

고체염기성촉매를 이용한 페놀로부터 아니졸의 합성

이시우 · 김동현 · 김기석* · 이태진* · 김재창†

경북대학교 화학공학과

*영남대학교 화학공학과

(1996년 12월 9일 접수, 1997년 8월 5일 채택)

Synthesis of Anisole from Phenol by Using a Solid Base Catalyst

Si Woo Lee, Dong Hyun Kim, Ki Seok Kim*, Tae Jin Lee* and Jae Chang Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

(Received 9 December 1996; accepted 5 August 1997)

요 약

Cs이 담지된 제올라이트-X 촉매를 사용하여 200-300 °C의 상압기상반응조건하에서 phenol과 methanol로부터 anisole을 합성하였다. 산성고체촉매 혹은 액상에서 용해될 수 있는 염기성을 필요로 하는 것으로 알려진 이 반응에서, Cs 담지촉매를 이용할 경우 전하율에 관계없이 100 %의 선택도를 얻을 수 있었으며 전하율은 Cs의 담지방법과 담지량에 따라서 크게 차이를 보여 주었다. 담체로 사용된 제올라이트-X와 Cs이 낮은 농도로 이온교환된 촉매에서는 4%미만의 반응성을 보이다가 Cs의 이온교환율이 증가할수록 전하율도 같이 증가하여 최대전하율을 이루고 이온교환율이 약 50 % 이상되는 촉매에서는 전하율이 10 % 미만으로 낮아지고 있었다. 또한 Cs acetate 수용액을 rinsing 방법으로 처리하여 미세 Cs 산화물이 제올라이트내부에 형성되었다고 판단되는 촉매에서는 이온교환된 촉매보다 낮은 이온교환율에서 최대전하율을 얻을 수 있었다. 이러한 전하율의 변화 현상을 Cs 양이온 혹은 Cs 산화물의 염기촉매작용과 제올라이트내부에서의 확산억제현상에 의하여 설명할 수 있었다.

Abstract—The gas phase synthesis of anisole from phenol by using a solid base catalyst was carried out in the temperature range of 200-300 °C and 1 atm. The reaction, which was usually carried out with solid acid catalysts in the gas phase or base catalysts in the liquid phase, was catalysed by Cs-loaded zeolite X and the selectivity was high, almost 100 % at all the investigated conditions. The reactivity was greatly affected by the preparation method and the amount of Cs loaded. The conversion showed a maximum with increasing degree of ion exchange and more than 50 % in the degree, the conversion decreased to less than 10 %. For the catalysts prepared by the rinsing method with aqueous Cs acetate solution and thought to be containing intrazeolitic Cs oxides in the zeolite cavities, the maximum conversion was found at a lower value of the degree of ion exchange than that of ion exchanged zeolite. The difference in the reactivity was explained by the retardation of the intraparticle mass transfer due to the blocking of the pores by the Cs.

Key words: Anisole, Base, Cesium, Phenol, Zeolite

1. 서 론

대부분의 유기화합물합성반응에 이용되고 있는 액상의 산 혹은 염기성 촉매를 고체형태의 촉매로 대체하여 반응을 기상화하고자 하는 많은 노력이 경주되어 왔고 실제로 몇몇 반응에서는 이를 성공시켜 불균일상촉매를 이용하는 촉매공정을 개발하여 분리, 정제상의 문제를 단순화시키고 환경문제를 해결한 사례들이 늘어나고 있으며 이에 대한 연구가 계속 증가하고 있는 상태이다[1].

그러나 대부분의 연구가 고체초강산촉매 즉, 액상의 강산촉매들을 초강산점을 가지는 고체촉매로 대체하려는 데 집중되어 있고 염기성고체촉매의 개발은 매우 뒤떨어져 있는데 이는 고체초강산촉매

를 이용한 많은 기상촉매반응이 성공적으로 액상반응을 대체할 수 있을 정도의 반응성을 보여주는 반면, 고체염기성촉매의 경우 아직 까지 뚜렷한 성공사례를 제시하고 있지 못하고 있기 때문이며 현재 까지도 부분적인 기초연구만이 보고되고 있는 실정이다. 고체산촉매의 경우 산점의 세기, 산점의 수와 같은 촉매의 특성과 반응성이 많은 연구자들에 의해서 파악된 상태인데 반해서 고체염기촉매는 염기점의 특성파악을 위한 실험이나 증명반응조차도 아직까지 정립되어 있지 않은 상태이다.

실제로 고체염기촉매의 특성을 파악하기 위한 방법으로서 여러 종류의 산에 의한 적정법[2-4]과, CO₂나 NO 가스의 흡착[5, 6] 또는 XPS를 이용한 염기특성파악방법[7]이 제시되고 있으나 경우에 따른

이용가능성만을 제시해 주고 있으며 증명반응조차도 많지 않아서 대표적으로 isopropyl alcohol의 탈수반응속도와 탈수소반응속도의 비교[8], 1-butene의 이성화반응[9] 그리고 톨루엔의 측쇄알킬화반응[10, 11] 정도가 고체염기성촉매의 증명반응으로 이용되고 있다.

