

## FeCl<sub>3</sub>을 반응개시제로 한 초산에틸합성촉매 Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>의 합성

엄철이, 오철웅, 리용철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《우리 나라의 자원과 원료원천에 의거하여 경공업을 발전시키는것은 경공업건설에서 우리 당이 견지하고있는 일관한 방침입니다.》(《김정일선집》 제13권 증보판 289~290페이지)

Al(OR)<sub>3</sub>형의 촉매존재하에 초산알데히드 2분자중합에 의한 초산에틸의 합성연구는 오래전부터 진행되였다. 특히 AlCl<sub>3</sub>을 반응개시제로, FeCl<sub>3</sub>이나 ZnCl<sub>2</sub>을 조촉매로 하여 Al과 절대에틸알콜로부터 만든 Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>을 비교적 좋은 촉매로 보고있다.[1]

그러나 AlCl<sub>3</sub>을 반응개시제로 쓰는 경우 이것이 촉매속에 남아있으면서 메타알데히드나 파라알데히드와 같은 여러가지 부생성물들이 생기며 촉매제조과정에 생기는 HCl기체로 하여 장치부식이 심하다. 또한 공업적으로 절대알콜을 대량 생산하는데 많은 재료와 로력이 소비된다.

우리는 FeCl<sub>3</sub>을 반응개시제로 리용하여 Al과 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH로부터 Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>을 합성하는 반응에서 거동률에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

Al과 FeCl<sub>3</sub>은 순도가 99.9%인것을 리용하였다. *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH는 끓음점 117.5°C(117.7°C[2]), 초산알데히드는 끓음점 20°C(20.2°C[2])이며 수분함량이 각각 0.01%인것을 리용하였다.

합성반응방정식은 다음과 같다.



합성방법은 다음과 같다.

랭각기와 온도계, 교반기가 설치된 3구플라스크에 Al분말 7.5g, FeCl<sub>3</sub> 1.4g, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH 59.9g(74mL)을 넣고 116~120°C에서 교반하면서 3h동안 반응시킨다.

다음 반응물을 10°C까지 랭각시키고 초산알데히드 74mL를 천천히 적하한다. 이때 초산에틸이 생성되면서 생기는 열로 하여 반응기의 내부온도가 30°C를 넘지 않도록 적하속도를 조절하면서 동시에 랭각을 강하게 해준다.

적하가 끝나면 반응물을 상온까지 자연랭각시킨 다음 3h동안 가열환류하고 반응을 끝낸다.

Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>의 거동률은 촉매형성에 참가한 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH의 량을 가지고 평가하였다.

상압증류하여 초산에틸을 분리한 다음 진공증류(65°C/5.3kPa)하여 미반응부타놀을 분리하고 얻어진 잔사에 1% 류산용액 70mL를 첨가하였다.

이때 생기는 상등액을 분리하고 벤졸로 2차추출한 다음 상등액과 추출액을 혼합하고 정류하여 117.5℃에서 류분을 받았다. 얻어진 부타놀량은 69.8mL(56.6g)이며 이것을 Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 촉매로 환산한 거둠률은 98.3%이다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 1 단계반응

온도의 영향 반응온도를 80~130℃범위에서 변화시키면서 촉매의 거둠률을 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 촉매의 거둠률변화

반응온도/℃	80	90	100	110	120	130
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거둠률/%	56.8	80.2	85.6	88.5	90.6	90.7
Al : FeCl <sub>3</sub> : <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH 1 : 0.03 : 3(물질량비), 반응시간 5h						

표 1에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 거둠률이 높아지다가 120℃이상에서는 큰 변화가 없다. 그것은 반응이 진행됨에 따라 계의 점도가 높아져 반응속도가 매우 떨어지기때문이다.

시간의 영향 반응시간을 1~5h로 하여 촉매의 거둠률을 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 촉매의 거둠률변화

반응시간/h	1	2	3	4	5
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거둠률/%	52.4	74.3	90.5	90.6	90.6
Al : FeCl <sub>3</sub> : <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH 1 : 0.03 : 3(물질량비), 반응온도 116~120℃					

표 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 거둠률이 높아지지만 3h이상에서는 일정해진다.

물질량비의 영향 Al과 FeCl<sub>3</sub>의 물질량비의 영향을 고찰한 결과는 표 3과 같다.

표 3. Al과 FeCl<sub>3</sub>의 물질량비에 따르는 촉매의 거둠률변화

FeCl <sub>3</sub> /Al	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거둠률/%	80.9	85.8	90.5	90.6	90.6
Al : <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH 1 : 3(물질량비), 반응온도 116~120℃, 반응시간 3h					

표 3에서 보는바와 같이 FeCl<sub>3</sub>의 량에 따라 촉매의 거둠률이 높아지다가 물질량비 0.03 이상에서는 거의 일정하다.

