

양이온교환막에서 아세톤의 전해환원이량화반응에 대한 연구

리석철, 이정우, 리충일

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《인민경제의 자립성과 주체성을 백방으로 강화하여야 합니다.》

아세톤의 전해환원이량화반응에 의하여 얻어지는 피나콜은 파클로부트라졸을 비롯한 트리아졸계성장조절제 및 살균제합성에서 중간체로 리용되는 중요한 물질이다.[1]

피나콜은 일반적으로 수은촉매하에서 아세톤에 알루미늄 또는 마그네시움 등을 작용시켜 제조하는데 거둠률은 40~60%로 낮고 유독한 수은염을 사용하며 반응과정에 촉매가 수산화물로 전환되어 금속촉매의 리용률이 낮은 결함이 있다.[3]

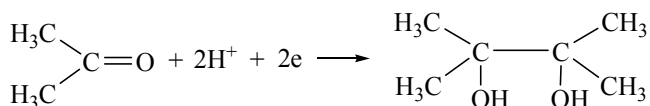
그러나 전기화학적방법을 리용하면 환경오염을 없애고 온화한 반응조건에서 간단한 방법으로 아세톤으로부터 피나콜을 합성할수 있다.[2, 5]

우리는 양이온교환막을 리용하여 피나콜을 전해합성하고 그것에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다.

실험 방법

시약으로는 아세톤(분석순), 정제류산(98%)을, 기구로는 전해조, 수욕조, 푸리에변환 적외선분광기(《FTIR-8101》)를 리용하였다.

류산매질에서 아세톤의 전해환원이량화에 의한 피나콜의 합성반응식은 다음과 같다.



전해조는 양극과 음극, 격막을 설치한 분리형전해조를 리용하였다.

분리형전해조의 양극으로는 이산화연을, 음극으로는 흑연, 연, 동, 연도금한 동판을, 격막으로는 양이온교환막(폴리에틸렌-스티롤접지공중합물)을 리용하였다.

양극실에 5% 류산을 넣고 음극실에는 아세톤과 적당한 농도의 류산용액을 일정한 체적비로 넣은 다음 교반기가 설치된 분리형전해조에서 전해하였다. 전해온도는 전해조를 얼음욕으로 팽각시켜 10~20℃로 보장하고 일정한 전류밀도와 시간에서 130A·h의 전기량을 통과시키면서 전해시킨다. 전해액을 30% 가성소다용액으로 중화하고 옷층의 아세톤용액을 분리한 다음 수욕에서 정류하여 아세톤을 회수한다. 증류잔사를 0℃까지 팽각하여 얻은 생성물을 려과하고 물로 재결정화하여 건조시킨다. 얻어진 생성물의 녹음점과 적외선흡수스펙트르를 측정하여 생성물의 구조를 확인하였다.

실험결과 및 고찰

전류밀도의 영향 동음극과 류산농도 20%, 온도 20℃, 아세톤:류산=1(체적비)인 조건에서 전류밀도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

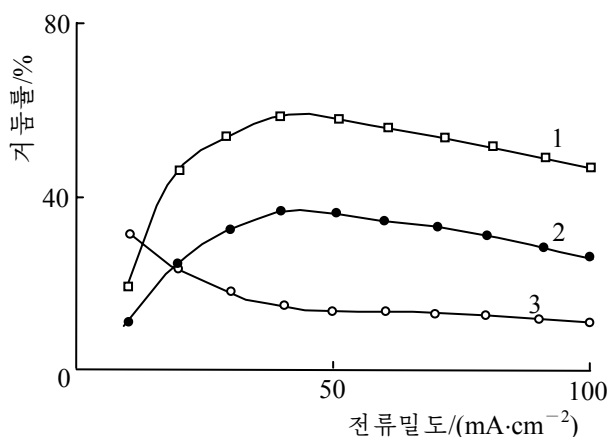


그림 1. 전류밀도에 따르는 생성물의 거둬들임변화

1—3은 각각 피나콜의 거둬들임, 전류효율, 이소프로파놀의 거둬들임인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 생성물의 거둬들임과 전류효율은 다같이 증가하다가 40mA/cm²이상에서는 감소하는 경향성을 나타낸다. 이때 경쟁적으로 생성되는 부생성물인 이소프로파놀의 거둬들임은 급격히 감소하다가 40mA/cm²이상에서는 느리게 감소한다. 이것은 반응과정에 수소방출이 점차 증가되는것과 관련된다. 따라서 합리적인 전류밀도는 40mA/cm²이다.

