

## 피리딘중화법에 의한 테트라이소프로폭시티란의 합성

김 용 학

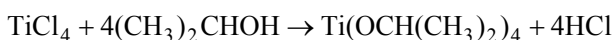
테트라이소프로폭시티란은 유리병생산에서 유리병세기강화용피복제[1]로, 유기합성에서 에스테르화교환반응의 촉매[2, 3]로 널리 이용되고있다.

테트라이소프로폭시티란합성법에는 반응과정에 생기는 염화수소를 제거하는 방식에 따라 나트륨법과 암모늄법이 널리 알려져있지만 반응의 거동률이 낮고 합성공정이 복잡한 결함이 있다.

우리는 부산물로 생성되는 염화수소를 피리딘으로 중화시키는 반응공정에서 제품의 거동률과 순도를 높이기 위한 연구를 진행하고 반응의 최적조건을 확정하였다.

### 실 험 방 법

시약으로는  $\text{TiCl}_4$ (화학순),  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (분석순), 벤졸(분석순), 피리딘(분석순)을 이용하였다.



테트라이소프로폭시티란의 합성방법은 다음과 같다.

정제질소로 충분히 치환시킨 3구플라스크에 70g의 이소프로필알콜과 160g의 피리딘을 넣고 얼음-소금욕에서 랭각시킨다. 다음 55g의 4염화티란을 천천히 적하한다. 이때 많은 량의 염화수소기체가 발생하면서 누르고 흰 반고체상태의 반응생성물이 형성된다. 또한 교반하기가 매우 어려워므로 100g의 이소프로필알콜과 250g의 벤졸을 넣으면 약간 누런색의 맑은 용액이 형성되면서 교반하기가 쉬워진다. 반응물의 온도를  $80^\circ\text{C}$ 까지 높이고 4h동안 더 반응시킨다. 반응을 끝낸 다음 려과하여 피리딘염산염을 분리하고 려액을 진공증류하여 미반응알콜과 용매들을 제거한다.

시료중의 Ti함량은 EDTA역적정법으로, Cl함량은 질산은역적정법으로 분석하였다.

### 실험결과 및 고찰

피리딘량의 영향 반응과정에 생성된 염화수소를 중화하는데 쓰이는 유기염기인 피리딘 량에 따르는 생성물의 거동률변화는 표 1과 같다.

표 1. 피리딘량에 따르는 생성물의 거동률변화

4염화티란 : 피리딘(물질량비)	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
거동률/%	60.5	85.4	90.0	94.8	95.1	94.4

4염화티란 : 이소프로필알콜(물질량비)=1 : 5.0, 반응시간 8h, 반응온도  $35^\circ\text{C}$

표 1에서 보는바와 같이 4염화티란 : 피리딘의 물질량비가 1 : 5일 때 생성물의 거동률이 가장 높았다. 이것은 피리딘이 생성된 염화수소와 거의나 물질량비로 반응하여 부반응을 줄이기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 합리적인 4염화티란 : 피리딘의 물질량비

는 1 : 5라고 볼수 있다.

반응온도와 시간의 영향 각이한 온도에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도 40℃, 반응시간 6h에서 생성물의 거둬들이 가장 높다. 40℃이상에서는 생성된 염화수소와 생성물과의 부반응이 우세하게 일어나 거둬들이 감소한다고 볼수 있다. 그러므로 합리적인 반응온도는 40℃, 반응시간은 6h라고 볼수 있다.

4염화티탄과 이소프로필알콜의 물질량비의 영향 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화를 고찰하였다.(그림 2)

