

# 디메틸프탈레이트와 에틸렌글리콜의 에스테르 교환반응에서 질산염 촉매의 영향

박근호\* · 손병청\*\*

\* 창원대학교 공업화학과

\*\* 홍익대학교 화학공학과

## The Effect of Nitrate Catalysts in Transesterification Reaction between Dimethyl Phthalate and Ethylene Glycol

Park, Keun - Ho\* · Sohn, Byoung - Chung\*\*

\* Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University

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

(Received May. 20, 1993)

### ABSTRACT

Transesterification reaction between dimethyl phthalate and ethylene glycol was kinetically investigated in the presense of various metal nitrate catalysts at 170°C.

The reaction rates measured by the amount of distilled methanol from the reaction vessel. The transesterification reaction was carried out under the first order conditions respect to the concentration of dimethyl phthalate and catalyst, respectively. The over-all order was 2nd.

By Arrhenius plot, the activation energy was calculated as 17.4kcal/mole and 17.2kcal/mole on the transesterification reaction with zinc nitrate and lead nitrate, respectively. Apparent rate constant,  $k'$  was appeared linear about concentration of catalyst.

### I. 서 론

에스테르 교환반응은 도료용 알키드수지를 합성할 때 품질을 향상시키기 위하여 아민유와 같은 건성유를 첨가하여 유변성 알키드수지를 제조할 경우<sup>1)</sup>나 계면활성제로 사용되는 SUCROSE-고급 지방산 에스테르합성 등에 이용되고 있다.<sup>2~4)</sup>

Dimethyl phthalate(DMP)와 Ethylene glycol(EG)과의 에스테르 교환반응에서 사용되는 촉매로는 많은 화합물이 알려지고 있지만, 그 대부분은 금속화합물로서 이들 물질의 촉매작용에는 금속종류에

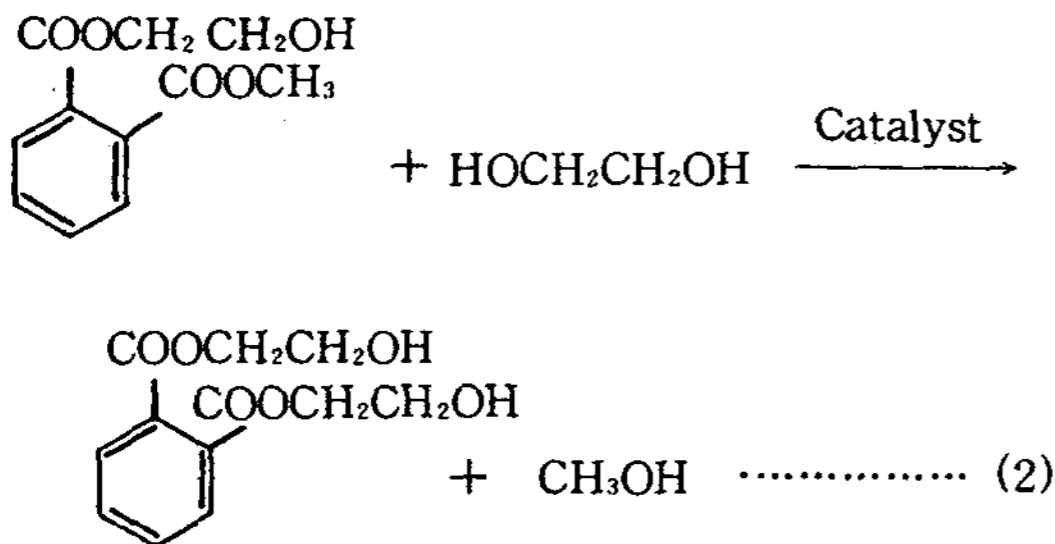
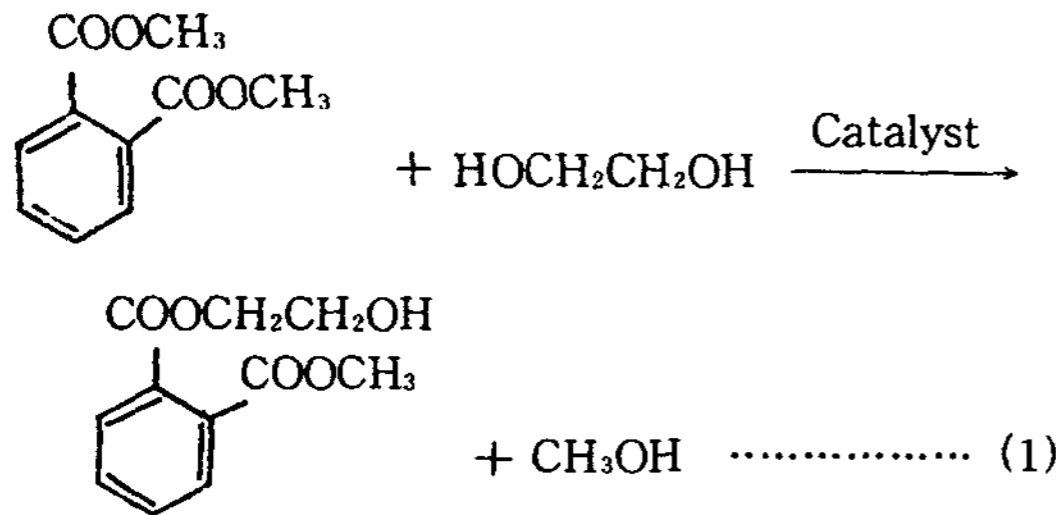
따라서 현저한 차이가 있다. 촉매활성과 이들 금속화합물의 성질과의 관계를 분명히 하는 것은 반응의 특성을 알고 촉매를 사용하기 위해서도 중요하지만 반응이 복잡하고, 촉매의 종류가 많다는 것 등의 이유로 이런 종류의 연구는 거의 행하여 지지 않으며, 금속화합물의 촉매에 의한 에스테르 교환반응 속도론에 관해서는 Griel 등의 보고가 있다.<sup>5)</sup>

촉매활성에 대한 것으로는 강염기성 금속염 촉매에서는 반응초기단계에서는 염기성에 의존하지만, 반응시간이 경과함에 따라서 그 영향은 급속하게 감소하고, 약염기성 금속염 촉매를 사용할 때 반응속도는 염기도의 영향을 받지 않는다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 여러가지 질산금속염을 촉매로 사용하여 에스테르 교환반응을 진행시켜 촉매량 변화와 금속 양이온 종의 변화에 따르는 촉매활성과의 관계를 규명하고자 하였으며, 이를 위하여 질산금속화합물의 촉매효과 및 그 반응성을 검토하였다.

