

α -피넨으로부터 피난의 합성

최철호, 윤혁, 최진아

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

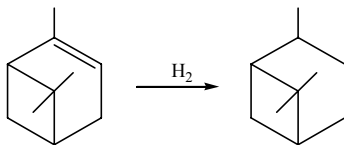
바늘잎나무잎의 정유에 포함된 α -피넨을 수소로 환원한 피난은 리날롤, 게라니올을 비롯한 여러가지 합성향료의 전구체로 리용되고있다.[1-3] 피난은 α -피넨을 가압반응시켜 합성하는데 촉매로는 Ru/SiO₂[4], Pd/C[6], 라네니켈[5], 비석 등이 리용된다. 그러나 루테튬이나 팔라듐촉매는 원가가 비싸고 라네니켈이나 비석촉매는 활성이 낮은 결함이 있다.

우리는 활성이 높은 촉매를 제조하고 α -피넨으로부터 피난을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 α -피넨(98%이상), 질산니켈(Ni(NO₃)₂·6H₂O, 분석순), 린산(H₃PO₄, 80%), 활성탄(98%이상), 가성소다(NaOH, 분석순), 메타놀, 에타놀, 디에틸에테르를, 기구로는 60mL 가압반응기, 수욕조, 자석교반기(《Z8-1》), 진공뿔프(《2XZ-05》), 기체크로마토그래프(《GC 6890》), 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》), 흡인려과기, 다단정류탑을 리용하였다.

α -피넨으로부터 피난을 합성하기 위한 반응식은 다음과 같다.



촉매의 제조 질산니켈 25.3g, 린산 0.64g을 증류수 100mL에 용해시킨 다음 활성탄 5.3g을 넣고 교반하면서 4% 가성소다용액 190mL를 적하하였다. 형성된 겔용액을 80℃에서 24h동안 숙성시키고 려과, 세척한 다음 120℃에서 24h동안 건조시켰다. 다음 400℃에서 5h동안 소성하고 분쇄, 채선별(104 μ m)하여 Ni-P/C촉매를 제조하였다. 이 촉매는 리용하기 전에 400℃에서 3h동안 수소로 환원하였다.

피난의 합성 60mL 가압반응기에 α -피넨 30g과 Ni-P/C촉매 0.3g을 넣고 반응기안의 분위기를 먼저 질소로 치환한 다음 수소로 치환하고 일정한 압력과 온도에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 다음 흡인려과기로 촉매를 려과하고 남은 려액으로부터 기체크로마토그래프와 진공증류의 방법으로 98%이상의 피난을 분리하였다. 미반응물은 피난합성에 다시 리용하고 촉매는 에테르로 세척하여 재생하였다.

실험결과 및 고찰

촉매종류의 영향 선행연구[5, 6]에서와 같은 방법으로 제조한 Pd/C촉매와 라네니켈촉매, 제조한 Ni-P/C촉매를 리용하여 α -피넨으로부터 피난을 합성하고 거둬들여 측정한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 제조한 촉매의 활성은 Pd/C촉매와 근사하고 라네니켈촉매보다는 훨씬 높다는것을 알수 있다.

촉매립도의 영향 반응온도 50°C, 수소압력 1.0MPa, 반응시간 6h, Ni-P/C촉매량 6g/L인 조건에서 촉매립도에 따르는 피난의 거둬들여변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 촉매립도가 커짐에 따라 피난거둬들여의 변화가 거의 없다가 124 μ m이상에서는 감소한다. 이것은 촉매의 립도가 커질수록 비표면적이 작아지면서 촉매의 활성이 낮아지기때문이다. 따라서 촉매를 104 μ m(150메쉬)채로 분쇄선별하여 리용하였다.

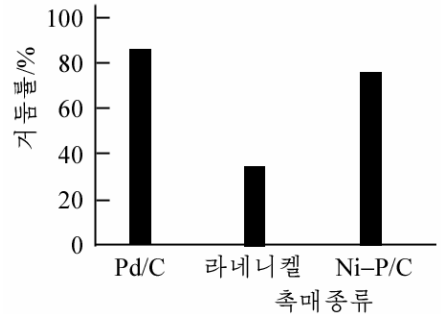


그림 1. 촉매종류에 따르는 거둬들여변화
촉매량 6g/L, 반응온도 50°C,
수소압력 1.0MPa, 반응시간 6h

표 1. 촉매립도에 따르는 피난의 거둬들여변화

립도/ μ m	44	74	88	104	124	147
거둬들여/%	84.1	83.8	83.7	83.4	78.5	72.5

촉매량의 영향 반응온도 50°C, 수소압력 1.0MPa, 반응시간 6h인 조건에서 Ni-P/C촉매량에 따르는 피난의 거둬들여변화는 그림 2와 같다.

