

산저항성을 가진 PVA 투과증발막을 이용한 불화에탄올과 메타크릴산의 에스테르화 반응

김정훈*[†] · 장봉준* · 이용택** · 이수복*

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 화학공학과
(2006년 7월 24일 접수, 2006년 8월 28일 채택)

Esterification of Fluoroethanol with Methacrylic Acid through Acid-resistant Poly(vinyl alcohol) Pervaporation Membranes

Jeong-Hoon Kim*[†], Bong-Jun Chang*, Yong-Taek Lee**, and Soo-Bok Lee*

*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Chemical Engineering, Chung-Nam National University

(Received July 24, 2006, Accepted August 28, 2006)

요약: 본 연구는 산저항성을 가진 새로운 폴리비닐알콜계 투과증발막을 이용한 불화에탄올(TFEA)과 메타크릴산(MA)의 에스테르화 반응에 관한 연구이다. TFEA와 MA의 에스테르화 에스테르화반응에 사용된 폴리비닐알콜계 막은 PVA와 EGDE의 열 가교반응을 통하여 제조되었다. 에스테르화 반응의 반응조건 - 반응온도, 산 촉매의 양, 초기 몰비(불화에탄올/메타크릴산) - 등을 달리하여 에스테르화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 결과, TFEMA 전환율은 반응온도, 촉매의 양, 초기몰비가 증가함에 따라 향상되었다. TFEMA 전환율이 90% 이상을 위한 경제적인 반응조건은 90°C의 반응온도, 2.5 wt%의 촉매 양, 그리고 1.7의 초기 반응 몰비였다.

Abstract: This study discusses an esterification of trifluoroethanol (TFEA) with methacrylic acid (MA) using acid-resistant PVA pervaporation membrane. The acid-resistant PVA membranes, which were prepared via a thermal cross-linking reaction of PVA and EGDE were adopted in the esterification reaction. The effect of reaction conditions such as temperature, acid catalyst content, and initial molar ratio of TFEA/MA was investigated on the conversion of trifluoroethylmethacrylate (TFEMA). It was found that TFEMA conversion increased with increasing the reaction temperature, the catalyst content, and the initial molar ratio. The economical conversion of TFEMA more than about 90% was obtained at the following reaction conditions: reaction temperature of 90°C, 2.5 wt% of catalyst and initial molar ratio of 1.7.

Keywords: esterification, membrane reactor, trifluoroethylmethacrylic acid, pervaporation

1. 서론

불소계 치환기를 가진 2,2,2-trifluoroethyl-methacrylate (TFEMA) 단량체는 중합되는 경우 표면에너지가 아주 낮고 유전율이 낮아 광섬유 코팅제, 발수 발유제, 기능성 페인트, 방오가공제, 고분자의 표면개질제 등의 많은 고부가가치 응용제품의 제조에 활용된다. TFEMA는 2001년도 기준 국내수요는 대략적으로 600억원 정도에

이르고 있고, 세계시장은 8,000억원 규모에 달하고 있다. TFEMA는 산 촉매 하에 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA)와 methacrylic acid (MA)의 에스테르화 반응으로 제조할 수 있는데 에스테르화 반응은 열역학적으로 평형에 도달하면 더 이상 반응이 진행되지 않는 특징을 가지고 있다. 이는 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 해결할 수 있는데 현재 산업적으로 물과 공비를 형성하는 유기용매를 첨가하는 공비증류법이 사용되고 있다. 그러나 공비증류는 유기용매를 사용함으로써 작업환경의 오염의 주범이 되고 있는 실정이며 또한 공정 중에 증

[†]주저자(e-mail : jhoonkim@kriect.re.kr)

류 및 냉각을 반복함으로써 에너지가 많이 소모되는 단점을 가지고 있다.

