

글리세린아세라트(아세틴)의 합성에 미치는 여러가지 무기염촉매의 영향

박철웅, 강효일, 최광, 황영수

글리세린아세라트(아세틴)는 점결제, 가소제, 연유첨가제, 부풀음제, 안정제, 용매제, 추출제, 살균제 등으로 광범히 리용되고있다.[1]

아세틴은 전통적으로 질은류산을 촉매로 하여 글리세린과 초산으로부터 합성하였다.[2, 3] 그러나 이 과정에 부반응이 일어나 제품의 색이 변하고 정제하기 힘들며 산에 의한 장치부식과 환경오염을 동반할수 있다. 따라서 류산을 대신하는 새로운 촉매를 개발하는것이 중요하다. 루이스산촉매는 반응시간이 짧고 생성물처리가 간단하여 거둢률이 높고 제품의 질이 좋으며 환경오염도 없는 우점이 있다.

우리는 여러가지 루이스산촉매를 리용하여 글리세린과 초산을 에스테르화할 때 적합한 촉매를 선정하였다.

실험 방법

시약으로는 철암모니움명반($(\text{NH}_4)\cdot\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 류산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 명반($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 류산담지실리카겔, 석유에테르, 벤졸, 톨루올, 글리세린, 빙초산을 리용하였다.

류산담지실리카겔은 98% 류산에 실리카겔을 넣고 1h동안 교반한 다음 하루밤동안 방치하고 물로 여러번 세척건조시켜 얻었다.

500mL들이 플라스크에 글리세린 30g(327mmol)과 빙초산 100g(1.6mol), 촉매 1g, 벤졸 100mL를 넣고 물분리기와 팽각기를 설치한다. 반응물을 교반하면서 물이 더이상 생기지 않을 때까지(7h정도) 반응시킨다.

반응액을 분액깔때기에 넣은 다음 물 100mL와 벤졸 100mL를 넣고 물층을 분리한다. 이것을 다시 벤졸 100mL로 물층을 분리하여 처음에 분리한 벤졸층과 합친다. 5% 탄산수소나트륨용액으로 2회 세척하고 다시 물로 세척하여 pH를 5~7정도로 맞춘다. 벤졸층을 무수염화칼슘으로 하루밤동안 건조시킨 다음 증류하여 벤졸을 제거한 후 다시 진공증류(0.933~1.22kPa)하여 178~180℃의 류분을 받는다.

생성된 아세틴에서 모노체 : 디체 : 트리체는 대체로 20 : 65 : 15이다.

아세틴의 거둢률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{거둢률} = \frac{\text{초산글리세리드의 물질량}}{\text{글리세린의 물질량}} \times 100$$

실험결과 및 해석

촉매의 영향 여러가지 촉매로 초산과 글리세린을 에스테르화반응시킬 때 아세틴의 거뒀름에 미치는 촉매의 영향은 표 1과 같다.

표 1. 아세틴거뒀름에 미치는 촉매의 영향

촉매	—	염화아연	류산아연	철암모니움명반	명반	류산담지실리카겔
거뒀름/%	45.7	54.6	55.8	56.8	78.1	80.6

표 1에서 보는바와 같이 명반과 류산담지실리카겔을 촉매로 리용할 때 아세틴의 거뒀름이 다른 촉매들을 리용할 때보다 비교적 높다. 그러나 류산담지실리카겔을 촉매로 리용하는 경우 류산에 의한 탄화작용이 일어나면서 반응액이 검은색을 띠게 된다. 명반을 리용한 경우 반응후 반응액을 식히면 다시 결정으로 석출되며 반응액의 색도 투명한 황색을 띤다. 따라서 적합한 촉매로 명반을 선정하였다.

촉매량의 영향 아세틴의 거뒀름에 미치는 촉매량의 영향은 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 촉매량이 많아짐에 따라 아세틴의 거뒀름이 증가하다가 1g(글리세린의 3%)이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 촉매량을 글리세린의 3%로 하였다.

공비탈수용매의 영향 아세틴의 거뒀름에 미치는 공비탈수용매의 영향은 표 3과 같다.

표 2. 아세틴의 거뒀름에 미치는
촉매량의 영향

촉매량/g	0.5	1.0	1.5	2.0
거뒀름/%	52.4	78.2	78.8	80.4

표 3. 아세틴의 거뒀름에 미치는
공비탈수용매의 영향

공비용매	석유에테르	벤졸	톨루올
거뒀름/%	75.2	78.2	82.2

표 3에서 보는바와 같이 석유에테르, 벤졸, 톨루올은 모두 좋은 공비탈수용매이다.

촉매반복리용회수의 영향 아세틴의 거뒀름에 미치는 촉매반복리용회수의 영향은 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 촉매를 반복리용하는 경우 촉매활성이 크게 감소한다.

표 4. 아세틴의 거뒀름에 미치는
촉매반복리용회수의 영향

반복리용회수/회	1	2	3
거뒀름/%	78.2	64.4	50.8

맺 는 말

아세틴합성에서 명반으로 류산촉매를 대신할수 있다. 최적반응조건을 보면 촉매량은 글리세린량의 3%, 공비탈수용매는 벤졸, 반응시간은 7h이며 이때 거뒀름은 78.2%이다.

참 고 문 헌

- [1] M. Balaraju; Fuel Processing Technology, 91, 249, 2010.
- [2] 邓克俭 等; 化学世界, 39, 4, 180, 1998.
- [3] 张敏 等; 合成化学, 9, 5, 469, 1992.

Effect of Inorganic Salt Catalyst on Synthesis of Glycerol Acetate(Acetin)

Pak Chol Ung, Kang Hyo Il, Choe Kwang and Hwang Yong Su

In synthesis of acetin can alum($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) be used instead of sulfuric acid.

The optimum reaction conditions are as follows: the amount of catalyst is 3% of glycerol, the azeotropic dehydration solution is benzene and the reaction time is 7h. Under these conditions, the yield is 78.2%.

Key words: glycerol acetate, catalyst, alum