

## Pd/C 촉매에 의한 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methyl azobenzene의 액상 환원반응 특성

최주홍<sup>†</sup> · 이정원 · 김수권\*

경상대학교 화학공학과/생산기술연구소

\*전력연구원

(1997년 8월 21일 접수, 1998년 3월 5일 채택)

### Characteristics of the Liquid Phase Reduction of 2-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Methyl Azobenzene over Pd/C Catalysts

Joo Hong Choi<sup>†</sup>, Jeong Won Lee and Soo Kweon Kim\*

Dept. of Chem. Eng./RIIT, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*Fuel Cell Team, Korea Electric Power Research Institute, Taejeon 305-380, Korea

(Received 21 August 1997; accepted 5 March 1998)

#### 요 약

2-nitro-2'-hydroxy-5'-methyl azobenzene[methylazo dye]로부터 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-2H-triazobenzene[tinuvin P]를 제조하기 위하여 xylene-water-n-butylamine 액상계에서 Pd/C를 촉매로 하는 환원반응의 특성을 고찰하였다. 이 반응은 물과 n-butylamine에 많은 영향을 받았다. Pd/C 촉매의 상태가 환원반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 탄소의 전처리와 Pd 전구체를 달리하여 제조한 촉매에서 촉매의 성능을 비교하였다. 실험결과에 의하면 methylazo dye의 환원에 의한 tinuvin P의 생성에 있어서는 환원된 Pd이 반응의 활성화에 관여하는 것으로 관찰되었다. Palladium chloride로 제조된 촉매에서는 표면에 남아있는 염소가 환원반응의 활성을 저지하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—An experimental study was carried out to characterize the formation of 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-2H-triazobenzene[tinuvin P] from the liquid phase reduction of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methyl azobenzene[methylazo dye] over Pd/C catalysts in the xylene-water-n-butylamine system. It was observed that this reaction was fully affected by the presence of water and n-butylamine. In order to investigate the effects of Pd/C states on the reaction, the effects of carbon preliminary treatment and palladium precursor were observed. According to the experimental results, reduced state of palladium was related to the formation of tinuvin P. The residual chloride on the catalyst prepared from palladium chloride deterred the reduction activity.

**Key words:** Reduction, Methylazo Dye, Palladium, Tinuvin P

#### 1. 서 론

Methylazo dye는 Fig. 1과 같은 구조를 가지며 환원과정에서 산소가 빠지고 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-2H-triazobenzene[상용명; tinuvin P]가 생성된다. Tinuvin P는 자외선 흡수제로써 가시광선을 흡수하지 않고 자외선만 선택적으로 흡수하므로 투명성이 요구되는

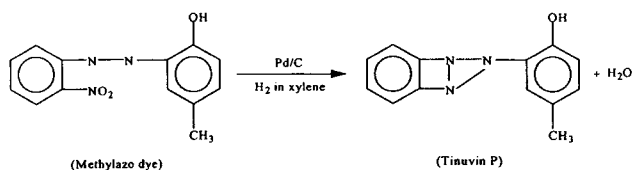


Fig. 1. The structure formulas of reactant and product.

<sup>†</sup>E-mail : jhchoi@nongae.gsnu.ac.kr

상품에 널리 활용되고 있다. Methylazo dye로부터 tinuvin P를 제조하는 공정은 환원제의 종류, 촉매, 그리고 용액에 따라서 많은 공정이 개발되어 있지만 기존에 상업적으로 아연-알콜 시스템[1]이 가장 많이 활용되어 왔다. 이 시스템에서는 아연이 산화아연으로 변화하면서 환원반응이 진행되기 때문에 반응후에 산화아연 슬러리의 처리와 수율이 낮은 생성물의 분리에서, 환경과 경제적으로 많은 문제점을 안고 있다. 따라서 최근에 촉매를 반복적으로 사용하고 정제가 용이한 시스템의 개발에 주력하고 있으며, 그 중에서 Pd/C 촉매에서 수소에 의한 환원반응이 현실적으로 가능성이 많다고 소개되었다[2]. 특허에서 소개되고 있는 Pd/C 촉매에 의한 methylazo dye의 환원반응으로부터 얻을 수 있는 tinuvin P의 수율은 원료물질인 o-nitro aniline을 기준으로 최고 70% 수준이다. 이 반응은 분산제로써 유기용매를 사용하고, 염기성 조건을 만들기 위하여 알칼리를 첨가한다. 그리고 촉매의 특성과 반응조건에 따라 영향을 많이 받기 때문에 여러 조건의 변화에 따른 환원반응의 특색을 규명할 필요가 있다. 또한 금속 담지 촉매는 촉매의 환원상태가 반응에 큰 영향을 미치기 때문

