

Raney-nickel 촉매에 의한 p-Nitrotoluene의 수소화 반응에 관한 연구

김철웅 · 김범식 · 고재천 · 이정민

한국화학연구소 화학공학연구부
(1991년 6월 18일 접수, 1991년 12월 30일 채택)

A Study on the Hydrogenation of p-Nitrotoluene by Raney-nickel Catalyst

Chulung Kim, Beomsik Kim, Jaechon Koh and Jungmin Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 18 June 1991; accepted 30 December 1991)

요 약

Raney-nickel 촉매에 의한 p-nitrotoluene의 p-toluidine으로의 수소화 반응은 20-60°C, 20-160 psig 정도의 반응조건하에서 100% 전환율을 나타내는 반응이었다. 본 연구에서는 반응속도에 대한 교반속도, 촉매 주입량, 촉매 입자 크기의 변화에 따른 물질전달의 영향을 고찰하고 반응메카니즘과 반응특성을 검토하였다. 용매는 메탄올을 사용하였으며, 교반속도 0-1,200 rpm, 촉매 주입량 0.9-5.2 g, 촉매 입자 크기 20-100 µm 범위에서 실험을 실시하였다. 주어진 변수들의 적절한 범위에서 물질전달 저항이 무시되어 화학반응 단계가 율속단계인 조건을 얻을 수 있었으며, 이를 이론적인 계산에 의해 확인하였다. 이 조건하에서 얻어진 겔보기 활성화에너지는 10.2 kcal/mole이었다. 본 반응은 확인된 중간체들에 의해 Haber가 제시한 반응기구를 따르는 것으로 보였으며, 반응물인 p-nitrotoluene의 감소 곡선에 의한 반응속도의 해석은 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson 반응메카니즘의 비경쟁 흡착모델에 잘 적용되었다. 이 때 얻어진 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$-r_{NT} = k_s \cdot w \frac{\{(K_H/H)P_{H_2}\}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \cdot \frac{C_{NT}}{C_{NT} + \alpha(C_{NT_0} - C_{NT})}$$

Abstract—Hydrogenation of p-nitrotoluene to p-toluidine on Raney-nickel catalyst was such a reaction that showed 100% conversion at the reaction conditions of 20-60°C and 20-160 psig. In this work the mass transfer effect which was observed by the variation of stirring speed, catalyst loading and catalyst particle size on the reaction rate was examined, and the mechanism and characteristics of the reaction were studied. Using methanol as solvent, in some range of stirring speed 0-1,200 rpm, catalyst loading 0.9-5.2 g, catalyst particle size 20-100 µm. It was possible to obtain a reaction condition under which the mass transfer resistance could be neglected and the chemical reaction on the catalyst surface be regarded as the rate determining step. This was confirmed by theoretical calculation and the activation energy of apparent rate constant was about 10.2 kcal/mole. The reaction mechanism was thought to follow the Haber mechanism, considering reaction intermediates detected during the experiments. Also analysis of the reaction rate based on the decreasing rate of p-nitrotoluene indicated that the present reaction could be described by a non-competitive adsorption model of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson reaction mechanism as shown below;

$$-r_{NT} = k_s \cdot w \frac{\{(K_H/H)P_{H_2}\}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \cdot \frac{C_{NT}}{C_{NT} + \alpha(C_{NT_0} - C_{NT})}$$

1. 서 론

p-Nitrotoluene의 수소화 반응은 4B acid, 2-nitro p-toluidine 등의 염·안료 및 농약의 중간체로서 널리 사용되고 있는 p-toluidine의 상업적인 생산에 중요한 반응으로 알려져 있다[1, 2]. 이 반응은 촉매를 사용한 액상 수소화 반응으로서 촉매는 미분 입자 형태의 다양한 종류의 촉매가 사용되고 있는데, 특히 Raney-nickel 촉매가 낮은 온도와 압력의 조건하에서 널리 사용되고 있다[3, 4]. Raney-nickel 촉매를 사용한 p-nitrotoluene의 수소화 반응 연구로서는 촉매 제조시 알칼리 용액에 의한 니켈-알루미늄 합금의 전개 방법에 따른 여러 형태의 Raney-nickel 촉매를 제조한 후 이를 수소화 반응에 적용시켜 최적 전개 조건을 얻는데 집중되어 있다[3, 5, 6]. 또한 수소화 반응에 있어서 pH의 영향[7] 및 촉매 피독의 영향[8], 여러 저장 방법에 따른 촉매의 ageing 효과[4] 등이 연구되고 있다. 액상 수소화 반응에서 일반적으로 용매는 반응의 선택도 및 반응속도에 크게 영향을 미친다. 따라서 용매의 종류 및 변화에 따른 효과 등이 연구되고 있는데, p-nitrotoluene의 액상 수소화 반응에서는 용매로서 메탄올을 주로 사용하고 있다[2, 9]. 이러한 많은 연구에도 불구하고 반응속도 및 반응메카니즘의 규명에 관한 연구는 미비한 상태에 있다.

촉매에 의한 액상 수소화 반응은 기-액-고체의 3상 교반반응으로서 물질전달 단계는 기-액간 물질전달, 액-

고간 물질전달, 촉매 입자 내 물질전달과 화학반응 단계인 촉매 내 반응물 및 생성물의 흡탈착, 표면반응 단계로 이루어진다[10, 11]. 일반적으로 촉매 반응기의 최적 설계 및 촉매 특성에 따른 반응메카니즘의 연구에 있어서 화학반응 단계가 율속단계인 반응조건을 구하는 것은 필수적이다[12]. 따라서 본 실험에서는 비교적 온화한 반응온도와 압력의 범위에서 교반속도, 촉매 주입량, 촉매 입자 크기의 변화에 따른 물질전달의 영향을 고찰하고, 반응메카니즘 및 반응특성을 검토하고자 한다.

