

상이동 촉매에 의한 Glycidyl Vinyl Ether와 이산화탄소의 부가반응

문 정열, 양 정균, 박 대원, 박 성훈, 이 진국*

부산대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과

Addition Reaction of Glycidyl Vinyl Ether with Carbon Dioxide Using Phase Transfer Catalysts

J.Y. Moon, J.G. Yang, D.W. Park, S.H. Park and J.K. Lee*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

*Dept. of Polymer Science and Eng., Pusan National University

서 론

지구온난화 문제가 세계적인 관심을 끌게 되면서 이산화탄소의 효율적인 분리와 고정화에 관한 연구가 비교적 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소를 원료로 사용하여 화학물질을 제조하는 기술을 개발하는 것은 지구온난화 문제의 해결과 함께 이산화탄소가 보유하고 있는 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과를 겸비하고 있어서 범세계적으로 중요한 과제이다. 이산화탄소의 화학적 고정화 방법중에는 메탄올 합성, 메탄의 CO₂ 개질 등이 많이 연구되고 있는 실정이고, 이산화탄소를 에폭사이드와 반응시켜 5원환 carbonate를 합성하는 연구는 상대적으로 아주 미미한 실정이다. 5원환 carbonate는 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원으로서도 활용된다.

본 연구에서는 glycidyl vinyl ether(GVE)와 CO₂의 부가반응에 대해서 상이동 촉매의 종류, 4급염 상이동 촉매의 양이온 및 음이온의 구조, CO₂의 압력에 대한 영향, 반응온도 등이 반응에 미치는 영향을 조사하고, 촉매의 역할이 포함된 반응 메카니즘과 속도론적 고찰을 수행하였다.

실 험

반응기로는 부피 300 mL의 autoclave (Parr 4841)를 사용하였다. 먼저 질소 분위기에서 용매인 NMP에 용해시킨 glycidyl vinyl ether(GVE)와 촉매를 반응기에 넣은 후, 온도가 80°C에 이르면 이산화탄소를 몇차례 통과시켜 N₂를 몰아내고 CO₂만 반응기에 존재하도록 하고 반응기의 입구와 출구를 차단한다. 그리고 교반을 시키면서 반응을 시작하여 임의의 반응시간에 시료를 채취하여 분석을 실시하였다. 대표적인 실험의 경우, 1기압의 CO₂ 분위기에서 10 mmol의 GVE와 1 mmol의 상이동 촉매, 50 mL의 NMP를 사용하였다. 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP5890A)에서 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10 wt% OV-101/chromosorb W 이었다.

결과 및 고찰

4급 암모늄염, NaI, PEG와 NaI의 혼합물등을 본 반응의 촉매로 사용한 결과 1기압 하에서 GVE로부터 비교적 좋은 수율로 (2-oxo-1,3-dioxolane-4-yl)

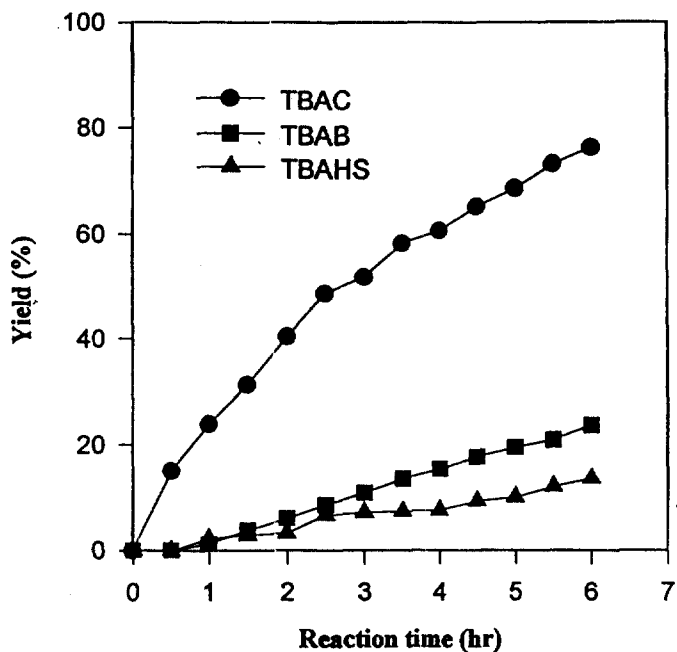


Fig. 2. Effects of counter anion of quaternary ammonium salt on the yield of OVE.

