

아닐린과 메탄올의 산화 카르보닐화에 의한 Methyl N-phenyl carbamate 제조 연구

노종선*** · 이관영* · 김태순** · 장태선** · 윤병태** · 김성보***†

*고려대학교 화공생명공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145
**한국화학연구원 온실가스자원화연구그룹
34114 대전 유성구 가정로 141
(2017년 4월 24일 접수, 2017년 8월 14일 수정본 접수, 2017년 8월 18일 채택)

Study on Preparation of Methyl N-Phenyl Carbamate by Oxidative Carbonylation of Aniline and Methanol

Jong-Seon Roh***, Kwan-Young Lee*, Tae-Soon Kim**, Tae-Seon Chang**, Byung-Tae Yoon** and Seong-Bo Kim***†

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University Seoul Campus, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea
**Environment & Resource Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

(Received 24 April 2017; Received in revised form 14 August 2017; accepted 18 August 2017)

요 약

아닐린과 메탄올의 산화 카르보닐화 방법에 의한 Methyl N-phenyl carbamate 제조는 기존의 포스젠을 사용하는 폴리머의 단량체 생산공정을 대체할 수 있는 환경 친화적인 공정으로 많은 관심을 가지고 있다. 본 연구에서는 담지체로 Y-zeolite, SiO₂, Al₂O₃를 사용하여 불균일화 촉매를 제조하였고, 제조된 불균일화 촉매를 이용하여 아닐린과 메탄올로부터 산화 카르보닐화 연속운전을 시도하였다. 회분식반응기를 이용하여 담지체를 결정하였으며, 담지된 palladium 촉매를 이용하여 조촉매의 영향과 반응온도, 반응압력 등 여러 반응조건을 확립하였다. 최적의 반응조건 MPC의 수율은 98.6%였으며, 반응속도론적 연구를 수행하였다. 각 반응온도의 반응속도상수로부터 얻어진 활성화 에너지는 각각 E=82.38 kJ/mol, E=66.20 kJ/mol 이었다. 또한 확립된 반응조건에서 장시간 연속운전을 수행하여 카바메이트 공정 개발을 위한 기초자료를 구하였다.

Abstract – The production of methyl N-phenyl carbamate by an oxidative carbonylation method of aniline and methanol is of great interest as an environmentally friendly process that can replace the monomer production process of a polymer produce using conventional phosgene. In this study, heterogeneous catalysts were prepared by using Y-zeolite, SiO₂, Al₂O₃ as support, and oxidative carbonylation continuous operation from aniline and methanol was attempted using the prepared heterogeneous catalyst. Batch reactor was used to determine the support, and various reaction conditions such as reaction temperature, reaction pressure, and effect of promoter were established using palladium catalyst. A reaction kinetics study was conducted under optimum reaction conditions. The basic data for carbamate process development were obtained by performing continuous operation for a long time under established reaction condition.

Key words: Methyl N-phenylcarbamate, Oxidative carbonylation of aniline and methanol, Pd/HY-zeolite, Promoter NaI

1. 서 론

카바메이트는 폴리우레탄의 원료인 이소시아네이트를 합성하는 중요한 중간체이다. 현재 개발되어있는 이소시아네이트 제조공정은 포스젠과 아민으로부터 제조되고 있어 포스젠의 독성으로 인한

반응기의 부식, 환경오염 같은 문제점을 가지고있다(1).



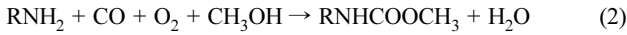
이러한 문제점을 개선하기위해 카바메이트를 경유하여 이소시아네이트를 제조하는 방법으로 CO, O₂ [1-6]를 이용한 산화 카르보닐화법이 개발되었으며, 최근에는 이산화탄소를 이용한 직접합성 방법 등이 연구되고 있다. 특히 산화 카르보닐화 반응에 의한 제조 방법은 독성물질인 포스젠을 대체 할 수 있는 환경친화적인 매력적인 공정으로 많은 연구가 수행되고있다. 산화 카르보닐화법에 의해 카

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sbkim@kriect.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

바메이트 제조에 사용되는 금속 촉매로 Fe, Co, Cu, Rh, Pd, Pt [7-10] 등이, 조촉매로는 알칼리 할라이드가 우수함이 보고되어있다[11]. 현재 진행되었던 연구들은 주로 회분식반응기를 사용하였다. 그러나 회분식반응기 시스템은 촉매의 재사용 문제와 분리 및 회수가 어렵다는 단점이 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해 본 연구에서는 균일촉매를 불균일화하여 불균일화촉매를 개발하였으며 헤테로화된 촉매를 이용하여 충전층 연속흐름반응시스템에서 카바메이트의 제조를 시도하였다.



