

Mordenite 촉매에서 페놀의 *t*-부틸화 반응

이정우 · 김동식* · 이동규

충북대학교 공과대학 화학공학부, 한국에너지기술연구원*
(2000년 6월 5일 접수, 2000년 7월 1일 채택)

t-Butylation of Phenol over Mordenite Catalyst

Jung-Woo Lee · Dong-Sik Kim* · Dong-Kyu Lee

School of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Korea Institute of Energy Research*

(Received, June 5, 2000 ; Accepted July 1, 2000)

Abstract : Alkylation of phenol with tert-butanol in the liquid phase on mordenite was studied. The influence of many reaction parameters such as calcination temperature, reaction temperature, *t*-butanol/phenol molar ratio on catalytic properties was discussed. The main products were 2,4-di-*t*-butylphenol, *o*-*t*-butylphenol, *p*-*t*-butylphenol, the last of these was wanted product. In order to enhance the selectivity of *p*-*t*-butylphenol, optimum conditions were recommended at 500°C calcination temperature, 140°C reaction temperature, 1.0 molar ratio of reactants over mordenite. *P*-*t*-butylphenol was formed with 90% isomer selectivity at optimum conditions after 4hr reaction. On the basis of the behavior obtained in the cases mentioned, optimum conditions and catalytic properties for *t*-butylation of phenol were provided.

I. 서론

최근에 산화방지제, 자외선 흡수제와 고분자 물질의 열안정제 생산에 대한 공업적 관심의 증대 때문에, *t*-butylalcohol(TBA)을 이용한 페놀의 알킬화 반응이 광범위하게 연구되고 있다.¹⁾ Alkylphenol은 합성수지, 계면활성제, 윤활유, 산화방지제의 제조에 사용된다. 4-*t*-butylphenol(*p*-TBP)은 광택제, 라카수지, 비누의 산화방지제, 오일의 유화방지 성분, 오일 첨가제 등에 이용되고 있으며, 국내에서는 합성고무용 점착부여제, 유용성 페놀 수지, 농약 원제 및 분자량 조절제, 계면활성제, 고무약품 및 각종 첨가제 등에 사용되는 정밀화학의 기초 원료 물질이고 2,4-di-*t*-butylphenol(2,4-DTBP)은 치환된 triaryl phosphite의 생산에 사용된다.

페놀의 알킬화에 일반적으로 사용되어 온 촉매는 액체산, 금속산화물, Al 염 촉매로부터 양이온 교환수지까지 개발되었다.²⁻⁵⁾ 액체산 촉매의 사용은 장치를 부식시키고 환경오염을 일으키며 공정상의 위험성과 취급의 어려움 때문에 많은 문제점을 가지고 있다.⁶⁾

기존에 사용되어 온 촉매의 여러 가지 문제점을

해결하기 위하여, 고체산 촉매로서 제올라이트의 사용에 많은 관심이 집중되고 있다. 고체산 촉매를 사용한 페놀의 알킬화는 석유화학 산업에서 환경친화적 특성을 갖고 있어 최근 각광을 받고 있다.^{7,8)} 제올라이트 HY와 기상과 액상에서 활성화된 점토 상에서 페놀의 *tert*-butylation에 대한 연구가 보고되었다.^{9,10)}

제올라이트 Mordenite 촉매는 Barrer 등에 의해 최초로 합성된 높은 실리카질의 제올라이트이다. 세공구조는 교차하는 8-과 12-개 산소원자 고리로 구성된 큰 세공 분자체이고 이웃산소를 공유하여 가교되는 사슬로 구성된다.^{11,12)} C₅/C₆ 납사와 크실렌에서 이성화, NO_x 조절과 올레핀의 선택적 수소화에 주로 응용되는 촉매이다.¹³⁾

페놀의 알킬화에서 대한 일반적인 메카니즘은 tertiary carbenium 이온이 π -복합체를 형성하는 흡착된 페놀과 상호작용하는데, 이것은 고리 탄소원자를 공격하는 친전자체에 의해 σ -복합체로 재배열한다. 양성자가 제거되고 σ -복합체는 *t*-butylphenol을 생성한다. 브뤼스테인 산점은 방향족 고리의 π -구름과 상호작용한다. 이것이 ortho-위치에 비하여 para-위치에 우선적으로 알킬화되는 원인으로 제안