온도의 영향 동음극과 전류밀도 40mA/cm², 류산농도 20%, 아세톤 : 류산=1(체적비)인 조건에서 온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 그림 2와 같다.

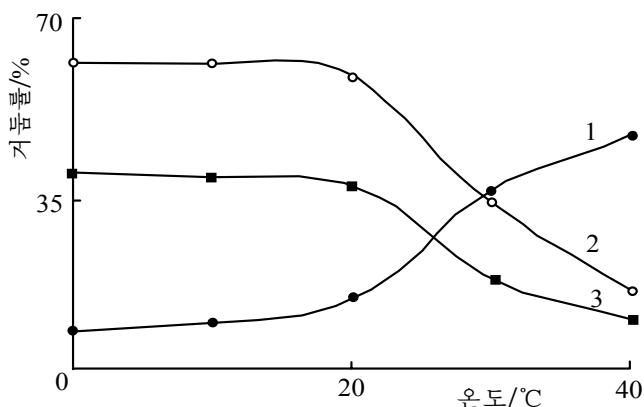


그림 2. 온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화

1—3은 그림 1에서와 같음.

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 증가함에 따라 생성물의 거둬들임과 전류효율은 약간씩 감소하다가 20°C이상에서 급격히 감소한다. 반대로 부생성물인 이소프로파놀의 거둬들임은 온도가 높아지면서 점차적으로 증가하다가 20°C이상에서는 급격히 증가하는 경향성을 나타낸다. 이것은 20°C이상의 온도에서는 아세톤의 이량화반응에서 피나콜의 생성이 억제되고 부생성물인 이소프로파놀의 생성이 우세해진다는것을 보여준다.

전해온도 0°C에서 피나콜의 거둬들임은 높지만 냉각조건을 보장하기 힘들므로 전해반응은 20°C에서 진행하는것이 합리적이다.

류산농도의 영향 동음극과 전류밀도 $40\text{mA}/\text{cm}^2$, 온도 20°C , 아세톤 : 류산=1(체적비)인 조건에서 류산농도에 따르는 생성물의 거뭇물변화는 그림 3과 같다.

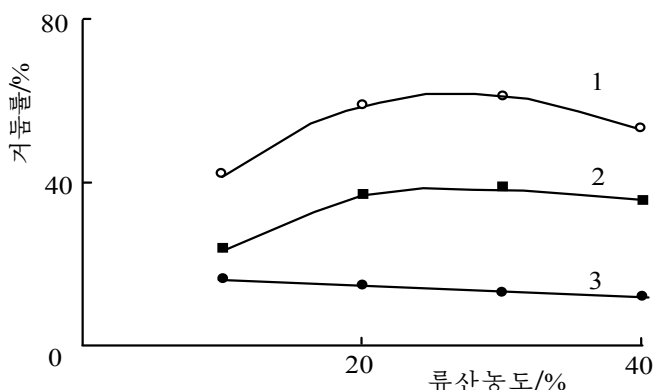


그림 3. 류산농도에 따르는 생성물의 거뭇물변화

1-3은 그림 1에서와 같음.

그림 3에서 보는바와 같이 류산농도가 증가하면서 생성물의 거뭇물과 전류효율은 점차 증가하다가 30%이상에서 감소하기 시작한다. 그러나 부생성물인 이소프로파놀의 거뭇물은 약간씩 감소하는 경향성을 나타낸다. 따라서 전해질의 전도성을 고려하면 합리적인 류산농도는 30%이다.

아세톤 : 류산(체적비)의 영향 동전극과 전류밀도 $40\text{mA}/\text{cm}^2$, 온도 20°C , 류산농도 30%인 조건에서 아세톤 : 류산(체적비)에 따르는 생성물의 거뭇물변화는 그림 4와 같다.

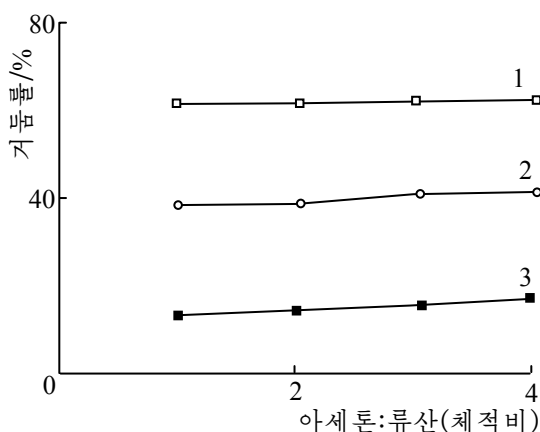


그림 4. 아세톤 : 류산(체적비)에 따르는 생성물의 거뭇물변화

1-3은 피나콜의 거뭇물과 전류효율, 이소프로파놀의 거뭇물인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 아세톤 : 류산(체적비)이 증가함에 따라 생성물의 거뭇물과 전류효율은 약간씩 증가하지만 뚜렷한 변화는 없으며 부생성물인 이소프로파놀의 거뭇물변화도 큰 차이가 없다. 그런데 체적비가 증가하면 용액저항이 높아지면서 전해반응온도조절이 힘들므로 전해과정에 아세톤의 증발을 고려하면 합리적인 아세톤 : 류산(체적비)은 1이다.

