

글리세린과 무수 염화수소로부터의 디클로로프로판올의 합성

임중훈, 송원섭¹, 우성률¹, 이동현*
 성균관대학교, ¹삼성정밀화학
 (dhlee@skku.edu*)

Synthesis of Dichloropropanol from Glycerin and Anhydrous Hydrogen Chloride

Jong Hun Lim, Won Seob Song¹, Sung Yul Woo¹, Dong Hyun Lee*
 SungKyunKwan University, ¹Samsung Fine Chemicals Co. Ltd.
 (dhlee@skku.edu*)

서론

디클로로프로판올(Dichloropropanol, $C_3H_6Cl_2O$, 이하 DCP)은 에폭시 수지의 원료인 에피클로로히드린(Epichlorohydrin, ECH, C_3H_5ClO)의 중간 원료로 사용되는 물질이다. 기존에는 프로필렌과 염소를 직접 반응시켜 아릴클로라이드(Allyl Chloride, AC, C_3H_5Cl)를 합성하고 생성된 AC를 과량의 공업용수의 존재 하에 염소와 반응시켜 DCP를 생성하는 공법(프로필렌법)을 이용하였으나, 최근 바이오디젤의 생산량이 증가하면서 이 과정에서 생산되는 글리세린(Glycerin, Glycerol, $C_3H_5(OH)_3$)을 이용하기 위한 하나의 방법으로 글리세린을 염화수소와 직접 반응시켜 DCP를 생산하는 공법(글리세린법)에 대한 연구가 이루어지고 있다[1].

글리세린법 DCP 합성 반응 공정을 효율적으로 운영하기 위해서는 반응 조건 및 시간에 따른 수율을 예측하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 아세트산 촉매의 존재 하에 글리세린과 염화수소 기체를 반응시켜 디클로로프로판올을 합성하는 실험을 수행하였으며 반응온도 및 압력의 변화가 시간에 따른 생성물의 수율에 미치는 영향을 살펴보았다.

DCP 합성반응 메커니즘

글리세린으로부터 DCP가 생성되는 반응은 크게 두 단계로 나뉜다. 첫 번째 단계는 글리세린이 염화수소와 반응하여 Monochloropropanediol (MCP)이 생성되는 반응이며, 두 번째 단계는 생성된 MCP가 염화수소와 반응하여 DCP가 생성되는 반응이다. 염소로 치환된 -OH기의 위치에 따라 α - 또는 β -MCP, 1,3- 또는 2,3-DCP가 생성된다. 글리세린으로부터 MCP가 생성되는 과정에서 1몰의 물이 생성되며, MCP로부터 DCP가 생성되는 과정에서 1몰이 생성되어 DCP 1몰당 2몰의 물이 생성된다. 이를 그림으로 나타내면 Fig. 1.과 같이 나타낼 수 있다.

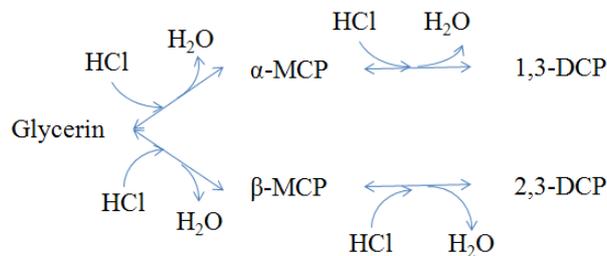


Figure 1. Reaction mechanism of DCP synthesis

실험 방법

Fig. 2.와 같은 장치에서 DCP의 합성실험을 수행하였다.

