

Aniline 의 염소화에 의한 2,4,6-Trichloroaniline 합성반응에 관한 연구

김철웅 · 진항교 · 이수복 · 이정민

한국화학연구소 화학공학부
(1989년 10월 12일 접수, 1990년 1월 22일 채택)

A Study on the Synthesis of 2,4,6-Trichloroaniline by Chlorination of Aniline

Chul-Ung Kim, Hang-Kyo Jin, Soo-Bok Lee and Jung-Min Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 12 October 1989; accepted 22 January 1990)

요 약

클로로포름을 용매로 사용하는 아닐린 염산염의 염소화에 의한 2,4,6-트리클로로아닐린 합성반응의 반응 mechanism 을 제시하고 반응속도론적으로 고찰하였다. 10-40°C의 온도범위에서 얻어진 실험결과와 제시한 반응 mechanism 에 따른 반응속도식을 이용하여 반응속도상수를 구하였다. 이 반응속도상수를 이론적인 반응속도식에 적용하여 얻어진 결과가 실험결과와 아주 잘 일치하였다. 아닐린 염산염으로부터 2,4,6-트리클로로아닐린으로 진행되는 반응속도가 2,6-디클로로아닐린으로 진행되는 반응속도에 비해 9배 빠르고, 이들 두 반응의 활성화에너지는 거의 비슷하다. 따라서, 반응온도 조절에 의한 TCA 수율증가는 기대할 수 없고, 얻을 수 있는 2,4,6-트리클로로아닐린의 최대 수율은 90% 정도이다.

Abstract—For the chlorination of aniline salt to synthesize 2,4,6-trichloroaniline in the solvent of chloroform, the reaction mechanism was suggested and the reaction kinetics was examined. The reaction rate constants were estimated by using the experimental results obtained in the range of 10-40°C and the equations of reaction rates, which were derived from the reaction mechanism. The results calculated by applying the reaction constants to the theoretical equations of reaction rates were well agreed with experimental results. The reaction rate of formation of 2,4,6-trichloroaniline from aniline salt is 9 times greater than that of 2,6-dichloroaniline, and the activation energies of these two reactions are almost same. Therefore, the increase of 2,4,6-trichloroaniline yield cannot be expected by controlling the reaction temperature, and the obtainable maximum yield of 2,4,6-trichloroaniline is about 90%.

1. 서 론

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 아닐린, 페놀, 초산 및 지방족 탄화수소 등의 염소화반응은 상업적 규모로 실현되어 다양한 정밀화학 제품을 생산하는데 이용되고 있

다[1].

본 논문은 아닐린의 염소화에 의한 2,4,6-trichloroaniline(이하 약칭 TCA) 합성에 관한 것이다. TCA는 아조염료, 살충제, 제초제, 칼라사진 중간약제 등으로 유용하게 사용되어진다[2]. 이러한 TCA의 합성방

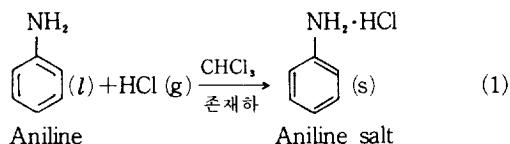
법에는 여러 가지 방법이 제안되어 있다[3]. 아닐린을 사염화탄소 용매에서 염소화하는 방법, 벤젠의 존재하에서 아닐린 염산염을 설퍼릴 클로라이드로 처리하는 방법, 아닐린을 10배 이상의 이황화탄소에 용해하여 건조 염소가스를 주입하는 방법, 2,4-디클로로아닐린을 염산 중에서 염소화하는 방법, 2,4,6-트리브로마닐린을 농염산과 200-240°C에서 가열하는 방법, 클로로포름 중에서 아닐린 염산염에 염소가스를 주입하는 방법, 또한 아닐린 술폰산류를 무기강산 수용액에서 염소화하는 방법 등이 알려졌다. 이들 방법은 출발원료의 입수 용의성, 유기용제와 염소화제의 가격 및 공해문제 등에 있어서 공업적으로 실용화하는데 각기 장, 단점을 가지고 있다. 일반적으로 불활성 유기용매 중에서 아닐린을 출발물질로 염소화하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이때, 아닐린을 직접 염소화시키면 불순물의 다량 생성으로 수율 및 순도 저하의 원인이 되므로 아닐린 염산염의 형태로 염소화하고 있다[3, 4]. 일반적으로 유기용매하의 아닐린 염산염의 염소화반응은 0-40°C의 온도범위에서 행하여지고 있다[5].