2. 실험

2-1. 반응시료

본 실험의 반응 원료인 p-nitrotoluene은 일본 화광순약(주) 제품으로 순도가 99.7%인 시약급을 사용하였으며 용매인 메탄올은 국산 1급 시약으로 순도는 99%였다. 또한 반응에 사용한 수소(H_2)와 purge용 질소(N_2)는 국산 고순도 제품으로 99.9%이상의 순도를 사용하였다. 사용한 촉매는 (주)Fuji-Davison으로부터 구매한 Raney-nickel이며 다음과 같은 특성을 가지고 있다.

함량 : 수분 50%, Al 8-12% + Ni 88-92%

pH(slurry) : 9.5-11

입밀도 : 1.3 g/cm³

2-2. 실험장치

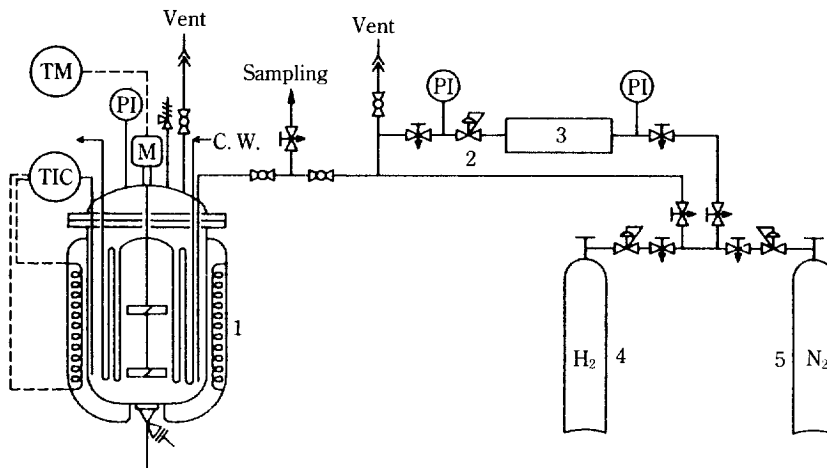


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

1. Hydrogenation reactor

3. Hydrogen reservoir(4.5l)

5. Nitrogen cylinder

TIC : Temperature indicating & controller

TM : Tachometer

2. Line regulator

4. Hydrogen cylinder

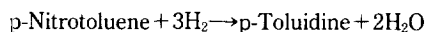
C.W.: Cooling water

PI : Pressure indicator

실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 반응기는 2 l 고압반응기(parr 4540 series)를 사용하였으며, 반응온도는 반응기 외부에 설치한 1.5 KW 용량의 히터와 반응기 내부의 냉각코일에 의하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 잘 조절하였다. 교반기는 2단 터빈형태로서 교반속도는 타코메타에 의해 일정하게 제어되었다. 반응에 참여하는 수소량 측정을 위하여 수소 용기와 반응기 사이에 4.5 l 저장용기를 설치하였으며, 여기에 부착한 압력 조절기에 의해 일정하게 수소를 반응기로 주입하였다. 또한 GC (gas chromatography; Varian 3700) 분석의 시료채취를 위하여 샘플링밸브를 설치하였다.

2-3. 실험방법

p-Toluidine 합성에 관한 화학반응식은



로 나타낼 수 있으며 본 연구에서는 다음과 같은 실험 변수와 범위에서 실험을 실시하였다.

용매 : 메탄올 800 g

반응물 : p-Nitrotoluene 0.8 mole (109.7 g)

촉매 : Raney-nickel 0.9-5.2 g (0.8-4.7%, dry basis)

교반속도 : 200-1,200 rpm

촉매평균크기 : 20, 50, 100 μm

반응온도 : 20-60 $^\circ\text{C}$

반응압력 : 20-160 psig

합성방법은 먼저 고압반응기(2 l)에 반응물인 p-nitrotoluene과 용매인 메탄올의 일부(3/5 정도)를 넣고 질소를 사용하여 3회 정도 반응압력에서 purge 시킨다. 계속해서 촉매인 Raney-nickel과 나머지 메탄올을 주입하고 다시 질소를 사용하여 purge 시킨 후 원하는 반응온도까지 상승시킨다. 반응온도에 도달하면 교반을 잠시 멈추고 수소를 반응압력까지 채운 후 교반과 동시에 반응을 시작한다. 반응은 발열 반응으로서 반응기 내에 설치한 냉각 코일에 의하여 일정한 온도를 유지시킨다. 반응의 진행 정도는 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 GC 분석을 실시하였다. 또한 반응에 소모된 수소량은 수소저장용기에 설치한 압력계의 압력 강하를 시간에 따른 수소의 양으로 환산하여 측정하였다.

2-4. 분석

p-Nitrotoluene의 수소화 반응 진행 과정 중의 생성물의 농도 분석에 GC를 이용하였다. Table 1에 GC 분석 조건 및 결과를 정리하였다. 반응물과 생성물인 p-nitrotoluene과 p-toluidine은 표준시료와 GC-MS 및 GC retention time으로 비교하였으며, 반응 중간체들은 GC-

Table 1. Analysis conditions and results for GC

| | |
|-----------------------|--|
| Column | Capillary column(OV-1) 0.25 mm ID \times 30 mL |
| Flow rate | 2 cm ³ /min N ₂ |
| Detector | FID |
| Injection temperature | 260 $^\circ\text{C}$ |
| Detector temperature | 260 $^\circ\text{C}$ |
| Column temperature | 70 to 250 $^\circ\text{C}$ at 10 $^\circ\text{C}$ /min |
| Retention time | |
| | nitroso- 0.8 min |
| | p-toluidine 1.1 min |
| | p-nitrotoluene 3.2 min |
| | azo- 10.0 min |
| | azoxy- 11.1 min |