현재 고체염기성촉매로 이용가능성을 인정받고 있는 물질로는 염기성산화물이나 염기성염을 순수한 물질 또는 담체에 담지시킨 물질이 주종을 이루고 있으나[1], 알칼리 혹은 알칼리토금속을 담지한 제올라이트촉매의 이용가능성도 점차적으로 주목받기 시작하였다[12-18]. 특히 이온교환된 알칼리양이온금속에 의한 염기촉매반응[10, 12, 13] 보다는 제올라이트구조내에 형성된 알칼리 금속산화물에 의한 염기촉매작용이 연구의 주요대상이 되고 있다[14-18]. 지금까지의 연구자들은 Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 등의 알칼리금속산화물 cluster가 제올라이트내에 담지된 촉매를 사용하여 1-butene의 이성화반응 혹은 isopropyl alcohol의 탈수 및 탈수소화 반응 등의 연구를 통해서 제올라이트의 전하를 맞추기 위해 이온교환된 알칼리양이온금속 보다는 이온교환 이후에 제올라이트내부에 형성된 금속산화물 cluster가 초염기촉매작용을 한다고 주장하고 있다.

Anisole은 가솔린의 옥탄가 향상제, 살충제, 의약품 및 염료중간체로 이용되는 유용한 화합물로서 현재 상업적으로 액상하에서 phenol의 O-alkylation 반응을 통해서 제조되고 있으며, 염기로 NaOH 또는 K_2CO_3 를 이용하고 메틸기의 공급원으로 dimethyl sulfate(DMSA)를 이용하여 anisole을 합성하고 있다[19]. 그러나 이 공정은 DMSA의 가격과 부산물인 sodium methyl sulfate 처리문제가 존재하고 있어 반응물의 대체와 고체촉매를 이용한 공정의 개선이 필요한 시점에 있다. NaOH를 이용한 액상반응을 고체촉매를 이용한 기상반응화하고 DMSA를 메탄올로 대체하려는 시도는 분리 정제 및 환경 문제를 해결할 수 있고 상당한 경제적 효과를 거둘 수 있으리라 기대되고 또한 아직까지 고체염기촉매를 이용하여 이 반응을 시도한 연구가 없어서 본 연구에서는 염기성촉매인 Cs 담지제올라이트촉매를 이용한 메탄올과 phenol의 O-alkylation 반응을 통한 anisole 생성이 연구되었다.

2. 실험

2-1. 촉매

이온교환된 Cs 담지제올라이트촉매는 0.05 N에서 1.0 N의 각기 농도가 다른 cesium acetate(Aldrich, 95+%) 수용액을 이용하여 일반적인 이온교환방법으로 제조하였다. 분말상의 제올라이트 13X(Aldrich)와 Cesium acetate 수용액을 1:50으로하여 상온에서 이온교환시킨 후 일부를 2/3의 증류수로 충분히 세척하여 건조하였다(CsNaX-nI, n=처리된 cesium acetate 용액의 농도). Rinsing 방법을 이용하여 제조된 촉매는 위에서 제조된 이온교환된 촉매일부를 세척과정을 거치지 않고 filtering만 실시한후 80 °C에서 하루동안 건조하여 제조하였다(CsNaX-nR, n=처리된 cesium acetate 용액의 농도). Cesium acetate 수용액의 농도변화에 따른 이온교환율의 차이와 반응성변화를 배제하기 위해서 0.5 N의 Cesium acetate 수용액으로 3번 반복하여 이온교환시킴으로써 해서 Cs 양이온으로 충분히 이온교환된 촉매가 제조되었으며, 이 촉매를 다시 농도가 다른 Cesium acetate 수용액으로 rinsing하여 이온교환율의 변화없이 제올라이트 내부에 담지되는 Cesium acetate의 양이 조절된 촉매가 제조되었다. 모든 촉매는 건조 후 500 °C 공기 중에서 처리되어 보관되었다. 세척단계를 거치지 않고 filtering만하여 건조시키는 rinsing 방법은 제올라이트내부에 Cs oxide 입자를 형성시키기 위한 방법 중의 하나로 인식되고 있으며[15-18] 본 연구에서는 이온교환된 Cs 양이온과 제올라이트 내부에 형성된 Cs oxide의 염기촉매작용을 이해하기 위해서 두 그룹의 촉

매가 제조되었다.

