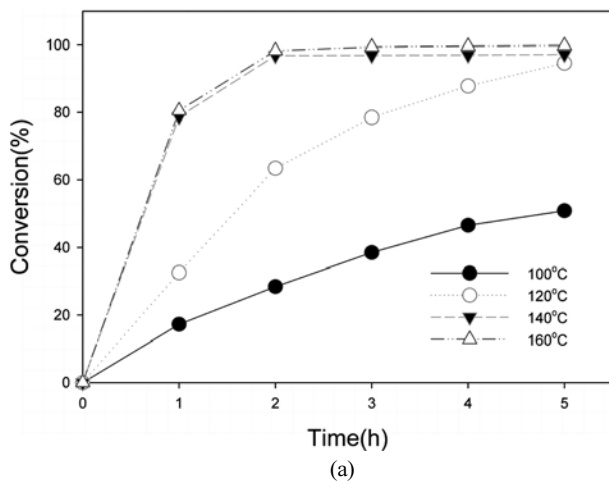


Figure 6. Reaction scheme of TLD Hydrogenation over Ru/C.

Figure 7. The effect of temperature on TLD Hydrogenation; (a) TLD conversion, (b) MCHA selectivity (TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

본 연구에서 사용된 최저 압력인 30 atm은 TLD 수소화 반응에 충분한 수소 용해도를 가짐으로써 압력의 증가에 대한 반응 속도가 크게 차이나지 않는 것으로 생각되었다. MCHA에 대한 선택도는 30 atm에서 78.56%인 반면 80 atm에서는 64.36%로 약 14% 정도 감소하였는데, 이는 MCHA 외에 side-product의 생성량 증가가 원인으로 그 양을 다음에 나타내었다. BMCHA가 80 atm에서 29.89%로 30 atm의 16.68%보다 약 14% 이상 생성물이 증가함을 나타내었다. 압력 증가에 따른 BMCHA의 증가는 TLD의 수소화 반응 중 생성되는 dimer의 중간체에 수소가 공급되면서 dimer가 생성되는데 있어, 수소 농도가 높을수록 이들의 생성속도를 높여 줌으로서 BMCHA의 생성량이 증가하는 것으로 사료된다.

### 3.3. 촉매 투입량에 의한 영향

Table 4와 Figure 10은 촉매의 투입량에 따른 반응물의 전환율과 생성물의 선택도 변화에 대한 실험 결과이다. 일반적으로 촉매의 투입량은 0.1~5 wt% 미만을 사용하는데, 특별한 경우에만 그 이상의 촉매량을 사용하나 경제적인 측면에서 볼 때 적합하지 않다. 본 연구에서는 Ru/C 촉매를 0.5~7 wt%까지 투입하여 실시하였다. 촉매가 증가할수록 반응 속도와 MCHA로의 선택도가 상승함을 알 수 있었다. 0.5 wt%에서의 반응속도는 7 wt%에 비해 반 이상으로 감소하였고 MCHA 선택도 또한 약 6% 정도 감소하였는데, 이는 촉매량이 감소할수록 반응중에 발생하게 되는 중간 product로 인한 피독 확률이 증가하게 되어 반응속도가 감소하는 것으로 생각되어진다.

BMCHA는 7.0 wt%에서 0.5 wt%보다 약 8%가 감소하였다. 이는 촉매량의 증가에 따른 촉매 site의 증가로 Figure 6에 제시한 반응 mechanism상의 dimer 생성반응(2)보다는 aromatic ring의 수소화반응(1)이 주된 반응으로 진행되어지고 촉매 site의 증가에 따른 수소농도 감소로 dimer의 생성이 진행되는 hydrogenolysis 반응이 억제되어 상대적으로 BMCHA 생성이 낮아지는 것으로 사료된다.

