

이 결과를 보면耐火性이 높지않이 많이  $B_2O_3, Al_2O_3$  을  $CaO$  로 置換할수있고 國內生産에 더욱 適應하게됨을 알수있다. 특히  $SiO_2$  5% 是는 最良한것이다.

### IV 結 言

本研究目的은 國內生産에 適合한 알루미나 組成及 配合를 연구한것으로 耐火性의 向上을 目的한것이다. 그러므로 諸化合物 置換에 의한 耐火性의 變動은 詳細히 調査한것이고 大略 그 傾向만을 報告한다.

그 결과 高알미나유리及 高硼酸유리의 代어서는  $B_2O_3$  을  $Na_2O$  로  $Al_2O_3$  을  $CaO, MgO$  로 置換한것은 耐火性의 低下되어 脆性만을 向上시킨으로 國內生産에는 好結果를 얻다고 하였다. 그리고  $SiO_2$  46.5%,  $Na_2O$  1.50%,  $B_2O_3$  5.3%,  $CaO (MgO)$  8.0%,  $Al_2O_3$  5.2% 는 國內生産에 適合한 알루미나 組成으로 選擇된다.

(中央工業研究所 有機化學科) (1944年8月, 日受程)

## Chlorobenzene 常壓氣相接觸加水分解에 의한石炭酸의合成

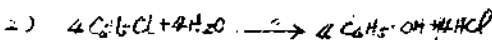
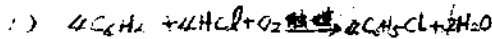
成 旣 慶 沈 貞 受

### I 結 言

Benzene 으로부터 石炭酸을 製造하는 主要的方法으로는 Benzene sulfonic acid 를 거쳐 이를 alkali 鹽화한方法 Benzene 과 Chlorine 으로부터 chlorobenzene 을 만들어 이를 高温高压에서 alkali 로分解하여 石炭酸을 만드는方法 (Dow Chem. Co 方法) 이 있으나 所謂 Rasching 法이라고 하며 다음과같은 經路를 취하는方法이 獨逸에서부터 始行되어 1940年 英國에서도 이方法의 中國工業試驗에 成功하였다고 한다.

1) 이는 結構 Benzene 과 空氣로

石炭酸을 合成한것으로 Benzene 으로부터 石炭酸을 合成하는 主要的方法이 此나 다 할수있을것이다



이 方法의 效率은 Chlorobenzene 의 接觸加水分解는 Silicagel 試驗을 用한 試驗으로 使用 2) 此와 異同點에서 實驗한것으로 Chababay 의 報告 3) 以하여 別로 發表된 論文이 있다. 著者는 Silicagel 試驗을 使用하여 이 反應의 各種反應條件을 檢討한 若干의

實驗 實施法

2. 實驗 方法

A) 試 藥 品

Chlorobenzene - 日本武田藥化學用을 Widwer 分溜管을 使用하여 分溜하여 B.P 131~133°C 範圍의 沸出 分을 採取使用함

触 媒 - 本實驗에서 使用한 触媒는 日本製 silica gel 로 磨로되어 粒徑 8~10 mesh 粒徑의 試을 使用함 全部同一 触媒로 每實驗마다 新面을 使用

B) 實 驗 裝 置 及 操 作

反應管은 길이 1m 內徑 2cm의 石英管 으로 그 中心部에 外徑 7mm의 石英管子를 熱電氣保護管을 插入하였다. 反應管은 下部를 環狀電氣爐로 加熱하게하고 上部加熱部의 約 1/2 의 거리에 触媒를 充填하고 此 反應部의 先端에는 다른 環狀電氣爐로 加熱하게 만들어 反應物質의 予熱部로 하였다. 反應管先端은 垂直으로서 있는 U字管과 連結하고 U字管의 兩端에는 各々 Bionnetta 를 結合시켜 反應物質을 넣는다. 反應生成物은 反應管末端으로부터 冷却器를 通過하여 分溜斗에 들어가 溜한다.

