

## 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene의 액상 환원에 의한 2-(2'-benzotriazol-2'-yl)의 제조

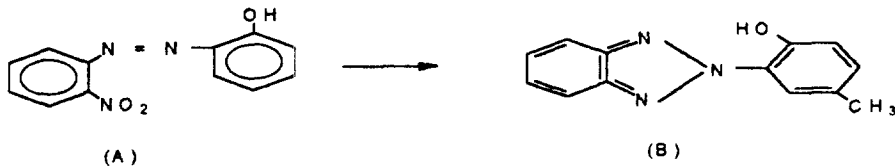
최주홍 · 이정원  
경상대학교 화학공학과

### The Preparation of 2-(2'-benzotriazol-2'-yl) from the Liquid Phase Reduction of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene

Joo hong, Choi and Jeong Weon, Lee  
Dept. Chem. Eng., Gyeongsang national U., Chinju 660-701, Korea

#### 서론

2-(2'-benzotriazol-2'-yl)[형 B]는 상품명으로 티누빈 P로 불리며, 화학약품, 폴리머, 플라스틱, 화장품 기타 투명성을 요구하는 제품의 자외선 흡수제로써 우수한 특성을 지니고 있다. 티누빈 P는 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene[메틸아조 염료; 형 A]를 환원하여 제조하며 환원제에 따라서 여러가지 공정이 소개되어 있다. 재래로 많이 사용되고 있는 가성소오다-아연 공정[1,2]는 제품 분리단계가 복잡하고, 아연 슬러지와 오염폐수를 다량 배출하기 때문에 경제성과 환경오염 측면에서 많은 문제점을 갖고 있다.



Pd/C 촉매에 의한 환원법은 상기의 문제점들을 극복하기 위한 흥미있는 공정으로 알려졌다. 발표된 특허들[3-5]에 의하면 수소 분위기에서 환원 반응을 진행시킨 후에 고체 촉매가 제품으로 부터 쉽게 분리되어 재생되고 제품 수율이 우수하다. 그러나 본 공정은 아직 까지 명확하게 해석되지 않았다. 더구나 담체로 사용하는 활성탄소는 그 재료와 처리에 따

라 매우 다양한 기능을 갖고, 촉매 제조시에도 경우에 따라서 많은 특성 차이를 보인다. 본 연구에서는 티누빈 P의 제조 목적에서 본 메틸아조 염료의 환원 반응 특성을 실험적으로 조사하였다.

## 실험

촉매 제조에 사용된 활성탄은 Yakuri Pure Chem. 제품으로써 특별한 정제처리 없이 사용하였다. 불순물로서 회가 5.32%, 황이 0.63%, 그리고 K, Cu, Re 등의 금속분이 1.51% 함유되어 있다. 이러한 불순물은 400°C에서 질산으로 처리하여도 대부분 잔류되었다. Pd/C 촉매는 PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, 그리고 Pd(AcAc)<sub>2</sub> 들을 각각 수용액에 용해하여 초기 함침 방법으로 제조되었다. Pd-Pt 합금촉매는 PdCl<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>의 공침으로 제조되었다. 환원반응은 100ml의 스텐레스 스틸 고압 반응기에서 수행되었다. 생성물은 AT-1 캐필러리 칼럼으로 분리하여 GC의 FID로 분석되었다.

## 결과 및 고찰

메틸아조 염료의 최적 환원반응 조건을 구하기 위하여 여러가지 반응 조건을 도입하였다. 반응에 있어서 물의 첨가는 반응활성을 증가시켰으나 선택도에 큰 영향을 미치지 않았다. 상기에서 보인 활성력의 증가는 평형 이전의 값이긴 하지만 반응 평형적인 관점에서 보면 물의 존재는 평형전환율을 감소시키는 요인이다. 이와 같은 현상의 규명은 좀 더 많은 연구를 요하는 부분이다. 일반적으로 상용 공정에서 소량의 물이 첨가되는 것으로 특허에 소개되어 있다.

메틸아조 염료의 환원반응은 염기성 분위기에서 유리하게 진행된다. Xylene을 용매로하여 반응시키는 경우 아민류의 염기성을 주로 사용하는데 본 연구에 의하면 n-butylamine이 적합하였다. N-butylamine의 양은 반응활성과 선택도에서 4.8 부피울일 때 최적점을 보였다.

특허상에서 환원 반응은 35°C와 65°C의 2단계 반응으로 소개되었지만 [4,5] 본 연구에서 수행한 소형 반응기의 경우 65°C의 1단계 반응으로서도 비슷한 생성물 수율을 얻었다. 따라서 대량의 상용반응 시스템에서도 온도 조절을 잘 할 경우 1단계 반응이 가능한 것으로 보인다.

생성물의 수율은 고압이 유리하였다. 반응온도에 따라서는 고온일 수록 전환율이 증가되지만 고온에서 메틸아조 염료의 분해가 급격히 진행되기 때문에 60°C와 70°C 사이의 온도가 최적이었다.

