

유기금속 촉매를 사용한 Succinic Acid과 1,4-butanediol의 에스테르화반응에 관한 연구

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2009년 9월 30일 접수 ; 2009년 12월 17일 채택)

A Study on the Esterification Reaction of Succinic Acid and 1,4-butanediol Using an Organic Metal Catalysts

Keun-Ho Park[†]

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received September 30, 2009 ; Accepted December 17, 2009)*

Abstract : Esterification reaction between succinic acid[SA] and 1,4-butanediol [BD] was kinetically investigated in the presence of organic metal catalysts (alkyl-silver oxide(ASO),CAT 100E) at 150~190°C. The reaction rates measured by the amount of distilled water from the reaction vessel.

The esterification reaction was carried out under the first order kinetics with respect to the concentration of reactants and catalyst, respectively. The overall reaction order was 2nd.

From the examination of relationship between apparent reaction rate constants and reciprocal absolute temperature, the activation energy has been calculate as 146.70 kJ/mol with ASO catalyst and 43.04 kJ/mol with CAT 100E catalyst.

Keywords : succinic acid, 1,4-butanediol, organic metal catalysts, activation energy.

1. 서론

지방족 폴리에스테르화 반응은 cyclic monomer의 ring-open 중합으로부터 합성되었고, 이는 뛰어난 기계적 성질과 훌륭한 가공성, 조정 가능한 감성에 기인한다[1-2].

그리고 공업적인 에스테르화반응은 불포화도가 높은 도료용 어유 제조, 합성수지 가스제로

쓰이는 dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, cellulose acetate 합성, 도료용의 알키드수지를 합성할 때 품질의 향상을 위하여 건성유를 첨가하여 유연성알키드수지를 제조할 경우에 이용되며, 계면 활성제로 사용되는 sucrose-고급 지방산 에스테르 합성 및 향료, 조미료 공업 등에 이용되어 왔다[3-5].

Karalis와 Chang[6]은 adipic acid의 분해시 발생하는 양성자가 외부 촉매와 함께 매우 중요한 역할을 수행하였고, 첨가된 강산의 반응에서의 폴리에스테르화반응은 무촉매 3차 반응과

[†]주저자 (e-mail : khopark@changwon.ac.kr)

외부 촉매 조건하에서의 2차 반응이라고 보고 하였다. 또한, Park 등[7-10]은 1,4-butanediol과 succinic acid의 직접 에스테르화반응에서 무 촉매 반응에 관한 실험 동역학 결과는 Flory 모델과 잘 부합하였다고 보고하였다.

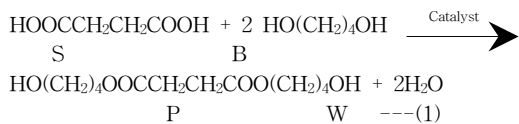
그리고 유기 금속화합물을 촉매로 사용하는 경우 organic metal oxide인 MBTO의 종래법과 같은 형태의 결점은 있지만 고체 및 액체 상태이기 때문에 취급이 용이하다. 즉 Ag를 함유한 화합물의 고상과 유기산인 액상 둘로 되고, 목적으로 하는 유기 금속화합물을 사용하여 직접 에스테르화반응으로부터 합성하여 얻어진 화합물과 potassium을 함유한 수산화물에 라우릴산이나 옥틸산 등의 지방산과의 반응으로 합성한 화합물과 혼합하여 제조한다.

본 연구에서는 전보[4]에 이어 succinic acid(SA)와 1,4-butanediol(BD)간의 에스테르화 반응에서 촉매로 유기 금속화합물을 사용하여 반응을 진행시켰다. ASO 촉매 존재하에서 촉매량과 반응온도의 변화에 따른 반응속도를 측정하여 ASO 촉매의 영향에 관하여 조사하였다. 그리고 촉매의 활성을 검토하기 위하여 ASO 및 CAT 100-E catalyst 등을 사용하여 동일 조건하에서 poly(butylene succinate) (PBS) oligomer 형성 반응속도를 측정하여 직접 에스테르화 반응에서의 촉매 영향을 조사하였다[5].

2. 관계이론 및 실험

2.1 이론

SA와 BD사이의 에스테르화반응은 다음과 같은 반응이 예상된다[4].