于先 反應管에 一定量의 触媒를 充填하고 徐々히 溫度를 昇혀 反應室의 溫度가 所定 溫度에 到達하면 2個의 Bionnetta 로 부터 反應物質을 一定速度로 도입시키고 此 予熱部에서 氣化하여 反應室에 들어가 게된다. 實驗中 熱電計는 恒常 触媒 充填 部를 移動시켜 反應室의 最高溫度를 測定하여 此를 反應溫度에 다음으로 溫度를 調節한다

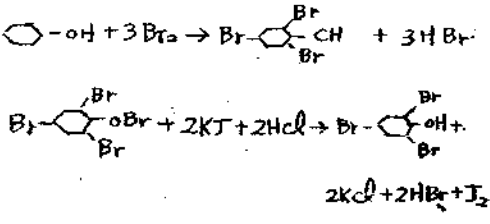
一定時間 實驗結束後 生成物을 다음과같이 處理한다.

C) 反應生成物의 處理

反應生成物은 기름層과 水層으로 分離된다. 于先 各層의 重量과 容積을 測定하고 水層은 Methylorange 를 指示藥으로 하여 1N KOH 溶液으로 滴定하고 기름層은 20% NaOH 溶液으로 振盪하여 石炭酸을 抽出하고 此抽出液을 1N KOH 溶液으로 滴定한 水層部와 合쳐서 滴定으로 中和한다음 含有石炭酸을 測定한다. 20% NaOH 溶液으로 抽出되거 이 3-油 層은 蒸餾하여 130~133°C 에서 溜出하는 chlorobenzene 을 採取하고 反應前까지 量으로부터 chlorobenzene 反應率을 測定한다. 水層의 KOH 滴定으로 부터는 反應으로 遊離된 塩酸量을 算出된다. 此量으로부터 加水分解率을 計算하고 生成石炭酸의 收率을 計算한다.

D) 石炭酸의 定量

石炭酸定量에는 各種方式가 있으나 4) 에 依하여 Br<sub>2</sub> 를 使用하여 Tribromophenol 로 變화시켜 이를 秤量하는 方法을 取하였다. 이때 過剩의 Br<sub>2</sub> 에 依하여 Tribromophenol bromide 가 生成할 可能性이 있으므로 生成物을 다시 沃化水素酸으로 處理하여 Tribromophenol bromide 를 Tribromophenol 로 變시켜 乾燥 秤量한다.



### 3 實驗結果及考察

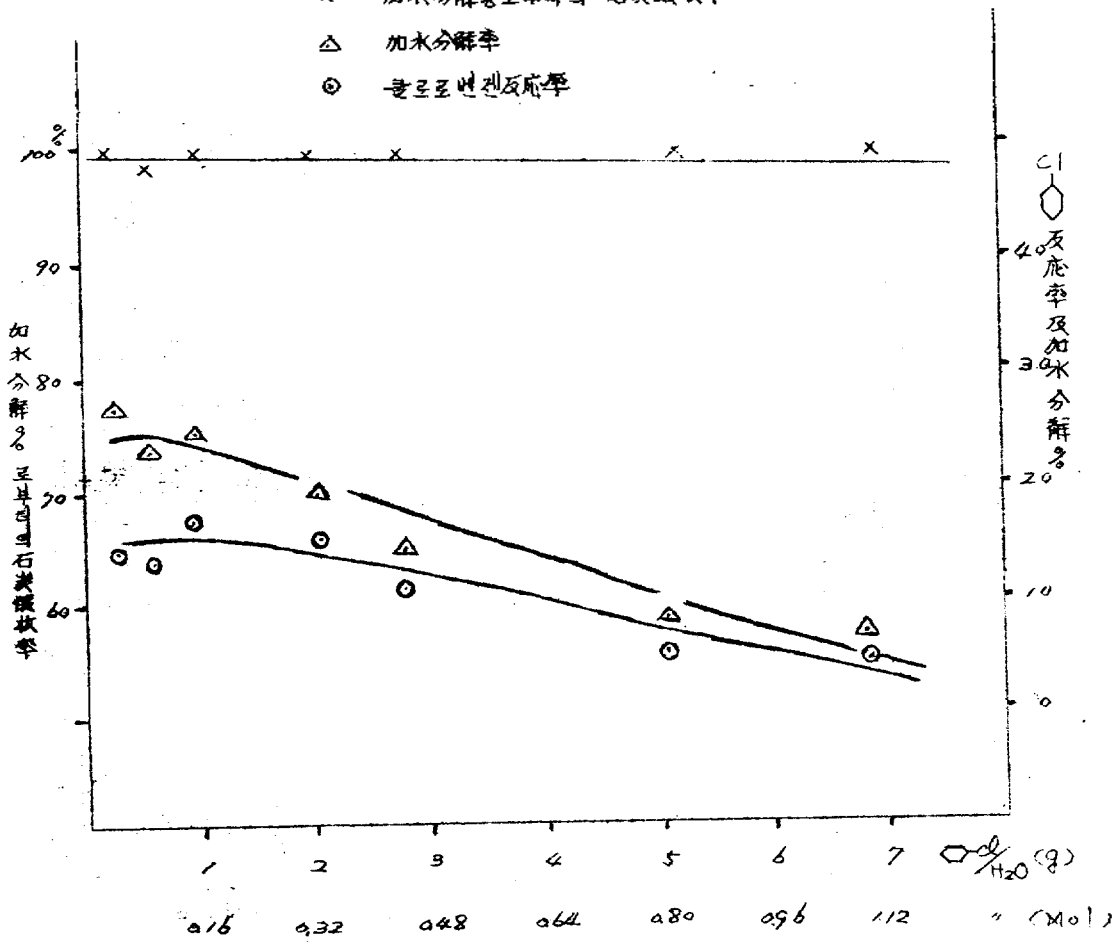
反應最適條件是決定以高沸點 chlorobenzene 과 물의 量比 流速反應速度를 檢討한 結果는 다음과 같다.

