J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 27, No. 1. March, 2010. 6~13

Succinic Acid과 1,4-butanediol의 에스테르화반응에서 무독성 유기금속 화합물의 촉매 활성에 관한 연구

박근호†

창원대학교 화공시스템공학과
(2010년 1월 18일 접수 ; 2010년 3월 10일 채택)

A Study on the Catalytic Activity of Nontoxic Organometallic Compound in Esterification Reaction between Succinic Acid and 1,4-Butanediol

Keun-Ho Park†

†*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*
(Received January 18, 2010 ; Accepted March 10, 2010)

Abstract : Esterification reaction between succinic acid and 1,4-butanediol was kinetically investigated in the presence of nontoxic organometallic compound catalyst(ESCAT-100E) at 150-190℃. The reaction rates measured by the amount of distilled water from the reaction vessel. The Esterification reaction was carried out under the first order conditions respect to the concentration of reactants, respectively. The overall reaction order was 2nd. The linear relationship was shown between apparent reaction rate constant and reciprocal absolute temperature. By the Arrhenius plot the activation energy have been calculated as 376.13 kJ/mol under nontoxic organometallic compound catalyst and also apparent reaction rate constant, k′ was found to obey first kinetics with respect to the concentration of catalyst.

Keywords : Esterification reaction, succinic acid, 1,4-butanediol, nontoxic organometallic compound catalyst (ESCAT-100E), catalytic activity

1. 서 론

에스테르화 반응은 불포화도가 높은 도료용 어유 제조, 합성수지 가소제로 쓰이는 dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, cellulose acetate 합성, 기능성 polyesters, polyester coating 수지를 합성할 경우에 이용되며, 계면활성제로 사용되는 sucrose-고급 지방산 에스테르 합성향료, 조미료 공업, 및 바이오 분야 등에 이용되고 있다[1-5].

그리고 1,4-butanediol과 succinic acid는 polycondensation에 의한 지방족 폴리에스테르의 합성 등에 이용되어 왔다[6,7].

R. Bacaloglu 등[8]은 adipic acid와

†주저자 (E-mail: khopark@changwon.ac.kr)

1,3-butanediol의 폴리에스테르화반응에서 무촉매 및 alkyltin을 촉매로 사용하여 속도론적으로 고찰할 때 dibutyltin oxide의 촉매활성이 매우 좋음을 보고하였으며, 그 밖에 SA의 에스테르화 반응에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[9-12].

한편, Park 등[13]은 1,4-butanediol과 succinic acid의 직접 에스테르화반응에서 무촉매 반응에 관한 실험 동역학 결과는 Flory 모델과 잘 부합하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 실리콘, 실란트용 경화 촉진제, polyurethane 수지용 촉매, 합성피혁, 섬유, 신발 등에 무독성 촉매로 사용하고 있는 nontoxic organometallic compound (ESCAT-100E)를 사용하여 succinic acid (SA)과 1,4-butanediol(BD)간의 에스테르화반응을 진행시켰다. 이들 반응에서 촉매량과 반응온도의 변화에 따른 반응속도를 측정하여 ESCAT-100E 촉매활성에 관하여 조사하였다.

2. 실 험

2.1 이 론

SA와 BD사이의 에스테르화반응은 다음과 같은 반응이 예상된다[14,15].

$$\underset{S}{HOOCCH_2CH_2COOH} + 2\ \underset{B}{HO(CH_2)_4OH} \xrightarrow{\text{Catalyst}} \underset{P}{HO(CH_2)_4OOCCH_2CH_2COO(CH_2)_4OH} + 2\ \underset{W}{H_2O} \quad \text{-----(1)}$$

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

$$-Y_S = -\frac{1}{V}\frac{dN_S}{dt} = kC_SC_BC$$

$$= k\frac{N_SN_BN_M}{V^3} \quad \text{----------} \quad (2)$$

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

$$Y = W + (V_0 - 2vN_{S0})\ln\left(\frac{1}{1-(W/2vN_{S0})}\right)$$

$$= k' \cdot N_k \cdot t \quad \text{----------} \quad (3)$$

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

2.2 시약 및 실험장치

에스테르화 반응에서 사용한 장치는 전보[14,15]에서와 같은 실험 장치를 사용하였다. 반응온도를 일정하게 유지하기 위해 자동온도조절장치가 부착된 oil bath를 사용하였으며, 온도조절의 오차는 ± 0.5℃이었다. 반응이 진행됨에 따라 증류되어 수집되는 물의 양을 측정하기 위하여 micromass cylinder를 사용하였다. 한편, 반응물 내의 교반을 위해 N_2 가스를 사용하였으며, 유조의 중탕액으로 실리콘 오일을 사용하였다.

