활성탄소섬유에 담지된 팔라듐 촉매에서 2,4-Dinitrotoluene 의 수소화반응

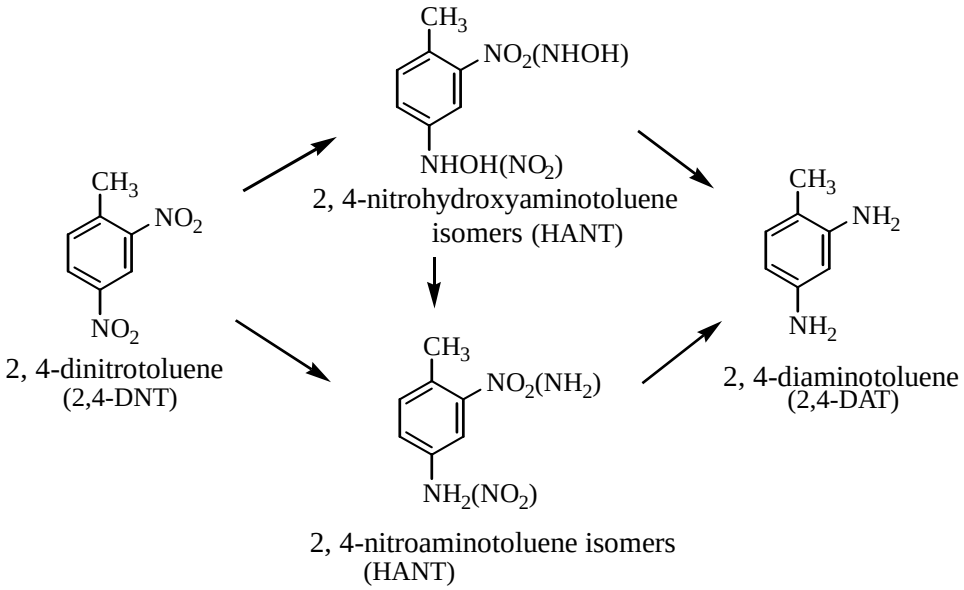
장영배, 김종호, 서곤
전남대학교 응용화학부

Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene over Pd/ACF Catalyst

Young Bae Jang, Jong-Ho Kim, Gon Seo
Department of Applied Chemistry, College of Engineering,,
Chonnam National University

서론

수소화반응은 석유화학공업과 정밀화학 제품의 제조에 다양하게 활용된다. 이중결합이나 삼중결합, 또는 나이트로기나 카르보닐기에 수소를 첨가하여 파라핀, 아민, 알코올을 제조하는 공정도 있고, 수소를 첨가하여 분해시키는 수소화분해공정도 있다. 2,4-dinitrotoluene(2,4-DNT)에 수소를 첨가하여 제조한 2,4-diaminotoluene(2,4-DAT)은 toluendiisocyanate 와 염료의 중간체로 수요가 꾸준히 증가되고 있는 물질이다. Pd/C, Ir/C, Raney Nickel, Ni/SiO_2 등 촉매에서 수소화하면 nitrohydroxyaminotoluene 과 nitroaminotoluene을 거쳐 2,4-DAT 이 생성된다[1, 2, 3]. 수소화반응은 일반적으로 구조 비민감반응으로 금속의 분산도가 수소화 촉매 활성 결정에 중요하고, 알갱이 크기의 영향은 크지 않다. 그러나 2,4-DNT 수소화반응에서는 귀금속 알갱이 크기가 촉매의 활성에 영향을 크게 미친다고 알려져 있다.



