

글리세롤 유도체의 최근 연구 동향

박승규[†] · 랑문정*

호서대학교 화학공학과, *배재대학교 분자과학부
(2009년 6월 12일 접수, 2009년 7월 5일 채택)

Recent Studies on New Value-added Glycerol Derivatives

Seungkyu Park[†] and Moon-Jeong Rang*

Chemical Engineering, Hoseo University, Choongnam 336-795, Korea

*Division of Molecular Science, Pai Chai University, Daejeon 302-735, Korea

(Received June 12, 2009; accepted July 5, 2009)

오일 가격의 폭등에 따른 바이오디젤 사용량의 증가로 인해 글리세롤 부산물의 공급과잉이 유발되었다. 원래 글리세롤은 석유화학, 페인트, 담배, 생활용품 및 화장품 분야에 원료자체로써 사용되어 왔다. 최근에는 글리세롤을 값싼 원료로 사용하여 고부가가치의 기능성 물질을 개발하는 응용 연구를 통해 고부가가치의 유도체 물질로 상용화되는 사례가 많이 보고되고 있다. 본 총설에서는 글리세롤을 원료로 사용하여 새로운 고부가 글리세롤 유도체로 개발한 연구동향을 검토해 보았다.

High oil price and biodiesel expansion lead the surplus of glycerol in the market. Glycerol has been used as a raw material itself at petroleum chemistry, paint, tobacco, household products and cosmetics in the conventional market. Recently, many research to find new applications of glycerol as a low-cost feedstock for functional derivatives have led to the introduction of a number of selective processes for converting glycerol into commercially value-added products. The recent studies on the development of new value-added glycerol derivatives will be reviewed.

Keywords: glycerol, value-added derivatives, low-cost feedstock, biodiesel, plasticizer

1. 서 론

21세기 접어들면서 원유 값의 폭등과 지구온난화로 인해 환경 친화적이며 공해 발생이 적은 바이오디젤의 공급이 급증하고 있다. 바이오디젤은 유지 트리글리세라이드와 메탄올의 에스테르 교환 반응 후 글리세린을 분리하여 제조된다. 현재 바이오디젤은 디젤자동차의 경유에 혼합해서 쓰거나, 100% 순수 연료로 사용되고 있는데, 미국 및 유럽연합 등에서는 이미 품질기준이 마련되어 있다. 따라서 바이오디젤 생산 시 부수적으로 생산되는 글리세롤의 경우 생산량 급증에 따른 새로운 용도 마련을 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1-3].

전 세계적으로 바이오디젤 생산에 따른 글리세롤 부산물 생산량은 2001년 60000 ton에서 2005년 400000 ton으로 급증하여, 전체 글리세롤 총생산량의 50%를 점유하였고, 향후에도 급격히 증가할 것으로 예상되고 있다. 통계에 따르면 디젤연료의 5%를 바이오디젤로 혼합하여 사용하는 경우 천만 톤의 바이오디젤이 필요하게 되고 이 때 백만 톤의 글리세린이 부산물로 생산된다고 한다. 미국의 글리세롤 시장은 과거 20세기 30년 동안 약 140000 ton/년 규모로 매우 안정적인 시장을 형성하였으나 21세기 들어와서는 바이오디젤의 급격한 보급으로 글리세롤 생산이 공급과잉 상태로 전환되었다[3]. 일본에서의 글리세

롤 생산량은 2006년 46000 ton 규모로 파악되었다[4]. 일본에서의 정제 글리세롤(98.5%) 가격은 2004년 180엔/Kg에서 2007년 초 165~172엔/Kg으로 2년 동안 10% 정도 떨어진 것으로 나타났다[4]. 한국에서의 글리세롤 시장은 금액단위로 파악되었는데, 240억 원 규모의 시장에서 자체 생산은 86억, 수입은 154억 정도였다. ICIS 보고서에 따르면 2007년 5월에서 8월까지 글리세롤 가격이 약 650 \$/ton (2007년 5월)에서 1020 \$ (2007년 8월)으로 약 60% 이상 급등하였다[5,6]. 이는 전 세계적으로 유지가격이 폭등하면서 일시적으로 바이오디젤 생산이 줄어 수요에 공급이 따라가지 못해 글리세롤 가격이 상승된 것으로 보이나 장기적으로는 바이오디젤 생산에 따른 부산물 글리세롤 생산의 증가로 글리세롤 가격은 하락할 것으로 예측된다. 이런 가격 변동은 과거에도 있었는데 1997~2000년 동안 유럽의 바이오디젤 생산량 증가로 글리세롤 가격이 약 40% 폭락하였다가 2001년 회복된 바 있어 글리세롤 시장 예측은 세상의 화학물질 중에서 가장 어려운 것으로 보고된 바 있다[2]. Figure 1은 P&G에서 2003년 보고한 지난 8년 간의 글리세롤 가격 변화 자료이다[6].

최근 전 세계적으로 글리세롤은 Figure 2와 같이, 2002년 5월 Novaol 자료에 따르면, 의약품, 인체용품, 식품, 페인트, 담배, 폭약 등 다양한 산업분야에 적용되고 있다[1,7,8].

한국에서의 글리세롤 주요 소비처는 2007년 기준 석유화학(130억), 생활용품/화장품(20억), 기타(90억)이다. 가장 시장점유율이 큰 LG 생

[†] 교신저자 (e-mail: skpark@hoseo.ac.kr)

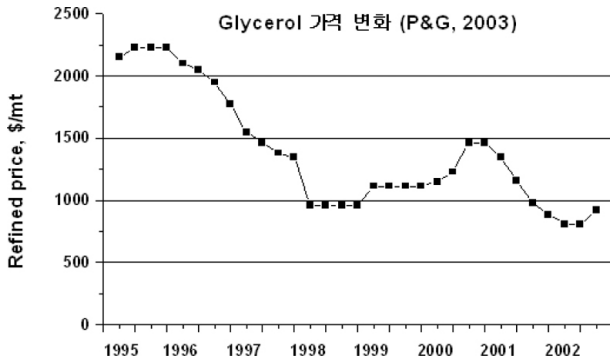


Figure 1. Glycerol prices.