아닐린 염산염의 염소화에 의한 TCA 합성은 1950년대부터 연구가 수행되어 선진국에서는 상업화되어 왔다. 그러나, 화학공학 견지의 반응해석에 대해서는 알려진 바 없다. 본 연구에서는 TCA의 국내 개발의 일환으로 아닐린 염산염의 염소화반응을 거시적인 반응속도론적으로 고찰하고 이로부터 반응 mechanism을 제안하고자 한다.

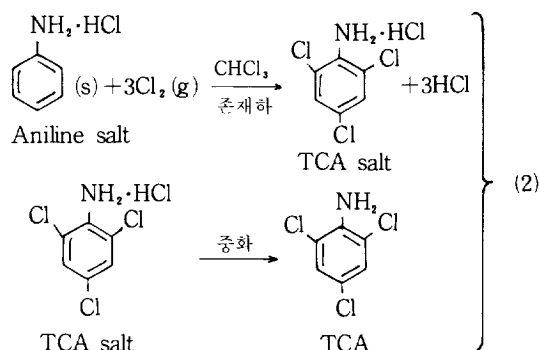
2. 이 론

2-1. 반응식

아닐린의 염소화반응은 반응 전에 아닐린의 아민기를 보호하기 위하여 클로로포름 용매 중에서 아닐린을 염화수소 가스와 반응시켜 아닐린 염산염을 만든다.

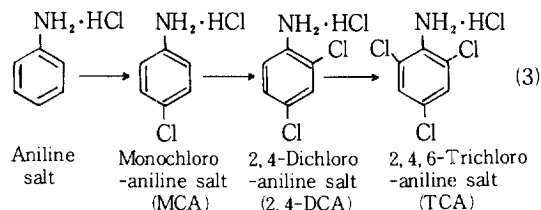


여기에 염소가스를 공급하여 TCA 염산염을 얻고, 이것을 중화하여 목적물 TCA를 얻는다. 본 연구는 아닐린 염산염으로부터 TCA 염산염을 얻는 염소화반응에 관한 것이다.



2-2. 반응 mechanism

아닐린 염산염의 염소화에 의한 TCA 염산염 생성반응은 아래와 같은 단계적 과정을 거치는 것으로 보고되어 있다[6]. 그러나,



실험결과, 반응 중에 나타나는 반응물, 반응중간체 및 생성물은 모두 4개의 성분이고, 이들은 각각 아닐린, monochloroaniline salt (MCA), 2,6-dichloroaniline salt (2,6-DCA), 2,4,6-trichloroaniline salt (TCA)인 것으로 밝혀졌다(Fig. 2 참조). 또한 중요한 사실은 반응 중에 생성되는 2,6-DCA는 반응 초기(아닐린이 다량 존재할 때)에 생성되고 그 이후에는 생성 또는 소멸되지 않는다는 것이다(Fig. 3-6).