Table 1. Pretreatment conditions of activated carbon

Treating agent	Treating conditions			BET area (m <sup>2</sup> /g)
	Agent amount	Temp(°C)	Time(hr)	
ACAS	-	-	-	801
ACNO	70 % HNO <sub>3</sub>	80	15	686
ACH2	H <sub>2</sub> Gas	400	3	702

에[3-7] Pd/C 촉매에서 Pd의 환원상태에 따른 환원반응의 특성과약이 중요하다. 따라서 이 연구에서는 환원반응 시스템에서 tinuvin P를 최적으로 얻을 수 있는 조건의 결정과 촉매반응 특성을 관찰하기 위한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매

Pd/C 촉매의 담체인 탄소는 Yakuri Pure Chem.의 활성탄소를 추가 처리없이 사용했다. 활성탄소의 입자는 250-300 mesh이다. 탄소에는 회분과 황분이 각각 5.32와 0.6 wt% 함유되어 있는 것으로 알려져 있으며, XDS 분석에 의하면 Mg, Si, K, Ca, Cu 등의 화합물이 소량 포함되어 있다. 촉매의 선정을 위하여 활성탄소를 액상 산화제인 질산과 수소로 처리하여 비교하였다. 활성탄소의 전처리조건은 Table 1에 보인 바와 같으며, 각 조건에서 처리한 후에 110 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 이와 같이 처리한 탄소의 BET 표면적은 다소 감소하였다. Pd의 전구체로써 Aldrich제품의 palladium chloride, palladium acetate, palladium acetylacetonate를 사용하여 촉매를 제조하였다. 이들 염을 각각 수용액에 용해하여 초기함침법으로 Pd/C 촉매를 제조하였다. 촉매 중의 Pd 함량은 약 5wt%가 되게 조절하였다. 함침후에 실온에서 12시간 방치후 120 °C에서 24시간 건조시켰다. 건조된 촉매는 데시케이터에서 보관하였으며, 사용전에 100 °C와 400 °C에서 각각 2시간과 3시간씩 수소흐름에서 환원시켰다. 담체와 Pd 전구체가 다른 촉매들의 기호를 Table 2에 표시했다. Pd 입자의 크기는 400 °C에서 환원된 촉매의 경우 XRD로 분석하였고, 100 °C에서 환원된 촉매의 경우 XRD 특성 피크가 명확하지 않아서 TEM으로 측정하였다. Table 2에 Pd 입자의 크기를 나타내었다.

### 2-2. 반응

Tinuvin P의 제조는 o-nitroaniline을 원료로 하여 diazo 반응, coupling 반응, 그리고 환원반응 공정으로 나뉜다. Diazo 염은 o-nitroaniline을 염산에 용해시켜서 아질산나트륨(NaNO<sub>2</sub>)을 첨가하여 제조하였다[8]. 이때 생성되는 diazo 염이 불안정하기 때문에 5 °C이하에