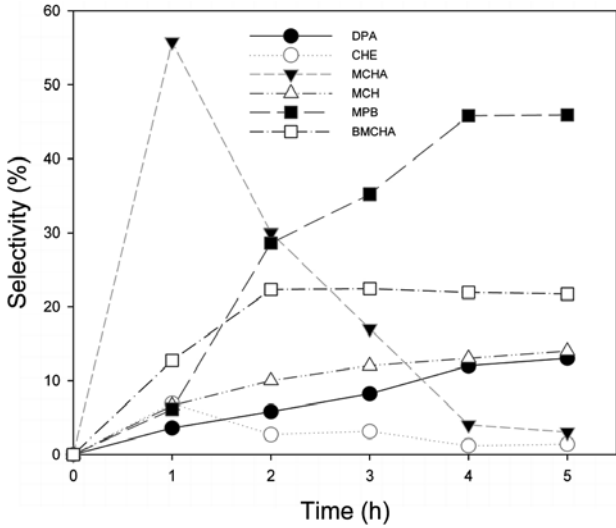


Figure 8. The reaction profile of TLD hydrogenation at 160 °C (TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Temperature; 160 °C, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

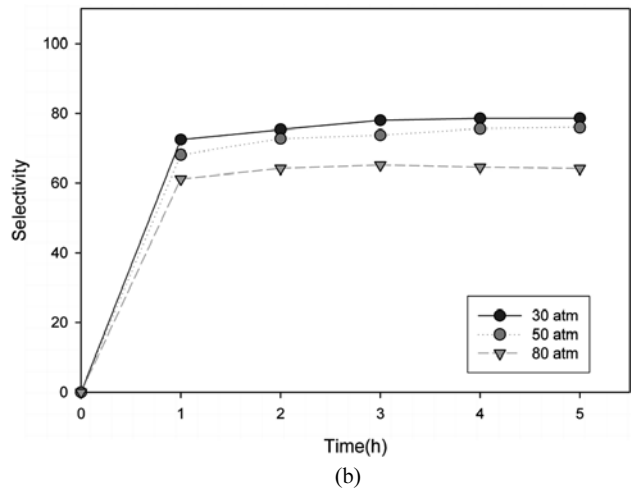
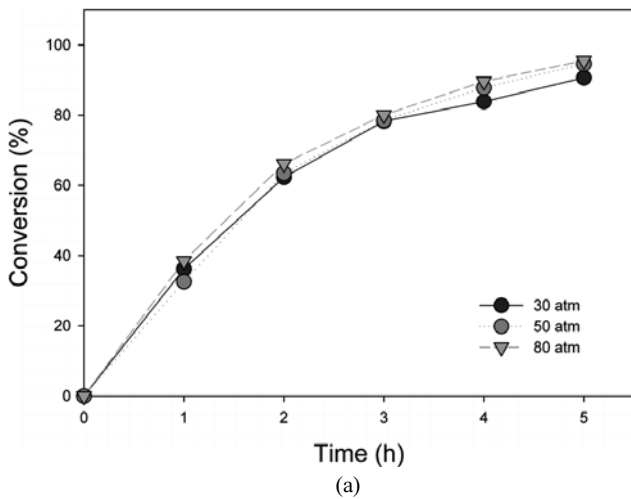


Figure 9. The effect of H<sub>2</sub> pressure on TLD Hydrogenation; (a) TLD conversion, (b) MCHA selectivity (TLD 25 g, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%).

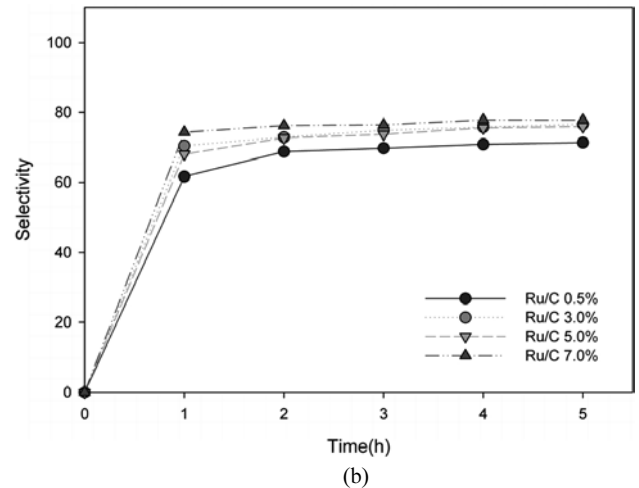
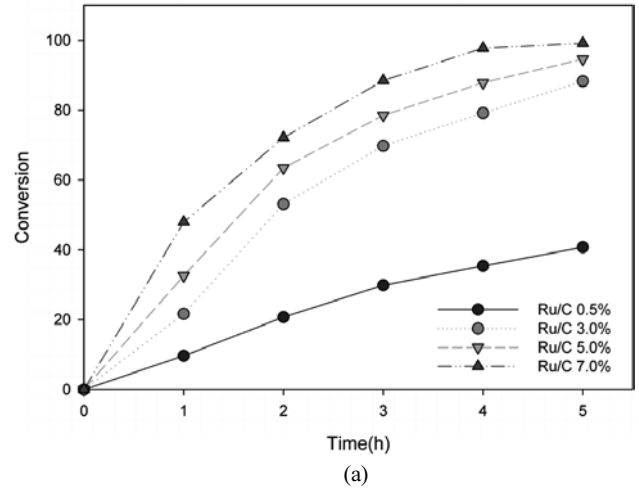


