

2,4-디3급부틸페놀의 합성에 미치는 촉매의 영향

리상룡, 맹태원, 리혁철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

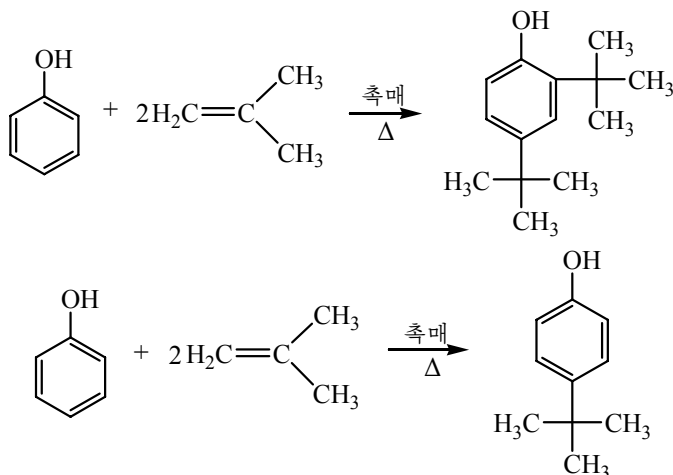
《과학과 기술의 역할이 비상히 높아지고있는 오늘 우리 나라를 세계를 당당히 앞서 나가는 경제강국의 지위에 올려세우고 인민생활에서 획기적인 전환을 일으키자면 새 세기 산업혁명을 다그쳐야 합니다.》

기능성3겹온실박막복합산화안정제로 널리 쓰이는 트리스(2,4-디3급부틸페닐)포스피트(산화안정제 168)의 전구체인 2,4-디3급부틸페놀은 여러가지 촉매를 리용하여 페놀과 이소부텐으로부터 선택적으로 합성하고있다.[1-4]

2,4-디3급부틸페놀을 합성하는 여러가지 방법들이 알려져있으나 리용되는 촉매들의 특성에 따라 거둢률이 높지 못하고 장치부식과 환경에 나쁘다.[2] 이로부터 우리는 보다 효율적으로, 선택적으로 2,4-디3급부틸페놀을 합성하기 위한 촉매탐색을 진행하였다.

실험 방법

2,4-디3급부틸페놀의 합성 페놀과 이소부텐으로부터 2,4-디3급부틸페놀을 합성하는 반응방정식은 다음과 같다.



200mL 가압반응기를 잘 건조시키고 페놀과 촉매를 넣고 밀폐한 다음 -15°C 에서 30~40min 랭각시킨다. 랭각된 반응기에 계산된 량의 이소부텐액체를 유도관을 통해 질소압으로 반응기에 넣고 반응온도까지 올린 다음 교반시킨다.

반응온도를 유지하면서 반응기의 압력이 대기압으로 떨어지면 일정한 시간 교반한 후에 반응물을 배출하고 촉매를 려과하여 제거한다.

반응물을 진공증류장치를 리용하여 2.67kPa에서 진공증류하여 $144\sim 148^{\circ}\text{C}$ 의 류분을 받으면 2,4-디3급부틸페놀이 무색의 결정으로 얻어진다.

2,4-디3급부틸페놀의 녹음점을 모세관법으로 측정하고 적외선 흡수스펙트럼분석은 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 진행하였다.

2,4-디3급부틸페놀의 분리 생성물의 분리분석을 위하여 2.67kPa에서 진공증류하여 144~148℃의 류분을 받았다. 이렇게 얻은 2,4-디3급부틸페놀을 메타놀과 헥산(5 : 1, 체적비)혼합용매에서 재결정화하여 물리상수를 측정하였다.

촉매탐색 2,4-디3급부틸페놀의 합성에서 기본은 선택성이 높은 촉매를 탐색하는것이다.

우리는 페녹시알루미늄과 염화알루미늄, NaY형과 HNH₂Y형제올라이트 그리고 우리 나라에 흔한 활성백토를 촉매로 선정하고 2,4-디3급부틸페놀을 선택적으로 합성할 수 있는 촉매를 탐색하기 위한 실험을 하였다.

실험결과 및 분석

2,4-디3급부틸페놀의 분리분석 생성물의 분리분석을 위하여 2.67kPa에서 진공증류하여 144~148℃의 류분을 받았다. 이렇게 얻은 2,4-디3급부틸페놀을 메타놀과 헥산(5 : 1, 체적비)혼합용매에서 재결정화하여 물리상수를 측정하였다.(표 1)

표 1. 2,4-디3급부틸페놀의 물성값

물리상수	측정값	선행연구결과[3]
녹음점/℃	56.9	56.5
색갈 및 형태	무색결정고체	무색결정고체

표 1에서 보는바와 같이 합성한 물질의 측정값이 선행연구결과와 잘 일치한다.

2,4-디3급부틸페놀의 IR분석 합성한 2,4-디3급부틸페놀에 대한 적외선스펙트럼분석을 푸리에변환적외선분광기를 리용하여 진행하였다.(그림)

