

n -염화부틸의 합성

강명철, 김명희

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성 연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 52~53페이지)

선형저밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌중합[1, 4, 5]에서 가장 좋은 올레핀중합촉매인 메탈로센촉매합성의 출발원료로는 n -염화부틸을 리용하고있다. n -염화부틸은 일반적으로 염화수소에 의한 n -부틸알콜의 할로젠화반응에 기초하여 합성[2, 4]하지만 구체적인 합성반응조건과 반응거듭률을 높이기 위한 연구결과는 발표된것이 적다.

우리는 n -염화부틸합성에 미치는 인자들의 영향을 평가하고 반응거듭률과 순도를 높이기 위한 연구를 하였다.

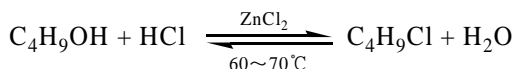
실험 방법

시약으로는 n -C₄H₉OH(99%), HCl(1.19g/mL, 38%), 무수염화아연, H₂SO₄, 건조제로 CaCl₂을 리용하였다.

교반기와 환류랭각기가 달린 4구플라스크에 무수염화아연을 넣고 n -C₄H₉OH를 첨가한다. 여기에 염산을 적하하고 60~70℃에서 일정한 시간동안 반응시킨 다음 생성물을 증류하여 유기층을 분리한다. 이것을 류산처리하고 물로 세척한 다음 증류하여 76~78℃ 류분을 받은 후 CaCl₂로 건조시킨다.

생성물은 부타놀을 기준으로 하여 기체크로마토그래프(《Shimadzu GC-14A》)로 유기층에서 염화부틸의 함량이 변하지 않을 때까지 결정하였다.

n -염화부틸의 합성반응식은 다음과 같다.



실험결과 및 해석

HCl과 n -C₄H₉OH의 물질량비의 영향 n -C₄H₉OH량을 고정시키고 HCl의 량을 변화시키면서 n -염화부틸의 생성률변화를 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 물질량비가

표 1. HCl과 n -C₄H₉OH의 물질량비에 따르는 n -염화부틸의 생성률변화

물질량비	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
생성률/%	60.0	62.0	65.0	67.0	68	70.8	70.8

ZnCl₂의 량 n -부틸알콜의 2배, 반응온도 70℃, 반응시간 4h

2.0이상일 때 생성물이 더이상 증가하지 않았다. 이것은 물질량비가 2.0일 때 반응이 평형 상태에 이르기때문이다. 따라서 합리적인 물질량비는 2.0이다.

반응온도의 영향 HCl을 적하한 후 반응온도를 변화시키면서 *n*-염화부틸의 생성률변화를 고찰한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 70℃까지 높아짐에 따라 생성률변화는 거의 없고 그 이상에서는 생성률이 감소하였다. 이것은 반응용액에 풀린 HCl이 온도가 높아지면서 기체로 되어 날아나기때문이다. 따라서 반응온도를 60~70℃로 하는것이 좋다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 *n*-염화부틸의 생성률변화는 그림 2와 같다.

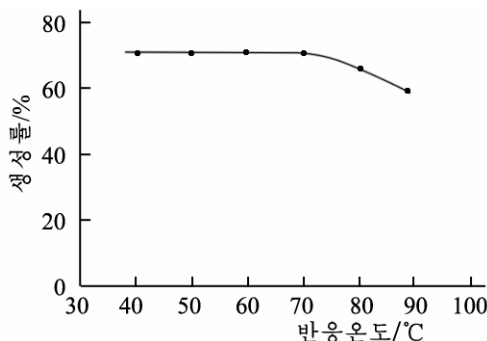


그림 1. 반응온도에 따르는 *n*-염화부틸의 생성률변화

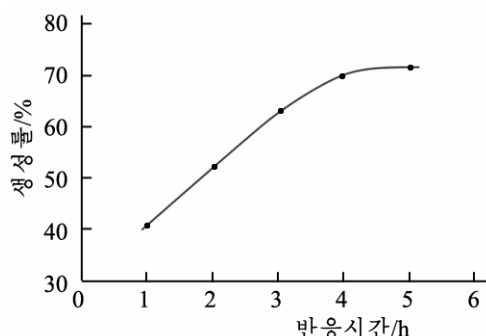


그림 2. 반응시간에 따르는 *n*-염화부틸의 생성률변화

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간은 4h이면 충분하다.

반복회수의 영향 반응을 1회 진행하면 *n*-염화부틸의 생성률은 70.8%밖에 되지 않는다. 따라서 우리는 *n*-염화부틸의 생성률을 높이기 위하여 1회반응에서 얻은 *n*-염화부틸을 70~80℃에서 증류해내고 HCl용액을 초기량의 4분의 1정도 적하하여 같은 조건에서 다시 반응시켰다. 이와 같은 조작을 여러번 반복하면서 생성률의 변화를 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 반응을 3회이상 반복하면 생성률을 98%이상으로 높일수 있다는것을 알수 있다.