Figure 10. The effect of catalyst loading on TLD Hydrogenation; (a) TLD conversion, (b) MCHA selectivity (TLD 25 g, Temperature; 120 °C, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C).

Table 4. The Effect of Catalyst Loading on TLD Hydrogenation

Run	loading (%)	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
12	0.5	5	40.74	0.22	71.33	1.54	24.64	2.27
13	3.0	5	88.27	0.20	76.65	2.54	19.23	1.38
14	5.0	5	94.63	0.23	75.94	2.86	19.47	1.50
15	7.0	5	99.18	0.24	77.77	3.92	16.73	1.34

(TLD 25 g, Temperature; 120 °C, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C).

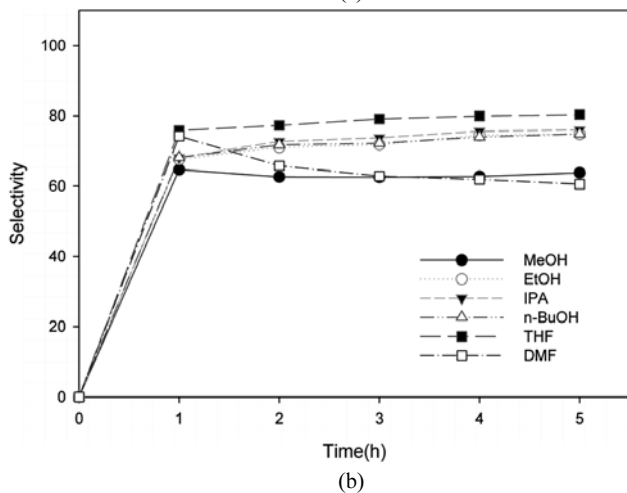
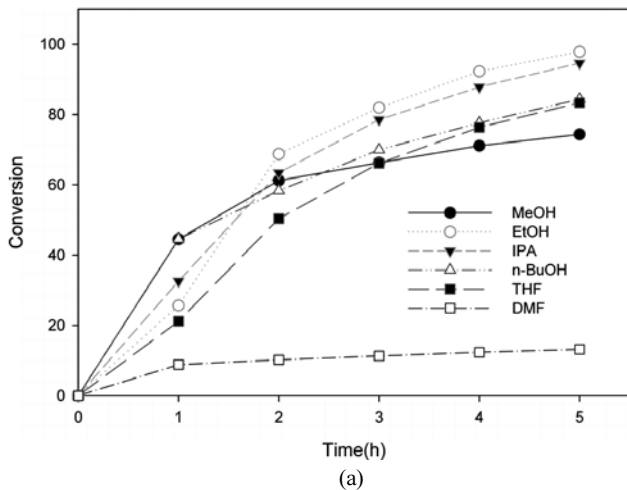
### 3.4. 반응 용매에 의한 영향