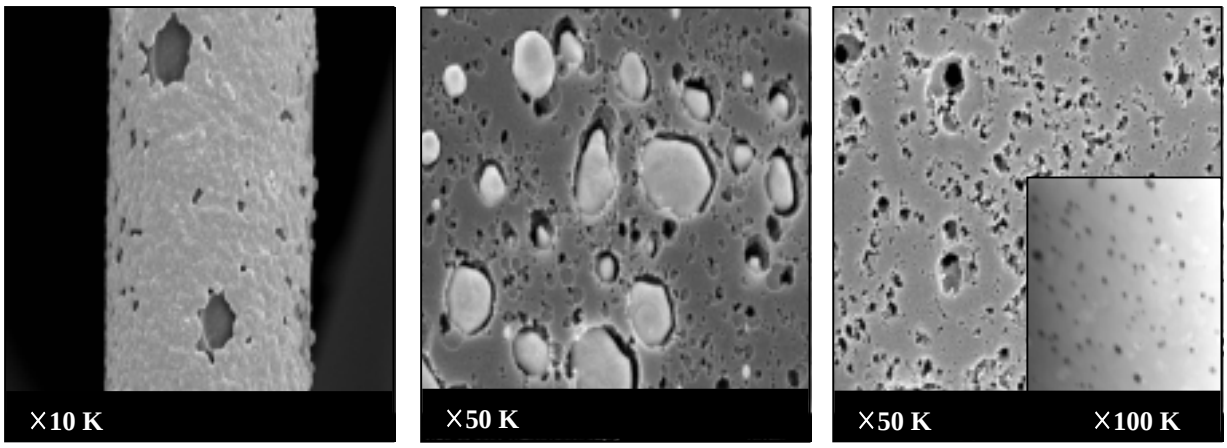
Scheme 1. Hydrogenation path of 2,4-DNT.

이 연구는 활성탄소섬유(ACF)에 팔라듐이 담지된 촉매에서 2,4-DNT 의 수소화반응을 조사한 것이다. 알갱이 크기와 분산 상태가 다른 팔라듐 촉매에서, 팔라듐의 분산 상태가 Pd/ACF 촉매의 활성에 미치는 영향과, 속도론적 검토 결과를 근거로 귀금속 표면에서 2,4 - DNT 수소화반응의 경로와 촉매의 역할을 고찰하였다.

실험

$PdCl_2$ 용액의 산성도, 에탄올 첨가량, 담지 시간과 온도 등을 조절하여 담지된 팔라듐의 알갱이 크기가 다른 Pd/ACF 촉매를 제조하였다. 분산도는 다르나 담지량은 5 wt%로 같은 3 가지 촉매를 제조하여, TG/DTA, FE-SEM, TEM, XRD 등으로 팔라듐의 담지량, 알갱이의 형태와 크기를 결정하였다.

바구니에 촉매를 넣어 회전시켜 교반하는 반응기에 무수에탄올에 녹인 2,4-DNT 을 넣고, 수소압력을 10 bar 로 가하여 수소화반응을 진행시켰다. 외부 표준물질로는 *n*-hexadecane 을 넣었으며, 여러 번 수소를 넣어 공기를 철저히 제거한 후 반응을 시작하였다. HP-1 컬럼(0.3 mm × 50 m)과 FID 검출기가 장착된 기체크로마토그래피로 150 ℃에서 200 ℃까지 10 ℃/min 속도로 승온시키며 생성물을 분석하였다



Pd(outer)/ACF Pd(pore)/ACF Pd(homo)/ACF

Fig. 1. FE-SEM and TEM images of Pd/ACF catalysts.

결과 및 고찰

TG/DTA 결과에서 계산된 팔라듐의 담지량은 5 wt%로 촉매 제조방법에 무관하게 서로 비슷하였으나, 팔라듐의 담지 상태는 촉매 제조 방법에 따라 크게 달랐다. Fig. 1에서 보듯이 염산용액을 가하여 80 ℃에서 제조한 Pd(outer)/ACF 촉매에서 팔라듐이 모두 ACF의 외표면에 크게 덩어리져 담지되었다. 작은 알갱이도 있지만 대부분 입자는 400 nm보다 컸다. 이와 달리 염산용액과 에탄올의 1:1 혼합용매에 녹인 $PdCl_2$ 용액으로 80 ℃에서 제조한 Pd(pore)/ACF 촉매에서는 팔라듐 알갱이가 ACF의 외표면에 발달된 세공내에 들어 있었다. 담지된 팔라듐은 아주 작은 알갱이부터 400 nm 정도의 큰 입자까지 크기가 불균일하지만, 세공에 들어 있어 표면만 노출되어 있는 점이 특이하였

