

철-안티몬복합촉매에 의한 트리메틸알루미늄의 합성

김 용 학

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《화학공업부문에서는 경제조직사업을 짜고들어 인민생활향상에 필요한 섬유와 합성수지, 각종 기초화학제품들을 원만히 생산보장하여야 합니다.》

최근에 율레핀중합분야에서 과도금속촉매계가 급속히 발전하는데 따라 트리메틸알루미늄(TMA)은 이러한 촉매계의 가장 중요한 공촉매로 되고있다. TMA합성방법과 기술은 많이 알려져있는데 주로 환원법, 초음파복사법과 알킬기교환법 등이 있다.[1-3]

우리는 압력이 일정한 조건에서 철-안티몬복합촉매를 리용하여 트리에틸알루미늄(TEA)과 브롬화메틸사이의 알킬기교환반응을 촉진시켜 TMA를 합성하고 SbCl_3 함량, 복합촉매의 조성, 용매량(n -데칸), TEA의 주입시간이 반응에 미치는 영향을 평가하여 최적조건을 확정하였다.

실험 방법

원료로는 TEA(순도 95.3%), 브롬화메틸(분석순), n -데칸(분석순), SbCl_3 (화학순), FeCl_3 (화학순)을 리용하였다.

트리메틸알루미늄(TMA)합성방법 TMA합성장치는 그림과 같다.

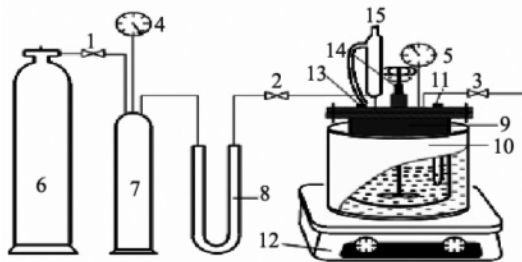


그림. TMA합성장치

1-3-기체조절변, 4,5-압력계, 6-질소병, 7-기체계량탱크, 8-기체정제탑, 9-가압반응기, 10-향온조, 11-온도계, 12-자동온도조절장치, 13-시료주입구, 14-교반기, 15-방울깔때기

먼저 기체조절변을 리용하여 가압반응기를 고순도질소로 충분히 치환하고 기체조절변을 막은 다음 시료주입구를 통하여 복합촉매와 n -데칸을 넣고 TEA는 방울깔때기로 넣는다. 고순도질소로 치환한 0.7L 가압반응기에 TEA총량의 1/3을 적하하고 40°C 에서 교반하면서 브롬화메틸을 통과시켜 반응을 시작한다.

설정된 온도에 도달된 후 나머지 TEA를 적하하며 적하가 끝난 후 브롬화메틸을 일정한 시간동안 통과시키고 반응을 끝낸다. 반응액과 복합촉매를 분리하고 진공증류하여 TMA를 얻는다.

변화률계산 이 반응은 알킬기교환반응이기때문에 반응액을 분리한 후 생기는 기체함

량에 기초하여 TEA의 변화률을 결정할수 있다. 측정시료를 부타놀로 분리시킨 후 얻어진 기체에 대하여 기체크로마토그래프분석(기체크로마토그래프분석기 《GC-14A》)을 진행하여 면적회귀법으로 메탄, 에탄과 기타 혼입물기체의 상대함량을 얻고 물질량분률을 계산하였다.

TEA의 변화률(X)은 다음식으로 계산하였다.

$$X = \frac{[x(A) - 2x(B)]/3}{[x(A) - 2x(B)]/3 + x(B)} \times 100$$

여기서 $x(A)$ 는 메탄의 물질량분률, $x(B)$ 는 에탄과 기타 혼입물기체의 물질량분률이다.