반응 용매에 따른 TLD 수소화 결과를 Table 5와 Figure 11에 나타내었다. THF에서는 MCHA의 선택도가 가장 높은 결과를 보였지만 반응 속도가 느려 긴 반응 시간을 요구하였고, 비교적 극성이 높은 DMF의 경우 같은 반응 시간에 전환율이 13%로써 반응이 느리게 진행되었으며 선택도 또한 감소하는 결과를 나타내었다. 이 결과는 DMF의 amine들이 촉매독으로 작용하여 촉매의 활성을 저하시켜 반

**Table 5. The Effect of Solvents on TLD Hydrogenation**

Run	Solvent	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
16	MeOH	5	74.36	0.28	63.65	3.98	29.55	2.54
17	EtOH	5	97.97	0.23	74.68	2.70	20.21	2.18
18	IPA	5	94.63	0.23	75.94	2.86	19.47	1.50
19	n-BuOH	5	84.89	0.23	74.86	3.85	17.88	3.18
20	THF	5	83.37	0.24	80.34	4.76	13.90	0.76
21	DMF	5	13.19	0.21	60.42	2.80	28.65	7.92

(TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Catalyst; Ru/C 5 wt%).



**Figure 11. The effect of solvents on TLD Hydrogenation; (a) TLD conversion, (b) MCHA selectivity (TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Catalyst; Ru/C 5 wt%).**

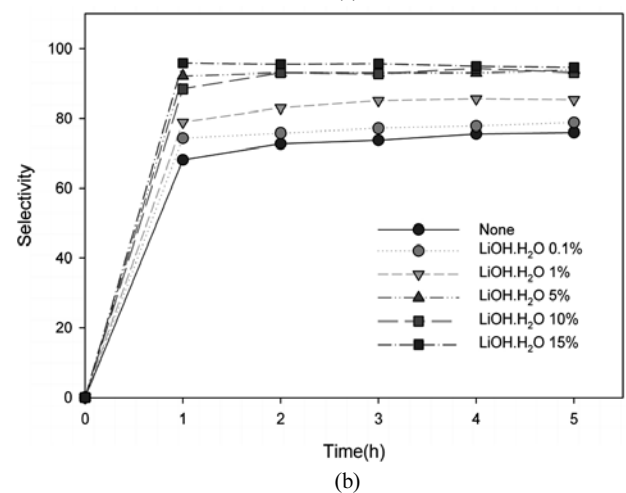
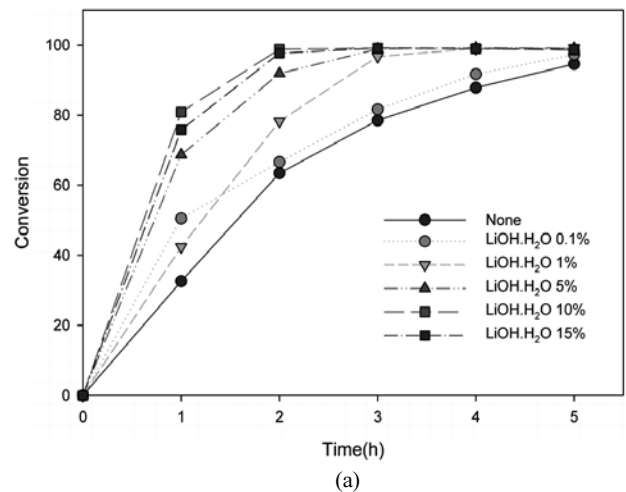
응을 억제하는 것으로 사료되어진다[7,13].

일차 alcohol인 methanol에서는 aprotic 용매에 비해 빠른 반응속도를 나타내었지만 ethanol이나 IPA보다는 반응속도도 느리고 MCHA의 선택도도 낮게 나타났으며 BMCHA의 생성률이 높은 결과를 나타내었다. 이는 용매가 좀 더 basic한 조건일수록 부생성물인 BMCHA

**Table 6. The Effect of Additive Amount on TLD Hydrogenation**

Run	Additive (wt%)	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
22	none	5	94.63	0.23	75.94	2.86	19.47	1.50
23	0.1	5	97.36	0.30	78.86	3.36	16.80	0.68
24	1.0	5	99.14	0.24	85.30	6.52	7.44	0.50
25	5.0	5	99.10	0.21	92.73	3.87	1.22	1.97
26	10	5	99.00	0.22	92.82	3.38	1.00	2.58
27	15	5	99.40	0.21	94.38	3.26	0.70	1.45

(TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%, Additive; LiOH · H<sub>2</sub>O).



