

알카리용액에서 *n*-부틸알콜의 전해산화에 의한 버터산의 합성

리용철, 류연, 김명일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학자, 기술자들은 우리의 원료와 선진과학기술에 의거하여 다른 나라 제품들보다 값이 낮으면서도 질이 담보되는 여러가지 용도의 제품들을 더 많이 연구개발하여야 합니다.》

선행연구[1-3]에 의하면 산성매질에서 *n*-부틸알콜을 전해산화하면 그것의 에스테르인 버터산-*n*-부틸이 얻어지는데 이것을 다시 물작용분해하는 방법으로 버터산을 갈라내고있다. 그러나 이 방법은 조작이 복잡하고 시간이 오랜 등의 결함이 있다.

우리는 단일향료합성의 출발원료인 버터산을 부틸알콜의 전극산화방법으로 직접 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실 험 방 법

출발원료인 *n*-부틸알콜은 정류하여 끓음점 117°C, 순도가 99%인것을 리용하였다. 양극으로는 Ni를, 음극으로는 불수강을, 전해액으로는 1mol/L KOH수용액을 리용하였다. *n*-부틸알콜전해산화반응장치는 그림과 같다.

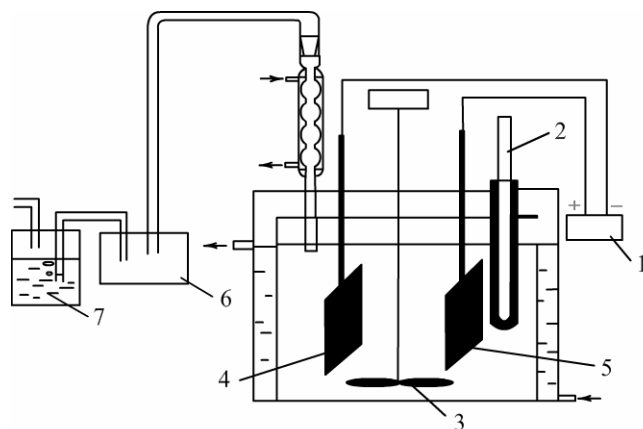
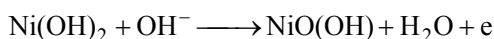


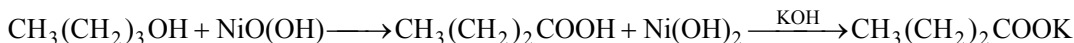
그림. *n*-부틸알콜전해산화반응장치

1-직류전원, 2-온도계, 3-교반기, 4-양극, 5-음극, 6-완충병, 7-가스흡수병

전해산화반응은 그림과 같이 장치를 구성하고 전해조에 1mol/L KOH수용액 200mL와 50mL의 *n*-부틸알콜을 넣고 전해반응온도 40°C, 전류밀도 90mA/cm², 전기량 1.2F/mol, 교반속도 700r/min의 조건에서 진행하였다.

양극에서 진행되는 반응은 다음과 같다.





반응결과 생성물인 버터산은 버터산칼리움형태로 존재한다.

반응이 끝나면 전해액에서 미반응 *n*-부틸알콜을 벤졸로 추출하고 여기에 5% H₂SO₄을 넣어 pH 5로 맞춘다. 얻어진 상등액을 분리하고 소금물포화용액으로 세척한 다음 증류하여 163℃에서 분리되어나오는 류분을 받는다. 이때 38.3g(80.5%)의 버터산이 얻어진다.

실험결과 및 고찰

전해반응온도의 영향 전해반응온도에 따르는 버터산의 거동률변화는 표 1과 같다.

표 1. 전해반응온도에 따르는 버터산의 거동률변화

반응 온도/℃	30	40	50	60	70
거동률/%	79.4	79.6	59.4	31.4	10.3

양극 Ni, 음극 불수강, 전류밀도 90mA/cm², 전해액 1mol/L KOH수용액, 전기량 1.2F/mol

표 1에서 보는바와 같이 양극으로 Ni를 리용할 때 전해반응온도가 높아짐에 따라 버터산의 거동률은 떨어지는데 이것은 전해반응온도가 증가함에 따라 탈탄산반응속도가 빨라지기때문이다. 따라서 적합한 전해반응온도는 40℃이하이다.