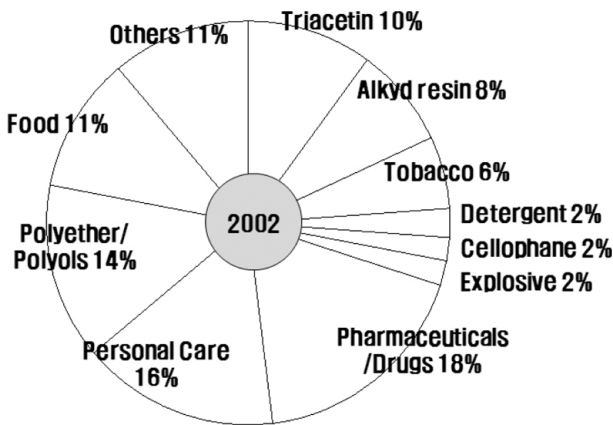


Figure 2. Glycerol industry at 2002[1].

활건강에서는 31% 정도의 시장점유율로 연간 6000 ton 규모, 60억 시장을 가지고 있다. 주요 판매 분야는 식품, 화장품 분야(98%, 1600 W/Kg), 폴리프로필렌글리콜(Polypropylene glycol, 99.5%, 1100 원 /Kg), 페인트(94%, 900 W/Kg)이며, 사료, 담배 등에도 저가의 글리세롤 판매가 진행되고 있다. 미국의 Proctor & Gamble (P&G) 사는 글리세롤과 글리세롤 유도체 물질의 생산량 증가로 아시아 글리세롤 시장의 급신장을 예견하고 Malaysia joint venture, Felda Palm Industries를 통해 35000 ton/년 규모의 글리세롤 정제 공장의 가동을 시작하였다 [7]. 글리세롤은 국제 현물 시장에서의 가격 변동이 커서 P&G와 같이 안정적으로 원료를 확보할 수 있도록 원료 수급의 안정화를 도모하는 것이 중요하다고 본다.

본 총설에서는 새롭게 부가가치를 높인(new value-added) 글리세롤 유도체들의 연구 동향을 조망해 본다.

2. 본 론

2.1. Glycerol oxidation

모든 글리세롤 산화물들은 상업적 가치를 지니고 있다. 그러나 유사한 반응성 히드록실기를 가진 트리올 분자(triol molecule)의 다양한 기능성을 위해 선택적 산화를 시키는 것은 실질적으로 매우 어렵다. Figure 3의 글리세롤 산화물 유도체에 나타난 바와 같이 첫 번째 히드록실(Primary hydroxyl)기의 산화는 glyceric acid ($\text{CH}_2\text{OH-CHOH-COOH}$)를 만들고, 추가 산화는 tartronic acid (HOOC-CHOH-COOH)가 되는데 두 가지 물질 모두 상업적으로 유용한 물질이다. 두 번째 히드록실기의 산화는 정밀화학에서 중요한 dihydroxyacetone (DHA, $\text{CH}_2\text{OH-}$

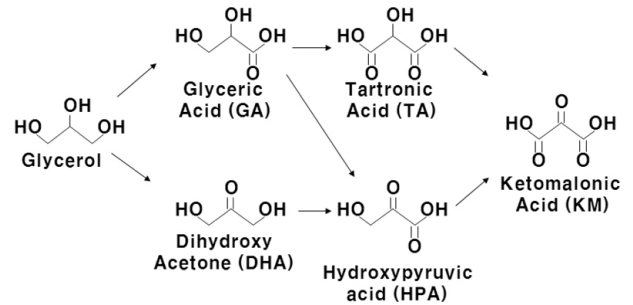


Figure 3. Glycerol oxidation.

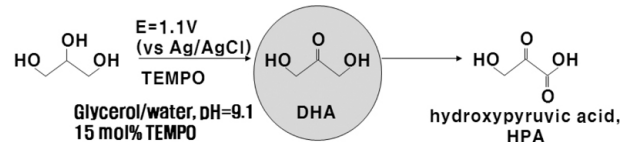


Figure 4. Electrochemical oxidation of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone and hydroxypyruvic acid.

$\text{CO-CH}_2\text{OH}$)이 되고, 세 가지 히드록실기를 모두 다 산화시키면 ketomalonic acid 또는 mesoxalic acid (HOOC-CO-COOH) 이라 불리는 매우 반응성이 높은 중요한 물질이 된다[1,9].

2.1.1. 첫 번째 히드록실기의 산화

Au/C 또는 Pt/C과 같은 일반적인 귀금속 촉매를 사용해서 물속에서 산소를 불어 넣어 글리세롤을 산화시키면 글리세린산(glyceric acid)이 만들어 진다. Au/C 촉매 하에서 글리세롤을 산화시키면 100% 전환율로 92% 선택성의 sodium glycerate가 얻어지고[10], Pt/C촉매 하에서는 50 °C, pH 11 조건에서 50% 수율로 글리세린산을 얻을 수 있다. 최근에는 AuPd bimetallic 나노 입자를 탄소에 고정화시킨 촉매를 사용하는 경우 글리세린산에 대한 선택도가 80% 이상 증가되었다는 연구 결과가 보고되었다[11-13].

Pt/CeO₂ 촉매로 두 번째 히드록실기를 산화반응 시키면 40% 수율의 tartronic acid를 얻을 수 있다. 그러나 귀금속 촉매를 이용해서 산화반응을 하면 산화환경에서의 촉매의 불안정성과 원하지 않은 부산물 형성을 최소화시키는 데 어려움이 있다. 반면에 organic nitroxyl radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) 촉매를 사용하면 NaOCl 산화제를 사용하여 모든 히드록실기를 산화시켜 높은 수율로 ketomalonic acid를 만들 수 있다[9].