A) chlorobenzene 과 물의 量比 結核 (silica gel 8~14 mesh) 의 量 3.2g (充填空間約 50cc) 及 反應

度 50°C 反應時間, 時間流速 (chlorobenzene + 물 = 40 g/hr) 是一定한 條件인 chlorobenzene 과 물의 量比 間에 對하여 chlorobenzene 의 反應率 加水分解率 石灰酸의 收率이 이렇기 變化한 것에 對한 實驗結果는 第 1 表 第 1 圖과 같다.

第 1 圖

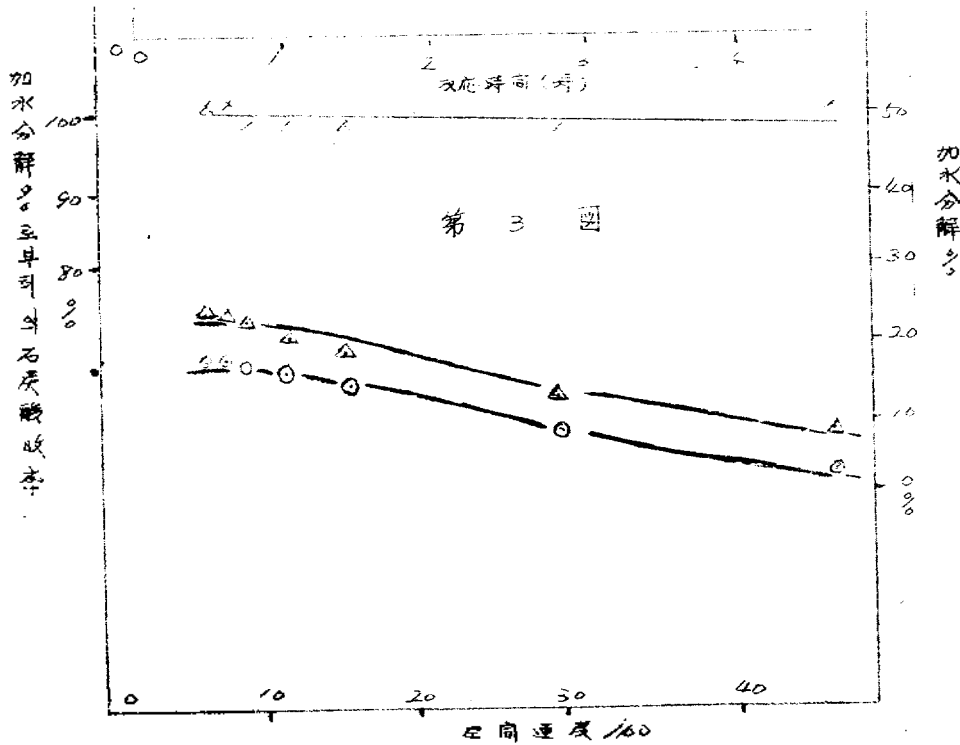
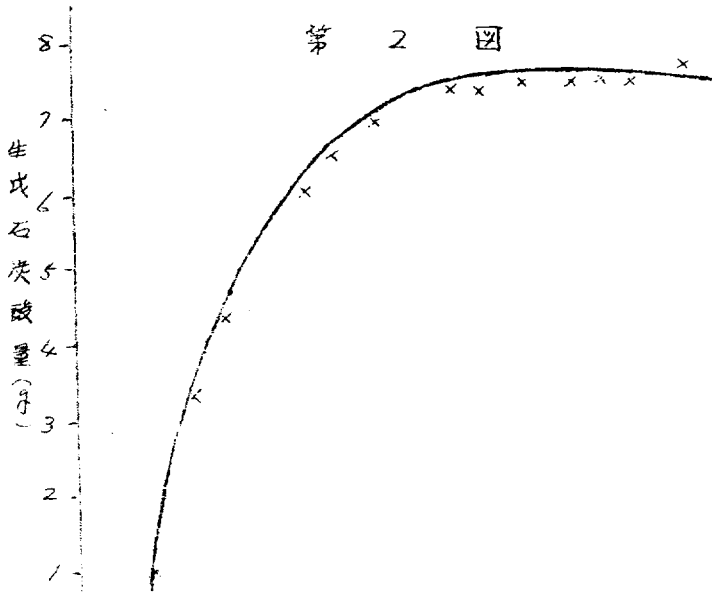
- x 加水分解을 主로 하는 石灰酸 收率
- △ 加水分解率
- 물로 主로 한 反應率



~12~

件是 A)의 결과 촉媒 32g 温度 500°C  
이다. 第2圖 第3圖는 第2次实验 图示한 것  
으로 第2圖는 反应時間과 生成石炭酸의 量  
과의關係 第3圖는 空回速度 (°/hr) 5000

에 촉媒의 空回空間 500cc에 1時間에 通過  
하는 水蒸氣及 chlorobenzene 蒸氣  
의 各濃度에 對한 收率을 表示한 것이다.



第 2 表

番 号	反応 時間 (時)	炭素(C%)		空 間 容 積 50CC	反 應 生 成 物						C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 反 應 率 (%)	加 水 分 解 率 (%)	Arenal yield (%)		
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	H <sub>2</sub> O		呈 層 (g)	油 層 (g)	至 總(NKOH) 濃 度 (%)	至 總 濃 度 (%)	Arenal 量(g)	反 應 率 (%)			總 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 反 應 率	反 應 率	加 水 分 解 率
2	4.5	105.8	50.4	4740	26	51.9	11.22	0.43	10.7	4.8	8.12	2.4	2.4	22.8	101.8