등과 같은 메카니즘으로 반응이 진행될 것으로 예상되어진다. 따라서 위 반응에서 생성된 물을 연속 증류하면서 반응시킬 때 반응식 (1)이 에스테르화반응 전반에 걸친 속도결정단계라고 가정하면 SA의 감소속도(-Y_S)는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다[6].

$$\begin{aligned}
 -Y_S &= -\frac{1}{V} \frac{dN_S}{dt} = kC_S C_B C \\
 &= k \frac{N_S N_B N_M}{V^3} \quad \text{----- (2)}
 \end{aligned}$$

본 연구에서는 SA의 mole 농도에 비하여 BD의 mole 농도가 상대적으로 크기 때문에 이를 고려하여 식(3)과 같이 Y값을 구한다.

$$\begin{aligned}
 Y &= W + (V_0 - 2vN_{S0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (W/2vN_{S0})} \right) \\
 &= k' \cdot N_k \cdot t \quad \text{----- (3)}
 \end{aligned}$$

식(3)에 증류된 물의 량 W를 대입하여 Y를 계산하고, 이를 반응시간 t에 대하여 plot하면 겹보기 반응속도상수(k')와 촉매 몰수는 일정하므로 Y대 t의 graph는 직선을 나타낼 것이다. 따라서 이 직선의 기울기로부터 k' · N_k을 구하고, 이로부터 겹보기 반응속도상수(k')를 구한다.

2.2 시약 및 실험방법

에스테르화 반응에서 사용한 실험장치는 반응온도를 일정하게 유지하기 위해 자동온도조절장치가 부착된 oil bath를 사용하였으며, 온도 조절의 오차는 ± 0.5℃였다. 반응이 진행됨에 따라 증류되어 수집되는 물의 양을 측정하기 위하여 micromass cylinder를 사용하였다. 한편, 반응물 내의 교반을 위해 N₂ 가스를 사용하였으며, oil bath의 증탕액으로 실리콘 오일을 사용하였다.

본 연구에 사용한 시약 중 SA는 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 제조한 특급시약을 사용하였으며, BD는 Daejung에서 제조한 1급시약을 사용하였다. 그리고 촉매로 사용한 ASO 및 CAT 100E는 경남 김해에 소재한 (주)세호테크에서 제조한 것을 사용하였다.

300 mL 플라스크에 SA(0.95, 0.025 mole)와 일정량의 촉매를 녹인 BD(0.95, 0.025, 0.050, 0.075 mole)를 일정한 물 비로 가한 후 가열된 oil bath 속에서 반응을 진행시켰다. 냉각기를 통하여 응축된 생성물인 물의 액흔이 micromasscylinder에 떨어지기 시작하는 시간을 반응개시시간으로 하여 이 후 30분의 간격으로 수집된 물의 양을 측정하였다.

반응온도는 사전에 측정한 data를 분석, 검토하여 촉매효과를 조사하기에 가장 적당한 170℃를 선정하였다. 또한 반응온도는 150 - 190℃로 설정하여 10℃간격으로 증가시켜 에스테르화반응을 진행시켰다. 그리고 촉매농도는 1.32×10^{-3} mol에서 2.64×10^{-4} mol로 선정하여 2.63×10^{-4} mol간격으로 증가시켜 반응속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ASO 촉매 존재하에서의 반응물 농도변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 ASO 촉매 존재하에서의 반응물 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 반응시간에 따른 증류된 물의 양을 측정하여 반응속도를 구하였다. 반응물인 SA와 BD간의 농도를 변화시켜 가면서 에스테르화반응을 진행시켜 생성물인 물을 반응시간 기준으로 plot하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서는 반응온도 170℃, 반응시간 2시간에서 SA와 BD간의 몰비를 1:1에서 1:2 및 1:3으로 변화시키면 생성되는 물의 양이 상대적으로 16.0 mL에서 12.35 및 10.0 mL로 각각 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 1(a)의 증류된 물의 양 W를 식 (3)에 대입하여 Y를 계산하고 이를 반응시간 t(min)에 대하여 plot한 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있으므로 이론에서 가정한 SA와 BD농도에 대하여 각각 1차임을 알 수 있으며, 촉매의 농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다.

따라서 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기를 구하였으며, 각 반응물의 몰비에 따른 겉보기 반응속도상수 k'를 계산하여 Table. 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 반응물의 농도변화에 따르는 영향을 보면 SA:BD의 몰비가 증가하면 겉보기반응속도상수 k'도 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

