

Dimethylphthalate와 1,4-butanediol의 에스테르 교환반응에 관한 연구

정 순 옥 · 손 병 청*

금오공과대학교 재료공학과

* 홍익대학교 화학공학과

A Study on the Transesterification of Dimethylphthalate by 1,4-butanediol

Jeong, Soon - Wook · Sohn, Byoung - Chung*

Dept. of Materials Science & Engineering, Kum-Oh National Institute of Technology

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

(Recieved May, 20, 1992)

ABSTRACT

The transesterification of dimethylphthalate by 1,4-butanediol was kinetically investigated in the presence of various metal acetate catalysts at 180 °C.

The quantity of dimethylphthalate reacted in the reaction flask was measured by gas chromatography.

The transesterification was assumed to obey first-order kinetics with respect to dimethylphthalate and 1,4-butanediol, and a rate equation was derived.

The linear relationship was shown between apparent rate constant and reciprocal absolute temperature, the activation energy has been calculated as 7.4kcal with lead acetate.

The maximum reaction rate was appeared at the range of 1.5~1.6 of electronegativity of metal ions.

I. 서 론

저자들은 methylmethacrylate와 monoethanolamine, diethanolamine 및 n-butyl alcohol과, 또한 dimethylphthalate와 ethylene glycol, monoethanolamine 및 diethanolamine간의 에스테르 교환반응의 촉매활성에 관한 연구를 통해 촉매의 전기음성도 및 불안정도 상수^{1, 2)}와 반응속도 상수와와의 관계를 이용하여 촉매로 사용한 아세트산 금속염의 촉매활성에 관하여 보고한 바 있었다.³⁾

본 연구에서는 dimethylphthalate와 1,4-butan-

ediol의 에스테르 교환반응에 있어서 촉매로 6가지의 아세트산 금속염을 택하여 속도론적으로 연구하여 촉매활성과 금속 양이온의 전기 음성도와와의 관계를 규명하고자 하였다.