이러한 전환률의 상승, 에너지 소모, 환경오염 등을 동시에 해결할 수 있는 기술이 소위 투과증발막을 이용한 막반응기 기술이다. 막반응기는 분리막을 사용하여 반응과 분리를 동시에 할 수 있는 장점이 있다[1-5]. 즉 친수성 막을 사용하는 산과 알코올의 에스테르화 막반응기는 에스테르화 반응의 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 열역학적으로 제한된 에스테르화합물의 전환률을 크게 증가시킬 수 있다[6-11]. 현재 친수성 투과증발 분리막은 주로 PVA와 dialdehydes, diisocyanates, diacid와의 가교반응을 통해 제조하고 있는데 아세트알, 우레탄, 그리고 에스테르와 같은 불안정한 작용기를 가지고 있기 때문에 고온의 산성 조건 하에서 화학적으로 매우 불안정하다. 에스테르화 반응은 항상 sulfuric acid 또는 toluene sulfonic acid와 같은 산 촉매 하에서 진행되므로 산에 강한 저항성을 가지고 있는 PVA막의 개발이 필요하다. 본 실험실에서는 이미 PVA와 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)와의 가교반응을 통해 새롭게 화학적으로 매우 안정한 에테르결합으로 이루어진 PVA 막을 제조하여 불화에탄올/물투과 증발 특성을 연구하였다[12].

본 연구에서는 본 실험실에서 이미 개발된 내산성 PVA 막을 이용하여 TFEA와 MA의 에스테르화 반응을 실시하였으며, 에스테르반응의 최적조건을 알아보기 위해 초기 몰비, 반응온도, 촉매의 양을 달리하여 에스테르화 막반응실험을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

에스테르화 막반응실험에 사용된 투과증발막은 PVA와 EGDE를 가교시킨 내산성 막을 사용하였고[12], 에스테르화 반응 원료인 trifluoroethanol (TFEA)와 methacrylic acid (MA)는 일본의 F-Tech사와 미국의 Aldrich 사로부터 각각 구입하여 사용하였다. 에스테르화 반응의 촉매로 사용된 황산(Sulfuric acid)은 DC Chemical로부터 구입하여 사용하였다.

2.2. 투과증발막을 이용한 에스테르화 반응

Fig. 1에 투과증발막이 장착된 에스테르화 반응장치의 개요를 나타내었다. 이 실험은 이전의 투과증발 연

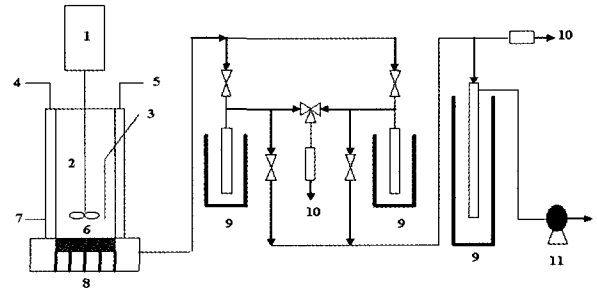


Fig. 1. A schematic representation of the pervaporation membrane reactor used in this study. Key: 1 = Mechanical stirrer, 2 = Reactor cell, 3 = Thermometer, 4 = Thermostated oil inlet, 5 = Thermostated oil outlet, 6 = Membrane, 7 = Sampling valve, 8 = Porous steel support, 9 = Cold trap, 10 = Vent to atmosphere, and 11 = Vacuum pump.

구[12]에서 가장 우수한 분리성능을 보인 2 wt% EGDE로 가교된 PVA막을 사용하였고, 막 두께와 막의 유효면적은 각각 30 μm , 16.62 cm^2 이었다. 초기 에스테르화 반응혼합물은 TFEA, MA, 그리고 촉매인 황산으로 이루어져 있다. TFEA와 MA의 에스테르화 반응은 TFEA/MA의 초기 몰비(1.2~2.7), 반응 온도(70~90°C), 그리고 촉매의 양(1.5~2.5 wt%)에 따라 고정된 반응부피에서 실시되었다. 에스테르화 반응의 전환율은 TFEMA의 전환율로 결정되었다. 항상 TFEA는 과잉으로 공급되었고, 막을 통해서 투과된 MA의 양은 매우 적은 양이므로 TFEMA 전환율은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{G - (G_1 + G_2)}{G} \times 100$$

여기서 G 는 초기 MA의 양(moles)을 나타내고, G_1 은 반응용액에 남아 있는 MA의 양(moles), G_2 는 투과된 MA의 양(moles)을 나타낸다.

