

國產無煙炭의 高溫高壓 空氣酸化에 의한 有機酸의 製造*

成佐慶** · 崔奎碩** · 金啓用** · 朴松國**

Preparation of Organic Acids by the Oxidation of Korean Anthracite under High Pressure and Temperature

Chwa Kyung Sung* · Kyu Suck Choi* · Gae Yong Kim* · Song Kook Park*

*Dep't of Chem. Eng. College., of Eng, Hanyang University

Several studies have shown that bituminous coal can be used for the production of organic acids especially aromatic carboxylic acids, through oxidation. This research is concerned with the Korean anthracite could be used for the same purpose.

In case of Changsung anthracite the maximum yield was obtained when the coal was oxidized for 100 minutes at the reaction temperature of 270°C under the oxygen pressure of 880 psig. In addition, six other kinds of anthracite were also tested. Among those Yongwol anthracite which showed the best yield, yielded about 40% of water soluble organic acids on the amount of pure coal excluded moisture and ash.

It was also shown that the organic acid yield is not related with the proximate analytical value of coal but with the structure of coal or reactivity of coal, and the organic acids produced were identified as benzene polycarboxylic acids by esterification and I.R. Spectra.

I. 序 言

石炭의 酸化에 關해서는 Bone¹⁾의 研究 以來 美國의 Montgomery²⁾, Howard³⁾⁴⁾⁵⁾들이나, 日本의 神谷⁶⁾⁷⁾⁸⁾들을 위시해서 많은 사람들이 研究를 進行하고 있다. 酸化生成物은 有機酸이며 特히 主成分이 benzene 系列의 카르복실酸¹⁾들의 混合物이라는 點에서, 이들이 polyester 系列의 合成纖維나 合成樹脂原料 또는 可塑劑原料로 多量消費됨에 따라 本 石炭酸化는 더 큰 關心의 對象이 되어가고 있으며 또 이와 같은 酸化의 研究는 石炭의 構造解明問題와도 關連되어 注目되고 있다.

그러나 現在까지 進行되고 있는 大多數의 研究는 原料炭으로서 瀝青炭을 使用하고 있는 것이 特色이며, 酸化方式도 過당간酸칼륨⁹⁾, 窒酸¹⁰⁾, 酸素¹¹⁻¹⁷⁾ 등에 의

한 酸化 등등 여러 가지가 利用되고 있으나, 工業의 見地에서 많은 研究者들이 酸素에 의한 알칼리水溶液內에서의 酸化方式를 擇하고 있다.

本研究는 우리 나라에서 生産되는 無煙炭이 이와 같은 有機酸製造原料로서 使用될 수 있는가 없는가에 대한 檢討를 主目的으로 하고 알칼리水溶液 中에 石炭粉末을 懸濁시켜 酸素가스로서 高溫高壓下에서 酸化하는 方式를 擇하여 行했다. 生成物의 安定化問題는 反應條件을 決定하는 큰 要因이 되지만, 알칼리水溶液을 使用하면 生成된 有機酸이 鹽으로 되며, 安定性이 增加되기 때문에 相當한 高溫에서도 反應시킬 수 있는 長點이 있음이 文獻에 指摘되어 있다⁶⁾⁷⁾⁸⁾.

本研究에서는 우선 長省炭을 原料炭으로 擇해서 여러 가지로 反應條件을 바꾸어 水可溶酸의 收率이 最高가 되는 條件을 定하였고, 그 밖에 몇가지 無煙炭에 대하여 長省炭에서 收率이 最高가 된 條件下에서 酸化

* 1966년 11월 7일 수리

** 漢陽大學校 工科學部 化工科

시켜 얻은 결과를 比較檢討하였다. 生成有機酸은 分離後 加壓 ester 化하고 ethylene dichloride 로서 中性 ester 를 抽出한 후 溶媒를 溜去시키고 減壓分溜하여 얻은 溜分들에 대하여 試驗 및 IR Spectrophotometer 로서 確認을 試圖하였다.

II. 實 驗

[1] 原料炭: 石炭을 먼저 100 mesh 粒徑으로 粉碎하고, 이들을 試料로 使用하였으며, 一般 分析法에 따라 分析을 行했다. 그 分析結果는 Table 1 과 같다.

