

니오비움산에 담지한 월프라모린산촉매에 의한 글리세린의 아세틸화

강효일, 박철웅, 동은성, 황영수

위대한 령도자 김정일 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《세계최신과학기술의 성과를 널리 받아들이지 않고서는 나라의 과학기술을 최단기간에 전반적으로 세계적수준에 올려세울수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 500페이지)

글리세린의 아세틸화생성물은 모노아세틴, 디아세틴, 트리아세틴으로서 공업적응용분야가 대단히 넓다. 트리아세틴은 화장품, 연료첨가물 등에 광범히 응용되고있으며 모노아세틴과 디아세틴은 저온공학과 생분해성폴리에스테르생산에로 응용범위가 확대되고있다.

전통적인 에스테르화반응에서는 류산과 같은 강한 산촉매를 리용한다. 따라서 환경에 영향을 미치지 않도록 하기 위하여 액체산을 고체산으로 바꾸어야 하는데 현재 글리세린과 초산의 에스테르화반응을 비석과 이온교환수지, 류산기가 결합된 다공성실리카겔 등을 리용하여 진행시키는 방법들이 발표되고있다.[1-3]

헤테로폴리산의 하나인 월프라모린산($H_3PW_{12}O_{40}$)은 강한 산성과 구조적성질로 하여 산촉매로 널리 쓰이고있지만 비표면적($1\sim 10m^2/g$)이 작은 결함이 있다. 비표면적을 크게 하기 위하여 활성탄, 실리카겔, 비석, 고분자기질 등에 담지 및 고정화하기 위한 연구[4]들이 진행되고있다.

우리는 니오비움산에 담지시킨 월프라모린산촉매를 리용하여 글리세린과 초산의 에스테르화반응을 실현하였다.

실험 방법

촉매제조 필요한 량의 월프라모린산(TPA)을 메타놀(고체 1g당 메타놀 4mL)에 용해시키고 세계 교반하면서 니오비움산에 천천히 첨가한다. 과잉의 메타놀을 회전증발시켜 제거한다. 얻어진 고체를 $120^\circ C$ 에서 하루밤동안 건조시키고 $300^\circ C$ 에서 2h동안 소성한다. 촉매를 TPA/Nb_2O_5 으로 표시한다.

활성측정 글리세린의 아세틸화반응은 대기압, $40\sim 120^\circ C$ 에서 진행하였다. 5g의 글리세린과 9.78~29.34g의 초산을 100mL들이 플라스크에 넣고 0.2g의 촉매를 넣는다. 시간에 따라 시료를 분취하여 기체크로마토그래프와 불길이온검출기로 분석하였다.

글리세린의 전화률(%)과 선택률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\text{전화률} = \frac{\text{반응에 참가한 글리세린의 물질량}}{\text{첨가한 글리세린의 물질량}} \times 100$$

$$\text{선택률} = \frac{\text{목적하는 물질의 물질량}}{\text{생성물의 물질량}} \times 100$$

실험결과 및 고찰

촉매의 구조 TPA/Nb₂O₅촉매의 IR 흡수 스펙트르는 그림 1과 같다

그림 1에서 보는바와 같이 TPA함량이 높아짐에 따라 월프라모린산의 케긴(Keggin)이온의 특성파수 1 081cm⁻¹(P-O_a의 신축진동), 981cm⁻¹(W-O_t의 신축진동), 887cm⁻¹(W-O_b-W의 신축진동), 799cm⁻¹(W-O_c-W의 신축진동)에서 흡수세기가 세진다. 이것은 니오비움산에 TPA가 침투되는동안 케긴구조가 보존된다는것을 보여준다.

TPA함량에 따르는 전화률과 선택률변화 TPA함량을 변화시키면서 반응시간에 따르는 글리세린의 전화률변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

