

립상가교폴리비닐아민에 의한 초산에틸의 산도저하특성

엄철이, 리용철, 최금강

초산에틸합성[1]에서 $Al(n-OC_4H_9)_3$ 의 촉매적활성은 희석제인 초산에틸의 산도(초산함량)에 크게 관계되는데 공업용초산에틸(초산함량 약 0.5%)을 그대로 리용하면 초산에 의하여 촉매의 활성이 심하게 떨어진다. 이것을 막기 위하여 희석제로 리용하는 초산에틸정제에 헥사메틸렌테트라민, 모노에타놀아민과 같은 유기염기들을 리용하거나 $CaCO_3$, 활성탄과 같은 무기흡착제를 리용하여 초산을 제거[2]하였는데 이 방법들에서는 새로운 불순물을 생성하거나 초산제거률이 낮은 결함이 있다.

우리는 립상가교폴리비닐아민(BCPVAm)을 리용하여 공업용초산에틸에서 초산을 흡착제거하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

BCPVAm은 선행연구[3]에서와 같은 방법으로 제조하였다.

반응기에 벤졸 2L와 소르비탄모노스테아린산에스테르(《Span-60》) 20g을 넣고 반응기내부를 N_2 기체로 30min동안 치환시켰다. 여기에 탈이온수 200g에 푼 N-비닐아세트아미드(NVA) 1mol과 메틸렌비스N-비닐아세트아미드(MBNVA) 0.08mol, $(NH_4)_2S_2O_8$ 0.008 6mol을 넣고 N_2 분위기, $60^\circ C$ 에서 8h동안 중합시켰다. 생성된 립상중합체를 려과하고 아세톤으로 여러번 세척한 다음 $50^\circ C$ 에서 진공건조시켰다. 1mol/L 염산을 고체량의 12배정도 넣고 $90^\circ C$ 에서 24h동안 물작용분해시켰다. 반응물을 상온까지 냉각시키고 0.5mol/L NaOH용액을 25배정도 넣고 교반한 다음 1h동안 방치하였다. 생성물을 증류수로 여러번 세척하고 $50^\circ C$ 에서 진공건조시켰다.

초산에틸의 산도(%)는 초산에틸을 가성소다용액으로 적정하여 다음식으로 결정하였다.

$$\text{산도} = \frac{60VN}{10V_0d^{20}} \quad (1)$$

여기서 V_0 은 초산에틸의 체적(mL), d^{20} 은 $20^\circ C$ 에서 초산에틸의 밀도(g/mL), N 은 가성소다용액의 농도(mol/L), V 는 소비된 가성소다용액의 체적(mL), 60은 초산의 물질량(g/mol)이다.

BCPVAm의 아민가는 다음과 같이 결정하였다.

BCPVAm 0.5g을 0.5mol/L HCl용액 20mL에 넣고 2h동안 방치한 후 생성된 겔을 유리 려과기로 려과한 다음 려액을 0.5mol/L NaOH용액으로 적정하였다. 0.5mol/L HCl용액으로 빈 실험을 하고 다음식으로 아민가(mg/g)를 계산하였다.

$$\text{아민가} = \frac{N(V_0 - V) \cdot 36.5}{1000W} \quad (2)$$

여기서 V_0 은 빈 실험에서 소비된 가성소다용액의 체적(mL), V 는 적정에서 소비된 가성소다용액의 체적(mL), W 는 BCPVAm의 질량(g), 36.5는 HCl의 분자량이다.

실험결과 및 고찰

1) 립상가교폴리비닐아민의 초산흡착특성

예비실험에 의하면 $Al(n-OC_4H_9)_3$ 의 희석용매로 공업용초산에틸을 리용할 때 초산함량이 0.15%이하로 되어야 촉매활성이 유지되었다.

초산에틸속에 BCPVAm을 넣으면 BCPVAm의 아미노기에 초산이 화학흡착되어 초산에틸로부터 제거된다.

갈아맞춘 마개를 가진 50mL들이 플라스크 8개에 각각 BCPVAm 0.1g, 초산에틸(산도 0.52%) 32mL씩 넣고 마개를 막은 다음 때때로 흔들어주면서 25°C의 항온조에 방치하였다. 30min간격으로 플라스크를 1개씩 꺼내어 초산에틸의 산도를 결정하였다.(그림)

그림에서 보는바와 같이 초산에틸의 산도는 시간이 길어짐에 따라 지수함수적으로 작아지다가 3~3.5h후에 평형값(0.13%)에 이른다.

