

류산칼리움/알루미나촉매의 제조와 아니솔의 상분리

서은경, 김순철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《화학공업부문에서 생산설비와 계통을 제때에 정비보수하고 생산능력을 확장하며 촉매의 국산화를 실현하여 주체비료와 비날론, 기초화학제품생산을 정상화하여야 합니다.》

인민경제 여러 분야에서 널리 쓰이는 아니솔을 더 많이 생산하자면 성능높은 촉매를 개발하며 합리적인 공정분석체계를 확립하는데서 나서는 과학기술적문제들도 적극 풀어나가야 한다.

알루미나와 천연비석을 비롯한 담체에 여러가지 촉매를 담지시켜 아니솔합성촉매로 리용하기 위한 연구는 많이 진행되었으나[1-3] 류산칼리움을 알루미나에 담지시켜 촉매로 리용한 자료는 발표된것이 없다. 또한 상분리법을 아니솔합성공정에서의 실시간적인 분석에 적용한 자료도 발표된것이 없다.

우리는 백반으로 만든 알루미나담체에 류산칼리움을 담지시켜 아니솔합성촉매를 제조하고 그것의 아니솔선택성을 고찰하였으며 상분리법을 아니솔합성공정에서의 실시간적인 분석에 적용하기 위한 기초연구를 하였다.

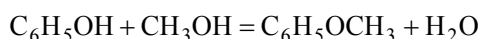
실험 방법

기구 및 시약 기구로는 자동온도조절기가 달린 아니솔합성탑(불수강재질, 직경 1.9cm, 높이 53cm), 랭각포집기, 전자천평(《AEG-120》), 회화로, 약절구, 눈금실린더(50mL)를, 시약으로는 백반($KAl(SO_4)_2$), 칼리움물유리(모듈 2), 페놀, 메틸알콜, KOH, K_2SO_4 , NaCl을 리용하였다.

알루미나담체의 제조 백반포화용액 200mL에 12mol/L KOH용액을 첨가할 때 얻어지는 수산화알루미니움($Al(OH)_3$)을 려과분리하여 120℃에서 2h동안 건조시킨 다음 600℃에서 3h동안 가열하여 알루미나분말을 제조하였다. 그리고 이 분말 50g에 13% 칼리움물유리용액 20mL를 첨가하고 균일하게 혼합한 다음 600℃에서 4h동안 탈수 및 건조시키고 분쇄하여 립도가 2~5mm인 알루미나담체를 제조하였다.

류산칼리움/알루미나촉매의 제조 류산칼리움/알루미나촉매는 알루미나담체 80g에 6% K_2SO_4 용액을 30mL 첨가하고 균일하게 혼합한 다음 120℃에서 2h동안 건조시키고 600℃에서 2h동안 탈수시켜 제조하였다.

아니솔의 합성 류산칼리움/알루미나촉매가 충전된 300℃의 아니솔합성탑으로 반응물(페놀과 메틸알콜의 물질량비가 1:3인 용액)을 1mL/min의 흐름속도로 통과시켜 아니솔을 합성하였다.



혼합액의 상분리 혼합액의 상분리는 주어진 용액 10mL와 같은 체적의 해당한 수용액을 눈금실린더에 넣고 5min동안 진탕시킨 다음 10min동안 방치하는 방법으로 하였다.

특성량들의 결정 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 거동률은 백반포화용액에서 백반의 물질량에 대한 얻어진 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 물질량의 백분률로 결정하였다.

류산칼리움/알루미나촉매의 아니솔선택결수는 반응한 페놀의 체적에 대한 아니솔합성으로 소비된 페놀체적의 비로 결정하였다.

아니솔거동률은 이론적으로 생성가능한 아니솔의 체적에 대한 얻어진 아니솔체적의 백분률로 결정하였다.

실험결과 및 해석

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 거동률에 미치는 KOH첨가량의 영향 KOH와 백반의 물질량비에 따르는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 거동률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 거동률은 KOH와 백반의 물질량비가 증가함에 따라 선형적으로 증가한 다음 물질량비가 3 : 1일 때부터는 95%에서 거의나 일정하다. 그러므로 KOH와 백반의 합리적인 물질량비는 3 : 1이다.

알루미나담체의 수분흡수특성 상대습도가 100%인 공기속에서의 방치시간에 따르는 알루미나담체들의 질량증가률변화는 그림 2와 같다.

