

수소류산나트륨을 리용한 폴리옥시메틸렌 디메틸에테르의 합성

장우주, 홍영범, 진국철

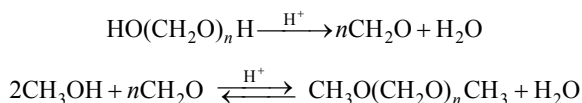
지금 세계적으로 연료를 절약하면서도 환경오염이 없는 연유첨가제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고있다. 최근에 새롭게 개발된 폴리옥시메틸렌디메틸에테르(PODE_n, $n=2\sim5$)는 세탄가가 높고 물성이 디젤유와 유사하며 메틸알콜을 원료로 하기때문에 전망성이 매우 좋은 연유첨가제로 주목되고있다.[1]

지금까지 PODE_n을 합성하기 위한 여러가지 방법이 제기되었는데 일반적으로 류산을 촉매로 리용하는것으로 하여 장치부식이 심하고 생성물의 후처리에 많은 영향을 준다.[2]

우리는 고체산촉매인 수소류산나트륨수화물을 리용하여 포름알데히드와 메틸알콜로부터 PODE_{2~5}를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

기구로는 수열합성반응기, 온도계, 기체크로마토분석기(《GC 2010》 모세관가스크로마토장치, 분리탑: SE 54, 내경 0.32mm, 길이 30m, 시료주입온도 230℃, 불꽃이온화검출기), 가열조와 자석교반기를, 시약으로는 포름알데히드, 메틸알콜(화학순)과 수소류산나트륨수화물(자체합성)을 리용하였다. 합성반응식은 다음과 같다.



무수류산나트륨을 같은 물질량의 19% 류산에 용해시킨 용액을 120℃에서 증발농축하고 얻어진 고체생성물을 물로 세척액의 pH가 7정도로 될 때까지 충분히 세척하고 건조시키면 흰색의 수소류산나트륨수화물이 얻어진다.[3] 수열합성반응기에 원료들을 넣고 600r/min의 속도로 자석교반하면서 1~9h동안 가열한 다음 반응기를 충분히 냉각시켰다. 반응기를 해체하고 생성물에서 액체와 고체류분을 갈라냈다. 고체류분은 수소류산나트륨촉매이므로 재결정화하여 재생리용하였다. 연유첨가제로 쓰이는 PODE_{2~5}는 끓음점이 105~242℃에 있다.(표 1)

표 1. PODE_n의 끓음점[2]

PODE _n	PODE ₁	PODE ₂	PODE ₃	PODE ₄	PODE ₅
끓음점/℃	42	105	156	202	242

그러므로 액체류분은 정류탑에서 정류하여 105~242℃의 류분을 받고 나머지는 반응기에 되돌려 출발원료로 다시 리용하였다. 합성에서 PODE_{2~5}의 거둬들은 기체크로마토그래프분석방법을 리용하여 판정하였다.

실험결과 및 고찰

반응온도의 영향 포름알데히드와 메틸알콜의 물질량비 2, 반응시간 5h인 조건에서 수소류산나트륨수화물을 메틸알콜물질량의 3%정도 혼합하고 반응온도를 변화시켰을 때 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 증가하다가 120°C 에서부터는 다시 감소하기 시작하였다. 이것은 반응이 발열반응이므로 온도증가가 평형을 역반응쪽으로 옮겨가게 하기때문이며 특히는 PODE_n 의 옥시메틸렌사슬이 120°C 이상에서는 불안정하여 성장하지 못하고 계속 끊어지기때문이다. 그러므로 적합한 반응온도를 120°C 로 하였다.

반응시간의 영향 반응온도 120°C , 포름알데히드/메틸알콜물질량비 2인 조건에서 메틸알콜물질량의 3%에 해당하는 수소류산나트륨수화물을 넣고 반응시간을 변화시켰을 때 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

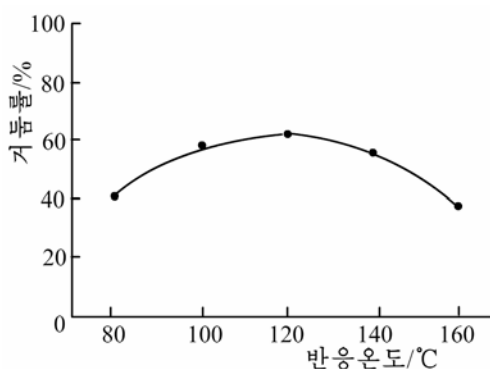


그림 1. 반응온도에 따르는 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화

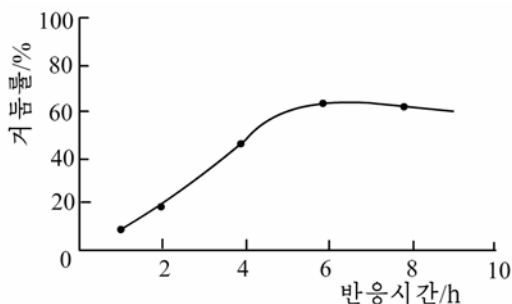


그림 2. 반응시간에 따르는 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화

그림 2에서 보는바와 같이 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 반응시간이 길어짐에 따라 증가하다가 6h이상에서는 거의 변화가 없었다. 이것은 파라포름이 분해되어 생긴 포름알데히드가 거의 모두 소비되었기때문이다. 그러므로 적합한 반응시간을 6h로 하였다.