II. 재료 및 실험방법

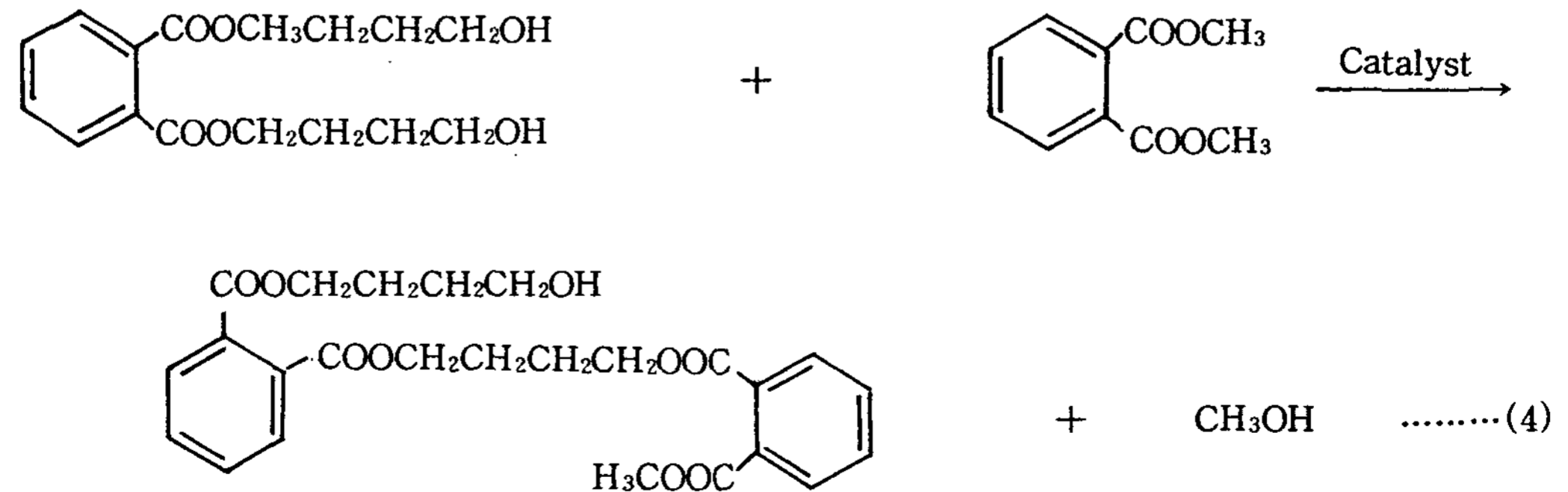
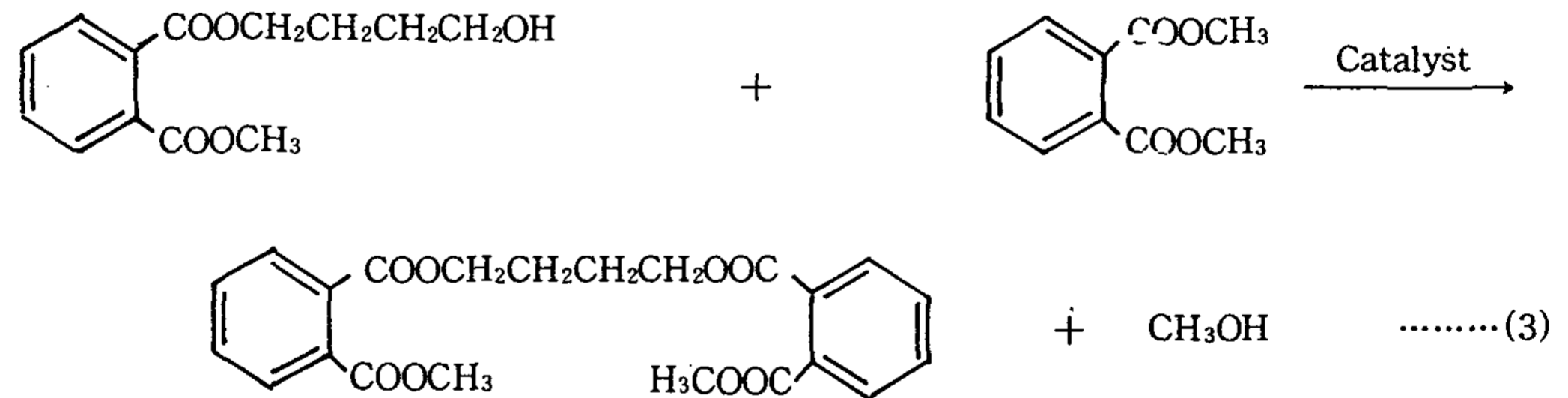
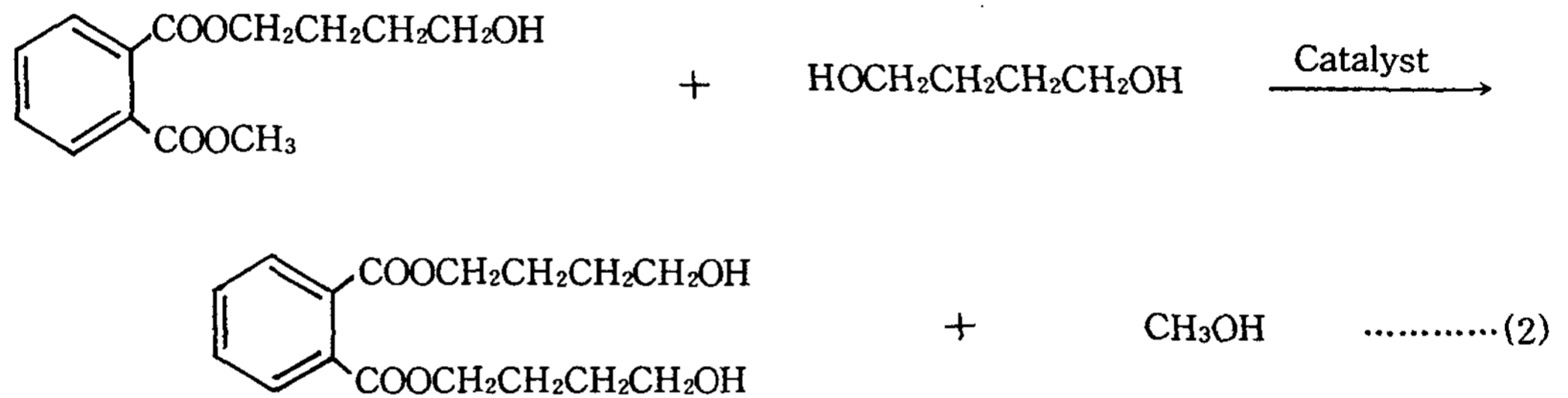
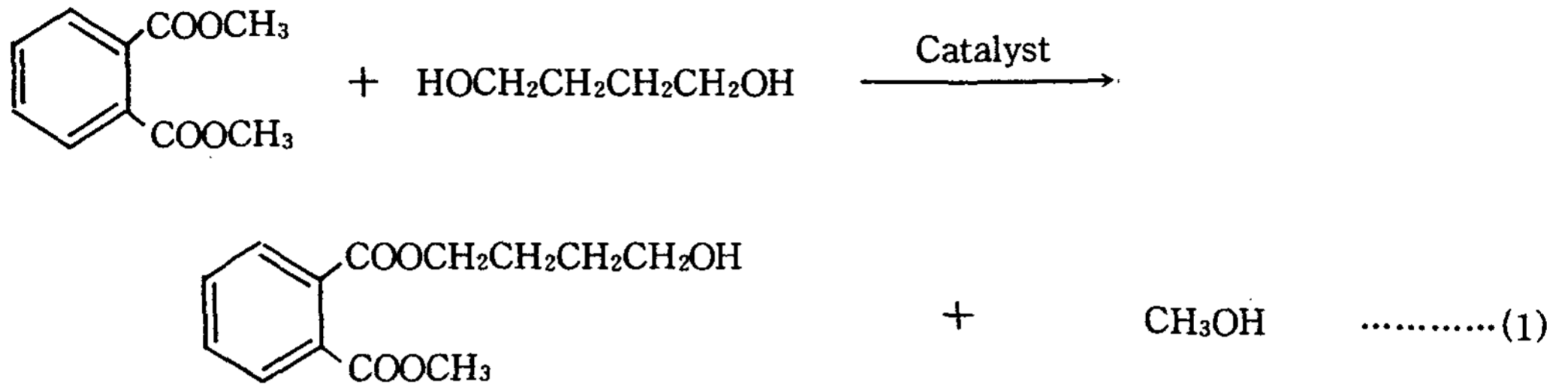
1. 시 약

본 연구에 사용한 시약 중 dimethylphthalate, 1,4-butanediol, cadmium acetate, manganese acetate 및 sodium acetate는 Shinyo Pure Chemical의 1급 시약, cupric acetate와 nickel acetate는 Junsei

Chem. Co.의 1급 시약, lead acetate는 Shimakyu Co.의 1급 시약을, 정량분석시 희박용매로 사용한 DMF는 동양화학공업(주)의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 이 론

Dimethylphthalate와 1, 4-butanediol 사이의 에스테르 교환반응은 다음과 같이 예상된다.



위 반응에서 1,4-butanediol(B)이 과잉으로 존재하면 (1), (2)반응이 주로 일어나며, 이때 반응식(1)이 에스테르 교환반응 전체에 걸친 속도 결정 단계라고 가정하면 dimethylphthalate(D)의 감소속도(-r_D)는 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_D = -\frac{dC_D}{dt} = k C_D C_B C_k = k' C_D C_B \dots\dots\dots(5)$$

촉매농도(C_k)는 반응 중 일정하므로 kC_k=k'으로 쓸 수 있다. 전체 반응물질의 밀도가 일정하다고 하고 시간변화에 따른 각 물질의 농도를 식(5)에 대입하여, 초기 반응물의 농도비 C_{B0}/C_{D0}를 M으로 두고, 적분하면 다음과 같다.

$$k't = \frac{1}{C_{B0} - C_{D0}} \ln \frac{M(1-X_D)}{M(1-X_D)} = Y \dots\dots\dots(6)$$

식(6)에 dimethylphthalate의 전환율 X_D를 대입하여 Y를 계산하고 이를 반응시간 t에 대하여 plot하면 Y대 t의 graph는 직선을 나타낼 것이며, 이 직선의 기울기로부터 겐보기 속도상수 k'을 구할 수 있다.