**Figure 12. The effect of additive on TLD hydrogenation; (a) TLD conversion, (b) MCHA selectivity (TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Temperature; 120 °C, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%, Additive; LiOH · H<sub>2</sub>O).**

의 생성이 증가함을 보여주는데, aniline 화합물의 수소화반응[7]에서도 유사한 경향이 보고된 바 있다. ethanol과 IPA에서는 반응속도와 MCHA의 선택도가 유사하였지만 DPA와 MBP의 생성률이 IPA에서 더 적게 나타남을 알 수 있었다.

**Table 7. The Effect of Temperature on TLD Hydrogenation with Additive**

Run	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)				
				CHE	MCHA	MCH	BMCHA	DPA & MBP
28	100	5	99.53	0.27	94.16	3.24	1.34	0.99
29	120	5	99.10	0.21	92.73	3.87	1.22	1.97
30	140	5	99.52	0.20	78.92	4.10	2.10	14.68

(TLD 25 g, H<sub>2</sub> pressure; 50 atm, Agitation speed; 900 rpm, Solvent; IPA 50 mL, Catalyst; Ru/C 5 wt%, Additive; LiOH · H<sub>2</sub>O).

### 3.5. 첨가제(LiOH · H<sub>2</sub>O)에 의한 영향

Aromatic amine류의 촉매 수소화 반응에서 여러 가지 alkali 첨가제에 의한 효과에서 LiOH · H<sub>2</sub>O가 다른 alkali 첨가제보다 높은 활성과 낮은 가수분해반응을 나타내었다[7]. 본 실험에서는 촉매를 modify 시키지 않고 따로 solid 형태의 LiOH · H<sub>2</sub>O를 첨가제로 투입하여 *in situ*로 반응시켰다. 첨가제의 량에 따른 전환율과 선택도 변화 실험 결과는 Table 6과 Figure 12에 나타내었다. 첨가제가 없을 경우 전환율은 94%, MCHA의 선택도는 75%였는데, 첨가제가 0.1 wt%로 소량 투입되도 반응 속도는 증가 하고 MCHA 선택도도 증가함을 나타내었다. 첨가제가 1.0 wt% 이상 투입 될 때부터 MCHA 선택도가 크게 증가하는데 5 wt% 이상에서는 반응속도와 선택도가 일정하게 나타남을 보여주었다. Alkali 첨가제 투입에 따라 반응속도가 증가한 것은, 이는 아닐린계 화합물의 수소화 시 발생하는 2차 아민 및 암모니아로 인한 촉매의 피독현상이 완화되기 때문인 것으로 사료된다[8]. 즉, 알칼리가 금속에 전자를 풍부하게 하여 촉매에 흡착된 암모니아가 쉽게 떨어져 나가게 함으로써 촉매 피독에 의한 반응속도의 감소를 방지한 것으로 생각되어진다[14]. 촉매만으로 반응을 수행하였던 이전의 결과에서는 BMCHA의 생성률이 약 19.47%로 높은 결과를 나타내었으나 alkali가 투입됨에 따라 BMCHA가 거의 소멸되고 MCHA의 선택도가 94.3%까지 증가 되었다. Alkali 투입에 따른 MCHA의 증가는, alkali 첨가제가 촉매의 전자를 풍부하게 해서 촉매표면의 MCHA가 바로 탈착되게 하여 다른 중간체들의 BMCHA로의 반응을 억제하고 MCHA로의 선택도를 증가시키는 것으로 사료되었다. 다른 aniline 화합물의 수소화반응[7]에서도 alkali 첨가제의 첨가로 dimer의 형성이 억제되는 결과를 나타냄으로써 본 연구에서의 결과와 유사한 결과를 보여주었다.