에스테르화 반응 동안 PVA막을 투과한 각 성분들의 분석은 투과증발실험과 같은 방식으로 구하였다. 투과압력이 정상상태에 도달한 후 투과된 증기를 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 응축시켜 수집하였고, 무게를 측정하고 농도 분석을 하였다. 투과성분의 농도 분석은 Porapak QS 컬럼이 장착된 gas chromatograph (GC, 영인 600D)를 이용하여 분석하였고, 사용된 detector는 TCD이었다. 전체 투과량, J 는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$J(\text{kg/m}^2\text{hr}) = Q/(A \times T)$$

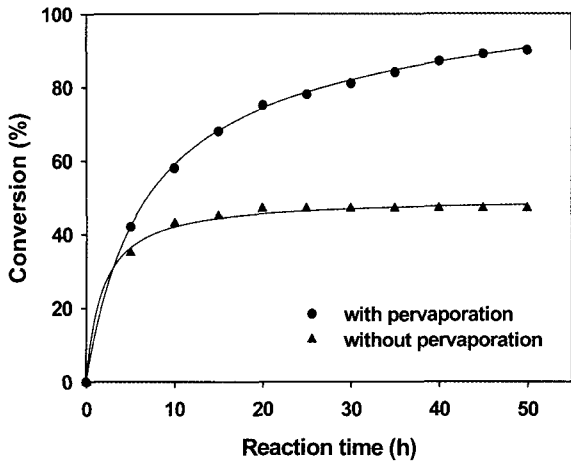


Fig. 2. The conversion of TFEMA with and without pervaporation membranes as a function of reaction time ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $R_0 = 1.7$, $C_{\text{cat}} = 2.5 \text{ wt\%}$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

여기에서 Q 는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고, A 와 T 는 각각 유효 막면적과 실험시간을 나타낸다. 선택도, α (separation factor)는 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{Y_w/Y_s}{X_w/X_s}$$

여기서 X 는 공급용액의 조성을 그리고 Y 는 투과용액의 조성을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간과 에스테르화 반응 및 투과증발

에스테르화 반응에 쓰여진 막은 전 연구에서 기본적인 투과증발 실험 결과 2 wt% EGDE로 가교된 PVA막이 가장 우수한 투과증발 성능을 보였기 때문에 TFEA와 MA의 에스테르화 반응에 사용되었다[12]. 에스테르화 반응 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응조건은 다음과 같다. 초기 몰비(TFEA/MA): 1.7, 촉매인 황산의 양: 2.5 wt%, 막의 처리용량(막면적/반응액 부피): 55 m^{-1} , 그리고 반응온도: 90°C 이었다. 예상되는 바와 같이 투과증발막을 사용하지 않고 따로 물을 제거하지 않은 경우 TFEMA의 전환율이 10시간 뒤 약 45%의 평형에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 반면에 투과증발막을 사용한 경우에는 TFEMA의 전환율이 시간이 지남에 따라 90% 이상까지 증가하였다. 이것은 친수성 PVA막이

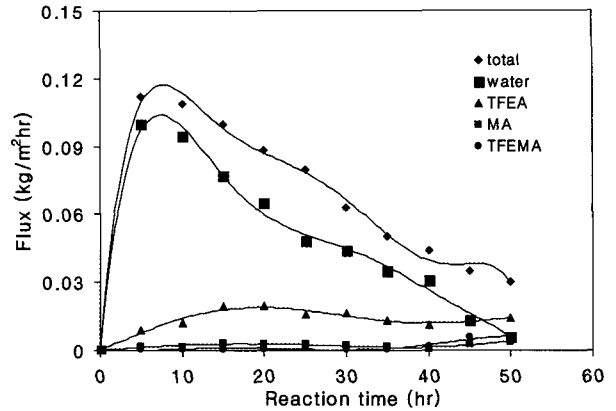


Fig. 3. The change in permeation flux for the four components as a function of reaction time ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $R_0 = 1.7$, $C_{\text{cat}} = 2.5 \text{ wt\%}$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