전극재질의 영향 전류밀도 $40\text{mA}/\text{cm}^2$, 온도 20°C , 류산농도 30%인 조건에서 아세톤 : 류산(체적비)=1인 조건에서 전극재질에 따르는 생성물과 부생성물의 거뭇물변화는 표와 같다.

표. 전극재질에 따른 생성물과 부생성물의 거동률변화

물 성	전극재질			
	Pb	Cu	흑연	연도금전극
생성물의 거동률/%	25.3	61.4	21.5	42.4
생성물의 전류효율/%	14.6	38.5	10.3	21.8
부생성물의 거동률/%	21.5	14.4	30.7	28.2

전류밀도 40mA/cm², 류산농도 30%, 온도 20℃, 아세톤/류산(체적비) 1

표에서 보는바와 같이 생성물의 거동률과 전류효율은 동전극에서 가장 높고 연전극과 흑연전극에서는 연도금전극에서보다 낮다. 그리고 연전극과 연도금전극에서는 전해정에 연유기화합물의 기름층이 생기면서 생성물의 거동률을 감소시키는데 특히 연전극에서 더 심하게 나타난다. 한편 흑연전극에서는 다른 전극들에 비하여 부생성물의 생성량이 많아지면서 생성물의 거동률을 감소시킨다. 따라서 합리적인 전극은 동전극이다.

생성물의 녹음점측정 얻어진 생성물의 녹음점은 45~46℃인데 이것은 선행연구결과(46~47℃[4])와 거의 일치한다.

생성물의 적외선스펙트럼분석 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림 5와 같다.

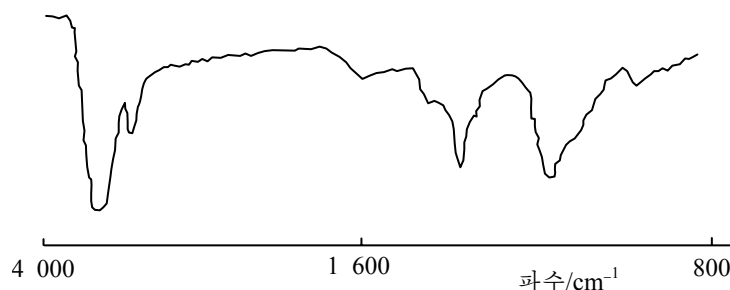


그림 5. 생성물의 적외선투과스펙트르

그림 5에서 보는바와 같이 OH기와 -CH₃기, C-O기의 신축진동에 해당하는 흡수띠들이 3 500, 1 360, 1 150cm⁻¹에서 명백하게 나타났다. 이것은 피나콜의 적외선스펙트르[5]와 일치한다. 따라서 생성물이 피나콜이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

류산매질에서 양이온교환막을 리용하여 아세톤의 전해환원이량화에 의한 피나콜의 합성에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다. 합리적인 전해조건은 전류밀도 40mA/cm², 온도 20℃, 류산농도 30%, 아세톤:류산(체적비)=1, 음극은 동이다.

참 고 문 헌

- [1] 박달수 등; 유기화학시약 2, 고등교육도서출판사, 504, 1981.
- [2] Heinz Nohe et al.; US 3984294, 1976.
- [3] Henry Berlin; US 1703220, 2009.
- [4] 李忠英 等; 应用化工, 45, 5, 847, 2016.
- [5] 刘榕芳 等; 化学通报, 10, 651, 2001.

On the Electroreduction Dimerization Reaction of Acetone in Cation Exchange Membrane

Ri Sok Chol, Ri Jong U and Ri Chung Il

We studied the effects of factors on the synthesis of pinacol by electroreduction dimerization of acetone in the sulfuric acid medium using the cation exchange membrane. The suitable electrolysis conditions are as follows: the current density is $40\text{mA}/\text{cm}^2$, the temperature is 20°C , the concentration of sulfuric acid is 30%, the volume ratio of acetone and sulfuric acid is 1 and the cathode is Cu.

Keywords: acetone, pinacol, electroreduction