

티란계복합촉매에 의한 비스(2-에틸헥실) 테레프탈산에스테르의 합성

김용학, 정광록

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《화학공업부문에서는 경제조직사업을 짜고들어 인민생활향상에 필요한 섬유와 합성수지, 각종 기초화학제품들을 원만히 생산보장하여야 합니다.》

비스(2-에틸헥실)테레프탈산에스테르(DOTP)는 가소성이 좋고 독성이 없는 녹색 환경적인 가소제이다. 이것은 테레프탈산(TPA)과 2-에틸헥사놀의 직접에스테르화반응으로 합성하는데 여기에 리용되는 많은 촉매[2-5]가 연구개발되었지만 거둬들이지 못한 것이 결함이다.

우리는 티란계복합촉매[1]를 리용하여 PET수지를 알카리분해하여 얻은 TPA로부터 DOTP를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 테레프탈산(공업순), 2-에틸헥사놀(공업순), 테트라이소프로폭시티탄(분석순), 테트라부톡시티탄(분석순), 가성카리(분석순), 차아린산나트륨(공업순), 탄산나트륨(공업순), 과산화수소(공업순, 50%), 탈이온수를, 기구로는 불수강가압반응기, 자동온도조절자석교반기(《DF-101S》), 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 진공뿔프, 3구둥근밀플라스크를 리용하였다.

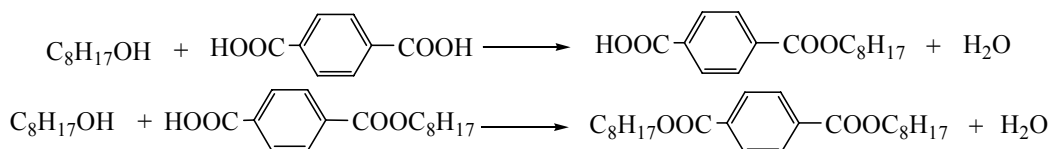
합성방법은 다음과 같다. 21.4g의 TPA와 38.6g의 2-에틸헥사놀을 교반기가 설치된 0.2L의 가압반응기에 넣고 교반시키면서 예비가열한다. 0.5L 가압반응기에 12g의 2-에틸헥사놀을 넣고 180℃까지 가열한 후 0.08g의 티란계복합촉매와 0.10g의 차아린산나트륨을 넣는다. 반응기안의 온도는 180~210℃로, 압력은 0.02~0.15MPa로 유지하면서 에스테르화반응을 진행시킨다. 일정한 시간간격으로 시료를 취하여 분석하면서 산가가 0.4mg/g보다 작을 때 에스테르화반응을 끝낸다. 진공뿔프로 0.01MPa에서 과잉의 알콜을 제거한다.

다음 가압반응기의 온도가 95℃로 되었을 때 조에스테르를 500mL 3구둥근밀플라스크에 옮기고 4% 탄산나트륨용액을 넣어 중화시킨다. 교반을 30min동안 진행하고 15min동안 분출시킨다. 다음 여기에 50mL의 탈이온수를 넣고 세척한다. 20min동안 교반한 후 15min동안 분출시킨다. 에스테르화반응용액을 증류가마에 넣고 265~285℃에서 진공증류(진공도 0.01MPa, 증류시간 4~5h)하여 푸른황색의 조제품을 얻는다. 조제품에 1.5~2.0질량%의 과산화수소용액(50%수용액)을 넣고 40~70min동안 탈색시킨다.

DOTP의 거둬들이는 리론적으로 생성되어야 할 물량에 대한 실제 생성된 물량의 백분율로 결정하였다. 정제된 DOTP의 IR흡수스펙트르는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 측정하였다.

실험결과 및 고찰

테레프탈산과 2-에틸헥사놀로부터 DOTP합성반응식은 다음과 같다.



티탄계복합촉매조성의 영향 TPA : 2-에틸헥사놀=1 : 2.5, 반응시간 6h, 반응온도 210℃, 교반속도 500r/min, 촉매농도 0.5질량%인 조건에서 티탄계복합촉매의 조성변화에 따르는 생성물의 거동률변화는 표 1과 같다.