II. 관계이론

Dimethyl phthalate(DMP)와 Ethylene glycol(EG) 사이의 에스테르 교환반응은 다음과 같은 반응이 예상된다.<sup>7-8)</sup>



에스테르 교환반응은 주로 (1)식과 (2)식에 의해서 양론적으로 일어나게 되며, DMP에 대한 EG의 몰비가 2.92에서는 (1)식과 (2)식 이외의 반응은 일어날 가능성은 매우 희박하다.<sup>7)</sup> 따라서 반응시 생성되는 methanol을 연속 증류하면서 반응시킬 때 반응식 (1)이 에스테르 교환반응 전반에 걸친 속도결정 단계라고 가정하면 DMP의 감소속도는 다음과 나타낼 수 있다.

$$-r_D = -\frac{1}{V} \frac{dN_D}{dt} = k C_D C_E C_C = \frac{k N_D N_E N_C}{V^3} \dots (3)$$

여기서 C<sub>C</sub>는 촉매항이며, 촉매항을 윗식에 삽입시

킨 이유는 methanol이 증류되면 반응물 부피가 변화되므로 이를 보정하기 위한 것이다.

한편 EG 농도는 DMP 농도에 비해 크기 때문에 (ethylene glycol/dimethyl phthalate : 0.446/0.153 mole) 무시할 수 있다고 가정하면 k<sub>C<sub>E</sub></sub>는 상수로 취급할 수 있다. 따라서 식(3)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_D}{dt} = k C_D C_E C_C = k' C_D C_C = \frac{k' N_D N_C}{V^2} \dots (4)$$

또한 반응 중 반응물의 밀도 변화가 없고 생성된 methanol은 모두 증류되며, 증류물 중에 타물질의 혼입이 없다고 가정하면 반응물의 부피 V는

$$V = V_0 - M = V_0 - v N_M \dots (5)$$

$$N_M = 2(N_{D0} - N_D) \dots (6)$$

식(6)을 식(5)에 대입한 다음 이를 다시 식(4)에 넣어 적분하여 정리하면 식(7)과 같다.

$$\begin{aligned} k' N_C t &= M + (V_0 - 2v N_{D0}) \ln\left(\frac{1}{1 - M/2v N_{D0}}\right) \\ &= Y \dots (7) \end{aligned}$$

따라서 증류된 methanol량 M을 식(7)에 넣어 Y (ml)를 계산하고 이를 반응시간 t에 대하여 plot하면 겹보기 반응속도 상수, k'와 촉매몰수 N<sub>C</sub>는 모두 상수이므로 Y대 t의 곡선은 직선을 나타낼 것이며, 이 직선의 경사로부터 k'N<sub>C</sub>를 구하고 이로부터 겹보기 반응속도 상수 k'를 구한다.

III. 재료 및 실험방법

1. 시 약

본 연구에 사용한 반응물 중 Dimethyl phthalate는 Junsei Chemical. Co., Ltd.의 특급시약을 Ethylene glycol은 Shinyo Pure Chemicals. Co., Ltd의 1급 시약을 사용하였으며, 그 밖의 여러가지 사용한 촉매는 다음과 같다.

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O는 Hayasi Pure Chemical. Co., Ltd의 1급시약을 사용하였고, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O는 Junsei Pure Chemical. Co., Ltd의 1급 시약을, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 Yakuri Pure Chemicals.

Co., Ltd의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 장치는 반응온도를 일정하게 유지시키기 위하여 온도조절 감도가  $t \pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 자동온도 조절기가 부착된 Oil Bath를 사용하였다. 한편 증탕액으로 시판되고 있는 식용유를 사용하였다.

100ml의 플라스크에 질산 금속염 촉매를 일정량 ( $4.55 \times 10^{-3}$ ,  $3.75 \times 10^{-3}$ ,  $3.00 \times 10^{-3}$ ,  $2.25 \times 10^{-3}$ ,  $1.50 \times 10^{-3}$ ,  $7.50 \times 10^{-4}$  mole)을 칭량하여 넣고 반응물 (dimethyl phthalate 0.153mole과 ethylene glycol 0.446mole)을 가하고 진탕하여 완전히 녹인 후 전체 부피를 50ml로 유지시켰으며, 반응온도  $170^\circ\text{C}$ 로 가열한 유조 속에 넣어 반응을 진행시켰다.

반응이 진행함에 따라 생성물인 메탄올이 발생하여 냉각기를 통하여 0.05ml 눈금으로 된 10ml 수기에 수집된다. 냉각기 하단에 액흔이 생길 때를 반응 개시시간으로 하고, 이 후 매 10분 간격으로 증류된 메탄올량을 측정하였다.

또한 반응온도의 선정을 검토한 결과 촉매효과를 조사하기에  $170^\circ\text{C}$ 가 가장 적당하여 이를 선정하였다. 반응온도 변화에 따르는 반응속도를 알아보기 위하여 온도변화에 대한 실험에서 사용한 촉매량은  $3.00 \times 10^{-3}$  mole을 사용하였으며, 반응온도는  $150^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}$  간격으로 증가시켜 에스테르 교환 반응을 진행시켰다.

IV. 결과 및 고찰

1. 촉매농도 및 금속 양이온종 변화에 따른 에스테르 교환반응

Dimethyl phthalate와 ethylene glycol간의 에스테르 교환반응에서 촉매농도 및 금속 양이온종 변화에 따른 효과를 알아보기 위하여 촉매로서  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 반응속도를 측정하였다. Lead, zinc, cadmium 및 cobalt nitrate를 촉매로 선정한 이유는 Park 등<sup>4, 10~12)</sup>에 의하면 전기음성도<sup>13~14)</sup>와 불안정도 상수<sup>15)</sup>가 각각 1.4~1.8 정도인 경우가 비교적 촉매 작용이 좋은 것으로 보고하였기 때문에 이를 토대로 선정하였다.

촉매로 cadmium nitrate를 사용하여 촉매농도를 변화시켜 가면서 DMP와 EG간의 에스테르 교환반응을 진행시켜 생성물인 methanol을 반응시간에 대하여 plot하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 표시하였다.