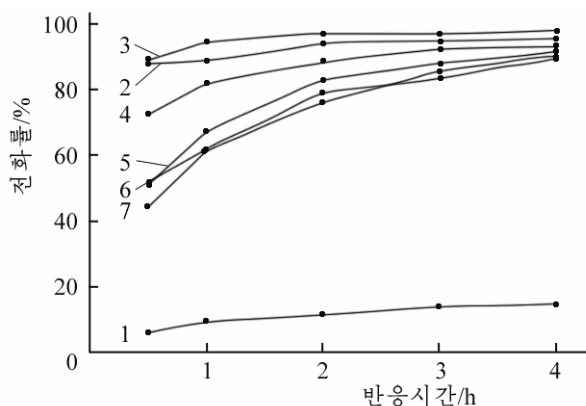


그림 2. 반응시간에 따르는 글리세린의 전화률변화

1-무촉매, 2-30% TPA/Nb₂O₅, 3-25% TPA/Nb₂O₅,
4-20% TPA/Nb₂O₅, 5-15% TPA/Nb₂O₅,
6-10% TPA/Nb₂O₅, 7-5% TPA/Nb₂O₅;
반응온도 120℃, 촉매첨가량 200mg,
글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5

반응시간에 따르는 선택률과 전화률변화 TPA함량이 25%일 때 반응시간에 따르는 선택률과 전화률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 반응초기에는 모노아세틴의 선택률이 높으며 반응시간이 길어짐에 따라 디 및 트리아세틴의 선택률이 높아진다. 디 및 트리아세틴의 선택률이 시간에 따라 증가하는것은 모노아세틴의 아세틸화반응이 1h동안에 완성되기때문이다. 또한 글리세린의 전화률은 시간이 길어짐에 따라 증가하는데 1~2h후에는 거의 일정해진다.

실험에서는 디 및 트리아세틴을 얻는것을 목적하므로 반응시간을 4h로 하였다.

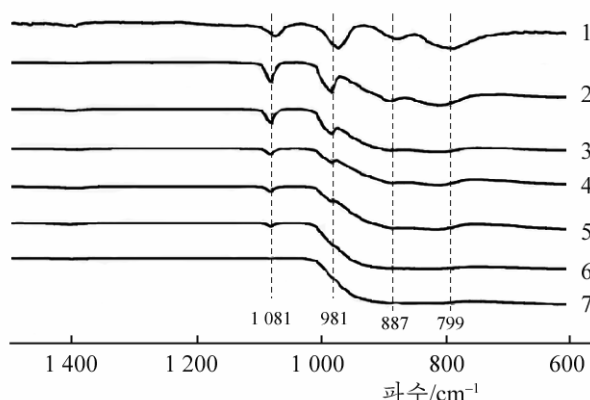


그림 1. TPA/Nb₂O₅촉매의 IR흡수스펙트르

1-TPA, 2-30% TPA/Nb₂O₅, 3-25% TPA/Nb₂O₅,
4-20% TPA/Nb₂O₅, 5-15% TPA/Nb₂O₅,
6-10% TPA/Nb₂O₅, 7-5% TPA/Nb₂O₅

그림 2에서 보는바와 같이 월프라모린산함량이 높아질수록 글리세린의 전화률이 커지다가 25%일 때 최대이다. 촉매가 없을 때에는 전화률이 4h후 겨우 14% 정도이다.

4h동안 반응시킨 후 니오비움에 고정된 TPA함량에 따르는 선택률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 TPA함량이 높아짐에 따라 모노아세틴의 량은 감소하고 디 및 트리아세틴의 량은 증가하는데 TPA함량이 25%일 때 최소 및 최대로 된다. 따라서 TPA의 함량을 25%로 하였다.

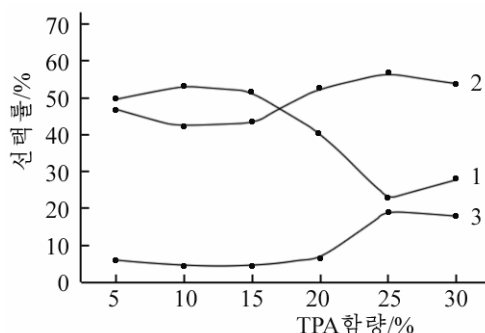


그림 3. TPA 함량에 따르는 선택률 변화
1-모노아세틴, 2-디아세틴, 3-트리아세틴;
반응 온도 120°C, 촉매 첨가량 200mg,
글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5

