

에스테르 交換反應의 觸媒活性에 關한 研究

朴根浩 · 金東植* · 鄭舜旭*

韓國産業安全工團 産業安全保健研究院
*弘益大學校 化學工學科

Catalytic Activity Studies in Transesterification Reaction

Park, Keun-Ho · Kim, Dong-Shik* · Jeong, Soon-Wook*

*Dept. of Chemical Safety, Industrial Safety & Health Research
Institute, Korea Industrial Safety Corporation (KISCO)*

**Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University*

(Received May 9, 1990)

ABSTRACT

Transesterification reactions (methyl methacrylate with monoethanolamine, methyl methacrylate with n-butyl alcohol, dimethylphthalate with ethylene glycol, dimethylphthalate with monoethanolamine) were kinetically investigated in the presense of various metal acetate catalysts at 110°C.

The amount of reactants was measured by gas and liquid chromatography, and the reaction rates also measured from the amount of reaction products and reactants upon each catalyst. The transesterification reactions were carried out under the first order conditions respect to the concentration of reactants, respectively. The overall reaction order was 2nd.

Maximum reaction rates were appeared at the range of 1.4 to 1.6 in electronegativity of metal ions and maximum catalytic activities were obserbed at the range of 1.5 to 1.8 in instability constant of metal acetates.

I. 序 論

에스테르 交換反應의 觸媒로서 아세트酸 金屬鹽을 使用하는 境遇 다른 觸媒를 使用하는 것보다 副反應을 抑制하는 등 여러가지 그 좋은 점들이 알려지고 있다.¹⁻⁴⁾ 또한 觸媒活性에 對한 것으로서 強鹽基性

金屬鹽 觸媒일 때는 反應初期 段階에서의 反應速度는 鹽基度에 依存하지만 反應時間이 經過함에 따라서 그 影響은 急速하게 減少하며, 弱鹽基性 金屬鹽 觸媒를 使用할 때 反應速度는 鹽基度の 影響을 받지 않는다. 즉 觸媒活性이 큰 金屬 化合物의 安定度常數를 보면 9-11의 값을 갖는다.⁵⁻⁷⁾

本 研究에서는 여러가지 아세트酸 金屬鹽을 觸媒로

使用하여 에스테르 교환反應을 進行시켜 그 反應速度를 測定하여 觸媒活性和 金屬 陽이온의 不安定度와의 關係를 糾明하고자 하였으며, 이를 위하여 아세트酸 金屬化合物의 觸媒效果 및 그 反應性を 比較 檢討하였다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 試 藥

本 研究에 使用한 試藥 中 methyl methacrylate, ethanolamine 類 및 ethylene glycol는 Shinyo Pure Chemical Co. 1級 試藥, n-butyl alcohol, dimethylphthalate 및 1-propanol은 Junsei Chemical Co. 의 1級 試藥, 溶媒로 使用한 methanol은 Kokusan Chemical Co., ethanol은 Tedia Company Inc. 의 1級 試藥을 減壓蒸溜로 精製하여 使用하였으며, 그 밖의 觸媒로 使用한 lead acetate는 Shinakys Pure Chemical Co., cadmium acetate, zinc acetate, cupric acetate는 Junsei Chemical Co., 의 1級 試藥, manganese acetate, sodium acetate는 Sinyo Pure Chemical의 1級 試藥, potassium acetate, nickel acetate는 Hayashi Pure Chemical Ind., magnesium acetate는 Wako Pure Chemical Ind. Ltd. 1級 試藥을 그대로 使用하였다.

2. 實驗方法

實驗에 使用한 裝置는 反應溫度를 一定하게 維持시키기 위하여 溫度調節感도가 $t \pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 自動溫度調節器를 附着하였으며, 中湯液으로는 glycerol을 使用하였다. 또 反應物과 生成物의 精성 및 定量 分析을 하기 위하여 Yanaco Co.에서 製作한 Gas Chromatograph G-1800을 使用하였다. 分析에 使用한 運搬氣體로는 窒素가스, 檢出器는 FID를 使用하였으며, Column 充填物들로서는 Porapak Q, Chromosorb WAW(4% Carbowax 20M + 0.8% KOH), Silicone OV-17을 使用하였으며, Column 길이는 2m였다. 그리고 Waters Co.에서 製作한 ALC/GPC 204model 440 Liquid Chromatograph를 使用하여 反應物과 生成物을 確認하였으며, 이 때에 使用한 Column은 μ Bondpak C₁₈, solvent는 meth-

anol 과 蒸溜水를 90:10의 體積比로 使用하였다.