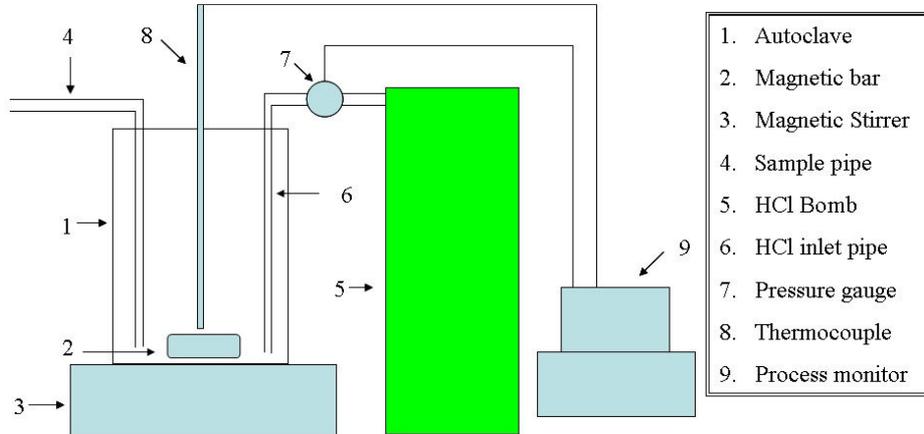


Figure 2. Diagram of experimental equipment

총 부피 0.3 과 1.0 리터인 고압반응기에 글리세린과 아세트산을 20:1의 질량비로 투입하였다. 반응기 내부로 연결된 pipe를 통해 염화수소 기체를 공급하였다. Magnetic stirrer를 이용하여 600rpm으로 교반하였다. 온도에 따른 반응의 변화를 살펴보기 위해 반응압력 6bar에서 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 150℃에서 실험을 수행하였으며, 압력에 따른 반응의 변화를 살펴보기 위해 반응온도 130℃에서 1bar, 3bar, 6bar에서 실험을 수행하였다. 시간에 따른 반응기 내 물질의 조성을 파악하기 위해 반응기 내부에 설치된 dip pipe를 통해 반응시간 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 35, 45, 60분에 총 10개의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 Gas Chromatography를 이용하여 성분을 분석하였다.

실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 120℃, 6bar에서 시간에 따른 반응기 내의 반응물과 생성물의 조성을 나타낸 것이다. 이 그림은 글리세린으로부터 DCP가 생성되는 반응에서 시간에 따른 생성물 농도 변화의 특성을 보여주고 있다. 반응의 특성을 살펴보면 글리세린의 농도가 반응 초기에 감소하면서 MCP가 생성된다. 이때 α-MCP와 β-MCP가 각각 생성되는데 α-MCP의 생성이 우세한 것을 알 수 있다. MCP의 농도는 글리세린이 모두 소진되는 시점에서 가장 높은 농도를 나타내며 이때의 농도는 약 7mol/L이다. 반응 후기에는 DCP가 생성되며 MCP의 농도가 감소하는 모습을 보인다. 생성된 DCP의 대부분은 1,3-DCP이며 소량의 2,3-DCP가 생성된다. DCP의 최종 농도는 약 7mol/L이다. 반응기 내에 투입된 글리세린의 농도는 13.73 mol/L이나 최종적으로 생성된 DCP의 농도는 절반정도의 값을 나타내는데 이는 반응 도중 생성된 물로 인하여 100% 전환율에서 생성물의 총 부피가 약 1.8배 정도 증가하고 이로 인하여 농도가 희석되는 것을 알 수 있다.

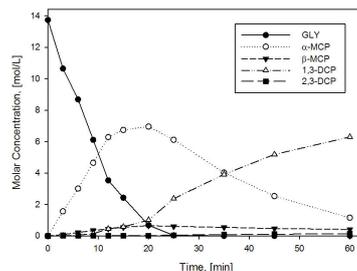


Figure 3. Concentration profile at 120℃, 6bar

Fig. 4는 각각의 물질에 대해 온도의 변화에 따른 농도변화를 시간에 따라 나타낸 그림이다.

