

NBD 이량체 생성물의 효율적 분리방법

정병훈* · 한정식 · 민성기 · 임진식

Effective Separation Method of NBD Dimer Mixture

Byunghun Jeong · Jeongsik Han · Seongki Min · Jinshik Lim

ABSTRACT

In preparation of NBD dimer, one of the industrially useful multicyclic hydrocarbon compound, various catalyst, solvent and byproducts were included in reaction product at the end of dimerization reaction. In order to increase the yield of NBD dimer mixture, first of all, effective separation process development was required. The research for improvement of NBD dimer yield were performed by use of eco-friendly and recyclable separation solvent.

초 록

산업적으로 유용한 다중고리형 탄화수소화합물 중의 하나인 NBD 이량체 제조시, 이량화반응후 결과물에는 여러 가지 촉매와 용매, 부생성물 등이 포함되어 있다. NBD 이량체 혼합물의 수율을 증가시키기 위해서는 효율적인 분리공정이 가장 먼저 요구된다. 본 연구에서는 친환경적이고, 회수율이 높은 용매를 사용하여 NBD 이량체의 분리수율을 개선하였다.

Key Words: Norbornadiene (NBD), Norbornadiene dimer(NBDD), Dimerization(이량화), 분리용매 (Separation Solvent), 다중고리형 탄화수소화합물(Multicyclic Hydrocarbon Compound)

1. 서 론

산업적으로 여러가지 용도로 사용가능한 다중고리형 탄화수소 화합물은 일반적으로 이중결합을 지닌 단위원료에 의해 제조하고 있다. 이러한 화합물 중에서 Norbornadiene (NBD)의 이량화 반응에 의해 합성되는 NBD 이량체(Figure 1)는 고밀도, 고발열량의 특성을 나타낸다. NBD 이량체 중 endo-endo, exo-endo hexacyclic과

exo-t-exo pentacyclic 형태의 NBD이량체는 독특한 특성으로 인해 특수용도로 사용가능하다고 알려져 있다[1~3].

NBD 이량체는 일반적으로 반응-중화-추출-여과-증류공정을 거쳐 제조되는데, 본 연구에서는 상기에서 언급된 3종의 NBD 이량체 혼합물을 효율적으로 제조하기 위해 NBD 이량화 반응후 사용된 3종의 반응 촉매, 2종의 용매 및 각종 생성물로 이루어진 혼합물로부터 분리용매 변화실험에 의해 반응목적물인 이량체생성물을 고수율로 분리해내는 공정을 연구 하였다[4-5].

* 국방과학연구소 1기술-5부
연락처, E-mail: Jeongbh@add.re.kr

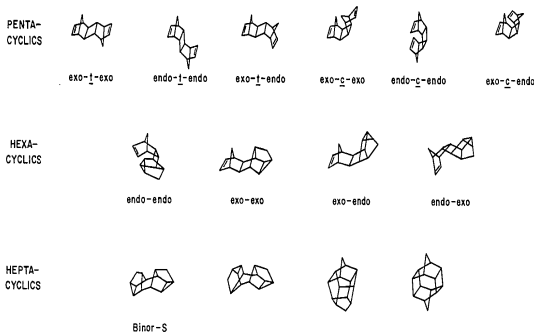


Fig. 1. 제조 가능한 NBD 이량체의 종류

2. 실험

2.1. 분리실험

이량화반응 후 생성물(NBD 이량체 3종), 촉매(FeAA₃, TPP, DIBAL), 용매(톨루엔, NaHCO₃ 수용액) 및 기타 반응 부산물이 혼합된 용액을 separatory funnel에 넣고 분리용매를 1:0.66의 부피비로 첨가하여 격렬하게 혼합한다.

고정시킨 separatory funnel 상태를 관찰하여, 생성물과 부산물의 추가적인 층분리가 없는 시간을 확인하고, 분리용매에 용해된 생성물 층을 채취한다. 여과, 세척, 건조 및 증류과정을 거쳐 분리용매를 회수하고 GC(Donam 인스트루먼트, HP-5 column)로 NBD 이량체 생성물을 확인한다. 다음 수율을 계산하였다[6].

2.2. 분리용매 종류

NBD 이량체의 분리수율 및 환경유해성을 개선하기 위해서 용해도인자와 회수성 등을 고려하여 아래 표 1과 같은 용매를 선정하여 적용하였다.