이들을 종합적으로 검토해 볼 때, 아닐린 염산염의 염소화에 의한 TCA 염산염 생성반응은 단순히 식 (3)과 같은 과정만을 거친다고 할 수 없다. 이와 같은 실험결과를 설명하기 위해서 본 연구에서는 식 (3)의 반응외에 2개의 Cl⁻ 이온이 거의 동시에 아닐린 염산염의 2,6 위치에 붙어 2,6-DCA가 생성되는 반응을 고려하게 되었다. 2,6-DCA가 생성된 후에 4(para)의 위치에 Cl⁻ 이온이 추가로 붙지 않는 것으로 가정한다. 또한, 반응 중에 2,4-DCA가 보이지 않으므로, MCA가 생성된 후 2개의 Cl⁻ 이온이 거의 동시에 2,6 위치에 붙어 TCA가 생성되는 것으로 가정한다. 이상의 내용을 정리하면, 아닐린 염산염의 염소화에 의한 합성반응은 다음과 같은 과정을 거치는 것으로 표현할 수 있다.

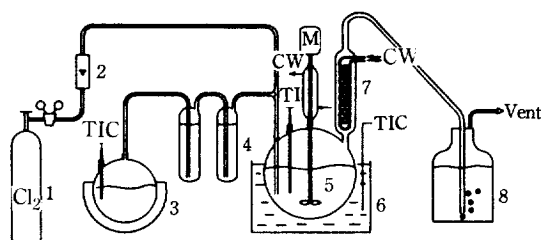


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

1. Cl₂ cylinder
2. Rotameter
3. HCl gas evaporating system
4. H₂SO₄ trap
5. Reactor
6. Constant temperature bath
7. Condenser
8. Scrubber(25% NaOH)

CW: Chilled water

TI: Thermometer

TIC: Temperature indicating & controller

을 얻을 수 있다. D_s 는 $t \rightarrow \infty$ 일 때의 D 값을 의미한다. 실험자료로부터 D_s 를 구할 수 있으면 식 (16) 또한 반응속도상수 계산에 이용할 수 있다.

본 논문에서는 실험자료로부터 $k_1 + k_3$, t_a 와 D_s 를 구하고, $k_1 + k_3$ 값, 식 (15)와 (16)을 연립하여 반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 값을 추정하였다.

3. 실험

3-1. 반응시료

본 실험의 반응원료는 아닐린, 염화수소, 염소이며 용매로써 클로로포름을 사용하였다. 아닐린과 클로로포름은 순도 99% 이상인 국산 1급시약을 사용하였다. 염소는 순도 99.5% 이상인 우인화학 제품을 사용하였다. 또한, 염화수소는 시약급 35% 염산을 가열하여 방출되는 가스를 황산트랩에 통과하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

아닐린 염산염의 염소화반응 중에 나타나는 생성물의 확인을 위해 일본화광순약(주) 제품의 2,4-DCA, 2,6-DCA, 3,4-DCA와 TCA를 구입하여 사용하였다.

3-2. 실험장치

실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 반응 system은 교반기가 설치된 4-neck의 1l 둥근플라스크와 냉매에 의해 순환되는 냉각기, 가스주입관 및

Table 1. Analysis conditions for HPLC

Stationary phase	Lichrosorb RP-18, 4.6mm ID × 25cm H
Mobile phase	Methanol(4) + Water(1), flow rate: 1 ml/min
Detection	UV detector, wavelength: 243 nm
Pressure	120 torr

온도제로 이루어져 있다. 반응의 온도유지를 위하여 항온순환기를 사용하였다. 염화수소 발생장치는 500ml 둥근플라스크, 가열기와 온도조절기, 수분제거를 위한 황산트랩으로 이루어졌다. 염소는 실린더에서 유량계를 통해 반응기에 주입하였다. 또한, 반응 중 발생한 염화수소 및 과잉 염소를 중화처리시킬 수 있는 25% NaOH 중화조를 설치하였다.