된다.¹⁴⁾ 촉매의 특성에 의존하여, 페놀의 알킬화는 산소(O-알킬화)나 고리 탄소원자(C-알킬화)에서 발생할 수 있으므로 이성체 분리 문제를 고려할 때, 선택도를 제어할 필요성이 매우 높다.¹⁵⁻²⁰⁾

또한 공업적인 공정에서 관찰되는 제올라이트의 열화는 공급물과 불순물, 또는 탈착되지 않은 무거운 생성물인 코크스에 의한 활성점의 피독이나 코크스와 탈알루미늄화로 인한 외부 골격구조 종들에 의해 활성점에 반응물 또는 세공내로 흡착물의 접근 방해와 구조적 변형 또는 다중촉매에서 담지된 금속의 소결 등이 원인이 된다.²¹⁾ 대부분의 산업 공정에서 촉매 열화에 따른 비용손실은 매우 크고, 촉매 산성도와 선택도 조절만큼 촉매의 안정성을 이해하는 것이 중요하므로 재생에 의해 제올라이트의 재사용 가능성을 확인하는 과정이 필수적이다.

본 연구에서는 고체산 촉매로서 Mordenite 촉매에서 TBA를 이용한 페놀의 알킬화 반응에서 alkylphenol로의 반응 전환율과 이성체 선택도에 영향을 주는 각 촉매의 활성화 온도, 반응온도, TBA/phenol 몰비 등의 반응 변수를 변화시키며 실험하여 페놀의 t-부틸화에 대한 최적 조건과 촉매의 특성을 제시하고, 사용한 촉매를 산화처리법으로 재생하여 촉매의 재활용 가능성을 확인하였다.

II. 실험

1. 실험재료

Mordenite 촉매에서 t-butylalcohol로 페놀의 알킬화에 사용된 시약은 99% 특급 순도의 Kanto Chemical Co.의 페놀과 Kanto Chemical Co.의 1급 t-butylalcohol을 정제 없이 사용하였다.

촉매로는 Mordenite를 미국의 PQ Co.의 상품명 CBV20A의 암모늄형태를 구매하여 사용하였다. 사용된 제올라이트는 Si/Al비가 20이었고 비표적은 500cm²/g이었다.

반응에 이용한 Mordenite 촉매의 결정 형태와 크기는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-250°C)을 사용하여 확인하였다. Fig. 1에는 실험에 이용된 Mordenite의 주사전자현미경 사진과 세공 구조가 나타나 있다. Mordenite는 약 1~2 μ m 정도의 큐빅형과 구형 분체로 확인되었다.

세공구조 모식도를 볼 때, Mordenite는 단일방향의 세공구조로 6.7×7.0Å의 세공크기를 가지고 세공입구는 12개의 산소로 이루어져 있어 벤젠과 같은 큰 분자도 흡착이 가능하다.

2. 실험장치

Mordenite 촉매에서 t-butylalcohol을 이용한 페놀의 부틸화 반응에 사용한 반응기는 환류냉각기가 부착되고 교반장치가 된 삼구플라스크의 회분식 반응기를 사용하였다.

회분식 반응기의 삼구플라스크는 100ml 용량이고 반응온도는 실리콘 오일 bath를 이용하여 일정하게 유지하였으며 반응중에 발생된 수분을 제거하기 위하여 유리 필터에 제올라이트 5A나 실리카겔을 충전하였다. 생성물의 분석을 위해 실린지를 이용하여 분석시료를 채취할 수 있는 장치가 설치되었다.

Fig. 1. SEM photographs and structures of Mordenite.

3. 실험방법

반응에 이용한 모든 촉매는 암모늄 이온의 형태로 존재하므로 원래 상태로는 반응에 촉매활성이 거의 없기 때문에 최적의 온도로 소성하여 활성을

가지는 H-형 제올라이트로 바꾸어 주어야 촉매 반응에서 활성을 나타낸다. 촉매 활성의 최적 조건을 결정하기 위하여 촉매를 400~700°C사이의 온도에서 소성하여 활성화 온도에 따른 페놀의 전환율을 측정하여 최적 소성 온도를 결정하고, 최적의 활성화 온도에서 소성한 촉매 1g을 반응기에 넣고, 0.5~4.0의 몰비로 t-butylalcohol을 반응기에 공급한다. 반응기내의 반응물을 교반하면서 승온시키고 페놀을 투입한 후, 반응온도까지 올린다. Table 1에 나타낸 여러 가지 반응 변수로 변화시키며 선정된 반응 시간에 실린지를 이용하여 시료를 채취하여 HP-1 컬럼이 연결된 가스크로마토그래프로 분석하여 페놀의 t-부틸화에서 페놀의 전환율과 생성물의 선택도를 결정하였다. 또한, 반응이 끝난 후의 촉매를 여과하여 회수한 후, 산화처리법으로 재생하여 반응에 재사용하고 동일한 조작으로 선정된 조건하에서 분석하였다. 본 연구에서 수행한 실험과정이 Fig. 2에 상세하게 설명되었다.