표 1. 티탄계복합촉매의 조성변화에 따르는 생성물의 거동률변화

| 테트라부톡시티탄 : 테트라이소프로폭시티탄 | 1 : 1 | 1 : 2 | 1 : 3 | 1 : 4 | 1 : 5 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 거동률/% | 90 | 93 | 95 | 96.2 | 96 |

표 1에서 보는바와 같이 테트라이소프로폭시티탄의 함량이 높아짐에 따라 생성물의 거동률이 증가하다가 티탄계복합촉매의 조성이 1 : 4일 때 제일 높고 그 이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 이것은 이 조성에서 촉매의 활성이 최대로 된다는것을 보여준다. 그러므로 합리적인 티탄계복합촉매의 조성은 1 : 4이다.

티탄계복합촉매농도의 영향 TPA : 2-에틸헥사놀=1 : 2.5, 반응시간 6h, 반응온도 210℃, 교반속도 500r/min인 조건에서 티탄계복합촉매(테트라부톡시티탄:테트라이소프로폭시티탄=1 : 4)의 농도변화에 따르는 생성물의 거동률변화는 표 2와 같다.

표 2. 티탄계복합촉매의 농도변화에 따르는 생성물의 거동률변화

| 촉매농도/질량% | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
|----------|------|------|------|------|------|
| 거동률/% | 85.8 | 90.6 | 95.8 | 98.0 | 98.0 |

표 2에서 보는바와 같이 티탄계복합촉매의 촉매농도가 증가함에 따라 생성물의 거동률은 증가하다가 0.4질량%이상에서는 거의나 변화가 없다. 따라서 TPA에 대하여 합리적인 촉매농도는 0.4질량%이다.

교반속도의 영향 TPA : 2-에틸헥사놀 (물질량비)=1 : 2.4, 반응시간 6h, 반응온도 200℃, 티탄계복합촉매농도 0.4질량%인 조건에서 교반속도에 따르는 생성물의 거동률변화는 표 3과 같다.

표 3. 교반속도에 따르는 생성물의 거동률변화

| 교반속도/(r·min ⁻¹) | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| 전환률/% | 85.6 | 92.8 | 95.9 | 96.0 | 96.1 |

표 3에서 보는바와 같이 600r/min이상에서는 반응시간내에 거동률변화가 거의나 없다는것을 알수 있다. 그러므로 합리적인 교반속도는 600r/min이다.

물질량비의 영향 반응시간 6h, 반응온도 200℃, 교반속도 600r/min, 촉매농도 0.4질량%인 조건에서 TPA : 2-에틸헥사놀에 따르는 생성물의 거동률변화는 표 4와 같다.

표 4. 물질량비에 따르는 DOTP의 거둬들임률

| 물질량비(TPA : 2-에틸헥사놀) | 1 : 2.2 | 1 : 2.4 | 1 : 2.6 | 1 : 2.8 | 1 : 3.0 |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 거둬들임률/% | 91.5 | 93.6 | 97.8 | 97.7 | 97.6 |

표 4에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들임률변화는 TPA:2-에틸헥사놀(물질량비)=1:2.6 이상에서 거의 없다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 1:2.6이다.

반응온도의 영향 TPA:2-에틸헥사놀=1:2.6, 반응시간 6h, 교반속도 600r/min, 촉매 농도 0.4질량%인 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임률변화는 그림 1과 같다.

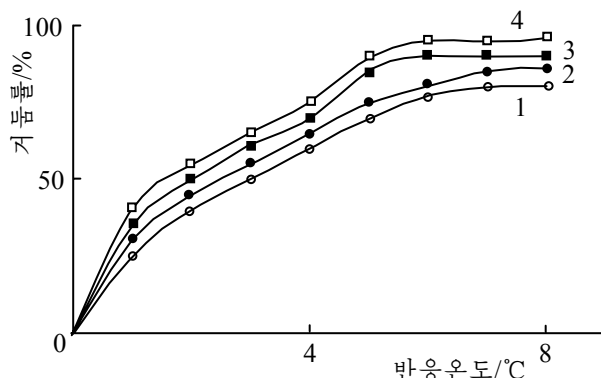


그림 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임률변화

반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둬들임률은 급격히 증가하다가 210°C에서 가장 높다는것을 알수 있다. 그러나 반응온도가 지나치게 높으면 부반응이 일어나 DOTP의 착색 현상이 나타나 제품의 거둬들임률과 질을 떨어뜨린다. 그러므로 에스테르교환법에 의한 DOTP제조과정의 최적반응온도는 210°C로 볼수 있다.