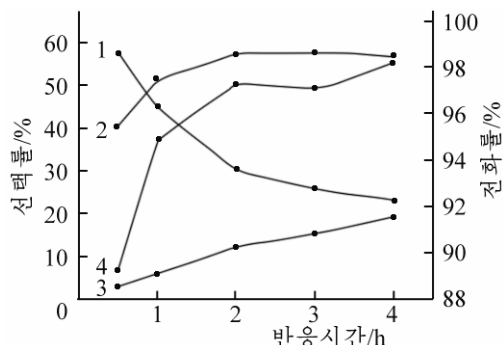


그림 4. 반응 시간에 따르는 선택률과 전하율 변화
1-모노아세틴, 2-디아세틴, 3-트리아세틴,
4-전하율; 반응 온도 120°C, 촉매 첨가량 200mg,
글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5

반응 온도의 영향 반응 온도에 따르는 선택률 변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 온도가 낮을 때에는 모노아세틴의 선택률이 높고 온도가 높아짐에 따라 디 및 트리아세틴의 선택률이 증가한다.

글리세린의 전하율은 반응 온도가 높아질수록 증가한다.

글리세린과 초산의 물질량비의 영향 글리세린과 초산의 물질량비에 따르는 선택률 변화는 표 2와 같다.

표 1. 반응 온도에 따르는 선택률(%) 변화

구분	반응 온도/°C		
	40	80	120
모노아세틴	85	78	22
디아세틴	15	22	56
트리아세틴	—	—	12

반응 시간 4h, 촉매 첨가량 200mg, 글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5

표 2. 물질량비에 따르는 선택률(%) 변화

구분	물질량비				
	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7
모노아세틴	44	38	24	45	36
디아세틴	51	54	56	48	7
트리아세틴	5	8	20	7	10

반응 온도 120°C, 반응 시간 4h, 촉매 첨가량 200mg

표 2에서 보는바와 같이 초산의 양이 적을수록 모노아세틴의 선택률이 낮아지며 초산의 양이 많을수록 디 및 트리아세틴의 선택률이 높아지다가 글리세린과 초산의 물질량비가 1 : 5일 때 최대로 된다. 글리세린의 전하율도 물질량비가 1 : 5일 때 최대이다.

촉매 첨가량의 영향 촉매 첨가량에 따르는 선택률 변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 촉매 첨가량이 200mg 일 때 모노아세틴의 선택률이 제일 작고 디 및 트리아세틴의 선택률이 최대로 된다.

반응에서 리용된 촉매를 리과분리하고 메타놀로 세척한 다음 6h 동안 건조시켰다. 회수한 촉매를 3회 반복 리용한 경우 30min 동안 반응시킬 때 글리세린의 전하율은 82%로 감소하였다. 즉 촉매의 산성이 조금 떨어진다는 것을 알 수 있다.

표 3. 촉매 첨가량에 따르는 선택률(%) 변화

구분	촉매 첨가량/mg			
	100	200	300	400
모노아세틴	48	24	45	45
디아세틴	47	56	47	47
트리아세틴	5	20	8	8

반응 온도 120°C, 반응 시간 4h, 글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5

맺는 말

니오비움산에 헤테로폴리월프람산을 담지시킨 케긴구조형촉매를 제조하였다.

촉매를 리용한 글리세린의 아세틸화반응의 최적조건은 반응시간 4h, 반응온도 120℃, 글리세린과 초산의 물질량비 1 : 5, 촉매첨가량 4%이다. 이 조건에서 디 및 트리아세틴의 선택률이 제일 높으며 글리세린이 전화률은 거의 100%이다.

참고 문헌

- [1] H. Zhou et al.; Chem. Soc. Rev., **37**, 527, 2008.
- [2] Y. Zheng et al.; Chem. Soc. Rev., **37**, 5223, 2008.
- [3] A. Dehr et al.; Green Chem., **10**, 13, 2008.
- [4] P. Maris et al.; J. Catal., **249**, 328, 2007.

주체106(2017)년 4월 5일 원고접수

Acetylation of Glycerol by Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalyst

Kang Hyo Il, Pak Chol Ung, Tong Un Song and Hwang Yong Su

We prepared heteropoly tungstate catalysts with intact Keggin structure supported in niobic acid. The optimum reaction conditions are as follows: the reaction time is 4h, the reaction temperature is 120℃, the molar ratio of glycerol and acetic acid is 1 : 5 and the adding amount of catalyst is 4%. Under these conditions, the selective rate of di- and tri-acetin is the highest and the inverted rate of glycerol is nearly 100%.

Key words: glycerol, acetic acid, acetylation, tungstophosphoric acid, niobic acid