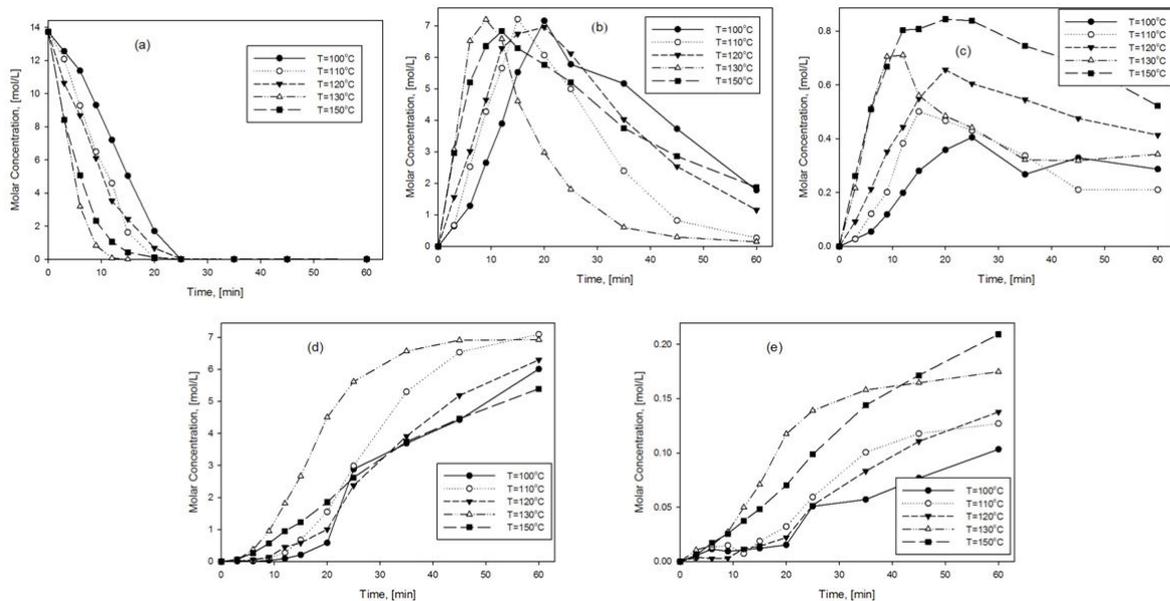


Figure 4. Concentration profiles of each material at 6bar, (a) Glycerin, (b) α -MCP, (c) β -MCP, (d) 1,3-DCP, (e) 2,3-DCP

Fig. 4.(a)를 살펴보면 온도가 증가할수록 글리세린이 감소하는 속도가 빠른 모습을 나타낸다. Fig. 4(b)와 (c)를 살펴보면 MCP의 농도는 온도가 높아질수록 빠른 속도로 증가하여 최고점에 도달한 이후 감소하는 모습을 나타낸다. α -MCP와 β -MCP의 생성 비율은 α -MCP가 10배가량 많이 생성됨을 알 수 있다. Luo et al.[2]은 글리세린으로부터 MCP가 생성되는 과정을 S_N2 반응으로 설명하고 있는데, S_N2 반응은 다른 탄소의 방해로 적게 받는 낮은 차수의 탄소에서 잘 일어나므로[3] 1차인 가장 바깥쪽 탄소에서의 치환반응이 2차인 가운데 탄소에서보다 우세하게 일어나는 것으로 설명할 수 있다. Fig. 4(d)와 (e)를 살펴보면 DCP의 농도 역시 높은 온도에서 생성속도가 빠른 모습을 보이고 있다.

한편 150°C에서의 글리세린, MCP와 DCP의 농도 변화가 130°C에서보다 느린 모습을 보이고 있다. Lee et al.[4]의 연구에서 130°C 이상에서는 DCP의 수율이 증가하지 않는다는 것을 보여주고 있는데, 본 반응이 발열반응이고 역반응이 존재하기 때문에 온도가 높아지면 반응의 평형이 역반응으로 이동하기 때문인 것으로 생각되며, Tesser et al.[5]의 연구에서 온도가 높아질수록 반응의 평형상수 값이 낮아짐을 보여주고 있다. 이에 대해서는 화학평형 또는 반응공학적 측면에 대해 좀 더 살펴볼 필요가 있다.

Fig. 5는 반응온도 130°C에서 압력의 변화에 따른 생성물 농도의 변화를 나타낸 그림이다. 압력이 증가할수록 반응속도가 빠른 모습을 보인다. Fig. 5(a)의 그림을 살펴보면 1bar에서는 생성된 MCP가 DCP로 거의 전환되지 않은 모습을 보인다. 이는 Bell et al.[6]의 연구에서도 2bar 이하의 낮은 압력에서는 생성된 MCP가 DCP로 전환되지 않고 평형을 유지하는 모습을 보여주고 있다. 이러한 결과로 볼 때 DCP의 합성을 위해서는 일정한 압력 이상의 조건이 필요함을 알 수 있다.