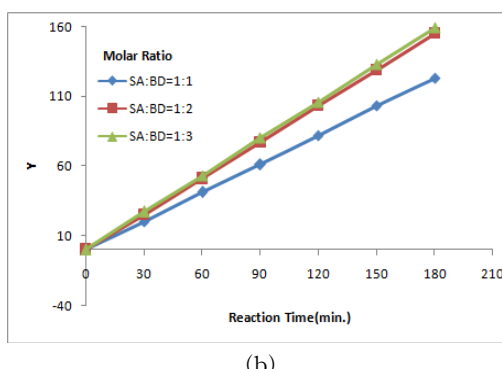
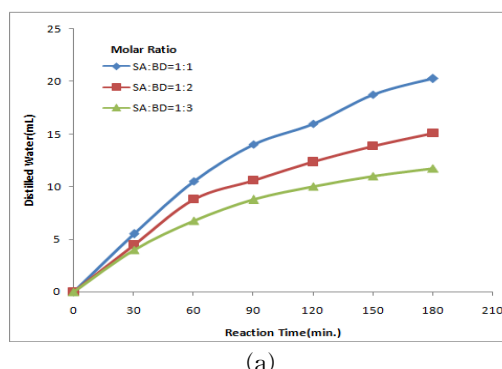


Fig. 1 Relationship of molar ratio between (a) Distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD (reaction temperature 170℃, ASO catalyst).

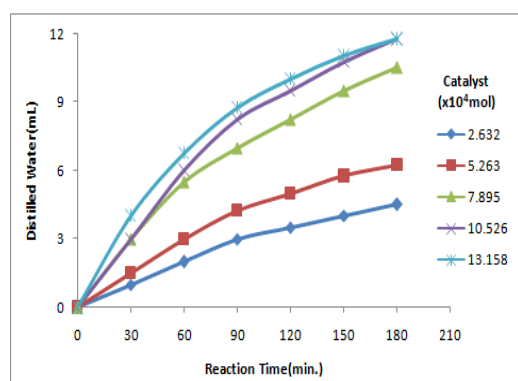
Table 1. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with Molar Ratio (ASO Catalyst)

Molar ratio	Apparent reaction rate constant (k'x10 ³ mL/mol · min.)
1:1	681.951
1:2	862.289
1:3	882.500

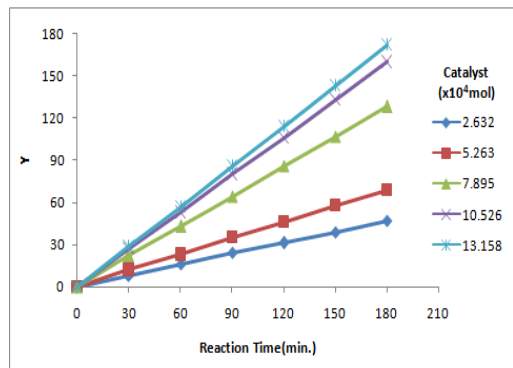
3.2 ASO 촉매농도 변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 촉매의

농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 촉매로 ASO를 사용하여 SA(0.5mole)와 일정량의 촉매를 녹인 BD (1.526mole)을 에스테르화반응을 반응온도 170℃에서 촉매의 농도를 변화시켜 가면서 진행시켰다. 반응온도를 170℃로 선택한 것은 본 연구 범위내에서 선택한 반응온도가 중간이므로 반응속도를 관찰하기 위해서 가장 적합한 것으로 판단되었기 때문이다. 촉매량 변화에 따른 Y/t값을 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 2. Relationship between (a) Distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with ASO catalyst.

Fig. 2(a)에서 보면 120분간 반응시켰을 경우 ASO 촉매의 농도를 $5.263 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서 $1.0526 \times 10^{-3} \text{M}$ 으로 2배 증가시킬 때, 생성수의 양은 5.0 mL에서 9.5 mL로 1.9배 증가됨을 알

수 있다. 따라서 촉매 농도를 증가시키면 반응속도는 빨라지는 것을 알 수 있다. 결과적으로 일반적인 경우와 마찬가지로 촉매량을 증가시키면 반응속도는 빨라짐을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 Y/t와 촉매농도는 직선적인 관계를 이룬다. 따라서 이론부분에서 가정한바와 같이 2차반응임을 알 수 있으며, 촉매의 농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 본 결과 본 연구의 범위내에서는 일반적인 경우와 마찬가지로 촉매량이 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있다. 따라서 각각의 촉매농도에서 직선의 기울기를 구하였으며, 이로부터 길보기 반응속도상수 k' 를 계산하여 Table. 2에 나타내었다.