에스테르 교환反應은 250ml 플라스크에 아세트酸 金屬鹽 觸媒 一定量을 正確하게 稱量하여 넣고, 反應物 一定量을 가하여 觸媒를 完全히 녹인 후 全體 反應物의 부피를 100ml로 一定하게 한 다음 진탕하여 一定 溫度(110°C)로 加熱한 glycerol 中湯속에서 反應을 시켰다. 이 때 反應物質의 重合防止와 攪拌效果를 얻기 위하여 窒素가스를 1.5 kg/cm²의 壓力으로 恒溫 glycerol 中湯속에 길이 5m 直徑 1mm인 pipe coil을 通過시켜 充分히 預열한 다음 200ml/min.의 速度로 反應器에 供給하였다. 反應 開始 후 20분 間隔으로 反應物을 0.1ml씩 1ml syringe로 採取하여 1.0ml가 되도록 稀釋하였다. 이 溶液 0.5 μ l를 GC용 10 μ l microsyringe로 取하여 Gas Chromatography로 分析하여 溶媒에 對한 生成物의 面積比를 구하여 反應時間에 따르는 轉化率을 計算하여 反應速度를 求하였다.

III. 結果 및 考察

1. 觸媒種과 그 濃度變化에 따르는 反應速度

觸媒種과 그의 濃度 變化에 따르는 觸媒效果를 알아보기 위하여 觸媒 濃도가 一定한 境遇 本 研究에서 使用한 觸媒濃度の 中間程度인 1.75×10^{-2} mole/l를 택하여 轉化率, X_A 를 구하였으며, 이를 反應時間, t (min.)에 對하여 plot 한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 methyl methacrylate와 monoethanolamine의 에스테르 교환反應에서 觸媒로서의 效果는 같은 濃度範圍內에서 lead acetate, manganese acetate 및 cadmium acetate가 cupric acetate, nickel acetate 및 potassium acetate보다 좋음을 알 수 있다.

Fig. 1의 轉化率, X_A 를 $\{1/(C_{E0} - C_{A0})\} \times \ln\{(1 - (C_{A0}/C_{E0}) \times X_A)/(1 - X_A)\}$ (l/mole)에 代入하여 計算한 값을 反應時間, t (min.)에 對하여 plot 한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 觸媒濃度(1.75×10^{-2} mole/l)가 一定한 境遇 直線을 나타내고 있으므로 methyl methacrylate의 濃도와 monoethanolamine의 濃도에 대하여 각각 1次이고, 總括次數는 2次이다.