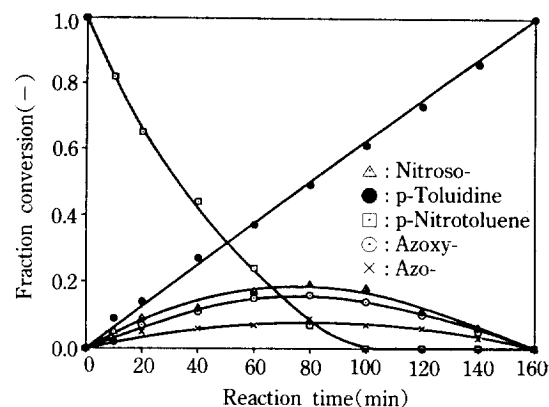


Fig. 2. Fractional conversion with the variation of reaction time(1,000 rpm, 40 $^\circ\text{C}$, 20 psig, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μm size).

MS 분석에 의해 p,p'-nitrosotoluene(이하 약칭 nitroso-), p,p'-azotoluene(이하 약칭 azo-), p,p'-azoxytoluene(이하 약칭 azoxy-)으로 확인하였다. 또한 분석시 반응물과 생성물의 감도차는 무시할 수 있었다. 분석 조건에 따른 열분해는 감지되지 않았으며 재현성있는 분석결과를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. p-Nitrotoluene의 액상 수소화 반응 실험결과

Fig. 2는 반응시간에 따른 각 생성물의 농도분포곡선을 나타내었다. 반응물과 생성물 이외에도 3개의 중간체가 존재하였다. 반응물인 p-nitrotoluene의 농도는 반응시간에 따라 일정하게 감소하였으며 생성물인 p-toluidine의 농도는 반응물과 중간체에 관계없이 선형으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 중간체들(nitroso-,

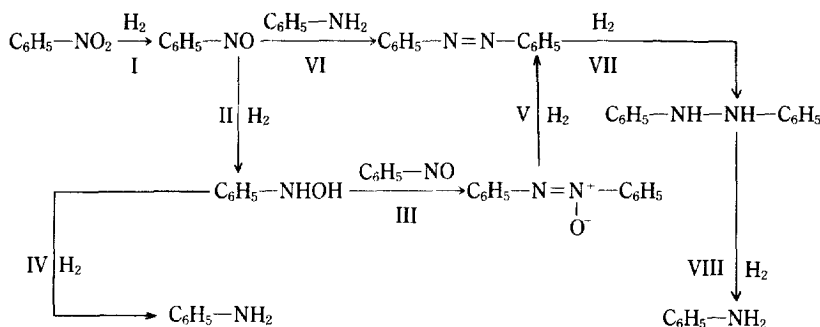


Fig. 3. Nitrobenzene reduction pathways proposed by Haber [13].

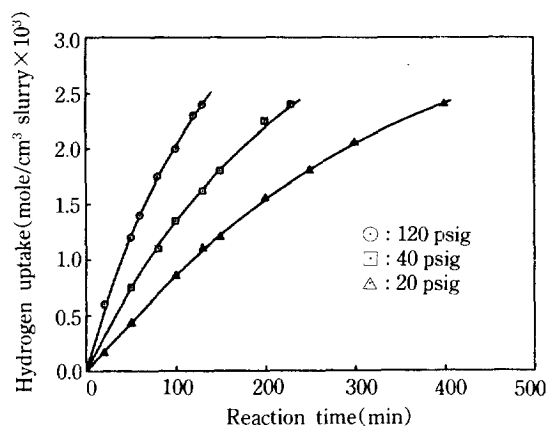


Fig. 4. Hydrogen uptake curve with the variation of reaction time (1,000 rpm, 20°C, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μm size).

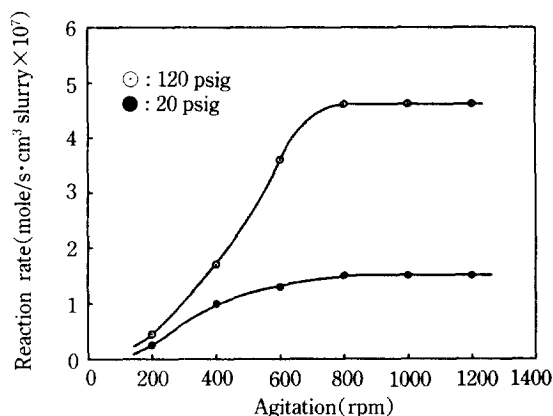


Fig. 5. The variation of reaction rate with agitation (20°C, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μm size).

azoxy-와 azo-)의 농도는 시간에 따라 증가하다가 최대점에 도달한 후 감소하였으며, azo-는 다른 중간체에 비해 비교적 적게 형성되었다. 반응물인 p-nitrotoluene과 중간체들은 최종 생성물인 p-toluidine으로 전환되었다. 이러한 결과는 Fig. 3에 제시한 nitrobenzene의 액상 수소화 반응에 관한 Haber scheme과 중간체 및 각 성분의 농도분포곡선이 유사한 경향을 나타내었다[13-15]. 즉 반응물인 p-nitrotoluene은 여러 중간단계를 거쳐 생성물인 p-toluidine으로 전환되는 반응으로 추정된다. Fig. 4는 반응시간에 따른 반응에 참여하는 수소의 양을 측정한 수소흡수곡선에 관한 실험의 일부를 나타내었다. 기율기인 수소흡수속도는 반응 초기에는 일정하다가 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향이였다. 이러한 결과는 Acres와 Cooper[16] 및 Yao와 Emmett[17]의 타 반응물에 대한 수소화 실험 결과와 같은 경향으로서 반응물이 여러 중간단계를 거친 후 생성물로 전환되는 반응으로 해석하고 있으며 본 실험에서는 GC 분석결과에 의해 이를 확인하였다. 촉

매를 사용한 액상 수소화 반응에서 액상 반응물의 농도는 수소의 농도에 비해 대단히 크며 촉매 표면에 더 강력히 흡착하기 때문에 물질전달의 영향은 수소만의 물질전달을 고려하고 있으며 각 단계에 대한 물질전달식이 제시되어 있다[10, 11, 16]. 따라서 본 실험에서 반응속도(N_o)는 Acres와 Cooper[16]와 같이 수소흡수곡선의 초기속도를 사용하여 실험 변수의 영향을 고찰하였으며, 각 단계에 대해 제시된 이론적인 물질전달식에 적용하였다.