3. 실험 방법

250ml 반응기에 아세트산 금속염 촉매를 넣고, 1,4-butanediol 0.669mole을 가하여 촉매를 완전히 용해시킨 다음 dimethylphthalate 0.245mole을 가하여 진탕한 후 180℃로 가열된 glycerol 중탕속에 넣었다. 그 후 1시간 간격으로 반응물을 0.5ml씩 syringe로 채취하여 DMF 2ml에 희석하였으며, 이 용액 0.5μl를 취하여 gas chromatography로 DMF에 대한 dimethylphthalate의 면적비를 구하여 반응시간에 따른 dimethylphthalate의 농도변화를 구하였다. 이는 기지의 DMF와 dimethylphthalate의 molar ratio를 gas chromatography로 분석하고 그 면적비로부터 겐량선을 구하였으며, 이 겐량선을 이용하여 반응시간에 따른 dimethylphthalate의 전환율을 측정하였다. 또한 반응시 반응온도를 일정하게 유지하기 위하여 glycerol 중탕에 온도 조절 감도가 ±0.5℃인 자동 온도 조절기를 부착하였다. 반응물을 분석, 확인하기 위하여 사용한 gas chromatography는 Shimadzu Co.에서 제작한 GC-6A이며, 분석에 사용된 운반기체는 nitrogen, 검출기는 FID, column은 HP-17(crosslinked 50% Ph Me Silicone) capillary

column을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매량 변화에 따른 반응속도

촉매량의 변화에 따른 반응속도의 변화를 측정하기 위하여 촉매로 lead acetate를 2.5×10⁻⁴mole부터 1.75×10⁻³mole까지 변화시켜 가면서 이에 따르는 반응속도를 측정하였다.

이때 반응속도는 dimethylphthalate의 전환율 X_D를 시간 t에 대하여 plot 하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

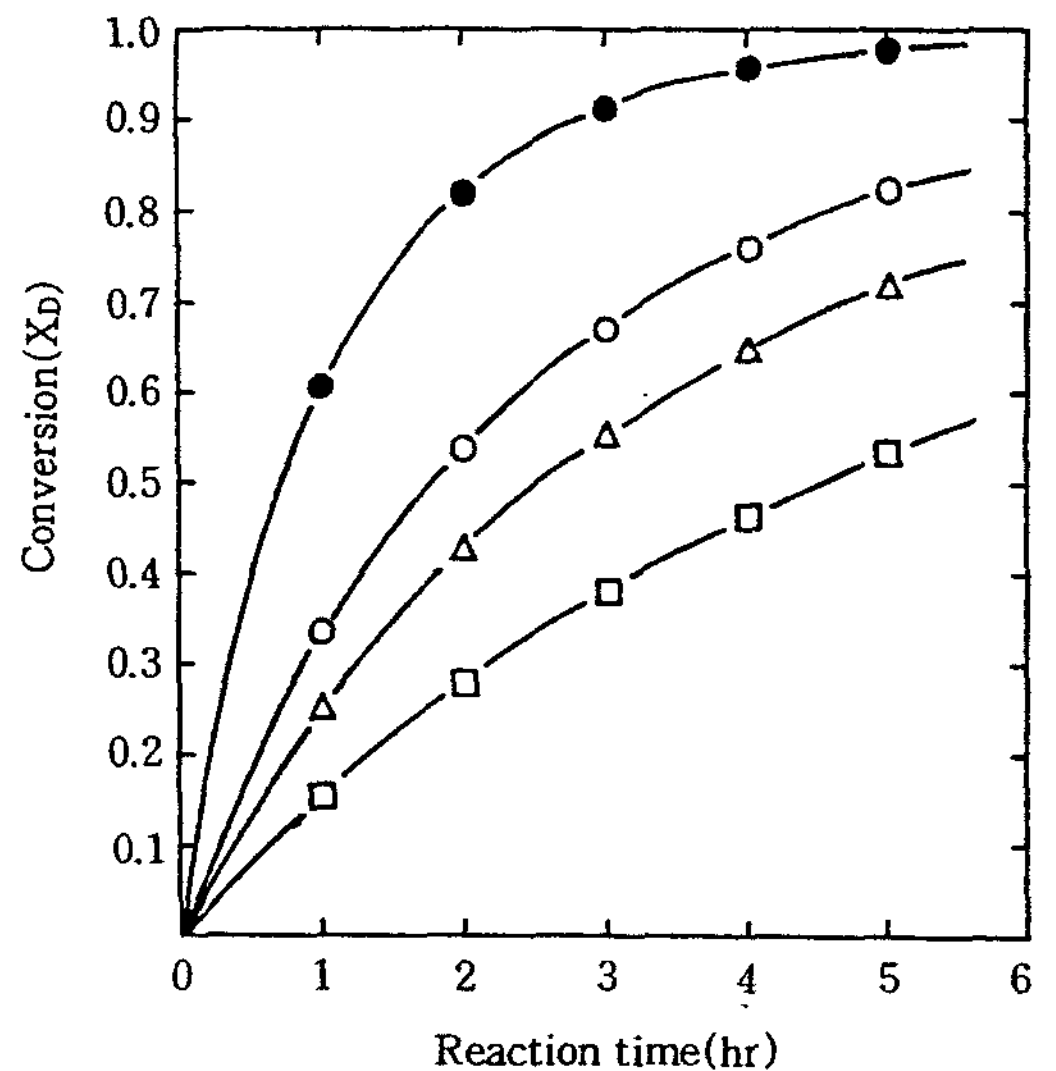


Fig. 1. Time-conversion curves of transesterification reaction of dimethylphthalate and 1,4-butanediol with lead acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1,4-butanediol 0.669mole, reaction temperature 180℃)