Table 1. Experimental Conditions

Parameter	Conditions
Catalyst	Mordenite
Calcination Temp.(°C)	400 ~ 700
Reaction Temp.(°C)	100, 120, 140, 160
Mole ratio (TBA/Phenol)	0.5, 1.0, 2.0, 4.0
Reaction time (hr)	0.5 ~ 14
Regeneration time (hr)	4, 8, 12

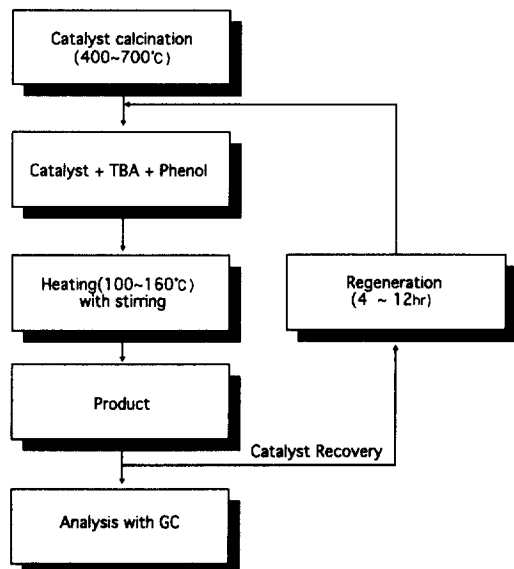


Fig. 2. Scheme of experimental procedure for t-butylation of phenol.

4. 생성물 분석과 촉매특성 확인

반응시간에 따라 생성물을 실린지로 채취해서 필터를 이용하여 시료내의 제올라이트를 여과한 후, 액상 생성물 50μ를 취해 아세톤 1ml와 혼합한 샘플을 가스크로마토그래프로 분석하였다. 반응의 전환율은 다음의 식으로 계산되었다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{알킬화된 페놀의 양}}{\text{페놀의 유입량}} \times 100$$

이성체 선택도는 전체 생성물에 대한 각 이성체가 해당하는 분율로 나타내었다.

액체 생성물의 분석은 초기온도 50°C로 1분, 승온속도 5°C/min, 최종온도 200°C 1분, injector temperature 250°C, detector temperature 300°C, 운반기체의 유속 1.5ml/min의 분석조건으로 HP-1컬럼 (Film thickness: 0.25μm, Length : 30m, Phase Ratio : 30, Column ID : 0.32mm) 캐필러리 컬럼이 연결된 gas chromatograph(DS 6200, Donam, Co.)를 사용하여 FID 방식으로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 최적 활성화 온도의 결정

반응에 활성이 없는 암모늄 형태의 제올라이트에 촉매 활성을 주기 위하여 활성화 공정이 요구된다. 제올라이트 촉매의 산성도는 소성등의 전처리 조건에 따라 달라진다. 제올라이트 Mordenite촉매를 400, 500, 600 및 700°C의 온도로 소성한 후 140°C의 반응온도와 t-butylalcohol/phenol 몰비가 1.0인 조건에서 반응시간에 따른 페놀의 t-부틸화 실험결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3에 나타난 것과 같이 활성화 온도가 500°C 일 때, 반응 4시간 후, 약 84%로 페놀의 전환율이 가장 높았고, 400, 600과 700°C의 소성온도에서 각각 25, 56과 18%로 낮은 페놀의 전환율을 나타내었다.

500°C의 활성화 온도에서 가장 높은 페놀의 전환율을 나타내었으므로 반응에서 최적 활성화 온도는 500°C임을 확인하였고 이 온도를 Mordenite 촉매의 활성화 온도로 설정하였으며, 페놀의 t-부틸화 반응은 브린스테드 산점에서 이루어진다고 판단하였다.