3-2. 교반속도의 영향

촉매에 의한 액상 수소화 반응은 교반속도를 증가시키면 따라 기-액, 액-고간 물질전달을 촉진시키며, 촉매를 용매상에 잘 분산시키는 역할을 한다. Fig. 5는 교반속도의 변화에 따른 반응속도의 관계를 나타내었다. 교반속도는 200-1,200 rpm 범위에서 실험을 실시하였으며, 이 때 반응속도는 반응기 내의 총 용량(slurry)을 기준으로 mole/s·cm³·slurry 단위로 표시하였으며 10^{-7} order였다. 또한 일정한 온도하에서 교반속도를 증가

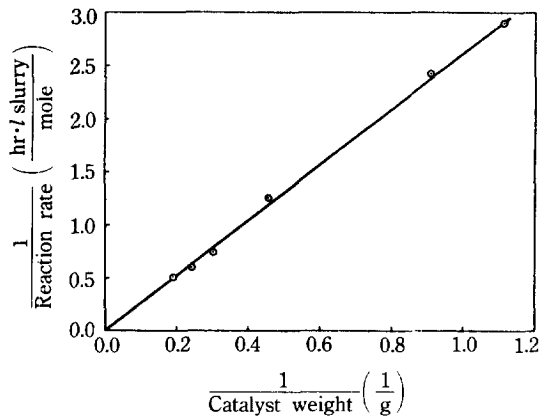


Fig. 6. Reciprocal catalyst weight-reaction rate plot(1,000 rpm, 20°C, 120 psig, R-Ni catalyst; 20 μ m size).

시킴에 따라 반응속도는 증가하는데, 800 rpm 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 또한 이러한 경향은 반응압력과 무관하였다. 즉 800 rpm 이상의 교반속도에서는 물질전달 단계 중 기-액, 액-고간 물질전달의 영향을 무시할 수 있었다. 따라서 다른 실험변수들의 영향은 1,000 rpm의 일정한 교반속도에서 실험을 실시하였다.

3-3. 촉매 주입량의 영향

촉매 주입량의 변화에 따른 반응속도의 실험결과를 식 (1)에 의해 기-액 물질전달의 영향을 고찰하는데 적용하였다[10, 11].

$$\frac{C_r}{N} = \frac{d_b}{6k_1V} + \frac{\rho_p d_p}{6w} \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} \right) \quad (1)$$

즉 반응속도의 역수(1/N)와 촉매 주입량의 역수(1/w)의 도식화는 일정한 절편을 갖는 직선을 나타내는데 기-액 물질전달속도가 액-고 및 촉매 내 반응속도보다 대단히 클 때($k_1 \gg k_2, k_3$) 절편의 값은 0으로서 기-액간 물질전달의 영향은 상대적으로 무시된다. 또한 절편의 존재는 기-액 물질전달의 영향을 나타내며 촉매의 뭉쳐짐 및 피독현상 등의 경우도 알려져 있다[15, 16]. Fig. 6은 촉매 주입량의 역수에 따른 반응속도의 역수와와의 도식화를 나타내었다. 사용한 촉매 주입량은 0.9-5.2 g이었으며, 원점을 지나는 직선의 경향이었다. 따라서 본 실험범위에서는 촉매들간의 뭉쳐짐 및 피독현상은 없었으며, 기-액 물질전달의 영향은 배제할 수 있었다.

3-4. 촉매 입자 크기의 영향

촉매 입자 크기가 작을수록 반응속도는 증가하다가

Table 2. The effect of different particle sizes of catalyst on reaction rate

| Particle size(μ m) | 20 | 50 | 100 |
|--|------|------|------|
| N_o (mole/s·cm ³ slurry×10 ⁷) | 4.61 | 4.61 | 2.58 |

(20°C, 120 psig, 1,000 rpm, R-Ni catalyst: 3.7%)

촉매 입자가 어느 한계로 작아지면 반응속도는 일정해지는 경향을 나타내는데, 이 영역에서 액-고간 및 촉매 입자 내 물질전달의 영향을 무시할 수 있다[2, 10, 11]. 이는 촉매 크기가 작을수록 액상에 대한 촉매의 분산을 증가시켜 액-고 물질전달을 크게 하며 세공 내에서의 확산 경로를 작게 하기 때문이다. 그러나 촉매 입자가 너무 작은 경우, 촉매들간의 뭉쳐짐 현상이 일어나 물질전달속도를 오히려 느리게 한다. 따라서 촉매 입자 크기 변화에 따른 반응속도 실험은 액-고간 및 촉매 내 물질전달의 영향을 고찰하기 위해 실시하였으며, 사용한 촉매의 평균 입자 크기는 20, 50, 100 μ m였다. Table 2에는 촉매 입자 크기에 따른 반응속도의 관계를 나타내었는데 50 μ m 이하에서는 일정한 반응속도 값을 나타내었다. 따라서 본 실험조건에서는 50 μ m 이하의 촉매 입자 크기에서 액-고 및 촉매 입자 내 물질전달의 영향은 무시할 수 있었다.