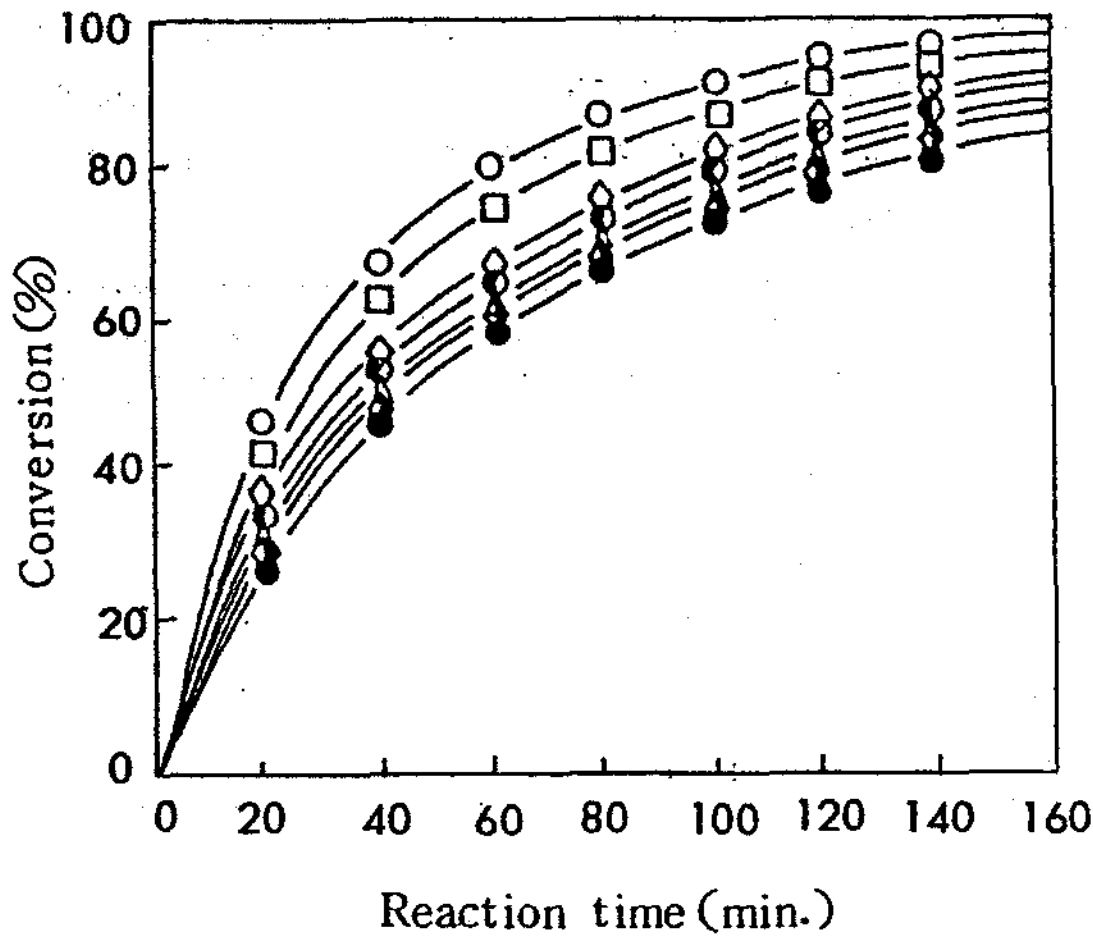


Fig. 1. Reaction time-conversion curves of the transesterification of monoethanolamine and methyl methacrylate with metallic acetate catalysts (monoethanolamine; 8.35 mole/l, methyl methacrylate; 4.70 mole/l, catalyst; 1.75×10^{-2} mole/l, reaction temperature; 110°C)

- : lead acetate
- ◇ : cadmium acetate
- △ : cupric acetate
- : potassium acetate
- : manganese acetate
- ⊙ : sodium acetate
- ◆ : nickel acetate

Fig. 2의 直線의 기울기와 각 觸媒濃度の 關係로부터 反應速度常數, $k(l^2/mole^2 \cdot min.)$ 를 求하여 Table 1에 나타내었다.

또한 反應速度常數와 密接한 關係가 있는 金屬 陽이온의 電氣陰性度^{8,9)}를 보면 K^+ 는 0.8, Na^+ 는 0.9, Mg^{++} 는 1.2, Mn^{++} 는 1.4, Cd^{++} 는 1.5, Pb^{++} 와 Zn^{++} 는 1.6, Co^{++} 는 1.7, Ni^{++} 는 1.8 및 Cu^{++} 는 2.0이다.

그리고 methyl methacrylate와 n-butyl alcohol의 에스테르 交換反應에서 같은 方法으로 mole ratio가 2.0일 때 反應速度常數, k 를 구하여 Table 2에 나타내었다.

Dimethylphthalate와 ethylene glycol간의 에스테르 交換反應에서 구한 反應速度常數, k 는 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 電氣陰性도가 1.4인 mangan-