Amount of added lead acetate(moles)
 □ : 2.5×10⁻⁴ △ : 7.5×10⁻⁴
 ○ : 1.25×10⁻³ ● : 1.75×10⁻³

Fig. 1에서 보는 바와 같이 3시간 반응시켰을 때 lead acetate 촉매하에서는 촉매량 2.5×10⁻⁴mole부터 7.5×10⁻⁴mole로 3배 증가하면 전환율이 0.381에서 0.554로 1.454배 증가하였다. 또 촉매량이 2.5×10⁻⁴mole부터 1.75×10⁻³mole로 7배 증가하면 전환율은 0.381에서 0.914로 2.4배 증가하였다. 따라서 촉매량이 증가하면 반응속도는 빨라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 1의 전환율 X_D 를 식(6)에 대입하여 Y값을 계산하였고, 이 값을 반응시간 t에 대하여 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 Y대 t가 직선관계를 나타내고 있으므로 이 반응은 이론부에서 가정했던 바와 같이 양론적으로 표시할 수 있으며 dimethylphthalate의 농도와 1,4-butanediol의 농도에 대하여 각각 1차 반응이며 총괄차수는 2차 반응임을 알 수 있었다. 한편 반응속도에 대한 촉매중의 금속종에 대한 영향을 알아보기 위하여 각각의 촉매에 대하여 그의 농도(2.5×10^{-4} mole)가 일정한 경우 전환율 X_D 를 측정하였으며, 식(6)에 대입하여 Y값을 구하였으며, 이를 반응시간 t에 대하여 plot한 것이 Fig. 3이다.

Fig. 3의 직선의 기울기로부터 겉보기 속도상수 k' 을 계산하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

2. 반응온도 변화에 따르는 반응속도

반응온도 변화에 따르는 반응속도를 알기 위하여

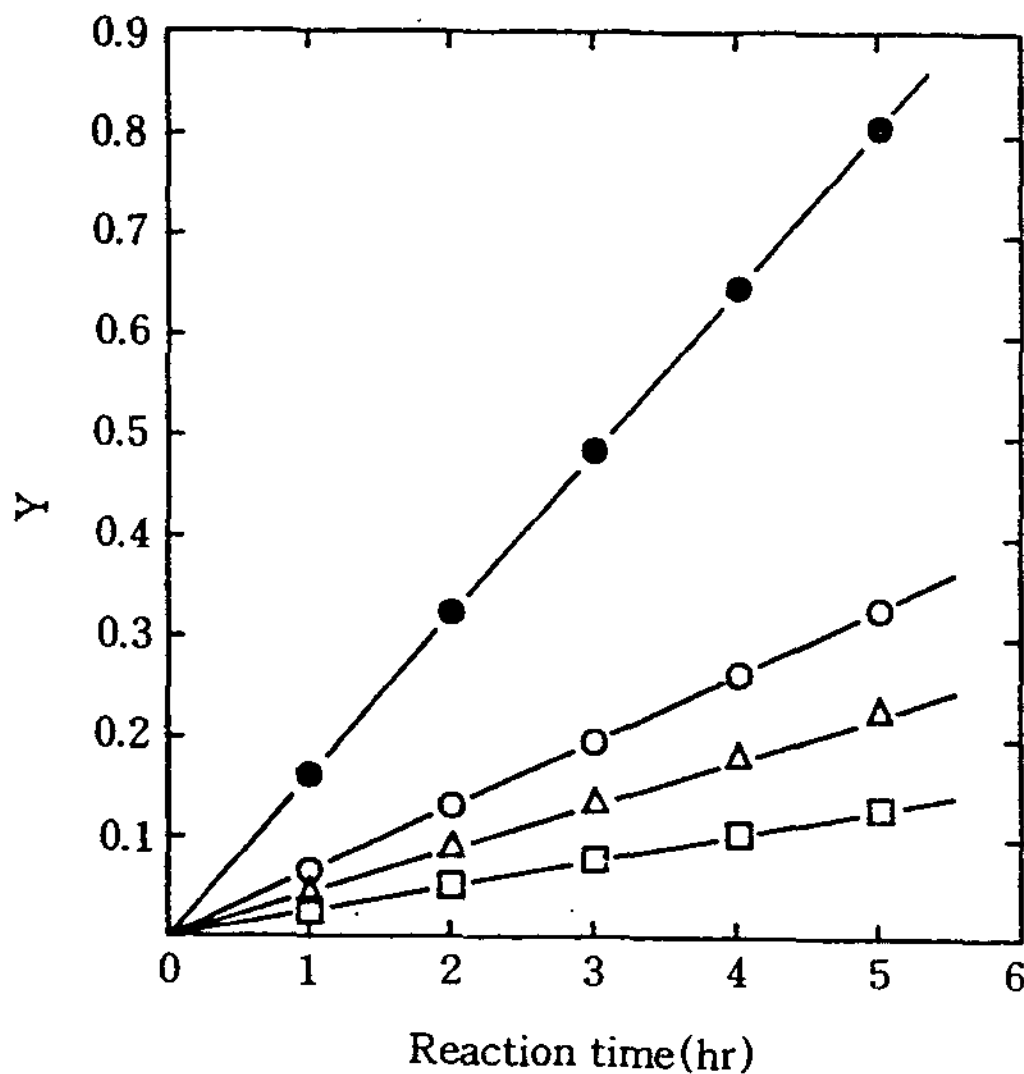


Fig. 2. Relationship between T and reaction time on the transesterification reaction of dimethylphthalate and 1,4-butanediol with lead acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1,4-butanediol 0.669mole, reaction temperature 180°C)

Amount of added lead acetate(moles)
 □ : 2.5×10^{-4} △ : 7.5×10^{-4}
 ○ : 1.25×10^{-3} ● : 1.75×10^{-3}

dimethylphthalate 0.245mole과 1,4-butanediol 0.669mole을 혼합한 반응물에 촉매로 lead acetate 2.5×10^{-4} mole을 첨가하여 160°C, 170°C, 180°C, 190°C의 온도하에서 반응시켰으며 이 반응으로부터 얻은 dimethylphthalate의 전환율 X_D 를 반응시간 t에 대하여 plot한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 3시간 반응시켰을 때,