본 연구에 사용한 시약 중 SA는 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 제조한 특급시약을 사용하였으며, BD은 Daejung에서 제조한 1급시약을 사용하였다. 그리고 촉매로 사용한 유기금속촉매(MW;657g/mol)는 색상 (gardner)은 2.7로 MAX3, purity는 99.4% 이상, specific gravity(25℃)은 0.986, freezing point는 5℃이다. 그리고 metal(tin) 함량은 18.8209g/mol)인 Sae-Ho Tec(주)에서 제조한 ESCAT-100E(특급)를 그대로 사용하였다.

2.3 실험방법

300 mL 플라스크에 SA(0.95, 0.657, 0.5 mol)와 일정량의 촉매를 녹인 BD(0.95, 1.343, 1.526 mol)를 일정한 몰 비로 가한 후 가열된 oil bath 속에서 반응을 진행시켰다. 냉각기를 통하여 응축된 생성물인 물의 액흔이 micromesscylinder에 떨어지기 시작하는 시간을 반응개시시간으로 하여 이 후 30분의 간격

으로 수집된 물의 양을 측정하였다.

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 ESCAT-100E 촉매하에서 반응물 농도 변화에 따른 반응속도

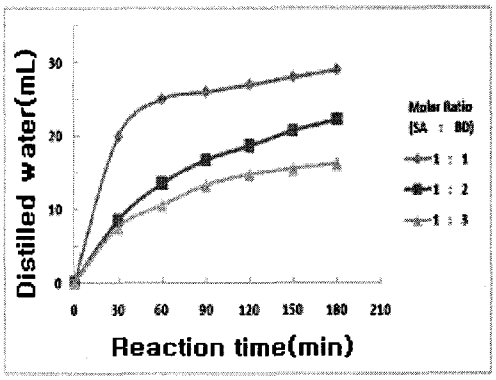
SA와 BD간의 에스테르화반응에서 ESCAT-100E 촉매하에서의 반응물 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 반응시간에 따른 증류된 생성수의 양을 측정함으로서 반응속도를 구하였다.

반응물인 SA와 BD간의 농도를 변화시켜 가면서 에스테르화반응을 진행시켜 생성물인 물을 반응시간 기준으로 도시 하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

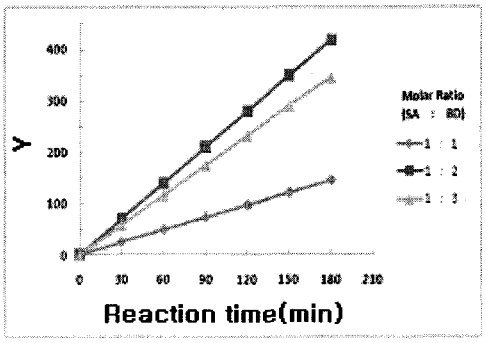
Fig. 1에서는 반응온도 190℃, 반응시간 3시간에서 SA와 BD간의 몰비를 1:1에서 1:2로 변화시키면 생성되는 물의 양이 상대적으로 29.0mL에서 22.3mL로 감소하였다.

Fig. 1(a)의 증류된 물의 양 W를 식 (8)에 대입하여 Y를 계산하고 이를 반응시간 t(min)에 대하여 그 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있으므로 이것은 이론에서 가정한 SA와 BD 농도에 대하여 각각 1 차 임을 알 수 있다.

따라서 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기를 구하였으며, 각 반응온도에서의 겉보기반응속도상수 k′를 계산하였고 이를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 일반적으로 SA와 BD의 에스테르화반응에서는 1:2의 몰비일 때가 활성이 가장 좋은 데 여기서는 몰비가 1:1 일 경우에 촉매의 활성이 더 좋음을 알 수 있다.



(a)



(b)

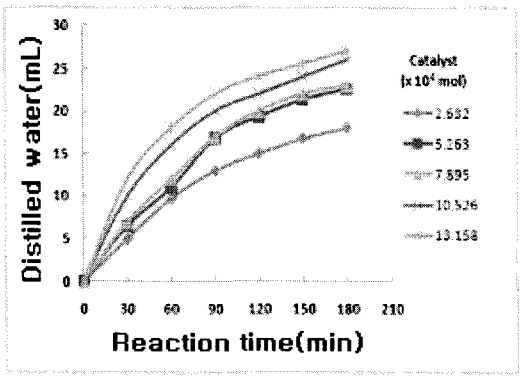
Fig. 1 Relationship of molar ratio between (a) distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD (reaction temperature 190℃, ESCAT-100E 7.859 x 10^4 mol catalyst).