표 2. 반복회수에 따르는 *n*-염화부틸생성률변화

반복회수	1	2	3	4	5
생성률/%	70.8	92.0	98.0	98.4	98.6

n-C₄H₉OH와 HCl의 반응에서는 *n*-염화부틸과 함께 디부틸에테르, 2-염화부틸이 부반응생성물로 생긴다. 따라서 반응후 증류한 유기층에는 미반응*n*-C₄H₉OH와 부반응생성물이 있게 된다. 불순물들을 제거하기 위하여 보통 생성물을 류산으로 처리하는데 생성물의 거둢률과 순도는 류산농도와 류산처리온도에 관계된다.

류산농도의 영향 류산농도에 따르는 *n*-염화부틸의 거둢률과 순도는 표 3과 같다. 이때 류산의 양을 생성물의 체적과 같은 양으로 취하였다.

표 3. 류산농도에 따르는 *n*-염화부틸의 거둢률과 순도

류산농도/%	48.0	56.0	68.0	87.7
거둢률/%	97.0	96.0	70.0	17.0
순도/%	97.0	97.0	98.0	98.0

표 3에서 보는바와 같이 류산농도가 짙어짐에 따라 생성물의 순도는 조금 높아지지만 68%이상에서는 거둢률이 급격히 떨어진다. 이것은 류산농도가 너무 짙으면 생성물이 류산과 반응하여 다른 물질로 넘어간다는것을 의미한다. 따라서 류산농도를 48%로 정하였다.

류산처리온도의 영향 류산처리온도에 따르는 *n*-염화부틸의 거둢률과 순도는 표 4와 같다.

표 4. 류산처리온도에 따르는 n -염화부틸의 거둬들과 순도

류산처리온도/°C	20	30	40	50	60	70
거둬들/%	98	96	95	90	85	70
순도/%	97	97	97	97	98	98

류산농도 48%

표 4에서 보는바와 같이 류산처리온도가 높아질수록 순도는 크게 변하지 않지만 거둬들은 떨어졌다. 이것은 류산처리온도를 높이면 기본생성물이 류산과 반응하여 다른 물질로 넘어간다는것을 의미한다. 따라서 류산처리온도는 20°C에서 하는것이 합리적이다.

생성물의 동정 n -염화부틸과 생성물의 IR 흡수스펙트르를 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 측정하였다.(그림 3)

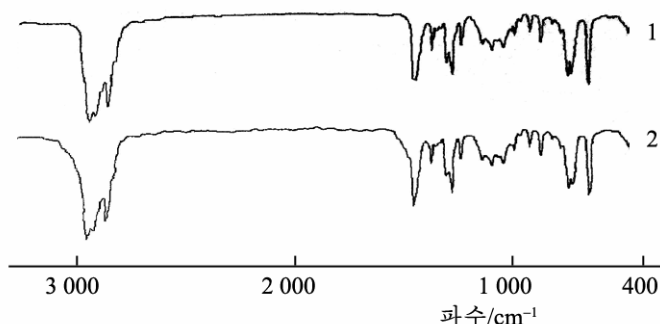


그림 3. n -염화부틸과 생성물의 IR 흡수스펙트르
1- n -염화부틸, 2-생성물

표 5에서 보는바와 같이 합성한 n -염화부틸의 물성자료는 선행연구결과와 비교적 잘 일치하였다.

그림 3에서 보는바와 같이 합성한 생성물의 IR 흡수스펙트르는 n -염화부틸과 일치하였다.

생성물을 기체크로마토그래프로 분석한 결과 n -염화부틸의 유지시간과 같은 유지시간에서 검출되었다.

n -염화부틸의 물성자료는 표 5와 같다.

표 5. n -염화부틸의 물성자료

물성지표	d_4^{20}	n_D^{20}	끓음점/°C
선행연구결과[3]	0.887 6	1.401 59	77.6
합성물질	0.879 0	1.401 50	77.5

맺는 말

n -C₄H₉OH와 HCl의 반응에 의하여 n -염화부틸을 합성하였다.

합리적인 반응조건은 다음과 같다. HCl과 n -C₄H₉OH의 물질량비 2.0, 반응온도 60~70°C, 반응시간 4h, 류산처리농도 48%, 류산처리온도 20°C.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 2, 73, 주체104(2015).
- [2] 김인명; 화학편람, 중공업출판사, 381, 1964.
- [3] C. Desharun et al.; Catalysis Communication, 9, 522, 2008.
- [4] A. Antinole et al.; J. Organomet. Chem., 691, 2924, 1964.
- [5] T. M. Ushakova et al.; Kinetics and Catalysis, 5, 475, 2012.

Synthesis of n -Butyl Chloride

Kang Myong Chol, Kim Myong Hui

We synthesized n -butyl chloride by reacting n -butyl alcohol and hydrogen chloride.

The reasonable reaction conditions are as follows: the molar ratio of HCl and n -C₄H₉OH is 2, the reaction temperature is 60 ~ 70 °C, the reaction time is 4h, the concentration of sulphuric acid is 48% and the treatment temperature is 20°C.

Key word: n -butyl chloride