Table 2. Description of Pd/C catalysts

Catalyst code	Support code	Precursor	Reduction temp(°C)	Pd size (Å)
PDAS(I)	ACAS	Palladium chloride	100	55
PDAS(II)	ACAS	Palladium chloride	400	95
PDNO(I)	ACNO	Palladium chloride	100	60
PDNO(II)	ACNO	Palladium chloride	400	100
PDH2(I)	ACH2	Palladium chloride	100	55
PDH2(II)	ACH2	Palladium chloride	400	95
PDAT(I)	ACH2	Palladium acetate	100	-
PDAT(II)	ACH2	Palladium acetate	400	-
PDAA(I)	ACH2	Palladium acetylacetonate	100	-
PDAA(II)	ACH2	Palladium acetylacetonate	400	-

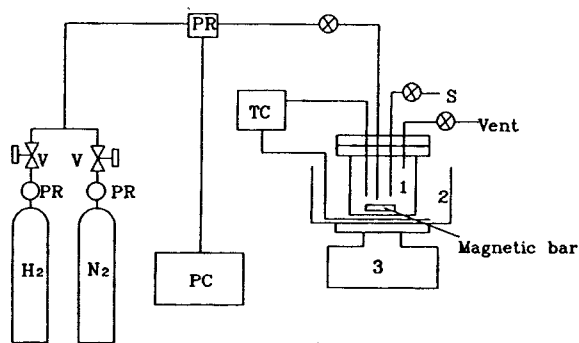


Fig. 2. Schematic diagram of the reduction apparatus.

- 1. Reactor
- 2. Water bath
- 3. Magnetic stirrer
- NV: Needle valve
- V: On-Off valve
- P: Pressure gauge
- PR: Pressure regulator
- S: Sampling port
- TC: Temperature controller
- PC: Computer

서 반응이 진행되어야 한다. 방향족 diazo염은 강한 구전자 시약이므로 방향족의 치환기로 강하게 활성화된 페놀과 반응하여 쉽게 methylazo dye가 생성된다. 이를 coupling 반응이라 부른다. Methylazo dye는 알칼리용액에 안정하기 때문에 coupling 반응은 염기성 조건에서 진행된다[9]. P-cresol의 염기성 수용액에 diazo염을 첨가하여 5 °C이하에서 methylazo dye를 제조하였다[10].

환원반응은 Fig. 2에 보인 바와 같이 100 cc의 회분식 stainless steel 반응기에서 진행시켰다. Methylazo dye를 xylene에 용해하여 촉매를 주입하고 n-butylamine을 최종으로 첨가한 후에, 반응기를 질소와 수소로 번갈아 배기시킨 후에 수소를 상당한 압력(통상 5 atm)까지 가압하여 일정하게 유지하면서 반응을 진행시켰다. Methylazo dye와 촉매의 무게비는 약 15배가 되게 촉매를 첨가하였다. 임의 시간에 시료를 취하여 FID로 반응 생성물을 분석하였다. 시료의 분리를 위하여 Alltech사의 AT-1 capillary 칼럼을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응조건

Methylazo dye의 환원반응은 염기성 용액에서 수소에 의해 환원반응이 진행되므로, 용액 및 알칼리제의 선정이 중요하다. 반응조건을 결정하기 위한 실험에서는 PDAS(II) 촉매가 사용되었다. 특히[2, 11]에 소개된 xylene-water-n-butylamine(NBA) 계를 선택하여, 물, NBA, 반응온도에 따른 반응특성을 고찰하였다. 일반적으로 methylazo dye의 환원은 중간체로써 methyltriazole N-oxide를 거치는 것으로 이해되고 있다[8]. 따라서 기존의 특허에서는 환원반응을 2단계로 나누어 35 °C에서 methyltriazole N-oxide를 제조한 후에 다시 55 °C로 온도를 상승시켜서 환원반응을 완결시키는 공정을 취하고 있다. 이와 같은 2단계 반응은 발열반응에 의한 반응온도의 조절효과를 가지고 있기도 하다. 이 연구에서 수행된 소량 회분식 반응기에서는 상기의 2단계 반응이 55 °C의 1단계 반응과 큰 차이를 보이지 않았다.