제올라이트 촉매의 산성도는 소성온도에 따라 산점의 종류가 변형되는데, NH₄형 제올라이트는 250~300°C로 가열하면 암모니아가 탈기되어 H-형 제올라이트로 변형되고 H-형 제올라이트에 존재하는 양성자는 쉽게 제거되어 브린스테드 산점이 생

성된다. 다시 600°C 이상의 온도로 가열하면 탈수되어 전자쌍을 받아들일 수 있는 루이스 산점을 생성한다.

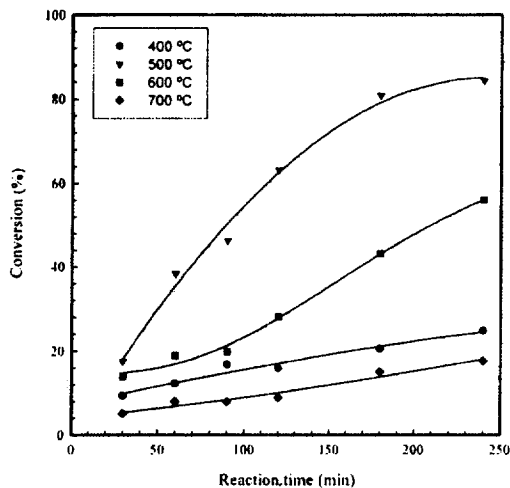


Fig. 3. Conversions of phenol at different calcination temperatures over Mordenite.

2. 반응온도에 따른 전환율 및 선택도

Mordenite 촉매에서 반응온도에 따른 페놀의 전환율이 Fig. 4에 나타나 있다. 활성화 온도 결정 실험에서 얻은 500°C의 최적 활성화 온도와 *t*-butylalcohol/phenol가 1.0인 조건에서 반응 온도를 변화시켜 실험한 결과, 페놀의 전환율은 반응 온도 140°C일 때가 약 84%로 페놀의 전환율이 가장 높았고, 100, 120과 160°C의 반응 온도에서 페놀의 전환율은 각각 44, 69와 76%이었다.

반응 온도가 140°C까지 증가할수록 페놀의 전환율은 점차적으로 증가하지만, 반응 온도 160°C에서는 전환율이 감소하였는데, 이것은 반응 온도 140°C에서 페놀의 알킬화가 우수하게 진행되는 반응 온도이고, 그보다 높은 160°C의 온도에서는 탈알킬화가 발생하므로 페놀의 전환율이 다시 감소하였다.

Mordenite 촉매에서 반응 온도에 따른 이성체의 선택도가 Fig. 5에 나타나 있다. 원하는 목적 생성물인 *p*-TBP은 140°C에서 약 90%로 가장 높은 생성율을 보였다. 한편 2,4-DTBP와 *o*-TBP은 약 5%의 생성율을 나타내었다. 목적 생성물인 *p*-TBP의 경우 100, 120과 160°C에서 각각 68, 82와 89%가 생성되었다. 따라서 가장 높은 TBP의 *para*-선택도는 140°C 이상에서 얻을 수 있었다.

원하는 목적 생성물 *p*-TBP은 140°C에서 가장 많이 생성되었고, 이것으로부터 최적의 반응 온도는

140°C임을 알 수 있었으며, 반응 온도로 설정하였다.

반응 온도의 실험 결과, 페놀의 전환율과 이성체 선택도를 동시에 고려해 볼 때 Mordenite 촉매에서 140°C의 반응 온도가 페놀의 전환율도 높고 목적 생성물인, *p*-TBP를 가장 높은 선택도로 얻을 수 있다는 것을 확인하였으며, 따라서 140°C를 Mordenite 촉매에서 최적의 반응 온도로 설정하였다.

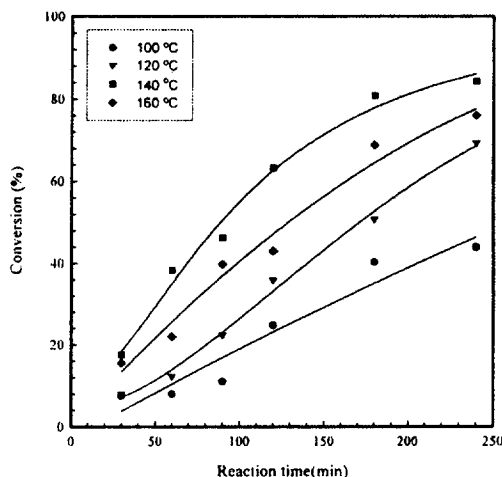


Fig. 4. Conversions of phenol at different reaction temperatures over Mordenite.