3-3. 실험방법

반응기(1000 ml)에 아닐린 0.5 mole(40.56g) 및 클로로포름 600 ml를 넣고 교반시킨다. 반응기내 온도를 0-10°C로 낮게 유지한다. 여기에 염화수소 발생장치에서 35% 염산을 60°C로 가열하여 발생하는 염화수소를 도입한다. 반응이 진행되면서 반응기내에 흰색의 아닐린 염산염 고체가 형성되기 시작한다. 반응이 완료되면 더 이상 염화수소가 반응에 참여하지 않고 배출된다. 이 때부터 30분간 염화수소 가스를 더 반응기에 과잉으로 주입한 후 아닐린 염산염 생성반응을 종결시킨다. 염소화반응을 위해 반응기내 온도를 원하는 온도로 유지시킨다. 염소가스를 유량계를 통해 1l/min로 일정하게 유지하면서 반응기에 주입하여 염소화반응을 진행시킨다. 반응 중 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 HPLC로 분석한다. 반응 중 증발하는 용매는 냉각기에서 냉각되어 반응기내로 회수된다. 반응 중 발생하는 염화수소와 과잉 염소가스는 25% 가성소다 중화조에서 완전 흡수, 중화시킨다.

3-4. 분석

아닐린 염산염의 염소화반응 진행과정 중의 생성물 농도분석에 HPLC를 이용하였다. Table 1에 HPLC 분석조건을 정리하였다. Fig. 2에 반응물의 전형적인 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서 MCA, DCA, TCA 외의 부산물 생성이 없음을 알 수 있다.

반응 중 반응액 중에 존재하는 것으로 보이는 MCA, DCA 이성체 및 TCA의 확인을 위해, 일본화광순약

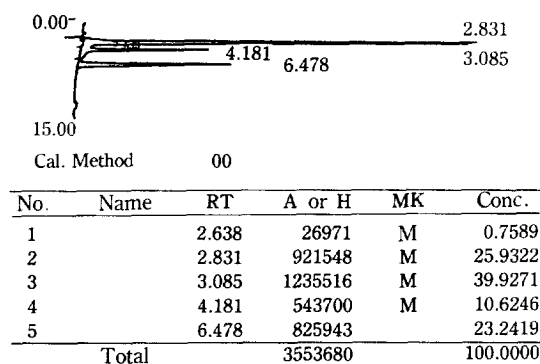


Fig. 2. A typical result of HPLC analysis.

1. Aniline salt
2. Monochloro aniline salt
3. Dichloro aniline salt
4. Trichloro aniline salt

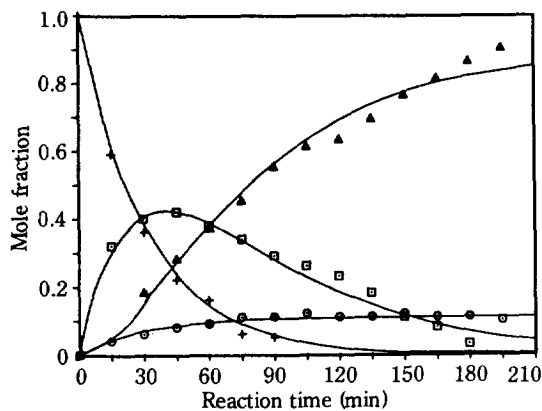


Fig. 3. Concentration variations of reactants as a function of time at 10°C (+: Aniline salt, □: MCA, ○: DCA, △: TCA, —: calculated).

(주) 제품의 시료를 이용한 HPLC retention time 비교, LC-MS 및 G.C. 분석결과를 이용하였다. 그 결과, MCA 및 TCA를 확인하였고, DCA는 2,6-DCA인 것으로 밝혀질 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 아닐린 염산염의 염소화반응 실험결과

반응온도 10, 20, 30 및 40°C에서 아닐린 염산염의 염소화반응에 관한 실험결과를 각각 Fig. 3-5와 6에 나타내었다. 일정온도에서 반응시간에 따라 반응물 중의 아닐린 염산염은 지수함수로 감소하는 경향을 보이며