Table 1. Analysis of Anthracite Sample

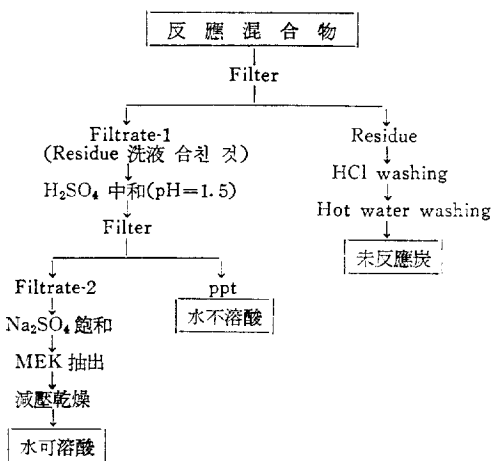
炭 種	Moisture (%)	Ash (%)	Volatile matter (%)	Fixed carbon (%)
興田 (Hungjun)	4.91	21.81	9.32	63.96
寧越 (Yungwol)	2.81	14.82	5.32	77.05
長省 (Changsung)	5.69	12.44	7.38	74.49
道溪 (Tokye)	4.42	13.46	6.45	75.67
鐵岩 (Chulam)	6.03	12.09	4.60	77.28
咸太 (Hamtae)	3.23	43.12	8.74	44.93

[2] 使用機器 및 裝置: 酸化反應은 PARR INSTRUMENT COMPANY 製 振蕩式 Pressure Reaction Apparatus (Capacity 500 ml)를 使用하였으며, 生成有機酸의 ester 化 역시 本 apparatus 를 使用하였다. Ester 의 真空分溜에는 pyrex 製인 小型分溜管(길이 15 cm, 口徑 1.5 cm) 및 冷却管(길이 15 cm)을 使用했으며, 加熱은 silicone oil bath 內에서 行했다. I.R. 은 Perkin Elmer Model-137, Infracord 를 使用하였고 KBr pellet 으로 하여 測定하였다.

[3] 酸化方法: 100 mesh 粒徑으로 粉碎한 試料炭 12 g(長省炭의 경우, 無水無灰炭 8.40 g 에 해당) 및 無水無灰炭의 約 3 倍에 해당하는 가성소오다를 一定한 濃度의 水溶液狀態로 하여 加하고(長省炭의 경우, 20% NaOH 水溶液 130 ml), O₂ 가스를 供給하여 初壓을 220 psig 로 一定하게 유지시킨 후 反應裝置를 操作하면서 溫度를 上昇시키고 해당溫度 2~3 度前에 해당壓力으로 O₂ 를 追加供給하였으며, 해당溫度 및 壓力條件이 完全히 갖추어졌을 때를 0 分으로 하여 反應時間을 定하였다. 恒壓에서 反應시켰으며 壓力은 20 psig 限界에서 O₂ 供給으로 調節하였다. 反應溫度는 裝置 自體에 있는 gauge 와 thermocouple 로서 同時에 測定할 수 있으므로 比較의 正確히 調節할 수 있었다.

[4] 生成物의 處理: 酸化生成物은 먼저 glass filter (No. 4 使用)로 濾過하고(濾液 I) residue 는 HCl 洗

滌, 溫水洗滌 후 乾燥시킨 후 未反應炭으로 定하였고, 濾液 I 에 洗滌液을 合친 溶液은 H₂SO₄ 로서 pH≈1.5 로 中和한 후 濾過(glass filter No. 4 使用)하고(濾液 II) 沈澱은 水不溶酸으로 定하였고, 濾液 II 는 Na₂SO₄ 로서 飽和시킨 후 methyl ethyl ketone(MEK)으로 抽出하고 MEK 를 溜去시킨 후 減壓乾燥시켜 水可溶酸으로 定하였다. 反應混合物處理系統圖는 다음과 같다.



[5] 水可溶酸의 Esterification: 低分子量酸의 混合物을 分離 및 確認하는 方法으로는 solvent fractionation²⁾, pH fractionation, sublimation, paper chromatography, esterification method⁶⁾⁷⁾⁸⁾ 등이 있으나 가장 좋은 結果를 얻은 것이 混合有機酸을 ester 化하여 分溜하는 方式으로 알려져 있다. 따라서 本研究에서도 이 方式에 의거해서 다음과 같이 實驗했다.

우선 酸化生成物을 無水 methanol 과 H₂SO₄ 殘煤 存在下 90 時間 동안 還流시킨 結果가 滿足스럽지 못했기 때문에 加壓 ester 化方式을 擇했다. 즉, 水可溶酸 16.47 g 과 無水 methanol 100 ml 및 conc H₂SO₄ 少量을 pressure reaction apparatus 를 使用하여 140°C 에서 210 分間 反應시킨 후 生成物을 ethylene dichloride 와 15%-Na₂CO₃ 水溶液으로서 分配시킨 후 ethylene dichloride 分에서 中性 ester 10.3 g 을 얻고 이를 減壓分溜했다.