Fig. 1에서 80분간 반응시켰을 경우를 보면 촉매량을  $7.5 \times 10^{-4}$  mole에서  $4.55 \times 10^{-3}$  mole로 6.0배 증가시키면 그 생성된 Methanol량은 각각 3.088ml에서 7.414ml로 2.4배가 증가되었음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 촉매농도 변화에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 촉매농도가 증가하면 반응속도는 빨라진다.

Fig. 1에서 증류된 methanol량 M을 식(7)에 대입하여 초기반응물의 부피를  $V_0$ , 초기 dimethyl phthalate의 몰수  $N_{D0}$ , methanol의 몰비용  $v$ 하에서 우변항  $Y(\text{ml})$  값을 계산하고, 이 값을 반응시간  $t$ 에 대하여 plot 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있음은 이론식에서 설명한 적분법에 의한 결과와 일치하

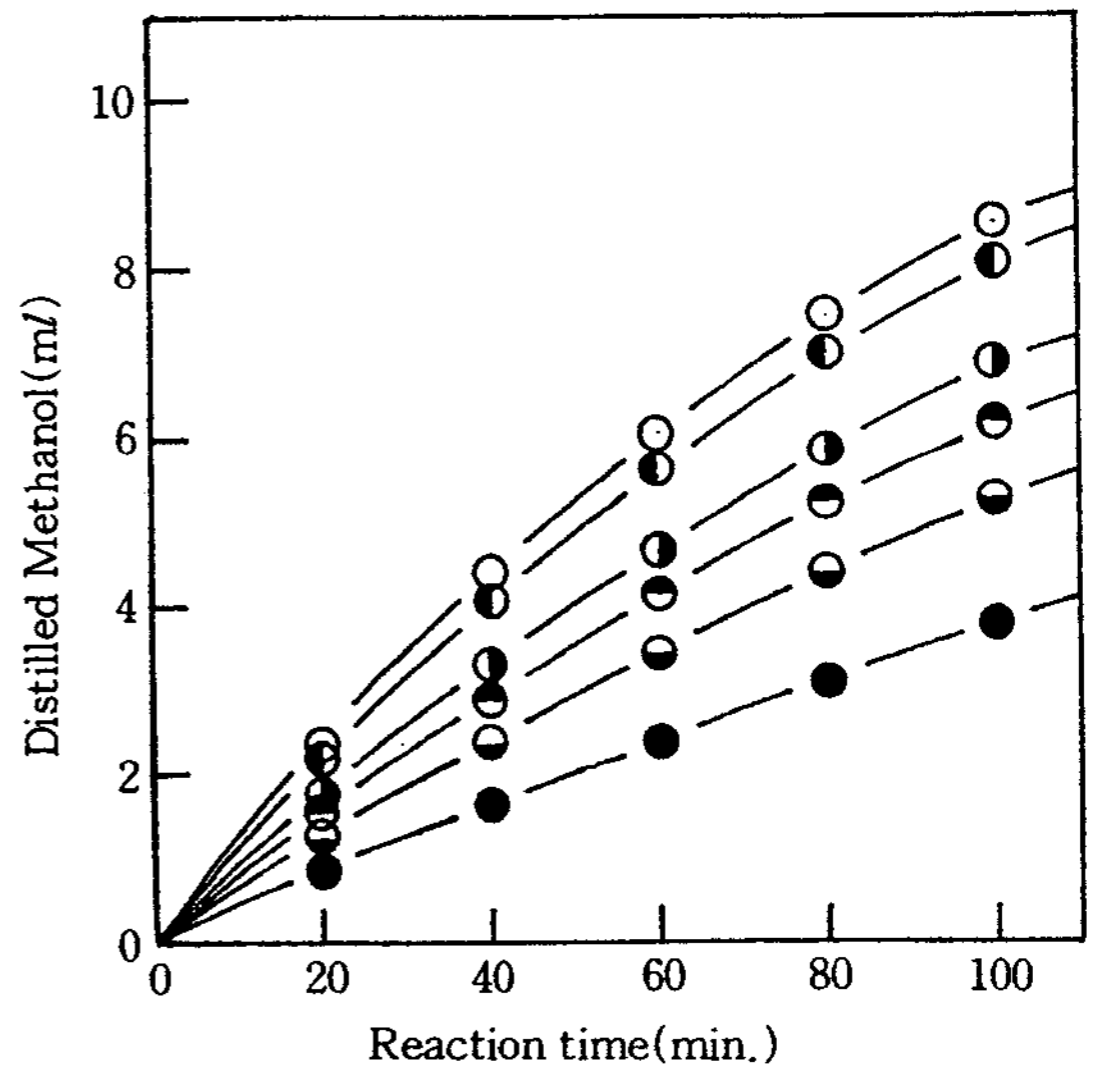


Fig. 1. Relationship between distilled methanol and reaction time on the transesterification reaction of DMP and EG with various concentration of cadmium nitrate catalyst(DMP : 0.153 mole, EG : 0.446mole, Reaction temperature :  $170^\circ\text{C}$ ).

Amount of added cadmium nitrate(moles)  
 ○:  $4.55 \times 10^{-3}$  ●:  $3.75 \times 10^{-3}$  ●:  $3.00 \times 10^{-3}$   
 ●:  $2.25 \times 10^{-3}$  ●:  $1.50 \times 10^{-3}$  ●:  $7.50 \times 10^{-4}$