본 연구에서는 식 (2)와 같이 아민과 메탄올의 산화 카르보닐화 반응에서 Palladium 촉매를 사용하여, 담지체와 조촉매의 영향을 검토하였으며, 반응온도, 반응압력 등을 조절하여 반응을 최적화하였다. 또한 반응속도론적 연구로부터 반응기 설계자료를 위한 기초자료를 확립하였다.

2. 실험

2-1. 반응장치 및 실험방법

2-1-1. 회분식반응

제조된 촉매의 활성은 Fig. 1과 같은 회분식 고압반응시스템에서 비교되었다. 제조된 촉매, 무수 메탄올(CH₃OH, SK Chemicals, 99.95%), 아닐린(C₆H₅NH₂, Junsei Chemicals, 99%), 요오드화 나트륨(Sodium iodide Aldrich, 99.9%)을 고압반응기(sus, 100cm³)에 주입한 후 산소(99.99%)를 2~3회 주입하여 산소분위기로 전환한 후 산소(99.99%)와 CO(99.95%)를 반응기에 주입하고, 반응기를 가열하였다. MPC 합성 반응을 5시간 동안 일정한 속도로 교반하며 진행하였다. 반응이 종료된 후 생성물을 막 필터로 여과한 후 HP-1 컬럼이 부착된 가스크로마토그래피(DS 6200, FID detector)로 분석하여 아닐린의 전환율, MPC의 수율과 선택도를 계산하였다.

2-1-2. 연속식반응

아닐린과 메탄올의 산화 카르보닐화 방법에 의한 MPC 제조는 Fig. 2과 같은 충전층 연속흐름반응시스템에 의해 검토되었다. 연

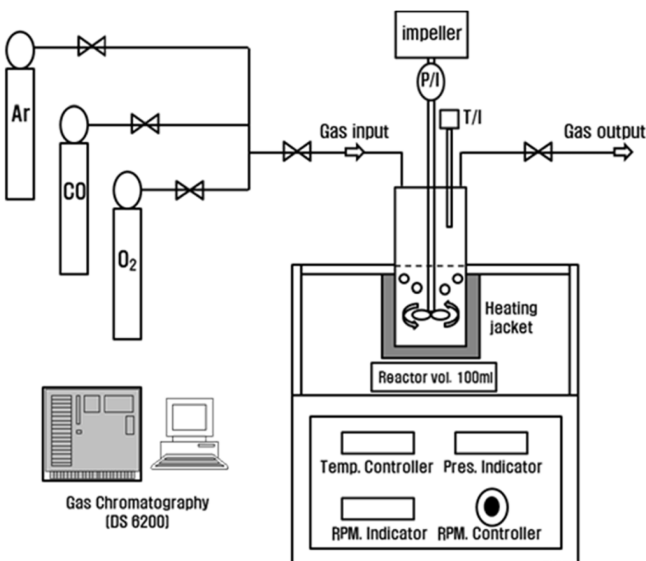


Fig. 1. Experimental apparatus for the synthesis Carbamate.

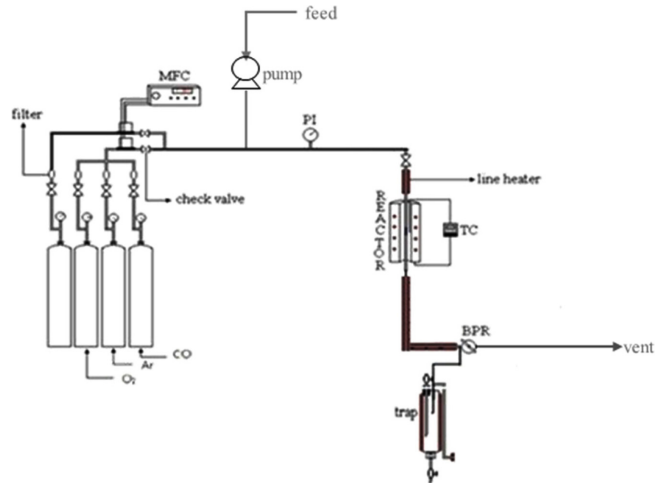


Fig. 2. Schematic diagram of continuous fixed-bed reactor set-up for carbamate synthesis.