III. 實驗結果

酸化實驗: 有機酸의 收率에 影響을 미치는 因子들로서는 試料炭의 粒子的 크기, 初壓 및 攪拌速度, 反應溫度, 反應壓力 및 反應時間 등을 들 수 있으나, 이들 중에서 첫 3 因子들을 一定하게 하고, 즉 粒子的

크기는 100 mesh 粒徑으로, 初壓은 220 psig 로(攪拌速度는 反應裝置가 振蕩式이기 때문에 變動不可能), 나머지 3 因子 즉, 反應時間, 壓力, 溫度를 바꾸어 實驗을 行했는데, 먼저 長省炭을 試料로 擇했을 때 反應時間에 따른 收率을 보면 初壓 220 psig, 反應壓力 880~900 psig, 反應溫度 270°C의 경우, 100 分間 反應시켰

을 경우가 가장 높은 收率을 나타내고 있다(Table 2, Fig. 1).

反應溫度에 따른 收率을 보면 長省炭의 경우 初壓 220 psig, 反應壓力 880~980 psig, 反應時間 100 分の 경우, 270°C에서의 反應이 가장 높은 收率을 나타냈다.

Table 2. Yield of the Organic Acids Produced by the Oxidation of Anthracite (Changsung Anthracite)

Exp. No.	Initial Press (Psig)	Reaction Temp (°C)	O ₂ Press (psig)	Reaction Time (min)	Unreacted coal (g)	Products (g)			Yield(%)*
						Water insol. acid	Water sol. acid	Total org. acids	
17	220	280	1020	30	9.31	0.01	0.56	0.57	6.79
18	"	270	880	40	5.90	0.10	0.97	1.07	12.75
19	"	"	870	50	6.53	0.51	0.51	1.02	12.14
20	"	"	900	60	6.20	0.42	0.78	1.20	14.28
21	"	"	"	70	6.70	1.40	0.47	1.87	22.30
22	"	"	890	80	7.32	0.87	1.07	1.94	23.10
23	"	"	"	90	5.30	0.45	1.86	2.31	27.50
24	"	"	880	100	3.80	0.08	2.36	2.44	29.00
25	"	"	900	110	5.60	0.04	1.22	1.58	18.80
26	"	"	"	120	5.82	0.04	1.44	1.48	17.60
27	"	"	880	130	1.75	0.57	0.84	1.41	16.80

*Yield of the total organic acids is based on pure coal excluded moisture and ash.

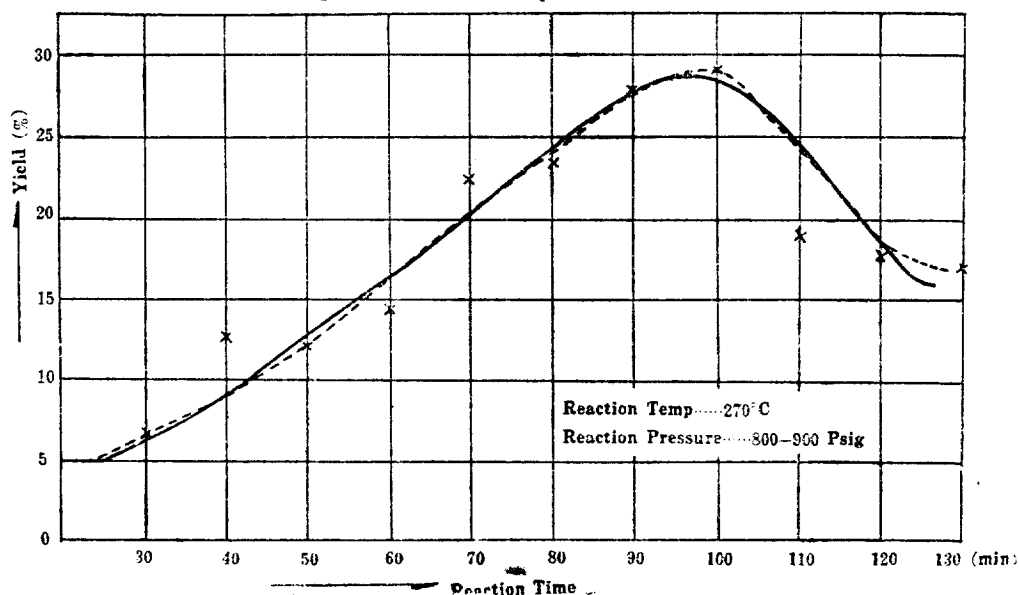


Fig. 1. Effect of Reaction Time on Yield of the Organic Acids

Table 3. Effect of Temperature on Yield (Pure Coal 8.40 g (Changsung Anthracite), 20 % NaOH aq. sol. 130 ml)