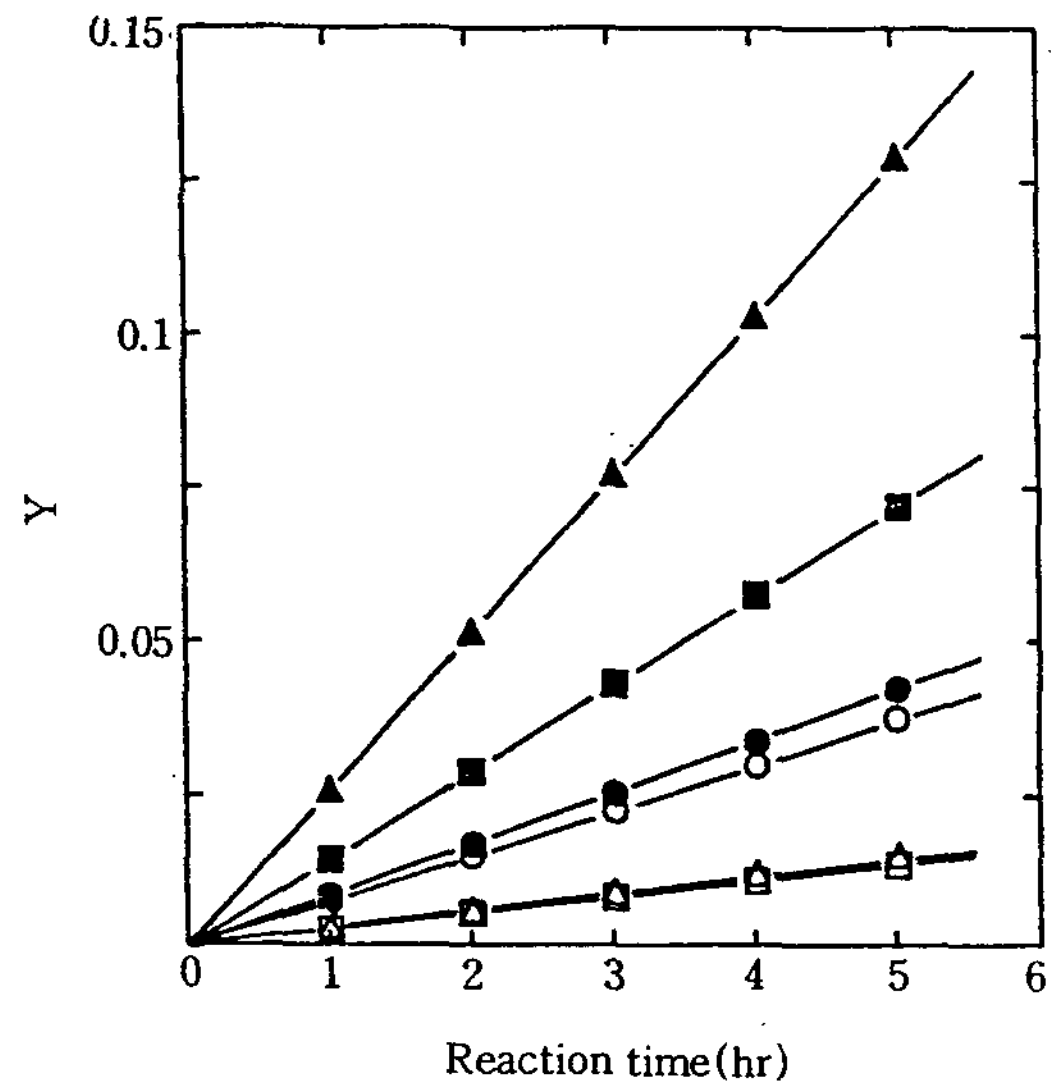


Fig. 3. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of dimethylphthalate and 1,4-butanediol with various metal acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1,4-butanediol 0.669mole, catalyst 1.25×10^{-4} mole, reaction temperature 180°C)

Added metal acetate(moles)
 ▲ : $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ■ : $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
 ● : $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ○ : $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
 △ : $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ □ : CH_3COONa

Table 1. Apparent rate constant k'

Catalysts	k' (ml · mole ⁻¹ · hr ⁻¹)
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	25.85
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	14.43
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	8.46
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	7.51
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	3.08
CH_3COONa	2.75

온도가 160℃에서 170℃로 10℃ 상승하면 dimethylphthalate의 전환율 X_D 는 1.22배, 170℃에서 180℃로 10℃ 증가하면 1.12배, 180℃에서 190℃로 10℃ 상승하면 1.10배 증가하였다. 따라서 반응온도가 상승함에 따라 반응속도도 빨라짐을 알 수 있었다. 측정된 dimethylphthalate의 전환율 X_D 를 식(6)에 대입하여 Y 를 구하였으며 이를 반응시간 t 에 대하여 plot한 것을 Fig. 5에 나타내었다.

반응속도는 조성이 일정할 때 반응온도함에 의존함으로 Y 에 대한 반응시간 t 의 관계는 한 반응온도에 대하여 하나의 직선을 나타낼 것이다. 그러므로 각 반응온도에서의 겉보기 속도상수 k' 을 구하였으며, 이를 Table 2에 표시하였다.

lead acetate 촉매하에서 dimethylphthalate와 1, 4-butanediol 사이의 에스테르 교환 반응에 대한 반응속도의 온도의존성을 알아보기 위하여 반응속도 상수와 반응온도 사이의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 겉보기 반응속도는 반응온도에 따라 직선적으로 변하고 있으므로 본 연구도