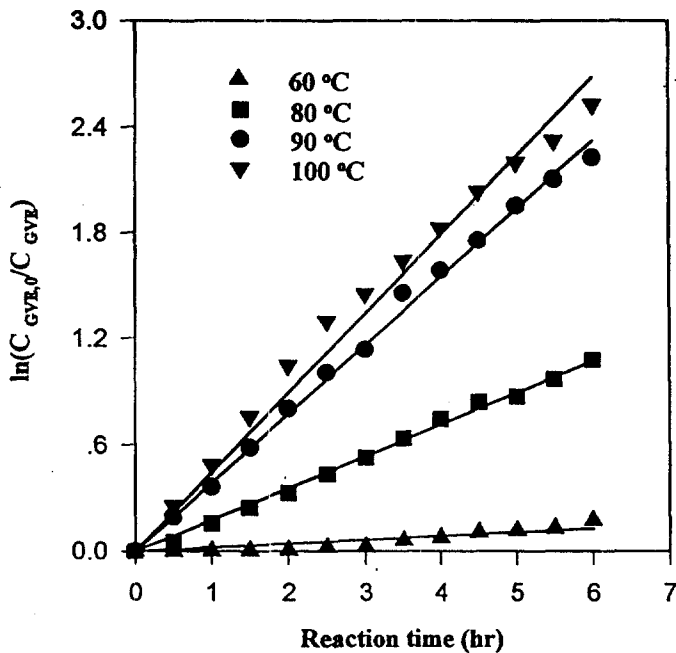


Fig. 3. Linear plot of $\ln(C_{GVLo}/C_{GV})$ vs. time at various temperatures.

$dc/dt = k(1-c)^n$ (1)
 분해반응 속도의 온도 의존성과 분해반응의 특성치를 구하는 기본식(2)이 얻어진다.

$dc/dt = A(1-C)^n \exp(-E/RT)$ (2)
 식(2)을 가열속도 β 와 연관시켜 대수를 취하면 식(3)을 얻는다.

$\ln(dc/dt) = \ln[\beta(dc/dT)] = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT$ (3)
 식(3)에서 고정된 전환율(c)에 대해서 가열속도를 매개변수로 한 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계로 부터 활성화에너지를 구할수 있다.

2. 적분법

식(2)에 가열속도(β)를 대입하면 식(4)가 얻어진다.

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)dT \quad (4)$$

$d \log \beta / d(1/T) \cong (0.4567/R)E$ 혹은, $E \cong -4.35 d \log \beta / d(1/T)$ (5)
 따라서, 주어진 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계로 부터 활성화 에너지를 구할수 있다.

실험

1. 시료

실험에 사용된 제지슬릿지는 A제지회사의 탈수공정 후 발생하는 제지슬릿지와 일반적인 폐PS수지($\overline{M}_n: 5 \times 10^5$)이다. 제지슬릿지를 수일간 건조기에서 80°C 로 건조시킨 후 마노절구로서 200mesh의 미세한 분말이 될 때까지 간다. 제지슬릿지와 폐ABS수지와와의 중량비를 100/0~0/100으로 변화시켜 클로로포름용액에 녹여 다시 건조기로서 수일간 건조시켜 1mm필름으로 만든다. 이 시료를 마노절구로 미세한 분말이 될때까지 갈아 열분석 실험을 하였다.

결과 및 고찰

혼합비를 변화시킨 각 시료에 대하여 질소유량 30ml/min, 가열속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비등은 열분해과정에서 구한 열중량곡선을 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 일정한 온도에서 분해율은 슬릿지/폐PS=100/0일 때 최저이고, 슬릿지/폐PS=0/100일 때 최대값을 나타내므로, PS의 함량이 증가 할수록 분해율이 증가되어 열분해성이 증가됨을 알 수 있었다. 각 시료의 초기 및 최종분해온도 값의 분포는 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Variation of initial and final decomposition temperature.

Heating rate ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Weight ratio sludge/ABS	Initial decomposition temperature ($^\circ\text{C}$)	Final decomposition temperature ($^\circ\text{C}$)
20	100/0	81.1	425.0
	80/20	87.7	498.0
	60/40	92.4	499.1
	50/50	97.0	499.7
	40/60	93.3	499.6
	20/80	214.3	498.3
	0/100	334.3	471.5