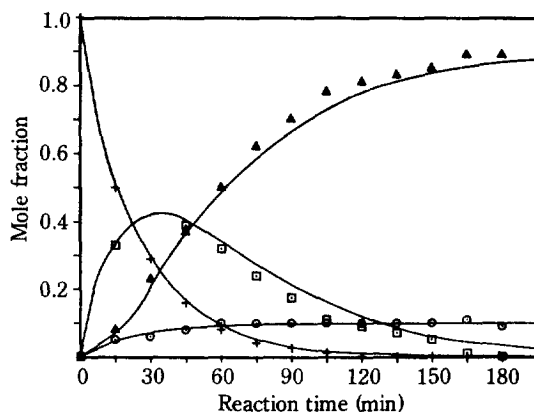


Fig. 4. Concentration variations of reactants as a function of time at 20°C (+: Aniline salt, □: MCA, ○: DCA, △: TCA, —: calculated).

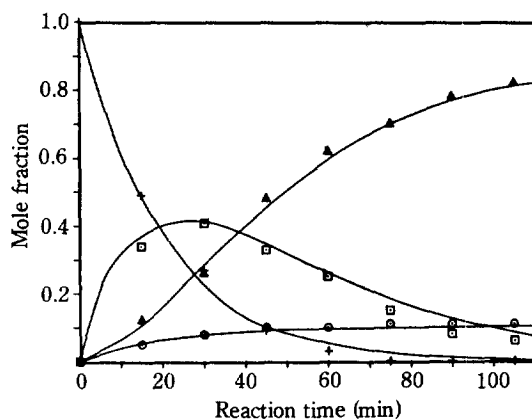


Fig. 5. Concentration variations of reactants as a function of time at 30°C (+: Aniline salt, □: MCA, ○: DCA, △: TCA, —: calculated).

MCA는 반응초기에 증가하여 최대치에 도달하였다가 그 이후에는 계속 감소한다. 2,6-DCA는 아닐린 염산염 농도가 약 10몰% 이상인 반응 초기에는 증가하나 반응시간이 경과함에 따라 어떤 일정값에 수렴한다. 또한 TCA는 급속한 상승곡선으로 증가한다. 이와 같은 아닐린 염산염의 염소화반응 경향은 온도에 관계없이 유사하게 나타난다.

MCA는 염소화반응이 진행됨에 따라 TCA로 전환되고, 2,6-DCA는 아닐린 염산염이 다량 존재할 때 생성되어 TCA로 전환되지 않고 반응액 중에 그대로 존재하는 것으로 해석된다. MCA가 TCA로 전환되는 과정은 2개의 Cl^- 이온이 거의 동시에 MCA에 반응하

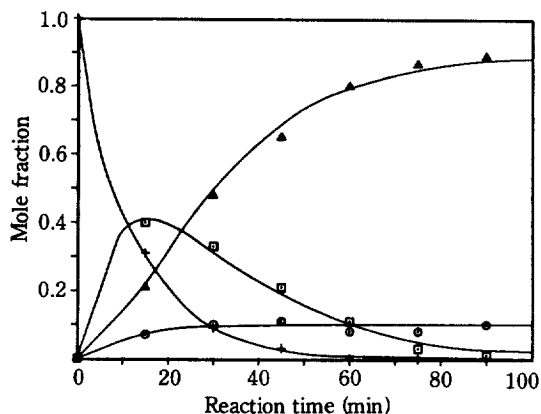


Fig. 6. Concentration variations of reactants as a function of time at 40°C (+: Aniline salt, □: MCA, ○: DCA, △: TCA, —: calculated).

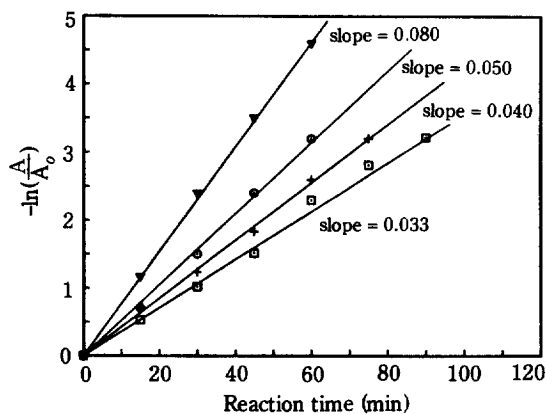


Fig. 7. Estimation of $(k_1 + k_3)$ values (□: 10°C, +: 20°C, ○: 30°C, △: 40°C).