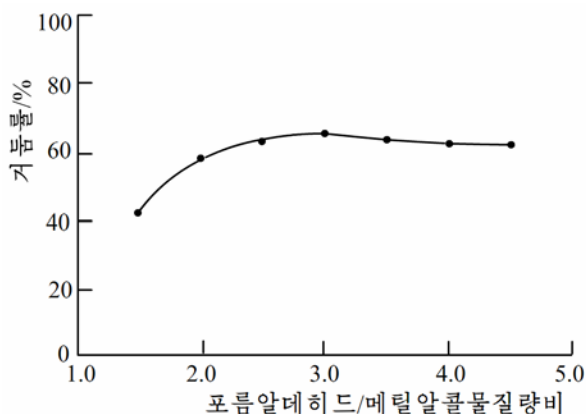


그림 3. 물질량비에 따르는 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화

포름알데히드와 메틸알콜의 물질량비의 영향 반응온도 120°C , 반응시간 6h인 조건에서 메틸알콜물질량의 3%에 해당하는 수소류산나트륨수화물을 넣고 포름알데히드와 메틸알콜의 물질량비를 변화시켰을 때 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 거둬들변화는 증가하다가 3.0이상에서는 서서히 감소한다.

이것은 물질량비가 더 증가하면 중합도가 2~5인 요구하는 PODE_n 이 아니라 중합도가 6.0이상인 물질이 많이 생겨나기때문이다. 그러므로 적합한 물질량비를 3.0으로 하였다.

촉매량의 영향 포름알데히드와 메틸알콜의 물질량비 3, 반응온도 120°C , 반응시간 6h인 조건에서 촉매인 수소류산나트륨수화물의 량(메틸알콜의 물질량의 백분율)을 변화시켰을 때 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 거둬들이 증가하다가 2.5% 이상에서는 변화가 거의 없다. 이것은 수소류산나트륨수화물이 촉매작용과 탈수제의 작용을 동시에 하는데 이만한 량이면 두가지 작용을 충분히 나타내기때문이다. 그러므로 적합한 촉매량을 메틸알콜물질량의 2.5%로 정하였다.

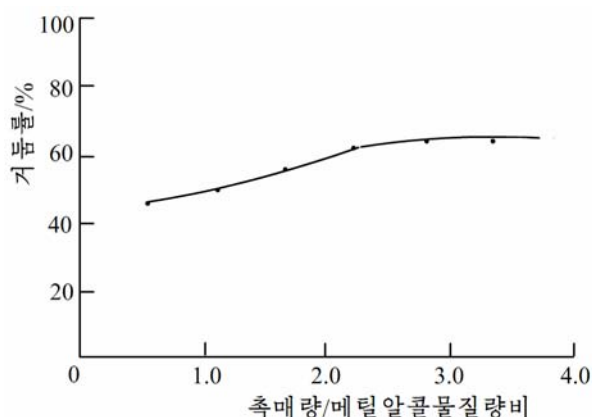


그림 4. 촉매량에 따르는 $\text{PODE}_{2\sim5}$ 의 거둬들변화

맺 는 말

수소류산나트륨수화물을 촉매로 하고 메틸알콜과 포름알데히드를 리용하여 $\text{PODE}_n(n=2\sim5)$ 을 합성하였다. 합리적인 반응조건은 포름알데히드와 메틸알콜의 물질량비 3, 반응시간 6h, 반응온도 120°C , 촉매량 $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2.5%(메틸알콜물질량을 100으로 한 것)이며 이때 거둬들은 69%정도이다.

참 고 문 헌

- [1] Huaju Li et al.; Applied Catalysis, B 165, 466, 2015.
- [2] 刘振宇 等; 化工进展, 2, 29, 193, 2010.
- [3] 蔡述兰 等; 化工时刊, 47, 2, 24, 2010.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ether by Using Sodium Hydrogen Sulfate

Jang U Ju, Hong Yong Bom and Jin Kuk Chol

We synthesized polyoxymethylene dimethyl ether from formaldehyde and methanol by using sodium hydrogen sulfate as catalyst.

Key words : polyoxymethylene dimethyl ether, sodium hydrogen sulfate, paraform