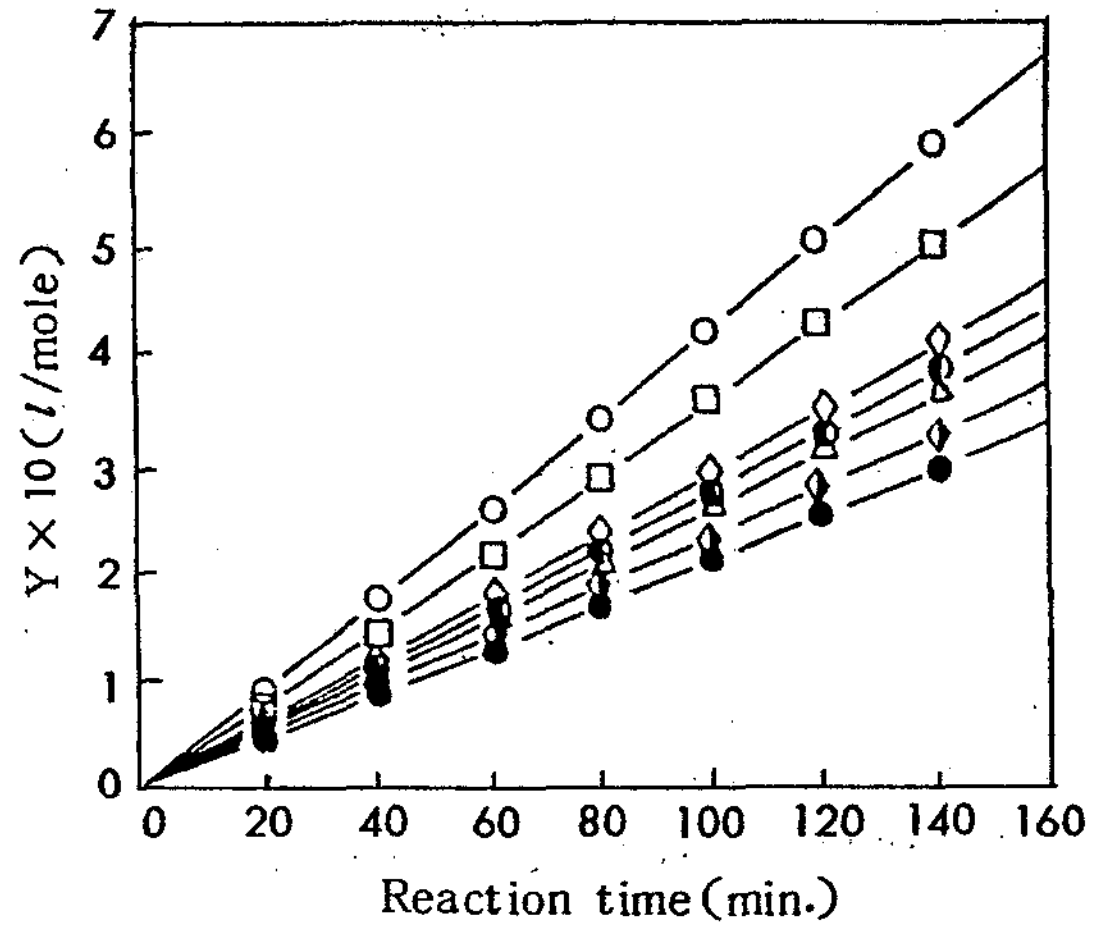


Fig. 2. Relationship between Y and reaction time on the transesterification of monoethanolamine and methyl methacrylate with metallic acetate catalysts (monoethanolamine; 8.35 mole/l, methyl methacrylate; 4.70 mole/l, catalyst; 1.75×10^{-2} mole/l, reaction temperature; 110°C)

$$Y = \frac{1}{C_{EO} - C_{AO}} \cdot \ln \frac{1 - (C_{AO}/C_{EO}) \cdot X_A}{1 - X_A}$$

- : lead acetate
- ◇ : cadmium acetate
- △ : cupric acetate
- : potassium acetate
- : manganese acetate
- ⊙ : sodium acetate
- ◆ : nickel acetate

Table 1. Rate constants (k) in the transesterification reaction of methyl methacrylate by monoethanolamine with various metal acetates as catalysts

Catalyst	$k \times 10^3 (l^2/mole^2 \cdot min)$
cupric acetate	57.1
nickel acetate	41.2
lead acetate	150.7
cadmium acetate	68.9
manganese acetate	113.1
sodium acetate	63.1
potassium acetate	33.7

ese acetate가 觸媒活性이 가장 큼을 알 수 있으며, 電氣陰性도가 각각 1.8, 2.0으로 比較的 큰 nickel

acetate, cupric acetate는 觸媒活媒이 없음을 볼 수 있다.

또한 dimethylphthalate 와 monoethanolamine 간의 에스테르 交換反應에서 觸媒種에 對한 反應速度常數, k 를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보면 아세트酸 金屬 陽이온의 電氣陰性도가 1.6인 lead acetate와 1.4인 manganese acetate가 역시 觸媒活性이 큼을 볼 수 있으며, 電氣陰性도가 0.9인 sodium acetate가 觸媒活性이 떨어 짐을 볼 수 있다.

따라서 Table 1~Table 4에서 보는 바와 같이 아세트酸 金屬鹽의 電氣陰性도가 1.4~1.6 정도에서 觸媒活性이 가장 큼을 알 수 있다.

