

Co-Mn-Br계 균일촉매를 이용한 2,6-Dimethylnaphthalene의 산화반응

김 동 범 · 박 승 두 · 차 운 오[†] · 노 함 덕 · 곽 규 대

SK 케미칼 연구소
(1999년 5월 8일 접수, 1999년 8월 18일 채택)

Oxidation of 2,6-Dimethylnaphthalene by Co-Mn-Br Based Homogeneous Catalyst

Dong-Bum Kim, Seungdo Park, Woonou Cha[†], Hang-Duk Roh, and Kyu Dae Kwak

SK Chemicals, R&D Center, Suwon 440-745, Korea
(Received May 8, 1999; accepted August 18, 1999)

요약: 본 연구에서는 촉매로 Co-Mn-Br계를 사용하고, 상대적으로 온화한 반응조건에서 2,6-Dimethylnaphthalene(DMN)의 산화 반응 특성과 촉매가 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 이를 위해 2 l의 회분식 반응기를 이용하여 촉매의 농도를 조절하며 실험하였다. 먼저 반응시간에 따른 반응중간생성물의 농도변화를 분석하여 반응경로를 확인하였고, 그 결과 2-formyl-6-naphthoic acid, 2-methyl-6-naphthoic acid, 그리고 2-hydroxymethyl-6-methylnaphthalene이 반응중간물임을 확인할 수 있었다. 또한 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA)의 수율은 Co와 Br의 농도에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었고, 제품의 품질 척도 중 하나인 color-b는 Mn의 농도와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났으며, 용매연소는 Mn과 Br의 농도조절로 줄일 수가 있었다. 조촉매로 Ce/Cu 화합물을 첨가함으로써 NDA의 수율을 증가시키고 용매연소를 줄이는 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract: The catalytic performance of Co-Mn-Br system was performed in the 2,6-dimethylnaphthalene(DMN) oxidation at relatively mild reaction conditions such as 160 °C and 6 kg/cm². Experiments were conducted using a 2 l batch reactor with varying the concentrations of catalysts. The reaction route of DMN oxidation was considered by measuring the concentration of intermediate species. As the intermediate species, 2-formyl-6-naphthoic acid, 2-methyl-6-naphthoic acid and 2-hydroxymethyl-6-methylnaphthalene are found. It was found that the yield of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA) is largely dependent on the Co and Br concentrations. In addition, it was observed that color-b was closely related with Mn concentration in this experimental range. The burning loss of solvent could be reduced by controlling the concentration of Mn and Br. Addition of small amount of Ce and Cu compounds led to increase the NDA yields and decrease the burning amount of solvent.

Keywords: 2,6-dimethyl naphthalene(DMN), 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA), Co-Mn-Br homogeneous catalyst, oxidation

1. 서 론

Polyethylene naphthalate(PEN)는 강도, 내열성, 기체차단성(Gas barrier) 등이 Polyethylene terephthalate(PET)보다 우수하기 때문에 장시간·대용량 자기테이프, 내열컨텐츠, 음료용기 등으로의 용도가 예상되고 있다. PEN은 지난 1971년에 2축연신필름으로 상품화되었는데, 주원료인 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid dimethyl ester (NDC)의 가격이 너무 높아서 수요 증가로 연결되지 못했다. 그러다가 지난 1995년 Amoco Chemical(미)이 NDC 양산계획을 발표하면서 PEN의 각종 용도로의 전개가 본격적으로 검토되기 시작했다. PEN 수지를 재료로 하는 Returnable bottle에 담겨진 Mineral Water가 1995년부터 남미에서 발매되었고, 또 미국과 일본의 사진업체가 공동개발한 신사진시스템(APS)에 PEN Film이 채용되어 1996년 5월부터 발매되기 시작하는 등, PEN의 수요가 점차 본격화되는 움직임을 보이고 있다. 이러한 PEN은 NDC와 Ethylene glycol(EG)과의 중합체로써 NDC는 NDA를 에스테르화시킨 것인데, 원료물질로부터 NDA가 만들어진 다음 NDC가 만들어지며 NDC는 PEN의 원료가 된다. 그러나 현재는 전세계적으로 유일하게 Amoco에서 NDC 27000 Ton/yr을 상업생산중이나, 아직

NDC의 가격은 매우 높은 편이다. NDC를 낮은 가격으로 생산하는 기술개발을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다[1,2].

NDC를 만들기 위한 원료물질은 o-크실렌과 1,3-부타디엔이 대표적이며, 그 외에 p-크실렌, 1,4-부타디엔, 나프탈렌, 2-메틸 나프탈렌, 6-메틸 나프탈렌 등도 NDC의 원료물질로 사용되어져 왔다. 이러한 원료물질들을 이용하여 중간체를 만들고, 이 중간체들을 산화시켜 NDA를 만든 다음 다시 에스테르화 반응을 통하여 NDC를 만든다.

중간체를 산화시켜 NDA를 제조하는 많은 연구가 진행되어 왔는데, 중간체를 중심으로 크게 3가지의 방법으로 나누어 볼 수 있다. DMN을 포함하는 Dialkyl naphthalene(DAN)을 반응물로 하여 중금속과 브롬(Br)화합물로 이루어진 촉매계에서 반응시켜서 NDA를 제조하는 방법[3-11]과 DIPN(2,6-Diisopropyl naphthalene)을 코발트(Co)-망간(Mn)으로 이루어진 촉매계에서 반응시켜 제조하는 방법[12-19], 그리고 2-alkyl-6-acyl naphthalene을 Co-Mn-Br 촉매계에서 반응시켜 제조하는 방법[20,21]이 그것이다. Kamiya 등[22]은 Co-Mn-Br을 촉매하에서 DAN(DMN, DEN, DIPN)의 산화 반응을 고찰하였는데, 다음의 반응 조건 - 160 °C, 12 kg/cm², 1시간 반응 - 에서 DMN은 약 81~88%, 2,6-Diethylnaphthalene (DEN)은 약 75~87%, 그리고 DIPN은 약 43~50%가 각각 NDA로 전환되었다. 그 결과 알킬기, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기에 따라 얻어지는 수율이 달라진다는 사실을 알았는데, 이것은 DEN

[†] 주 저자 (e-mail: wocha@skchemicals.com)

의 경우 에틸기 때문에 카르복실산(carboxylic acid)과 함께 메틸아세테이트(methyl acetate) 형태가 생겨나고 DIPN의 경우에는 이성질체가 많이 생겨나기 때문이다. 또한 DAN을 출발물질로 하여 중금속촉매로 Co-Mn 화합물을 사용하고 Br-세륨(Ce) 화합물을 조촉매로 사용하여 NDA를 합성하는 방법[5]이 알려져 있다. 특히 DMN을 출발물질로 하여 NDA를 만드는데 Co-Mn-Br 촉매하에서 산소와 반응시키는 방법[3,6,22]과 주촉매로 구리(Cu)-Br을 사용하고 조촉매로 바나듐(V), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), Ce 중 1가지 이상의 중금속을 사용한 예[4,11]가 나타나 있다. Kansai Research Institute[1]는 DIPN은 2-alkyl-6-acyl naphthalene과 DMN에 비해 반응성이 떨어져 고온, 고농도 촉매조건에서 반응을 시켜야 한다고 발표하였다.

