

폴리스티롤술폰산담지활성탄촉매에 의한 아세틴합성

서광명, 박철웅, 동은성

아세틴은 주물공업에서 물유리경 화제와 화장품생산에서 향료의 보류제로 널리 리용되고 있는 에스테르이다. 최근에 아세틴합성촉매로 월프라모린산과 센산성양이온교환수지와 같은 고체산촉매들을 많이 쓰고있는데 이러한 촉매들은 제조비용이 높거나 사용온도가 높지 못한 결함들을 가지고있다.[1, 2]

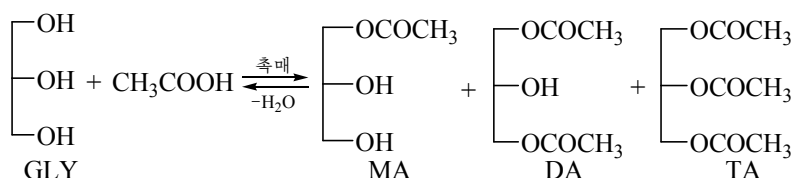
최근에는 센산성양이온교환수지와 비슷한 구조를 가지면서 100℃이상의 높은 온도에서 쓸수 있는 폴리스티롤술폰산담지활성탄을 에스테르화반응의 촉매로 널리 쓰고있다.

우리는 폴리스티롤술폰산담지활성탄촉매를 리용하여 아세틴의 합성조건을 검토하고 최적조건을 밝혔다.

실험 방법

시약으로는 글리세린(화학순), 98% 초산(화학순), 벤졸(화학순)과 자체로 제조한 폴리스티롤술폰산담지활성탄(술폰산기함량 1.88mmol/g)을 리용하였다.

글리세린과 초산에 의한 아세틴합성반응식은 다음과 같다.



식에서 GLY는 글리세린, MA는 모노아세틴, DA는 디아세틴, TA는 트리아세틴이다.

물분리판 및 랑각기, 온도계가 달린 3구플라스크에 글리세린과 초산, 벤졸, 폴리스티롤술폰산담지활성탄을 넣고 일정한 시간 반응시킨다. 반응이 끝난 후 반응물로부터 촉매를 분리하고 감압증류하여 미반응초산과 벤졸을 제거한 다음 아세틴의 비누화가를 결정한다.

아세틴의 비누화가는 생성물의 전부가 TA로 되어있다고 보고 NaOH용액을 충분히 첨가하여 비누화(20min동안 환류)한 다음 HCl용액으로 여분의 NaOH를 적정하는 방법으로 결정하였다. 비누화가는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{비누화가} = (N_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}) \times M_{\text{NaOH}} / m$$

식에서 N_{NaOH} 와 V_{NaOH} 는 각각 비누화반응에 리용한 가성소다용액의 농도 및 체적, N_{HCl} 과 V_{HCl} 은 각각 적정에 소비된 염산표준용액의 농도와 체적, m 은 취한 시료의 질량, M_{NaOH} 는 가성소다의 분자량(39.997g/mol)이다.

GLY, MA, DA 및 TA의 이론적인 비누화가를 $X(=0, 298.5, 454.5, 550.5)$, 아세틸기의 치환도를 $Y(=0, 1, 2, 3)$ 라고 하면 Y 와 X 사이에는 근사적으로 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$Y = 16.815 \ 51 \times 10^{-9} \times X^3 - 5.909 \ 69 \times 10^{-6} \times X^2 + 3.620 \ 43 \times 10^{-3} \times X$$

이 식에 기초하여 아세틸기의 생성률 η (히드록실기의 반응률)를 식 $\eta = \frac{Y}{3} \cdot 100$ 으로 계산하였다.

실험결과 및 고찰

글리세린과 초산의 물질량비의 영향 벤조를 반응액체적의 25%, 촉매를 글리세린의 10질량%, 반응시간을 5h로 고정하고 반응시킬 때 글리세린과 초산의 물질량비에 따르는 아세틸기생성률변화는 표 1과 같다.

표 1. 글리세린과 초산의 물질량비에 따르는 아세틸기생성률변화

초산 : 글리세린(물질량비)	3	4	5	6	7	8
아세틸기생성률/%	31.2	40.8	47.3	53.2	53.6	53.8

표 1에서 보는바와 같이 초산과 글리세린의 물질량비가 커짐에 따라 아세틸기생성률이 높아지다가 6이상부터 큰 변화가 없었다. 그러므로 초산과 글리세린의 합리적인 물질량비를 6으로 하였다.

촉매량의 영향 초산과 글리세린의 물질량비를 6, 벤조를 반응액체적의 25%, 반응시간을 5h로 고정하고 반응시킬 때 촉매량에 따르는 아세틸기생성률변화는 표 2와 같다.

표 2. 촉매량에 따르는 아세틸기생성률변화

촉매량(글리세린의 질량%)	8	10	12	14	16	18
아세틸기생성률/%	46.7	53.2	58.3	62.7	65.4	65.5

표 2에서 보는바와 같이 촉매량이 늘어남에 따라 아세틸기생성률이 높아지다가 16질량%이상에서부터 변화가 거의 없었다. 그러므로 합리적인 촉매량을 글리세린의 16질량%로 정하였다.

반응시간의 영향 초산과 글리세린의 물질량비 6, 벤조를 반응액체적의 25%, 촉매를 글리세린의 16질량%로 고정하고 반응시킬 때 반응시간에 따르는 아세틸기생성률변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응시간에 따르는 아세틸기생성률의 변화

반응시간/h	3	4	5	6	7	8	9
아세틸기생성률/%	37.8	51.1	65.4	78.2	85.7	85.6	85.7

표 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 아세틸기생성률이 높아지다가 7h 이후부터 변화가 거의 없다. 그러므로 합리적인 반응시간을 7h로 정하였다.

촉매의 반복사용회수의 영향 초산과 글리세린의 물질량비를 6, 벤조를 반응액체적의 25%, 촉매를 글리세린의 16질량%, 반응시간을 7h로 고정하고 반응시킬 때 촉매의 반복사용회수

에 따르는 아세틸기생성률변화는 표 4와 같다.

표 4. 반복사용회수에 따르는 아세틸기생성률의 변화

반복사용회수/회	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
아세틸기생성률/%	85.7	82.3	79.6	74.5	72.1	66.2	63.4	59.7	52.6	49.3	46.9

표 4에서 보는바와 같이 촉매사용회수가 늘어남에 따라 아세틸기생성률은 점차 감소한다. 따라서 촉매를 9회까지 반복사용하는것이 합리적이다.

맺 는 말

폴리스티롤술폰산담지활성탄촉매를 리용하여 초산과 글리세린으로부터 아세틴을 합성하기 위한 연구를 진행하고 합리적인 반응조건을 결정하였다.

초산과 글리세린의 물질량비 6, 촉매의 량은 글리세린의 16질량%, 반응시간 7h에서 아세틸기생성률은 85.7%이다.

참 고 문 헌

[1] P. Ferreira et al.; Catalysis Communications, 12, 573, 2011.

[2] 吴路平等; 石油与天然气化工, 39, 1, 11, 2014.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of Acetin Using Polystyrene Sulfonic Acid-Supporting Activated Carbon Catalyst

So Kwang Myong, Pak Chol Ung and Tong Un Song

We examined the rational reaction condition for synthesis of acetin using polystyrene sulfonic acid-supporting activated carbon catalyst.

Key words: acetin, glycerol, acetic acid