3-5. 실험결과의 이론식에 적용

기-액 물질전달의 영향은 식 (1)에 촉매 주입량에 따른 실험결과를 적용하여 고찰하였다. 또한 식 (1)에서 기-액 물질전달 단계가 무시되며(즉 k_1V 가 매우 큰 경우), 화학반응속도가 액-고 물질전달속도에 비해 매우 큰 경우($k_3 > k_2$), 촉매 표면에서 수소의 농도는 0에 도달한다. 즉 식 (1)에서 세번째 항만이 남게 되며 $k_2 = 4D/d_p$ 를 적용하면 식 (2)와 같이 액-고 물질전달식을 나타낼 수 있다[16]. 이 식은 실험결과에서 구한 반응속도(N_o)와의 비교에 의해 화학반응 단계와 액-고 물질전달 단계를 구분하는데 사용되고 있다.

$$N = \frac{24D \cdot w \cdot C_r}{\rho_p d_p^2} \quad (2)$$

또한 기-액, 액-고간 물질전달이 무시되는 경우, 입자 내 물질전달과 화학반응 단계와의 유효성 인자(η) 값에 의해 구분된다. η 값은 먼저 실험에서 구한 반응속도(N_o)를 적용하여 식 (3)의 무차원 modulus(ϕ) 값을 계산한다.

$$\phi = (d_p)^2 N_o / 4D_r C_r \quad (3)$$

여기서 η 값은 Satterfield[11]에 의해 제시된 ϕ 값에 따른 η 값과의 도식화에 의해 구한다. 이 도식화는 ϕ 값이 작

Table 3. Mass transfer limitations

| Experiment condition | | | D | C | N/N ₀ | φ | η |
|----------------------|--------|------|---------------------|-----------------------|------------------|--------|------|
| T | P | w | (cm ² /s | (mole/cm ³ | (—) | (—) | (—) |
| °C | (psig) | (μm) | × 10 ⁴) | × 10 ⁵) | | | |
| 20 | 20 | 50 | 0.55 | 0.45 | 30.7 | 0.0024 | 1.0 |
| | | 100 | | | | 2.3 | 0.06 |
| 20 | 120 | 50 | 0.55 | 2.7 | 60.2 | 0.0004 | 1.0 |
| 60 | 120 | 50 | 1.05 | 3.6 | 23.1 | 0.0032 | 1.0 |
| | | 100 | | | | 1.6 | 0.08 |

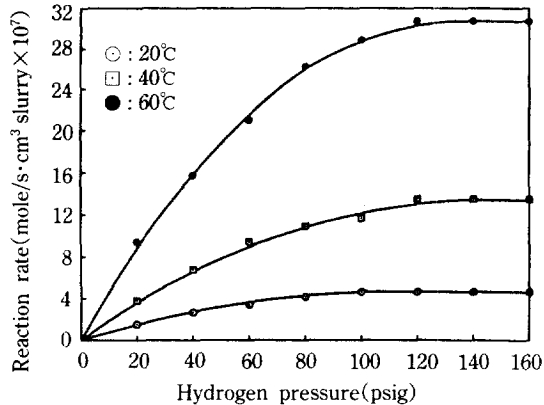


Fig. 7. The effect of hydrogen pressure on reaction rate (1,000 rpm, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μm size).

을수록 η 값은 1.0에 수렴하는데 이 경우, 화학반응 단계가 유효속단계를 물리적인 의미를 나타낸다. Table 3에는 식 (2)와 (3)을 적용한 결과를 나타내었다. N 값의 계산에서 C 는 용매인 메탄올에 녹아있는 수소의 농도로서 수소압력과 Henry 상수와의 관계에 의해 계산하였으며 Henry 상수값은 문헌에서 인용하였다[18, 19]. 또한 확산계수(D) 값은 수소-메탄올계에 대한 Wilke-Chang식을 적용, 계산하였다[11, 20]. Acres와 Cooper[16]는 식 (2)의 N 값과 실험에서 구한 반응속도(N_0) 값의 비교에 의해 $N/N_0=1$ 인 경우, 액-고간 물질전달이나 촉매 내 물질전달이 유효속단계로 해석하고 있다.

실험결과인 Table 3은 주어진 온도와 압력 조건하에서 촉매 입자 크기가 50 μm인 경우 N/N_0 값은 20-60, 100 μm인 경우 N/N_0 값은 1.6-2.3을 나타내었다. 이러한 결과는 Table 2의 결과와 종합해 볼 때, 50 μm 이하의 입자 크기에서 화학반응 단계가 유효속단계를 확인할 수 있었다. 또한 촉매 입자 내 물질전달의 영향을 살펴보기 위하여 식 (3)에 의하여 ϕ 값을 구하고 이에 따른 η 값은 Satterfield에 의해 제시된 도식화에 의해 구하였으며 Table 3에 나타내었다. 계산된 ϕ 값은 10^{-2} - 10^{-4} 으로 아주 작은 값을 나타내었으며, 이에 따른 η 값은

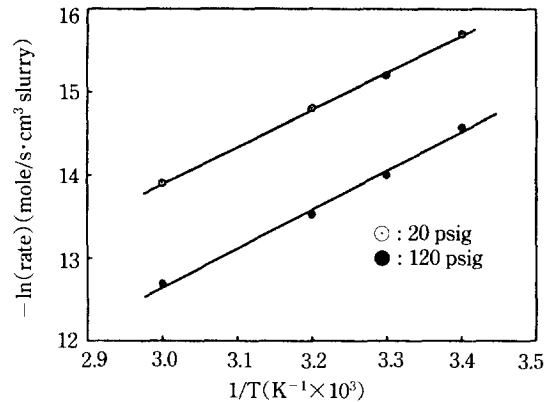


Fig. 8. The effect of hydrogen pressure on reaction rate (1,000 rpm, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μm size).

