

Al(*n*-OC₄H₉)₃과 초산알데히드의 고-액반응에 기초한 초산에틸의 합성

김영호, 리용철, 김준혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《우리 나라의 자원과 원료원천에 의거하여 경공업발전을 위한 것은 경공업건설에서 우리 당이 견지하고있는 일관한 방침입니다.》(《김정일선집》 제13권 증보판 289~290페이지)

Al(OR)₃형의 촉매존재하에서 초산알데히드 2분자축합에 의한 초산에틸의 합성에 대한 연구는 오래전부터 진행되어 생산에 도입되고있다.

Al과 절대에틸알콜과의 반응에 기초하여 제조한 Al(OC₂H₅)₃+FeCl₃을 촉매로 하여 초산알데히드로부터 초산에틸을 합성한 자료는 발표[1-3]되었지만 Al(*n*-OC₄H₉)₃+ZnCl₂과 초산알데히드와의 고-액반응에 기초한 초산에틸의 합성에 대한 자료는 알려진것이 없다.

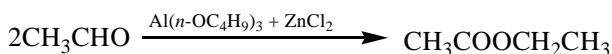
우리는 ZnCl₂을 반응개시제로 하여 합성한 고체상태의 Al(*n*-OC₄H₉)₃+ZnCl₂과 초산알데히드와의 반응에서 초산에틸의 합성조건과 반응에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

초산알데히드는 끓음점이 20~21°C(20.7°C[3])이며 수분함량이 0.01%인것을 리용하였다.

촉매로는 Al과 *n*-C₄H₉OH혼합물에 반응개시제로 ZnCl₂을 리용하여 합성한 고체상태의 Al(*n*-OC₄H₉)₃+ZnCl₂을 리용하였다.

합성반응방정식은 다음과 같다.



합성방법은 다음과 같다.

랭각기와 온도계, 교반기가 설치된 3구플라스크에 초산알데히드 100mL를 넣고 고체상태의 Al(*n*-OC₄H₉)₃+ZnCl₂ 5g을 첨가하였다. 반응온도를 30°C로 유지하면서 2h동안 반응시킨 후 4h동안 방치한다.

다음 반응액을 증류하여 촉매로부터 분리한 18~80°C 류분을 다시 정류하여 76~77°C 류분을 받는다. 거둬들은 72%이며 굴절률(*n*_D²⁰)은 1.371 8(1.371 7[3])이다.

실험결과 및 고찰

반응온도의 영향 초산알데히드에 고체촉매를 첨가할 때 반응온도에 따르는 초산에틸의 거둬들 변화는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 초산에틸의 거둬들임률변화

반응온도/°C	20	30	40	50	60
초산에틸의 거둬들임률/%	72.0	73.4	69.3	61.6	55.1

반응시간 2h

표 1에서 보는바와 같이 초산알데히드에 고체촉매를 첨가하고 혼합물의 온도를 30°C 이하로 할 때 거둬들임률이 높으며 그 이상에서는 중합물이 형성되면서 거둬들임률이 떨어졌다.

반응혼합물의 방치시간의 영향 반응혼합물의 방치시간에 따르는 초산에틸의 거둬들임률변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응혼합물의 방치시간에 따르는 초산에틸의 거둬들임률변화

방치시간/h	0	2	4	6
초산에틸의 거둬들임률/%	47.4	66.5	72.0	74.4

반응온도 40°C

표 2에서 보는바와 같이 촉매를 첨가한 후 상온에서 4h동안 방치시키면 거둬들임률이 72% 이상으로 높아진다는것을 알수 있다.

촉매량의 영향 초산알데히드에 대한 촉매량에 따르는 초산에틸의 거둬들임률변화는 표 3과 같다.

표 3. 촉매량변화에 따르는 초산에틸의 거둬들임률

촉매첨가량/%	1	2	3	4	5
초산에틸의 거둬들임률/%	36.6	41.0	66.6	72.4	71.8

표 3에서 보는바와 같이 초산알데히드에 대하여 촉매의 첨가량을 4%이상으로 할 때 초산에틸의 거둬들임률이 72%이상 된다는것을 알수 있다.

맺 는 말

ZnCl₂을 반응개시제로 하여 합성한 고체상태의 Al(*n*-OC₄H₉)₃+ZnCl₂과 초산알데히드와의 반응에서 반응온도 30°C, 반응시간 2h, 방치시간 4h, 초산알데히드에 대하여 고체촉매를 4%로 보장할 때 초산에틸의 거둬들임률이 72%이상 된다는것을 확정하였다.

참 고 문 헌

- [1] B. Fatima et al.; WO 2006/045963, 2006.
- [2] M. Larry et al.; WO 2007/117590, 2007.
- [3] W. George et al.; Dean's Handbook of Organic Chemistry, McGraw-Hill, 125~150, 2003.

주체103(2014)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Ethylacetate based on the Solid-Liquid Reaction of Al(*n*-OC₄H₉)₃ and Acetaldehyde

Kim Yong Ho, Ri Yong Chol and Kim Jun Hyok

We confirmed that the yield of ethylacetate is over than 72% in the reaction of acetaldehyde and Al(*n*-OC₄H₉)₃ + ZnCl₂ synthesizd using ZnCl₂ as a reaction initiator, when reaction temperature is 30°C, reaction time is 2h, batching time is 4h and the amount of solid catalyst is 4%.

Key word: ethylacetate