

알루미늄페녹시드촉매를 리용한 4-메틸-2-3급부틸페놀의 합성

김용화, 리혁철

4-메틸-2-3급부틸페놀은 합성수지, 합성고무, 식용기름생산공정에서 항산화제로 쓰일뿐아니라 다른 고급한 페놀계항산화제들의 출발원료로 널리 리용된다. 4-메틸-2-3급부틸페놀을 합성하기 위하여 처음 류산법이 제기되었으나 이 방법은 선택성이 부족하고 거동률이 낮으며 장치부식이 심한 부족점이 있다.[1]

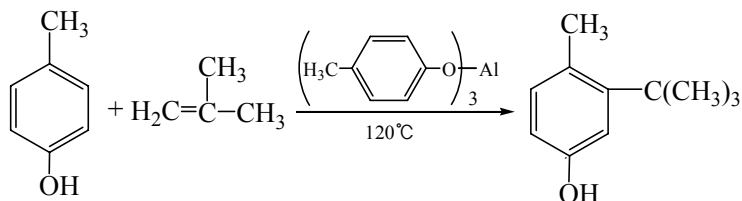
가압조건에서 알루미늄페녹시드촉매를 리용하여 *i*-부틸렌으로 *p*-크레졸을 알킬화하여 4-메틸-2-3급부틸페놀을 합성하는 방법[2]이 제기되었으나 이 방법도 제품의 거동률이 낮고 4-메틸-2, 6-디3급부틸페놀과 같은 부반응생성물이 많이 생기는 결함이 있다.

우리는 부반응생성물의 양을 줄이고 합성공정을 보다 간소화하기 위하여 알루미늄페녹시드촉매가 들어있는 *p*-크레졸용액에 *i*-부틸렌을 점차적으로 주입하는 방법으로 4-메틸-2-3급부틸페놀을 합성하였다.

실험 방법

벤졸(98%), 4-메틸페놀(98%), *i*-부타놀(98%), 알루미늄옥질삭밥을 출발원료로 리용하였다. *i*-부타놀탈수에는 강산성양이온교환수지(KY-2, 비표면적 40m²/g, 알갱이크기분포 0.5~1.3mm)를 리용하였다.

반응방정식은 다음과 같다.



강산성양이온교환수지에 의한 *i*-부타놀의 탈수반응 강산성양이온교환수지의 전처리는 선행연구[3]에서와 같은 방법으로 하였다.

전처리한 강산성양이온교환수지를 *i*-부틸렌탈수탑에 충전하고 온도를 90℃까지 올리고 *i*-부타놀 500mL를 적하한다. 생성된 *i*-부틸렌은 류산정제탑, 가성소다정제탑, 분자채 3A전조탑을 거친 다음 동으로 만든 사관랭각기(랭매로는 얼음 : 소금=3 : 1)로 통과시켜 액화시켰다. 액화된 *i*-부틸렌을 -15℃이하로 랭각된 포집기에서 포집하였다. 얻어진 *i*-부틸렌을 기체크로마토그래프(《GC-14A》)와 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 분석하였다. *i*-부틸렌의 순도는 99.8%이며 거동률은 리론량의 90%였다.

알루미늄옥사이드촉매의 만들기 교반기, 온도계, 환류랭각기 및 *i*-부틸렌주입관이 설치된 0.5L들이 3구플라스크에 100g의 4-메틸페놀(0.92mol)과 1g의 알루미늄옥사이드를 넣고 170°C까지 가열하였다. 이 온도에서 알루미늄옥사이드촉매가 형성되며 수소의 발생이 동반된다. 반응이 끝나면 반응혼합물의 온도를 120°C까지 낮춘다. 촉매형성이 잘 되면 반응혼합물은 약한 검은색을 띤 맑은 액체로 된다. 얻어진 촉매량은 12.9g으로서 선행연구결과(12.8g)[3]와 비교적 잘 일치한다.