3	2.8	66.6	31.3	2955	24.6	53.5	36.65	1.48	3.40	46.3	12.95	2.8	2.7	58.9	98.7
4	1.0	54.1	25.3	2395	25.9	53	46.95	1.83	4.42	4.6	14.4	9.9	10.0	62.8	100.9
5	1.5	35.2	16.7	1570	25	51.7	65.30	2.61	6.10	42.4	18.7	14.0	13.8	73.7	98.2
6	1.7	31.4	14.7	1390	24.5	52.8	69.90	2.91	6.57	42.5	19.7	14.8	14.7	74.8	94.3
7	2.0	26.6	12.5	1183	25	53	94.50	2.98	6.80	42.2	20.3	16.0	15.5	77.5	105
8	2.3	23.1	10.9	1027	25	53	98.30	3.13	23.5	4.2	20.7	16.6	16.3	79.8	72.9
9	2.5	21.2	10.0	945	24.6	52.4	99.20	3.30	24.6	4.1	22.2	16.9	16.8	75.3	99.2
10	2.7	19.6	9.3	876	24.3	53.5	99.10	3.28	24.6	40.8	22.9	16.9	16.8	73.8	100
11	3.0	17.7	8.3	785	25.1	52.8	80.30	3.22	25.6	40.4	23.6	17.2	17.1	72.4	100.2
12	3.3	16.1	7.6	716	25.6	52.3	80.80	3.18	25.9	40	24.3	17.4	17.2	70.7	100.2
13	3.5	15.1	7.2	645	24.8	53.1	81.40	3.3	26.8	40.3	23.9	17.4	17.3	72.3	100.3
14	3.7	14.3	6.8	638	25.6	52.1	81.60	3.21	27.0	37.6	25.1	17.5	17.4	69.3	100
15	4.0	13.3	6.3	590	26.7	51.1	83.60	2.13	28.1	39.4	25.5	17.7	17.7	69.4	100.3

