

푸젤유로부터 *i*-아밀알콜의 분리와 전해산화에 의한 *i*-발레리안산의 합성

리용철, 김준혁, 차승하

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구사업에서 기본은 주체적립장에 튼튼히 서서 우리 당과 혁명이 요구하는 방향에 따라 과학기술을 발전시키는것입니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 489페이지)

푸젤유로부터 지방산에스테르의 합성방법들[1, 2]이 알려져있지만 푸젤유로부터 *i*-아밀알콜분리와 그것의 전해산화에 대한 연구자료는 거의 알려진것이 없다.

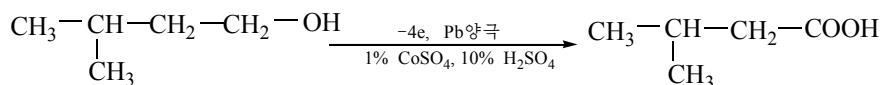
우리는 푸젤유로부터 *i*-아밀알콜을 분리하고 그것으로부터 *i*-발레리안산을 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실험 방법

푸젤유로부터 *i*-아밀알콜의 분리 푸젤유에는 *i*-아밀알콜, *i*-부틸알콜, *n*-프로필알콜과 에틸알콜 등 여러가지 알콜들이 포함되어있다. 푸젤유에서 *i*-아밀알콜을 분리하자면 우선 푸젤유를 포화소금용액으로 처리하여 에틸알콜, *n*-프로필알콜과 일정한 량의 수분을 제거한다.

다음 상등액을 갈라내고 1L에 대하여 100g의 K₂CO₃을 넣어 미량의 수분을 완전히 제거하고 정류하여 129~132°C사이에서 온도에 따르는 류분들을 분리하였다.

i-아밀알콜의 전해산화에 의한 *i*-발레리안산의 합성 전극반응방정식은 다음과 같다.



전해조는 음극과 양극을 Pb로 하고 음극과 양극의 면적비는 1 : 1, 양극전류밀도는 100mA/cm², 전해온도는 40~45°C, 통과시킨 전기량은 리론전기량의 1.4배로 하였다. 전해액은 10% H₂SO₄이며 여기에 1%의 CoSO₄을 첨가하고 *i*-아밀알콜과 10% H₂SO₄의 체적비는 1 : 4로 하며 균일상을 보장하기 위하여 맹렬히 교반시켰다.(간접전해) 우와 같은 조건에서 CoSO₄없이 전해하였다.(직접전해)

전해반응후 상등액을 분리하고 증류수로 2회 세척한 후 20% NaOH용액을 전해액의 1/3에 해당하는 량만큼 첨가하고 4h동안 환류시켰다.

다음 *i*-아밀알콜이 주성분인 상등액을 분리하고 나머지 수용액에 H₂SO₄을 넣어 pH 6으로 맞춘다. 이때 분리되는 *i*-발레리안산을 갈라내고 증류하여 175~177°C의 류분을 받는다.

분석 푸젤유에서 얻은 류분의 조성과 전해산화에 의하여 얻은 생성물을 기체크로마토그래프(《GC-9A》, 분리탑 PEG 6 000, 높이 2m, 내경 3mm, 주입온도 270°C, 수송기체 N₂의 흐름속도 40mL/min)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

푸젤유로부터 분리한 *i*-아밀알콜의 조성 푸젤유를 류분별로 정류하여 분리하고 기체크로마토그래프로 성분들을 분석한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 류분별에 따르는 성분함량

분류	류분별에 따르는 성분함량/%			
	<i>i</i> -아밀알콜	<i>i</i> -부틸알콜	<i>n</i> -프로필알콜	에틸알콜
129°C이하	10.4	84.6	3.4	1.6
129~130°C	96.4	2.9	0.6	0.1
130~132°C	99.1	0.7	0.1	—

표 1에서 보는바와 같이 130~132°C류분은 주로 *i*-아밀알콜이, 129°C이하의 류분에는 주로 *i*-부틸알콜이 포함되어있다는것을 알수 있다.

전해산화생성물의 조성 직접 및 간접전해산화하여 얻어진 생성물을 기체크로마토그래프로 분석한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 생성물의 기체크로마토그래프분석결과

성분	<i>i</i> -아밀알콜	<i>i</i> -발레리안산아밀	<i>i</i> -발레리안산	기타
직접전해산화	21.6	67.6	10.4	0.4
간접전해산화	10.1	76.7	11.1	2.1

CoSO₄, 10% H₂SO₄, 전극 Pb, *i*=100mA/cm², *t*=40~45°C

표 2에서 보는바와 같이 생성물을 기체크로마토그래프로 분석한 결과 전해산화생성물로는 *i*-발레리안산아밀이 67%이상 얻어지며 CoSO₄을 리용하면 전해산화거동률이 10% 더 높아진다는것을 알수 있다. 얻어진 *i*-발레리안산의 거동률을 직접전해법과 간접전해법으로 비교하여보면 표 3과 같다.

표 3. *i*-발레리안산의 거동률

분류	직접전해	간접전해
거동률/%	68.4	73.7

표 3에서 보는바와 같이 직접전해법에서는 간접전해법보다 거동률이 5%정도 더 작다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) 푸젤유를 K₂CO₃으로 건조시킨 후 정류하면 130~132°C류분에는 *i*-아밀알콜이 99% 포함되어있다.

2) *i*-아밀알콜을 10% 류산매질에서 전해하면 40°C이하에서 *i*-발레리안산이 73.7%의 거동률로 얻어진다.

참 고 문 헌

- [1] P. Patidar; Chemical Engineering Journal, 1385, 377, 2012.
- [2] R. Jacquot et al.; US 8951946, 2015.

주제108(2019)년 1월 5일 원고접수

Separation of Isoamylalcohol from Fusel Oil and Synthesis of Isovaleric Acid by Electrolytic Oxidation

Ri Yong Chol, Kim Jun Hyok and Cha Sung Ha

We separated isoamylalcohol from fusel oil. The yield of isovaleric acid is 71.7% in case of electrolytic oxidate isoamylalcohol at the temperature of below 40°C in 10% sulfuric acid solution.

Key words: isoamylalcohol, isovaleric acid, fusel oil, electrolytic oxidation