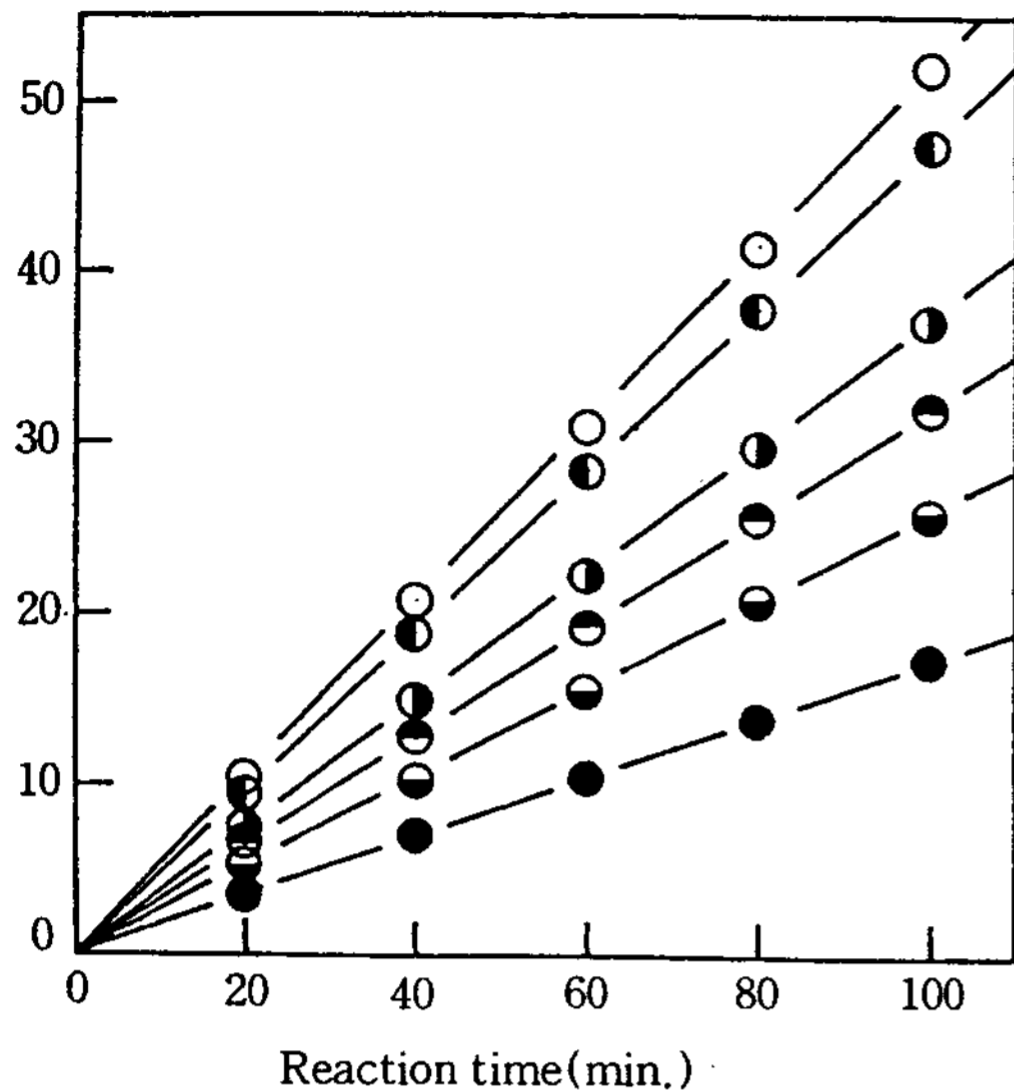


Fig. 2. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DMP and EG with various concentration of cadmium nitrate catalyst(DMP:0.153mole, EG:0.446mole, Reaction temperature: 170°C).

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln\left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})}\right)$$

Amount of added cadmium nitrate(moles)  
 ○:  $4.55 \times 10^{-3}$  ●:  $3.75 \times 10^{-3}$  ●:  $3.00 \times 10^{-3}$   
 ●:  $2.25 \times 10^{-3}$  ●:  $1.50 \times 10^{-3}$  ●:  $7.50 \times 10^{-4}$

므로 dimethyl phthalate와 ethylene glycol의 몰비가 2.92일 때 dimethyl phthalate농도와 ethylene glycol 농도에 대하여 각각 1차임을 알 수 있으며, 총괄차수는 2차이다.

또한 양이온 촉매종의 촉매효과를 알아보기 위하여 촉매농도가 일정한 경우, 본 연구에서 사용한 촉매농도의 중간정도인  $3.0 \times 10^{-3}$  mole을 택하여 증류된 methanol량 M을 식(7)의 우변항에 대입하여 Y (ml)를 계산하여 반응시간, t(min)에 대하여 plot하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 dimethyl phthalate와 ethylene glycol의 에스테르 교환반응에서 촉매로서의 효과는 같은 농도 범위내에서 lead, Zinc nitrate가 Cadmium, Cobalt nitrate 보다 촉매활성이 큼을 알 수 있으며, 촉매농도( $3.0 \times 10^{-3}$  mole)가 일정할 경우 직선을 나타내고 있으므로 2차 반응임을 알 수