2. 反應速度常數와 不安定度常數와의 關係

觸媒로 使用한 金屬 陽이온이 反應을 促進시킨다고 보는 유리이온기구를 생각하면 電氣陽性도가 작은 金屬 陽이온이 큰 活性을 나타내어야 하지만, 그 反對의 傾向을 나타내고 있어 觸媒 役割을 하는 것은 金屬 陽이온으로만 생각하는 것은 타당하지 못하다.

反應液속에서 解離된 金屬 陽이온이 活性種이 된다면 이온성이 강한 金屬化合物, 즉 電氣陰性도가 낮은 金屬 이온이 큰 活性을 나타내어야 하지만 이는 實驗結果와 反對의 傾向을 나타내고 있으므로 反應이 유리이온기구로 進行한다고 보는 것보다는 배위기구로 進行된다고 생각할 수 있을 것이다.

따라서 배위결합기구로 생각한다면 배위결합의 安定性 또는 反應性에 관한 立體障碍를 考慮한 결합론에 의거해야 할 必要가 있으며, 어떤 착체의 不安定度常數는 착체의 電子狀態와 착체중의 金屬 배위자간의 結合狀態 등을 推定할 수 있다고 하였다.^{10,11)} 그래서 아세트酸 金屬鹽의 不安定度常數와 反應速度常數와의 關係를 Fig. 3과 Fig. 4에 plot 하였다.

착체의 不安定度常數 값을 보면 Mg^{++} 는 0.9, Mn^{++} 는 1.51, Co^{++} 는 1.83, Ni^{++} 는 1.87, Cu^{++} 는 2.10, Zn^{++} 는 1.74, Cd^{++} 는 1.83 그리고 Pb^{++} 는 1.67이다.¹¹⁾

Fig. 3은 methyl methacrylate와 monoethanolamine 및 n-butyl alcohol과의 反應에서의 關係를 각각 나타낸 것이며, methyl methacrylate와 monoethanolamine과의 에스테르 交換反應에서 反應速

Table 2. Rate constants(k) in the transesterification reaction of methyl methacrylate by n-butyl alcohol with various metal acetates as catalysts

Catalyst	$k \times 10^4 (l^2/mole^2 \cdot hr.)$
cupric acetate	1.1
lead acetate	27.4
zinc acetate	7.3
cadmium acetate	20.5
sodium acetate	2.3
potassium acetate	2.5

Table 3. Rate constants(k) in the transesterification reaction of dimethylphthalate by ethylene glycol with various metal acetates as catalysts

Catalyst	$k \times 10^4 (l^2/mole^2 \cdot min)$
cupric acetate	0.0
nickel acetate	0.0
cobalt acetate	213.6
manganese acetate	581.7
magnesium acetate	183.6
sodium acetate	93.0

Table 4. Rate constants(k) in the transesterification reaction of dimethylphthalate by monoethanolamine with various metal acetates as catalysts

Catalyst	$k \times 10^4 (l^2/mole^2 \cdot min)$
cobalt acetate	16.6
zinc acetate	21.3
lead acetate	61.5
cadmium acetate	14.9
manganese acetate	23.7
sodium acetate	9.7

度常數와 不安定度常數와의 關係를 보면 1.7 정도에서 觸媒活性이 가장 큼을 볼 수 있으며, methyl methacrylate와 n-butyl alcohol과의 反應에서도 역시 1.7 정도에서 觸媒活性이 가장 좋다.

