

초산알데히드에 의한 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 의 용해특성

엄철이, 리용철, 김영호

$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 촉매 존재 하에서 초산알데히드를 2량화하여 초산에틸을 합성하는 방법에 대한 연구는 오래전부터 진행되어 생산에 널리 도입되어왔다.[2, 3]

우리는 이미 FeCl_3 을 반응개시제로 하여 제조한 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 을 촉매로 하여 초산에틸을 합성하는 새로운 방법을 확립하였다.[1] 그러나 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 의 용매인 초산에틸의 수분함량을 0.02%이하로 보장하여야 하는데 공업적으로 이러한 무수초산에틸을 얻기가 매우 힘들다.

우리는 무수화하기 비교적 쉬운 초산알데히드와 조초산에틸의 단증류류를 직접 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 에 첨가하여 용해시키는 방법을 연구하였다.

실험 방법

순도가 99.9%인 Al 조각 5.9g과 수분함량이 0.01%이하인 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (끓음점 117°C) 44.4g(54mL), 순도가 99.9%인 FeCl_3 2.1g을 펄각기, 온도계, 적하깔때기가 설치된 3구플라스크에 넣고 $116\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 5h동안 반응시켜 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 을 제조하였다. 다음 수분함량이 0.01%이하인 초산알데히드(끓음점 20°C) 54mL를 반응기온도가 30°C 를 넘지 않도록 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 에 방울방울 첨가한 다음 95°C 에서 1h동안 가열환류하여 균일한 촉매용액을 얻었다.

표 1. 합성조초산에틸을 단증류할 때 얻어지는 류분의 조성

No.	온도/ $^\circ\text{C}$	성분/%	
		초산알데히드	초산에틸
1	20~40	76.3	23.7
2	40~50	42.5	57.5
3	50~60	33.7	66.3
4	60~70	10.1	89.9
5	70~80	2.3	97.6

같은 방법으로 초산알데히드를 2량화하여 합성한 조초산에틸을 단증류하여 얻은 류분(표 1)들을 가지고 고체 $\text{Al}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ 을 용해시켰다.

얻어진 촉매용액의 활성은 그것을 가지고 합성한 초산에틸의 거둬들기로 평가하였다.

펄각기, 온도계, 적하깔때기, 교반기가 설치된 4구플라스크에 100mL의 초산알데히드를 넣고 촉매 용액 10mL를 천천히 첨가한다. 반응생성물을 6h동안 방치한 후 증류하여 $77.0\sim 77.2^\circ\text{C}$ 류분을 받는다.

실험결과 및 해석

온도의 영향 초산알데히드를 첨가할 때 반응기의 내부온도에 따르는 촉매의 활성을 거둬들기로 평가한 결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 초산알데히드를 첨가할 때 내부온도가 35°C 이상에서 촉매의 활성이 현저하게 떨어진다. 그것은 온도가 높아지면 촉매의 활성을 낮추는 여러가지 불순물들의 양이 많아지기때문이다. 따라서 충분한 반응속도를 보장하면서 촉매의 활성을 유지하는 적하온도는 30°C 이하이다.

다음으로 단증류류분을 첨가할 때 촉매반응기의 내부온도에 따르는 촉매의 활성을 평가한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 반응기내부온도에 따르는 촉매의 활성(%)

No.	내부온도/ $^\circ\text{C}$				
	20	25	30	35	40
1	85.8	86.2	87.0	72.4	60.2
2	86.0	86.5	87.2	62.3	—
3	86.6	88.6	90.7	—	—
4	89.4	89.3	—	—	—
5	92.3	92.3	—	—	—

합성조건은 표 2에서와 같음.

촉매를 열자면 될수록 초산에틸의 함량이 높은 류분(표 1의 5)을 쓰는것이 좋다.

용해제첨가시간의 영향 초산알데히드의 적하시간에 따르는 촉매의 활성을 평가한 결과는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 초산알데히드를 천천히 첨가할수록 촉매의 활성은 세진다. 첨가속도가 빠르면 초산알데히드가 초산에틸로 넘어가면서 생기는 열에 의하여 반응계의 온도가 높아지고 따라서 불순물들의 양이 증가하여 촉매의 활성이 떨어진다. 따라서 적합한 초산알데히드적하시간은 2h이다.

다음으로 단증류류분의 적하시간에 따르는 촉매의 활성을 평가한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 단증류류분적하시간에 따르는 촉매의 활성(%)

No.	적하시간/h					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1	60.4	70.5	78.4	85.3	85.7	86.2
2	62.1	74.6	80.6	85.8	86.2	86.5
3	85.8	86.0	86.3	86.4	86.1	88.6
4	88.5	89.0	89.1	89.1	89.3	89.3
5	92.0	92.0	92.1	92.2	92.3	92.3

합성조건은 표 4에서와 같음.