속반응기내의 촉매층에 촉매를 고정하고 반응물을 정량펌프를 이용해 연속반응을 수행하였으며, 일산화탄소와 산소의 유량을 MFC (Mass Flow Controller)로 제어하고, BPR (Back Pressure Regulator)을 통해 압력을 조절하였다. 이 후 온도를 증가시켜 반응을 진행하였다.

MPC 연속합성시스템은 반응기, 액체 펌프, 정확한 압력제어를 위한 MFC 제어기와 압력제어를 위한 BPR로 구성하였다. 반응기는 스테인레스스틸튜브(길이 = 300 mm, 직경 = 3/8 인치)로 제조되었다. 1 g의 촉매를 반응기 내부에 채워 넣고, 상단과 하단에 세라믹 울을 넣어 촉매를 고정하였다. 3.73 wt% 아닐린(C₆H₅NH₂, Junsei Chemicals, 99%) 및 0.012 wt% 요오드화 나트륨(Sodium iodide Aldrich, 99.9%)를 무수 메탄올(CH₃OH, SK Chemicals, 99.95%)에 용해한 반응물을 3 mL/h의 유량으로 주입하였다. 일산화탄소(99.95%) 및 산소(99.99%)는 각각 20 mL/min 및 5 mL/min로 MFC를 통하여 제어하였고, 전제압력을 유지하기 위해 BPR을 사용하였다. 반응기의 온도는 PID 제어기로 제어하였으며, 온도는 433 K로 유지시켰다. 생성물을 막 필터로 여과한 후 HP-1 컬럼이 부착된 가스크로마토그래피(DS 6200, FID detector)로 분석하여 아닐린의 전환율, MPC의 수율과 선택도를 계산하였다.

2-1-3. 팔라듐촉매의 헤테로화

촉매는 PdCl₂ (Aldrich, 99.9%)를 증류수에 소량의 염산을 사용하여 용해시킨 뒤 담체로 HY-zeolite, SiO₂, Al₂O₃를 사용하여 80~100 °C의 수용액상에서 교반시켜 함침법으로 제조하였다. 이 후 100 °C에서 24시간동안 항온조에서 건조시킨 뒤 550 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 이 후 촉매의 촉매의 수분 흡착을 막기 위하여 항습기에 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 팔라듐 촉매의 불균일화

카바메이트 제조에서 여러종류의 금속촉매중 가장 우수한 활성을 보이는 PdCl₂를 담지체를 사용하여 불균일화를 시도하였다. 여러 종류의 산, 염기의 물성을 갖는 담체로부터 제조된 촉매의 활성을 회분식 고압반응기에서 비교하였다. 아닐린과 메탄올의 산화카르

Table 1. Effect of various supports on methyl-N-phenyl carbamate (MPC) synthesis from methanol and aniline in autoclave reactor

Species	Conversion of aniline (%)	MPC selectivity (%)	MPC yield (%)
PdCl ₂	99.6	51.7	51.5
Pd/SiO ₂	99.5	76.0	75.6
Pd/ γ -Alumina	99.5	65.9	65.6
Pd/HY-zeolite	99.4	99.2	98.6

Reaction : Rx. Pressure: 6.0 Mpa (Pco/Po₂=4:1), Rx. Time: 3h; Promoter: NaI

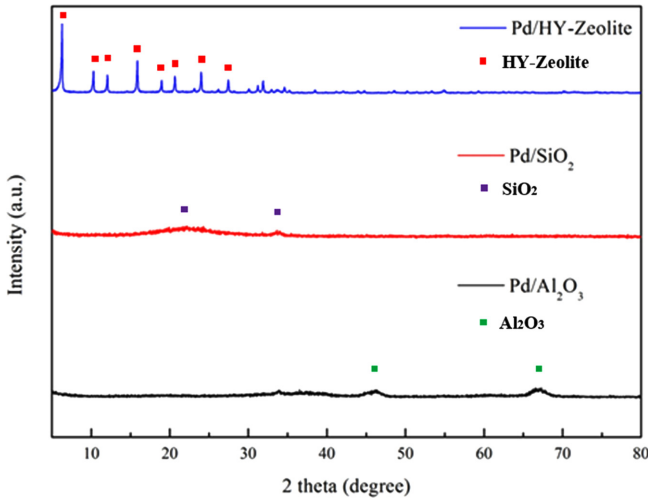


Fig. 3. XRD patterns of Pd on three supports.

보닐화에 의한 카바메이트 생성은 Table 1에 나타낸 바와 같이 담지체의 성질에 크게 의존하였다. HY-Zeolite는 다른 촉매들 보다 20~30%의 높은 수율을 보였으며 사용된 촉매들은 99%이상의 전환율을 나타내었다.