Table 2. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with ASO Catalyst

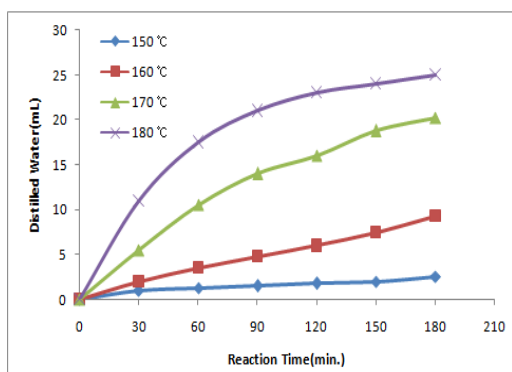
Amount of catalyst ($\times 10^4 \text{ mol}$)	Apparent reaction rate constant ($k' \times 10^3 \text{ mL/mol} \cdot \text{min.}$)
2.632	328.603
5.263	657.081
7.895	985.684
10.526	1314.163
13.158	1642.766

3.3 반응온도 변화에 따른 반응속도

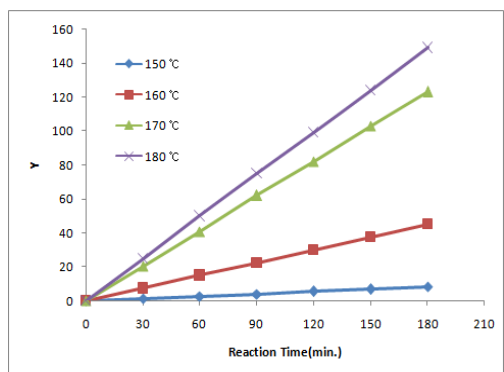
반응온도 변화에 따른 촉매의 효과를 알아보기 위하여 촉매의 농도를 일정하게 유지시켜 반응속도를 측정하였다.

Fig. 3(a)는 촉매의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 반응온도를 변화시켰다. 반응시간 120분에서 반응온도 160℃와 170℃의 경우 물의 생성량을 비교하면 그림에서 보는 바와 같이 물의 생성량은 6.0 mL에서 16.0 mL로 2.67배가 증가하였다. 따라서 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 반응온도의 변화에 따르는 물의 생성량을 식(3)에 대입하여 Y값을 계산하고 이를 t에 대하여 도식하면 조

성이 일정한 경우 반응속도는 온도항에 의존하므로 Y에 대한 t의 관계는 직선을 나타낼 것이며, 이 관계를 나타낸 것이 Fig. 3(b)이다. 촉매 CAT-100E를 사용한 경우도 같은 경향을 나타내었다. 따라서 이들 두 촉매를 사용한 경우를 보면, 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기, 즉 $N_k \cdot k'$ 를 구하였으며, 이 값을 촉매의 몰수로 나누어 각 반응온도에서의 반응속도상수 k' 를 계산하였고 이를 Table 3에 실었다.



(a)



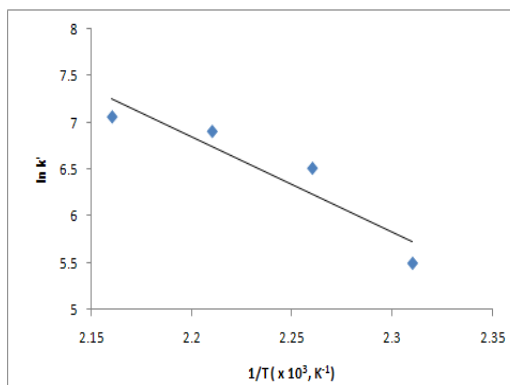
(b)

Fig. 3. Relationship between (a) Distilled Water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with ASO catalyst.

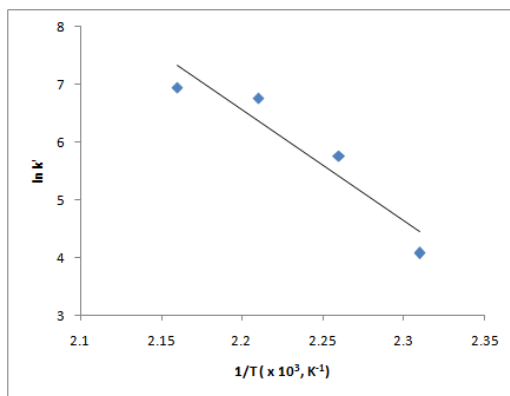
ASO 및 CAT-100E 촉매하에서 SA와 BD간의 에스테르화 반응에 대한 반응속도와 온도의존성을 알아보기 위하여 반응속도상수와 반응온도의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with ASO and CAT-100E Catalysts(Molar Ratio 1:1)

Temperature (°C)	Apparent reaction rate constant (k' , mL/mol · min.)	
	ASO	CAT-100E
150	58.051	243.266
160	317.899	672.297
170	863.775	996.676
180	1044.743	1164.404



(a)



(b)

Fig. 4. Arrhenius plot of esterification reaction of SA and BD with (a) CAT-100E and (b)ASO catalysts.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응속도상수는 반응온도의 역수와 거의 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 결과 활성화에너지는 ASO 및 CAT-100E 촉매 존재하에서 활성화 에너지는 각각 146.70 kJ/mol 및 43.04kJ/mol로 산출되었다.