2-2. 반응

기상반응기로서는 25 cm 길이의 1/4" SS tube가 이용되었으며 0.01-0.1 g의 촉매가 유리솜으로 지지되었고 반응기의 온도조절을 위하여 촉매층에 thermocouple을 삽입하였다. 액상의 반응물인 페놀(Junsei, min 99.0%)과 메탄올(Hayman, min 99.85%)은 1:7부터 1:60의 비율로 혼합된후 syringe 펌프를 이용하여 반응기전단으로 공급되었으며, carrier gas로 질소가 이용되어 액상의 반응물과 혼합되고 예열된 후 반응기체류시간을 조절하였다. 반응시작전에 충전된 모든 촉매는 질소분위기하에서 400 °C로 1시간 동안 처리된후 반응온도로 낮추어져서 반응이 시작되었다. 반응기후단에 냉각트랩을 설치하여 생성물을 시간대별로 채취하여 GC로 분석하였는데 Perkin Elmer Corp.에서 제조된 길이 30 m, 직경 5 μm 의 PE-1 컬럼이 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

Cs 담지제올라이트촉매의 Cs 담지량을 Table 1에 나타내었다. AA 분석결과 이온교환된 CsNaX-nI 촉매나 세척단계없이 건조된 CsNaX-nR 촉매 모두가 처리된 Cs acetate 용액의 농도에 따라 담지량이 변화하고 있었으며 용액의 농도가 증가할수록 담지량이 증가하고 있다. 제올라이트 13X의 unit cell당 86개의 Na 이온을 가정하였을 때 이온교환시의 Cs acetate 농도에 따라 약 7%에서 약 50%의 Na가 이온교환되고 있었으며 각 농도에서 rinsing 방법으로 제조된 촉매가 이온교환방법으로 제조된 촉매에 비해서 다량의 Cs를 포함하고 있었다. 이러한 Cs 양의 증가는 rinsing 방법에 의해서 Cs acetate가 제올라이트에 담지된 결과로 볼 수 있으며, 실제로 Table 2에서 보이듯이 0.5 N Cs acetate 용액으로 3번 반복적인 이온교환을 실시하여 충분히 이온

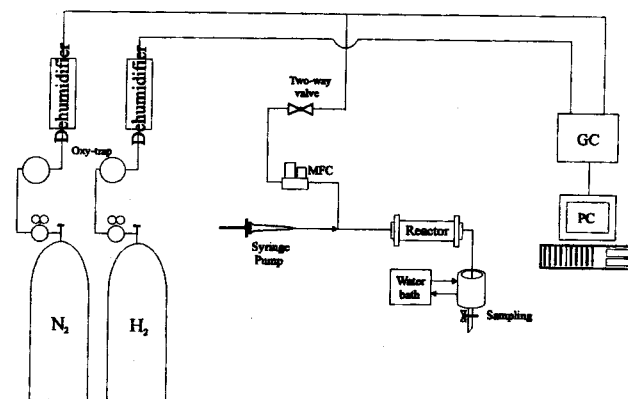


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

Table 1. Cs loadings of various zeolites

Catalysts	Cs wt. %	Cs ion exchange % by AA
CsNaX-0.05I	4	6.98
CsNaX-0.1I	13	22.92
CsNaX-0.2I	16	29.02
CsNaX-0.5I	19	35.5
CsNaX-1.0I	25	49.59
CsNaX-0.05R	8	-
CsNaX-0.1R	19	-
CsNaX-0.2R	23	-
CsNaX-0.5R	24	-
CsNaX-1.0R	29	-

Table 2. Occluded Cs per zeolite unit cell

Catalysts	Cs wt. %	No. of Cs per unit cell by AA	No. of Cs per unit cell by TGA
CsNaX-0.5I-3	22	-	-
CsNaX-0.5I-3-0.2R	24	4.1	3.5
CsNaX-0.5I-3-0.5R	26	8.4	7.4
CsNaX-0.5I-3-1.0R	28	12.9	12

교환된 시료인 CsNaX-0.5I-3을 rinsing 방법으로 재처리하면 Cs 담지량이 계속 증가되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이온교환만된 촉매와 rinsing 방법으로 제조된 촉매의 TGA 실험결과를 Fig. 2에서 나타내었는데 이온교환된 시료의 경우 저온에서 물에 의한 무게감소현상이 보이다가 200 °C 이상에서는 무게의 감소가 관찰되지 않았으나 rinsing 방법으로 제조된 시료에서는 430 °C 부근에서 Cs acetate의 분해에 의한 무게감소가 관찰되었으며 이러한 사실은 rinsing 방법에 의한 Cs 담지량의 증가가 이온교환율의 증가에 기인하지 않고 제올라이트 내부에 존재하는 Cs acetate의 양에 기인한다는 것을 보여주고 있다. 비록 rinsing 방법을 통해서 균일한 Cs acetate의 분포나 제올라이트 내부 혹은 외부에 존재여부를 확인할 수는 없지만 rinsing시키는 용액의 농도를 변화시켜 Cs의 제올라이트 담지량을 조절할 수 있었으며 실제로 이러한 방법을 통해서 제조된 제올라이트촉매는 고온의 소성과정을 통해서 제올라이트내부에 이온교환된 Cs의 양이온과 함께 미세한 크기의 Cs 산화물을 형성시킬 수 있다고 보고되어지고 있다[14-18].