실험결과 및 고찰

복합촉매를 리용하여 TEA와 브롬화메틸사이의 알킬기교환반응을 진행시켜 TMA를 합성할 때 부생성물은 비교적 적으며 TMA의 분리는 쉽다. TMA를 정류하면 순도는 98.6%, 거둬들은 65.3%에 도달할수 있다. 비스무트촉매와 비교하면 TMA의 거둬들은 4% 더 높고 변화률은 15% 더 높다.[4, 5] 이 복합촉매의 작용물림새에 대한 구체적인 해석은 정확치 않다. 그러나 반응에서 $SbCl_3$ 이 촉매작용을 하고 $FeCl_3$ 은 $SbCl_3$ 의 촉매활성을 증가시킨다고 볼수 있다.

TEA의 변화률에 미치는 $SbCl_3$ 함량의 영향 TEA의 변화률에 미치는 $SbCl_3$ 함량의 영향은 표 1과 같다.

표 1. TEA의 변화률에 미치는 $SbCl_3$ 함량의 영향

$SbCl_3$:TEA	4:100	5:100	6:100	7:100	8:100	9:100
변화률/%	21	28	35	48	47	46

TEA : 640mmol, 적하시간 : 150min, CH_3Br : 2 630mmol, n -데칸 : 256mmol, 120°C, 0.2MPa

표 1에서 보는바와 같이 $SbCl_3$ 함량이 증가함에 따라 TEA의 변화률은 증가하다가 감소하며 $SbCl_3$:TEA=7:100일 때 가장 높다. 또한 $SbCl_3$ 촉매를 단독으로 쓸 때에는 TEA의 변화률이 비교적 낮다는것을 알수 있다.

반응에 미치는 $FeCl_3$ 함량의 영향 TEA 640mmol, CH_3Br 2 630mmol, n -데칸 256mmol, 반응온도 120°C, 반응압력 0.2MPa, TEA적하시간 150min의 조건에서 반응에 미치는 $FeCl_3$ 함량의 영향을 보았다. $FeCl_3$:TEA=(1~25):100에서 TEA변화률은 15%정도이다. 이것은 $FeCl_3$ 그자체는 이 반응에 대하여 촉매작용이 없다는것을 보여준다.

TEA의 변화률에 미치는 $FeCl_3$: $SbCl_3$ 물질량비의 영향 TEA의 변화률에 미치는 $FeCl_3$: $SbCl_3$ 물질량비의 영향은 표 2와 같다.

표 2. TEA의 변화률에 미치는 $FeCl_3$: $SbCl_3$ 물질량비의 영향

$FeCl_3$: $SbCl_3$	1:100	2:100	3:100	4:100	5:100	6:100
변화률/%	64.3	76.5	94.6	94.5	94.4	94.4

TEA : 640mmol, 적하시간 : 150min, CH_3Br : 2 630mmol, $SbCl_3$: 44.8mmol,

n -데칸 : 256mmol, 120°C, 0.2MPa

표 2에서 보는바와 같이 $FeCl_3$ 을 $SbCl_3$ 에 첨가하면 촉매활성이 훨씬 높아진다. $FeCl_3$: $SbCl_3$ =3:100이상에서 촉매활성은 거의나 변화가 없으므로 복합촉매의 최적배합비로 볼수 있다.

TEA의 변화률에 미치는 반응온도의 영향 TEA의 변화률에 미치는 반응온도의 영향은 표 3과 같다.

표 3. TEA의 변화률에 미치는 반응온도의 영향

온도/°C	90	95	100	105	110	115
변화률/%	67.5	79.6	90.5	94.6	94.5	94.4

TEA : 640mmol, 적하시간 : 150min, CH₃Br : 2 630mmol, SbCl₃ : 44.8mmol,
FeCl₃:SbCl₃=3:100, n-데칸 : 256mmol, 0.2MPa

표 3에서 보는바와 같이 반응온도가 105°C일 때 TEA의 변화률은 최대가 되며 반응온도를 계속 높여도 거의나 변화가 없다. 그러므로 반응온도를 105°C로 선택하는것이 합리적이다.