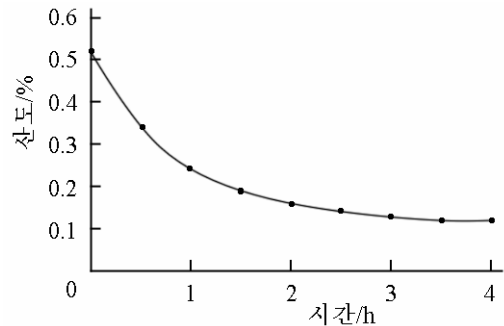


그림. 시간에 따르는 초산에틸의 산도변화

2) 립상가교폴리비닐아민의 초산탈착특성

초산에틸에 의하여 팽윤되고 초산을 흡착한 BCPVAm겔을 가성소다용액에 넣으면 초산이 떨어지나오면서 BCPVAm이 재생된다.

한편 가성소다용액에서 초산에틸은 초산나트륨과 에타놀로 분해된다.

NaOH용액량의 영향 갈아맞춘 마개를 가진 50mL들이 플라스크 5개에 각각 BCPVAm 0.1g, 초산에틸(산도 0.52%) 32mL씩 넣고 마개를 막은 다음 때때로 흔들어주면서 25°C의 항온조에서 3.5h동안 방치하였다. 다음 용매를 제거하고 0.1mol/L NaOH용액을 각각 20, 22, 24, 26, 28mL씩 넣고 2h동안 상온에서 방치한 후 리트머스지로 용액의 액성을 평가하였다.(표 1)

표 1. NaOH용액의 량에 따르는 액성변화

NaOH용액량/mL	20	22	24	26	28
액성	중성	중성	중성	알카리성	알카리성

하여 0.1mol/L NaOH는 260mL, 0.5mol/L NaOH는 52mL, 1mol/L NaOH는 26mL이면 충분하다.

처리시간의 영향 갈아맞춘 마개를 가진 50mL들이 플라스크 15개에 각각 BCPVAm 0.1g, 초산에틸(산도 0.52%) 32mL씩 넣고 마개를 막은 다음 때때로 흔들어주면서 25°C의 항온조에서 3.5h동안 방치하였다. 용매를 제거하고 플라스크 5개에는 0.1mol/L NaOH용액 24.0mL를, 다른 5개에는 0.5mol/L NaOH용액 5.0mL를, 나머지 5개에는 1mol/L NaOH용액 2.4mL를 첨가하고 상온에서 방치하였다. 30min간격으로 리트머스지로 용액의 액성을 평가하였다.(표 2)

표 2에서 보는바와 같이 가성소다

표 1에서 보는바와 같이 NaOH용액량이 26mL이상일 때 용액의 액성이 알카리성으로 변한다. 따라서 초산을 충분히 탈착시키기 위해서는 1g의 BCPVAm겔에 대

표 2. NaOH용액처리시간에 따르는 용액의 액성변화

가성소다농도	방치시간/h				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.1mol/L	알카리성	알카리성	알카리성	중성	중성
0.5mol/L	알카리성	알카리성	중성	중성	중성
1.0mol/L	알카리성	중성	중성	중성	중성

용액의 농도가 짙어짐에 따라 초산탈착시간이 짧아진다.

3) 립상가교폴리비닐아민의 반복리용특성

한번 리용한 BCPVAm을 증류수로 세척하고 50℃에서 진공건조시킨 다음 아민가를 결정하였다. 이것을 다시 초산흡착, 탈착 및 재생조작을 반복하면서 아민가를 결정하였다.(표 3)

표 3에서 보는바와 같이 반복리용회수가 많아짐에 따라 아민가가 서서히 작아지다가 13회이상에서는 급격히 작아진다. 따라서 BCPVAm을 10~12회 반복리용할수 있다.

표 3. 반복리용회수에 따르는 아민가변화

반복리용 회수/회	아민가 /(mg · g ⁻¹)	반복리용 회수/회	아민가 /(mg · g ⁻¹)
1	696	9	671
2	694	10	652
3	690	11	646
4	687	12	614
5	686	13	530
6	683	14	421
7	680	15	310
8	678		

맺 는 말

립상가교폴리비닐아민을 리용하여 공업용초산에틸속에 불순물로 존재하는 초산을 흡착제거함으로써 초산에틸의 산도를 낮추는 방법을 확립하였다. BCPVAm으로 공업용초산에틸을 3h동안 처리하면 산도를 0.13%이하로 낮출수 있으며 BCPVAm을 10~12회 반복리용할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 엄철이 등; 화학과 화학공학, 4, 2, 주체103(2014).
- [2] H. A. Anasthas et al.; Reactive & Functional Polymers, 47, 23, 2001.
- [3] Mitsuru Akashi; J. Polym. Sci., A 31, 1153, 1993.

주체106(2017)년 5월 5일 원고접수

Acidity Depressing Characteristics of Ethyl Acetate by Beed Crosslinked Polyvinylamine

Om Chol I, Ri Yong Chol and Choe Kum Gang

We established a method for depressing acidity of ethyl acetate by gettering acetic acid present as an impurity in industrial ethyl acetate with beed crosslinked polyvinylamine.

Key words: beed crosslinked polyvinylamine, ethyl acetate, acidity depressing, acetic acid