Methylazo dye의 환원반응에서 물은 부산물로써 생성되기 때문에 반응평형으로 보면 tinuvin P의 생성에 역효과를 줄 것으로 예상되지만, 물이 활성을 유지하는데 결정적인 역할을 수행하였다(Fig. 3). 소량의 물이 첨가되면 methylazo dye의 전환율이 급격히 증가되었다. 또한 반응에 사용한 시약 중의 물을 제거하기 위하여 반응물에 실리카겔을 첨가하여 반응을 수행시킨 결과, 전환율이 30%로 감소되었다. 물이 tinuvin P 생성반응의 활성을 증가시키는 이유는 환원에 관여하는 수소의 전달을 촉진하는 것으로 짐작되며, 물의 최적

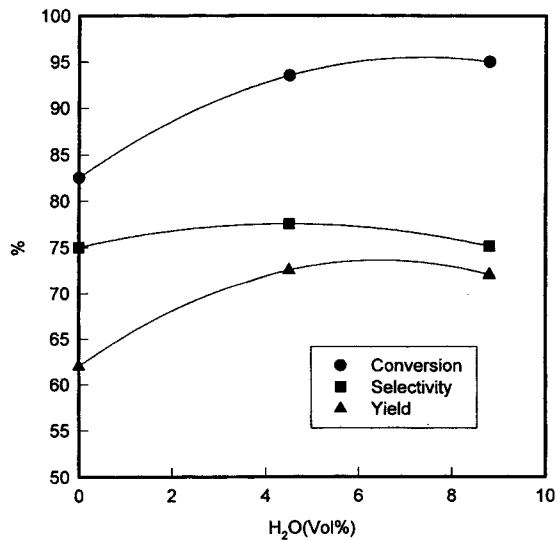


Fig. 3. The effect of water on the reduction of methylazo dye.

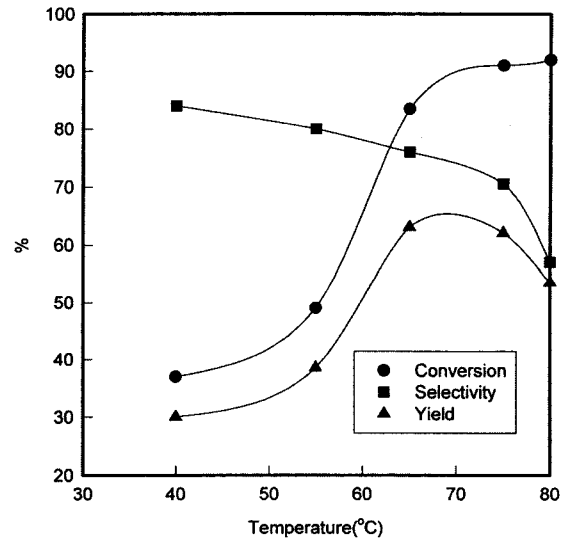


Fig. 5. The effect of temperature on the reduction of methylazo dye.

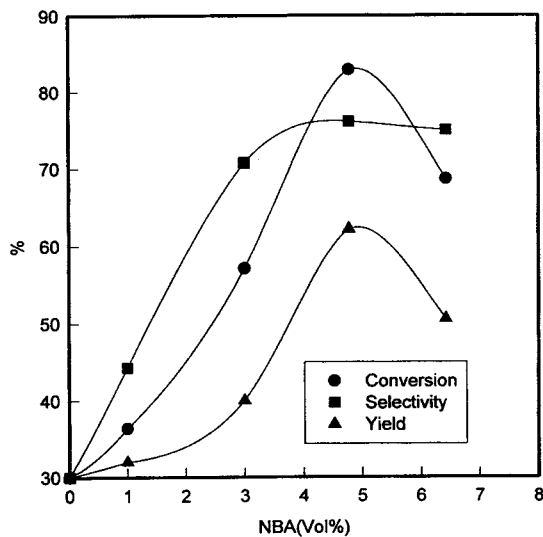


Fig. 4. The effect of n-butylamine on the reduction of methylazo dye.