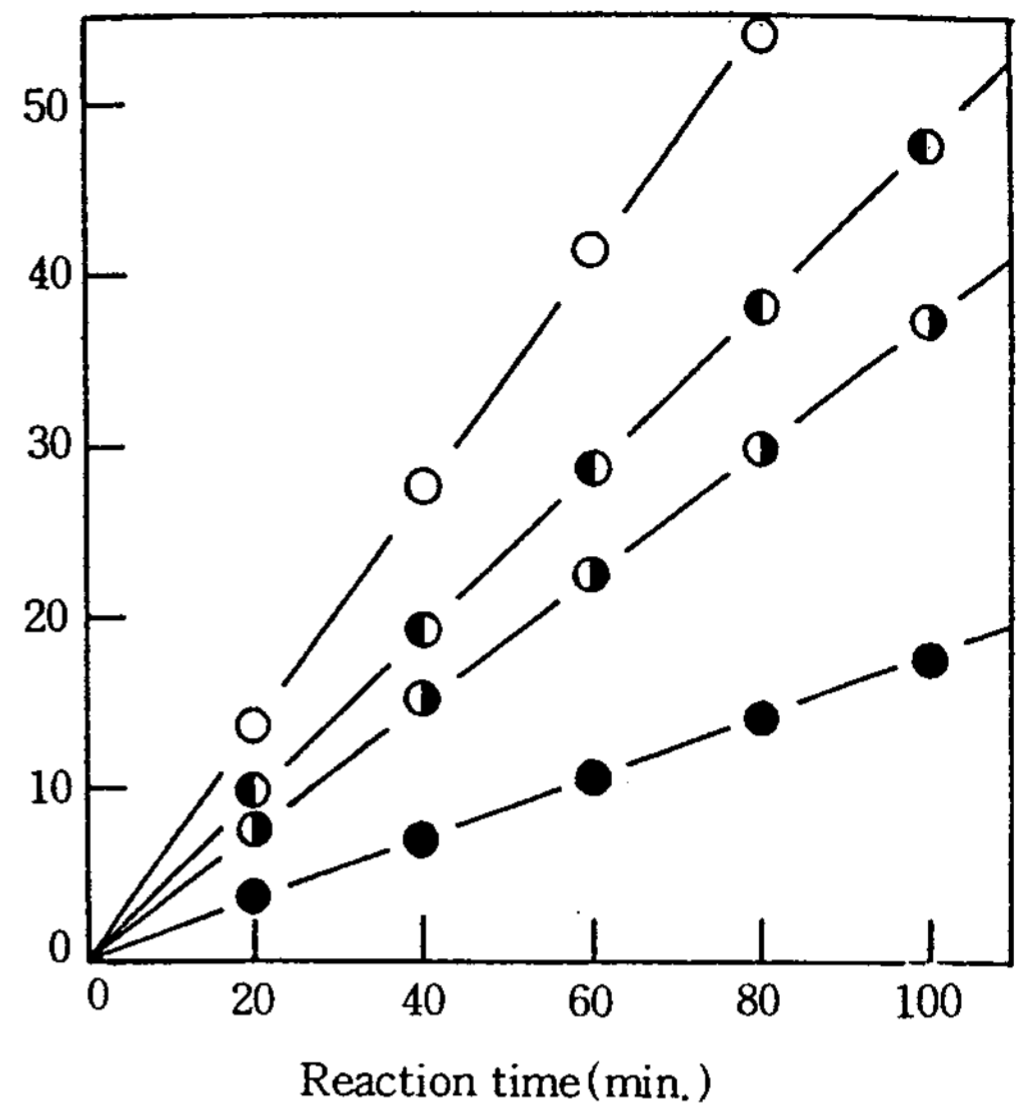


Fig. 3. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DMP and EG with various nitrate catalysts(DMP: 0.153 mole, EG: 0.446mole, Reaction temperature: 170°C, Catalyst:  $3.00 \times 10^{-3}$  mole).

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln\left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})}\right)$$

○: lead nitrate      ●: zinc nitrate  
 ●: cadmium nitrate      ●: cobalt nitrate

있다. Fig. 3으로부터 직선의 경사를 구하여 각 촉매 몰수에 대하여 plot한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Y/t와 촉매농도는 직선적인 관계를 이룬다. 따라서 촉매농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다.

이로부터 겉보기 반응속도 상수  $k'$  (ml/mole.min)를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Apparent rate constant  $k'$  of transesterification reaction between DMP and EG with various nitrate catalyst

Catalyst	$k'$ (ml/mole.min)
lead nitrate	103.766
zinc nitrate	105.034
cadmium nitrate	91.821
cobalt nitrate	36.628

2. 반응온도 변화에 따른 에스테르 교환반응

온도변화에 따른 촉매의 효과를 알아보기 위하여 사용한 촉매의 농도를 일정하게 유지시키고 반응온도를 변화시켰다.

각 촉매의 농도는 중간정도량인  $3.0 \times 10^{-3}$  mole로 하고 반응온도를 160°C ~ 190°C로 10°C씩 증가시켜 에스테르 교환반응을 진행시켰다.

Fig. 4는 촉매로 질산카드뮴을 사용하였을 경우를 plot하였으며, 촉매농도  $3.00 \times 10^{-3}$  mole일 때 반응온도 170°C를 보면 반응시간 80분에서는 생성물인 methanol이 5.854ml이며, 반응온도 180°C와 190°C의 경우는 각각 반응시간 80분에서 보면 7.573ml와 9.8974ml로 같은 반응시간에서 180°C에서는 1.3배, 190°C에서는 1.7배 증가하여 반응온도가 증가하면 그 반응속도가 빨라짐을 알 수 있다.

따라서 다른 질산염 촉매의 경우에서도 반응온도를 증가시키면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있으며, 촉매농도가 일정할 때 반응속도는 온도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

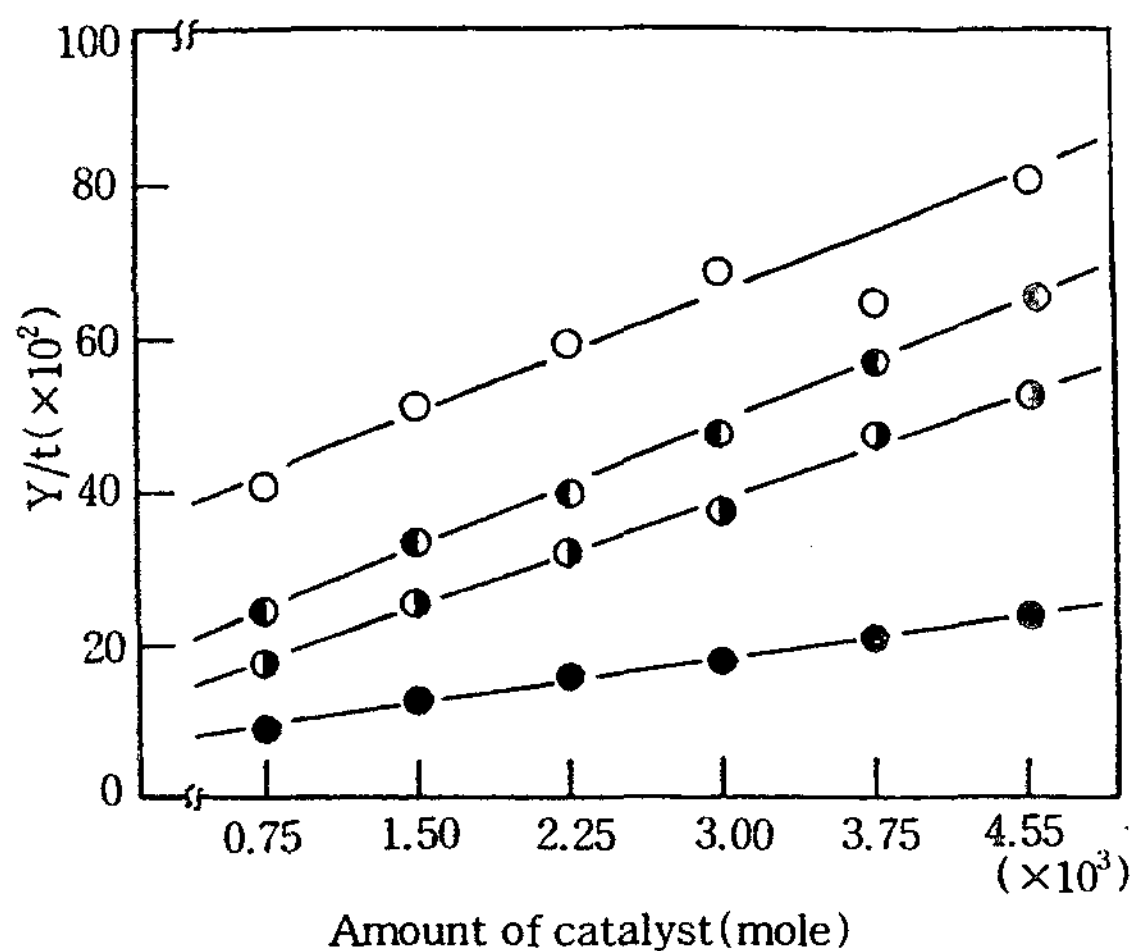


Fig. 4. Relationship between Y and catalyst moles (DMP: 0.153mole, EG: 0.446mole, Reaction temperature: 170°C).

