

피넨으로부터 피난의 합성

조영녀

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

피넨은 테르펜유속에 들어있는 물질로서 나무향기를 가지고있으며 이로부터 꽃향기를 가진 향료를 합성하는것은 향료공업과 경공업, 식료일용공업을 주체화하는데서 나서는 중요한 문제이다.

일반적으로 피넨으로부터 피난의 합성은 Pd, Pt, Ru와 같은 귀금속촉매를 리용하여 고온, 고압하에서 수소를 첨가[2, 5]하거나 Ni계촉매를 리용하여 진행하고있다.[3, 4]

우리는 조성과 제조방법이 서로 다른 촉매를 제조하고 피넨의 수소첨가반응에 대하여 고찰하였다.

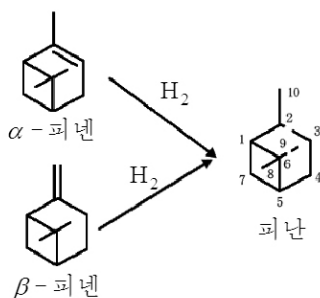
실험 방법

시약으로는 분비유(피넨 34%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 폴리에틸렌글리콜(PEG, 분자량 6 000), NaOH용액, 정제 H_2 기체를 리용하였다.

촉매로는 침지법으로 제조한 Ni/ Al_2O_3 촉매, 나노Ni촉매, 5% Pd/ Al_2O_3 촉매를 리용하였으며 반응은 불균일기상접촉반응기에서 진행하였다.

생성물분석은 수소불길이온화검출형기체크로마토그래프(《GC-14B》)를 리용하여 진행하였다.

피넨의 수소첨가반응식은 다음과 같다.



촉매의 제조 침지Ni/ Al_2O_3 촉매는 γ -알루미나(비표면적 $280\text{m}^2/\text{g}$, 평균기공직경 10nm)를 담체로 하고 질산니켈용액에 침지시켜 증성일 때까지 증류수로 세척한 다음 200°C 에서 1h 건조, 400°C 에서 1h 소성하고 1h 수소로 환원하여 제조하였다.

나노Ni촉매는 질산니켈용액에 PEG를 적당한 량 넣고 40~50℃로 가열하여 용해시킨 다음 반응액을 세게 교반해주면서 NaOH용액을 pH 9일 때까지 적하하여 얻어진 침전물을 80℃에서 1.5h 건조시키고 450~500℃에서 5h 소성, 환원하여 얻었다.

5% Pd/Al₂O₃촉매는 선행연구방법[1]으로 제조하였다.

촉매활성평가 반응공정은 그림 1과 같다.

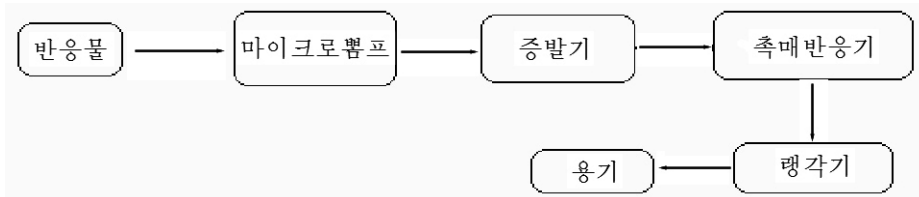


그림 1. 피넨의 수소첨가반응공정흐름도

촉매 3mL를 반응기에 충전하고 증발기의 온도는 180℃로 고정하며 촉매를 400℃의 수소분위기에서 2h 환원하고 반응온도까지 낮춘 다음 마이크로뿔프를 리용하여 4~6mL/min으로 반응물을 주입한다.

생성물의 분석은 수소불길이온화검출형기체크로마토그래프 《GC-14B》(고정상 : 알킬페닐옥시드)로 하였으며 피넨의 전화률과 촉매의 선택성은 면적비률법으로 계산하였다.

실험결과 및 해석

반응온도 160℃에서 촉매종류에 따르는 피넨의 전화률변화는 표 1과 같다.

표 1. 촉매종류에 따르는 피넨의 전화률변화

No.	촉매	피넨전화률/%
1	Pd/Al ₂ O ₃	69.83
2	Ni/Al ₂ O ₃	54.62
3	나노Ni	67.76

표 1로부터 알수 있는바와 같이 Ni/Al₂O₃촉매는 현재조건에서 피넨전화률이 제일 낮고 나노Ni촉매와 Pd/Al₂O₃촉매의 활성이 서로 비슷하다는것을 알수 있다.

Pd/Al₂O₃의 값이 비싼것으로 하여 나노Ni촉매에 대하여 촉매활성을 검토하였는데 반응온도 140, 160, 180℃에서의 생성물에 대한 기체크로마토그래프분석결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 원료물질에서의 피넨봉우리(그림 2의 7)에서 4번)가 작아지고 피난봉우리(그림 2의 7번)가 커지는데 160℃에서 반응시켜 얻은 생성물의 경우에 피난봉우리가 제일 커진다는것을 알수 있다.