는 것으로 생각할 수 있다. 본 연구의 반응계에서는 2, 6-DCA가 TCA로 전환되는 반응은 화학적으로 거의 불가능할 것으로 추정된다.

4-2. 반응속도상수 및 반응 mechanism

실험결과를 토대로 아닐린 염산염의 염소화반응 mechanism을 식 (4)에 따른다고 가정할 수 있다. 2-3과 2-4에서 상술한 방법으로 반응속도상수를 계산하고, 이 반응속도상수 값을 이용하여 시간에 따른 반응물 농도변화를 예측하고 실험결과와 비교해 본다.

식 (11)에 따르면 반응시간에 따른 $-\ln(A/A_0)$ 변화는 직선으로 표현할 수 있고 이 직선의 기울기가 $k_1 + k_3$ 값이 된다. 반응시간에 따른 아닐린 염산염의 농도변

Table 2. Values of $k_1 + k_3$, D_s and t_B determined from experimental data

Temperature (°K)	$k_1 + k_3$ (min ⁻¹)	D_s (mole fraction)	t_B (min)
283	0.033	0.11	40
293	0.040	0.11	30
303	0.050	0.10	25
313	0.080	0.10	15

Table 3. Values of rate constants estimated from the rate equations

Temperature (°K)	Rate constants (min ⁻¹)		
	k_1	k_2	k_3
283	0.029	0.019	0.0036
293	0.036	0.023	0.004
303	0.045	0.030	0.005
313	0.072	0.050	0.008

화 실험결과로부터 Fig. 7을 얻을 수 있다. 반응시간에 따른 아닐린 염산염의 농도변화가 식 (11)에 잘 맞음을 알 수 있다. 이로부터 반응온도에 따른 $k_1 + k_3$ 값을 구하여 Table 2에 나타냈다. 또한 Fig. 3-5와 6으로부터 2,6-DCA 값이 일정해지는 값(D_s)과 MCA가 최대치에 도달하는 반응시간(t_B)을 각각 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 자료를 이용하여 2-4에서 상술한 방법으로 각 반응의 반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 를 구할 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 결과를 Table 3에 정리하였다.

Table 3에 나타낸 반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 값을 식 (11), (12), (13)과 (14)에 적용하면, 아닐린 염산염의 염소화 반응에서의 반응시간에 따른 반응물 농도변화를 예측할 수 있으며 그 결과를 Fig. 3-5와 6에 실선으로 나타내었다. 실험결과와 계산결과가 아주 잘 일치한다. 이로부터, 앞에서 가정한 반응 mechanism이 타당함을 추론할 수 있다. 즉, 아닐린 염산염의 용매존재하 염소화반응은 식 (4)의 반응 mechanism에 따른다고 결론지을 수 있다.

4-3. 활성화에너지

Table 3의 온도에 따른 반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 의 온도의존성을 파악하기 위하여 Arrhenius plot를 Fig. 8에 보였다. Arrhenius식에 잘 일치함을 알 수 있으며 기울기로부터 얻어진 활성화에너지 값은 Table

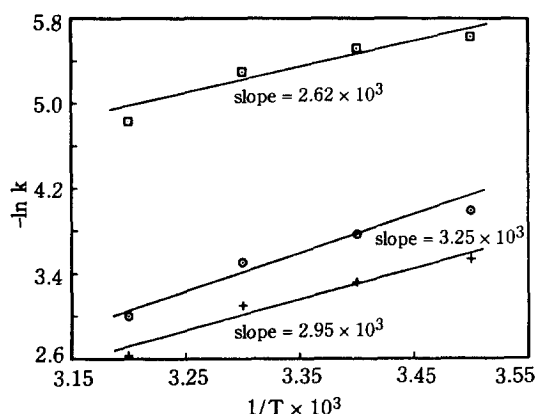


Fig. 8. Arrhenius plot of rate constants (+: k_1 , \circ : k_2 , \square : k_3).