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln\left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})}\right)$$

- : lead nitrate
- : zinc nitrate
- ◐ : cadmium nitrate
- ◑ : cobalt nitrate

Fig. 5에 나타낸 methanol량 M을 식(7)에 대입하여 초기반응물 부피를  $V_0$ , 초기 dimethyl phthalate의 몰수  $N_{D0}$ , methanol의 몰비용  $v$ 하에서  $Y$ (ml) 값을 계산하고, 이 값을 반응시간  $t$ (min)에 대하여 plot 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6으로부터 기울기인  $Y/t$ (ml/min) 값을 계산하고, 이를 촉매몰수,  $N_c$ 로 나누어 겉보기 반응속도 상수  $k'$ (ml/mole.min)을 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Apparent rate constant  $k'$  of transesterification reaction between DMP and EG with various Reaction temperature at cadmium nitrate catalyst

Temperature(°C)	$k'$ (ml/mole.min)
160	65.83
170	124.24
180	178.94
190	291.00

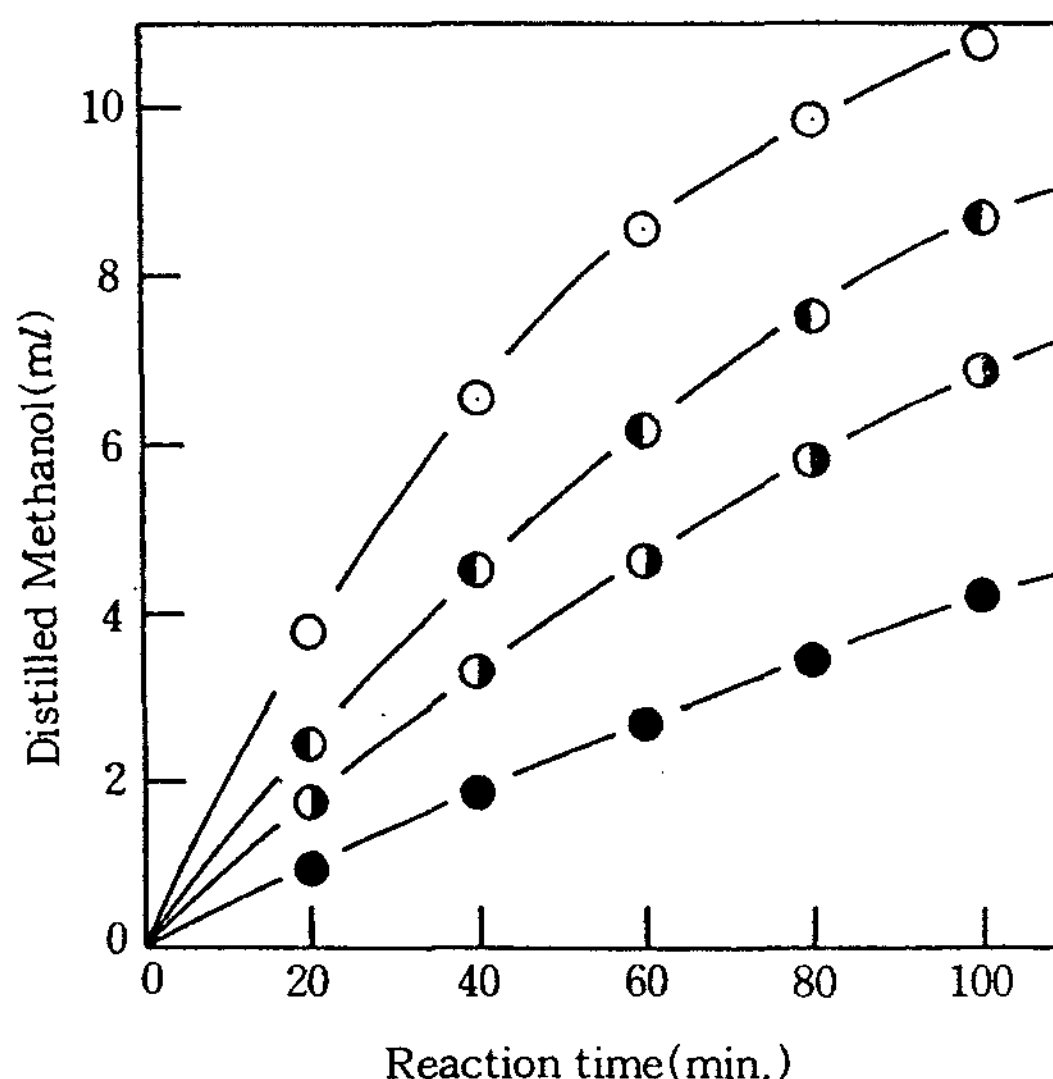


Fig. 5. Relationship between distilled methanol and reaction time on the transesterification reaction of DMP and EG with various reaction temperature under cadmium nitrate catalyst(DMP: 0.153mole, EG: 0.446mole, Catalyst:  $3.00 \times 10^{-3}$  mole).