각 농도에서 이온교환된 CsNaX-nI 촉매와 이온교환 이후 세척단계를 거치지 않고 rinsing 방법에 의해 Cs이 추가된 CsNaX-nR 촉매에 의한 phenol의 O-alkylation 반응성을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 반응조건은 촉매 0.05 g이 이용되었고 반응온도 250 °C, 페놀과 메탄올의 몰비가 1/60 그리고 질소흐름속도 및 syringe pump에 의한 액상

반응물공급속도는 각각 50 ml/min과 0.0167 ml/min이었다. 생성물의 분석은 저온냉각조를 이용한 냉각트랩을 이용하여 반응 시작후 매 30분 간격으로 응축된 생성물을 수집하여 GC로 분석되었는데 전환율은 일반적으로 시간이 경과함에 따라서 지수함수적으로 감소하였으며 2시간 이후에는 정상값을 보이고 있다. 본 실험조건하에서의 모든 촉매반응에서 반응물인 페놀과 메탄올 그리고 생성물인 아니졸 이외의 물질은 GC 상으로 검출할 수 없어서 생성물 선택도는 거의 100%이었으며 phenol의 전환율은 곧 anisole의 수율과 일치하고 있다. 반응개시후 60분에서 90분까지 수집된 생성물을 분석하여 페

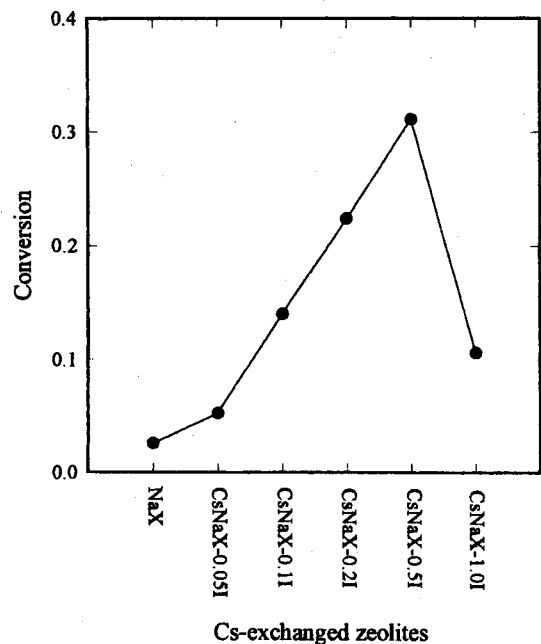


Fig. 3. Activities of various Cs-exchanged zeolites for O-alkylation reaction of phenol at 250 °C.

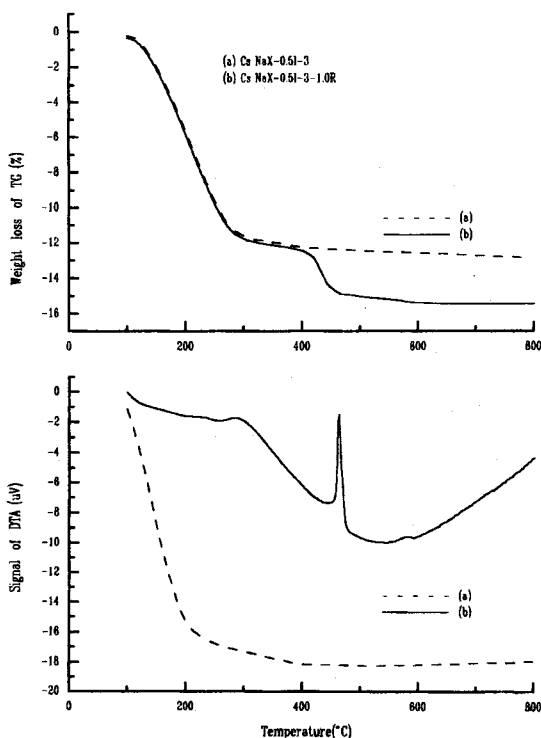


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis of Cs ion exchanged zeolite (a) and Cs rinsed zeolite (b).

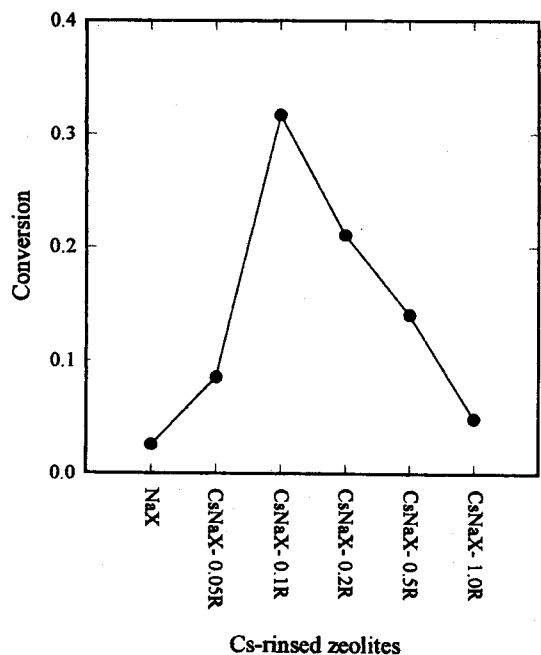


Fig. 4. Activities of various Cs-rinsed zeolites for O-alkylation reaction of phenol at 250 °C.