다. 염산용액과 에탄올의 1:1 혼합 용매에 녹인 $PdCl_2$ 용액으로 60 ℃로 온도를 낮추고 48시간 오랫동안 담지하여 제조한 Pd(homo)/ACF 촉매에서는 20 nm 이하의 작은 팔라듐 알갱이가 표면뿐 아니라 내부까지 고르게 분산되어 있었다. 제조 조건은 조금 바꾸었으나 팔라듐의 담지 상태는 크게 달라졌다.

제조 방법에 따른 팔라듐의 상태 차이는 X-선 회절패턴에서도 확인할 수 있었다. 팔라듐이 작고 균일하게 담지된 Pd(homo)/-ACF 촉매에서는 회절피크가 매우 약한데 비해, 팔라듐 알갱이가 외표면에 주로 담지된 Pd(outer)/ACF 촉매에서는 알갱이가 커서 회절피크가 크고 뾰족했다.

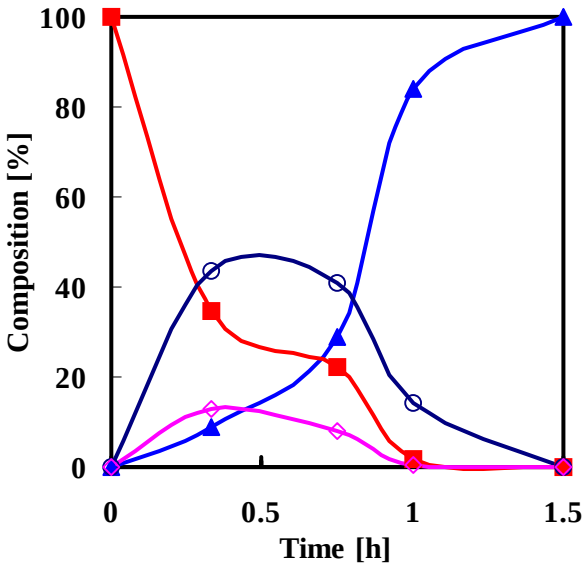


Fig. 2. Hydrogenation of 2,4-DNT over the Pd(pore)/ACF catalyst.
(■); 2,4-DNT, (▲); 2,4-DAT, (○); 4A2NT+2A4NT, (◇); 4HA2NT+2HA4NT

Pd/ACF 촉매에서 2,4-DNT는 여러 이성체를 거쳐 2,4-DAT로 전환된다. Fig. 2에 Pd(pore)/ACF 촉매에서 수소화반응의 진행과정을 보였다. 나이트릴기가 부분적으로 수소화된 히드록시아민니트릴톨루엔(HA-NT)을 거쳐, 나이트릴기가 아민으로 수소화된 아미노니트릴톨루엔(ANT)이 생성된다. 나이트릴기가 모두 수소화된 2,4-DAT의 생성반응은 중간체 특히 아미노니트릴톨루엔의 수소화반응이 느려서 자기촉매반응 처럼 처음에는 느리나 일정 시간 경과 후 수소화반응이 급격히 빨라진다.

2,4-DNT의 수소화반응의 속도는 팔라듐의 알갱이 크기와 형태에 따라 상당히 다르다. Fig. 3에서 보듯이 2,4-DAT은 팔라듐 알갱이가 작고 고르게 담지되어있어서 분산도가 좋은 Pd(homo)/ACF 촉매에서는 가장 느렸다. 3시간이 지나도 수소화반응이 완결되지 않은데 비해, 팔라듐 알갱이가 모두 세공내에 들어 있는 Pd(pore)/ACF 촉매에서는 1시간 이내에 수소화반응이 완결되었다. 수소화반응의 속도는 팔라듐 알갱이의 크기, 노출된 팔라듐의 원자수, 반응물의 물질전달 속도 등에 의해 결정된다.