표 2. 반응기내부온도에 따르는 촉매의 활성

내부온도/ $^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40
초산에틸의 거둠률/%	85.4	86.3	86.8	60.4	50.2
Al : FeCl_3 : $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 1 : 0.06 : 3(물질량비), 반응온도 $116\sim 120^\circ\text{C}$, 반응시간 5h, $\text{CH}_3\text{CHO}/n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 1(체적비), 초산알데히드적하시간 3h, 환류온도 95°C , 환류시간 1h					

표 3에서 보는바와 같이 단증류류분을 고체촉매에 첨가할 때 반응기의 최고온도는 초산에틸함량이 많은 류분일수록 작아진다. 그리고 개별적류분들에서 촉매의 활성은 반응기내부온도가 높아지면서 세지지만 35°C 이상에서는 급격히 떨어진다. 그것은 온도가 높아지면 촉매의 활성을 낮추는 여러가지 불순물들의 양이 증가하기때문이다.

또한 단증류류분속에서 초산에틸의 함량이 높아짐에 따라 촉매의 활성이 세지므로 활성이 높은

표 4. 초산알데히드의 적하시간에 따르는 촉매의 활성

적하시간/h	0.5	1	1.5	2	2.5
초산에틸의 거둠률/%	50.2	55.7	62.5	86.8	86.2
반응기내부온도 30°C , 기타 합성조건은 표 2에서와 같음.					

표 5에서 보는바와 같이 단증류류분들을 천천히 적하할수록 촉매의 활성은 세지며 초산에틸성분이 많은 류분에서는 적하속도를 높여도 촉매의 활성이 거의 변하지 않는다.

용해제량의 영향 초산알데히드의 량에 따르는 촉매의 활성을 평가한 결과는 표 6과 같다.

표 6에서 보는바와 같이 초산알데히드의 량이 증가할수록 촉매의 활성은 약해진다. 그것은 초산알데히드의 량이 증가하면 촉매용액속에서 촉매

표 6. 초산알데히드의 량에 따르는 촉매의 활성

CH ₃ CHO/ <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH(체적비)	0.5	1.0	1.5	2.0
초산에틸의 거둠률/%	89.1	86.8	73.1	62.4

초산알데히드적하시간 2h, 기타 합성조건은 표 2에서와 같음.

촉매의 활성을 평가한 결과는 표 7과 같다.

표 7에서 보는바와 같이 단증류류분의 량이 많아질수록 촉매용액속에서 촉매의 농도가 작아져 초산에틸의 거둠률은 떨어지고 결국 촉매의 활성이 약해진다는것을 알수 있다.

한편 *n*-C₄H₉OH와 단증류류분의 체적비가 1 : 0.5일 때에는 촉매용액의 점도가 커져 류동성이 작아지므로 합리적인 단증류류분의 량은 *n*-부타놀에 대하여 체적비로 1 : 1인 경우이다.

의 농도가 작아지기때문이다.

또한 *n*-C₄H₉OH에 대한 CH₃CHO의 체적비가 0.5일 때에는 촉매용액의 점도가 커지므로 류동성이 없다. 따라서 합리적인 체적비는 1.0이다.

다음으로 단증류류분의 량에 따르는

표 7. 단증류류분의 량에 따르는 촉매의 활성(%)

No.	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH와 단증류류분의 체적비			
	1 : 0.5	1 : 1.0	1 : 1.5	1 : 2.0
1	87.1	85.3	73.1	62.4
2	88.3	85.8	75.4	64.7
3	89.5	86.4	77.8	68.9
4	92.2	89.1	80.4	71.5
5	95.5	92.2	81.3	73.6

합성조건은 표 4에서와 같음.

맺 는 말

초산알데히드와 초산알데히드의 2량화에 의하여 합성한 조초산에틸의 단증류류분들을 리용하여 초산에틸합성촉매인 고체Al(*n*-OC₄H₉)₃을 용해시키기 위한 방법을 확립하였다.

참 고 문 헌

- [1] 엄철이 등; 화학과 화학공학, 4, 39, 주체102(2013).
- [2] A. Nikoli et al.; J. Molecular Liquids, 2, 3, 139, 2005.
- [3] 周桂 等; 广西民族学报, 7, 11, 267, 2001.

주체104(2015)년 1월 5일 원고접수

Dissolution Property of Solid Al(*n*-OC₄H₉)₃ by Acetaldehyde

Om Chol I, Ri Yong Chol and Kim Yong Ho

We established the method to dissolve the solid Al(*n*-OC₄H₉)₃, the catalyst for synthesis of ethylacetate by using acetaldehyde and simple-distillation fractions of crud ethylacetate by dimerization of acetaldehyde.

Key words: acetaldehyde, Al(*n*-OC₄H₉)₃, ethylacetate