또한 아세트산 하에서의 액상 Co-Mn-Br 촉매계를 사용한 경우의 반응이론을 살펴보면, 아세트산 하에서의 코발트는 양이온 라디칼이 형성된 후 용매 내로 매우 빠르게 수소이온이 전달되고 라디칼이 형성된다. 이렇게 형성된 탄화수소 라디칼은 분자산소와 매우 빠른 속도로 반응하여 peroxy 라디칼을 형성하고 이 peroxy 라디칼은 Co(II)종과 반응하여 알데히드가 되고 Co(II)를 Co(III)로 재생시켜 촉매사이클을 형성하게 한다. 하지만 이러한 Co(III)종은 산화 반응의 개시제(Initiator)로 알려져 있는 브롬이 첨가된 경우에는 더 이상 산화제로서 탄화수소의 양이온 라디칼을 형성하는데 관여하는 것이 아니라 브롬 라디칼을 형성하는데 관여한다. Co(III)에 의하여 생성된 브롬라디칼은 방향족 탄화수소의 메틸기로부터 수소원자를 해리시켜 라디칼반응을 개시시킨다[23].

NDC를 상업적으로 생산하는 Amoco사의 생산공정을 살펴보면 o-크실렌을 원료물질로 사용하여 알킬화 반응, 고리화 반응, 탈수소화 반응, 이성질화 반응 과정 등을 거쳐 DMN을 제조하고 그 DMN을 다시 산화시켜 NDA를 만든 다음 이것을 메탄올과 반응시켜 NDC를 제조하고 정제 과정을 거쳐 PEN의 원료인 고순도의 NDC를 제조하는 방법을 채택하고 있다[1,2]. 특히 Amoco 공정의 DMN 산화반응은 고온, 고압하에서 반응이 이루어지기 때문에 NDA 수율이 좋은 반면 연소로 인한 용매의 손실이 상대적으로 많은 것으로 알려져 있다[3].

이와 같은 예는 다른 연구자(Jon J. Harper[3]와 Noboru Saitou [11])에 의해서도 발표되었는데 고온/고압(193~230 °C, 18~30 kg/cm²) 조건으로 DMN을 산화반응시켰을 때 낮은 수율(71~88%)을 보이며, 또한 바람직하지 않은 부산물이 비교적 다량으로 생성되고, 이와 함께 용매의 연소가 증가하는 것으로 알려져 있다. 특히 지금까지의 연구결과에서는 PEN의 물성 및 품질에 크게 영향을 미치는 요인인 color-b와 color-L에 대한 정보는 제공하지 않았다. color-b는 황색도를 나타내는 수치로써 이것이 높으면 필름 제조시에 품질저하의 요인이 된다.

본 연구에서는 PEN 중합의 원료물질인 NDC를 만드는 과정 중의 중간물질중 하나인 DMN을 산화시켜 NDC의 원료물질인 NDA를 효율적으로 생산하는 기술을 연구하였다. 특히 Co-Mn-Br 촉매의 최적조건을 살펴보고 조촉매의 첨가를 통해서 NDA의 수율, 용매의 연소 및 color-b를 줄이는 방법을 제공하고자 하였다. 또한 DMN 산화반응 중에 생성가능한 반응중간물질을 확인하여 그 반응 메커니즘을 살펴보고 조촉매로 중금속 아세테이트 화합물, 특히 Cu와 Ce 화합물의 촉매를 사용하여 보다 높은 수율을 얻고자 하였다.

2. 실험

반응장치는 교반기가 장착된 2 l 티타늄(Titanium, Ti) 재질의 고압반응기를 사용하였고, 전체적인 반응흐름은 Figure 1에 나타나

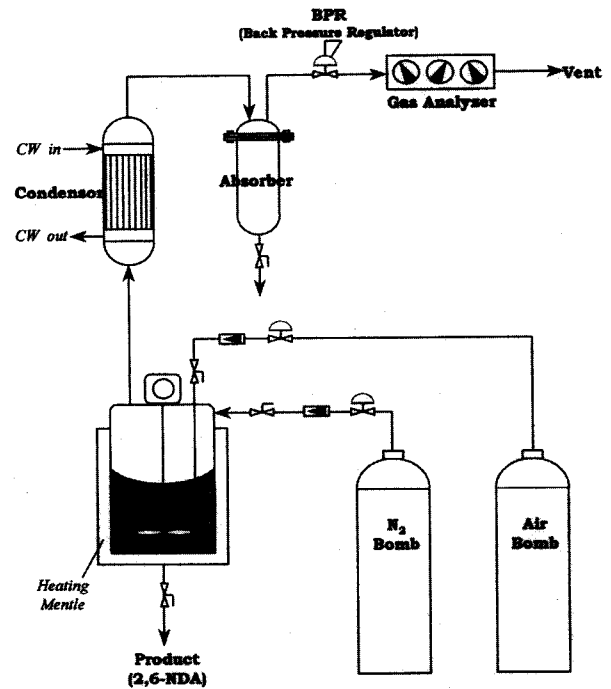


Figure 1. The schematic diagram of reaction system.

있다. Co-Mn-Br계 촉매의 경우에 따라 조촉매로 Cu, Ce이 첨가되어 용해된 초산용매 1000 g과 DMN 20 g을 반응기에 채우고, 온도와 압력을 조절하면서 반응기에 공기를 일정량 공급하며 반응을 진행하였다. 본 실험에서 사용된 촉매, 용매 및 반응물질 등은 Table 1과 같다. 반응기 하부의 액체영역(Liquid zone)으로 공기를 투입하여 DMN 산화반응을 진행시키며 반응기 상부의 증기영역(Vapor zone)으로는 질소를 투입하였는데 이는 초산을 160 °C, 6 kg/cm²에서 용매로 사용할 때 증기영역에서 산소농도가 10%가 넘으면 폭발 가능성이 있기 때문에 배출되는 공기 중의 산소농도가 8% 이하가 되도록 조절하기 위함이다[24]. 반응기 상부로 배출되는 가스 중에 질소 가스와 함께 나가는 초산은 응축기(Condensator)를 통과시켜 회수하였고, 또한 배출되는 가스 중 산소(O₂)/일산화탄소(CO)/이산화탄소(CO₂)의 농도는 초산 흡수장치인 Absorber를 통과시킨 다음 on-line 가스분석기(Rosemount, O₂ 측정기 Model 755R, CO/CO₂ 측정기 Model 880A)로 측정하였다. 반응기의 반응부로 주입되는 가스라인(공기)에 초산을 미량(1.5 ml/min) 투입함으로써 생성물에 의해 주입라인이 막히는 것을 예방하였다.