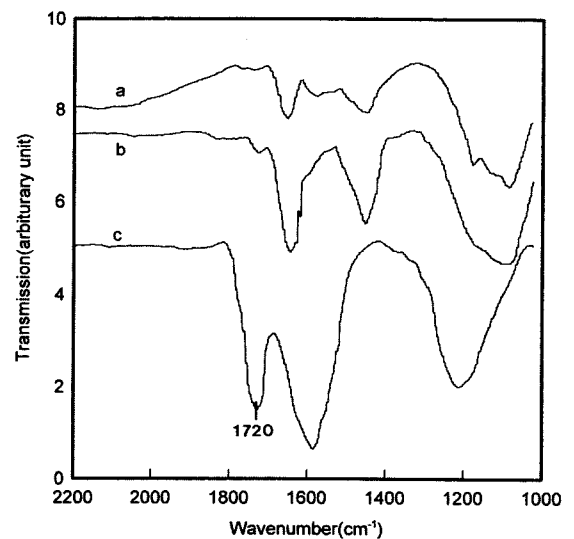


Fig. 6. FTIR spectra of activated carbon; original(a), treated with hydrogen(b), and nitric acid(c).

첨가량은 6 wt%이었다.

Methylazo dye의 환원반응에서 NBA는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 필수적인 시약이다. NBA가 이 반응에 관여하는 역할은 규명하지 않았지만, NBA의 최적 첨가량은 4.8 wt%이었다. Methylazo dye의 tinuvin P로의 선택도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도에 따라 서서히 감소하여 70 °C이상에서 급격히 떨어지고, 65 °C에서 tinuvin P의 수율이 최대가 되었다. 환원반응의 수율은 수소 압력에 따라 다소 증가하였지만, 5 atm이상에서는 더 이상의 효과를 기대할 수 없었다.

### 3-2. 활성탄소의 전처리 영향

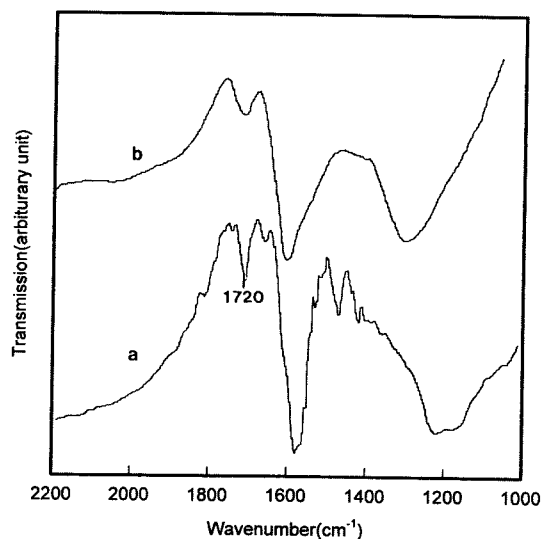
일반적으로 활성탄소는 제조환경에 따라서 성분과 특성이 천차만 별이며 표면에 다양한 종류의 기능기가 존재하는 것으로 이해되고 있다. 특히 표면의 산소기가 Pd/C의 촉매 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되었다[12, 13]. Suh[13] 등은 활성탄소를 질산으로 처리하여 palladium chloride로 Pd/C을 제조할 때, 탄소의 미세기공이 파괴되어 담체의 표면적이 다소 감소하지만 표면 산소기의 영향으로 Pd의 분산도가 증가하는 것으로 보고하였다. 한편 Krishnan-