놀의 전화율을 비교하였다. 그림에서 보듯이 NaX 촉매는 2-3%의 미미한 전화율을 보여주고 있으며, 이온교환된 촉매의 경우 Cs 담지량이 증가함에 따라서 전화율이 증가하다가 CsNaX-0.5I 촉매에서 최고값인 32%의 전화율을 보이고 있으며 이후 Cs의 담지량이 증가하면 전화율이 급격히 감소하여 10%의 전화율을 보이고 있다. Rinsing 방법으로 제조된 촉매 즉, 같은 농도의 Cs acetate 용액으로 처리되었지만 세척단계를 거치지 않고 filtering만하여 제조된 촉매의 경우에는 CsNaX-0.1R 촉매에서 32%의 최고전화율을 보이고 있으며 이후 이보다 높은 Cs acetate 용액으로 처리된 촉매에서는 전화율이 저하되어 0.2와 0.5 N에서 처리된 촉매에서는 17-20% 내외의 전화율을, 또한 1.0 N로 처리된 CsNaX-1.0R 촉매에서는 NaX와 유사한 3%의 전화율만을 얻을 수 있었다.

현재까지 알려진 바에 의하면 아니올생산을 위한 phenol의 O-alkylation 또는 ether화 반응은 액상하에서 염기를 이용하여 수행되어 왔고 methyl기의 공급원으로 dimethyl sulfate의 이용이 불가피하였다. 액상반응시의 주요반응기구를 살펴보면 먼저 phenol은 용매인 물이나 알코올보다 좀더 산성성질이 크므로 염기인 NaOH가 첨가되면 sodium phenoxide가 형성되고 이후 dimethyl sulfate 등의 메틸기 공급원으로부터 메틸기를 공급받아 anisole을 형성하게 되는 소위 Williamson 합성반응경로를 거쳐 제조되고 있다. 액상반응시에는 메탄올과 같은 알코올에 의한 alkylation 반응이 전혀 일어나지 않는다고 알려져 있다[19].

또한 Tanabe[20] 등은 반응물로서 페놀과 메탄올을 이용한 고체 염기 및 산 촉매하에서 페놀의 O-alkylation과 C-alkylation 연구를 통해서 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 고체산촉매를 이 반응에 적용시켰을 경우 벤젠고리의 알킬화반응 즉 C-alkylation과 아니올생성을 위한 O-alkylation이 같이 일어나서 6 종류 이상의 여러 화합물이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 특히 메틸기가 한 개인 크레졸을 위시하여 메틸기가 2개이고 메틸기의 위치가 다른 여러 종류의 xylenol 이성질체 그리고 벤젠고리의 알킬화와 동시에 페놀의 hydroxyl기에 메틸기가 작용하여 생성된 anisole의 여러 이성질체 등이 주생성물로 생성되고 있음을 보여주고 있다. 산촉매와는 다르게 고체염기촉매인 MgO를 이용하면 C-alkylation만이 진행되어 2,6-xylenol만이 높은 선택도를 가지면서 형성된다고 보고하고 있는데 이들은 이러한 산촉매와 염기촉매의 차이점을 촉매 표면에 형성된 phenolate의 위치로 설명하고 있다. 즉 염기촉매의 경우 생성물중간체인 phenolate의 벤젠고리위치가 표면에 수직하여 ortho 위치에 메틸양이온의 공격을 받기 쉬운 반면 산촉매의 경우에는 벤젠고리의 위치가 표면과 수평하여 모든 벤젠고리가 메틸양이온에 의해서 공격받음으로 해서 여러 종류의 이성체 혹은 다른 화합물이 형성된다고 설명하고 있으며 이러한 phenolate의 흡착위치는 산점의 세기와 밀접한 관계가 있어서 고체강산촉매의 경우와 같이 산점의 세기가 클수록 촉매표면과 phenolate의 벤젠고리가 수평하고 염기촉매의 경우 산의 세기가 약해서 벤젠고리가 표면과 수직하게 된다고 설명하고 있다.

이밖에 페놀과 메탄올을 반응물로 이용한 연구로서는 알루미늄을 촉매로 이용한 연구[21]와 산처리된 AlPO_4 촉매연구[22]를 찾아볼 수 있는데 그들의 연구에 의하면 고체산촉매에서 O-alkylation에 의한 아니올이 주로 생성되고 염기촉매하에서는 주로 C-alkylation에 의한 벤젠고리의 메틸화반응이 진행된다고 보고하고 있으며, 산촉매상에서 아니올의 생성은 전화율이 20-30%를 넘어서게 되면 위에서도 지적된 여러 성분의 이성질체가 부산물로 형성되어 아니올의 선택도가 현저하게 떨어지고 있다고 보고하고 있다.