반응 후 중간생성물 분석을 위하여 Gas chromatography(GC, HP5890 Series II)와 Mass spectrometer(MS, Quattro, DB-1 Capillary Column)를 사용하였고, color-L과 color-b의 측정을 위해서 색도측정기(Milton Roy, MatchScan II)를 이용하였다. 한편 생성된 NDA의 농도를 분석하기 위하여 High performance liquid chromatography(HPLC, Waters 600)를 사용하였고 수율은 다음 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{number of moles of produced NDA}}{\text{number of moles of supplied DMN}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. DMN산화반응경로

DMN으로부터 NDA를 제조하는 반응 중에서 생성가능한 주요

Table 1. The General Articles of Catalysts, Solvent and DMN

	Reagents (Chemical formula)	Purity (%)	Maker
Co	Co(OH) ₂	95	Aldrich(U.S.A)
Mn	Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	97+	Yakuri Pure Chemicals (Japan)
Br	HBr Solution	47~49	Yakuri Pure Chemicals (Japan)
Cu	Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	98+	Aldrich(U.S.A)
Ce	Ce(CH ₃ COO) ₃ · H ₂ O	99.9	Aldrich(U.S.A)
Acetic acid	CH ₃ COOH	97+	Junsei(Japan), Daejung Chemicals & Metals(Korea)
2,6-DMN	(2,6-DMN)	99.1	VFT(German)

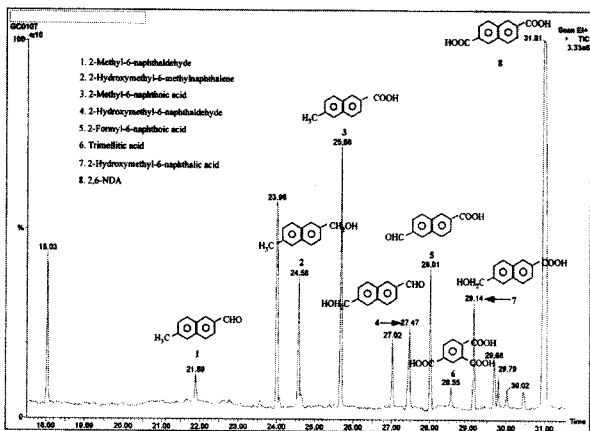


Figure 2. The GC-MS chromatogram of product from DMN oxidation.

반응중간체를 파악하기 위해 반응 온도와 압력을 각각 160 °C, 6 kg/cm²로 설정하고, 초산용매 1000 g, DMN 20 g, 촉매인 Co 2500 ppm, Mn 100 ppm, Br 2500 ppm을 반응기에 투입하고 5분간 반응시킨 후 그 생성물을 GC-MS로 분석하였다.

GC-MS로 반응 중간물질들을 확인한 후, 반응시간이 경과함에 따라 생성된 중간생성물의 농도 변화를 파악하기 위해 반응시간을 5분, 15분, 30분, 90분으로 조절하여 실험하였다. 이 때 생성된 생성물을 GC(HP5890)로 분석하여 그 농도변화를 알아보았다. 물질의 비등점을 이용하여 분석하는 GC는 NDA와 같은 고비점의 물질을 분석하기가 힘들므로 검출하고자 하는 물질들을 N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA)와 반응시켜 비등점이 낮은 물질로 바꾼 다음 분석을 하였다. 또한 BSTFA의 반응을 돕고 물질의 용해도를 증대시키기 위해 피리딘을 첨가하였으며, 디페닐 에테르는 미량정량분석에 필요한 내부표준물질로 사용되었다[25].

GC-MS로 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었는데 주요 피크를 확인해본 결과, 주생성물은 NDA이고 중간생성물로는 2-formyl-6-naphthoic acid 등 6가지와 부생성물로 TMA가 검출되었다. NDA의 스펙트럼을 표시한 Figure 3을 보면, NDA의 분자량은 216으로 스펙트럼 중 216에 해당되는 피크를 찾았으나 이런 분자량을 갖는 피크는 없다. 그 이유는 비등점을 낮추기 위하여 시료전처리용으로 첨가한 BSTFA의 실란(silane)기[(CH₃)₃Si-]가 분석하고자 하는 물질의 H⁺에 추가되기 때문이다. 이 실란기는 73의 분자량을 갖으며 해당 피크는 분석된 어느 스펙트럼에서나 쉽게 볼 수가 있다. 그런데 NDA는 두 개의 H⁺를 갖고 있으므로 NDA의 스펙트럼 중

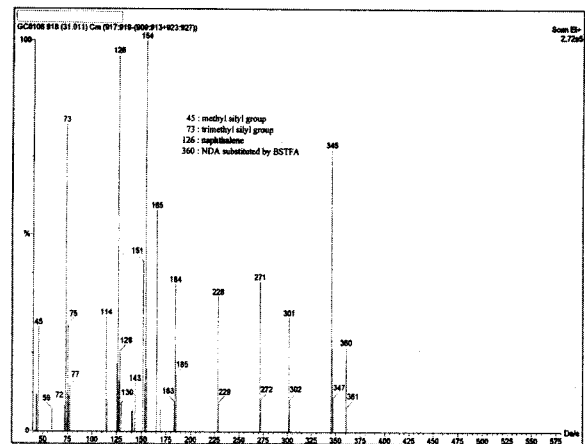


Figure 3. GC-MS spectrum of NDA.

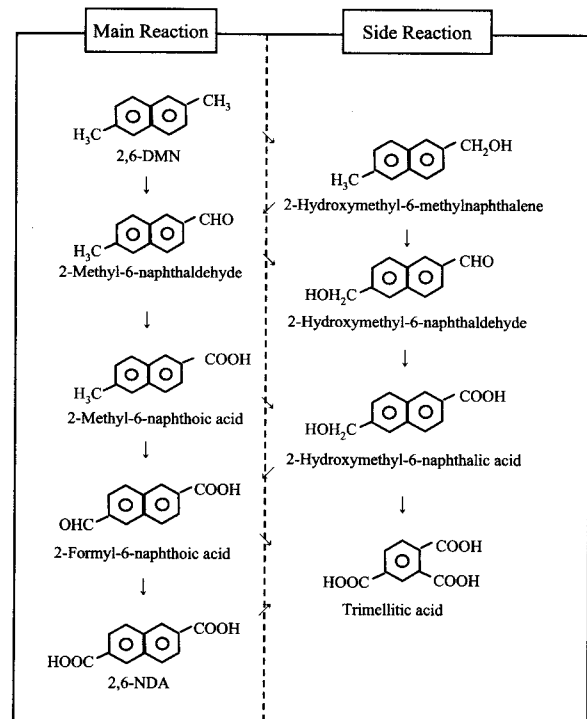


Figure 4. Predicted reaction route for DMN oxidation

360에 해당되는 피크를 찾으면 되는데, 실제로 360에서 큰 피크 하나를 발견할 수 있다.

345 피크는 실란기로 치환된 NDA(360)에서 메틸기(CH₃-, 15) 1개가 떨어져 나간 분자이온의 것이며 이렇게 15의 배수로 차이는 가는 것은 대부분이 메틸기에 의해 변화된 분자이온의 것이다. 126은 나프탈렌 분자이온의 것이다. 이와 같은 방법으로 중간생성물을 확인할 수 있었다.