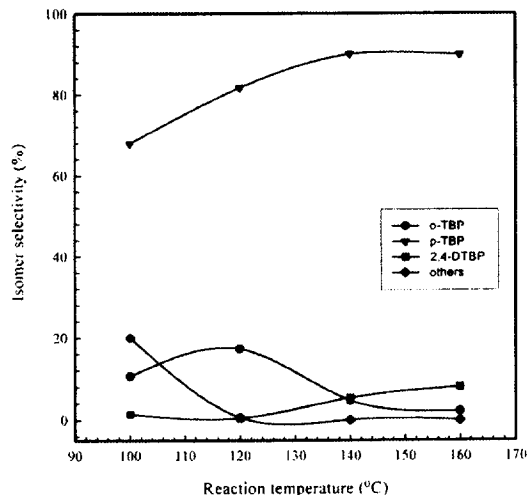


Fig. 5. Product distributions at different reaction temperatures over Mordenite.

3. 반응물 조성에 따른 전환율 및 선택도

Mordenite 촉매에서 다른 *t*-butylalcohol/phenol 몰비에 따른 페놀의 전환율이 Fig. 6에 나타나 있다. 반응물 몰비가 1.0 일 때, 약 84%로 가장 높았고

0.5의 반응물 몰비에서는 약 50% 정도의 전환율을 보였으며, 2.0과 4.0에서는 각각 34%와 4%로 낮은 전환율을 보였다. 반응물 몰비 4.0에서는 반응시간에 따라 거의 전환율의 증가를 보이지 않았고, 1.0과 0.5에서는 120분까지 선형적인 증가를 보이다가 2시간 이후에 1.0에서는 더 증가하지만 반응물 몰비 0.5에서는 페놀의 전환율이 더 이상 선형적으로 증가하지 않고, 약 50% 대에 머무르는 것으로 나타났다. 따라서 *t*-butylalcohol/phenol의 최적 몰비는 1.0으로 확인하였다.

Fig. 7에는 Mordenite 촉매에서 반응물 몰비에 따른 생성물 분포를 나타내었다. *o*-TBP의 경우, *t*-butylalcohol/phenol의 몰비가 0.5일 때, 약 17%로 가장 많이 형성되었고, 4.0의 몰비에서 흔적을 보이지 않았다. 1.0과 2.0에서는 약 7%의 비슷한 정도로 형성됨을 나타내었다. 목적 생성물인 *p*-TBP은 1.0의 반응물 몰비에서 약 90%로 가장 높았으며, 0.5에서는 79% 정도 형성되었고 2.0과 4.0의 반응물 몰비에서는 각각 55, 31% 정도로 비교적 적게 형성되었다.

2,4-DTBP는 반응물 몰비 1.0에서 3% 정도 형성되었고 0.5의 반응물 몰비에서는 1% 정도 생성되었으며, 그 외의 몰비에서는 흔적을 보이지 않았다. 기타생성물은 반응물 몰비 4.0에서 69%로 가장 높은 분포를 나타내었고 0.5와 2.0의 몰비에서 각각 2%와 38%가 형성되었으며, 특이하게 1.0의 몰비에서는 기타생성물이 검출되지 않고 모두 알킬화되었다. 이것으로부터 원하는 목적 생성물, *p*-TBP은 반응물 몰비 1.0에서 가장 높은 수율로 얻을 수 있음을 확인하였다.

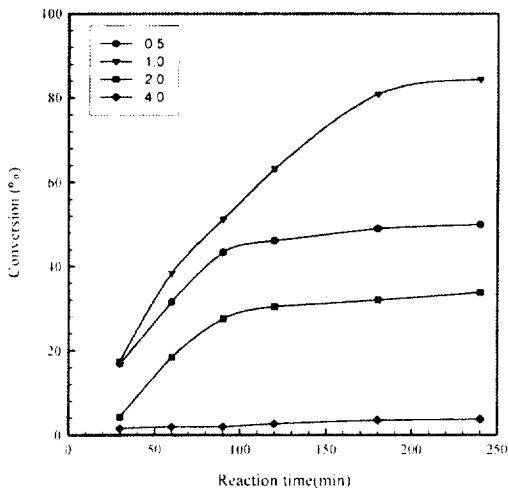


Fig. 6. Conversions of phenol at different TBA/phenol mole ratios over Mordenite.