전기량의 영향 통과시키는 전기량에 따르는 버터산의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2. 통과시키는 전기량에 따르는 버터산의 거동률변화

전기량/(F·mol ⁻¹)	0.8	1.0	1.2	1.4
거동률/%	54.4	75.9	79.4	80.4

전해온도 40℃, 기타 조건은 표 1과 같음

표 2에서 보는바와 같이 통과시키는 전기량이 1.2F/mol이상에서는 거동률변화가 거의 없다. 그것은 반응계내에서 생성물과 출발원료사이에 일어나는 부반응과 관련된다고 볼수 있다. 따라서 적합한 전기량은 1.2F/mol이상이다.

양극전류밀도의 영향 양극전류밀도변화에 따르는 버터산의 거동률변화는 표 3과 같다.

표 3. 양극전류밀도변화에 따르는 버터산의 거동률변화

전류밀도/(mA·cm ⁻²)	60	70	80	90	100
거동률/%	4.4	19.9	59.4	80.4	80.1

전해온도 40℃, 전기량 1.2F/mol, 기타 조건은 표 1과 같음

표 3에서 보는바와 같이 양극전류밀도 90mA/cm², 전해온도 40℃에서 1.2F/mol의 전기량을 통과시키면 버터산의 거동률이 80.4%로서 최대로 된다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 양극전류밀도는 90mA/cm²이다.

알카리종류의 영향 여러가지 알카리매질을 리용하여 *n*-부틸알콜의 양극산화반응거동률을 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 알카리종류에 따르는 *n*-부틸알콜의 양극산화반응거동률변화

알카리종류	NaOH	KOH	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
거동률/%	78.9	79.1	29.4	30.1

전해온도 40℃, 전기량 1.2F/mol, 기타 조건은 표 1과 같음

표 4에서 보는바와 같이 양극산화반응거뭉름은 NaOH, KOH를 리용하면 높지만 그것의 탄산염을 리용하면 떨어진다는것을 알수 있다. 따라서 KOH를 매질로 리용하는것이 합리적이다.

전극재질의 영향 양극재질과 음극재질을 여러가지로 변화시키면서 *n*-부틸알콜의 양극산화반응거뭉름을 고찰한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 양극재질과 음극재질의 종류에 따르는 거뭉름변화

양극 : 음극	Ni : Ni	Ni : C	Ni : 불수강	불수강 : C	불수강 : 불수강	C : C
거뭉름/%	78.9	79.1	78.9	65.3	64.3	14.3

반응온도 40℃, 전류밀도 90mA/cm², 전기량 1.2F/mol

표 5에서 보는바와 같이 양극으로 Ni를 리용하면 음극재질에 관계없이 거뭉름에서는 큰 차이가 없다. 그리고 양극으로 불수강이나 탄소를 쓰는 경우에는 Ni를 쓰는 경우보다 거뭉름이 떨어지며 양극으로 탄소를 리용하면 거뭉름은 크게 낮아지지만 불수강을 리용하면 탄소보다는 거뭉름이 높다.

맺 는 말

1mol/L KOH수용액에서 *n*-부틸알콜을 전해산화할 때 Ni를 양극으로, 불수강을 음극으로 리용하고 전해반응온도 40℃, 전류밀도 90mA/cm², 전기량 1.2F/mol을 보장하면 80% 정도의 거뭉름로 버터산이 얻어진다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] Z. H. Dong; J. Cant. South. Univ., 1, 50, 2013.
- [2] V. P. Santos et al.; Top. Catal., 52, 470, 2009.
- [3] B. V. Alrighits; J. Natural Gas Chemistry, 19, 161, 2010.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Butyric Acid by Electrolytic Oxidation of *n*-Butyl Alcohol in Alkaline Solution

Ri Yong Chol, Ryu Yon and Kim Myong Il

When we electrolytically oxidized *n*-butyl alcohol in 1mol/L KOH aqueous solution by using Ni as anode and stainless steel as cathode, the yield of butyric acid is about 80% under the conditions of the temperature 40℃, the current density 90mA/cm² and the quantity of electricity 1.2F/mol.

Key words: butyric acid, *n*-butyl alcohol