제조된 촉매의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 분석결과 Fig. 3과 같이 Palladium peak는 담지량이 적어 나타나지 않았다.

Pd/HY-zeolite 촉매의 산화상태를 확인하기 위해 사용 전, 사용 후, 그리고 환원되었을 때의 상태 별로 XPS 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 촉매는 Pd⁰ 상태에서 반응 이후 고압의 일산화탄소에 의해 Pd⁰ 형태로 바뀌었으며, 환원된 촉매와 같이 산화상태가 0가인 Pd⁰ 형태를 보였다.

사용전 촉매와 연속반응후 얻어진 환원된 촉매를 회분식 고압반응기에서 촉매의 활성을 비교한 결과 거의 같은 활성을 보였다.

이 결과는 반응에서 환원된 촉매가 산소로부터 쉽게 산화되어 반응 중 2가의 PdO 상태로 전환되어 반응성의 차이가 없다고 볼 수 있으며, 촉매의 재순환은 아래의 식과 같이 진행되는 것을 알 수 있었다.



Table 2. Effect of palladium oxidation state on the formation of methyl-N-phenyl carbamate (MPC)

Catalyst	Condition	Conversion of aniline (%)	MPC selectivity (%)	MPC yield (%)
Pd/HY-zeolite	fresh	99.4	99.2	98.5
	Reduced	99.0	99.4	98.4

Reaction conditions: 408 K; 5 h; 6.0 Mpa; Pco/Po₂=4:1

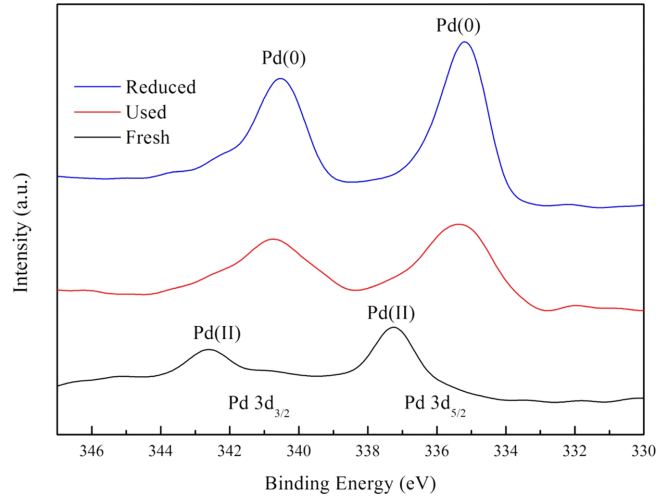


Fig. 4. XPS results for various Pd/HY-Zeolite catalysts.

3-2. 반응속도론적 연구

3-2-1. 반응변수의 영향

앞절에서 얻어진 최적의 촉매인 제올라이트 HY에 담지된 팔라듐 촉매를 이용하여 회분식 고압반응기에서 최적반응조건 및 반응속도론적 연구를 수행하였다. 아닐린과 메탄올의 산화 카르보닐화에 의해 카바메이트를 제조하는 것은 아래의 식과 같이 진행되는 것으로 알려져 있다.

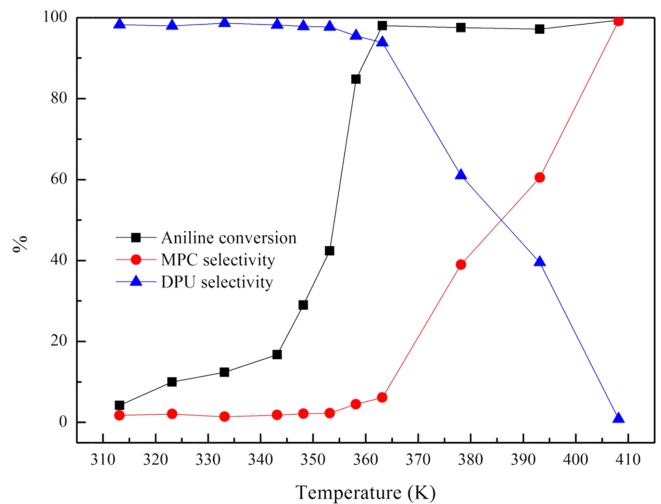
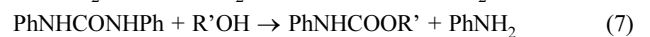
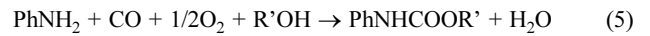


Fig. 5. Effect of reaction temperatures below 408 K on the oxy-carbonylation of methanol and aniline. Reaction condition: reaction pressure (6.0 Mpa), CO/O₂ (4/1), reaction time (5 h).

