

## $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /알루미나촉매에서 페놀과 메타놀의 기상반응에 의한 아니솔합성

김순철, 허동길

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 과학연구사업을 더욱 힘있게 벌려 나라의 과학기술수준을 한계단 더 높이며 인민경제를 빨리 발전시키는데 적극 이바지하여야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제 77권 261페이지)

$^{10}\text{B}$  분리[4]에 쓰이는 아니솔은 촉매가 존재하는 조건에서 합성된다. 선행연구[1-3]에서는 알루미나 또는 천연비석에 가성소다 또는 염을 침지시켜 아니솔합성촉매로 리용하였는데 아니솔거둠률은 높지 못하였다.

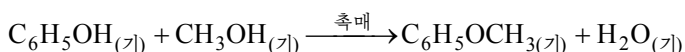
본문에서는 알루미나에 린산이수소칼리움( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )을 침지시켜 제조한  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /알루미나촉매를 리용하여 아니솔을 합성하는데 미치는 인자들의 영향을 고찰하고 적합한 합성조건을 론의하였다.

### 실 험 방 법

시약으로는 칼리움명반( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , 페놀, 메타놀을, 기구로는 자동온도조절기가 설치된 합성탑(직경 30mm, 길이 550mm), 펌각포집기, 분석천평(《AEG-120》)을 리용하였다.

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ /알루미나촉매의 제조 칼리움명반을  $160^\circ\text{C}$ 에서 3h동안 탈수시켜 얻은 백반( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ )을 탈이온수에 용해시켜 제조한 0.5mol/L 백반용액 2L에 12mol/L  $\text{KOH}$ 용액을 0.2L 첨가하여 수산화알루미늄양금을 얻고 그것을 분리하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 3h동안 건조시킨 다음  $500^\circ\text{C}$ 에서 6h동안 탈수시켜 알루미나를 제조하였다. 그리고 알루미나와 일정한량의 촉매제용액을 혼합하여 촉매제를 침지시킨 다음  $120^\circ\text{C}$ 에서 2h동안 건조시켜  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /알루미나촉매를 제조하였다.

아니솔합성 촉매가 있을 때 페놀과 메타놀사이의 기상반응은 다음과 같다.



아니솔은  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /알루미나촉매가 500mm의 높이로 채워지고 일정한 온도로 유지되는 합성탑의 위로부터 페놀과 메타놀이 일정한 물질량비로 혼합된 반응물을 일정한 공간속도로 통과시켜 합성하였다.

특성량들의 결정 페놀변화률( $p\%$ )과 생성물의 아니솔분률( $a\%$ )은 기체크로마토그래프(《GC-14B》)로 분석한 생성물에서의 페놀 및 아니솔함량으로부터 결정하였으며 아니솔거둠률( $y\%$ )은 다음식으로 계산하였다.

$$y = pa/100$$

## 실험결과 및 고찰

### 1) 아니솔합성촉매의 성능에 미치는 인자들의 영향

촉매제의 영향 촉매제의 종류와 페놀변화를 및 생성물의 아니솔분률사이의 관계는 표와 같다.

표로부터 아니솔합성촉매의 성능은 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>을 촉매제로 리용하는 경우에 가장 좋다는 것을 알 수 있다.

칼리움함량의 영향 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/알루미나촉매의 칼리움함량에 따르는 페놀변화율과 생성물의 아니솔분률, 아니솔거뒀물의 변화는 그림 1과 같다.

표. 촉매제의 종류와 페놀변화율 및 생성물의 아니솔분률사이의 관계

함량/%	p/%
5.5	70.3
5.1	76.5
2.3	96.8
3.6	100
6.6	100

메타놀과 페놀의 물질량비 5 : 1, 반응물의 공간속도 0.2h<sup>-1</sup>, 합성온도 400℃

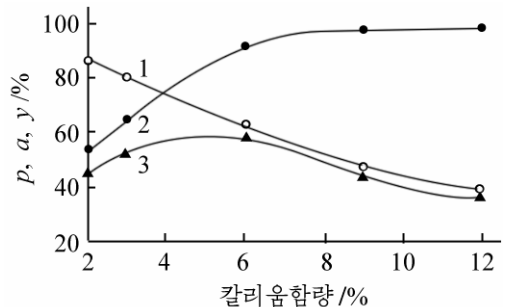


그림 1. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/알루미나촉매의 칼리움함량에 따르는 페놀변화율(1)과 생성물의 아니솔분률(2), 아니솔거뒀물(3)의 변화  
메타놀과 페놀의 물질량비 3 : 1, 반응물의 공간속도 0.3h<sup>-1</sup>, 합성온도 300℃

그림 1에서 보는바와 같이 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/알루미나촉매의 칼리움함량이 증가함에 따라 페놀에서 탄소의 메틸화가 억제되는 결과로 페놀변화율은 감소하고 생성물의 아니솔분률이 증가하며 따라서 아니솔거뒀물은 칼리움의 함량이 5.2%일 때 최대가 된다. 그러므로 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/알루미나촉매에서 칼리움의 적합한 함량은 5.2%이다.

### 2) 아니솔합성에 미치는 인자들의 영향

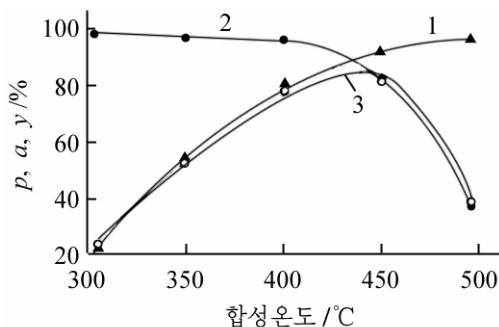


그림 2. 합성온도에 따르는 페놀변화율(1)과 생성물의 아니솔분률(2), 아니솔거뒀물(3)의 변화

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/알루미나촉매의 칼리움함량 5.2%, 기타 조건은 그림 1과 같음.