kutty와 Vannice[12]는 질산으로 처리된 탄소에 tetrahydrofuran에 용해된 palladium acetylacetonate를 담지하여 Pd/C을 제조할 경우 탄소의 표면적 감소로 Pd의 분산이 감소된다고 하였다. 이 연구에서도 탄소를 질산으로 처리할 경우 Table 1에서 보는 바와 같이 표면적이 14 % 감소하였다. 그리고 이 연구에서 제조된 촉매의 경우 Table 2에서 보는 바와 같이 질산으로 처리된 촉매가 PDAS나 PDH2에 비하여 Pd의 입자 크기가 약간 증가하는 것을 보였다. 문헌[13]에서 보고된 바와 같이 질산으로 산화된 탄소 표면에는 IR분석의 1,720  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 (-COOH-) 그룹의 표면산소기가 ACAS나 ACH2에 비하여 월등히 많이 존재하였다(Fig. 6). 따라서 PDNO 촉매는 Suh 등이 제조한 Pd/C촉매와 비슷한 상태로 제조되었다고 판단되며, 이들의 보고[13]에 비추어 Pd이 주로 macro pore에 분산되어 있을 것으로 짐작된다.

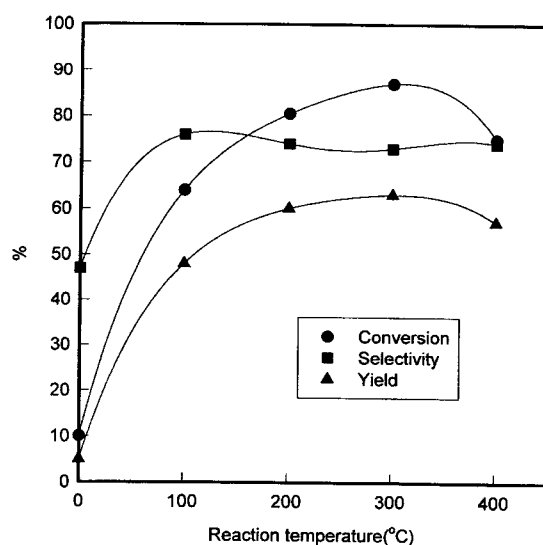
Table 3에 환원반응에 대한 담체의 처리와 환원조건의 영향을 보였다. PDNO 촉매를 100 °C에서 환원할 경우 환원반응 활성이 매우 낮고 400 °C에서 환원하면 활성이 월등히 증가되었다. 이는 Pd의 환원상태와 관련이 있는 것으로 이해된다. Ryndin 등[14]이 지적한 바

**Table 3.** The effect of carbon pretreatment on the reduction of methylazo dye over Pd/C catalyst

Catalyst	Conversion	Selectivity	Yield	Catalyst	Conversion	Selectivity	Yield
PDAS(I)	87	77	67	PDAS(II)	81	85	69
PDH2(I)	93	81	67	PDH2(II)	82	93	76
PDNO(I)	64	62	40	PDNO(II)	100	82	82

**Fig. 7.** FTIR spectra of Pd/C treated with nitric acid; PdNO(I)(a) and PdNO(II)(b).

와 같이 일반적으로 100 °C의 수소흐름에서는 palladium chloride로 제조된 Pd/C의 Pd이 완전히 환원되지 않는 것으로 보인다. 특히 PDNO 촉매와 같이 표면산소기가 많이 존재하는 경우 Pd의 환원이 더딘 것으로 볼 수 있다. 이는 Fig. 7에 보인 IR 분석에서 보듯이 PDNO(I)에는 PDNO(II)보다 촉매의 환원후에도 표면산소기가 여전히 많이 존재하고, Fig. 8의 환원반응 과정에서 PDNO(I)과 PDNO(II)에서의 수소소모량 변화를 비교하여 보면 PDNO(I)의 경우 반응초기에 수소가 한동안 소모되지 않다가 임의시간(10분 정도)이 지난 후에 급격히 소모되는 결과에서 알 수 있다. 즉 Pd이 환원상태로 있