여러 반응단계 중에 본 반응에 가장 큰 영향을 주는 반응속도결정 단계를 알기 위하여 회분식 고압반응기에서 반응온도에 대한 영향을 검토하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 90 °C의 낮은 온도에서도 DPU의 형성이 주로 되는 것으로 나타났다. 그러나 90 °C 이상의 반응온도에서 DPU로부터 MPC가 생성됨을 보여주었다. 반응단계를 두 단계로 나누어 첫 번째 단계인 아닐린으로부터 DPU 제조 단계, 그리고 두 번째 단계를 DPU로부터 MPC 제조 단계로 나누어 반응속도론적 연구를 수행하였다. 아닐린과 메탄올로부터 DPU와 MPC를 제조하는 산화 카르보닐화 반응에서 속도결정단계인 DPU에서 MPC 반응에서 사용되는 메탄올과 산소는 반응 중에 과잉으로 존재함으로써 식 (8)과 같이 1차반응식으로 단순화 하여 나타낼 수 있다. k 는 전환의 반응속도 상수, t 는 반응시간을 의미한다. 1차식에 대입하여 식 (6)을 적분하여 다음과 같은 식 (9)을 얻었으며 반응결과들은 1차식에 적합하였다.

$$-dC_A/dt = kC_A \tag{8}$$

$$-\ln(1-X_A) = kt \tag{9}$$

DPU 생성과 MPC 생성의 k 값은 식 (8), (9)와 같았으며 활성화

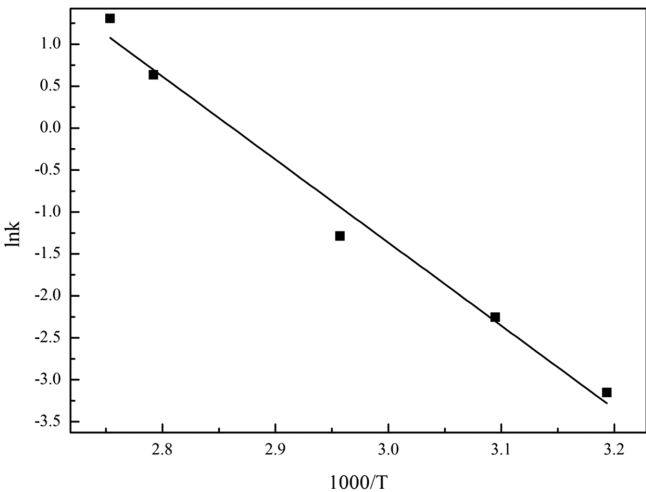


Fig. 6. Arrhenius plots of the first-order rate constant versus 1000/T of DPU synthesis.

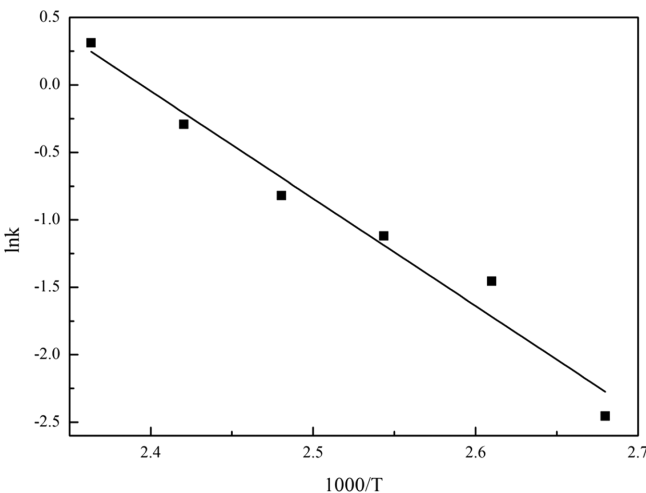


Fig. 7. Arrhenius plots of the first-order rate constant versus 1000/T of MPC synthesis.

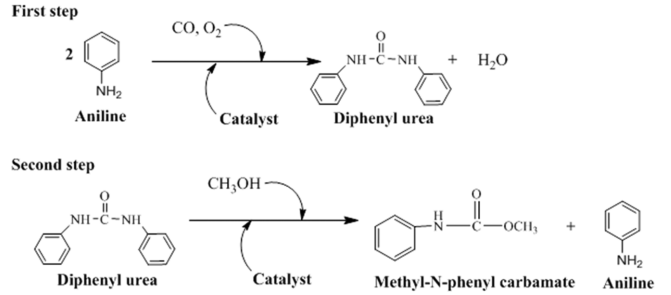


Fig. 8. Reaction step of MPC synthesis in aniline and methanol oxy-carbonylation.