4-메틸-2-3급부틸페놀의 합성 및 분리 알루미늄옥사이드촉매가 함유된 4-메틸페놀에 120°C에서 *i*-부틸렌을 0.3L/min의 속도로 4h동안 주입하였다. *i*-부틸렌의 주입이 끝난 다음 반응물을 100°C까지 랭각시키고 50mL의 증류수를 첨가한 다음 2h동안 교반하였다. 이때 알루미늄옥사이드가 물작용분해되어 수산화알루미늄으로 넘어간다. 다음 반응혼합물로부터 물을 단증류하여 분리해낸다.

이것을 방온도까지 랭각시키고 플라스크바닥에 있는 수산화알루미늄고체양금을 분리한다. 생성물을 196.1Pa에서 진공증류하여 다음의 류분들을 받는다.

끓음점 100~120°C류분/196.1Pa(4-메틸페놀과 4-메틸-2-3급부틸페놀의 혼합물)

끓음점 125~127°C류분/196.1Pa(4-메틸-2-3급부틸페놀)

100~120°C/196.1Pa류분을 5% 가성소다용액으로 처리하여 4-메틸페놀을 제거한다. 가성소다용액에 풀리지 않은 기름류분은 물로 세척하여 알칼리를 없애고 196.1Pa에서 다시 진공증류하여 4-메틸-2-3급부틸페놀을 얻는다. 생성물의 거둬들은 90%로서 선행연구결과[3](87.9%)보다 더 높다.

4-메틸-2-3급부틸페놀의 적외선분석 4-메틸-2-3급부틸페놀의 적외선스펙트르는 그림 1과 같다.

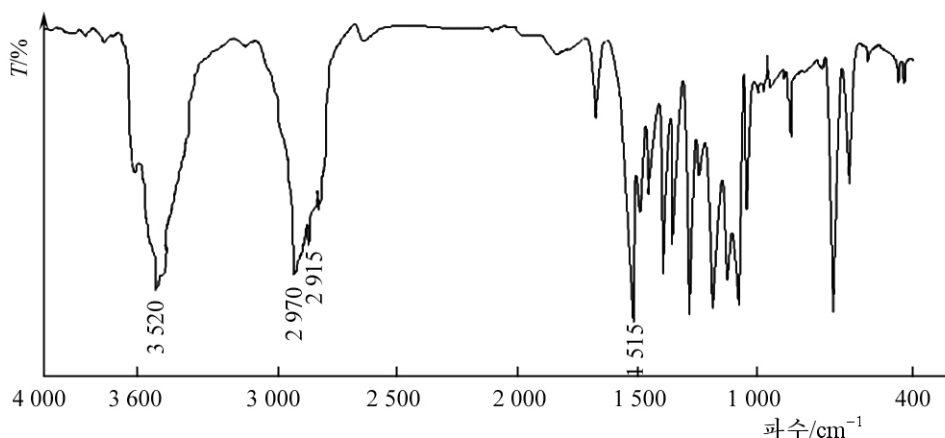


그림 1. 4-메틸-2-3급부틸페놀의 적외선스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 *p*-치환페닐기의 특성파수(1515cm⁻¹), 메틸기의 신축진동에 해당하는 파수(2915cm⁻¹), 페놀성히드록실기의 특성파수(3520cm⁻¹), C(CH₃)₃의 신축진동에 해당하는 파수(2970cm⁻¹)들이 나타났다. 이로부터 합성한 물질이 4-메틸-2-3급부틸페놀이라는것을 알수 있다.

실험결과 및 해석

알루미늄옥세녹시드촉매의 영향 반응온도 120℃, 물질량비 *i*-부틸렌/4-메틸페놀 0.98의 조건에서 알루미늄옥세녹시드촉매의 농도에 따르는 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 알루미늄옥세녹시드촉매의 농도가 짙어짐에 따라 거둠률은 점차 높아지다가 13.0질량%이상에서는 크게 변화가 없다.

그러므로 4-메틸-2-3급부틸페놀의 합성반응에서는 알루미늄옥세녹시드촉매농도를 13.0질량%로 하는것이 적당하다고 볼수 있다.