TEA의 변화률에 미치는 n-데칸함량의 영향 TEA의 변화률에 미치는 n-데칸함량의 영향은 표 4와 같다. 표 4에서 보는바와 같이 n-데칸:TEA=4:10일 때 TEA의 변화률이 최대이다. 그러므로 n-데칸:TEA=4:10을 선택하는것이 적합하다.

표 4. TEA의 변화률에 미치는 n-데칸함량의 영향

n-데칸:TEA	2:10	3:10	4:10	5:10	6:10
변화률/%	80.5	89.7	94.6	87.4	85.2

TEA : 640mmol, 적하시간 : 150min, CH₃Br : 2 630mmol, SbCl₃ : 44.8mmol,
FeCl₃:SbCl₃=3:100, 105°C, 0.2MPa

반응에 미치는 트리에틸알루미늄(TEA)의 적하시간의 영향 반응에 미치는 TEA의 적하시간의 영향은 표 5와 같다.

표 5. 반응에 미치는 TEA의 적하시간의 영향

t/min	60	90	120	150	180
변화률/%	76.4	80.2	88.3	94.8	87.4

TEA : 640mmol, n-데칸 : 256mmol, CH₃Br : 2 630mmol, SbCl₃ : 44.8mmol,
FeCl₃:SbCl₃=3:100, 105°C, 0.2MPa

표 5에서 보는바와 같이 TEA의 적하시간이 150min일 때 TEA변화률이 가장 높다. TEA의 적하시간이 너무 짧으면 브롬화메틸과 TEA사이의 반응이 잘 진행되지 않아 TEA 변화률이 떨어지게 된다. TEA의 적하시간이 너무 길면 형성되는 TMA와 TEA사이에 교환반응이 일어나 TEA의 변화률이 떨어지게 된다. 그러므로 TEA의 적하시간을 150min으로 하는것이 적합하다.

맺 는 말

1) 철-안티몬복합촉매를 리용하여 TEA와 브롬화메틸을 반응시켜 TMA를 합성하는 방법을 확립하였다. 리용된 철-안티몬복합촉매는 선택성이 높고 제조원가가 비교적 낮으며 생성물과 분리하기 쉬운 우점이 있다.

2) 철-안티몬복합촉매존재하에서 TMA를 합성하는 반응의 최적조건은 SbCl₃:TEA=7:100, FeCl₃:SbCl₃=3:100, 반응온도 105°C, n-데칸:TEA=4:10, TEA의 적하시간 150min과 반응압력 0.2MPa이다.

3) 최적조건에서 TEA의 변화률은 94.8%, TMA의 거둬들은 65.3%, TMA의 순도는 98.6%이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 59, 6, 90, 주체102(2013).
- [2] 김일성 종합대학학보(자연과학), 61, 4, 111, 주체104(2015).
- [3] 김용학 등; 화학과 화학공학, 1, 39, 주체99(2010).
- [4] 博超 等; 合成橡胶工业, 26, 5, 268, 2003.
- [5] 艾娇艳 等; 合成树脂及塑料, 21, 4, 4, 2004.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Tri-Methyl Aluminum by Iron-Antimony Complex Catalyst

Kim Yong Hak

Tri-methyl aluminum, used widely in organic catalyst and organic synthesis, is synthesized by the reaction of tri-ethyl aluminum with methyl bromide using iron-antimony complex catalyst.

The optimal conditions are $\text{SbCl}_3 : \text{TEA} = 7 : 100$, $\text{FeCl}_3 : \text{SbCl}_3 = 3 : 100$, the reaction temperature 105°C , n -decane : TEA = 4 : 10, the drop time of TEA 150min and the reaction pressure 0.2MPa, and then the rate of change of TEA and the yield of TMA are 94.8, 65.3%, respectively. The purity of TMA is 98.6%.

Keywords: methyl bromide, tri-methyl aluminum, complex catalyst