Fig. 1 분리용매의 특성비교

구분	용해도인자 (MPa ^{1/2})	비등점 (°C)	비고
n-Hexane	14.9	69	저밀도
Diethyl Ether	15.4	34	고휘발도
Ethylacetate	18.2	77	저독성, 회수성
Dichloromethane	20.2	40	고비중, 유해성

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매에 따른 분리결과

용매에 따른 추출분리 영향을 조사하기 위하여 n-Hexane, Diethyl Ether, Ethylacetate, Dichloromethane을 각각 사용한 결과 Figure 2와 같이 분리하고자 하는 생성물이 분리용매로 이동하여 명확한 층분리 형태로 separation funnel에 나타나는 것을 알 수 있다.

분리상태를 나타낸 Figure 2에서 Ethyl acetate, Dichloromethane, Ether, 그리고 Hexane 순으로 층분리 상태 및 생성물 층의 분리량이 우수함을 알 수 있다.

이로부터 분리용매로 Ethyl acetate, Dichloromethane 사용시 촉매(FeAA₃, TPP, DIBAL)가 용해된 톨루엔, NaHCO₃ 수용액 등으로부터 NBD 이량체의 추출이 용이함을 확인하였는데 이로부터 표 1에서 용해도인자가 18.2~20.2MPa^{1/2} 범위인 용매가 적당함을 알 수 있다[7].

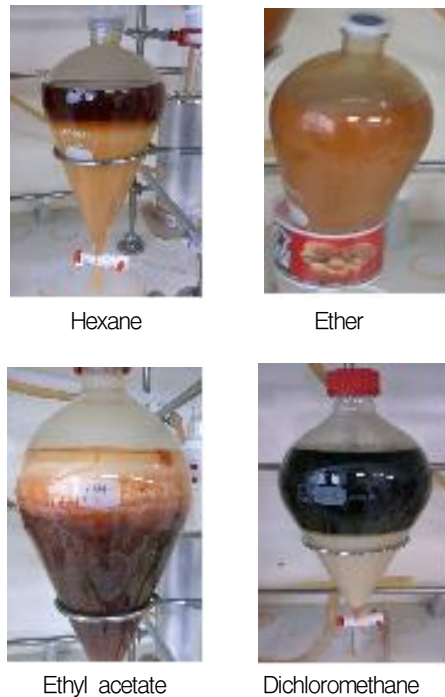


Fig. 2. 용매별 NBD 이량체 분리결과

상기의 효과적인 분리용매 중 저독성과 용매의 회수성이 높은 Ethyl acetate에 비해 Dichloromethane은 Chlorine이 포함되어 유해성이 있으며, 비점이 낮아 휘발성이 크므로 회수율이 낮은 단점을 가지고 있다.

3.2 용매에 따른 공정개선

분리용매에 따른 증분리 소요시간, 용매회수율, 생성물 수율결과를 나타낸 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 친환경적인 용매인 Ethylacetate가 가장 우수한 것으로 나타나 효율적으로 NBD 이량체의 분리공정 개선이 가능함을 확인할 수 있었다.

Tabel 2 분리용매별 공정개선

구분	반응물 대비 부피비	증분리 소요시간 (hr)	용매 회수율 (wt%)	생성물 수율 (wt%)
No solvent	-	-	-	60
Hexane	1:0.66	48	78	61
Ether	1:0.66	40	28	64
Ethylacetate	1:0.66	20	90	77
Dichloro-methane	1:0.66	27	35	70

4. 결 론

NBD 이량체 제조시 용매에 따른 추출분리 영향을 조사하기 위한 실험을 통하여 친환경적이

고 재생가능한 분리용매인 Ethylacetate를 선정하였다.

NBD 이량화 반응후 분리용매로 Ethylacetate 사용에 의해 이량체생성물의 분리공정 소요시간을 25~58% 단축되고 생성물의 수율이 28% 증가됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. G. Suld, A. Schneider et al., Dimerization of NBD to exo-exo hexacyclic dimers, USP 4,207,080, 1980.
2. G. W. Burdette, High density-high volumetric heating value liquid ramjet, USP 4,087,257, 1978.
3. D.H. Fisher et al., High density fuel compositions, USP 4,367,351, 1983.
4. 한정식, 정병훈, "NBD 이량화반응의 scale up 실험결과 및 분석", ADDR-421-071220, 국방과학연구소, 2007.
5. 정병훈, 한정식, "Norbornadiene Dimer 3종 혼합물의 Bench Scale 제조연구", ADDR-421-100825, 국방과학연구소, 2010.
6. Butler, R. D. " Chromatographic Examination of Sheldyne-H and Related Materials" Report No. AFAPL-SFF-TM-73-9, Nov. 1973.
7. Brandrup et al., Polymer Handbook", 4th ed, VIII, 675-711, 1999.