DMN의 산화반응조건과 비슷한 p-크실렌의 산화반응에서 p-크실렌에서부터 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 생성까지의 메커니즘[24]을 참고하고 GC-MS 스펙트럼의 결과분석을 토대로 응용해보면 Figure 4와 같은 경로를 생각할 수 있다. Figure 4의 왼쪽 부분이 산화반응에서 나타나는 일반적인 경로인 알킬에서 알데히드로, 알데히드에서 카르복실산으로 진행되는 경로이고, 그림의 오른쪽 부분은 왼쪽 그림의 단계 사이에서 일어날 수 있는 부반응을

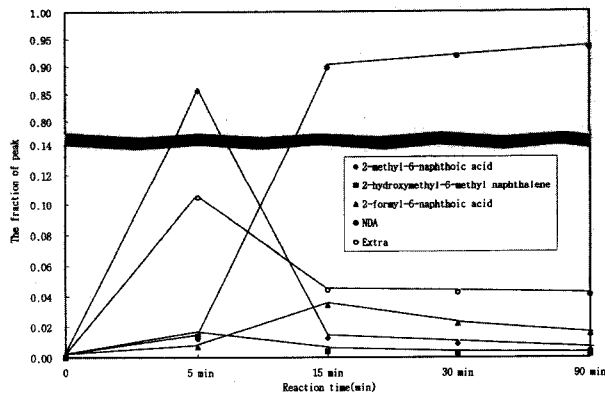


Figure 5. The fraction of product and intermediates with reaction time of DMN oxidation.

Table 2. Effect of the Reaction Time on the GC Peak Area Fraction* of Product and Intermediates in the Co-Mn-Br-catalyzed Oxidation of DMN

	2-methyl-6-naphthoic acid	2-hydroxymethyl-6-methyl naphthalene	2-formyl-6-naphthoic acid	NDA
5 min	0.8557	0.01383	0.00672	0.01232
15 min	0.01256	0.00394	0.0341	0.89765
30 min	0.00879	0.0026	0.02198	0.91846
90 min	0.00427	0.00197	0.01542	0.93344

* fraction = each correlated peak area ÷ the normalized total peak area

나타낸 것이다. 이 부반응들은 TMA를 제외하고는 메틸에서 알데히드로 변환되는 과정 중에 속하는 것으로서 벤젠 고리의 메틸기에 있는 탄소(C) 주변의 수소(H) 1개가 촉매작용에 의해[24,26] 히드록시(-OH)기로 치환되면서 C가 포함된 분자군이 많은 활성을 띠게 된다. 이렇게 됨으로써 알데히드로 쉽게 진행이 된다.

앞에서 예측한 반응 중간생성물의 진행과정을 확인하기 위하여 반응시간을 조절하며 산화반응을 수행한 결과를 다음 Figure 5에 나타내었다. 반응 중 농도변화는 주생성물인 NDA와 중간생성물인 2-formyl-6-naphthoic acid, 2-methyl-6-naphthoic acid, 그리고 2-hydroxymethyl-6-methyl naphthalene의 GC 크로마토그램의 피크 면적을 비교하여 추정하였다. 또한 매 측정시 발생하는 GC 크로마토그램의 면적차를 보정하여 분석하고 그것을 Table 2와 Figure 5에 나타내었다. Table 2에 나타난 수치들은 피크면적의 분율을 나타낸 것으로서 먼저 4개의 반응시간(5분, 15분, 30분, 90분) 실험 결과물을 측정된 GC 크로마토그램의 전체피크면적을 4개가 동일하도록 맞추고, 전체피크면적을 동일하게 맞출때 사용된 비율을 이용하여 각각의 피크들을 보정한 다음, 이렇게 보정된 피크면적을 동일하게 맞춰진 전체피크면적으로 나누어주면 해당 피크의 분율을 얻을 수 있다.

Table 2와 Figure 5를 보면, 2-methyl-6-naphthoic acid는 반응시간을 5분으로 하여 진행한 실험에서 가장 크게 나온 다음 15분 이후에는 급격히 줄어들었고 이와 거의 대칭적으로 나타난 NDA는 5분 동안에는 미량만이 보이다가 15분 이후에는 거의 대부분의 비율을 차지하고 있다. 2-formyl-6-naphthoic acid는 5분 동안에는 가장 작은 비율을 나타내며 15분 반응시간 실험에서 상승하였다가 이를 중심으로 감소하고 있다. 또한 2-hydroxymethyl-6-methyl

Table 3. Effect of the Reaction Conditions on the Yield of NDA in the Co-Mn-Br-catalyzed Oxidation of DMN (90 min)

Run No.	Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Catalyst (ppm)			Yield (%)
			Br	Co	Mn	
1	160	6	1250	1250	50	82.32
2	160	6	3000	2000	4000	89.55
3	190	6	1250	1250	50	84.98
4	200	8	2500	1250	3750	86.42
5	200	8	2500	2000	4000	79.54

Table 4. The Operating Conditions of DMN Oxidation

Temperature		160 °C
Pressure		6 kg/cm ²
Catalyst	Co	1900 ~ 3400 ppm
	Mn	100 ~ 3000 ppm
	Br	1200 ~ 4000 ppm
Reaction time		90 min

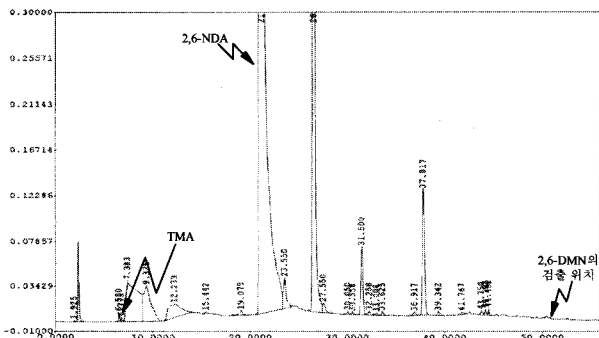
naphthalene은 전체적으로 적은 비율을 나타내고 있으며 반응시간이 5분일 때 상대적으로 가장 많이 나타나고 있다. GC 분석상으로는 위의 실험조건에서 DMN산화반응은 15분 정도에서 종결되는 것으로 보이며, 2-methyl-6-naphthoic acid로 DMN이 전환된 후 그 다음 단계의 반응도 상당히 빨리 진행됨을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 분석할 수 없었던 성분들의 함을 Unknown Peaks으로 표현하였는데 반응 종료 후 다른 반응 중간물질보다 많은 양이 남아 있음을 알 수 있다. 따라서 이 unknown peaks를 줄이는 것이 순도를 늘리는 중요한 과제가 될 수 있을 것이다. Figure 4에서 예측한 반응 경로 중의 모든 물질의 변화를 살펴보는 못했으나 반응 진행상의 중요단계의 성분변화를 분석하여 보면, 여기서 예측한 반응경로와 어느 정도 일치됨을 알 수 있다.

3.2. 온도 및 압력에 따른 반응결과

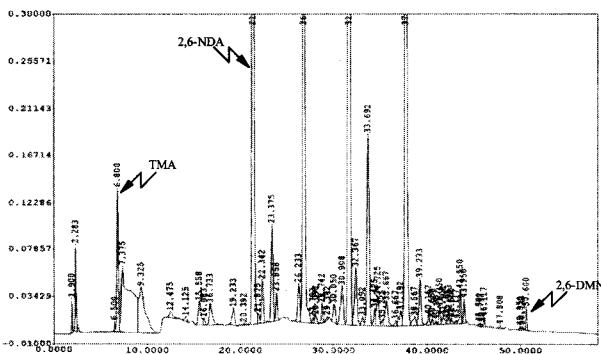
DMN 산화반응 조건의 최적 온도, 압력조건을 찾기 위하여 온도를 160~200 °C, 압력을 6~8 kg/cm², 촉매농도를 Co 1250~3000 ppm, Br 1250~2000 ppm, Mn 50~4000 ppm으로 변화시키며 DMN 산화반응실험을 수행하였다. 이와 같은 반응조건은 DMN과 비슷한 화학구조식을 갖는 p-크실렌의 저온, 저압 공정조건[27,28]을 기준으로 정했다. 촉매농도에 따라 반응시킨 결과를 다음 Table 3에 나타내었다.