2.1.2. Secondary hydroxyl group의 산화

Dihydroxyacetone ($\text{CH}_2\text{OH-CO-CH}_2\text{OH}$, DHA)는 모든 썬텐(sunless tanning) 스킨케어 처방에 핵심 원료로 사용되어 전 세계적으로 연간 2000 ton 규모의 시장이 형성되어 있는데 대부분 Gluconobacter oxydants를 사용하여 글리세롤을 미생물 발효 반응으로 생산하고 있다. DHA는 피부에 바르는 화장품용 물질로 FDA에 승인되었다. DHA는 피부 각질층의 단백질의 아미노산과 반응하는 메일라드 반응(Maillard reaction)을 통해 피부표면에 결합하고, 카라멜화 현상을 통해 갈색으로 색상이 변하는 것으로 알려져 있다. 썬텐은 피부 염색과 같은 현상이므로 영구적이지는 않는다고 한다. 최근에는 Figure 4의 TEMPO 촉매를 사용하여 음극산화반응으로 글리세롤을 DHA로 전환시키는 방법이 소개되었다[14,15]

이 공정은 25%의 수율로 DHA를 만드는데, 생화학적 공정에 비해

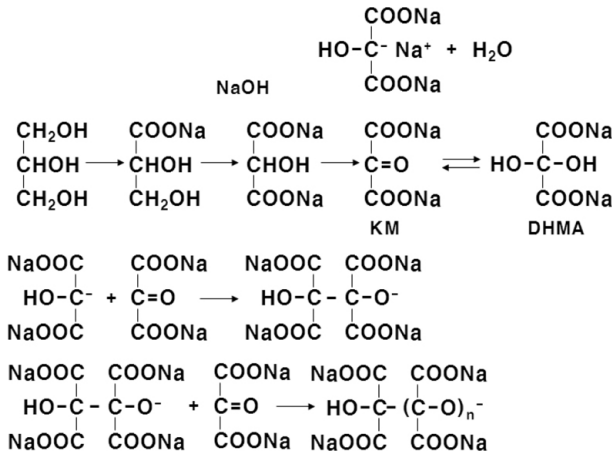


Figure 5. Glycerol oxidative polymerization to polycarboxylate.

유리하고 TEMPO 촉매는 반응이 끝나면 간단한 추출로 완전히 회수되는 장점이 있다[15]. 또 DHA 생성 후, 환삼 동안 계속 반응을 진행하였을 때 HPA가 형성되는데 20 h 반응 후 25%의 DHA를 얻은 후, 계속 200 h 반응을 지속적으로 진행하였을 때 30%의 DHA와 35%의 HPA가 형성되었다고 보고되고 있다[14].

2.1.3. Oxidative polymerization

CeBiPt/C 촉매(수증기 활성화(steam activation) 된 활성탄에 CeCl₂, BiCl₃, PdCl₂을 담지 한 촉매) 사용하면 산성 또는 알칼리성 환경에서 직접산화 고분자반응(one-pot oxidation polymerization process)으로 글리세롤이 polyketomalonate (PKM)으로 Figure 5와 같이 합성되는데, 합성된 고분자량의 생분해성 폴리카복실레이트(polycarboxylate)는 1990년대 중반 이후 일본의 KaO사에서는 세탁용 세제에 활용되고 있다[16,17].

2.2. Glycerol ether화 반응: 연료산화제

미국에서는 1990년 제처리 가솔린은 보다 높은 산소 함량을 지녀야 한다는 ‘Clean Air Act’ 법령이 발령되었다. MTBE (Methyl tertiary butyl ether)는 휘발유에 산소비율을 높이는 옥탄가 향상제로서, 자동차 배출가스의 불안전연소에 의한 일산화탄소 및 탄화수소의 배출량을 감소시켜주기 때문에 우리나라 시중 판매 휘발유에 약 10~20%가 첨가되었고 많이 적용되는 경우 30% 정도까지 처방되는 경우도 있다[18].

미국 EPA는 MTBE를 오염물질 후보군으로 등재하여 높은 상태이지만 인체발암성에 대해서는 신중한 태도를 보이고 있다. 국제암연구기관인 IARC도 MTBE를 그룹 3으로 분류하여 인체발암물질로서 분류할 수 없다고 밝혔다. 이러한 신중한 태도는 일부 실험동물에서 발암성이 확인되고는 있지만 인체발암성에 대한 객관적이고 충분한 자료가 확보되지 못하였기 때문이다. 현재 미국은 MTBE의 토양오염 및 정화기준을 0.1~320 ppm, 지하수 정화기준을 12~720 ug/L, 먹는 물 허용권고치(EPA)를 20~40 ug/L로 규정하고 있다. 최근 국내에서는 환경부 국립환경과학원에서 2005년에 이어 제2차 MTBE 오염실태조사(2006~2007년 3월)를 통해 지하수에서의 배경농도 및 오염원 주변 지역에서의 오염 확산 등에 대한 조사한 결과, 주유소 주변의 지하수에서는 MTBE가 고농도로 검출되어 토양 및 먹는 물(지하수)의 MTBE 규제, 대체물질 사용 타당성 검토 등 종합적인 관리방안을 검토, 제시할 예정이라고 한다.