第一表 第二圖及第三圖로부터 알 수 있는 바와 같이 反應時間이 길어질수록 即 炭素이 여러 反應物及 融媒의 溶解時間이 길어질수록 chlorobenzene 反應率 加水分解率 모두 커진다. 그러나 反應時間 2.5~3 時間 附近부터는 거의 飽和이 되므로 그 以上 時間이 길어도 上記兩者는 그리 커지지 않는다. 그리고 여기서도 A) 에서의 같이 chlorobenzene 反應率과 加水分解率은 一致하지 않으나 平均的兩者는 大略 維持되며 또 加水分解率으로부터 計算된 石炭酸 反應率은 이 條件下에서든 大略 100% 이

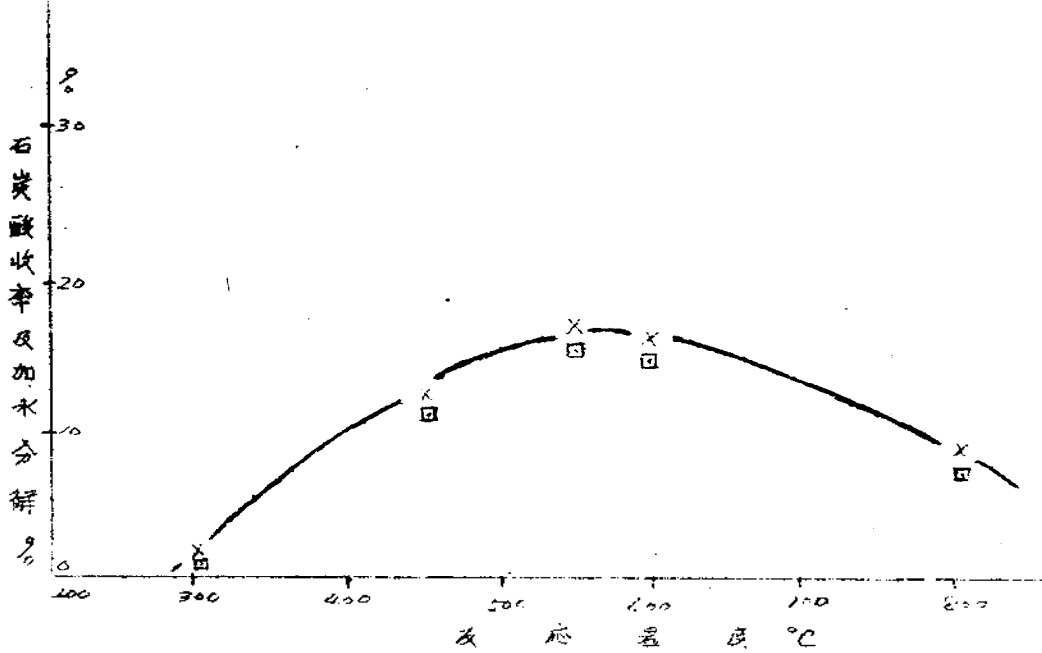
다. 溶解의 融媒는 chlorobenzene 이지만 石炭酸 反應率도 大略 chlorobenzene 反應率과 같은 傾向을 表示하나 反應 chlorobenzene 에 대한 石炭酸 反應率은 反應時間이 長어지면 若干 低下하는 傾向을 보인다. 이는 chlorobenzene 液体가 長時間 高温에 存在할 때에 있어 石炭酸 以上의 物質들의 炭分解에 影響이므로 推測된다.