**Fig. 9.** The performance of PdH2 catalyst reduced at different temperature.

는 PDNO(II)에서는 반응 초기부터 환원반응만 진행되지만, Pd이 환원되지 않은 PDNO(I)의 경우 Pd의 환원이 이루어진 후에 methylazo dye의 환원반응이 진행되어 수소가 급격히 소모된다. 촉매의 환원상태가 반응에 미치는 영향은 Fig. 9에서도 잘 볼 수 있다. PDH2 촉매에서 methylazo dye의 환원반응은 촉매의 환원온도에 따른 변화를 보여, 환원이 되지 않은 촉매에서는 촉매 활성이 매우 낮고, 환원조건이 좋은 350 °C에서 환원된 촉매에서 활성이 가장 높았다. 촉매를 400 °C 이상에서 처리할 경우 소결영향으로 Pd 표면이 감소되기 때문에 다시 반응활성이 감소하는 것으로 짐작된다. 따라서 me-

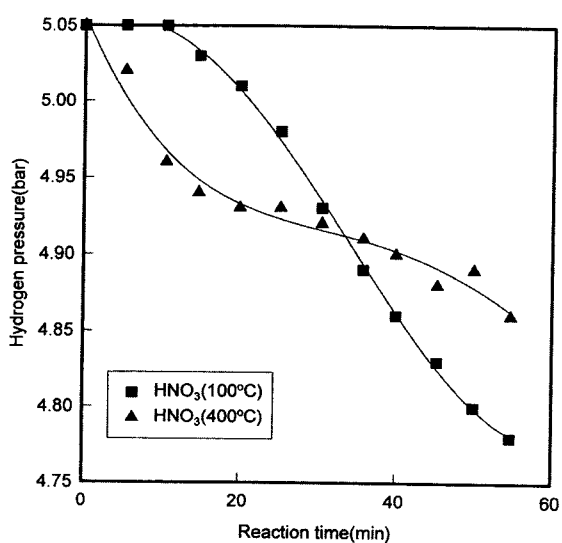
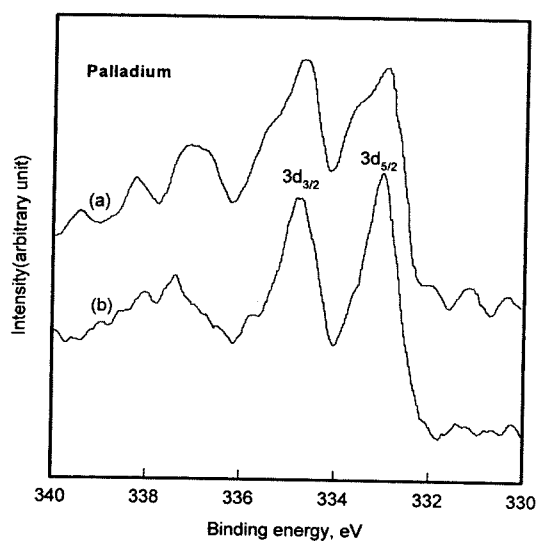
**Fig. 8.** Hydrogen consumption during the reaction over catalysts; PdNO(I)(■) and PdNO(II)(▲).**Fig. 10.** Spectra of Pd/C prepared from palladium chloride(a) and palladium acetate(b).

Table 4. The effect of palladium precursor on the reduction of methylazo dye over Pd/C catalyst

Catalyst	Convers.	Selectivity	Yield	Catalyst	Convers.	Selectivity	Yield
PDH2(I)	93	81	67	PDH2(II)	82	93	76
PDAT(I)	100	83	83	PDAT(II)	100	86	86
PDAA(I)	95	89	85	PDAA(II)	98	88	86

thlyazo dye의 환원반응은 환원된 Pd 표면에서 진행되는 것으로 해석된다. 그리고 PDNO 촉매가 높은 활성을 갖는 이유는 Pd이 탄소의 macro pore에 잘 분산되어서 분자 크기가 큰 methylazo dye가 촉매와 쉽게 접촉할 수 있기 때문으로 분석된다.