글리세롤은 고온에서 고분자 반응을 일으켜 엔진이 잘 운전되지 않

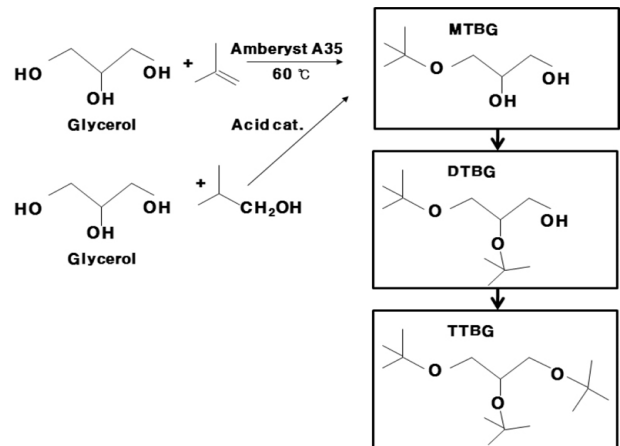


Figure 6. Glycerol to GTBE.

게 하고 유독한 acrolein이 만들어져 직접 연료로 사용되지는 않는다. 산화 화합물인 glycerol tertiary butyl ether (GTBE)도 디젤이나 바이오디젤 연료의 연비증강제로 적용 가능성이 높다고 볼 수 있다. 특히 1,3-di-, 1,2-di- 그리고 1,2,3-tri-tert-butyl glycerol은 디젤연료에 혼합되면 hydrocarbon, CO, aldehyde 화합물과 같은 특별한 물질들의 배출을 현저히 감소시키는 것으로 나타났다. 이런 alkyl ethers는 쉽게 합성되는데 glycerol이 산 촉매 조건에서 isobutylene과 반응시키면 ether가 합성되며 two phase 반응계(글리세롤이 풍부한 극성상과 올레핀이 풍부한 하이드로카본상)의 올레핀이 풍부한 하이드로카본상으로 쉽게 분리된다. 또 이 반응이 엠버리스트 수지(amberlyst resin)을 통해 수행하면, 글리세롤속의 메탄올은 촉매 피독(catalyst poisoning)을 막기 위해 반드시 제거되어야 한다. 독한 MTBE를 대체하기 위해, 최근 유럽과 미국에서는 GTBE를 사용한 처방들의 엔진시험을 실시한 결과 디부톡시 글리세롤이 탁월한 연료 산화효과를 나타내는 것으로 나타났다. 많은 과학자들은 이 새로운 첨가제인 ‘GTBE (Glycerol tertiary butyl ether)’를 통해 자동차 연료개발에 혁신이 일어날 것으로 전망하고 있다. 이 GTBE는 기능적인 면에서 완벽하게 MTBE의 대안 물질이 될 수 있는 것으로 평가된다. 즉, 높은 옥탄가 및 이를 통해 장기간의 모터 손상방지가 가능하다. 나아가 이 첨가제는 식물성 천연원료인 글리세린으로부터 만들어지기 때문에 무엇보다 환경에 좋다는 장점을 제공한다. 또 GTBE는 수용성이 아니라 지수수 오염 위험도 낮고 더욱 환경 친화적이다. 가격 측면에서도 이 물질은 연료산업을 위해 좋은 대안물질이 될 수 있다. 그러나 현재 글리세린은 메탄올보다는 조금 비싸다. 그러나 국제시장에 글리세린의 염가시장이 형성되면서 앞으로 가격이 대폭 낮아질 수 있을 것으로 예측된다 [18-21].

GTBE는 글리세롤과 이소부틸렌(isobutylene) 또는 tert-부탄올(tert-butyl alcohol)을 산 촉매 조건에서 반응시켜 합성한다. 이 때 사용되는 산 촉매는 엠버리스트 이온교환수지, Y-제올라이트나 beta 제올라이트와 같은 불균일계 촉매를 사용 한다[20,21].

GTBE는 tert-butylene이 얼마나 불느냐에 따라 Figure 6과 같이 MTBG (G + IB), DTBG (MTBG + IB), TTBG (DTBG + IB)의 혼합물이 만들어지는데 MTBG는 디젤에의 용해도가 낮으므로 DTBG와 TTBG의 생성량이 많을수록 디젤 첨가제로 유리하였다. Rohm & Haas의 amberlyst A 35 촉매를 사용하여 60 °C 반응하였을 때 DTBG와 TTBG의 함량이 88.7%인 우수한 물성의 GTBE를 합성할 수 있었다.

2.3. Hydrogenolysis: Propylene glycol

최근 글리세롤을 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올)로 전환 시키는 기술이 개발 되었는데, 바이오디젤 설비로부터 직접 부동액(70% 프로필렌글리콜 + 30% 글리세롤) 용도로 생산, 정제, 상업화 되었다. 이 공정은 200 °C, 10 bar 이하, CuCr₂O₄ 촉매 조건에서 글리세롤의 hydrogenolysis (탈수반응 후 수소화 반응)으로 제조한다[22-25]. 이 반응은 아세톤(hydroxyacetone, CH₃-CO-CH₂OH) 중간체를 만드는 이 단계 공정으로 첫 번째 단계에서는 대기압에서 아세톤을 만드는 데 이어, 두 번째 공정에서는 200 °C, 10 bar에서 수소화 반응으로 프로필렌글리콜이 73% 합성되는데, 석유로부터 만든 프로필렌글리콜보다 훨씬 가격이 싼 것으로 알려져 있다. 이 공정은 귀금속 촉매들이 염소가 있으면 쉽게 피독 현상이 발생하는데 반해 copper-chromate 촉매로 더 이상의 정제 없이 가공하지 않은 글리세롤을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 중간체 아세톤은 또 폴리올류 제조 산업의 중요한 모노머로 더 많은 응용분야에 활용된다[26,27].

