

실험계획법을 이용한 에스터 혼합물의 분해

김경호*, 배민아*, 백재호*[†]
*한국생산기술연구원 울산본부
[†] e-mail: jhbaek@kitech.re.kr

Decomposition of ester mixtures using design of experiment

Kyeong Ho Kim*, Min A Bae*, Jae Ho Baek*[†]
*Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH)

요약

본 연구에서는 1,4-사이클로헥산디메탄올 제조 과정에서 발생하는 부산물(에스터 혼합물)을 분해하여 재사용하기 위한 실험을 진행하였다. 에스터 혼합물의 분해는 혼합물을 메탄올에 용해한 후 수산화나트륨을 넣고 반응하였으며, 2수준 완전요인설계법을 적용하여 메탄올의 양, 수산화나트륨의 양과 반응 시간을 변수로 설정하였다. 분해 대상 물질은 메탄올과 수산화나트륨의 양이 많을수록 분해율이 높게 나타났다. 다만, 2개의 분해 대상 물질 중에서 하나의 성분은 최대 96% 분해되었으나, 다른 하나의 성분은 전혀 분해가 되지 않아 추가적인 실험이 필요하다.

1. 서론

석유화학 공정에서 발생하는 부산물은 다양한 형태로 발생하고 있고 소각이나 재활용 등 여러 방법으로 처리되고 있다. 기초 열량을 가진 부산물은 보조 연료로 사용할 수 있지만, 연소 과정에서 유해가스가 발생하여 환경 오염의 원인이 되고 있다[1]. Bunker-C유와 석유화학 공정부산물의 혼합 연소는 부산물의 혼합비가 20% 이하일 경우 연소 특성이 양호하였다[2]. 그러나 석유화학 공정부산물은 제품을 포함한 다양한 화합물로 구성되어 있어, 이를 회수하여 재사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 석유화학 공정부산물 중 하나인 에스터 혼합물은 현재 소각로의 보조 연료로 사용되고 있으나, 귀금속 촉매를 이용해 알코올로 전환하는 연구가 진행되었다[3]. 그러나 고가의 귀금속 촉매를 이용하여 저가의 알코올을 생산하는 것은 경제적 측면에서 비효율적인 방법이다. 에스터 혼합물은 메탄올을 이용해 고분자 물질을 분해할 수 있으며[4], 본 연구에서는 메탄올을 사용하여 에스터 혼합물을 다양한 조건에서 분해하는 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 석유화학공정 부산물은 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM) 제조 과정에서 발생한 부산물로, CHDM을 포함하여 메틸 4-(하이드록시메틸)사이클로헥산카복실레이트(MOL)이 포함되어 있다. 또한 고비점 물질로, 두 개의 CHDM이 결합된 물질(Ether)과 CHDM과 MOL이 결합된 물질(Wax)이 있다.

2.2 실험 방법

4개의 물질이 혼합된 에스터 혼합물의 분해는 혼합물을 메탄올에 녹인 후 수산화나트륨을 넣고 실험계획법의 2수준 완전요인설계법을 적용하여 용매로 사용한 메탄올의 양과 촉매로 사용한 수산화나트륨의 양, 그리고 반응 시간에 따라 실험을 진행하였다. 반응이 종료된 후 황산을 이용하여 중화하였고 이를 여과하여 에스터 혼합물의 성분을 분석하였다.

2.3 분석

에스터 혼합물의 분석은 가스크로마토그래피(7890A, Agilent)를 이용하였으며, 사용된 컬럼은 DB-5이고 오븐 조건은 50°C에서 1분 유지하고 분당 15°C로 300°C까지 승온 후 10분을 유지하였다. Detector는 FID를 사용하였고 detector 온도는 300°C, Inlet 온도는 250°C에서 분석하였다.

3. 실험 결과

에스터 혼합물의 분해를 위한 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 주요 변수는 에스터 혼합물을 용해하기 위한 메탄올의 양과 알칼리 분위기로 만들기 위한 수산화나트륨의 양, 그리고 반응 시간을 설정하였다.