이 결과를 살펴보면, 위의 조건하에서 NDA 수율은 82~95% 사이임을 보여주고 있다. 같은 촉매농도 범위내에서 본 실험에서보다 좀더 가혹한 온도와 압력 조건(고온 185~210 °C, 고압 18~24 kg/cm²)으로 실험한 Haper와 Kuhlmann의 결과[3]는 수율이 약 80~94%이었다. 본 실험에서 특히 저온(160 °C)에서도 촉매농도에 따라 82.3~89.5%의 비교적 높은 수율을 얻을 수 있었다. 이에 따라 온도와 압력을 비교적 낮은 영역(160 °C, 6 kg/cm²)에서 일정하게 고정시키고 촉매의 농도를 변화시키며 DMN산화반응을 수행하여 촉매조성이 반응에 미치는 영향을 관찰하였는데, 여기에 해당되는 반응조건들을 Table 4에 나타내었다.

DMN이 산화반응에 의한 전환율을 조사하기 위하여 Table 3에 제시한 실험 1의 반응조건에서 생성된 반응물을 HPLC로 분석하였다. 먼저 반응물 중 고체성분을 분석한 결과는 Figure 6(a)에 나타



(a) HPLC chromatogram of product



(b) HPLC chromatogram of chunk filtrate

Figure 6. HPLC Chromatogram of product and filtrate.

내었고, 액체성분을 80배로 농축한 후 분석한 결과를 Figure 6(b)에 나타내었다. Figure 6(a)를 보면, 52분 정도에 나타나는 DMN 피크는 발견되지 않았고, 액체 중에서는 약 250 ppm의 DMN이 존재함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 DMN이 완전히 전환되었다(전환율 약 99.97% 이상)는 사실을 확인할 수 있었으며 특히 filtrate 내에 주요한 부생성물로 TMA가 존재함(6분대)을 HPLC 분석 결과로 확인할 수 있었다.

GC-MS의 결과(Figure 2)와 HPLC의 결과(Figure 6)를 비교해 보면, Figure 6(a)에서 26분대에 검출되는 것은 2-formyl-6-naphthoic acid로 추정되며, 37분대의 것은 2-methyl naphthoic acid로, 31분대의 것은 2-hydroxymethyl-6-naphthalene으로 추정된다.

3.3. 주촉매의 조성에 따른 반응 특성

본 연구에서 사용하고 있는 주촉매의 농도를 Co, Mn, Br의 순서로 각각을 변화시켜 실험을 하고 그 농도변화에 따른 수율과 color-b, 배출가스의 성분 및 발생량을 관찰하였다. 수율과 color-b에 대한 결과는 Figure 7~9에, 배출가스에 대한 분석은 Figure 10~12에 나타내었다.

Mn 및 Br의 농도를 각각 100, 2500 ppm으로 고정시키고 Co 촉매의 농도가 DMN산화반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

Co 촉매의 농도를 1900 ppm으로부터 3400 ppm까지 300 ppm 간격으로 변화하며 실험을 실시하였다. 반응결과 수율을 Figure 7(a)에 나타내었고 Co 농도가 2800 ppm일때 수율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 Figure 7(b)를 보면, color-b는 2500 ppm 이상에서는 일정한 경향을 보여주지는 않으나 전체적으로는 고농도일때 더 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

여기에서 가장 높은 수율을 보이고, 상대적으로 낮은 color-b 수

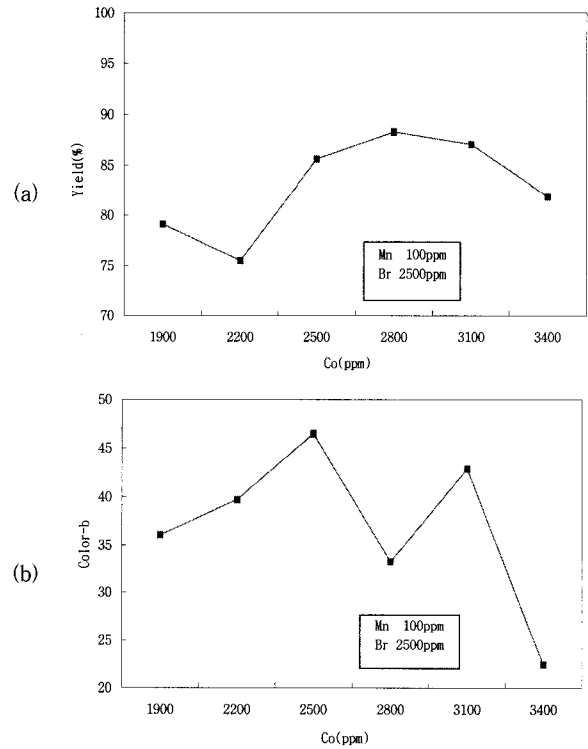


Figure 7. The change of yield and the content of color-b in the product of DMN Oxidation with cobalt concentration from 1900 to 3400 ppm.

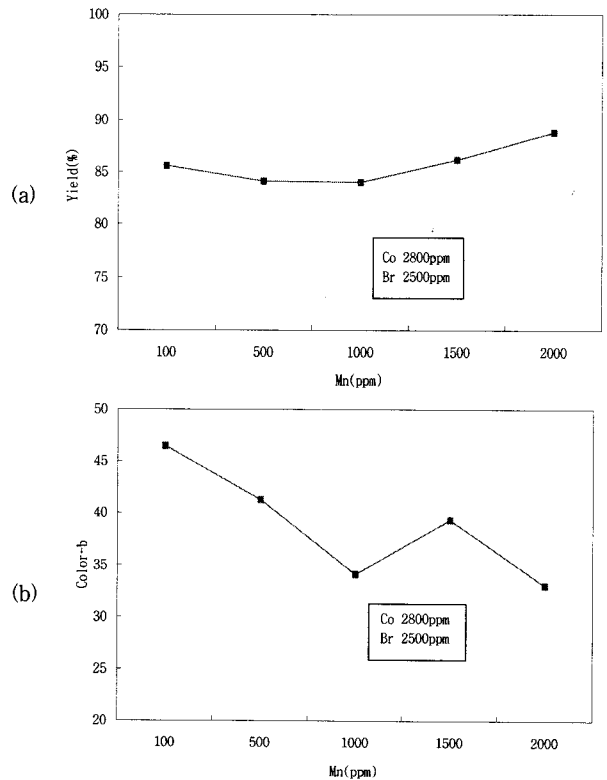


Figure 8. The change of yield and the content of color-b in the product of DMN Oxidation with manganese concentration from 100 to 3000 ppm.