- : 190°C
- ◐ : 180°C
- ◑ : 170°C
- : 160°C

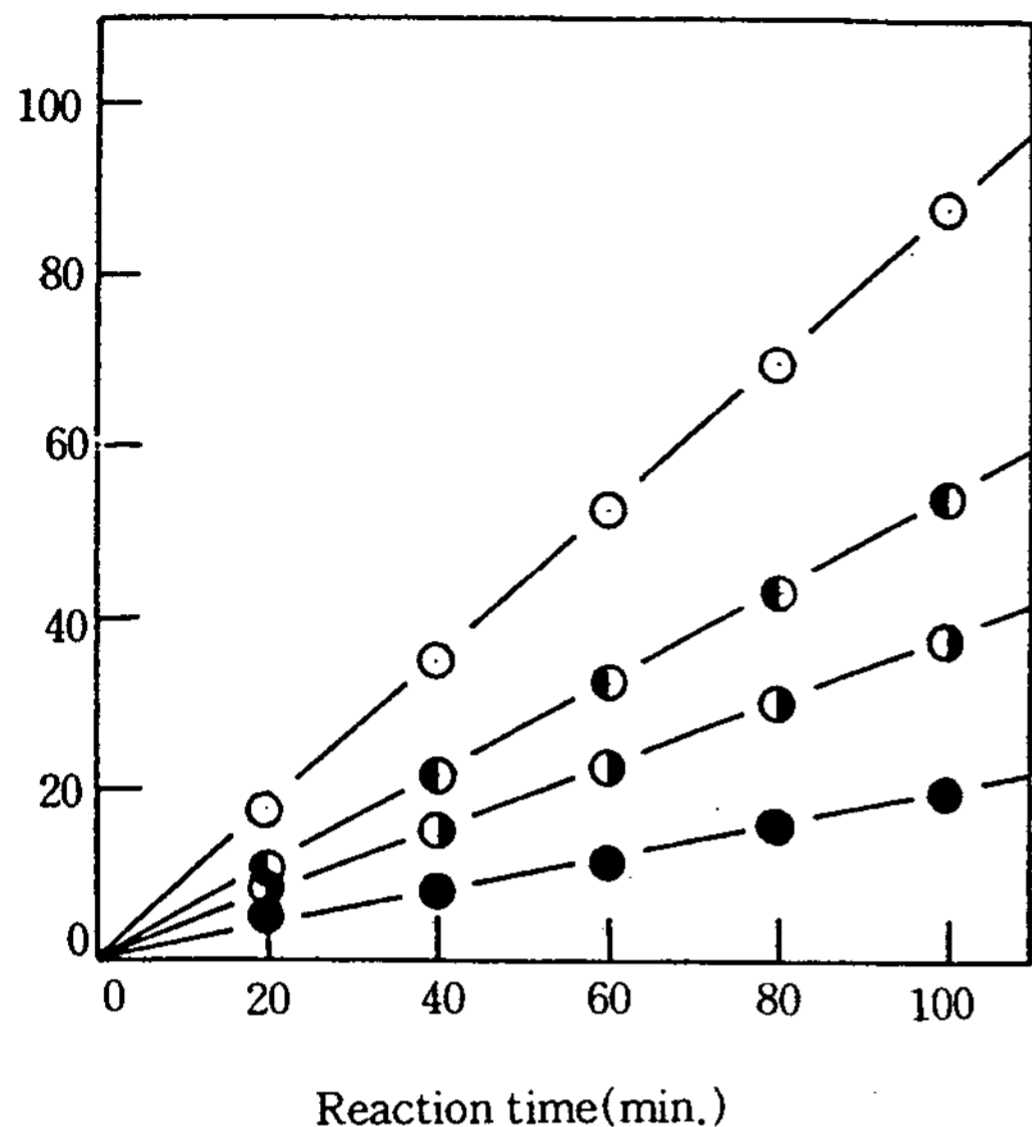


Fig. 6. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DMP and EG with various reaction temperature under cadmium nitrate catalyst(DMP : 0.153mole, EG : 0.446mole, Catalyst :  $3.00 \times 10^{-3}$  mole).

$$Y = M + (V_0 - 2vN_{A0}) \ln\left(\frac{1}{1 - (M/2vN_{A0})}\right)$$

○ : 190°C   ● : 180°C   ◐ : 170°C   ● : 160°C

또한 겐보기 반응속도 상수  $k'$ 을  $1/T(K^{-1})$ 에 대하여 plot 한 것이 Fig. 7이다.

Fig. 7의 Arrhenius plot로부터 직선의 경사를 구하여 각각의 촉매 존재하에서 활성화 에너지를 계산하여 Table 3에 표시하였다.

Table 3. Activation Energy of the transesterification reaction between DMP and EG.

Catalyst	Activation Energy (kcal/mol)
lead nitrate	17.2
zinc nitrate	17.4
cadmium nitrate	19.3
cobalt nitrate	25.0

Table 3에서 보면 촉매활성은 lead nitrate, Zinc nitrate, cadmium nitrate 및 Cobalt nitrate 순이다.