1.0이었다. 여기서 ϕ 값 계산시 유효확산계수(D)는 굴곡계수(γ)와 관계에 의해 계산되나 금속담지 촉매와 달리 Raney-nickel 촉매는 전표면이 활성을 갖는 sponge 형태로 갖고 있기 때문에[6] $\gamma=1.0$ 로 가정하였다. Table 3의 η 값은 촉매 입자 크기에 상관없이 일정한 값인 1.0을 나타내었으며, 따라서 입자 내 물질전달은 무시할 수 있음을 알 수 있었다.

3-6. 반응압력과 온도의 영향

일정한 온도조건하에서 반응압력의 변화에 따른 반응속도의 영향은 Fig. 7에 나타내었다. 20-60°C의 온도 범위에서 실험을 실시하였으며, 반응속도는 반응온도에 상관없이 반응압력이 증가함에 따라 선형적으로 증가하다가 120 psig 이상에서는 일정해지는 경향을 나타내었다. Acres와 Cooper[16]는 물질전달의 영역에서 실험을 실시하는 경우, 반응압력의 증가에 따라 반응속도가 일정해지는 영역에서 유효속단계가 변하는 경우를 설명하고 있으나 본 실험결과는 Table 3에서 알 수 있듯이 50 μm의 입자 크기하에서는 반응온도와 압력에 무관하게 $N/N_0>1.0$, $\eta=1.0$ 의 값을 나타내었다.

Fig. 8은 일정 압력하에서 반응온도에 따른 반응속도의 영향을 검토하기 위해 Arrhenius 도식화를 나타내었다. 일정한 반응압력인 20 psig와 120 psig에서 반응압력의 영향을 비교하였는데, 두 경우 기울기가 동일한 직선으로 Arrhenius 도식화에 잘 적용되었으며, 이 기울기에 의해 구한 겉보기 활성화에너지 값은 10.2 kcal/mole이었다. 일반적으로 겉보기 활성화에너지 값이 10 kcal/mole 이상을 나타내면 물질전달의 영향을 배제할 수 있으며 화학반응 단계가 유효속단계로 간주하고 있다[13, 16]. 따라서 본 실험에서의 겉보기 활성화에너지 값은 50 μm이하, 800 rpm이상의 조건하에서는 반응은

도와 압력에 무관하게 화학반응 단계가 일속단계였다.

3-7. 반응메카니즘

본 반응은 생성된 중간체의 GC-MS 분석결과로 볼 때 nitrobenzene에 관한 Haber 반응 scheme과 유사한 반응메카니즘을 따르는 것으로 보인다. 정확한 반응속도식을 구하기 위해서는 중간체 전부를 고려한 반응메카니즘으로부터 속도식을 구하여야 하나 이 경우 촉매를 함께 포함해서 속도식을 언급해야 하므로 대단히 복잡하다. 왜냐하면 Haber 반응 scheme을 적용하여 촉매를 고려한 반응속도식을 세울 때 중간체가 3개 이상, 반응경로가 3개 이상으로 최소한 15개 이상의 식이 필요하기 때문이다. 따라서 촉매를 고려하지 않고 반응경로만을 가정하여 속도식을 구하고 실험결과와 비교하였으나 커다란 차이를 나타내었다. 이는 Wisniak과 Klein[21]이 nitrobenzene의 수소화원반응에서 얻은 결론과 일치하였다. 따라서 본 반응에서는 반응물에 대한 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(이하 약칭 L-H-H-W) 메카니즘을 적용하고자 한다. Fig. 7의 결과에서 보여주듯이 반응압력인 수소압력에 대해 반응속도가 증가하다가 일정해지는 경향으로서, 본 반응은 수소와 유기화합물의 흡착 site가 다른 비경쟁 흡착모델로 가정하였으며 이 때 유기화합물이 흡착되는 site는 거의 포화되어 있다고 간주하였다[22, 23].

$$-r_{NT} = k_s \cdot w \frac{(K_H/H)P_{H_2}C_{NT}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \cdot \frac{C_{NT}}{C_{NT} + \sum(\alpha_i C_{B_i})} \quad (4)$$

여기서 $\alpha_i (=K_{B_i}/K_{NT})$ 는 p-nitrotoluene에 대한 상대흡착비(relative adsorptivity)를 의미하며 이는 농도에 무관하게 α 로 일정하고, dimer(azo-, azoxy-) 중간체들에 대하여 $\alpha_i = 2\alpha$ 가 성립한다고 가정하였다. 즉, azo-, 와 azoxy-는 nitroso-, p-toluidine에 비하여 2배 정도의 흡착비를 갖는다고 가정하였다. 따라서 식 (4)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$-r_{NT} = k_s \cdot w \frac{(K_H/H)P_{H_2}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \cdot \frac{C_{NT}}{C_{NT} + \alpha(C_{NT_0} - C_{NT})} \quad (5)$$

또한 본 합성에서 수소압력을 일정하게 유지하였으므로 식 (5)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_{NT} = \frac{k_s' C_{NT}}{C_{NT} + \alpha(C_{NT_0} - C_{NT})} \quad (6)$$

$$\text{여기서, } k_s' = k_s \cdot w \frac{(K_H/H)P_{H_2}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \quad (7)$$

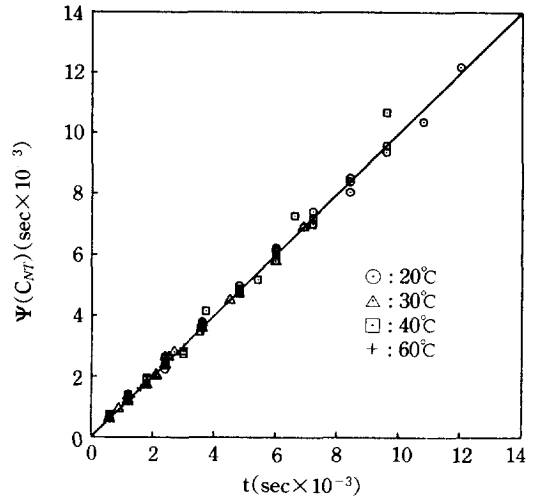


Fig. 9. Comparison of reaction time(t) with integrated function $[\Psi(C_{NT})]$ (1,000 rpm, 20-100 psig, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μ m size).