Table 93. Experimental conditions for decomposition of ester mixture

No	Solvent (ml)	Catalyst (g)	Time (hr)
1	80	0.2	1
2	40	0.5	1
3	80	0.5	3
4	40	0.2	3
5	40	0.5	3
6	40	0.2	1
7	80	0.5	1
8	80	0.2	3

분해 대상 물질은 에스터 혼합물로서, 함량이 95% 이상인 Ether와 Wax 성분을 분해하고자 하였다. 3가지 변수를 바탕으로 2수준 완전요인설계를 이용해 실험을 계획하였고 이에 대한 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 에스터 혼합물의 성분은 CHDM 2.4%, MOL 0.8%, Ether 31.9%, Wax 64.9%이며, 분해 실험에서 Ether는 전혀 분해되지 않고 Wax 성분은 87-96% 분해된 것으로 나타났다.

Table 94. Experimental results for decomposition of ester mixture

No	CHDM	MOL	Ether	Wax
1	46.6	18.6	27.5	7.4
2	42.9	21.6	28.8	6.7
3	43.7	24.7	29.1	2.5
4	40.9	22.1	28.6	8.4
5	43.6	21.4	29.9	5.1
6	40.0	22.2	28.9	8.9
7	41.4	26.4	28.7	3.4
8	37.5	28.8	29.7	3.9

2수준 완전요인설계를 이용해 3개의 변수에 대한 주효과도는 Fig. 1에 나타내었다. 용매의 양은 40 ml보다는 80 ml일 때 Ether와 Wax의 함량이 낮았으며, 촉매의 양은 0.2 g보다 0.5 g일 때 Ether와 Wax의 분해율이 높게 나타났다. 반응 시간은 분해 결과에 큰 영향을

미치지 않았다.

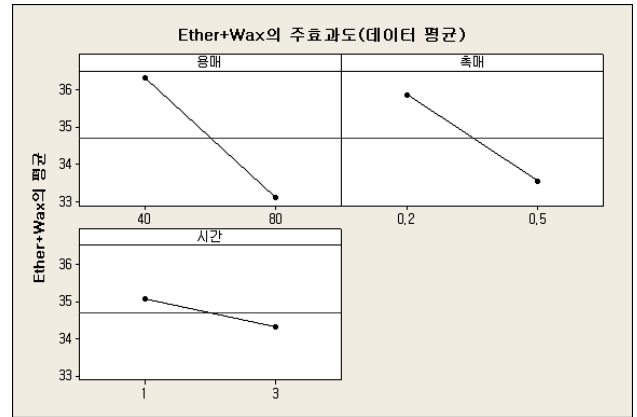


Fig. 702. Main effect plot for decomposition of ester mixture

4. 결론

본 연구에서는 CHDM 제조 과정에서 발생하는 에스터 혼합물을 분해하여 재사용하기 위한 실험을 진행하였다. 에스터 혼합물의 분해 실험은 혼합물을 용매인 메탄올에 녹인 후 수산화나트륨을 넣고 메탄올의 양, 수산화나트륨의 양과 반응 시간에 따라 2수준 완전요인설계를 통해 분해 실험을 진행하였다. 에스터 혼합물의 분해는 용매인 메탄올의 양이 많을수록, 촉매인 수산화나트륨의 양이 많을수록 분해율이 높게 나타났다. 그러나 분해 대상 물질 중 하나인 Ether는 전혀 분해되지 않았고 Wax는 최대 96% 분해되어 CHDM과 MOL이 생성되었다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 Ether를 분해할 수 있는 조건을 찾아 전체 분해율을 높일 수 있는 추가적인 연구가 필요하다.

참고문헌

- [1] Ibrahim Gulyurtlu, Helena Lopes, Isabel Cabrita, "The determination of emissions of pollutants from burning waste oils", Fuel, 75(8), pp. 940-944, 1996
- [2] 이용일, "석유화학 공정부산물의 연소특성에 대한 연구", 대한기계학회논문집, 26(11), pp.1578-1584, 2002
- [3] 김경호, 김예은, 배민아, 이만식, 백재호, "촉매를 이용한 석유화학 공정부산물인 에스터 혼합물의 알코올 전환", 한국공업화학회 추계 학술대회, 2020
- [4] 김태정, 이동주, 송선기, "1,4-사이클로헥산디메탄올의 제조 부산물의 처리 방법", 대한민국 특허, 등록번호 10-2162857, 2020