2.4. Dehydration: Acrolein

아크로레인(acrolein)은 acrylic acid, acrylic acid esters, polyester resin, polyurethane, acrylonitrile, 고흡수성 폴리머, 의약품, 섬유처리제, 세제 등 광범위한 화학 산업에 사용될 수 있는 다목적 중간체이다. 매년 수백만 톤의 아크로레인이 프로필렌의 산화반응으로 합성 되고 있다. 아크로레인은 1990년대 중반에 소개된 산 촉매 조건에서 글리세롤을 탈수하는 방법으로 높은 수율로 얻어질 수 있었다. 글리세롤-수증기 혼합물을 250~340 °C에서 산 촉매 조건에서 반응시키면 (Hammett acidity function으로 -2 이하의 산성 조건) 글리세롤에서 아크로레인으로 완벽하게 전환된다. 이 공정은 고전적인 Bi/Mo 혼합물 촉매에 의한 프로필렌의 산화반응에 의한 아크로레인 제조법에 비해 경제성이 낮아 아직까지는 상용화되지 못했다. 최근에는 초임계수를 사용하여 아크로레인을 제조하는 공정이 고안되었으나, 이 공정 역시 아직까지 실용성이 낮아 상용화되지는 못했다[28-30].

2.5. Reforming: Syngas

산업적으로도 우수하며 혁신적인 새로운 glycerol의 화학공정 주요 성과는 단일 반응기에서 백금촉매를 이용하여 비교적 마일드한 조건에서(225~300 °C) 글리세롤을 수소와 CO로 전환하는 리포밍(reforming) 공정일 것이다. 이런 합성가스(syngas) 제조는 합성가스가 Fisher-Tropsch 공정이나 메탄올 합성공정을 통해 연료나 화학물질의 원료가 되기 때문에 절대적으로 중요한 기술이다[31]. 더 나아가 글루코스의 발효반응으로 쉽게 얻어진 글리세롤의 경우는 순도가 높아 에탄올계 제품들을 대체할 만큼 에너지 효율도 우수하다[1]. 최근 글리세롤을 Pt-Re 촉매를 사용해 합성가스로 전환시키고, Fischer-Tropsch 촉매를 통해 hydrocarbonization 함으로써 액체 알칸(liquid alkane) 연료를 제조하는 Figure 7과 같은 공정이 위스콘신 대학 연구팀에 의해 완성되었다[32,33]

2.6. Fermentation to 1,3-Propanediol

최근 프로필렌 테레프탈레이트(propylene terephthalate)는 새로운 카페트 소재로 각광 받고 있는데, DuPont의 Sonora나 Corterra 섬유로 소개되었다. 이 새로운 섬유는 테레프탈산(terephthalic acid)과 1,3-프로판디올(1,3-propanediol, 1,3-PD)의 중합체인데 이 때 1,3-PD 제조를 위한 발효공정의 출발 원료물질로 글리세롤이 활용될 수 있다. 발효 공정에는 Citrobacter, Enterobacter, Ilyobacter, Klebsiella, Lactobacillus,

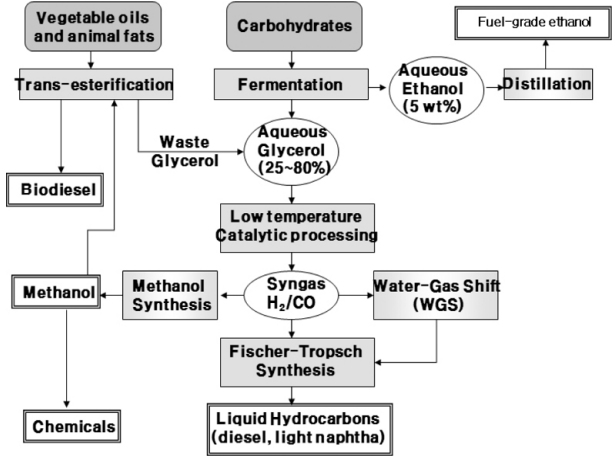


Figure 7. Schematic view of liquid fuel and chemical production through catalytic processing of glycerol[1].

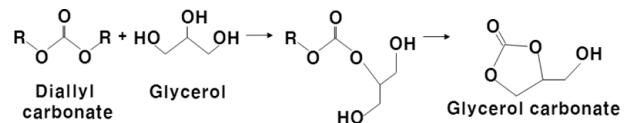


Figure 8. Glycerol carbonate may be formed from the reaction of a diallyl carbonate with glycerol[1].

Pelobacter와 Clostridium 효소들을 사용한다. 모든 경우 글리세롤은 이 단계 공정으로 효소촉매 반응 순서에 따라 1,3-PD로 전환된다.

최근 1,3-PD에 대한 수요는 급증하고 있다[34]. 1990년대 초반에 시작한 산업화가 20세기 후반 이미 100000 ton/년 이상으로 급증하여 미국의 Shell에서 73000 ton/년, Degussa에서 50000 ton/년 생산되고 있는데 폴리에스터 섬유에서 에틸렌글리콜 대체 시 내마모성, 내화학성이 개선되는 것으로 알려져 있다. 이 1,3-PD를 생산하는 생화학공정은 낮은 대사 효율을 가지고 있어 상대적으로 비싼 글리세롤을 사용한다. 그러나 1,3-PD를 값싸게 만드는 제조공정은 글루코스를 사용함으로써 이루어지는데 이 공정에는 글루코스에서 글리세롤로 가는 경로가 포함되어 있다[34]. 이 공정의 개발을 위해 2003년부터 미국 에너지국(DOE, Department of Energy)에서 약 200억의 연구비를 지원해 DuPont과 Genencor가 공동 개발하는 것으로 알려져 있다[35]. 최근 국내 대기업 CJ에서도 1,3-PD의 개발을 위해 공주대학교 화공과, 충남대학교 화공과에 연구비를 지원하는 것으로 보인다[36]. 최근 연구 보고서에 따르면 발효공정을 거치고 나면 상분리가 일어나는데 상층의 에틸아세테이트 상에 대부분의 1,3-PD과 미량의 1,2-PD가 약 40 g/L의 수율로 합성되어지고, 하층의 글리세롤/글루코스층은 폐기하였다.