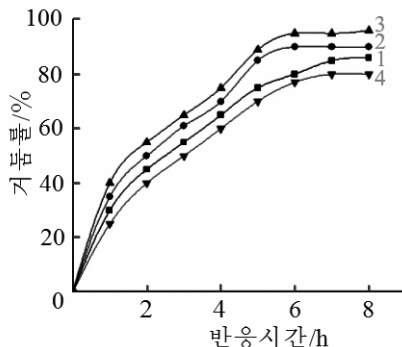


그림 1. 각이한 온도에서 반응시간에

따르는 생성물의 거둬들변화

1-4는 반응온도가 각각 20, 30, 40, 50℃인 경우, 1-3은 물질량비가 각각 1 : 4.0, 1 : 4.5, 1 : 5.0인 경우,

4염화티탄 : 이소프로필알콜(물질량비)=1 : 5.0,

4염화티탄 : 피리딘(물질량비)=1 : 5

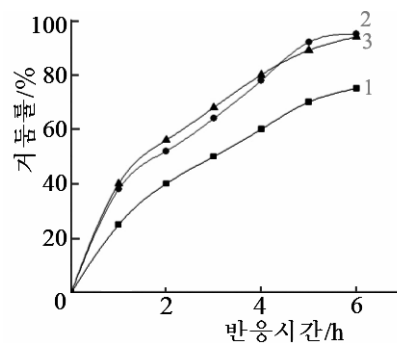


그림 2. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들의 변화

반응온도 : 40℃, 반응시간 : 6h,

4염화티탄 : 피리딘(물질량비)=1 : 5

그림 2에서 보는바와 같이 4염화티탄과 이소프로필알콜의 물질량비 1 : 4.5에서 생성물의 거둬들이 가장 높으며 그 이상에서는 거둬들에서 거의나 변화가 없다. 그러므로 생성물의 합성반응에서 4염화티탄과 이소프로필알콜의 합리적인 물질량비는 1 : 4.5이라고 볼수 있다.

테트라이소프로폭시티탄의 원소분석 생성물의 원소분석결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 원소분석결과는 선행연구값과 거의나 일치한다. 따라서 테트라이소프로폭시티탄이 매우 높은 순도로 합성되었다는것을 알수 있다.

표 2. 테트라이소프로폭시티탄의 원소분석결과

성분	Ti함량/%	i-프로폭시기함량/%	Cl함량/%
실험값	18.14	81.82	0.04
선행연구값[2]	18.15	81.83	0.02

테트라이소프로폭시티탄피복층의 효과 테트라이소프로폭시티탄피복층이 유리병세기에 미치는 영향은 표 3과 같다. 표 3에서 보는바와 같이 합성한 테트라이소프로폭시티탄으로 피복하면 유리병의 평균내압세기, 최소내압세기, 충격파괴를 등의 지표에서 도포전보다 성능이 훨씬 개선된다.

표 3. 테트라이소프로폭시티탄피복층이 유리병세기에 미치는 영향

성 능	도포 전	도포 후
평균내압세기/MPa	1.6	1.8
최소내압세기/MPa	0.8	1.2
충격파괴률/%	50	10

이로부터 테트라이소프로폭시티탄을 피복재료로 리용하면 유리균열을 메워줄뿐 아니라 유리병의 세기를 높여준다는것을 알수 있다.

### 맺 는 말

테트라이소프로폭시티탄을 합성할 때의 합리적인 반응조건은 반응온도 40℃, 4염화티탄과 이소프로필알콜의 물질량비 1 : 4.5, 반응시간 6h, 4염화티탄과 피리딘의 물질량비 1 : 5이다. 합성한 테트라이소프로폭시티탄의 거둬들은 95%이다.

테트라이소프로폭시티탄을 피복재료로 리용하면 유리병의 세기를 훨씬 높일수 있다.

### 참 고 문 헌

- [1] 리윤희 등; 유리결면처리기술, 공업출판사, 206~208, 주체99(2010).
- [2] 杭春涛; CN 104610063 A, 2015.
- [3] 郑根武; CN 104722248 A, 2015.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

## Synthesis of Tetra-*i*-Propoxy Titanate by Using Pyridine as the Neutralization Agent

Kim Yong Hak

We studied the synthesis process of tetra-*i*-propoxy titanate by using pyridine as the neutralization agent.

The optimum conditions are the reaction temperature 40℃, the molar ratio of titanium tetrachloride and tetra-*i*-propanol 1 : 4.5, the reaction time 6h and the molar ratio of titanium tetrachloride and pyridine 1 : 5, and the yield of tetra-*i*-propoxy titanate is 95%.

Keywords: synthesis, *i*-propoxy titanate, pyridine, neutralization agent