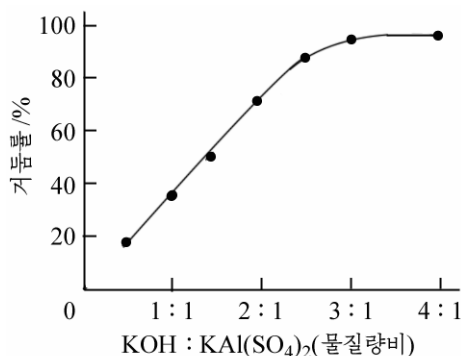


그림 1. KOH와 백반의 물질량비에 따르는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 거동률변화

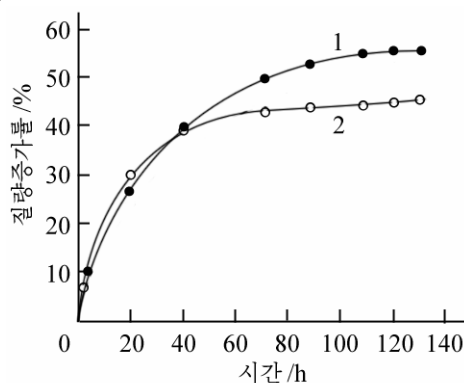


그림 2. 상대습도가 100%인 공기속에서의 방치시간에 따르는 알루미나담체들의 질량증가률변화
1-제조한것, 2-활성알루미나

그림 2에서 보는바와 같이 우리가 제조한 알루미나담체의 질량증가률포화값은 55%로서 활성알루미나보다 10%정도 더 크다. 이로부터 우리가 제조한 알루미나담체가 활성알루미나보다 담체로서의 특성이 더 좋다는것을 알수 있다.

아니솔합성반응생성물의 상분리특성 반응물과 NaCl용액의 혼합액을 상분리하였을 때 반응물의 체적비(마감체적/초기체적)에 미치는 NaCl농도의 영향은 그림 3과 같다.

그림 3으로부터 NaCl용액의 농도가 6%이하일 때에는 혼합물의 상분리가 일어나지 않으며 18%이상일 때에는 반응물과 NaCl용액이 전혀 호상용해되지 않는다는것을 알수 있다.

아니솔합성반응생성물에는 미반응페놀과 메틸알콜, 아니솔과 그것의 합성반응과정에 생성된 물, 부반응생성물인 크레졸과 크실레놀이 포함되어있다. 크레졸과 크실레놀은 1% KOH용액에 용해되지만[1] 아니솔은 수용액에 용해되지 않는다.

아니솔합성반응생성물의 상분리특성은 표와 같다.

표로부터 아니솔합성반응으로 생성된 물은 2.2mL, 미반응페놀과 메틸알콜은 $3.8 - 2.2 = 1.6\text{mL}$, 생성된 아니솔은 3.9mL(따라서 아니솔합성에 소비된 페놀은 3.2mL), 부반응생성물은 $6.1 - 3.8 = 2.3\text{mL}$ 라고 추정할 수 있다. 그러므로 부반응을 고려하여 미반응물에서 페

놀과 메틸알콜의 체적비가 2 : 3이라고 가정하면 제조된 류산칼리움/알루미나촉매의 아니솔 선택결수는 $3.2 / (4.2 - 1.6 \cdot 2/5) = 0.90$ 으로 추산할 수 있다. 또한 아니솔거둠률은 76%로서 기체크로마토그래프(《GC-14B》)에 의한 분석결과(80.4%)와의 상대오차는 5.5%이다.

표. 아니솔합성반응생성물의 상분리특성

상분리후 체적/mL	수용액		
	2% NaCl용액	20% NaCl용액	1% KOH용액
유기상	6.2	7.8	3.9
물상	13.8	12.2	16.1
물상의 체적증가량	3.8	2.2	6.1

이로부터 상분리법을 아니솔합성공정에서의 실시간적인 반정량분석에 적용할 수 있다고 본다.

맺 는 말

백반으로 만든 알루미나담체에 류산칼리움을 담지시켜 아니솔합성촉매를 제조하였다. 페놀과 메틸알콜로부터의 아니솔합성에서 이 촉매의 아니솔선택결수는 0.90이며 아니솔의 거둠률은 80.4%이다.

상분리법은 아니솔합성공정에서의 실시간적인 반정량분석에 적용될 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 57, 7, 39, 주체100(2011).
- [2] J. H. Clarck; Catalysis Communication, 5, 89, 2004.
- [3] Dan Dang et al.; Chinese Journal of Catalysis, 37, 720, 2016.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

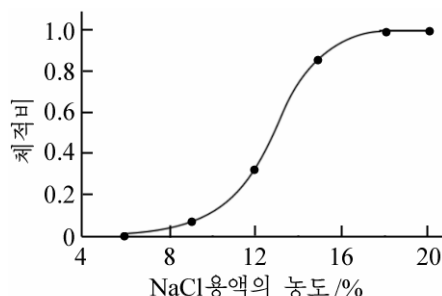


그림 3. 반응물과 NaCl용액의 혼합액을 상분리하였을 때 반응물의 체적비 (마감체적/초기체적)에 미치는 NaCl농도의 영향

Preparation of Potassium Sulfate/Alumina Catalyst and Phase Separation of Anisole

So Un Gyong, Kim Sun Chol

We prepared the catalyst for anisole synthesis by denaturing alumina carrier made from alum. In the synthesis of anisole from phenol and methyl alcohol, the anisole selectivity coefficient of this catalyst is 0.90 and the yield of anisole is 80.4%.

The phase separation method is able to be applied to the semiquantitative analysis in the anisole synthesis process.

Key words: anisole, catalyst