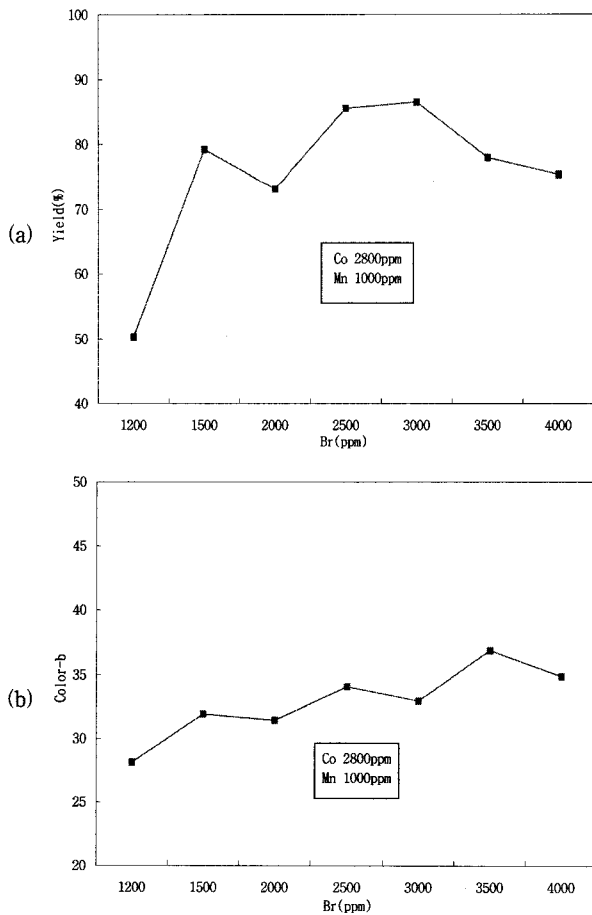


Figure 9. The change of yield and the content of color-b in the product of DMN Oxidation with bromide concentration from 1200 to 4000 ppm.

치를 보인 Co 농도인 2800ppm 조건하에서 DMN이 공기에 의해 반응하는 동안에 배출되는 배출가스에서 측정된 산소농도의 변화를 Figure 10(a)에 나타내었다. 반응 중 산소농도는 약 2.3% 정도로 유지되다가 약 15분 후에 산소농도가 6.2%까지 상승하는데 이 시점에서 DMN 산화반응이 거의 종결되는 것으로 판단할 수 있고, 반응이 종결시점에 다다르면 산소농도가 상승하여 약 6.2% 정도의 농도를 보인다. 이것은 DMN 산화반응경로실험에서 반응 시작 후 15분이 경과했을 때 NDA의 생성반응이 거의 종결되는 것과 비슷한 결과를 보여주고 있다(Figure 5). Figure 10(b)와 (c)에서 배출가스 중의 일산화탄소와 이산화탄소의 조성변화를 나타낸 것을 보면 반응초기에는 산소가 반응에만 거의 소모되기 때문에 일산화탄소와 이산화탄소 가스의 발생량이 적으나, 반응의 종말에 이르러서 산소농도가 상승할 때 일산화탄소가 최대로 발생됨을 알 수 있다. 이 피크의 최대값은 산소의 상승곡선 중에 변곡점에 해당하는 곳과 일치한다. 이산화탄소의 발생량도 약간의 시차는 있으나 일산화탄소와 거의 같은 경향(산소상승곡선의 변곡점 부분에서 피크의 최대값)을 나타내고 있다.

이상의 수율, color-b, 배출가스 분석, Filtrate 중의 성분 분석 결과에서 DMN 산화반응은 상당히 빨리 진행되며 그 진행속도를 다소 완만하게 할수록 — 산소농도곡선이 상승하는 기울기가 완만할수록 — 더 높은 수율을 보여주고 또한 산소는 반응이 진행될 때에는 반응에만 쓰이다가 반응이 종료되면 산소가 용매 등의 산

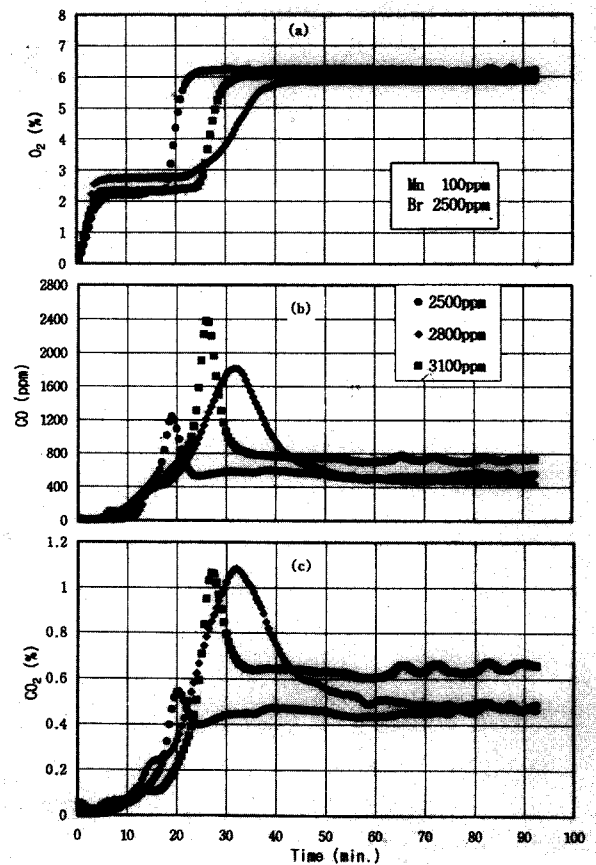


Figure 10. The change of the content of O₂, CO, and CO₂ in the off-gas of DMN Oxidation with cobalt concentrations.

화에 쓰여짐을 알 수 있다.

여기에서는 가장 높은 수율을 나타내는 Co 농도조건인 2800 ppm을 선정하여 이를 고정하고 Mn 및 Br 촉매의 조성변화에 따라 NDA의 수율 변화, 생성물의 color-b 변화, 그리고 용매산화의 부산물인 일산화탄소와 이산화탄소 가스의 양의 변화를 관찰하여 Figure 8, 9, 11, 12에 나타내었다.

Mn의 농도를 100~2000 ppm으로 변화시켰을 때 결과를 Figure 8에 나타내었다. 수율에 있어서 2000 ppm일 때가 가장 좋은 결과를 보이고 있기는 하나 최고 수율과 최저 수율과는 약 3%의 차이만을 보이고 있다. 특히 Mn은 color-b에 큰 영향을 주고 있는 것을 알 수 있고 낮은 Mn 농도에서 더 낮은 color-b값을 얻을 수 있었다. Mn 1000, 1500, 2000 ppm일 때 배출가스의 농도변화를 살펴보면(Figure 11) 산소의 농도가 반응이 종료된 다음 모든 실험 때마다 6%대에 집중되어 있었으며, 산소의 농도변화는 1500 ppm일 때 가장 완만하게 상승하였다. 또한 용매 연소의 척도가 되는 일산화탄소 및 이산화탄소는 Mn의 농도별로 많은 차이를 보이고 있는데, Mn의 농도가 1000 ppm일 때 가장 적게 연소하는 것으로 나타났다. 이는 과량의 조촉매가 용매의 산화를 더 많이 일으키고, Mn(II)가 반응용매 안에서 Mn(III)로 바뀌는데 Mn(III)는 산화적 탈카복실화 반응(decarboxylation)을 일으키는 원인이 되기 때문이라고 생각된다[29].