4. 결론

BD와 SA의 에스테르화 반응에서 ASO 촉매를 사용하거나 또는 무촉매하의 150°C에서 190°C 온도범위 내에서 반응시켰다. 반응의 범위는 반응으로부터 증류된 생성수의 양에 의해 측정되었으며, 동력학 상에서의 반응 온도의 효과, 몰 당 SA와 BD의 비율과 ASO의 농도에 따르는 반응속도를 측정하였다. 새로운 모델이 ASO 촉매 반응을 적용시키기 위해 제안되었고 실험 결과는 모델과의 적절한 일치율을 나타내었다. 이와 같이 ASO를 촉매로 사용할 때와 사용하지 않을 때의 조건 하에서 SA와 BD를 직접 에스테르화 반응을 시킬 경우 반응속도를 촉매의 농도와 종류 및 온도에 따른 영향을 조사한 결과 다음과 같다.

1. 온도 의존도에 대한 결과에서, 촉매를 사용한 에스테르화반응에서의 촉매 활동도는 무촉매 반응에서보다 더 높으며 두 경우 모두 촉매활성은 온도에 비례하여 증가한다.
2. 촉매 ASO와 CAT-100E의 농도 효과에서는 촉매 CAT-100E의 활성은 ASO의 촉매활성보다 크다. 촉매의 농도변화, 반응온도 등에 대해 제안한 반응속도 상수식은 선형성을 나타내었다.
3. ASO를 촉매로 사용할 때 BHBS 형성을 위한 활성화 에너지는 146.70 kJ/mol이며, CAT-100E 촉매 활성화 에너지 43.04 kJ/mol 보다는 활성화 에너지가 매우 큰 103.66 kJ/mol의 차가 있었다.

Nomenclature

C_s : Concentration of SA for reaction time
 C_B : Concentration of BD for reaction time

C_M : Concentration of catalyst
 N_{SO} : Initial mole number of SA
 N_{BO} : Initial mole number of BD
 N_S : Mole number of SA for reaction time
 N_B : Mole number of BD for reaction time
 N_k : Mole number of catalyst
 V : Volume of reactants
 N_W : Mole number of distilled water
 V_0 : Initial volume of reactants SA and BD
 X_s : Fraction of reactant SA
 k : Rate constant
 k' : Apparent rate constant
 T : Temperature
 t : Reaction time

참고문헌

1. E. H. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, Phase behavior of blends of aliphatic polyesters with a vinylidene chloride/vinyl chloride copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3889 (1986).
2. W. L. Chang, T. Baranowski, and T. Karalis, Role of functionality in MDI-based elastomer preparation, *J. Polym. Chem. Ed.*, **51(6)**, 1077 (1993).
3. S. S. Park and J. S. Choi, Kinetics of the Formation of Poly(ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene)Terephthalate Oligomer by Various Catalysts, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **42(3)**, 326 (2004).
4. K.H. Park and D. S. Kim, Effect of Monobutyl Tin oxide Catalyst in Esterification Reaction between Succinic Acid and 1,4-Butanediol, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(3)**, 362 (2009).
5. K. H. Park and N. H. Kim, A Study on the Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and 1,4-butanediol, *Transaction of the institute of industry and technology*, **13**, 211 (1999).
6. R. U. Lemieux and A. G. McInnes, The Preparation of Sucrose Monoesters, *Can. J. Chem.*, **40**, 2376 (1962).
7. K.H. Park, Effect of Chloride Catalysts in

- Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and Ethylene Glycol, *Transac. Insti. Indus. Tech*, **12**, 307 (1998).
8. R. Bacaloglu, M. Fisch, and K. Biesiada, Kinetics of polyesterification of adipic acid with 1,3-butanediol, *Polym. Eng. Sci.*, **38(6)**, 1014 (1998).
 9. S. S. Park, H. W. Jun, and S. S. Im, Kinetics of Forming Poly(Butylene Succinate) (PBS) Oligomer in the Presence of MBTO Catalyst, *Polymer Eng. Sci.*, **38(6)**, 905 (1998).
 10. K. H. Park, The Effect of Anion Catalyst in Transesterification Reaction, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **9(2)**, 141 (1992).
 11. K. H. Park and B. C. Shon, The Effect of Nitrate Catalyst in Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and Ethylene Glycol, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **10(1)**, 23 (1993).