

마이크로 반응기를 적용한 알돌 축합반응 생성물 제조연구

김영준, 이상서, 손성광, 송광호*(고려대학교 화공생명공학과), 최재훈(LG화학 기술연구원 공정연구소)

A study of aldol condensation reaction product using a microreactor

Young-Jun Kim, Sang Seo Lee, Sung Kwang Son, Kwang Ho Song*(Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University), Jaehoon Choe(Process Technology R&D, LG Chem Research Park)

ABSTRACT

3-methyl-2-cyclopentenone is a valuable reaction intermediate for various high value added products. 3-methyl-2-cyclopentenone is not only expensive but also difficult to produce. 3-methyl-2-cyclopentenone can be synthesized by base catalyzed intermolecular aldol condensation. In this work, we studied a simple and practical method for synthesizing 3-methyl-2-cyclopentenone. Experimental results showed the advantages of the continuous flow process using a microreactor with kenics mixers for the synthesis of 3-methyl-2-cyclopentenone.

Key Words : 3-methyl-2-cyclopentenone, kenics mixer, microreactor

1. 서론

고부가가치 제품인 3-methyl-2-cyclopentenone는 cyclopentenone prostaglandin [1, 2], trichothecenes[3], precapnelladiene[4], cyclopentanoid[5] 같은 항염제 및 항바이러스제를 제조하는데 쓰이며, 또한 조미료 및 향료의 원료로도 사용되고 있는 중요한 중간체로서 제조하기가 까다로운 제품이다[6].

3-methyl-2-cyclopentenone를 제조하기 위하여 원료로 Hexane-2,5-dione를 사용하였다. Hexane-2,5-dione로부터 3-methyl-2-cyclopentenone를 제조하는 반응은 반응속도가 비교적 느린 반응이므로 체류시간이 매우 짧은 기존의 마이크로반응기만으로는 안정적으로 전환율 및 수율을 유지 또는 증가시키는 것이 어렵다. 이러한 문제점을 보완하고자 마이크로반응기에 5개의 kenics mixer를 연결하여 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 연속적인 시스템에서의 3-methyl-2-cyclopentenone의 제조

실험에 사용된 반응기는 마이크로반응기와 5개의 kenics mixer를 연결하여 구성하였다[7].

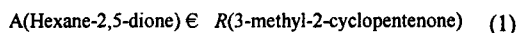
Hexane-2,5-dione과 1%의 NaOH수용액은 두 개의 독립적인 HPLC펌프를 사용하여 반응기로 투입된다. 반응기를 일정한 반응온도로 유지하기 위해서 일정하게 온도를 지속시켜주는 oil bath를 사용하였으며 반응이 끝난 후 생성물은 cold bath에서 빠르게 냉각하였다. Cooling line의 끝부분에 실험을 고압으로 수행하기 위하여 back pressure regulator를 설치하였다.

2.2 반응 혼합물로부터 3-methyl-2-cyclopentenone의 분리

반응 생성물에서 3-methyl-2-cyclopentenone을 추출해내기 위하여 ethyl ether와 sodium chloride 포화용액을 첨가한다[8,9]. 용액이 혼합되면 층이 분리되는데 이때 윗층이 3-methyl-2-cyclopentenone + ethyl ether + H₂O + byproduct이다. 3-methyl-2-cyclopentenone + ethyl ether + H₂O + byproduct에 MgSO₄를 첨가하고 filtering하여 H₂O를 제거한 후 증류하여 ether를 추가로 제거한다. 마지막으로 감압증류하여 남아있는 미량의 byproduct를 제거한 후 3-methyl-2-cyclopentenone만을 얻어낸다.

2.3 반응기 모델링 연구

3 - methyl - 2 - cyclopentenone 생성 반응은 평형반응으로 아래의 식(1)과 같다.



위의 반응 결과를 모델링하기 위하여 식(2)와 (3)과 같은 반응모델을 구성하였다.



$$(-r_A) = k_1 C_C C_A - k_2 C_C C_R = k_1' C_A - k_2' C_R \quad (3)$$

문헌에 주어진 정방향의 속도상수 k_1 과 역방향의 속도상수 k_2 [9,10]를 통하여 Arrhenius의 식(4)와 (5)로부터 반응의 frequency factor를 계산한 후 반응열을 구하였다.

$$k_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT) \quad (4)$$

$$k_2 = k_{02} \exp(-E_2 / RT) \quad (5)$$

얻어진 반응속도식 및 반응열을 바탕으로 물질수지 및 에너지수지식을 구성하여 반응기 모델링을 수행하였다.

3. 결론

본 연구에서는 원료로 Hexane-2,5-dione를 사용하고, 촉매로 NaOH 수용액을 사용하여 마이크로반응기와 kenics mixer를 연속적으로 연결한 실험장치를 구성하여 실험을 수행하였다. 마이크로반응기에서 혼합된 Hexane-2,5-dione와 NaOH 수용액을 kenics mixer에서 계속 반응시켜 3-methyl-2-cyclopentenone을 제조하였다. 반응기를 연속으로 연결하여 체류시간을 증가시켜 3-methyl-2-cyclopentenone을 제조함으로써 개선된 결과를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대신기술개발사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광·열유체 마이크로부품 기술개발 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. D.S. Straus and C.K. Glass, Cyclopentenone prostaglandins: new insights on biological activities and cellular targets, *Med. Res. Rev.* Vol.21(3), pp. 185, 2001
2. M. Mikolajczyk, M. Mikina, and R. Zurawinski, New phosphonate-mediated synthesis of cyclopentanoids and prostaglandins, *Pure Appl. Chem.* Vol.71(3), pp. 473, 1999
3. J.C. Gilbert and R.D. Selliak, Enantioselective synthesis of an entrichothecene, *Tetrahedron* Vol.50(6), pp. 1651, 1994
4. N.A. Petasis and M.A. Patane, A claisen rearrangement strategy for the three-atom ring expansion of cyclic ketones. A total synthesis of precapnelladiene, *Tetrahedron Lett.* Vol.31(47), pp. 6799, 1990
5. M. Rodriguez Rivero, I. Alonso, and J.C. Carretero, Vinyl sulfoxides as stereochemical controllers in intermolecular Pauson-Khad Reactions: applications to the enantioselective synthesis of natural cyclopentanoids, *Chem.-Eur. J.* Vol.10(21), pp.5443, 2004
6. A.B. Smith, S.J. Branca, and B.H. Toder, A new approach to simple cyclopentenones application to the synthesis of dihydro and cis-jasmone, *Tetrahedron Lett.* Vol.48, pp. 4225, 1975
7. N. Harnby, M.F. Edwards, and A.W. Nienow(eds.), *Mixing in the Process Industries*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
8. L. Bagnell, M. Bliesse, T. Cablewski, C.R. Strauss, and J. Tsanaktsidis, *Aust. J. Chem.*, Vol.50, pp. 921, 1997
9. J.An, L. Bagnell, T. Cablewski, C.R. Strauss, and R.W. Trainer, *J. Org. Chem.*, Vol.62, pp.2505, 1997
10. Alain Guida, Mohammed Hassane Lhouty, Didier Tichit, Francois Figueras, Patrick Geneste. *Applied Catalysis A.*, Vol.164, pp.251-264, 1997
11. J. Peter Guthrie, Junan Guo. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.118, pp. 11472-11487, 1996