2.0이상의 반응물 몰비에서 더 낮은 페놀의 전환율과 목적 생성물의 선택도를 나타내는 것은 과량의 *t*-butylalcohol과 이것의 자체 축합으로부터 생긴 물이 Mordenite 촉매의 활성점에 흡착되어 촉매의 활성을 저하시키기 때문이고, 또한 세공내로의 확산을 방해하는 역확산 효과를 주기 때문이다.

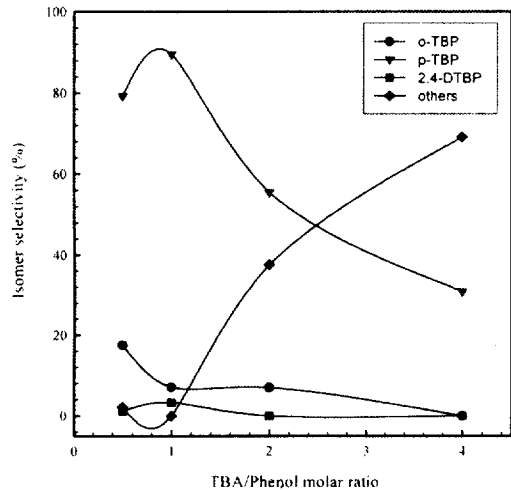


Fig. 7. Product distributions at different TBA/phenol mole ratios over Mordenite.

4. 재생에 따른 활성회복

제올라이트 촉매의 열화원인은 반응원료로부터 유래하는 경우와 촉매자체의 변질로부터 유래하는 경우가 있는데, 전자의 경우 반응물 중 함유된 불순물 등에 의해 반응물의 흡착저해, 촉매피독 현상을 야기하고, 후자는 소결, 상전이, 상분리, 고상반응, 성분조성변화 등에 의해 촉매의 활성을 저하시킨다. 촉매열화에 대한 대책에는 각 열화원인에 따라 물리적, 화학적 방법이 있으며 원료반응물 중 촉매독 제거, 반응조건변경, 촉매재생 등의 방법이 있다. 열화된 촉매의 활성, 선택성을 되살리기 위해 적절한 처리에 의해 재활성화시키는 것으로서 보통 산화재생법에 의해 촉매내의 heavy alkylate를 공기로 연소제거하는 재생공정을 수행한다. 그러므로, 열화된 제올라이트 촉매를 재생하여 다시 반응에 사용할 수 있는지 여부를 판단하고 활성회복 정도를 확인하기 위해, 1회 4시간 반응시키고 난 Mordenite를 여과한 후 건조시킨 촉매 자체를 이용하고, 전기로내에서 500°C의 온도로재생시간을 달리하여 공기분위기하에서 산화처리법으로 재생한 촉매를 반응에 재사용하였다. Mordenite에서 산화처리 시간에 따른 재생실험 결과가 Fig. 8에 나타나있

다. 재생하지 않은 Mordenite 촉매상에서는 약 13% 정도의 매우 낮은 페놀의 전환율을 나타내었으나, 재생시간이 4시간에서 12시간으로 길어짐에 따라 페놀의 전환율은 크게 증가되었다. 반응시간이 경과함에 따라 선형적으로 페놀의 전환율이 증가하여 반응 4시간 후에, 4시간 재생한 제올라이트 촉매는 33.4%의 전환율을 나타내었고, 8시간 산화처리 한 촉매는 52.7%의 전환율을 나타내었으며 12시간 재생시킨 Mordenite 촉매는 75.4%의 전환율을 보였다. 12시간 재생한 Mordenite는 원 촉매의 전환율의 89.3% 정도의 활성 회복을 보였고, 재생하지 않은 촉매에 비해 약 5.8배의 전환율을 나타내었다.

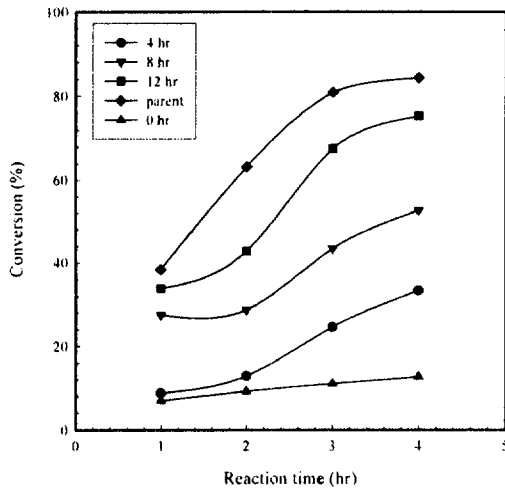


Fig. 8. Conversion of phenol at different regeneration timeover Mordenite.