### 3-3. Palladium 전구체 영향

Palladium chloride로 제조된 Pd/C촉매에 남아있는 염소가 methylazo dye의 환원반응에 미치는 영향을 보기 위하여 염소가 포함되지 않는 palladium acetate와 palladium acetylacetonate로 촉매를 제조하여 서로 비교하였다. Palladium chloride로 제조된 촉매를 palladium acetate로 제조된 촉매와 비교할 때, Fig. 10의 XPS 결과에서 보는 바와 같이 Pd<sub>3d</sub> 피크의 결합에너지가 높은 쪽에서 어깨피크를 갖는다. 이는 palladium chloride로 제조된 Pd/C 촉매 표면의 일부가 잔류염소와 전자를 공유하기 때문에 Pd의 외각전자의 농도가 낮아서 높은 결합에너지를 갖기 때문으로 해석된다. Table 4에 보인 반응결과에 의하면 PDH2 촉매가 PDAT와 PDAA에 비하여 반응활성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서 촉매에 남아있는 염소가 methylazo dye의 환원반응을 저지하는 것으로 판단하였다.

## 4. 결 론

Pd/C 촉매상에서 methylazo dye의 액상 환원반응으로부터 tinuvin P를 제조하는 반응의 특성을 관찰한 결과 다음 결론을 얻었다.

(1) Xylene-water-n-butylamine 액상계에서 환원반응을 위하여 불과 n-butylamine의 첨가가 필수적이었고, 물과 n-butylamine의 최적첨가량은 각각 6과 4.8 wt%이었다. 그리고 반응온도는 65 °C가 최적이었다.

(2) Pd/C 제조시에 탄소의 표면산소기가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 질산으로 처리된 탄소로 제조된 촉매의 활성을 탄소를 처리하지 않고 제조한 촉매와 비교하였다. 질산으로 처리된 촉매는 담체의 표면적이 감소하지만 Pd은 비슷하게 분산되었음이 확인되었다.

따라서 탄소를 질산으로 처리한 촉매는 macro pore에 Pd이 주로 분포되어 있는 것으로 이해되었으며, 이로 인하여 분자가 큰 methylazo dye의 환원 반응이 유리하게 진행되는 것으로 판단되었다.

(3) Palladium chloride로 제조된 촉매의 표면에 잔류하는 염소가 반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 palladium acetate와 palladium acetylacetonate로 제조된 촉매와 촉매의 성능을 비교하여, 잔류염소에 의하여 이 환원반응의 활성이 저지된 것을 관찰하였다.

## 참고문헌

1. Fukuoka, N., Kubota, K. and Iguchi, K.: European Patent 0 380 849 A1(1990).
2. Peterli, H. C.: Canadian Patent No. 1154778(1983).
3. Moon, S. H. and Yoon, K. E.: *Korean J. Chem. Eng.*, **5**, 47(1988).
4. Moon, S. H., Park, C. W., Shin, H. K., Nam, I. S., Lee, J. S. and Chung, J. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 114(1990).
5. Shin, H. K., Nam, I. S., Lee, J. S., Chung, J. S. and Moon, S. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 304(1996).
6. Hwang, J. T., Chung, J. S., Choi, J. S., Sung, J. Y., Kim, H. and Yoon, E. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 680(1991).
7. Seo, G., Park, K. J., Moo, J. S. and Park, T. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 671(1996).
8. Rosevear, J. and Wilshire, F. K.: *Aust. J. Chem.*, **35**, 2089(1982).
9. Norman, R. O. C.: "Principles of Organic Synthesis", 435(1978).
10. Richard, J. B. and Neshanic, N. J.: U.S. Patent 3,230,194(1966).
11. White, H. C., Krolewski, C. V. and Ziegler, C. E.: Canadian Patent No 1154779(1983).
12. Krishnamkuty, N. and Vannice, M. A.: *J. Catal.*, **155**, 312(1995).
13. Suh, D. J., Lim, S. K. and Park, T. J.: *Carbon*, **31**(3), 427(1993).
14. Ryndin, Yu. A., Stenin, M. V., Boronin, A. I., Bukhtiyarov, V. I. and Zaikovskii, V. I.: *Appl. Catal.*, **54**, 277(1989).