Br 농도변화가 NDA 수율과 용매연소에 미치는 영향을 살펴보면 Br이 저농도일수록 높은 수율을 보이고 1200 ppm과 2000 ppm일 때 NDA 수율이 90%를 넘게 나타났으나 1200 ppm부터 2500 ppm까지는 비슷한 값을 보이며 그 이상에서는 감소하였다(Figure

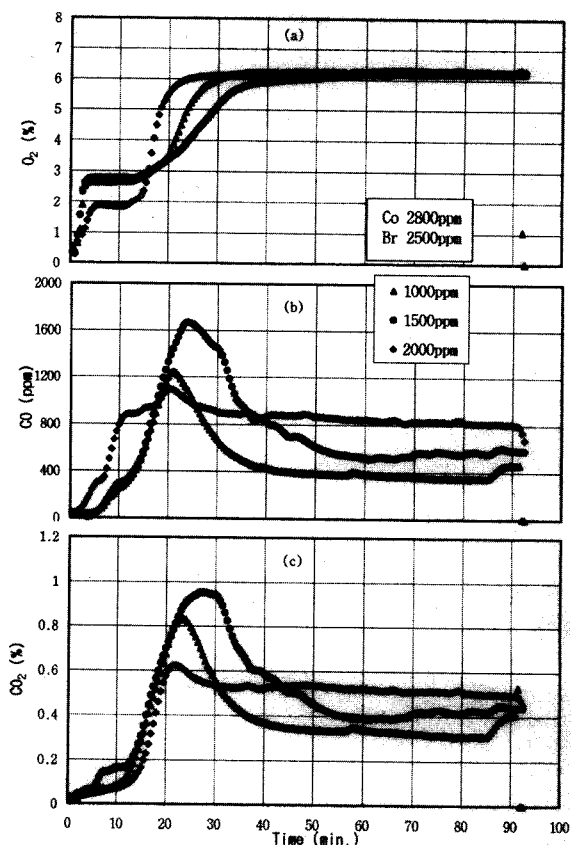


Figure 11. The change of the content of O₂, CO, and CO₂ in the off-gas of DMN oxidation with manganese concentrations.

9(a)). Color-b에서는 Br이 낮은 농도일수록 color-b가 낮은 값을 나타내어 1200ppm의 결과가 다른 결과에 비해 더 낮은 값을 보이고 있으나 전반적으로 비슷한 수준의 결과를 나타내고 있다 (Figure 9(b)). 배출가스 농도곡선은 Br 2000, 2500, 3000 ppm일 때를 나타내었다(Figure 12). 촉매로 Co/Mn/Br을 사용한 산화반응에서 Br은 개시체(Initiator)로 작용한다고 알려져 있는데 Br의 농도가 적으면(1200 ppm) 반응에 필요한 라디칼의 농도가 충분하지 않아 반응이 충분히 일어나지 않는다[30]. Br 농도가 2500 ppm일 때 가장 낮은 가스발생량을 보였다(일산화탄소의 발생량은 최고 1800 ppm, 이산화탄소 발생량이 최고 0.81%). 반응이 종결된 후의 일산화탄소 발생량은 0.04~0.06%, 이산화탄소의 경우에는 0.43~0.55% 정도의 발생량을 보였다.

Co 2800 ppm, Mn 1000 ppm, Br 2500 ppm을 최적의 반응조건으로 선정하였고, 이때 88%의 비교적 높은 수율을 얻을 수 있었으며, 일산화탄소와 이산화탄소의 발생량은 다른 비교실험에서보다 적게 나타남을 알 수 있었다.

3.4. 조촉매 첨가에 따른 반응결과

Co-Mn-Br을 촉매로 사용한 산화반응의 수율을 높이기 위하여 여러 가지의 조촉매를 사용할 수 있다. 이러한 조촉매로는 중금속으로 V, Fe, Ni, Pd, Ce 등을 포함하는 아세테이트 화합물을 사용할 수 있다[4,11]. 본 연구에서는 Co-Mn-Br을 사용한 실험 결과보다 높은 수율을 얻기 위해서 Ce 화합물과 Cu 화합물을 사용하였고 각각의 농도를 100~200 ppm, 5~20 ppm으로 변화시키며 수율, 용매의 연소, color-b 등을 측정하였다. 그 결과를 다음 Table 5에 나타내었는데, 실제로 실험결과에서 수율은 약간 상승하고 용

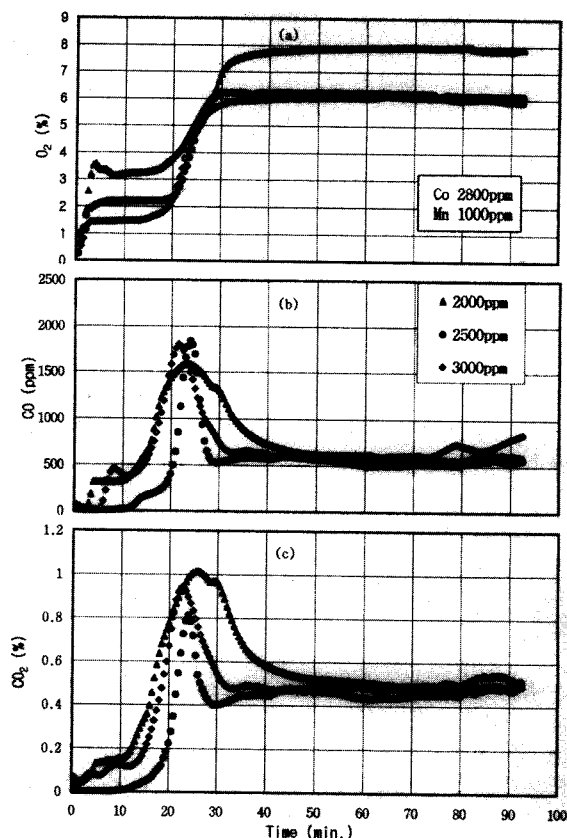


Figure 12. The change of the content of O₂, CO, and CO₂ in the off-gas of DMN Oxidation with bromide concentrations.

Table 5. Effect of the Promoter Concentration on the Yield of NDA and on the Burning Fraction of Solvent in the Co-Mn-Br-catalyzed Oxidation of DMN

Run No	Catalyst (ppm)			Promoter (ppm)		Yield (%)	Burning (%)		color-b
	Co	Mn	Br	Ce	Cu		CO	CO ₂	
1	2800	1000	2500	-	-	88	0.18	0.81	41
2	2800	1000	2500	200	-	89	0.09	0.33	26
3	2800	1000	2500	-	10	90	0.08	0.67	30
4	2800	1000	2500	100	5	94	0.13	0.51	23
5	2800	1000	2500	100	10	96	0.10	0.39	26
6	2800	1000	2500	100	20	92	0.11	0.38	29
7	2800	1000	2500	200	10	91	0.10	0.52	24

매의 연소는 크게 감소하였다.

Ce 화합물(Cerium(II) acetate)인 경우 산소의 저장 또는 이동을 용이하게 해주는 물질로 잘 알려져 있는데[31-33] 본 실험에서 반응기로 공급되는 산소가 산화반응에 쓰여지도록 도와주는 역할을 한 결과라고 생각된다. 또한 Ce(II)은 Mn-Br이 섞여 있는 초산용액에서 온도 및 pH 조건과 조성에 따라 Mn의 침전이 생겨 촉매 활성이 크게 떨어지거나 침전물이 생성물에 섞임으로써 color-b를 악화시키는 현상을 방지하기 위한 역할을 하는 것으로 알려져 있고[17], 실험 2(Table 5)에서도 color-b가 크게 향상되었다. 이 외에도 Ce 화합물은 나프탈렌 고리에 Br이 반응한 화합물과 부생성물인 TMA를 감소시켜 Br이 개시체로서의 역할을 다하도록 도와 주어 수율이 약간 상승한 것으로 생각된다[17].