에너지는 각각 $E=82.38$ kJ/mol, $E=66.20$ kJ/mol 이었다.

$$k_1 = 2.07 \times 10^{12} \exp\left(\frac{(-82.38)(1000)}{RT}\right) \tag{10}$$

$$k_2 = 1.90 \times 10^8 \exp\left(\frac{(-66.20)(1000)}{RT}\right) \tag{11}$$

전환반응의 속도 k 가 $k_1 \gg k_2$ 이기 때문에 전체반응에서 속도제한 단계는 k_2 , 즉 MPC생성이라고 볼 수 있다. Fig. 8과 같이 진행되는 카바메이트 합성 과정에서 두 단계의 반응에서 두 번째 반응인 페닐우레아부터 카바메이트 반응이 전체의 반응을 결정하였다. 즉, 온도가 증가함에 따라 생성된 DPU에서부터 MPC로의 반응속도가 증가하는 것을 알 수 있다.

3-2-2. 조촉매의 영향

산화 카르보닐화를 이용하여 카바메이트를 합성하는 연구에서는 조촉매의 영향을 크게 받았으며 알칼리 할라이드가 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되어있다[12,13]. 조촉매로 우수한 활성을 보이는 sodium iodide를 사용하여 촉매인 팔라듐에 대한 조촉매의 영향을 검토하였다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 NaI의 양은 촉매의 활성에 큰 영향을 주었으며, NaI가 없는 경우 산화 카르보닐화는 진행되지 않았다. 이 결과로부터 Γ 이온은 Pd의 활성을 촉진시켜 CO 흡착에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

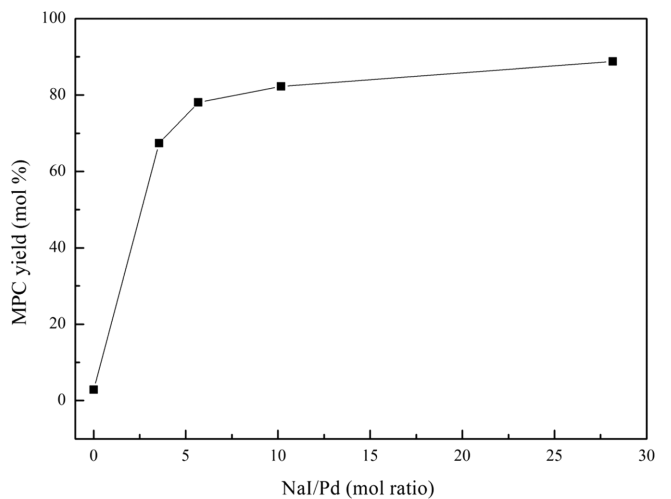


Fig. 9. Effect of NaI on the formation of MPC in the oxy-carbonylation of aniline and methanol. Reaction condition: reaction pressure (6.0 Mpa), CO/O₂ (4/1), reaction temperature (408 K).

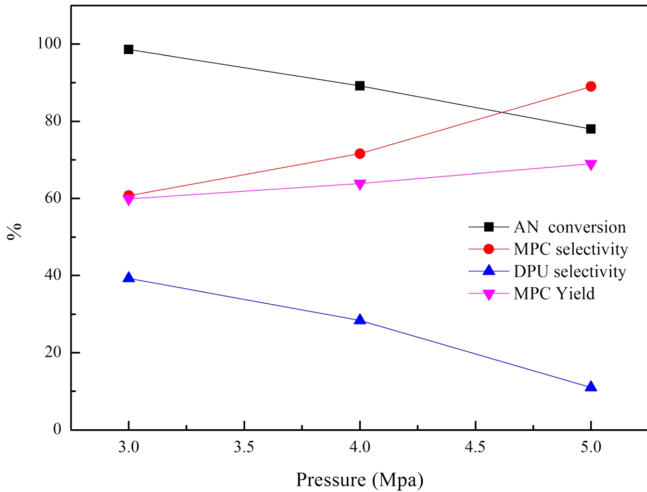


Fig. 10. Effect of reaction pressure (3.0- 5.0 Mpa) on the oxy-carbonylation of methanol and aniline. Reaction condition: reaction temperature (433 K).