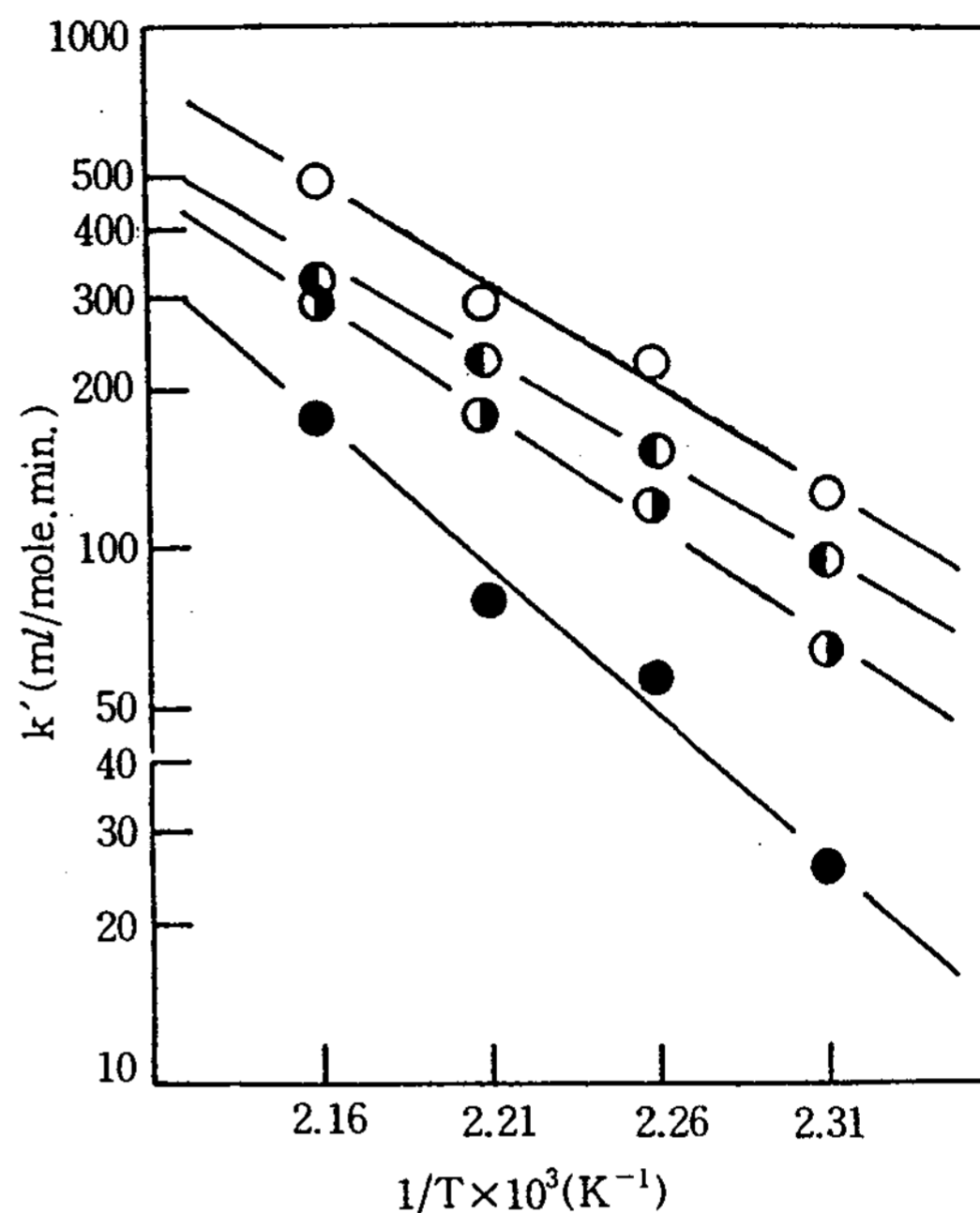


Fig. 7. Arrhenius plot between apparent rate constant and reciprocal absolute temperature at the transesterification reaction of DMP and EG.

○ : lead nitrate   ● : zinc nitrate  
◐ : cadmium nitrate   ● : cobalt nitrate

전기음성도<sup>13~14)</sup>를 살펴보면 zinc와 cadmium이 각각 1.5, lead가 1.6 그리고 cobalt가 1.7이다. 또한 불안정도상수<sup>15)</sup>는 cobalt와 cadmium이 각각 1.83, lead가 1.67 그리고 zinc가 1.74이다.

따라서 촉매활성은 상대적으로 전기음성도가 1.5~1.6범위의 중간정도가 크고, 불안정도상수 역시 1.67~1.74인 것이 촉매활성이 큼을 볼 수 있다.

이는 메타크릴산메틸과 디에탄올아민류<sup>11~12)</sup>의 에스테르 교환반응과도 잘 일치함을 알 수 있으며, 촉매활성은 전기음성도나 불안정도 상수가 1.6 정도인 lead nitrate와 Zinc nitrate가 가장 좋음을 알 수 있다.

### V. 결 론

Ethylene glycol과 Dimethyl phthalate와의 에스테르 교환반응에서 양이온 중의 촉매 활성을 알아보

기 위하여 질산금속염 화합물의 촉매 활성과 반응성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응속도는 Dimethyl phthalate 농도와 Ethylene glycol 농도에 대하여 각각 1차이고 총괄차수는 2차이다.

2) 반응에 사용된 Zinc nitrate와 lead nitrate 촉매 존재하에서 활성화 에너지는 각각 17.4kcal/mole 과 17.2kcal/mole로 촉매 활성이 가장 좋았다.

3) 겔보기 반응속도상수  $k'$ 는 촉매몰수에 대하여 직선적으로 변하고 있으므로 1차이다.

### NOMENCLATURE

$C_D(N_D/V)$  : t시간 후의 dimethyl phthalate 농도 (mole/l)

$C_E(N_E/V)$  : t시간 후의 ethylene glycol 농도

$C_C(N_C/V)$  : t시간 후의 촉매 농도

$k$  : 반응속도상수

$M$  : 증류된 methanol량(ml)

$N_D$  : dimethyl phthalate 몰수(mole)

$N_E$  : ethylene glycol 몰수(mole)

$N_C$  : 촉매 몰수(mole)

$N_M$  : 반응물 몰수(mole)

$N_{D0}$  : dimethyl phthalate의 반응 초기 몰수(mole)

$N_{E0}$  : ethylene glycol의 반응 초기 몰수(mole)

$t$  : 반응시간(min)

$V$  : 반응물의 부피(ml)

$V_0$  : 반응개시전 반응 혼합물의 부피(ml)

$v$  : methanol의 몰 비용(ml/mole)

$Y$  :  $M + (V_0 - 2vN_{D0}) \ln\left(\frac{1}{1 - M/2vN_{D0}}\right)$

### 참고 문헌

1. 神津 治雄, 合成樹脂染料, 高分子刊行會, 東京, 44(1964).
2. R. U. Lemieux and A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.*, 40, 2376(1962).
3. K. H. Park and B. C. Sohn, *Hong Dai Non Chong*, 12, 561(1980).
4. K. H. Park, *J. Korean oil. Chem. Soc.*, 9(2), 141(1992).
5. 三軒 齊, 山本 吉威, 日本化學會誌, 5, 753(1978).
6. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, 16, 183(1975).
7. L. H. Peebles, Jr and W. S. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 63, 1206(1959).
8. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, 14, 55(1973).
9. W. S. Ha, *J. Korean Soc. Textile Engineers and chemist*, 15(2), 53(1978).
10. K. H. Park, B. C. Sohn and C. M. Ryu, *J. Korean oil. Chem. Soc.*, 2(2), 31(1985).
11. B. C. Sohn, K. H. Park, S. W. Jeong and K. D. Nam, *J. Korean oil. Chem. Soc.*, 3(2), 41(1986).
12. B. C. Sohn, K. H. Park and S. W. Jeong, *J. Korean oil. Chem. Soc.*, 4(1), 67(1987).
13. W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24(2), 439(1959).
14. S. Kubo, K. Suzuki and O. Inshzuka, *Ind. Chem. Japan*, 73, 195(1970).
15. M. Misono, E. Ochiai and Y. Yoneda, *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685(1967).