(c) 反應溫度

融媒 (Silicagel 32g 充填 空間 50cc) chlorobenzene / H<sub>2</sub>O. (53g/25g)

反應時間(25時間)을 일정하게 하고 反應溫度만을 變更시킨 實驗結果는 表 3 及 圖 4 圖에 示한다.

第 4 圖



第 3 表

反應溫度	電氣 / NaOH 滴定量	石灰酸生成量	總 O-Cl 收率 石灰酸收率	加水分解 %
200°C	-	Trace	-	-
300	94.00	2.87 g	1.77 %	2.1 %
450	54.2	5.08	11.5	12
500	79.2	7.44	16.79	16.9
550	78.7	7.38	16.65	17
600	75.4	7.08	16.04	16.1
800	4.2	3.92	8.88	9

이 結果는 反應溫度로 500~550°C 以上の 實驗結果가 있어 Alarobenzene 인 것을 보여준다. 그 以上 或은 그 以下의 溫度에서는 加水分解率은 不恒하다. 且 前者가 後者보다 크며 또 反應 chloro-

benzene 에 대한 石炭酸收率과 加水分解率은 基準으로한 石炭酸收率이 一致되지 않는다. 事實은 結局 chlorobenzene 이 石炭酸以外の物質로 變化하였다는 것을 表示한다. (但 加水分解率은 未及處 chlorobenzene 을 蒸着에 의하여 決定한 것 인故로 그리 正確치 않다는 것을 考慮하여 上記와 及處 chlorobenzene 이 實際보다 많아지기 때문이다.)

이 種類의 副反應이 일어났는지 水炭物에 서는 確認할 수 없었다. 다만 實驗終了後에 是 인저는 融媒表面에 若干量의 炭素가 沈着하여 있었다는 것 및 及處生成物의 炭素에 對하여  $>33^{\circ}\text{C}$  以上の 溫度가 檢査 되었다는 點을 指摘함에 功한다. 그리고, 目-融媒를 長時間使用하면 表面汚濁이 依하여 汚接度가 低下하는데 是 再生은  $600\sim700^{\circ}\text{C}$  에서 空気を 供給하여 加熱하면 된다. 예컨대 最適條件下에서 長時間 及處시켜 加水分解이 2.4 名로 低下할 融媒를  $600^{\circ}\text{C}$  에서 1

時間空気を 供給하여 加熱한 다음 물로 洗滌하고 使用하니 加水分解率은 다시 16.4 名 로 上昇한다.  $700^{\circ}\text{C}$  에서도 大略 같은 結果가 되나  $800\sim900^{\circ}\text{C}$  加熱에서는 再生融媒性能이 原融媒에 比하여 低下하는 傾向이 있다.

#### 4. 總 括

chlorobenzene 을 silica gel 을 融媒로 하여 常壓 高溫에 對한 加水分解하여 石炭酸을 얻을 爲하여 最適條件은 反應溫度  $500\sim550^{\circ}\text{C}$  O-Cl/H<sub>2</sub>O 0.1~0.6 (mol 比) 그리고 流速은 700~1,200 l (混合物 gas) / hr / 融媒 32 g (充實空間 500 cc) 이었다. 그리고 此 條件下에서 의 加水分解率은 17 名程度 及處한 chlorobenzene 에 對한 石炭酸收率은 約 80% 程度이다. 그리고 融媒의 再生은 空気が 存在下  $600\sim700^{\circ}\text{C}$  로 加熱함이 좋다.

以上

#### ( 引 用 文 獻 )

- 1) Ind Eng. Chem. News Ed., 18, 921, 1940; Modern Plastics, 11, 62, 1940
- 2) Groggins, Unit process inorganic synthesis
- 3) J. A. C. S., 51, 2489, 1929
- 4) 柳 謙 四, Allen's Commercial Organic Analysis

韓國酒精工業株式會社

大鮮醜醇工業株式會社

理化產業株式會社

南鮮山工業株式會社