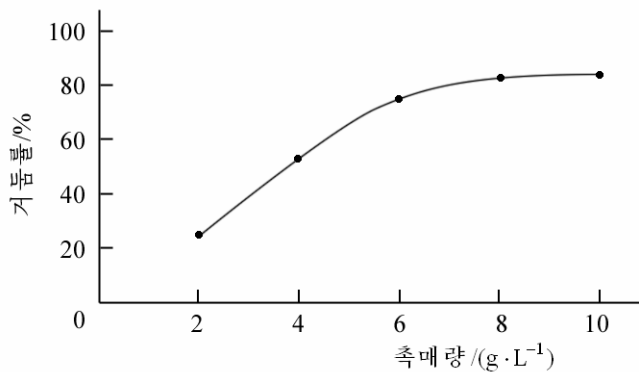


그림 2. 촉매량에 따르는 피난의 거둬들여변화

그림 2에서 보는바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 피난거둬들여가 증가하다가 8g/L이상에서는 변화가 거의 없다. 이것은 촉매량이 적으면 촉매의 활성이 충분히 나타나지 못하기때문이다. 따라서 적합한 촉매량은 8g/L이다.

반응온도의 영향 촉매량 8g/L, 수소압력 1.0MPa, 반응시간 6h인 조건에서 반응온도에 따르는 피난의 거둬들여변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 피난거둬들여가 증가하다가 60°C이상에서는 변화가 거의 없다. 이것은 반응온도가 높아짐에 따라 촉매활성이 높아지며

60℃이상에서는 활성변화가 거의 없기때문이다. 따라서 적합한 반응온도는 60℃이다.

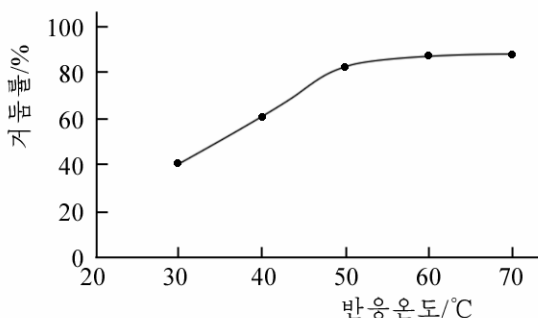


그림 3. 반응온도에 따르는 피난의 거듭률변화

수소압력의 영향 촉매량 8g/L, 반응온도 60℃, 반응시간 6h인 조건에서 수소압력에 따르는 피난의 거듭률변화는 그림 4와 같다.

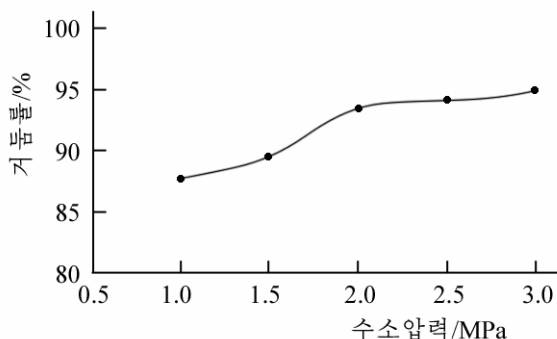


그림 4. 수소압력에 따르는 피난의 거듭률변화

그림 4에서 보는바와 같이 수소압력이 높아짐에 따라 피난거듭률이 증가하다가 2.0MPa이상에서는 변화가 거의 없다. 이것은 수소압력이 높아짐에 따라 촉매의 수소흡착력과 반응물에 대한 수소의 풀림도가 높아지며 2.0MPa이상에서는 수소흡착력과 반응물에 대한 수소의 풀림도가 거의 변하지 않기때문이다. 따라서 적합한 수소압력은 2.0MPa이다.

반응시간의 영향 촉매량 8g/L, 반응온도 60℃, 수소압력 2.0MPa인 조건에서 반응시간에 따르는 피난의 거듭률변화는 그림 5와 같다.