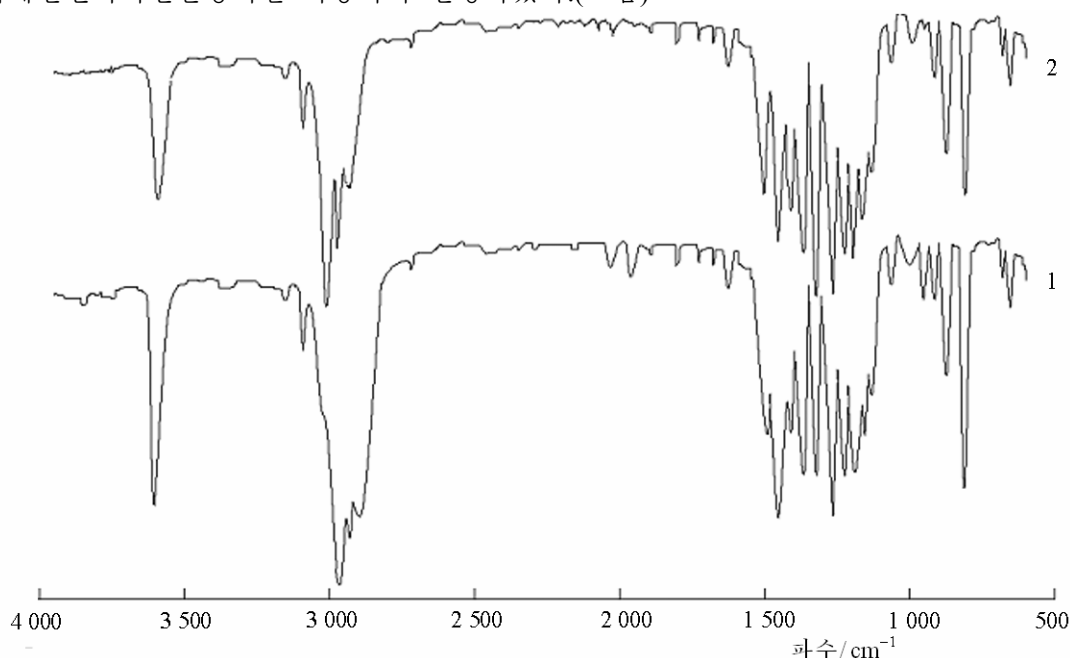


그림. 2,4-디3급부틸페놀의 IR스펙트럼
1-표준, 2-시료

그림에서 보는바와 같이 2,4-디3급부틸페놀의 적외선 흡수스펙트럼을 고찰한 결과 3 642.90, 2 959.49, 1 425.77, 745.32cm⁻¹를 비롯한 특성파수들에서 시료와 표준이 아주 잘 일치한다는것을 알수 있다.

반응생성물의 조성분석 조성분석은 기체크로마토그래프(《GC-14A》)로 하였다. 각이한 촉매에서 페놀의 알킬화물조성을 표 2, 3에 주었다.

표 2. 각이한 촉매에서 페놀의 알킬화물조성

No.	촉매	페놀의 알킬화물/%				
		<i>o</i> -체	<i>p</i> -체	2,4-디체	2,6-디체	2,4,6-트리체
1	페녹시알루미늄	21.7	14.1	16.9	32.5	14.8
2	염화알루미늄	28.7	15.7	17.2	29.4	9.0
3	Y형제올라이트(NaY형)	19.4	24.5	32.6	12.7	10.8
4	Y형제올라이트(HNH ₂ Y형)	18.2	25.4	31.7	13.6	11.1
5	활성백토	17.8	24.9	32.6	14.1	10.6

반응온도 90℃, 반응시간 120min, 촉매량 2질량%, 페놀:이소부텐의 물질량비=1:2

표 3. 각이한 촉매에서 페놀의 알킬화물조성

No.	촉매	페놀의 알킬화물/%				
		<i>o</i> -체	<i>p</i> -체	2,4-디체	2,6-디체	2,4,6-트리체
1	페녹시알루미늄	26.2	15.9	8.7	36.8	12.4
2	염화알루미늄	31.8	10.8	15.7	33.5	8.2
3	Y형제올라이트(NaY형)	9.4	21.3	56.8	9.7	2.8
4	Y형제올라이트(HNH ₂ Y형)	8.8	19.7	52.1	10.3	9.1
5	활성백토	9.2	20.8	59.9	8.0	2.1

반응온도 90℃, 반응시간 240min, 촉매량 2질량%, 페놀:이소부텐의 물질량비=1:2

표 2, 3에서 보는바와 같이 5종의 촉매에서 페놀의 알킬화물조성은 서로 다르다.

우리가 목적하는 2,4-디3급부틸페놀의 함량이 높은 촉매는 Y형제올라이트와 활성백토이다. 그중에서도 활성백토를 촉매로 리용할 때 2,4-디3급부틸페놀의 함량이 높았다. 그러므로 우리는 우리 나라에 흔한 활성백토를 2,4-디3급부틸페놀합성촉매로 선정하였다.

맺 는 말

2,4-디3급부틸페놀의 합성에서 선택성이 높은 촉매는 활성백토이다. 2,4-디3급부틸페놀을 2.67kPa에서 진공증류하고 혼합용매에서 재결정화하여 물성값을 측정하였으며 IR흡수스펙트럼으로 합성한 물질이 정확히 2,4-디3급부틸페놀이라는것을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] M. Shuai; Cryst. Eng. Commun., 15, 1970, 2013.
- [2] Z. Mehraban; Chin. J. Catal., 28, 357, 2007.
- [3] R. Luque; Catal. Commun., 12, 1471, 2011.
- [4] R. Abdol; 催化学报, 35, 7, 2014.

Effect of the Catalyst on Synthesis of 2,4-Di-Tert-Butylphenol

Ri Sang Ryong, Maeng Thae Won and Ri Hyok Chol

The catalyst which has a high selectivity in the synthesis of 2,4-di-tert-butylphenol is an activated clay. We separated 2,4-di-tert-butylphenol by vacuum distillation at 2.67kPa and recrystallized in mixed solvent. We confirmed that the synthesized material is 2,4-di-tert-butylphenol from IR absorption spectrum.

Key words: 2,4-di-tert-butylphenol, phenol, alkylation