2.7. Glycerol Carbonate

글리세롤 카보네이트(Glycerol Carbonate, 4-hydroxy methyl-1,3-dioxolan-2-one)은 상대적으로 새로운 물질로 화학공업에서 광범위하게 사용될 수 있는 잠재력을 가진 물질로 가스 분리 막의 주요성분, 다양한 종류의 물질들에 대한 용매, 그리고 이 물질의 고체표면에 부착되어 산화를 막는 특성으로 인한 바이오 윤활제로도 사용될 수 있다. 이 물질은 Figure 8에 나타난 바와 같이 글리세롤과 디메틸카보네이트를 지방분해효소에 의한 효소촉매반응으로 고수율로 직접 합성된다[1]. 값싼 글리세롤 카보네이트는 글리시딜(glycidol)과 같은 새로운 고

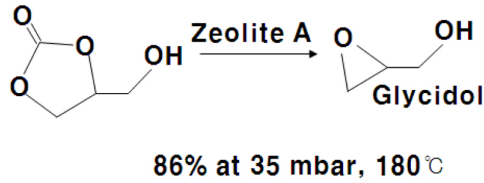


Figure 9. Glycerol forms easily from glycerol carbonate, catalyzed by zeolite A (or γ -alumina).

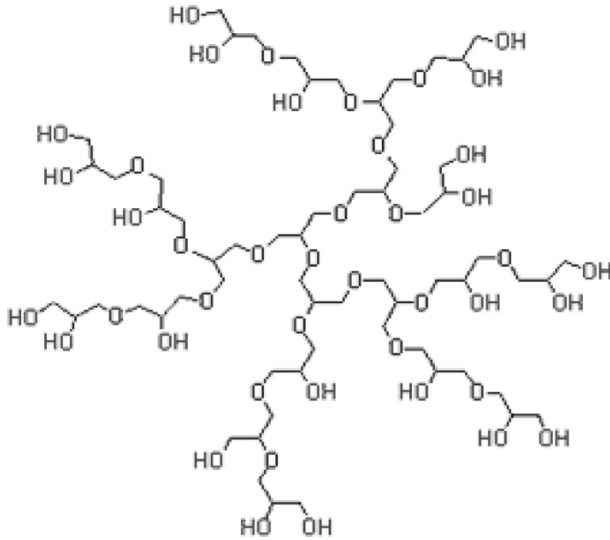


Figure 10. Highly branched glycidol polymers.

분자 물질의 출발물질로 전환된다. 글리시들은 기존에는 아릴알콜(allyl alcohol)을 염소화 반응시킨 에피크로로히드린(epichlorohydrin)으로 합성했으나 최근 글리세롤로부터 글리세롤 카보네이트를 합성하는 값싼 공정이 고안되어 저가의 글리시들과 응용상품에 적용될 수 있을 것이다. 글리시들은 Figure 9와 같이 글리세롤 카보네이트로부터 다공성의 제올라이트 A의 내부에서 고수율로 얻어진다(35 mbar, 180 °C에서 86%, 99% 순도).

에폭시 레진과 폴리우레탄 제조 시 글리세롤은 고가의 성분으로 사용되는데 글리세롤은 폴리글리세롤(poly glycerol)이라 불리는 폴리테르폴리올(polyether polyol)로 고분자화 된다. 이들의 높은 반응성과 히드록시 관능기의 반응성으로 인해 다양한 유도체들이 만들어지며 화장품에서 약물전달 소재로 다양하게 응용상품이 개발되었다.

새로운 거대가지를 지닌 고분자(highly branched polymers)는 글리시들을 출발물질로 사용한다. 이 거대가지를 지닌 글리시들 고분자들의 소량생산이 독일의 Hyperpolymers에 의해 성공하였다. 이 제조공정에 따르면 분자량 분포가 좁은 글리시들 고분자들이 Kg 단위로 생산할 수 있다고 한다[37,38]. 이 고분자들은 덴드리머와 같이 분자량이 증가하면 Figure 10처럼 관능기가 급증하게 되어 분자량이 5000 g/mol 정도면 68개의 히드록시기가 있는 투명한 고분자체가 만들어진다.

이런 거대가지를 지닌 고분자는 유리온도(glass temperature)가 상온 이하로 상온에서는 투명한 액체로 물과 용매에 모두 잘 녹는 특성이 있는 등 다양한 새로운 특성으로 인해 유용한 시장제품의 개발 가능성을 예고하고 있다. 특히 고부가가치 영역인 센서, 의약품, 인체용품 또는 유기전도체 등의 응용이 제안되고 있다. 또 사용 물량이 큰 분야로는 polyester polyols, surfactants, coatings and alkyd resins, new solvents, and polyurethane에 응용이 가능하다.

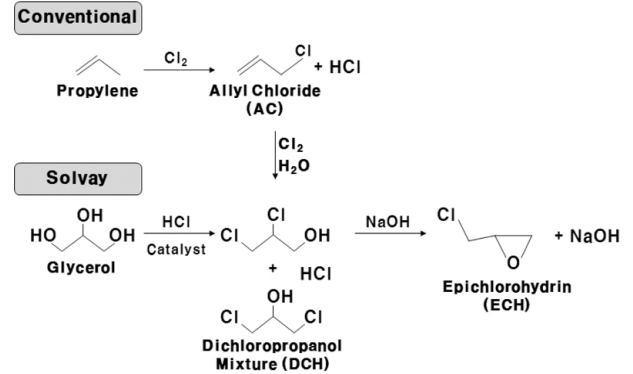


Figure 11. Synthesis of epichlorohydrin.