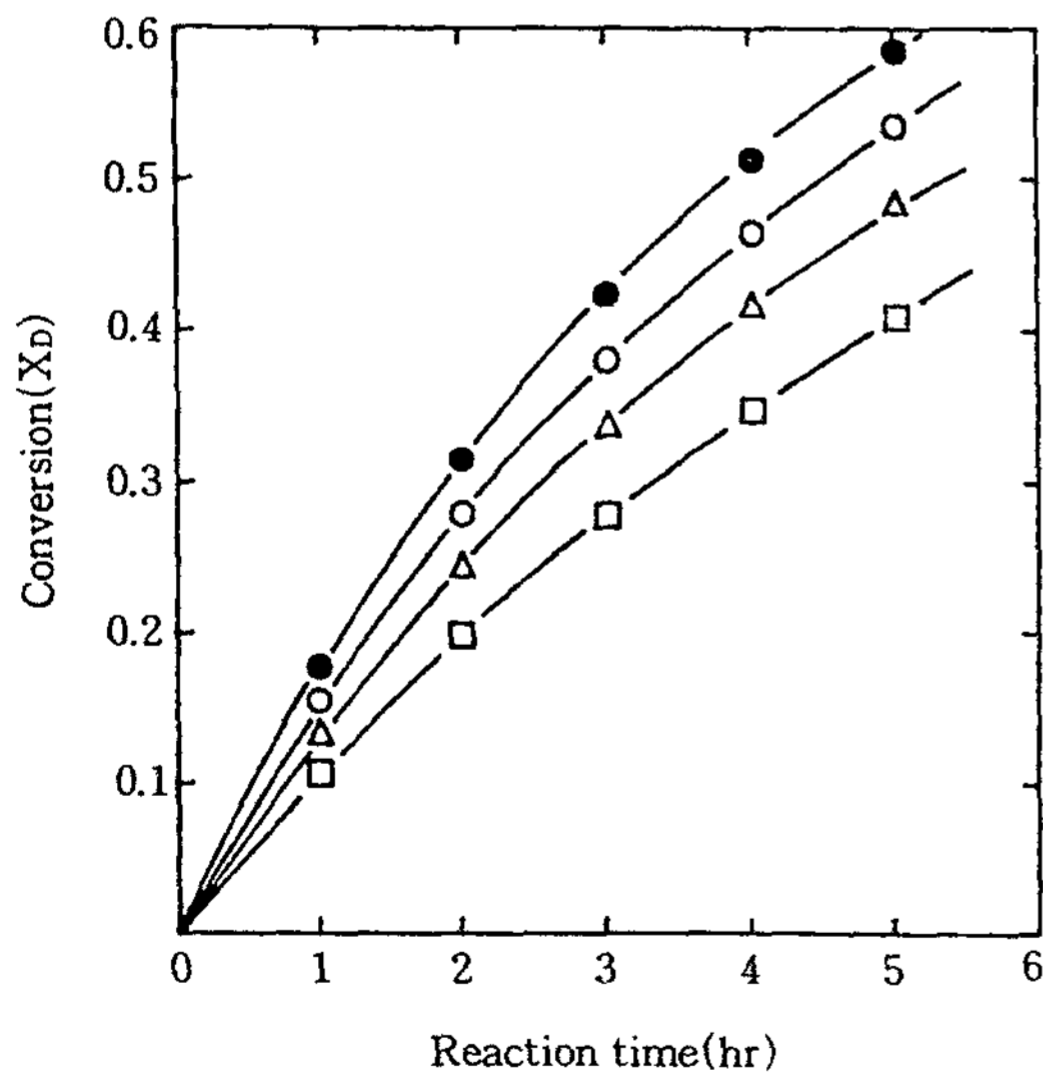


Fig. 4. Time-conversion curves of transesterification reaction of dimethylphthalate and 1, 4-butanediol with lead acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1, 4-butanediol 0.669mole, catalyst 2.5×10^{-4} mole)
Reaction temperature
□ : 160℃ △ : 170℃ ○ : 180℃ ● : 190℃

Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있었고 Fig. 6의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지는 7.4kcal였다.

3. 반응속도 상수와 전기음성도

dimethylphthalate와 1, 4-butanediol 사이의 에스테르 교환반응은 촉매로 사용한 금속이온의 전기음성도⁴⁾가 반응속도상수와 밀접한 관계^{5, 6)}를 나타내고 있어 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 겉보기 속도상수와 전기음성도의 관계는 일반적으로 산형을 이루고 있으며, 촉매의 활성은 전기음성도가 1.5~1.6 정도일 때가 가장 큼을 알 수 있다. 이는 dimethylphthalate와 1,