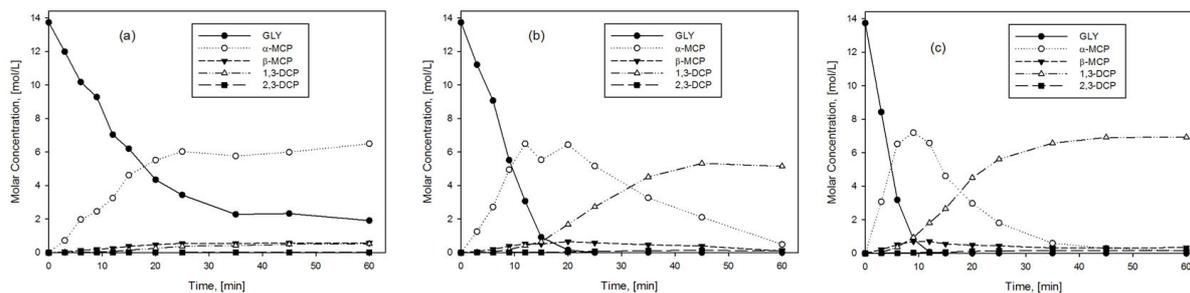


Figure 5. Concentration profile at 130°C, (a) 1bar, (b) 3bar, (c) 6bar

위의 실험결과들을 정리하면 반응온도가 130°C 이하에서는 반응온도가 높아질수록 그리고 압력이 증가할수록 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 실험 결과를 이용하여 반응조건 및 운전시간을 결정할 수 있다. 본 실험 결과에서는 130°C, 6bar에서 DCP의 수율이 가장 높은 값을 나타내었다.

결론

글리세린과 무수 염화수소를 이용, 아세트산을 촉매로 하여 온도와 압력 조건을 변화시켜 DCP를 합성하였다. 반응온도가 130°C 이하에서는 반응온도가 증가할수록 반응 속도가 증가하는 모습을 보였으나 150°C에서는 반응속도가 오히려 떨어지는 모습을 나타내었다. 압력에 따른 영향을 살펴본 결과 압력이 증가할수록 반응속도가 증가하였으며 낮은 압력에서는 DCP가 합성되지 않는 모습을 나타내었다. 이러한 실험 결과를 이용하여 반응 조건 및 운전 시간에 따른 수율을 예측할 수 있다. 실험 결과를 수학적으로 나타낼 수 있는 반응속도식에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

- [1] Behe, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J. and Lindner, F., "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol", *Green Chemistry*, **10**, 13-30(2008).
- [2] Luo, Z.H., You, X.Z. and Li, H.R., "Direct Preparation Kinetics of 1,3-Dichloro-2-propanol from Glycerol Using Acetic Acid Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(1), 446-452(2009)
- [3] Brown, W.H., Foote, C.S., Iverson, B.I., *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, Tennessee(2005)
- [4] Lee, S.H., Park, D.R., Kim, H.S., Lee, J.H., Jung, J.C., Woo, S.Y., Song, W.S., Kwon, M.S. and Song, I.K., "Effect of reaction conditions on the catalytic performance of H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in the direct preparation of dichloropropanol from glycerol in a liquid phase batch reactor", *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), 1018-1021(2008).
- [5] Tesser, R., Santacesaria, E., Serio, M. Di, Nuzzi, G. Di and Fiandra, V., "Kinetics of Glycerol Chlorination with Hydrochloric Acid: A New Route to α,γ -Dichlorohydrin", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6456-6465(2007)
- [6] Bell, B.M., Briggs, J.R., Campbell, R.M., Chambers, S.M., Gaarenstroom, P.D., Hippler, J.G., Hook, B.D., Kearns, K., Kenney, J.M., Kruper, W.J., Schreck, D.J., Theriault, C.N. and Wolfe, C.P., "Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process", *Clean*, **36**(8), 657-661(2008).