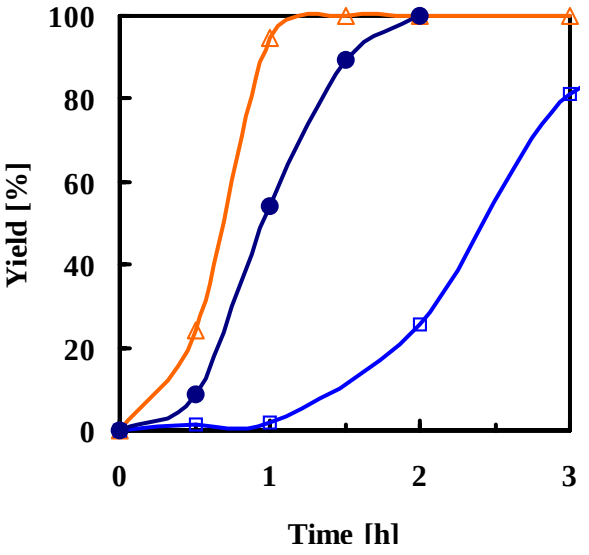


Fig. 3. Hydrogenation of 2,4-DNT over Pd/ACF catalyst.
(●); Pd(outer)/ACF, (△); Pd(pore)/ACF, (□); Pd(homo)/ACF.

Fig. 4는 수소압력이 20 bar인 조건에서 반응물의 초기 농도를 변화시켜 얻은

적분법 속도해석 결과이다. Pd/ACF 촉매에서 2,4 - DNT의 수소화반응 속도는 수소와 반응물의 농도 의존성이 낮아 표면에서 반응경로가 속도 결정에 영향이 크다고 추정되었다.

팔라듐 촉매에서 2,4 - DNT의 수소화반응 속도가 팔라듐의 분산도 외에도 팔라듐 알갱이의 모양과 분포 상태에 따라 달라지는 현상을 금속의 노출 표면적 및 수소흡착량과 관련지어 고찰하였다.

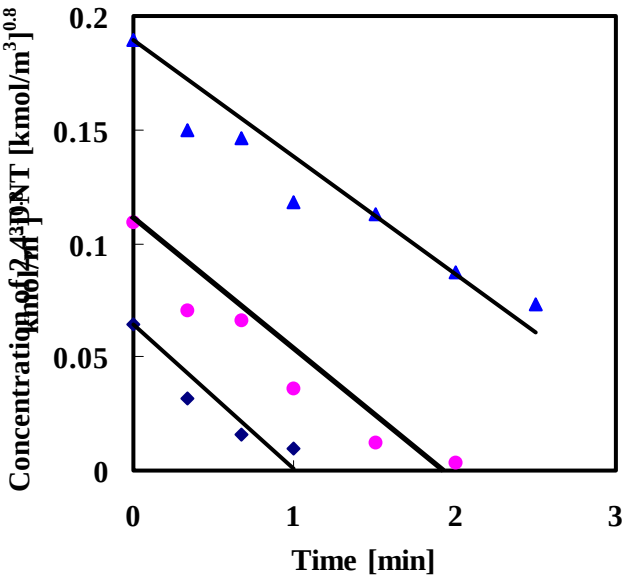


Fig. 4. Variation of hydrogenation rate of 2,4-DNT with initial concentration over the Pd(pore)/ACF catalyst

참고문헌

1. G. Neri, M.G. Musolino, C. Milone, D. Pietro. and S. Galvgno, *Appl. Catal. A: General*, **208**, 307(2001).

2. R.V. Malyala and R.V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 906(1999).

3. E. Auer, M. Gross, P. Panster and K. Takemoto, *Catal. Today*, **65**, 31(2001).

4. J.-S. Moon, K.-K. Park, J.-H. Kim and G. Seo, *Appl. Catal. A: General*, **84**, 41(1999)