3-3. 헤테로화 필라둠 촉매를 이용한 연속운전

회분식반응시스템에서 얻어진 불균일화 촉매인 Pd/zeoliteHY와 조촉매로 NaI를 사용하여 연속운전부터 최적조건을 확립하였다. 적절한 반응압력을 결정하기위해 일산화탄소 압력을 검토한 결과 Fig. 10과 같이 아닐린의 전환율은 압력이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였는데 이는 고압으로 갈수록 중간체 DPU와 메탄올의 반응으로 MPC의 선택성이 더 높아지면서 MPC가 한분자가 생성될 때 아닐린 또한 한분자가 생성되면서 나타나는 결과로 사료된다.

최적화된 반응압력 4.0 Mpa의 조건에서 반응물의 공간시간에 따른 영향을 검토하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 연속운전에서 공간시간으로부터 얻어진 메탄올로부터 카바메이트 제조의 반응속도상수 k 값은 2.60 hr^{-1} 이었다.

연속식반응장치를 이용하여 반응압력 4.0 Mpa의 조건에서 반응 온도로부터 얻어진 Fig. 12와 같은 반응속도상수로부터 얻은 활성화 에너지는 $E=62.05 \text{ kJ/mol}$ 이었다.

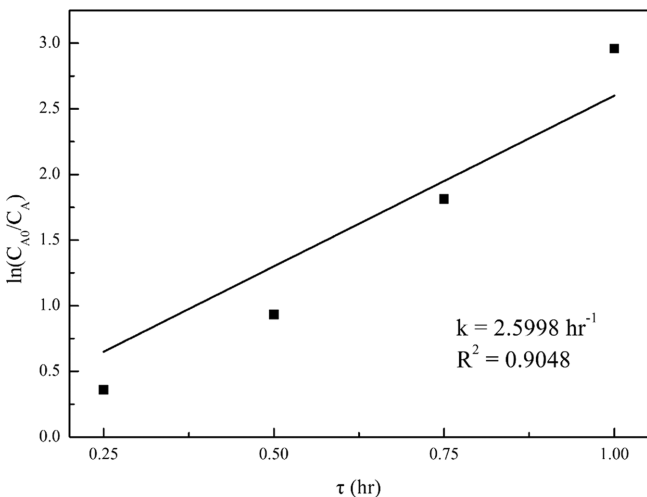


Fig. 11. Effect of space time on the synthesis of carbamate.

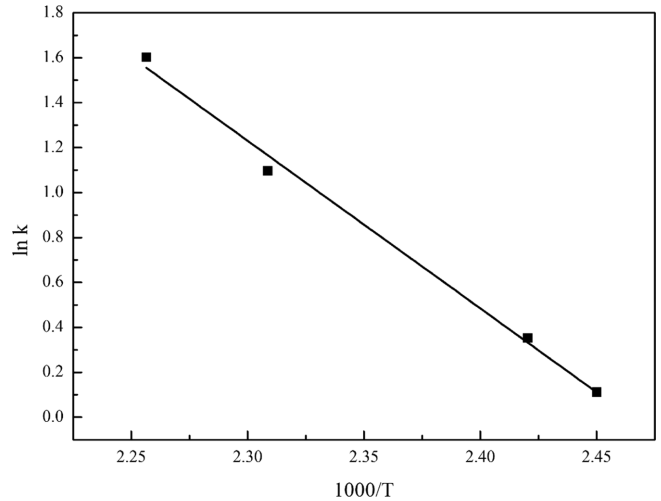


Fig. 12. Arrhenius plots of the first-order rate constant versus $1000/T$ at the continuous reaction.

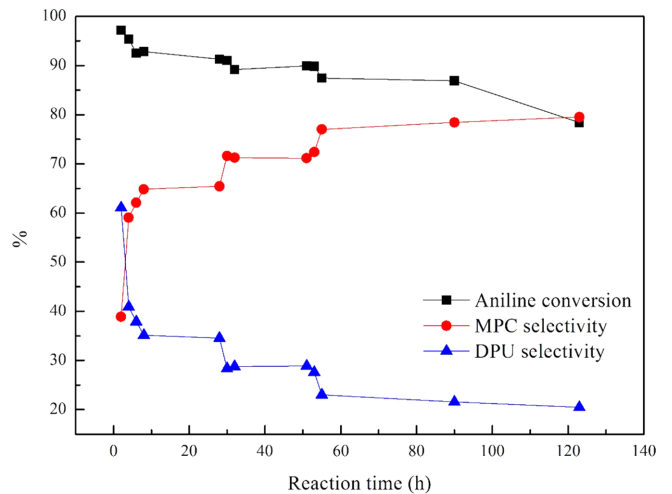


Fig. 13. Long-run test for preparation of carbamate in oxy-carbonylation of aniline and methanol. Reaction conditions: reaction pressure (4.0 Mpa), reaction temperature (433 K).