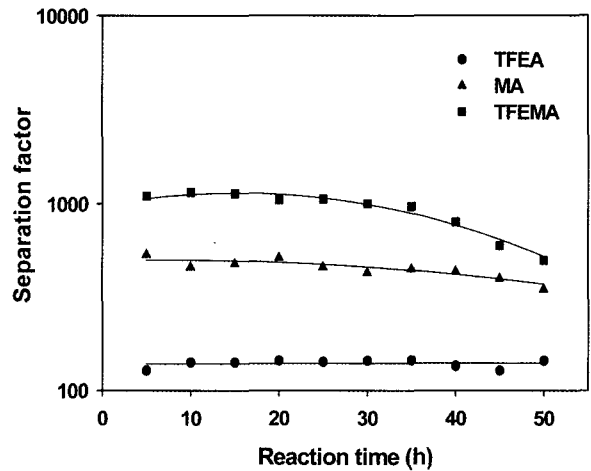


Fig. 4. The change of separation factor of TFEA/water, MA/water, and TFEMA/water mixtures as a function of reaction time ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $R_0 = 1.7$, $C_{\text{cat}} = 2.5 \text{ wt\%}$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

에스테르화 반응의 전환율의 상승과 동시에 반응시간도 단축할 수 있음을 보여주는 것이다.

Fig. 3은 에스테르화 반응 동안 PVA막을 통해 투과된 반응물과 생성물의 양의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 전체투과도는 반응 초기에 현저하게 증가하지만 반응이 진행됨에 따라 점차적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응초기에 급격히 반응이 진행되어 물의 생성이 아주 높으므로 물만을 선택적으로 투과시키는 친수성 고분자막을 통해 많은 양의 물이 통과된다. 또한 불화에탄올과 메타크릴산이 동반되어 투과하게 되는 결과라고 본다. 그러나 반응시간이 길어지면서

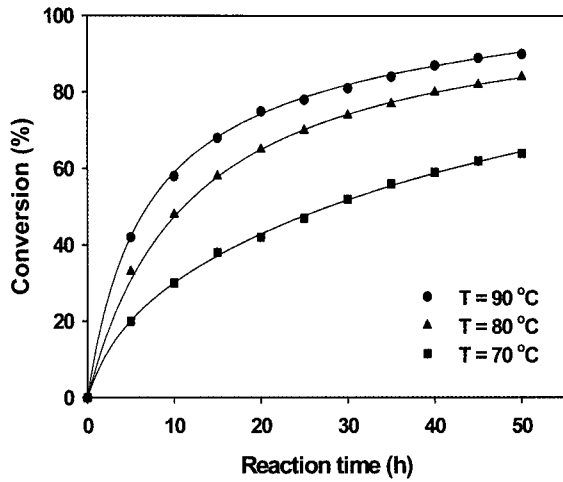


Fig. 5. The effect of reaction temperature on the conversion of TFEMA ($R_0 = 1.7$, $C_{cat} = 2.5 \text{ wt\%}$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

전환되는 속도가 완만해지면서 생성되는 물의 양이 점차 적어지므로 이에 따라 전체 투과도는 감소하게 된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 에스테르화 반응 동안 막을 통해 투과된 성분의 분석 결과를 각 성분에 대한 물의 선택도로 구하여 나타냈다. TFEMA와 MA의 경우 거의 물과 섞이지 않는 소수성을 가진 물질로서, 분자의 크기가 물에 비해 아주 크며 친수성인 폴리비닐알콜막에 용해도가 낮을 것으로 예측된다. 이에 반해 TFEA는 전농도 범위에서 물과 잘 섞이며 분자량이 물보다 약간 크다. 이에 따라 TFEMA/물 그리고 MA/물 시스템은 TFEMA와 MA의 큰 분자크기 및 소수성으로 TFEA/물 시스템보다 훨씬 높은 선택도를 보였다. 세 가지 시스템 중 TFEMA/물 시스템은 TFEMA의 높은 소수성으로 인해 가장 높은 선택도를 보였다. 또한 상대적으로 물에 대한 친수성이 가장 높은 TFEA가 TFEMA와 함께 막을 통해 동반 투과된 결과로 가장 높은 선택도를 보인 것을 보인다.