합성온도의 영향 합성온도에 따르는 페놀변화율과 생성물의 아니솔분률, 아니솔거뒀물의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2로부터 합성온도가 증가함에 따라 페놀변화율은 증가하고 생성물의 아니솔분률이 감소하는 결과로 아니솔거뒀물은 450℃일 때 최대가 된다는 것을 알 수 있다. 그것은 450℃보다 낮은 온도에서는 페놀에서 산소의 메틸화가, 높은 온도에서는 탄소의 메틸화가 우세해지기 때문이다.

메타놀과 페놀의 물질량비의 영향 메타놀과 페놀의 물질량비에 따르는 페놀변화율과 생성물의 아니솔분률, 아니솔거뒀물의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 메타놀과 페놀의

물질량비가 증가함에 따라 페놀변화율은 증가하고 생성물의 아니솔분율은 거의나 일정하게 유지되는 결과로 아니솔거둠율은 페놀변화율과 같은 경향성을 가지고 증가하며 메타놀과 페놀의 물질량비가 4 : 1 이상일 때에는 아니솔거둠율이 거의나 일정해진다.

반응물공간속도의 영향 반응물의 공간속도에 따르는 페놀변화율과 생성물의 아니솔분율, 아니솔거둠율의 변화는 그림 4와 같다.

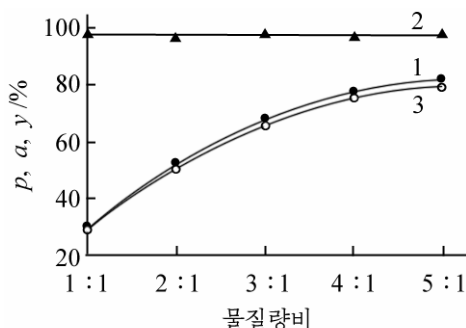


그림 3. 메타놀과 페놀의 물질량비에 따르는 페놀변화율(1)과 생성물의 아니솔분율(2), 아니솔거둠율(3)의 변화  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /알루미늄축매의 칼리움함량 5.2%,  
 반응물의 공간속도  $0.3\text{h}^{-1}$ , 합성온도  $450^\circ\text{C}$

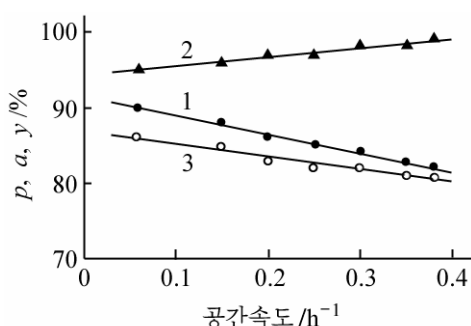


그림 4. 반응물의 공간속도에 따르는 페놀변화율(1)과 생성물의 아니솔분율(2), 아니솔거둠율(3)의 변화  
 메타놀과 페놀의 물질량비 3 : 1,  
 기타 조건은 그림 3과 같음.

그림 4에서 보는바와 같이 반응물의 공간속도가 증가함에 따라 즉 반응물이 촉매층과 접촉하는 시간이 짧아짐에 따라 페놀변화율은 뚜렷하게 감소하고 생성물의 아니솔분율은 완만하게 증가하는 결과로 아니솔거둠율은 완만하게 감소한다. 이것은 아니솔이 페놀과 메타놀사이에 일어나는 기상반응의 초기생성물이라는것을 보여준다.

그러므로 아니솔거둠율과 생산성을 함께 고려하여 반응물의 공간속도를  $0.2\text{h}^{-1}$  으로 보장하는것이 좋다고 본다. 이 조건에서 아니솔거둠율은 83%이다.

## 맺 는 말

1) 아니솔합성촉매로는 칼리움함량이 5.2%인  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /알루미늄이 적합하다.

2)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /알루미늄축매에서 페놀과 메타놀의 기상반응에 의한 아니솔합성에 적합한 조건은 합성온도  $450^\circ\text{C}$ , 메타놀과 페놀의 물질량비 4 : 1, 반응물의 공간속도  $0.2\text{h}^{-1}$  이다.

## 참 고 문 헌

[1] 김일성종합대학학보(자연과학), 57, 7, 39, 주체100(2011).

[2] 서은경 등; 원자력, 4, 6, 주체108(2019).

[3] M. E. Sad et al.; J. Mol. Catal. A, 327, 63, 2010.

[4] S. G. Katalnikov; Sep. Sci. Tech., 36, 9, 1737, 2001.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

## **Synthesis of Anisole by the Gaseous Phase Reaction of Phenol and Methanol on KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Alumina Catalyst**

*Kim Sun Chol, Ho Tong Gil*

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/alumina with the potassium content of 5.2% is suitable as the catalyst for anisole synthesis.

The suitable conditions for anisole synthesis by the gaseous phase reaction of phenol and methanol on KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/alumina catalyst are as follows: the synthesis temperature is 450°C, the molar ratio of methanol to phenol is 4 : 1 and the space velocity of reactants is 0.2h<sup>-1</sup>.

Keywords: anisole, synthesis, catalyst