또한 방향족화합물 산화반응에서 발생하는 발색물질은 대부분 산화반응 중 벤젠 고리의 커플링(coupling)에 의해서 생겨나며, 이는 color-b에 크게 영향을 준다. Cu 화합물(Copper(II) acetate)은 벤젠화합물의 산화반응을 억제하기도 하지만 이러한 coupling 반응을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며[28] 또한 초산에 Co, Mn, Br 화합물들이 용해되어 있는 촉매조건하에서 미량(ppm)의 Cu는 초산의 산화분해(Oxidative decomposition)를 억제한다 [4,11]. 이러한 작용들로 인하여 color-b의 향상을 기대할 수 있는 Cu 화합물을 첨가하여 얻은 결과를 Table 5의 실험 3에 나타내었다. Cu 화합물이 첨가됨에 따라 color-b뿐 아니라 NDA 수율의 향상과 용매산화도 방지할 수 있었다.

촉매중의 Ce이나 Cu를 동시에 첨가하여 실험한 Table 5의 실험 4~7의 결과와 실험 1~3을 비교해서 보면 NDA 수율이 증가하였고 연소는 감소한다는 사실을 알 수 있다. 또한 생성된 NDA의 color-b도 크게 향상되었음을 알 수 있다. 특히 Ce 100 ppm, Cu 10 ppm이 첨가되었을 때 96% 수율을 얻을 수 있었고 Ce 100 ppm과 Cu 10 ppm을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 대비하여 일산화탄소와 이산화탄소의 생성량을 50% 이상 줄일 수 있었다.

4. 결 론

PEN의 원료물질로 알려진 NDC 제조공정 중 한 단계인 DMN을 산화시켜 NDA를 효율적으로 제조하는 연구를 수행하였다.

DMN을 공기 중에 있는 산소와 반응(산화)시키는 실험에서 GC-MS로 반응 중간생성물들을 규명하였다. 그 결과 2-formyl-6-naphthoic acid 등을 포함한 반응중간물과 TMA와 같은 부생성물을 밝혀냈다. 그리고 부생성물의 시간에 따른 농도변화를 측정하여 DMN이 산화되어 NDA로 변환되기까지의 반응경로를 알 수 있었다.

DMN을 공기 중에 있는 산소와 160 °C, 6 kg/cm² 하에서 반응시킬 때, 생성물의 수율, color-b, 용매의 연소 정도를 측정하여 최적의 촉매 농도를 얻어내었고 Co 2800 ppm, Mn 1000 ppm, Br 2500 ppm에서 약 88%정도의 수율을 얻을 수 있었다. 촉매 중 Co와 Br의 농도가 DMN의 반응성 즉 NDA의 수율에 큰 영향을 줄 수 있었고 또한 Mn 농도가 NDA의 color-b에 민감함을 알 수 있었다. 그리고, 용매의 연소를 줄이기 위해서는 Mn과 Br 농도를 조절해야 함을 알 수 있었다.

또한 본 연구를 통해 DMN을 초기 반응물질로 하여 Ce 및 Cu를 첨가함으로써 용매의 낮은 연소하에서 color-b가 향상된 높은 수율의 NDA를 제조할 수 있음을 밝혔다.

감 사

본 연구는 과학기술부에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Kansai Research Institute, *Japanese R&D Trend Analysis, Advanced Materials-Phase VII, Report No. 2 : Catalysts for Monomer Synthesis in the Polymer Industry*, 201 (1995).
- CHEM SYSTEMS, *2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid Precursors*, 91S12 (1993).
- J. J. Harper and G. E. Kuhlmann, U.S. Patent 5,183,933 (1991).
- N. Saitou, K. Hirota, R. Hasebe, N. Okuda and I. Katsumi, U. S. Patent 5,144,066 (1991).
- J. L. Broecker and W. Partenheimer, U. S. Patent 5,453,538 (1994).
- H. Iwane, T. Sugawara, K. Kujira, N. Szuki and T. Sakata, EUROPEAN PATENT 0 600 375 (1994).
- D. A. Young, EUROPEAN PATENT 0 361 840 (1990).
- H. Machide, EUROPEAN PATENT 0 721 931 (1996).
- 青柳 三仁, 長谷川 英雄, 生天目 昭夫, 日本 特許, 特開平5-339203 (1993).
- 青柳 三仁, 長谷川 英雄, 生天目 昭夫, 日本 特許, 特開平6-65143 (1994).
- N. Saitou, K. Hirota, R. Hasebe, N. Okuda, and I. Katsumi, U.S. Patent 5,523,473 (1995).
- H. Iwane and T. Sugawara, U.S. Patent 5,175,352 (1992).
- T. Matsuda, A. Sasakawa, S. Hayashi, and Y. Konai, EUROPEAN PATENT 0 287 279 (1988).
- I. Hirose, T. Amemiya, and T. Sakai, EUROPEAN PATENT 0 142 719 (1985).
- H. Iwane and T. Sugawara, EUROPEAN PATENT 0 496 264 (1992).
- I. Hirose, EUROPEAN PATENT 0 204 119 (1986).
- S. Hayashi, T. Matsuda, A. Sasakawa, and Y. Konai, GB Patent 2 187 744 (1987).
- 橋本 圭司, 矢田 藩, 日本 特許, 特開平6-211732 (1994).
- 橋本 圭司, 矢田 藩, 日本 特許, 特開平6-211733 (1994).
- T. Tanaka and M. Inari, EUROPEAN PATENT 0 439 007 (1991).
- T. Tanaka and M. Inari, EUROPEAN PATENT 0 324 342 (1989).
- Y. Kamiya, T. Hama, and I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 204 (1995).
- 박상언, 조영도, 촉매, **33**, 5 (1993).
- AMOCO CHEM. CORP. R&D DEPARTMENT, "SUMMARY OF TECHNICAL INFORMATION for the MANUFACTURE OF TEREPHTHALIC ACID," Compiled by K. J. Abrams (1975).
- 김동범, 차운오, 광규대, 한국공업화학지, **7**, 1204 (1996).
- A. Streitwieser, Jr. and C. H. Heathcock, *INTRODUCTION to ORGANIC CHEMISTRY*, 3rd ed., 587, Macmillan, New York (1985).
- Eastman Chemicals Division, Engineering Research Division, Process Chemistry Research Lab., Report No. 86-2242-650, Nov. 4 (1986).
- CEC/SKI Technical Meeting Report (1994).
- J. M. Anderson and Jay K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2450 (1970).
- I. Matus and G. V. Putyrskaya, "On the decarboxylation of acetic acid during the catalytic oxidation of p-Xylene," *Oxidation Communication* **5**, Nos 3-4, 349 (1983).
- R. S. Yamgar, U. N. Pol. and S. S. Dodwad, *Asian Journal of Chemistry*, **9**, 195, Apr.-Jun. (1997).
- M. Ignaczak and J. Dziegiec, *Kinetics and Catalysis*, **30**, 898 (1990).
- Mohanty R. K., Das M., and Das A. K., *Indian Journal of Chemistry Section A.*, **37**, 34, Jan. (1998).