또한 Fig. 4는 dimethylphthalate와 ethylene gl-

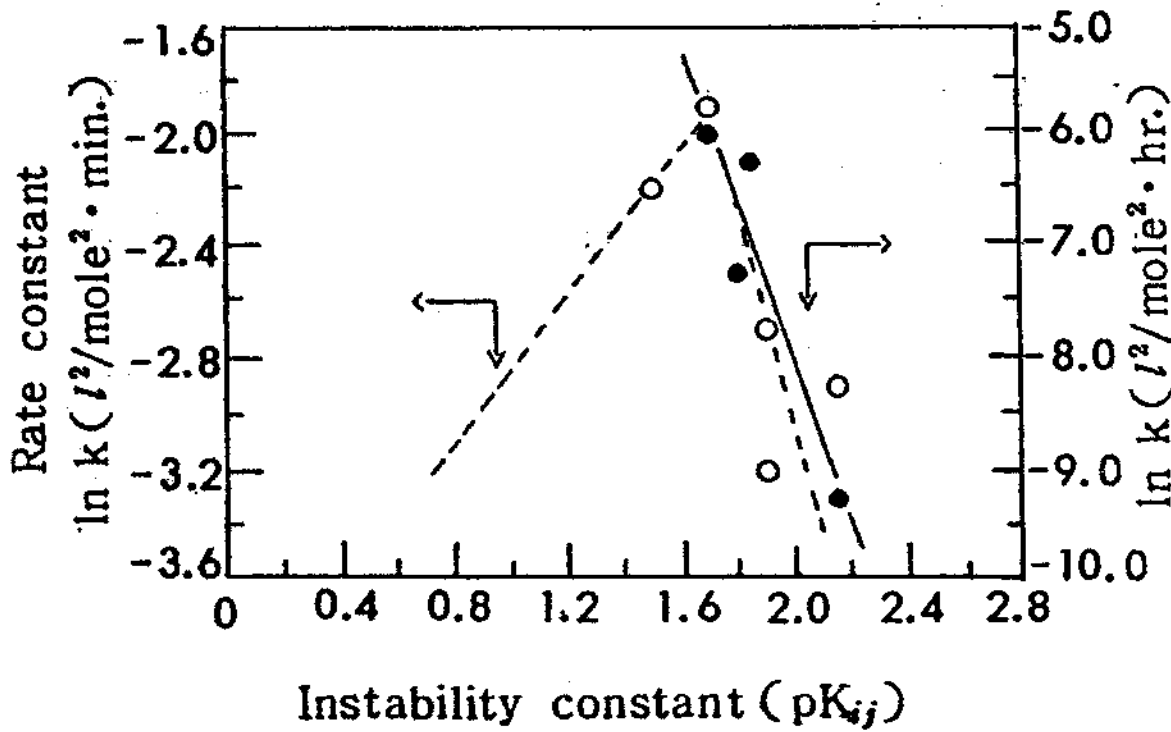


Fig. 3. Relationship between rate constant, $\ln k$ and instability constant, pK_{ij}

- : reaction of methyl methacrylate by monoethanolamine
- : reaction of methyl methacrylate by n-butyl alcohol

ycol 및 monoethanolamine 의 에스테르 교환反應에서의 關係이다. dimethylphthalate 와 ethylene-glycol 反應에서는 1.5 정도에서 촉媒活性이 가장 좋으며, dimethylphthalate 와 monoethanolamine 과의 에스테르 교환反應에서는 1.6~1.7 정도에서 촉媒活性이 가장 큼을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 3 과 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 촉媒活性은 不安定度常數가 1.5~1.8 일 때가 가장 좋다.

이것은 不安定度常數가 1.5 정도 보다 작을 境遇는 $M-Ac_2$ (metal acetates)가 比較的 安定되어 M^+-Ac 로 되는 確率이 적을 것으로 生覺되므로 촉媒活性이 떨어질 것이며, 反對로 1.8 以上으로 클 境遇에는 M^+-Ac 가 反應物과 反應하여 그 自體의 結合력이 强하여 安定하게 되어지므로써 촉媒의 活性이 떨어지는 것으로 生覺되어진다.

따라서 反應速度常數와 不安定度常數와의 關係를 考慮하면 不安定度常數가 1.5~1.8 사이 일때가 촉媒의 活性이 가장 큼을 알 수 있다. 이것을 보면 反應機構로서는 遊離이온機構 보다는 배위결합기구를 考慮하는 것이 더 妥當할 것으로 사료되어 진다.