Table 1. Apparent Reaction Rate Constant (k′) in Esterification Reaction between SA and BD

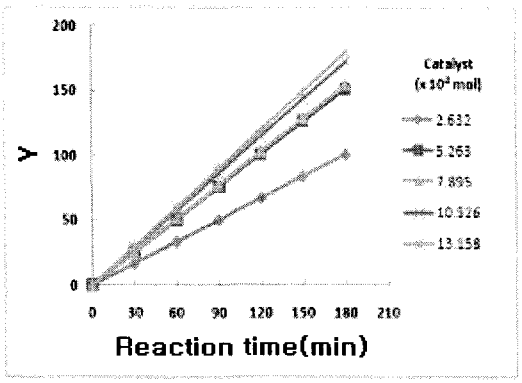
Molar ratio	Apparent reaction rate constant, k′ (mL/mol · min)
1:1	14.415
1:2	70.974
1:3	67.816

3.2 ESCAT-100E 촉매 농도변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 촉매의 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 촉매로 ESCAT-100E를 사용하여 SA (0.95mole)와 일정량의 촉매를 녹인 BD (0.95mole)을 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 도시하여 Fig. 2에 나타내었다.



(a)

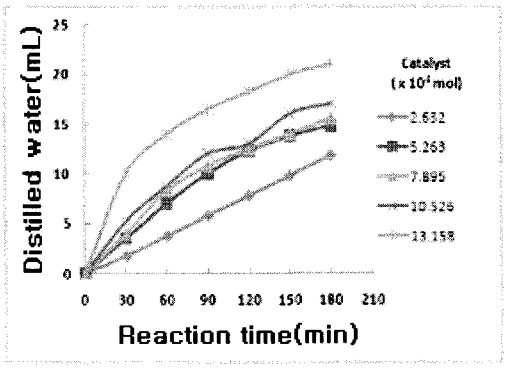


(b)

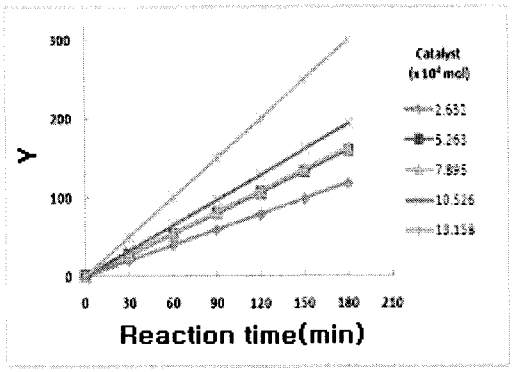
Fig. 2 Relationship between (a) distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with ESCAT-100E catalyst (reaction temperature=170℃, molar ratio SA:BD=1:1).

Fig. 2(a)에서 보면 120분간 반응시켰을 경우 촉매 ESCAT-100E 촉매의 농도를 2.632×10^{-4}M에서 7.895×10^{-4}M로 3배 증가시킬 때, 물의 생성량은 15.0mL에서 20.0mL로 1.3배 증가됨을 알 수 있다. 따라서 촉매 농도를 증가시키면 반응속도는 빨라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에서도 반응물의 농도 SA:BD의 몰비를 각각 1:2와 1:3으로 변화시켰을 경우, 촉매량 변화에 따른 Y/t값을 도하여 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타낸 것이다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Fig. 2에서와 같이 촉매농도가 증가하면 반응속도는 빨라지는 경향을 나타내고 있다. 결과적으로 일반적인 경우와 마찬가지로 촉매량을 증가 시키면 반응속도는 빨라짐을 알 수 있다.

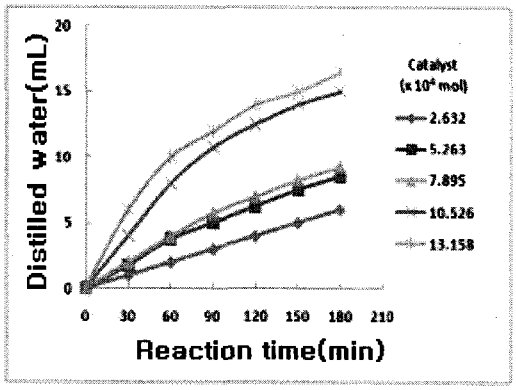


(a)

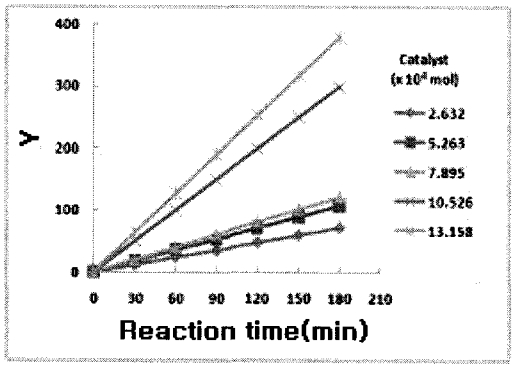


(b)

Fig. 3 Relationship between (a) distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with ESCAT-100E catalyst (reaction temperature=170℃, molar ratio SA:BD=1:2).