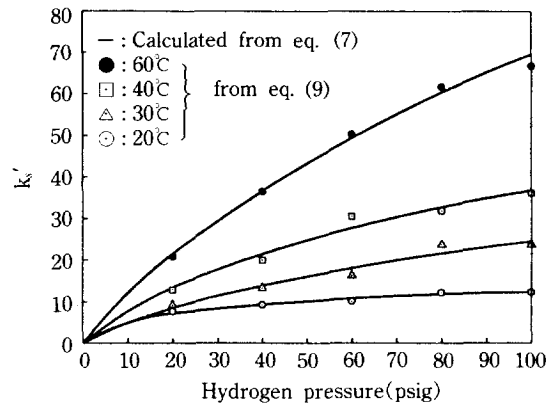


Fig. 10. Comparison of obtained k_s' from eq. (7) with calculated k_s' from eq. (9)(1,000 rpm, R-Ni catalyst; 3.7%, 20 μ m size).

식 (6)을 적분하면 아래와 같다.

$$\Psi(C_{NT}) = t \quad (8)$$

$$\Psi(C_{NT}) = \frac{\alpha C_{NT_0}}{k_s'} \ln\left(\frac{C_{NT_0}}{C_{NT}}\right) + \frac{1-\alpha}{k_s'} (C_{NT_0} - C_{NT}) \quad (9)$$

Fig. 9는 k_s' 와 α 를 구하기 위하여 식 (8)과 (9)를 이용하여 curve fitting한 결과를 나타내었다. 각 온도(20-60°C)에 따른 각 압력(20-100 psig H_2)에 대해 잘 맞는 k_s' 와 α 를 구할 수 있었다. 얻어진 k_s' 와 α 는 식 (7)을 이용하여 Fig. 10과 같이 curve fitting하여 k_s 와 K_H/H 값을 구하였다. Fig. 11은 k_s 의 온도의존성을 Arrhenius

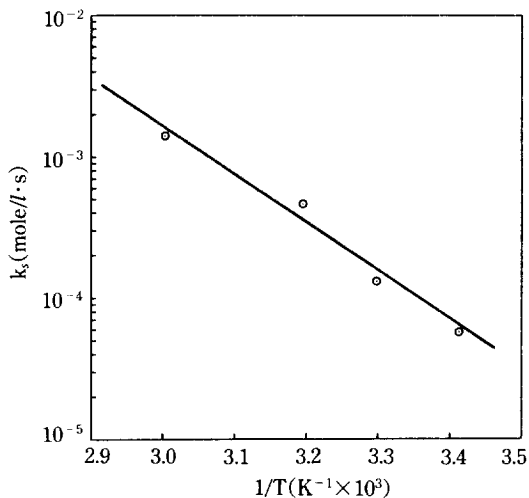


Fig. 11. Arrhenius plot for surface reaction rate constant (k_s) from eq. (7).

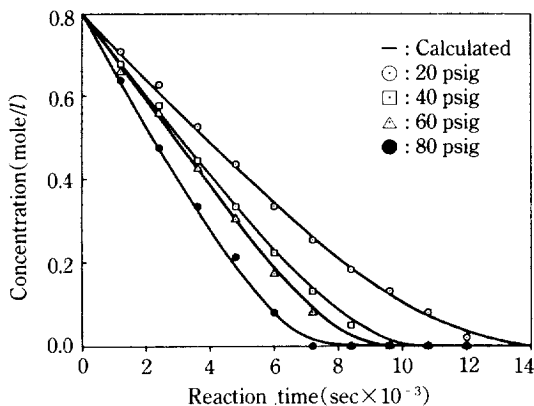


Fig. 12. Concentration curve with reaction time calculated by Runge Kutta 4th order method with parameters from eq. (6) (1,000 rpm, 20°C, R-Ni catalyst; 3.7 %, 20 μ m size).

도식화에 의해 나타내었으며 기울기에 의해 구한 활성화에너지 값은 15.6 kcal/mole이었다. 이 값은 앞서 수소흡수곡선의 초기반응속도로부터 구한 겉보기 활성화에너지 값보다 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 겉보기 활성화에너지 값을 계산하기 위한 초기반응속도는 반응 단계가 여기서의 반응물만이 아닌 여러 반응 단계를 총괄속도로 나타내었기 때문에 온도 의존성이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 또한 얻어진 상대흡착비(α)는 7.64×10^{-2} – 2.85×10^{-4} 의 값을 나타내었는데 이는 니트로화합물이 다른 화합물에 비해 더 강력하게 흡착되는 사실과 잘 일치하고 있다[22]. 식 (7)에 의해 계산한

값 중 Henry상수(H) 값은 수소압력에 무관하게 계산되었으나 문헌조사[18, 19]에서 이를 확인할 수 없었으며 정확한 자료를 얻을 수 없었다. H 값이 압력에 의해 변하기 때문에 이 값의 연구가 더 진행되어야 보다 정확한 k_s 값을 계산할 수 있으리라 생각된다. Fig. 12는 식 (7), (8) 및 (9)에 의해 구한 k_s' 와 α 값을 식 (6)에 작용하여 4차 Runge-Kutta 방법으로 반응물의 농도를 시간에 따라 구하고 실험치와 비교한 결과를 나타내었다. 반응물인 p-nitrotoluene의 농도곡선은 가정된 모델과 잘 일치함을 나타내고 있다.