3.2. 반응 조건(온도, 산축매, 반응물비)과 에스테르화 반응

Fig. 5는 TFEMA 전환율에 대한 반응온도의 영향을 나타내고 있다. 일반적으로 에스테르화 반응에서는 온도의 증가에 따라 전환율이 촉진되는 경향을 보인다. 본 연구에서도 보는 바와 같이 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있으며 낮은 온도(70°C)에서는 전환율이 매우 느리다는 것을 알 수 있다. 이는 70°C의 온도가 TFEA와 MA의 에스테르화반응을 활성화하는데 충분하지 못한 온도이고, 낮은 온도로 인해 투

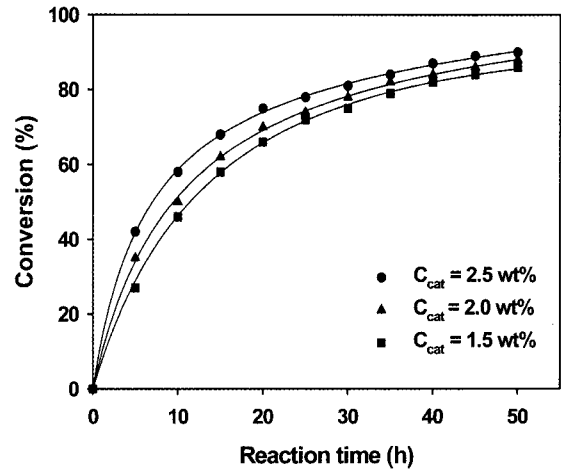


Fig. 6. The effect of concentration of the acid catalyst (sulfuric acid) on the conversion of TFEMA ($T = 90^\circ\text{C}$, $R_0 = 1.7$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

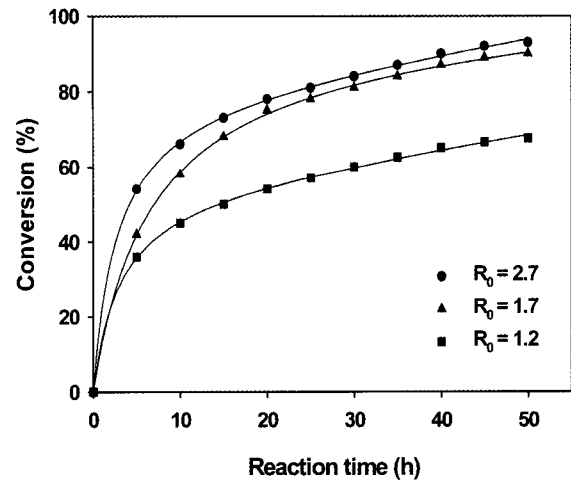


Fig. 7. The effect of initial molar ratio on the conversion of TFEMA ($T = 90^\circ\text{C}$, $C_{cat} = 2.5 \text{ wt\%}$, and $S/V = 55 \text{ m}^{-1}$).