Table 4. Values of activation energies

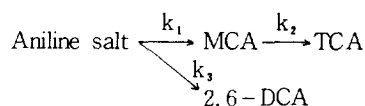
Rate constant	Activation energy(kcal/mole)
k_1	5.86
k_2	6.46
k_3	5.20

4에 나타내었다. 활성화에너지는 5-7 kcal/mole 정도로 큰 차이가 없다. 특히, 아닐린 염산염에서 MCA로 진행되는 반응의 활성화에너지는 2,6-DCA로 진행되는 반응보다 약간 큰 값을 보이지만 별 차이가 없다. TCA가 원하는 생성물일 경우에는 2,6-DCA는 부산물이 되므로 가능한 한 2,6-DCA의 생성이 억제되어야 한다. 그러나, 용매존재하 아닐린 염산염의 염소화에 의한 TCA 합성에서는 활성화에너지가 거의 같은 값이므로 2,6-DCA/TCA의 비를 낮추는 것을 거의 기대하기 어렵다. 또한, Table 3에서 알 수 있듯이, k_3/k_1 이 1/9 정도이므로, 용매존재하의 아닐린 염산염 염소화에 의한 TCA 합성에서는 10% 정도의 2,6-DCA가 부산물로 생성되는 것은 거의 불가피할 것 같다. 즉 TCA의 최대 수율은 90% 정도라고 할 수 있다.

5. 결 론

아닐린의 염소화에 의한 TCA 합성반응의 결과로서 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 용매 존재하 아닐린 염산염의 염소화반응의 반응 mechanism을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



2. 아닐린 염산염에서 MCA로 진행되는 반응의 반응속도가 2,6-DCA로 진행되는 반응에 비해 9배 정도 크다.

3. 각 반응의 활성화에너지는 5-7 kcal/mole 정도이며, 아닐린 염산염으로부터 MCA 생성반응과 2,6-DCA 생성반응의 활성화에너지는 각각 5.86과 5.20 kcal/mole로 거의 같다.

4. 반응온도 조절로 TCA에 대한 2,6-DCA의 생성비율을 낮추기 어렵고, TCA의 최대수율은 90% 정도이다.

NOMENCLATURE

- A : concentration of aniline salt [mole/l]
- A_0 : initial concentration of aniline salt [mole/l]
- B : concentration of monochloroaniline salt [mole/l]
- C : concentration of 2,4,6-trichloroaniline salt [mole/l]
- D : concentration of 2,6-dichloroaniline salt [mole/l]
- DCA : dichloroaniline salt
- D_s : concentration of 2,6-dichloroaniline as reaction time reaches ∞ [mole/l]
- k_1 : reaction rate constant of reaction 1 [min^{-1}]
- k_2 : reaction rate constant of reaction 2 [min^{-1}]
- k_3 : reaction rate constant of reaction 3 [min^{-1}]
- MCA : monochloroaniline salt
- T : absolute temperature [$^{\circ}\text{K}$]
- TCA : 2, 4, 6-trichloroaniline salt
- t : reaction time [min]
- t_B : reaction time when concentration of monochloroaniline salt is maximum [min]

REFERENCES

- MacMullin, R.B.: *Chem. Eng. Progr.*, **44**(3), 183 (1948).
- 中本哲夫: Jap. Patent, 6,061,552 (1985).
- 中本哲夫: Jap. Patent, 8,161,334 (1981).
- 中本哲夫: Jap. Patent, 6,045,551 (1985).
- Orloff, D. and Napolitano, P.: U.S. Patent, 2,675,409 (1954).
- Matsuda, Y., Nishiki, T., Sakata, N. and Nakagawa, K.: *Electrochimica Acta.*, **29**(1), 35 (1984).