4. 결 론

Raney-nickel 촉매에 의한 p-nitrotoluene의 수소화 반응은 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

(1) 반응물인 p-nitrotoluene은 20–60°C, 20–160 psig 정도의 반응조건하에서 p-toluidine으로 100% 전환되는 반응이었다.

(2) 주어진 온도와 압력하에서 물질전달의 영향은 교반속도 800 rpm 이상, 촉매 입자 크기 50 μ 이하에서 무시되었으며, 실험결과는 이론적인 물질전달식의 적용에 의해 화학반응 단계가 율속단계임을 알 수 있었다.

(3) 수소흡수곡선의 초기반응속도에 의한 Arrhenius도식화에 의해 구한 겉보기 활성화에너지 값은 10.2 kcal/mole로서 화학반응 단계가 율속단계였다.

(4) 본 반응은 반응중간체의 분석결과로 볼 때 Haber 반응 scheme을 따르는 것으로 생각된다. 또한 반응물의 농도곡선은 L-H-H-W 반응메카니즘의 비경쟁 흡착모델에 잘 적용되었다.

(5) L-H-H-W 반응메카니즘의 비경쟁 흡착모델로부터 얻어진 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$-r_{NT} = k_s \cdot w \frac{(K_H/H)P_{H_2}}{\{1 + \sqrt{(K_H/H)P_{H_2}}\}^2} \cdot \frac{C_{NT}}{C_{NT} + \alpha(C_{NT_0} - C_{NT})}$$

NOMENCLATURE

- C_e : equilibrium hydrogen concentration in the liquid phase [mole/cm³]
- C_{NT} : concentration of p-nitrotoluene [mole/l]
- C_{NT_0} : initial concentration of p-nitrotoluene [mole/l]
- D : bulk liquid diffusion coefficient of hydrogen [mole/cm²·s]
- D_e : effective diffusion coefficient of hydrogen within the pore structure of the catalyst particle [mole/cm²·s]
- d_b : gas bubble diameter [cm]

- d_p : catalyst particle diameter [cm]
 H : Henry's constant [$l \cdot \text{bar}/\text{mole}$]
 k_1 : gas absorption rate constant [cm/s]
 k_2 : bulk liquid to catalyst particle rate constant [cm/s]
 k_3 : catalytic reaction rate constant [cm/s]
 k_s : surface reaction rate constant [mole/ $l \cdot s$]
 k_s' : reaction rate constant calculated eq. (9)
 K_H : adsorption constant of hydrogen [l/mole]
 K_{Bi} : adsorption constant of reactant and product [l/mole]
 K_{NT} : adsorption constant of p-nitrotoluene [l/mole]
 N : rate of mass transfer [mole/ $\text{cm}^3\text{slurry} \cdot s$]
 N_o : rate of mass transfer from experiment [mole/ $\text{cm}^3\text{slurry} \cdot s$]
 P_{H_2} : hydrogen pressure [psig]
 $-r_{NT}$: p-nitrotoluene reaction [mole/sec]
 t : reaction time [sec]
 V : gas holdup in liquid
 w : catalyst loading [mole/ cm^3]

Greek Letters

- α_i : relative adsorptivity [$=K_{Bi}/K_{NT}$]
 ϕ : dimensionless modulus
 η : effectiveness factor
 Ψ : integral function of p-nitrotoluene
 ρ_p : catalyst particle density
 γ : tortuosity factor per catalyst pore

REFERENCES

- 한국화학연구소 : "전략 화학제품 시장분석", 569 (1988).
- Choudhary, V. R. and Chaudhari, S. K.: *J. Indian Chem. Eng.*, **28**, 39(1986).
- Adkins, H. and Billica, H. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 695(1948).
- Choudhary, V. R. and Chaudhari, S. K.: *J. Chem. Tech. Biotech.*, **32**, 935(1982).
- Choudhary, V. R., Chaudhari, S. K. and Same, M. G.: "Advances in Catalysis", Wiley-Eastern Ltd., 171(1985).
- 久保松照夫, 小松信一郎 : "うネー觸媒", 54(1971).
- Finkelshtein, A. V., Kuzmina, Z. M. and Morozova, M. I.: *Kinet. Katal.*, **19**, 236(1978).
- Choudhary, V. R. and Chaudhari, S. K.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 153(1985).
- Francisco Roder Luque and Rubio, J.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3415(1987).
- Doraiswamy, L. K. and Sharma, M. M.: "Heterogeneous Reactions", 2, John Wiley Sons Inc., (1984).
- Satterfield, C. N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT, 107(1970).
- Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 327 (1982).
- Burge, H. D., Collins, D. J. and Davis, B. H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 389(1980).
- Collins, D., Smith, A. D. and Davis, B. H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 279(1982).
- Galvagno, S., Donato, A., Neri, G., Pietropaolo, R. and Poltarzewski, Z.: *J. Molecular Catalysis*, **42**, 379 (1987).
- Acres, G. J. K. and Cooper, B. J.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **22**, 769(1972).
- Yao, H. C. and Emmett, P. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1086(1961).
- Alder, S. B.: *Hydrocarbon processing*, 93(1983).
- Alder, S. B.: *Hydrocarbon processing*, 109(1985).
- Geankoplis Christio, J.: "Mass Transport Phenomena", Holt, Rinehart and Wiston, Inc., 128(1972).
- Wisniak, J. and Klein, M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 44(1984).
- Kut, Oemer M., Buehlmann Thomas, Mayer, Franz and Gut, Guenther: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 335(1984).
- Cerven'y, L.: "Catalytic Hydrogenation", Elsevier Co. Inc., Chap. 1, 15(1986).