표. 알루미늄옥세녹시드촉매의 농도에 따르는 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률

촉매농도/질량%	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0
$\eta/\%$	55.5	65.4	83.9	90.5	90.6

반응온도의 영향 70~150℃에서 반응온도에 따르는 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률 변화는 그림 2와 같다.

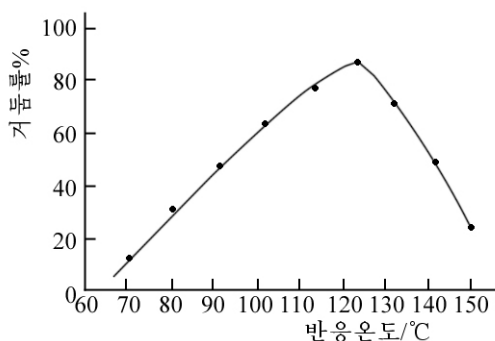


그림 2. 반응온도에 따르는 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률변화

i-부틸렌과 4-메틸페놀의 물질량비에 따르는 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 4-메틸-2-3급부틸페놀의 거둠률은 물질량비 0.98에서 최대로 되며 그 이상에서는 거둠률이 급격히 떨어진다. 이것은 물질량비 0.98이상에서는 반응과정에 더체인 4-메틸-2, 6-디3급부틸페놀의 형성에 유리해지기때문이라고 볼수 있다.

따라서 *i*-부틸렌과 4-메틸페놀의 물질량비를 0.98로 보장하는것이 좋다.

i-부틸렌과 4-메틸페놀의 물질량비의 영향 *i*

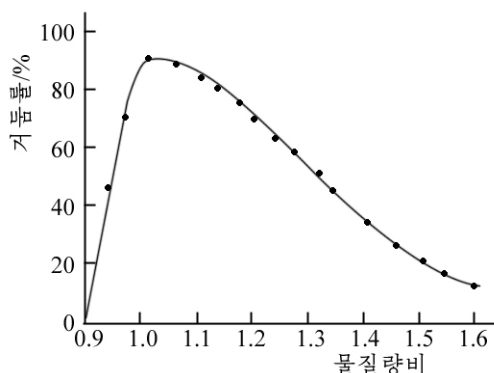


그림 3. *i*-부틸렌과 4-메틸페놀의 물질량비에 따르는 거둠률변화

맺 는 말

알루미늄옥세녹시드촉매를 리용하여 상압조건에서 *i*-부틸렌을 4-메틸페놀에 천천히 주입하는 방법으로 4-메틸-2-3급부틸페놀을 합성하였다. 이 반응의 최적조건은 알루미늄옥세녹시드촉매농도 13질량%, 반응온도 120℃, *i*-부틸렌과 4-메틸페놀의 물질량비 0.98~1이며 이때 거둠률은 90%이다.

참 고 문 헌

- [1] M. Kutz et al.; Applied Plastics Engineering Handbook, Williams, 661~670, 2011.
[2] T. Y. Lee et al.; USP 2009001339, 2009.
[3] C. A. Coutinho et al.; Appl. Surf. Sci., 225, 3090, 2008.

주체103(2014)년 12월 5일 원고접수

**Synthesis of 4-Methyl-2-Tert-Butylphenol under the Presence
of Aluminum Phenoxide Catalyst**

Kim Yong Hak, Ri Hyok Chol

We have made basic researches for aluminum phenoxide to use as catalyst of alkylate reaction. The method using aluminum phenoxide catalyst has more simple process and higher yield than sulfuric acid method or oxalic acid method.

The optimum conditions of synthesis reaction of 4-methyl-2-tert-butyl phenol using aluminum phenoxide are as follows : the concentration of aluminum phenoxide is 13wt% of 4-methylphenol, the reaction temperature is 120 °C, the molar ratio of *i*-butylene/4-methyl phenol is 0.98~1.00.

Key words: 4-methyl-2-tert-butyl phenol, aluminum phenoxide catalyst