Table 7은 고온반응에서 첨가제(LiOH · H<sub>2</sub>O)가 미치는 영향을 나타내었다. 첨가제를 사용하지 않았던 Table 2의 결과와 비교하였을 때 온도가 높아질수록 첨가제 사용에 따른 MCHA의 선택도 항상 폭은 줄어들었다. 고온반응에서도 BMCHA의 선택도 감소 효과는 뚜렷하였으나 반응온도 증가에 따라 DPA와 MBP의 생성이 크게 증가함으로써 alkali가 암모니아와 용매간의 반응에는 큰 영향을 미치지 못함을 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Ru/C 촉매를 이용한 TLD의 MCHA로의 선택적 수

소화 반응에 대한 여러 공정변수와 additive (LiOH · H<sub>2</sub>O)의 영향에 대하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

반응온도에 따른 효과에서는 120 °C 이하의 낮은 온도에서는 반응 속도는 느리지만 고온에서보다 MCHA 선택도가 높게 나타났고 140 °C 이상의 고온에서는 반응 속도는 빠르나 DPA, MBP와 BMCHA의 증가로 MCHA의 선택도가 감소하여 140 °C 이상의 고온에서는 TLD 수소화 반응이 적합하지 않음을 알 수 있었다. 또한 DPA와 MBP의 생성은 온도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 고온에서 생성되는 여러 부반응물들의 상호반응으로 나타남을 알 수 있었다. 반응 압력에 따른 영향에서는 시간당 반응속도의 차이는 거의 없었으나, BMCHA는 압력이 증가할수록 증가함을 나타내었다. 촉매량의 변화에 따른 영향은 촉매반응의 일반적인 경향에서 나타나는 바와 같이 촉매의 양이 증가할수록 반응 속도는 빨라지고, 선택도 또한 높아지는 것을 확인 하였다. 촉매량의 증가에 따라서 반응 중간체들의 흡착, 탈착이 빨라져 반응속도도 증가하고 선택도 또한 상승하는 것으로 사료된다. 반응 용매에 따라 반응 속도 및 선택도의 현저한 차이를 보였다. 일반적으로 저급 alcohol에서는 가수분해반응이 높으며, 1차, 2차 그리고 3차 알콜 순으로 낮게 나타났는데, TLD의 경우에서는 MeOH > BuOH > IPA > EtOH 순으로 가수분해반응을 보여주었다. Ether류인 THF에서 BuOH보다 반응 속도는 느리지만 비교적 높은 선택도를 보였다.

첨가제의 량이 증가할수록 반응성이 급격하게 증가하고 선택도가 20% 이상 상승하였는데 이는 alkali 첨가제가 촉매에 담지된 금속 촉매에 충분한 전자를 공급해 줌으로써 촉매표면에서 암모니아나 2차아민 및 중간 product의 탈착을 용이하게 하여, 여러 부반응물들의 생성을 억제함으로써 높은 반응성과 선택도를 나타내는 것으로 사료되었다.

## 참 고 문 헌

- U. S. Patent 5,219,546 (1993).
- Francesco Siclari. U. S. Patent 3,632,558 (1988).
- T. Minoru, F. Sachiko, and M. Michiya, *J. of Biochemistry*, **117**, 719 (1995).
- U. S. Patent 491,429 (1990).
- P. N. Rylander and D. R. Steele, *Engelhard Ind. Tech. Bull.*, **9**, 19 (1962).
- P. N. Rylander and D. R. Steele, *Engelhard Ind. Tech. Bull.*, **12**, 20 (1963).
- S. Nishimura, T. Shu, and T. Hara, *Bull. Chem. Soc. of Jap.*, **39**, 329 (1966).
- S. Nishimura, T. Shu, and T. Hara, *Bull. Chem. Soc. of Jap.*, **44**, 240 (1971).
- A. E. Barkdoll, D. C. England, H. W. Gray, W. Kirk, and G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1156 (1953).
- U. S. Patent 2,606,924 (1952).
- U. S. Patent 2,606,925 (1952).
- H. Greenfield, *J. Org. Chem.*, **29**, 3082 (1964).
- H.-S. Kim, S.-H. Seo, H.-J. Lee, S.-D. Lee, Y.-S. Kwon, and I.-M. Lee, *J. Mol. Cat. A*, **132**, 267 (1998).
- M. Curaya and S. Sprenger, *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 77 (2004).