2.8. Epichlorohydrin

에피크로로히드린(epichlorohydrin)은 에폭시 수지 제조에 사용되는 화학물질로 디크로로프로판올(dichloropropanol)을 수산화나트륨으로 처리하여 제조한다. 전 세계적으로 2005년 140만 톤이 생산되었고, 국내에서도 2001년 12만 5천 톤 생산될 만큼 광범위하게 사용되는 핵심 원료로 최근에는 에폭시 수지 생산량 증가와 제지공업의 종이 재질 강화와 수질정화 용도로 수요가 급증하고 있다. 가격 변동은 있지만 보통 2000 원/Kg으로 글리세롤 가격이 하락하면 글리세롤을 원료물질로 합성하는 경우 경제성이 있는 것으로 보인다.

과거에는 프로필렌의 염소화 반응으로 알릴 클로라이드(allyl chloride)를 만들고 추가 H₂O/염소화 반응으로 디크로로프로판올을 합성하였다. 최근 Solvay 사에서는 글리세롤과 염산의 촉매반응과 수산화나트륨으로 dehydrochlorination 연속반응으로 상업적으로 제조하는 방법을 개발하였다(Figure 11). 에피세롤(epicerol)이라 불리는 글리세롤을 원료로 하는 공정에서는 글리세롤과 hydrochloric acid의 직접반응으로 중간체인 디크로로프로판올이 합성된다. 따라서 글리세롤을 원료로 쓰는 공정은 프로필렌과 염소가스(Cl₂)의 반응으로 알릴 클로라이드를 만들어 쓰는 전형적인 에피크로로히드린 제조공정의 프로필렌 원료의 대체물질로 사용되는 것으로 보면 된다. 전체적으로 에피세롤 공정은 특허화 된 금속 촉매 하에서 작은 양의 염소와 물을 사용하므로 염화물 유출량을 줄일 수 있다고 한다. 기존의 제조 방법에 따르면 염소 반응에 따른 장치 부식과 폐수처리 비용으로 환경비용이 생산 원가의 5% 이상 차지하였으나, Solvay사의 에피세롤 공정은 염소소비가 줄고 폐수처리 비용이 감소해 점차 생산 공정을 늘려나갈 것이라 예상하고 있다.

2.9. Esterification to glycerol diacetomonolaurate

PVC의 경우 상온에서 단단하고 깨지기 쉬운 유리상 물질이지만 여기에 가소제를 첨가함으로써 용융온도 및 용융 점도를 저하하여 성형 가공하기 쉬운 상태가 된다. 이와 같이 플라스틱의 부서짐을 제거하고 소성가공하기 쉽게 하는 것을 가소화(plasticization)라고 한다. 대부분의 가소제는 활성이 없는 액체로서 용매의 기능과 유사한 역할을 하지만, 용제와 비교하여 분자량이 크고 휘발하기 어려운 점에서 용제와 다르다. 현재 PVC 랩에는 약 30% 정도의 가소제가 사용되고 있는데 과거 사용하던 프탈레이트 계열의 가소제는 환경호르몬으로 지정되어 규제 물질이 되어 사용량이 줄어들고 있고, 대체 가소제로 triethylene glycol, benzoic acid, 2-ethyl hexanoic acid 혼합물이 친환경 가소제로 사용되는데 이 혼합제의 가격은 1800 원/Kg로 저렴하지만 랩에 적용시 필립성, 방담성, 투명도 등의 물성 저하와 뻑뻑해지고 색

Table 1. Emulsifiers of Food/Cosmetics Industry

Name	Common name
Glycerin fatty acid esters	Monoglyceride (MG)
Acetic acid esters of monoglycerides	Acetylated monoglycerides (AMG)
Lactic acid esters of monoglycerides	Lactylated monoglycerides (LMG)
Citric acid esters of monoglycerides	CMG
Succinic acid esters of monoglycerides	SMG
Diacetyl tartaric acid esters of monoglycerides	DATEM
Polyglycerol esters of fatty acids	Polyglycerol ester (PGE)
Polyglycerol polyricinolate	PGPR
Sorbitan esters of fatty acids	Sorbitan ester (SOE)
Propylene glycol esters of fatty acids	PG ester (PGME)
Sucrose esters of fatty acids	Sugar ester (SE)
Calcium Stearoyl di lactate	CSL
Lecithin	Lecithin (LC)
Enzyme digested lecithin	Enzyme treated lecithin

상이 진행되는 문제점이 발견되었다. 따라서 향후에는 또 다른 대체 가소제 연구가 활발해 질 것으로 예상되며, PVC 랩 등에는 글리세롤계 가소제와 같은 식품 첨가물용 가소제의 사용이 증가될 것으로 예상된다. 최근 일본의 Riken Vitamin 사에서는 식품 첨가물용 가소제인 글리세롤 디아세토모노라우레이트(glycerol diacetomonolaurate)를 소개하였다. 글리세롤 디아세토모노라우레이트는 일차로 글리세롤과 라우린산(lauric acid)의 에스테르화 반응물 중에서 모노라우레이트를 분별 증류한 다음 아세트산을 반응시켜 합성한다.

2.10. Selective Glycerol etherification

폴리글리세롤과 특별한 형태의 폴리글리세롤-에스테르(PGEs)는 계면활성제, 윤활제, 화장품 및 식품용 첨가제로 사용이 증가되고 있다. 특히 PGEs는 폴리글리세롤 사슬의 길이, 에스테르화 반응 정도, 지방산의 분자량에 따라 다양한 기능을 발휘하게 된다[40-42].

폴리글리세롤 합성은 아크로레인 합성 반응과 경쟁적으로 발생할 수 있어 선택적으로 폴리글리세롤 합성 반응이 일어나도록 촉매 및 반응조건의 선택이 중요하다. 글리세롤 에테르화 반응은 250~300 °C, 상압의 반응기에서 질소 분위기로 Cs 이온 교환된 X zeolite, ZSM-5 zeolite, MCM-41 mesoporous 물질이나 알루미늄 촉매를 사용하여 탈수 반응을 통해 합성한다. 최근의 연구결과에 따르면 Cs-MCM-41 촉매로 디글리세롤과 트리글리세롤에 대한 선택도를 90%까지 올리는 합성법이 소개되었다. 이에 비해 아크로레인은 Nb₂O₅ 촉매를 사용하여 315 °C, 상압의 fixed bed reactor에서 탈수 반응을 통해 합성한다.