본 연구에서 촉매의 처리와 환원조건에 따라 환원반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 여러가지 촉매를 제조하였다. 담체의 전처리로서 고온 수소처리, 질산, 염산, 과산화수소 처리 등을 수행하였다. 담체의 전처리로서 두드러진 차이를 보인 것은 질산처리의 경우로서 catboxyl 기와

같은 표면기 산소가 많이 존재하였다[6-9]. 염산처리의 경우  $\text{PdCl}_2$ 로 제조된 촉매에 비하여 팔목할 만한 량의 염산을 보유하지 않았다. 이들 표면기들은 제조조건 보다는 촉매의 수소에 의한 환원 조건에 크게 영향을 받았다. 본 반응에 사용된 촉매의 팔라듐 입자 크기는 XRD와 TEM 분석에 의하면 100Å 이하이다. Fig. 1에 수소(CH2-1) 및 질산처리 담체(CON-1)로 제조된 촉매 처리되지 않은 것(CAS-1)에서 수행한 반응활성을 비교하였다. 이들 촉매는 100°C에서 수소 환원처리된 것으로서 질산처리 촉매의 경우 반응초기에 수소 소모량이 전혀 없는 것을 보인다. 그러나 일정 시간이 지난 후에 수소의 소모량을 보였다. 이는 이 촉매의 환원이 100°C에서는 이루어지지 않은 것을 의미했다. Fig. 2에 보인 촉매의 환원 온도에 따른 반응성을 보면 이해가 되는 현상이다. 촉매의 환원온도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 300°C가 최적이었다. 따라서 Pd/C 촉매가 메틸아조 염료의 반응성에 미치는 영향은 그 제조조건 보다는 팔라듐의 환원 상태에 크게 의존하였다.

팔라듐과 백금을 공침하여 제조된 촉매의 경우 Fig. 4와 같이 전환율에 최적점을 보이는 상승효과를 나타냈다. XRD의 관찰에 의하면 이들 두 금속의 적절한 혼합에 의하여 금속 구조가 변화되는 것으로 나타났다.

## 결 론

Pd/C 촉매로써 메틸아조 염료를 수소 환원반응시켜서 티누빈 P를 제조하는 공정의 반응조건과 촉매의 특성을 조사하였다.

상기 반응은 반응물의 함량비 및 반응조건에 따라서 최적점을 보였다. 특히 소량의 물의 첨가로 반응의 활성이 증가되었다. 촉매의 형성과정에 여러가지 변화를 주어 제조를 하여 이들의 영향을 보았다. 본 반응에서는 촉매 제조의 조건보다는 촉매의 환원 조건에 큰 영향을 받았다. 팔라듐과 백금의 공침 촉매가 활성을 향상시키는 것이 관찰되었다.

## 참고문헌

1. Elbs, Ko, et al., J. Prakt. Chem., 108, 204 (1924).
2. Houston, G.B.Jr., and Somerset, N.J., U.S. Patent No. 3,773,751.
3. Naohiko, F., Kazunoby, K. and Kunitoshi, I., Japanese Patent Publication No. 5934/1962
4. Naohiko, F., Kazunoby, K. and Kunitoshi, I., European Patent Application, 0380840/1989.
5. Peterli, H.J., Canadian Patent 1 154 778/1983.
6. White, H.L., Krolewski, C.V. and Ziegler, C.E., Canadian Patent 1 154 779/1993.

7. Ryndin, Yu. A., Stenin, M.V., Boronin, A.I., Bukhtiyarov, V.I., and Iaikovskii, V.I., *Appl. Catal.* 54, 227 (1989).
8. Gurevich, S.V., Et Al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 41(1), 211 (1990).
9. Suh, D.J., Park, T.J. and Ihm, S.K., *Carbon*, 31(3), 427 (1993).

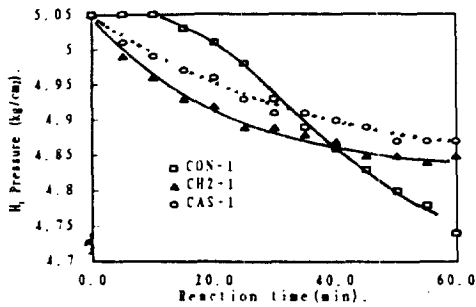


Fig. 1. Hydrogen consumption during the reaction

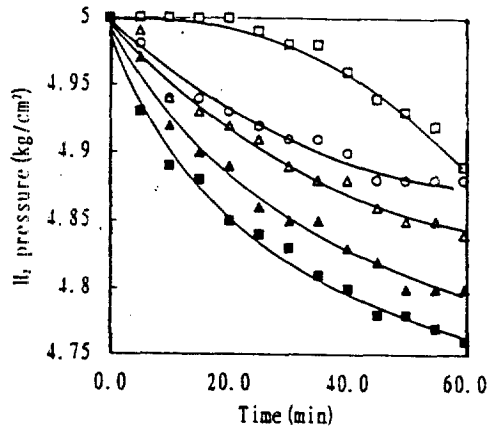


Fig. 2. The effect of reducing temperature of catalyst on the reaction activity.

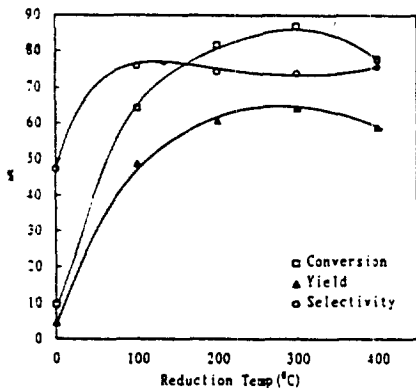


Fig. 3. Performances of catalysts reduced at various temperature.

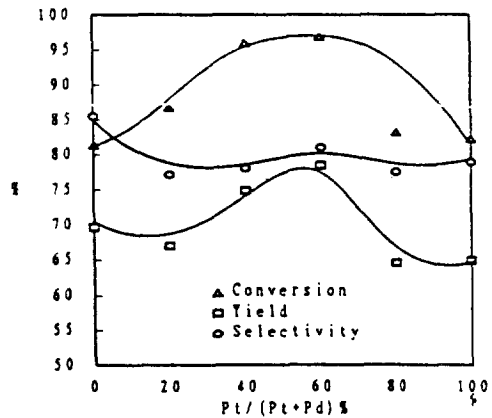


Fig. 4. The synergistic effect of Pd-Pt Catalyst.