Al과 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH의 물질량비의 영향을 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. Al과 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH의 물질량비에 따르는 촉매의 거둠률변화

<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH/Al	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거둠률/%	80.3	90.5	92.3	92.5	92.7
Al : FeCl <sub>3</sub> 1 : 0.03(물질량비), 반응온도 116~120℃, 반응시간 3h					

표 4에서 보는바와 같이 촉매의 거름물은 *n*-부타놀의 량이 적어짐에 따라 커지다가 2.9 이하에서는 큰 변화가 없다.

실험결과에서 보는바와 같이 용매가 없이 진행하는 1단계반응에서는 촉매의 거름물을 92%이상 높일수 없으며 Al에 대한 FeCl<sub>3</sub>의 물질량비가 0.03, Al에 대한 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH의 물질량비가 2.9, 반응온도가 116~120℃, 반응시간이 3h일 때 거름물이 제일 높다는것을 알 수 있다.

## 2) 2단계반응

희석용매의 영향 1단계반응에서 얻은 고체촉매를 풀기 위하여 용매로 초산알데히드를 리용하였는데 초산알데히드는 촉매와 접촉하여 초산에틸로 넘어가므로 엄밀한 의미에서는 초산에틸이 희석용매이다. 그러나 편의상 초산알데히드를 희석용매라고 부르기로 한다. 희석용매의 량에 따르는 촉매의 거름률변화는 표 5와 같다.

표 5. 초산알데히드의 량에 따르는 촉매의 거름률변화

CH <sub>3</sub> CHO/ <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH(체적비)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거름률/%	92.7	94.5	96.3	98.5	98.6	98.8
1단계반응조건; Al : FeCl <sub>3</sub> 1 : 0.03(물질량비), 반응온도 116~120℃, 반응시간 3h						
2단계반응조건; 환류시간 5h						

표 5에서 보는바와 같이 초산알데히드량이 많아짐에 따라 촉매의 거름률이 높아지는데 초산알데히드와 *n*-부타놀의 체적비 2이상에서는 거름률변화가 거의 없다.

환류시간의 영향 초산알데히드를 넣은 후 가열환류시간을 1~5h범위에서 변화시키면서 촉매의 거름률변화를 고찰한 결과는 표 6과 같다.

표 6. 환류시간에 따르는 촉매의 거름률변화

환류시간/h	1	2	3	4	5
Al( <i>n</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> 거름률/%	94.7	96.6	98.3	98.5	98.5
1단계반응조건; Al : FeCl <sub>3</sub> 1 : 0.03(물질량비), 반응온도 116~120℃, 반응시간 3h					
2단계반응조건; CH <sub>3</sub> CHO/ <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH 2(체적비)					

표 6에서 보는바와 같이 환류시간이 길어짐에 따라 촉매의 거름률이 높아지지만 3h이상에서는 큰 변화가 없다.

실험결과에서 보는바와 같이 희석용매속에서 촉매합성반응을 계속 진행하면 촉매의 거름률을 훨씬 더 높일수 있으며 *n*-부타놀에 대한 초산알데히드의 체적비가 2, 가열환류시간이 3h일 때 거름률이 제일 높다는것을 알 수 있다.

## 맺 는 말

FeCl<sub>3</sub>을 반응개시제로 리용하여 초산에틸합성에 리용되는 Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>촉매를 만들고 그것을 초산알데히드로 용해시키는 방법을 확립하였다.

Al에 대한 FeCl<sub>3</sub>의 물질량비 0.03, Al에 대한 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH의 물질량비 2.9, 반응온도 116~120℃, 반응시간 3h, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH에 대한 초산알데히드의 체적비 2, 가열환류시간 3h일 때 촉매의 거름률이 98.3%였다.

## 참 고 문 헌

[1] M. Larry et al.; WO 117590A2, 2007.

[2] W. George et al.; Dean's Handbook of Organic Chemistry, McGraw-Hill, 125~150, 2003.

주체103(2014)년 3월 5일 원고접수

## **Synthesis of Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>, a Catalyst for the Production of Ethyl Acetate using FeCl<sub>3</sub> as a Reaction Initiator**

*Om Chol I, O Chol Ung and Ri Yong Chol*

We have established the method of making Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, a catalyst for the synthesis of ethyl acetate using FeCl<sub>3</sub> as a reaction initiator, and dissolving it into acetaldehyde.

We have confirmed that the yield of the catalyst is 98.3% when the molar ratio of FeCl<sub>3</sub> to Al is 0.03, the molar ratio of *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH to Al 2.9, reaction temperature 116~120°C, reaction time 3h, the volume ratio of acetaldehyde to *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH 2, and heating reflux time 3h.

Key words: FeCl<sub>3</sub>, Al(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, acetaldehyde