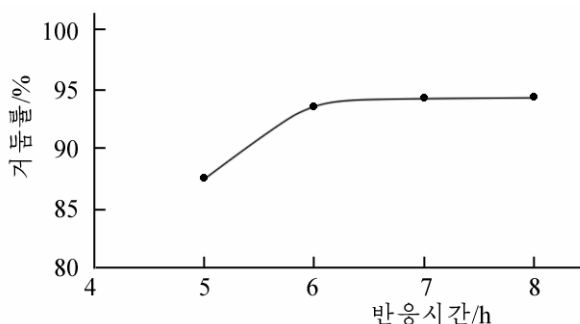


그림 5. 반응시간에 따르는 피난의 거듭률변화

그림 5에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 피난의 거둢률은 증가하다가 6h 후에는 변화가 거의 없다. 따라서 적합한 반응시간은 6h이다.

용매의 영향 촉매량 8g/L, 반응온도 60°C, 수소압력 2.0MPa, 반응시간 6h인 조건에서 용매를 α -피넨량의 10질량% 첨가하였을 때 용매에 따르는 피난의 거둢률변화는 표 2와 같다.

표 2. 용매에 따르는 피난의 거둢률변화

용매	무용매	메타놀	에타놀	디에틸에테르
거둢률/%	93.6	94.7	94.3	94.2

표 2에서 보는바와 같이 용매로 메타놀, 에타놀, 디에틸에테르를 리용하였을 때 용매를 리용하지 않을 때보다 거둢률이 약간 높다. 이것은 촉매반응에서 용매효과가 거의 없다는것을 보여준다. 따라서 무용매법으로 피난을 합성하는것이 유리하다.

촉매재생회수의 영향 촉매량 8g/L, 반응온도 60°C, 수소압력 2.0MPa, 반응시간 6h인 조건에서 α -피넨으로부터 피난을 합성한 다음 촉매를 에테르로 세척하고 건조시켰다. 다음 촉매를 400°C에서 3h동안 환원하고 다시 피난합성에 리용하였다.

촉매의 재생회수에 따르는 피난의 거둢률변화는 그림 6과 같다.

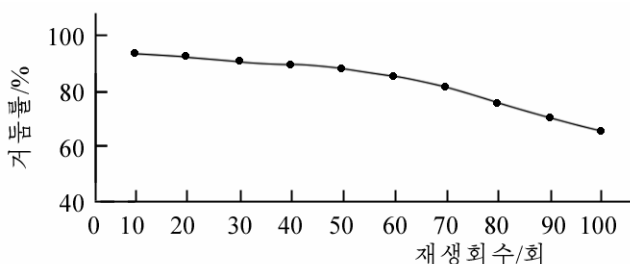


그림 6. 촉매의 재생회수에 따르는 피난의 거둢률변화

그림 6에서 보는바와 같이 촉매를 50회 재생한 후 촉매의 활성이 5%정도 낮아지며 100회 재생한 후에는 약 20%정도 낮아진다. 따라서 촉매재생회수를 50회로 하는것이 좋다.

맺 는 말

Ni-P/C촉매를 리용하여 α -피넨으로부터 피난을 합성하기 위한 합리적인 반응조건은 촉매립도 104 μ m이하, 촉매량 8g/L, 반응온도 60°C, 수소압력 2.0MPa, 반응시간 6h이며 이때 피난의 거둢률은 94%정도이고 촉매재생회수는 50회정도이다.

참 고 문 헌

- [1] 위철; 향료편람, 공업출판사, 133~135, 주체106(2017).
- [2] 최학명 등; 일용품공업, 1, 20, 주체94(2005).
- [3] 전성희 등; 일용품공업, 2, 19, 주체93(2004).
- [4] Lihua Xie et al.; The Royal Society of Chemistry, 7, 51452, 2017.
- [5] Linlin Wang et al.; Reac. Kinet. Mech. Cat., 114, 639, 2015.
- [6] V. A. Semikolenov et al.; Applied Catalysis, A 211, 91, 2001.

Synthesis of Pinane from α -Pinene

Choe Chol Ho, Yun Hyok and Choe Jin A

The reasonable reaction conditions for synthesizing pinane from α -pinene by using Ni—P/C catalyst are as follows: the particle size of catalyst is smaller than $104\mu\text{m}$, the amount of catalyst is 8g/L, the reaction temperature is 60°C , the pressure of H_2 is 2.0MPa and the reaction time is 6h. Then the yield of pinane is about 94% and the number of catalyst reactivation is about 50.

Keywords: α -pinene, pinane