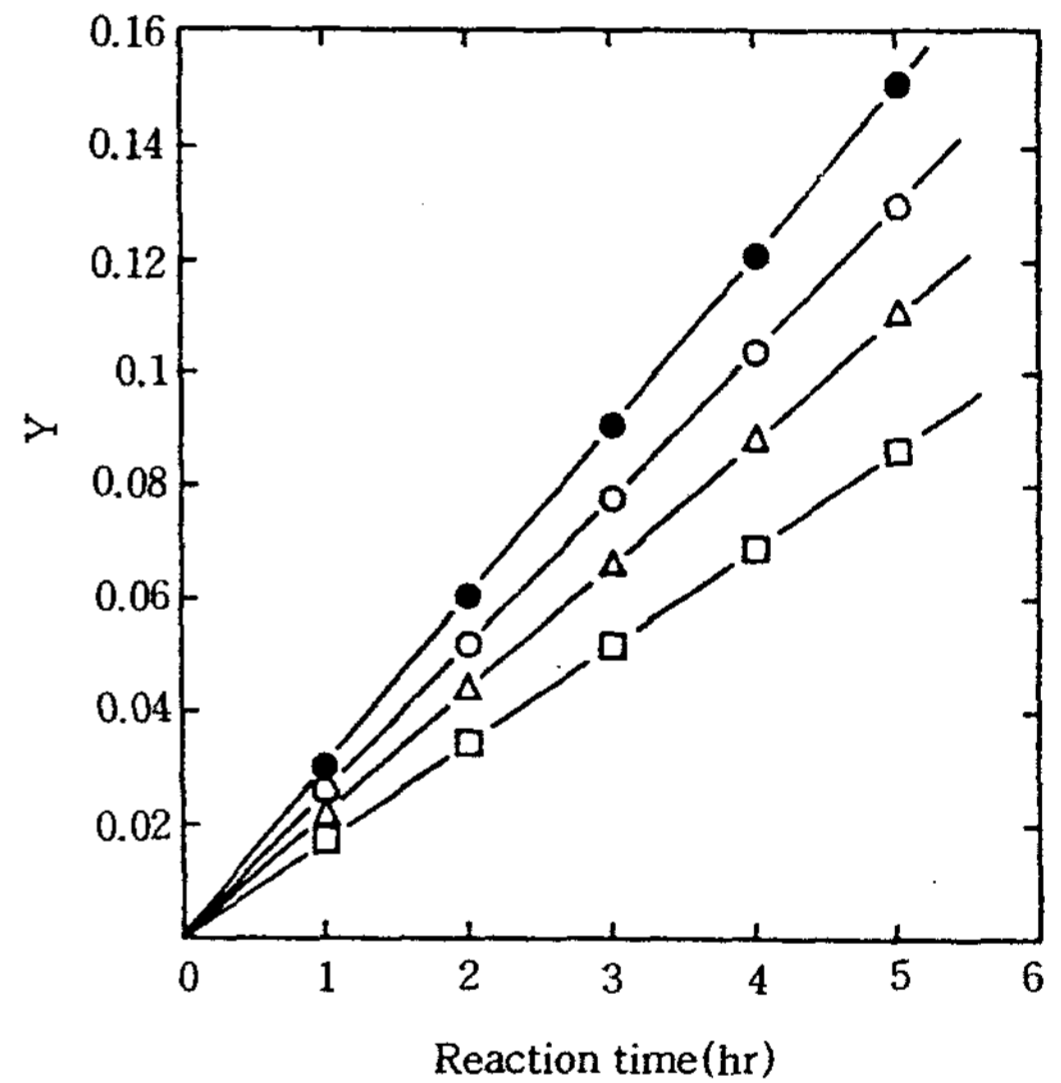


Fig. 5. Relationship between W and reaction time on the transesterification reaction of dimethylphthalate and 1, 4-butanediol with various metal acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1, 4-butanediol 0.669mole, catalyst 2.5×10^{-4} mole)
Reaction temperature
□ : 160℃ △ : 170℃ ○ : 180℃ ● : 190℃

Table 2. Apparent rate constant k'

Temperature	k' (ml · mole ⁻¹ · hr ⁻¹)
160℃	17.12
170℃	22.12
180℃	25.85
190℃	30.14

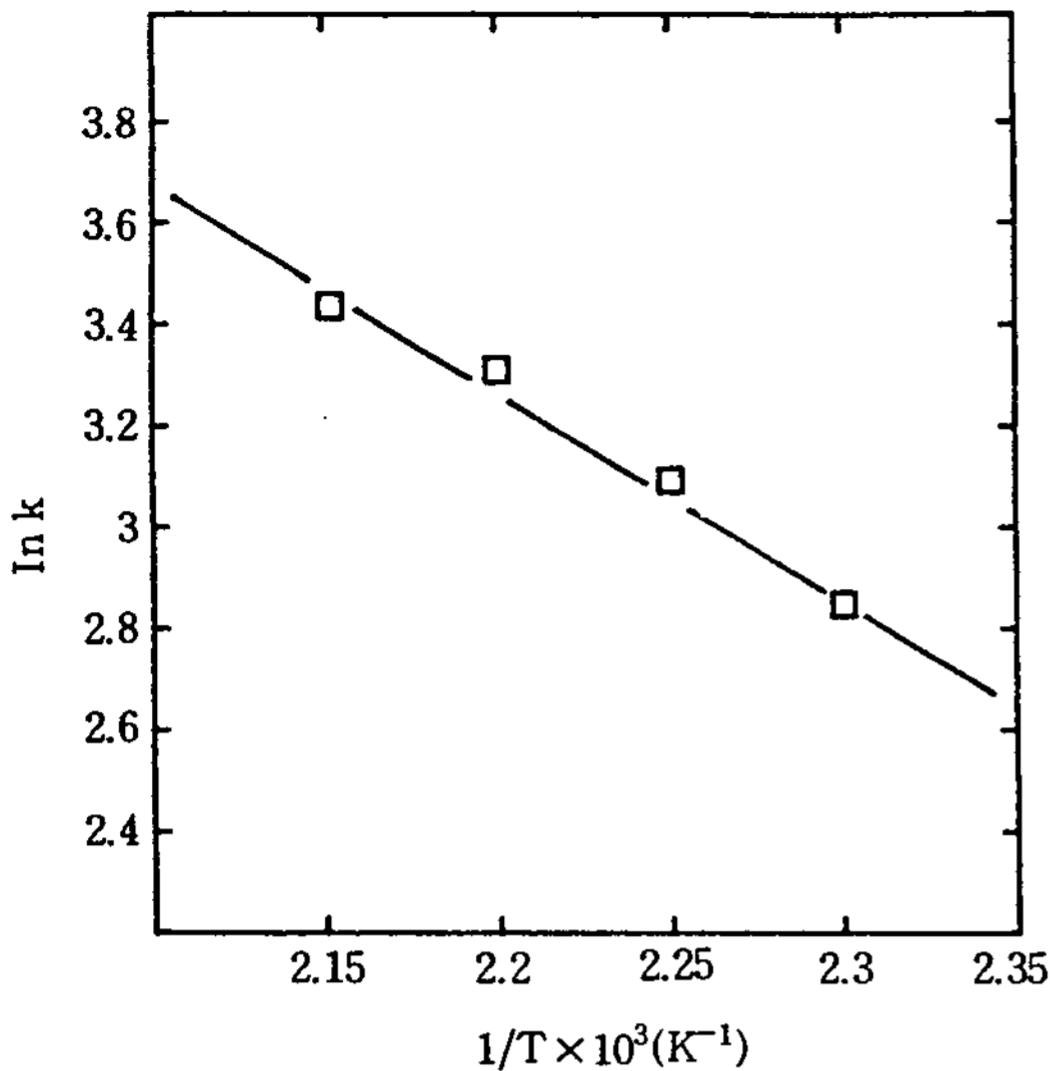


Fig. 6. Relationship between rate constant and reciprocal absolute temperature on the transesterification reaction between dimethylphthalate and 1,4-butanediol with lead acetate as a catalyst. (dimethylphthalate 0.245mole, 1,4-butanediol 0.669mole, catalyst 1.25×10^{-4} mole)

4-butanediol의 경우도 저자 등이 보고^{7~10)}한 바와 같이 반응기구는 유리이온기구보다 착체의 배위자 교환에 의한 배위결합기구를 고려하는 것이 타당하다고 생각되어 진다.