그러나 본 연구결과는 위에서 설명된 경로와는 완전히 다른 경로를 보여주고 있다. 본 연구에서 이용된 촉매는 Cs를 이용한 대표적인 고체염기촉매이므로 MgO 촉매와 유사한 거동을 보일 것으로 예

상되었으나 MgO 촉매에서 일어나는 벤젠링의 알킬화가 일어나지 않았으며 hydroxyl기의 메틸화에 의한 anisole만이 선택적으로 생성되었다. 염기성촉매를 이용한 이러한 연구결과는 아직까지 보고된 바 없어서 구체적인 반응기구를 현재로서는 제시할 수 없지만 분명한 사실은 아니올형성이 Cs이 담지된 염기촉매하에서 100%의 선택도로 얻어질 수 있다는 것이며 반응의 전화율은 Cs의 담지량과 담지방법에 크게 의존하고 있다는 것이다. Fig. 3과 4에서 보듯이 Unit cell당 Cs 양이온농도 혹은 Cs oxide의 수가 늘어날수록 전화율이 증가하다가 최고 전화율을 보이고 이후 담지량의 증가에 따라 전화율이 감소하는 현상은 주로 제올라이트구조에 기인한 일종의 shape selectivity 현상으로 설명할 수 있다. 즉 제올라이트내부(최대 직경 약 1.3 nm)의 크기가 일정함으로 상대적으로 Cs의 크기는 반응물이나 생성물의 확산에 크게 영향을 미칠 것으로 보이며 이러한 예상은 본 연구에서의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 담지방법에 따른 최고전화율의 변화 즉, 0.5 N 용액으로 이온교환된 촉매에서 관찰되던 최고전화율이 rinsing 방법으로 제조된 촉매에서는 0.1 N에서 관찰되는 이러한 최고점의 낮은 농도로의 전이현상은 이온교환된 Cs 양이온과 제올라이트내부에 형성된 Cs oxide 모두가 염기성반응활성점 역할을 한다는 것과 Cs 담지량이 증가할수록 물질확산한계를 유도하여 전화율을 저하시킨다는 것 그리고 제올라이트내에 형성된 Cs oxide의 확산저항이 이온교환된 양이온에 의한 확산저항 보다 크다는 것을 보여주고 있다.

Cs oxide의 확산저항증가에 의한 전화율의 감소를 확인하기 위해서 제올라이트촉매를 0.5 N의 Cs acetate 용액으로 3번 반복적으로 이온교환하고 세척한 촉매와 이 촉매를 다시 여러 농도에서 rinsing 한 촉매 즉, 충분히 이온교환된 촉매를 각기 다른 여러 농도의 Cs acetate 용액으로 처리한후 세척단계없이 건조한 촉매를 제조하여 이 촉매들의 반응성을 Fig. 5에 나타내었다. Rinsing 처리시 추가적인 이온교환효과를 없애기 위해서 3번의 반복적인 이온교환을 거친 촉매를 이용하였는데 그림에서 보듯이 rinsing 용액의 Cs acetate 농도가

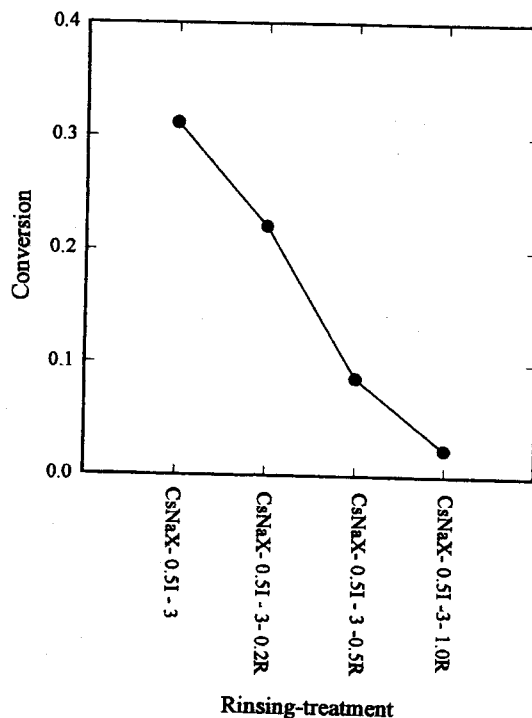


Fig. 5. The effect of occluded Cs in fully ion exchanged zeolite on the O-alkylation reaction of phenol at 250 °C.

증가되면 전화율이 급격히 감소함을 관찰할 수 있었고 이는 rinsing에 의해서 Cs oxide의 농도를 조절할 수 있다는 것과 Cs oxide의 농도가 증가하면 반응물의 확산저항을 증가시켜 전화율을 저하시킨다는 것을 잘 보여주고 있다.