2.11. 식품용 유화제: Glycerin fatty acid esters

Glycerol 지방산 에스테르 화합물들은 식품, 화장품, 아이스크림 등의 다양한 유화제로 널리 사용되고 있다. 식품/화장품에 사용되는 식품/화장품용 유화제는 Table 1과 같이 매우 다양하다.

3. 결 론

글리세롤은 다양한 화학물질, 고분자와 연료를 생산해 내는 바이오 천연물질로 새롭게 조명되고 있다. 용매, 부동액, 세제, 섬유 모노머,

의약품으로서 글리세롤의 새로운 촉매 전환반응에 대해 조사해 보았고, 일상용품에서 정밀화학 산업까지 다양한 응용제품이 생산되고 있음을 알게 되었다. 글리세롤이 부동액으로 전환되거나, 음극 전극 반응을 통해 글리세롤이 불필요한 전환 없이 바로 값 비싼 디히드록시아세톤(dihydroxyacetone)으로 바뀌는 공정, 그리고 합성가스(H₂ + CO)를 제조하여 연료로 사용할 수 있는 최근의 연구 결과 등을 고찰하였다. 특별히 세제, 샴푸, 화장품의 핵심원료로 사용할 수 있는 부가가치가 큰 유도체들에 대한 연구 결과도 조망하여 보았다.

글리세롤은 국제 원물 시장에서의 가격 변동이 커서, 새로운 부가가치 화합물로의 전환에 대한 경제성 파악이 선행되어야 되겠지만, 전 세계적으로 바이오디젤 생산량이 급증하면서 글리세롤 부산물의 생산량 증가도 예상되므로 고부가가치 응용물질 제조 공정에 대한 연구가 급증할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, and C. D. Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4434 (2007).
2. J. Bozell, Oleochemicals as a Feedstock for Biorefinery, National Renewable Energy Laboratory, August 18 (2004).
3. H. Nouredini, W. R. Dailey, and B. A. Hunt, Production of ethers of glycerol from glycerol - the by-product of biodiesel production, Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications - Papers in Biomaterials (1998).
4. 國際商業, June, 131 (2007).
5. ICIS pricing (2007), <http://www.icispricing.com>
6. K. S. Tyson, Biodiesel R&D Potential, National Renewable Energy Lab. Montana Biodiesel Workshop (2003)
7. P&G News Release, December (2004).
8. S. Claude, *Fett/Lipid*, **101**, 101 (1999).
9. R. Ciriminna, and M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 383 (2003).
10. S. D. Gulen, M. Lucas, and P. Claus, *Catal. Today*, **102**, 166 (2005).
11. P. Fordham, M. Besson, and P. Gallezot, *Applied Catal. A*, **133**, L179 (1995).
12. R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, *Applied Catal. A*, **127**, 165

- (1995).
13. W. C. Ketchie, M. Murayama, and R. J. Davis, *Journal of catalysis*, **250**, 264 (2007).
 14. R. Ciriminna, G. Palmisano, C. D. Pina, M. Rossi, and M. Pagliaro, *Tetrahedron Letters*, **47**, 6993 (2006).
 15. H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, *Applied Catal. A*, **96**, 217 (1993).
 16. H. Kimura, *J. Polym. Sci.*, **34**, 3595 (1996).
 17. H. Kimura, *J. Polym. Sci.*, **36**, 195 (1998).
 18. U. S Patent 5308365 (1994).
 19. U. S Patent 5476971 (1995).
 20. K. Klepacova, D. Mravec, E. Hahekova, and M. Bajus, *Petroleum and Coal*, **45**, 54 (2003).
 21. K. Klepacova, D. Mravec, and M. Bajus, *Appl. Catal. A*, **294**, 141 (2005).
 22. U. S Patent 7141102 B2 (2006).
 23. U. S Patent 0038159 A1 (2006).
 24. U. S Patent 0244312 A1 (2005).
 25. U. S Patent 0164470 A1 (2003).
 26. T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, and K. Tomishige, *J. Catal.* **240**, 213 (2006).
 27. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, and G. L. Suppes, *Appl. Catal. A*, **281**, 225 (2005).
 28. U. S Patent 5387720 (1995).
 29. E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, *J. Catalysis*, **8**, 1349 (2007).
 30. S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, and B. Q. Xu, *J. Catalysis*, **250**, 342 (2007).
 31. R. R. Soares, D. A. Simonetti, and J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3982 (2006).
 32. D. A. Simonetti, J. R. Hansen, E. L. Kunkes, R. R. Soares, and J. A. Dumesic, *Green Chemistry* (2007).
 33. Chemical Toxicology, July 13th, News (2007).
 34. K. Nalampang and A. F. Johnson, *Polymer*, **22**, 6103 (2003).
 35. C. G. Villegas, *J. Biotechnology*, **131S**, S102 (2007).
 36. M. H. Cho, S. I. Joen, S. H. Pyo, S. Mun, and J. H. Kim, *Process Biochemistry*, **41**, 739 (2006).
 37. A. Sunder, R. Mulhaupt, R. Haag, and H. Frey, *Macromolecules*, **33**, 253 (2000).
 38. A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, and R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **32**, 4240 (1999).
 39. Japan Patent 特開2001-151969.
 40. J. M. Clacens, Y. Pouilloux, and J. Barrault, *Applied Catalysis A*, **227**, 181 (2002).
 41. U. S Patent 6162774 (2000).
 42. U. S Patent 6949492 B2 (2005).