IR스펙트럼에 의한 생성물분석 생성물의 IR스펙트럼은 그림 2와 같다.

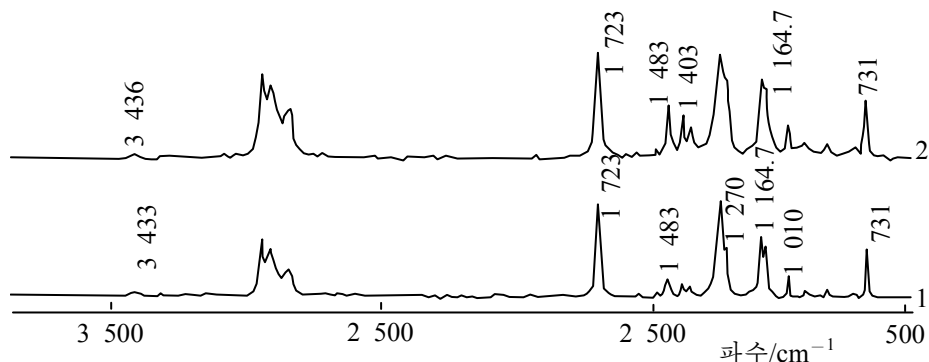


그림 2. 생성물의 IR스펙트럼

1, 2는 표준물질과 생성물인 경우

1 723cm⁻¹은 에스테르기의 C=O신축진동, 1 270, 1 164.7cm⁻¹은 에스테르기의 C-O신축진동, 1 483, 1 408, 1 391cm⁻¹은 벤졸고리의 골격진동, 2 950, 2 830cm⁻¹은 -CH₃, -CH₂-기의 신축진동, 731.52cm⁻¹은 벤졸고리의 파라위치치환특성흡수띠인데 이것은 표준물질의 IR스펙트럼과 완전히 일치한다. 따라서 IR스펙트럼분석으로부터 생성물이 비스(2-에틸헥실)테레프탈산에스테르(DOTP)라는것을 확인할수 있다.

맺 는 말

티탄계 복합촉매와 테레프탈산(TPA)과 2-에틸헥사놀의 에스테르화반응을 리용하여 비스(2-에틸헥실)테레프탈산에스테르(DOTP)를 합성하였다. DOTP합성반응의 최적조건은 촉매농도 0.4질량%(테트라부톡시티탄 : 테트라이소프로폭시티탄=1 : 4), 교반속도 600r/min, 반응온도 210℃, 반응시간 6h, TPA : 2-에틸헥사놀(물질량비)=1 : 2.6이다. IR스펙트럼분석으로부터 제조한 물질이 비스(2-에틸헥실)테레프탈산에스테르(DOTP)라는것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 66, 2, 45, 주체109(2020).
- [2] 杭春涛; CN 104610063 A, 2015.
- [3] 郑根武; CN 104722248 A, 2015.
- [4] 向本桥; CN 102010337 A, 2011.
- [5] 陈晋阳; CN 102617352 A, 2012.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Bis(2-Ethyl Hexyl) Terephthalate by Titanium Based Complex Catalyst

Kim Yong Hak, Jong Kwang Rok

We established the synthesis method of bis(2-ethyl hexyl) terephthalate by using titanium based complex catalyst. The optimum conditions are as follows: the concentration of catalyst is 0.4wt%(tetrabutoxy titanate : tetraiso-propoxy titanate 1 : 4), the stirring rate is 600r/min, the reaction temperature is 210℃, the reaction time is 6h and the molar ratio of terephthalic acid and 2-ethyl hexanol is 1 : 2.6.

Keywords: synthesis, bis(2-ethyl hexyl) terephthalate, titanium based complex catalyst