과증발을 이용한 물 제거 속도가 상대적으로 느리기 때문이라고 할 수 있다. TFEA와 MA의 에스테르반응의 경우 반응온도를 80°C 이상으로 유지시켜 주는 것이 더 높은 TFEMA의 전환율을 얻는데 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 6은 TFEMA의 전환율에 대한 촉매인 황산의 양의 효과를 나타낸다. 일반적인 에스테르화 반응에서도 산축매 양의 증가는 반응속도를 향상시키는 것은 잘 알려져 있다. 예상대로 TFEMA 전환율은 황산의 농도의 증가와 함께 크게 향상되는 것으로 나타났다. 또한 촉매의 양은 초기 반응속도에 영향을 주기도 하지만 전체적인 반응속도에도 꾸준히 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 TFEMA 전환율에 대한 초기 몰비(TFEA/MA)의 영향을 나타낸다. 일반적으로 에스테르화 반응에서 초기 몰비의 증가는 전환율을 증가시키는 효과로 나타난다. 이 현상은 한 성분의 과잉이 열역학적으로 가역적인 에스테르 반응에서 역반응을 억제하기 때문이다. 예상대로 TFEA의 과잉이 에스테르 반응에서 역반응 억제현상으로 나타나 TFEMA의 전환율은 초기 반응 몰비의 증가와 함께 증가함을 보였다. 이것은 반응 몰비가 투과증발공정이 결합된 에스테르화 반응에서 반응속도에 영향을 미치는 중요한 인자가 된다는 것을 보여준다.

4. 결 론

내산성 폴리비닐알콜 투과증발막을 사용하여 TFEA와 MA를 이용한 에스테르화 막반응연구를 수행하였다. 사용된 막은 EGDE로 가교된 내산성 PVA막을 가지고 실시하였다. 에스테르반응의 최적조건을 알아보기 위해 반응온도, 촉매의 양, 초기 반응 몰비를 달리하여 실험을 진행하였다. 실험 결과 TFEMA 전환율은 반응온도, 촉매의 양, 초기 반응 몰비가 증가함에 따라 증가하였으며, 특히 80°C의 이상의 반응온도와 몰비는 반응 시간을 단축시킬 수 있는 중요한 인자로 확인되었다. TFEMA 전환율이 90% 이상일 때 가장 경제적인 반응 조건은 90°C의 반응온도, 2.5 wt%의 촉매 양, 그리고 1.7의 초기 반응 몰비로 확인되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BA1-103)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. N. Armor, "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", *J. Membrane Sci.*, **147**, 217 (1998).
2. W. J. Onset, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, "Design of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 242 (2001).
3. K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, and A. S. Kovvali, "Membrane in a reactor: A Functional Perspective", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3715 (1999).
4. S. Irusta, M. P. Pina, M. Menendez, and J. Santamaria, "Development and application of perovskite-based catalytic membrane reactors", *Catalysis Lett.*, **54**, 69 (1998).
5. R. M. Waldburger and F. Widmer, "Membrane Reactors in Chemical Production Processes and the Application to the Pervaporation-Assisted Esterification", *Chem. Eng. Technol.*, **19**, 117 (1996).
6. Q. Liu, Z. Zhang and H. Chen, "Study on the coupling of esterification with pervaporation", *J. Membrane Sci.*, **182**, 173 (2001).
7. Y. Zhu and H. Chen, "Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate", *J. Membrane Sci.*, **138**, 123 (1998).
8. M. O. David, Q. T. Nguyen, and J. Neel, "Pervaporation membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends", *J. Membrane Sci.*, **73**, 1239 (1992).
9. B. Chemseddine and R. Audinos, "Use of ion-exchange membranes in a reactor for esterification of oleic acid and methanol at room temperature", *J. Membrane Sci.*, **115**, 77 (1996).
10. L. Bagnell, K. Cavell, A. M. Hodges, A. W-H. Mau, and A. J. Seen, "The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux", *J. Membrane Sci.*, **85**, 291 (1993).
11. H. Kita, K. Tanaka, K. Okamoto, and M. Yamamoto, "The esterification of oleic acid with ethanol accompanied by membrane separation", *Chem. Lett.*, **456**, 2053 (1987).
12. S. M. Ahn, B. J. Chang, J. H. Kim, Y. T. Lee, and S. B. Lee, "Pervaporation of Fluoroethanol and Methacrylic Acid Aqueous Solution Through New Acid-resistant Poly(vinyl alcohol) Membranes", *Membrane Journal*, **15**, 206 (2005).