IV. 결론

Mordenite 촉매에서 촉매의 활성화 온도, 반응 온도, 반응물 몰비, 반응시간, 재생시간 등의 실험변수를 변화시키며 페놀의 t-부틸화 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페놀의 t-부틸화에서 Mordenite촉매의 최적 활성화 온도는 500°C 이었고, t-butylalcohol을 이용한 페놀의 알킬화 반응은 브룬스테드 산점에서 이루어짐을 알 수 있었다.
2. 페놀의 t-부틸화 반응은 반응온도에 큰 의존성을 나타내었는데, 페놀의 전환율과 목적 생성물의 선택도에 가장 유리한 반응온도는 140°C임을 확인하였고, 반응온도이상에서는 탈알킬화가 발생함을 알 수 있었다.

3. Mordenite촉매에서 TBA/Phenol 반응물의 몰비에 따른 실험결과, 반응물 몰비가 1.0일 때, 페놀의 전환율과 목적 생성물의 선택도를 고려하여 최적 조건임을 확인하였다.
4. 산화처리법을 이용하여 사용된 촉매를 재생하여 활성 회복 정도를 조사한 결과, Mordenite 촉매에서 약 90% 이상의 활성을 회복함으로써 불균일 촉매로서 Mordenite 촉매는 재생을 통하여 heavy alkylate가 제거되므로 반응에 재사용이 가능함을 확인하였다.

참고문헌

1. Kui Zhang, Changhua Huang, Dong Xu and Huaibin Zhang, *Applied Catalysis*, **166**, 89-95(1998).
2. O. K. Tsevtov and K. D. Kovenev, *Int. J. Chem. Eng.*, **6**, 328 (1966).
3. Sarturi Giovanni and Franca Bigi, *Chem. Ind.*, **22**, 762-763(1985).
4. Gokul K. and Chandra M., *Catal. Letter*, **1914**, 309-717(1993).
5. Rajeev A., Rajadnyasha, Dilip D. and Chaudhan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1276-1280(1987).
6. Wugeng Ling, Yong Jin, Zhiqing Yu, Zhan Wen Wang and Bingbing Han, *Zeolite*, **17**, 297-303(1996).
7. E. Santacesaria, D. Gelosa M., Di Serio and S. Caria, *Appl. Catal.*, **64**, 101(1990).
8. R. F. Parton, J. M. Jacobs, D. R. Huybrechts and P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **46**, 163(1989).
9. Avelino Corma, Hermenegildo Garcia and Jaime Primo, *J. Chem. Research (S)*, **40-41**(1988).
10. Peirou Xu, Bing Feng, Shaonzhou Chen and Huadong Huagong, *xueyuan xuehao*, **14**, 476-480(1988).
11. Juliusz Warzywode, Anthony G. Dixon and Albert Sacco, *Zeolites*, **16**, 125-137(1996).
12. A. Dyer, "An introduction to zeolite molecular sieves". New York (1990).
13. G. J. Lee, J. M. Garces and M. J. M. van der Aalst, *U.S. 5.004,841* (1991).
14. S. Subramanian, Anupam Mitra, C. V. V. Satynarayana, D. K. Chakrabarty, *Appl. Catalysis A: General* **159**, 229-240(1997).
15. S. Balasama, P. Beltrame J. Beltrame, U. Fomi, and G. Zureni, *Appl. Catal.*, **13**, 161(1984).

16. M. Marezewski, P. Bodibo, G. Perot and M. Guisnet, *J. Mol. Catal.*, **50**, 211(1989).
17. Z. H. Fu and Y. Ono, *Catal. Letter*, **21**, 43(1993).
18. K. Tanabe, M. Misuno, U. Ono and H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **51**, 231(1989).
19. R. Pierantozzi and A. F. Nordquist, *Appl. Catal.*, **21**, 263(1986).
20. R. F. Parton, J. M. Jacobs, H. Van Ooteghem and P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **46**, 211(1989).
21. K. Moljord, P. Magnoux and M. Guisnet, *Appl. Catalysis A: General* **121**, 245-259(1995).