3-4. 촉매의 수명 실험

Pd/HY-zeolite 촉매를 사용하여 반응 온도 433 K, 반응 압력 4.0 Mpa의 조건에서 장기 안정성 테스트를 수행하였다. 연속반응시스템을 이용한 140시간의 연속운전에서 Fig. 13과 같이 시간이 점차 증가할수록 아닐린의 전환율이 감소하고 MPC의 선택성이 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이 결과는 DPU가 MPC로 전환되면서 아닐린으로 분해되면서 나타나는 것으로 사료되며 반응중에 DPU에 의한 반응기 내부 blockage는 DPU의 분자화로 인한 문제는 발생하지 않았다. 또한 CO에 의한 촉매 피독작용도 나타나지 않는 것을 본 연구의 장기 활성 실험으로 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 포스겐을 사용하지 않고 이소시아네이트 제조의 중간체인 카바메이트를 메탄올과 일산화탄소를 산소에 의해 산화하여 친환경적으로 제조하는 연속반응시스템에 대한 연구를 수행

하였다.

본 연구로부터 개발된 팔라듐이 담지된 불균일화 제올라이트 촉매를 이용하여 메탄올과 일산화탄소로부터 산화카르보닐화를 통하여 MPC를 합성하였다. 산성과 염기성이 다른 담지체 중에서 HY 제올라이트가 가장 좋은 활성을 보였다. 또한 반응속도론적 연구를 통하여 반응속도결정단계가 디페닐우레아로부터 MPC의 합성과정을 확인하였으며 팔라듐 촉매에 대한 조촉매인 sodium iodine의 비율은 산화카르보닐화 반응에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

반응속도론적 연구로부터 얻어진 메탄올로부터 DPU 생성과 디페닐우레아로부터 MPC 생성의 반응상수 k 값은 식 (10), (11)와 같았으며 각 반응온도의 반응속도상수로부터 얻어진 활성화 에너지는 각각 $E=82.38$ kJ/mol, $E=66.20$ kJ/mol 이었다.

$$k_1 = 2.07 \times 10^{12} \exp\left(\frac{(-82.38)(1000)}{RT}\right) \quad (10)$$

$$k_2 = 1.90 \times 10^8 \exp\left(\frac{(-66.20)(1000)}{RT}\right) \quad (11)$$

불균일화 HY 제올라이트에 담지된 팔라듐 촉매가 충전된 반응기를 사용하여 연속반응운전을 수행하였다. 최적 조건인 4.0 Mpa, 433 K 에서의 평균 수율 60%로 140시간 운전하였으며 각 운전온도에 따른 공간속도로부터 얻어진 반응속도상수로부터 구한 활성화 에너지는 $E=62.05$ kJ/mol 이었다

References

1. Zhu, G., Li, H., Cao, Y., Liu, H., Li, X., Chen, J. and Tang, Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 4450-4454(2013).
2. Uriz, P., Serra, M., Salagre, P., Castillon, S., Claver, C. and Fernandez, E., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1673-1676(2002).
3. Kim, H. S., Kim, Y. J., Lee, H., Lee, S. D. and Chin, C. S., *J. Catal.*, **184**, 526-534(1999).
4. Wan, B., Liao, S. and Yu, D., *Appl. Catal. A: Gen.*, **183**, 81-84 (1999).
5. Chen, B. and Chuang, S. S. C., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **195**, 37-45(2003).
6. Toochinda, P. and Chuang, S. S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1192-1199(2004).
7. Ragaini, F., Gasperini, M., Cenini, S., Arnera, L., Caselli, A., Macchi, P. and Casati, N., *Chem. Eur. J.*, **15**, 8064-8077(2009).
8. Krogul, A. and Litwinienko, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **407**, 204-211(2015).
9. Leung, T. W. and Dombek, B. D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 205-206(1996).
10. Alper, H. and Hartstock, F. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1141-1142(1985).
11. Fukuoka, S., Chono, M. and Kohno, M., *J. Org. Chem.*, **49**, 1458-1460(1984).
12. Chen, L.-J., Ming, F.-M., Li, G.-X. and Xiang, Y.-J., *Kinet. Catal.* **51**, 672-677(2010).
13. Gupte, S. P. and Choudhari, R. V., *J. Catal.*, **114**, 246-258 (1988).