IV. 結 論

Methyl methacrylate 와 monoethanolamine 및

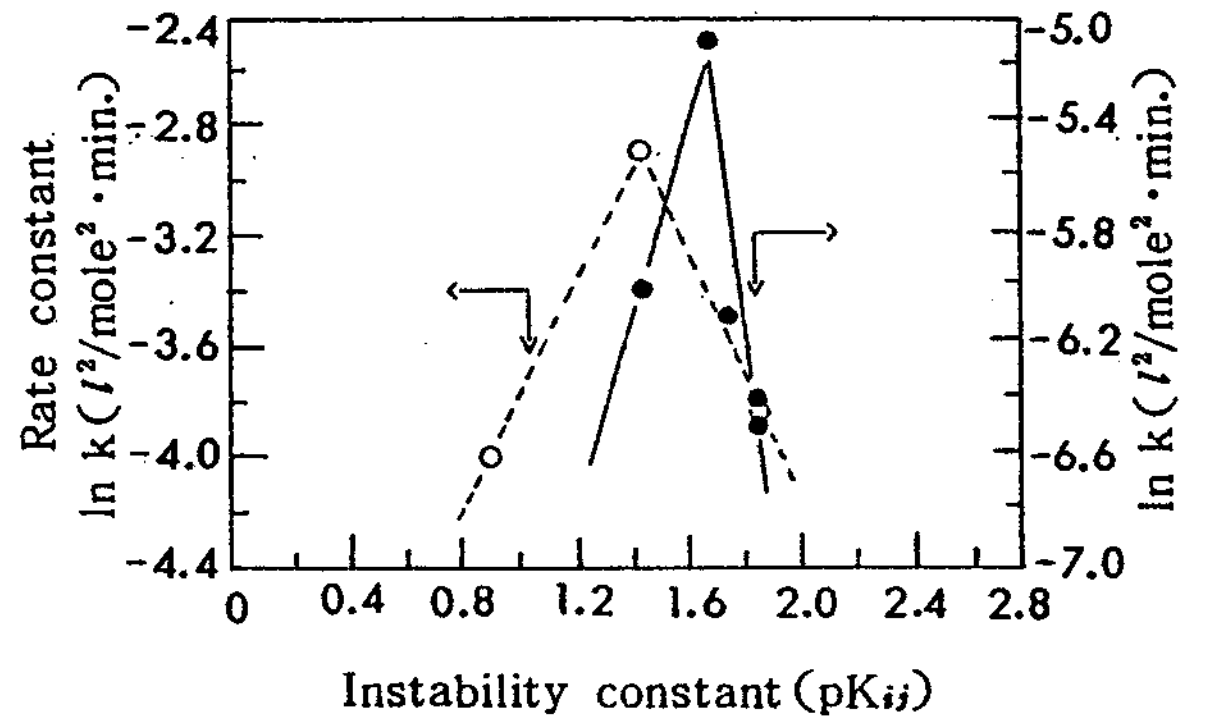


Fig. 4. Relationship between rate constant, $\ln k$ and instability constant, pK_{ij}

- : reaction of dimethylphthalate by ethylene glycol
- : reaction of dimethylphthalate by monoethanolamine

n-butyl alcohol 과 dimethylphthalate 와 ethylene glycol 및 monoethanolamine 간의 에스테르 교환反應에서 촉媒의 活性을 알아보기 위하여 아세트산 金屬化合物의 촉媒效果와 그 反應性을 比較한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 에스테르 교환反應에서 각 反應物의 濃度에 對하여 각각 1次이며, 總括次數는 2次였다.
2. 金屬 陽이온의 電氣陰性度가 1.4~1.6 일때 촉媒活性이 가장 좋았다.
3. 아세트酸 鹽의 不安定度常數가 1.5~1.8 정도에서 촉媒活性이 가장 크다.
4. 反應기구는 착체의 배위자 交換에 의한 배위결합기구조로 推定된다.

文 獻

1. M. Sumoto: *Ind. Chem., Japan*, 66(11), 1663, (1963)
2. K. Yoda, K. Kimoto and T. Toda: *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67(6), 909(1964)
3. K.H. Park, B.C. Sohn and S.W. Jeong: *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 4(1), 67 (1987)
4. Y. Furuya, M. Tomiyama and H. Fujisawa: *J. Yakugaku Zasshi*, 103(8), 906 (1983)

- 6 朴根浩・金東植・鄭舜旭
5. A. Suzuki and S. Hojyo: *Polym. Chem., Japan*, 22(247), 734 (1965)
6. K. Tomida and H. Ida: *polymer, Japan*, 16, 185 (1975)
7. K.H. Park and B.C. Sohn: *Hong Dai Non Chong*, 19, 499 (1987)
8. W. Gordy and W.J.O. Thomas: *J. Chem., Phys.*, 24(2), 439 (1959)
9. S. Kubo, K. Suzuki and O. Inshzuka: *Ind. chem. Japan*, 73, 195 (1970)
10. M. Misono, E. Ochiai and Y. Yoneda: *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685 (1967)
11. 小田良本, 牧島象二, 井本捨, 坂井渡, 岩倉義男 : 近代工業化學, 8, 朝倉書店, 東京, 104 (1971)