고체산촉매를 이용할 경우 아니졸의 선택도가 전화율에 따라 크게 변화한다는 보고가 있어[20, 21] 이를 확인하기 위해서 본 연구에서도 전화율을 변화시키는 여러 실험이 진행되었다. 먼저 syringe 펌프로 공급되는 액체의 양을 일정하게 유지하면서 반응물인 페놀과 메탄올의 비율을 1/7에서 1/60으로 변화시켜 페놀의 공급량을 변화시킬 때 CsNaX-0.2R 촉매의 반응성결과를 Fig. 6에서 나타내었다. 그림에서 보듯이 메탄올의 비율이 감소함에 따라 페놀의 공급량이 증가하여 전화율이 직선적으로 감소하는 현상을 볼 수 있으며 이는 본 연구의 실험조건하에서는 과량의 메탄올이 전화율이나 선택도에 전혀 영향을 주지 못하고 다만 페놀의 공급속도가 전화율을 좌우하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 7에서는 촉매 0.07g을 이용하여 carrier 가스인 N_2 흐름속도를 변화시킬 때 시간에 따른 전화율의 변화를 나타내었는데 N_2 흐름속도가 50 ml/min에서 25 ml/min으로 감소하면 각 시간에서 전화율이 2배로 직선적인 증가현상을 보이고 있으며 이후 12.5 ml/min의 N_2 흐름하에 60분 때의 초기전화율 93%를 얻을 수 있었다. 전화율변화에 따른 아니졸선택도의 변화는 발견되지 않았으며 이러한 결과는 CsNaX 촉매가 전화율에 관계없이 아니졸을 선택적으로 생산할 수 있다는 가능성을 보여주고 있다. Fig. 8에서 반응온도에 따른 전화율의 변화를 나타내었는데 반응온도가 증가하면 전화율도 증가하고 있었으며 230 °C에는 290 °C까지의 온도범위에서는 아니졸만이 선택적으로 생산되었고 그림에는 나타내지 않았지만 촉매의 양에 따라서 전화율도 직선적으로 변화하고 있다.

전화율을 변화시킨 위와 같은 일련의 실험을 통해서 알 수 있는 사실은 고체산촉매나 MgO 와 같은 강염기촉매와는 다르게 Cs이 담지된 제올라이트촉매의 경우에서 전화율에 관계없이 아니졸만을 선택적으로 생산할 수 있다는 것과 본 실험조건에서는 외부물질확산한계에 걸리지 않는다는 것을 보여주고 있으며 동시에 90%이상의 전화율에서도 촉매의 담지량변화나 반응물체류시간 변화에 대한 전화율이 proportional을 보인다는 사실은 과량의 메탄올이 이용되었다

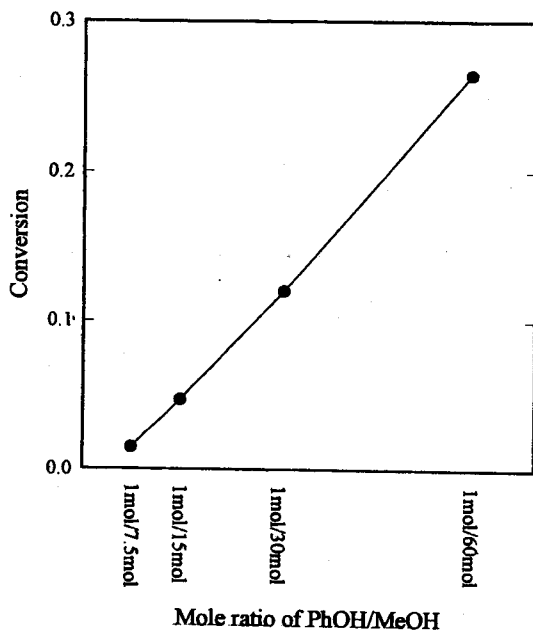


Fig. 6. Activities of CsNaX-0.2R catalyst as a function of the ratios of reactants.

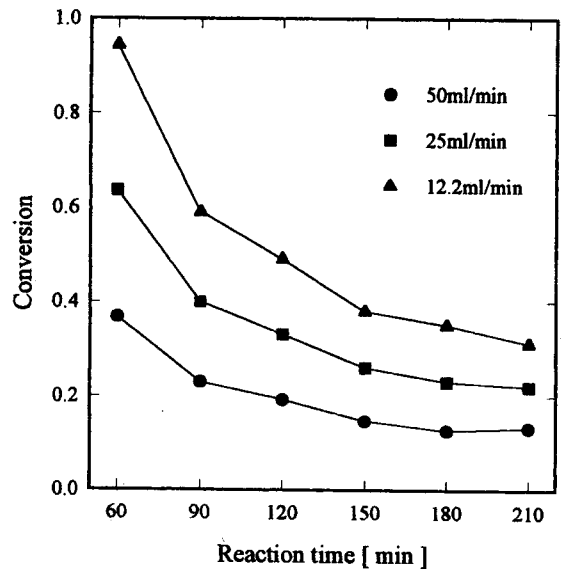


Fig. 7. The effect of N_2 flow rate on the activity of CsNaX-0.2R catalyst.