이로부터 반응온도에 따르는 피넨의 전화률과 밀도를 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 피넨의 전화률과 밀도

No.	반응온도/℃	피넨전화률/%	밀도/(g·cm ⁻³)
1	140	60.31	0.852 4
2	160	67.76	0.863 1
3	200	56.57	0.879 0

표 2의 결과로부터 상온, 상압기상촉매반응장치에서 나노Ni촉매를 리용하는 경우 피넨전화률이 160℃에서 높고 피난의 밀도(0.861 2g/cm³)에 매우 가깝다는것을 알수 있다.

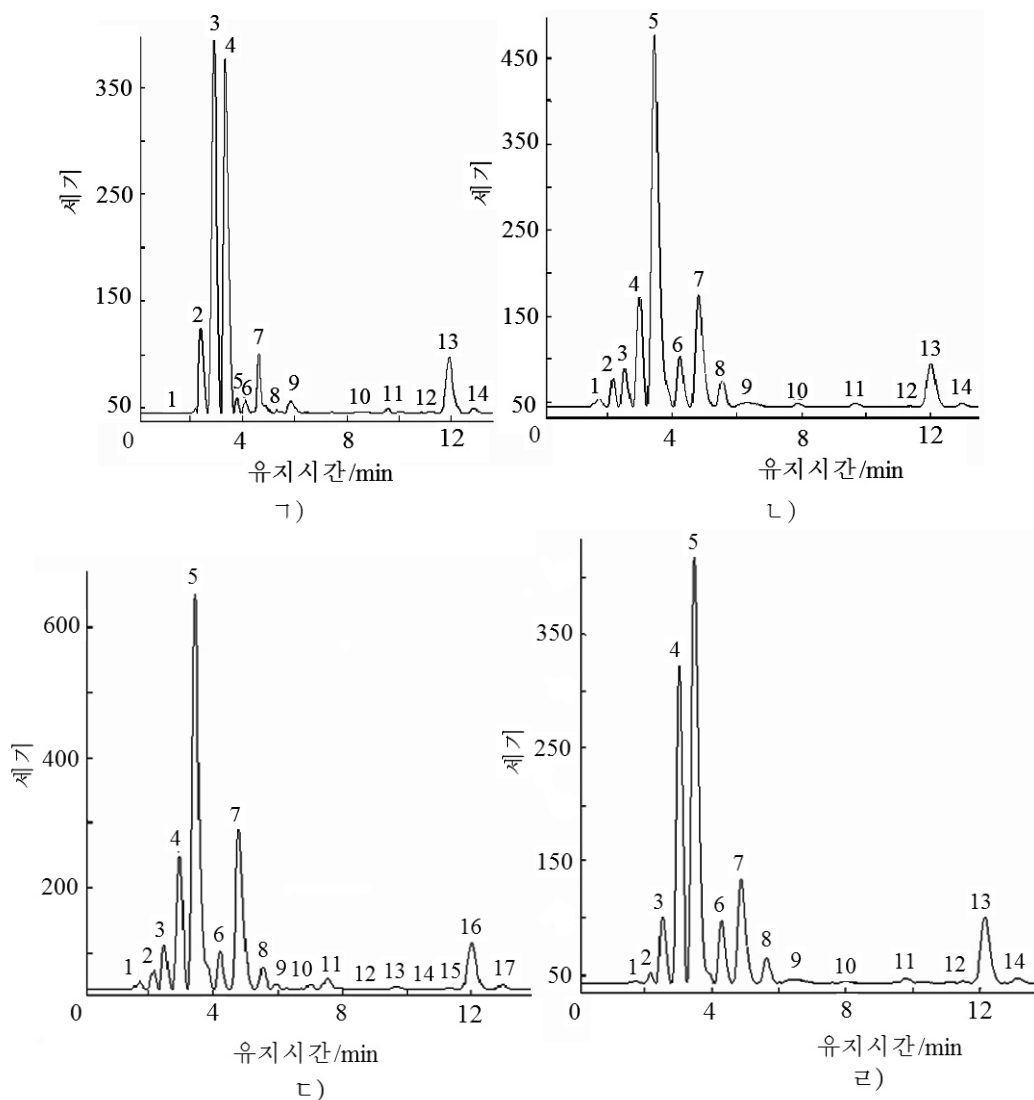


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 기체크로마토그래프분석곡선

ㄱ) 원료, ㄴ) 140℃, ㄷ) 160℃, ㄹ) 180℃

맺는 말

피넨의 수소화촉매로서 나노Ni촉매가 Pd/Al₂O₃촉매의 활성과 매우 근사하며 상온, 상압기상촉매반응장치에서 160℃의 반응온도가 피넨전화률을 높이는데 유리하다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 49, 9, 78, 주체92(2003).
- [2] V. A. Semikolenov et al.; Applied Catalysis, A 211, 91, 2001.
- [3] Huiqing Guo et al.; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 114, 02, 639, 2015.
- [4] 萧树德; CN 1054595C, 2000.
- [5] 杨国恩; 科技进展, 11, 17, 34, 2003.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Pinane from Pinene

Jo Yong Nyo

We synthesized pinane from pinene using nano Ni catalyst as hydrogenation catalyst. Pinane is closely similar to the activity of Pd/Al₂O₃ catalyst and the conversion ratio of pinene in the room temperature and atmospheric-pressure gas-state catalytic reactor is the best at 160°C.

Key words : pinane, hydrogenation, nano Ni catalyst