IV. 결 론

dimethylphthalate와 1,4-butanediol을 아세트산 금속염 촉매하에서 에스테르 교환반응을 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. dimethylphthalate와 1,4-butanediol 간의 에스테르 교환반응에서 dimethylphthalate 농도와 1,4-butanediol 농도에 대하여 각각 1차 반응이며, 총괄 차수는 2차 반응이었다.
2. 아세트산 납 촉매일 때, 활성화에너지는 7.4kcal 였다.
3. 금속이온의 전기음성도가 1.5~1.6일 때 촉매활성이 컸다.
4. 반응기구는 유리이온기구보다 착체의 배위자 교환에 의한 배위결합 기구로 추정된다.

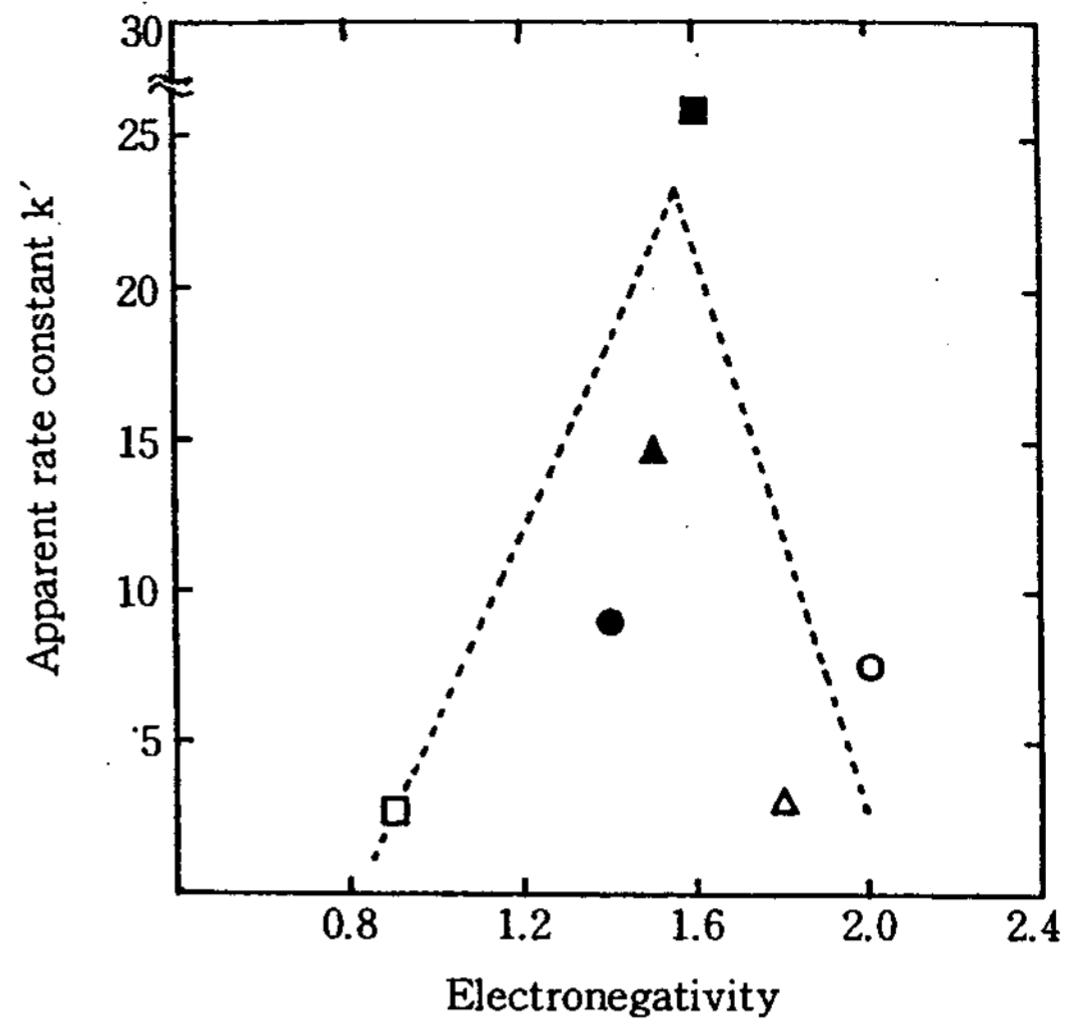


Fig. 7. Relationship between rate constant and electronegativity of cation of catalyst.

■ : Pb⁺⁺ ▲ : Cd⁺⁺ ● : Mn⁺⁺
○ : Cu⁺⁺ △ : Ni⁺⁺ □ : Na⁺⁺

문 헌

1. M. Misono, E. Ochiai and Y. Yoneda, *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685(1967)
2. 小田良本, 枚島象二, 井本捻, 坂井渡, 岩倉義男, *近代工業化學*, 8, 朝倉書店, 東京, 104(1971)
3. Park, K. H., Kim, D. S. and Jeong, S. W., *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 7(1), 71(1990)
4. W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24(2), 439(1956)
5. K. Yoda, K. Kimoto and T. Toda, *Kogyo Kagaku Zasshi(J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect)*, 67(6), 909(1964)
6. S. Kubo, K. Suzuki and O. Ishizuka, *Ind. Chem. Japan*, 73, 195(1970)
7. Sohn, B. C. et al, *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 3(2), 41(1986)
8. Sohn, B. C. and Jeong, S. W., *Hong Dai Non Chong*, 17, 129(1985)
9. Sohn, B. C., Park, K. H. and Jeong, S. W., *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 4(1), 67(1987)
10. M. Sumoto, *Ind. Chem., Japan*, 66(11), 1663 (1983).