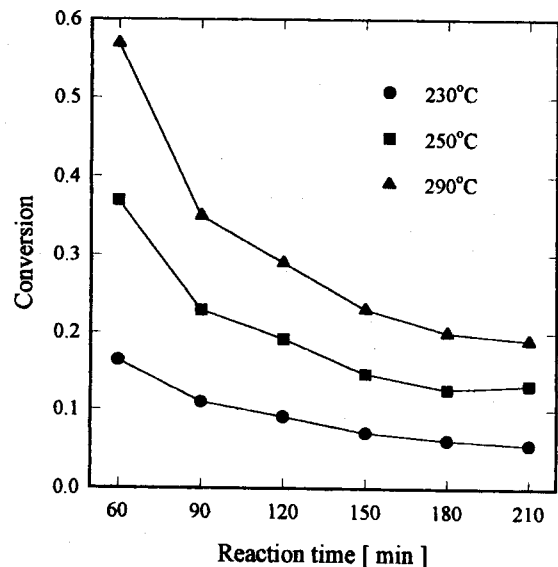


Fig. 8. The effect of reaction temperature on the activity of CsNaX-0.2R catalyst.

는 것을 감안하면 본 반응은 페놀에 대해서 0차반응이라는 것을 증명하고 있다. 즉 도입된 페놀이 Cs oxide 표면에서 phenolate를 형성하는 단계가 1차단계이고 이후 메틸기와의 반응으로 anisole을 형성하는 것으로 보이며 이는 NaOH를 이용한 액상반응[19]에서 제시된 반응기구와 일치하고 있다.

4. 결 론

반응물로서 페놀과 메탄올을 사용하고 촉매로서 고체염기촉매인 Cs 담지제올라이트촉매가 사용되어 기상하에서 아니졸을 선택적으로 합성할 수 있었다. Cs이 담지된 제올라이트촉매의 활성점은 염기 촉매 작용을 하는 이온교환된 Cs의 양이온 혹은 제올라이트내에 형성된 미세한 Cs oxide 입자로 생각되며, 이온교환율이 높아지거나 rinsing 처리에 의해 Cs 담지량을 증가시키면 반응물 혹은 생성물의

확산한계, 즉 일종의 shape selectivity 현상에 기인하여 촉매의 활성이 급격히 저하되었고 특히 Cs oxide에 의한 전하율감소가 심각하였다.

페놀과 메탄올로부터 아니졸을 생산하기 위해서 적용되었던 기존의 고체산 및 고체염기촉매와는 다르게 Cs이 담지된 제올라이트 촉매에서는 페놀의 O-alkylation에 의한 아니졸이 선택적으로 합성되었으며 반응온도, 체류시간, 반응물공급속도 등을 변화시켜 전하율을 93%까지 높여도 선택도에는 변화가 없었다. 본 반응은 기존의 액상 반응을 기상반응으로 전환시키고 액상반응에서 필요한 NaOH와 메틸기의 공급원인 DMSA(dimethyl sulfate)의 이용을 고체염기촉매와 메탄올로 대체하여 공정의 단순화 및 환경오염이 없는 촉매공정으로 응용하는데 큰 의의가 있다 하겠다.

감 사

본 연구를 지원해 주신 촉매기술연구센터(RCCT)에 감사드립니다.

참고문헌

- Imelik, B., Naccache, C., Coudurier, G., Taarit, Y.B. and Viedrine, J.C.: "Catalysis by Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam(1985).
- Take, J., Kikuchi, N. and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **21**, 164(1971).
- Yamanaka, T. and Tanabe, K.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 2409(1975).
- Yamagata, N., Owada, Y., Okazaki, S. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **47**, 358(1977).
- Nakano, Y., Iizuka, T., Hattori, H. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **57**, 1(1979).
- Iizuka, T., Endo, Y., Hattori, H. and Tanabe, K.: *Chem. Lett.*, 803(1976).
- Viney, H., Noller, H., Ebel, M. and Schwarz, K.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **73**, 734(1977).
- Ai, M.: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **50**(355), 2579(1977).
- Tanabe, K., Yoshii, N. and Hattori, H.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 464(1971).
- Garces, J.M., Vrieland, G.E., Bates, S.I. and Scheidt, F.M.: "Catalysis by Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam, 67(1985).
- Unland, M.L. and Barker, G.E.: US Pat. 4, 115, 424(1978).
- Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79**, 21(1983).
- 문세기, 김형진, 서교택, 백승우: *화학공학*, **25**, 601(1987).
- Martens, L.R.M., Grobet, P.J., Vermeiren, W.J.M. and Jacobs, P.A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 935(1986).
- Hathaway, P.E. and Davis, M.E.: *J. Catal.*, **116**, 263(1989).
- Hathaway, P.E. and Davis, M.E.: *J. Catal.*, **116**, 279(1989).
- Tsuji, H., Yagi, F. and Hattori, H.: *Chem. Lett.*, 1881(1991).
- Kim, J.C., Li, H.X., Chen, C.Y. and Davis, M.E.: *Microporous Mat.*, **2**, 413(1994).
- Solomons, T.W.G.: "Organic Chemistry", second edit., John Wiley & Sons, N.Y., 681(1980).
- Tanabe, K.: "Catalysis by Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam, 1(1985).
- Tleimat-Manzalji, R., Bianchi, D. and Pajonk, G.M.: *Appl. Catal.*, **101**, 339(1993).
- Bautista, F.M., Campelo, J.M., Garcia, A., Luna, D., Marinas, J.M., Romero, A., Navio, J.A. and Macias, M.: *Appl. Catal.*, **99**, 161(1993).