Exp. No.	Initial Press (psig)	Reaction Temp (°C)	O ₂ Press (psig)	Reaction Time (min)	Unreacted Coal (g)	Products (g)			Yield(%)*
						Water Insol. acid	Water Sol. acid	Total Org. acids	
28	220	250	980	100	4.92	1.16	1.35	2.51	15.8
24	"	270	880	"	3.80	0.08	2.36	2.44	28.1
29	"	280	880	"	5.67	0.43	0.70	1.13	8.3

*Yield of water soluble acid is based on pure coal excluded moisture and ash.

Table 4. Results of Oxidation of Some Korean Anthracite

{Reaction: Coal 12g, Reaction Temp. 270°C, 20 %NaOH 130 ml}
{Condition: Initial Pressure 220 psig, Reaction Press 880 psig.}

Exp. No.	Kinds of Coal	Unreacted Coal (g)	Products (g)			Pure coal* (g)	Yield(%) of Total Org. Acids	Yield(%) of Water Sol. Acid
			Water Insol. acid	Water Sol. acid	Total Org. acids			
30	興田 (Hungjun)	2.85	0.05	1.36	1.41	8.80	16.1	15.5
31	密越 (Yungwol)	3.96	1.05	4.14	5.19	9.88	52.5	42.0
32	長省 [△] (Changsung)	4.25	0.01	3.09	3.10	9.82	31.6	31.5
33	道溪 (Tokye)	3.29	0.41	2.54	2.95	9.86	30.0	25.8
34	鐵岩 (Chulam)	4.27	0.97	0.98	1.95	9.81	20.0	10.0
35	咸太 (Hamtae)	2.63	0.09	1.29	1.38	6.45	22.0	20.0

*: Quantity of pure coal excluded moisture and ash.

** : Based on pure coal

[△]: Changsung anthracite 1st grade.

Table 5. Effect of Pressure on Yield (Yungwol Anthracite)

(Pure Coal: 9.88 g, 20%NaOH aq. soln. 130 ml)

Exp. No.	Initial Press (psig)	Reaction Temp (°C)	O ₂ Press (psig)	Reaction Time (min)	Unreacted Coal (g)	Products (g)			Yield(%)*
						Water Insol. acid	Water Sol. acid	Total Org. acids	
36	220	270	820	100	5.88	0.02	2.76	2.78	28.2
31	"	"	880	"	3.96	1.05	4.14	5.19	52.5
37	"	"	960	"	2.78	0.28	3.01	3.29	33.4

*Yield is based on pure coal excluded moisture and ash.

本研究에서 取得可能했던 몇가지 國產無煙炭에 대하여 實驗한 結果는 寧越炭이 가장 좋은 收率을 나타냈다(Table 4). 이 때의 反應條件은 長省炭에서 最高의 收率을 나타낸 條件을 擇했다.

反應壓力에 따른 收率을 寧越炭에 대하여 試驗한 結果는 初壓 220 psig, 反應溫度 270°C, 反應時間 100 分의 경우, 880 psig 가 가장 좋은 收率을 나타냈으며, 그 이상의 壓力(960 psig)이나, 以下の 壓力(820 psig)에서 다 같이 收率이 低下하고 있다(Table 5).

中性 Ester 의 減壓分溜 및 確認: 既述한 方式으로 混合有機酸에서 얻은 中性 ester 10.3 g 을 減壓分溜한 結果는 다음과 같다.

溜分	溜出量	溜出溫度	性 狀
溜分-1	0.3g	50°C/18mmHg	淡黃色針狀結晶
溜分-2	1.6g	190°~200°C/18mmHg	淡黃色油狀液體}混合無色結晶}物
溜分-3	3.7g	223°~230°C/18mmHg	淡黃色粘性液}混合微細無色結晶}物
溜分-4	0.5g	235°~243°C/18mmHg	淡黃色結晶}混合無色結晶大部分}物

溜出量이 가장 많은 溜分-3 에 대한 分析結果는 acid value=0, ester value=723, 分子量=234(氷點降下法)이었다.

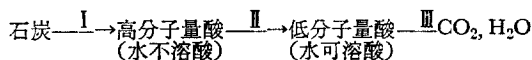
有機酸을 MEK 로 抽出한 후 MEK 를 溜去시키는

過程에서 생긴 結晶一部, 90時間동안 無水 methanol 과 還流시킨 ester 化 過程에서 얻은 一部 ester, 加壓 ester 化 후 減壓分溜에서 얻은 溜分 등에 대한 I.R. Spectra 를 benzene 系 polycarboxylic acids 의 標準 spectra 와 比較한 結果, 試料들이 單一物質로 생각되지는 않으나 大略으로 benzene 系 tri 以上の polycarboxylic acids 임을 推測할 수 있어 本 酸化反應에서의 主生成物도 역시 瀝青炭 酸化生成物과 類似함을 알 수 있다.

IV. 實驗結果의 考察

以上の 實驗을 통해서 보면, 國產無煙炭의 酸化에 의한 有機酸의 製造條件은 瀝青炭의 경우보다 多少 苛烈한 條件(反應壓力, 時間 등은 비슷하나, 反應溫度는 瀝青炭의 경우 200°~250°C)에서 行해야 함을 알 수 있고(本實驗範圍內에서 長省炭의 경우), 最適條件은 反應溫度 270°C, 反應壓力 880 psig(約 60 atm), 反應時間 100 分, 初壓 220 psig 이었다.

石炭의 酸化는 대략 다음과 같이 나타낼 수 있다. 第1段階에서는 石炭이 酸化되어 高分子量酸(水不溶酸)으로 變하고 이 高分子量酸이 다시 酸化되어 低分子量酸(水可溶酸)으로 變하여, 最後段階에서는 이 低分子量酸이 炭酸가스과 물로 分解된다. 즉,



酸化反應이 不充分하면 高分子量酸의 生成量이 많고 低分子量酸의 生成量이 減少할 것이며, 또한 酸化反應이 너무 지나치면 目的物인 低分子量酸의 酸化分解가 일어나서 收率低下를 초래할 것이 예측된다. 本實驗에서 反應溫度, 壓力 및 反應時間과 收率과의 關係에 있어 어느 極大值가 存在한다는 것은 이런 觀點에서 이를 說明할 수 있다.

國產炭中에서 興田炭, 寧越炭, 長省炭, 道溪炭, 鐵岩炭, 威太炭 등에 대한 實驗에서는 같은 條件下에서 寧越炭이 가장 좋은 收率을 나타냈으며, 確認하지 못한 水不溶酸分을 除外한 水可溶酸의 收率이 寧越炭의 경우, 約 40 % (無水無灰炭에 대하여)를 나타냈으며 瀝靑炭의 경우, 60 % 以上인 것에 比하면 收量은 적으나, 우리 나라產 無煙炭도 有機酸製造 原料로 利用될 수 있음을 말하고 있다.

石炭種類와 酸化에 의한 有機酸收率과의 關係를 볼 때 그 石炭의 工業分析値와는 相關性이 없다. 結局 石炭의 構造와 關連된 問題로 생각된다. 다만 本實驗에서 最高의 有機酸 收率을 나타내는 寧越炭이 二酸化炭素의 還元性으로 比較한 國產無煙炭의 反應性試驗에서 그 反應性이 다른 炭에 比하여 第一 優秀하였다¹²⁾는 結果와 一致하는 것은 興味있는 일이다.

本研究에 使用한 原料炭을 제공하여 주신 石公技術研究所 宋泰潤所長 및 當時 金屬燃料研究所 韓泰熙博士와, I. R. Spectra를 얻는데 수고하여 주신 國立工業研究所 高分子研究室 諸位께 깊은 謝意를 表하는 바입니다.

參 考 文 獻

- 1) Bone, Proc. Roy. Soc. **110A**, 537(1926)
- 2) Montgomery, R. S., Siemknecht, P. I., J. Ind. Chem. **47**, 1274(1955)
- 3) Howard, H. C., "Chemistry of Coal Utilization", 363~74 (1945)
- 4) Howard, H. C., Savich, J. R., J. Ind. Chem. **44** 1409 (1952)
- 5) Roy, A. N., Howard, H. C., J. Am. Chem. Soc. **74** 3239 (1952)
- 6) 神谷佳男, 日工化, **59** 197(1956)
- 7) 神谷佳男, ibid. **61** 1169(1958)
- 8) 安東新午, 神谷佳男, 日燃協 **38** 638 (1959)
- 9) Smith, R. C., Howard, H. C. J. Am. Chem. Soc. **59**, 236 (1937)
- 10) Kinney, C. R., Ockert, K. F., Ind. Eng. Chem. **48**, 327 (1956)
- 11) 舟阪渡, 石炭化學工業 **100** (1960)
- 12) 韓泰熙, 大韓化學會誌 **7**, 288(1963)