(a)



(b)

Fig. 4. Relationship between (a) distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with ESCAT-100E catalyst (reaction temperature=170℃, molar ratio SA:BD=1:3).

그리고 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 Y/t와 촉매농도는 직선적인 관계를 이룬다. 따라서 이론부분에서 가정한 바와 같이 2차 반응임을 알 수 있으며,촉매의 농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립한다.

Fig. 2~Fig. 4에서 보는 바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 본 결과 본 연구의 범위 내에서는 일반적인 경우와 마찬가지로 촉매 량이 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있다. 따라서 각각의 촉매농도에서 직선의 기울기를 구하였으며, 이로부터 겉보기 반응속도상수 k′를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Apparent Reaction Rate Constant (k′) in Esterification Reaction between SA and BD with ESCAT-100E Catalyst

Temperature (℃)	Apparent reaction rate constant (k', mL/mol · min.)
150	115
160	382
170	1089
180	1811
190	2949

3.3 반응온도 변화에 따른 반응속도

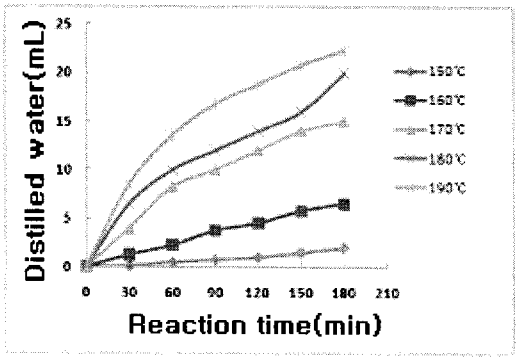
반응온도 변화에 따른 촉매의 효과를 알아보기 위하여 촉매의 농도를 일정하게 유지시켜 반응속도를 측정하였다.

Fig. 5는 반응물의 농도 SA : BD의 몰비가 1:2일 때 촉매의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 반응온도를 변화시킨 경우를 나타낸 것이다.

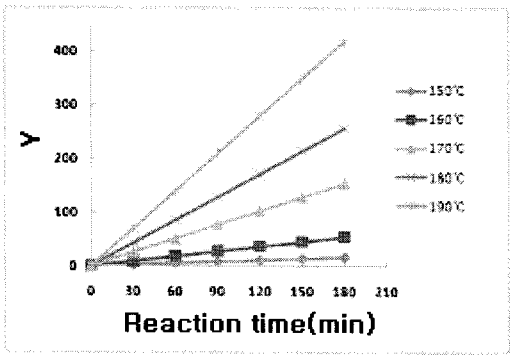
Fig. 5(a)는 반응시간에 따른 생성수의 양을 도시한 것이다. Fig. 5(a)에서 보면 반응온도를 170℃에서 190℃로 변화시켰을 때를 보면, 반응시간 120분에서 생성수의 양을 비교하면 12.0 mL에서 18.75 mL로 156배가 증가하였다. 다른 경우에도 마찬가지로 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라짐을 볼 수 있다.

반응온도의 변화에 따르는 물의 생성량을 식(8)에 대입하여 Y값을 계산하고 이를 반응시간 t에 대하여 도시하면 조성이 일정한 경우 반응속도는 온도항에 의존하므로 Y에 대한 t의 관계는 직선을 나타낼 것이며, 이 를 나타낸 것이 Fig. 5(b)이다.

Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 반응온도를 일정하게 증가시키면 반응속도도 일정 간격으로 반응속도가 빨라지는 것을 볼 수 있다. 따라서 각각의 반응온도에 따른 각 직선으로부터 직선의 기울기, 즉 $N_k \cdot k'$를 구하였으며, 이 값을 촉매의 몰수로 나누어 각 반응온도에서의 겉보기 반응속도상수 k'를 계산하였고 이를 Table 3에 실었다.



(a)



(b)

Fig. 5. Relationship between (a) distilled methanol and reaction time, and (b) Y and reaction time in Esterification reaction of SA and BD with ESCAT-100E(7.859 x 10^4 mol) catalyst.

ESCAT-100E 촉매하에서 SA와 BD간의 에스테르화 반응에 대한 반응속도와 온도의존성을 알아보기 위하여 겉보기 반응속도상수와 반응온도의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 겉보기 반응속도상수는 반응온도의 역수와의 관계에서 거의 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 결과 376.13kJ/mol로 산출되었다. 이것은 MBTO[8]를 촉매로 사용할 경우 활성화에너지가 43.04kJ/mol 인데 비하여 8.7배 정도의 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 무독성 유기촉매를 사용할 경우 촉매활성이 현저하게 감소하여 그 반응성이 크게 떨어짐을 알았다. 그러나 사용자의 인체에 대한 유해성을 감안하면 ESCAT-100E 촉매의 사용이 권장되어지나 반응성면에서는 MBTO 촉매에 미치지 못함을 알 수 있다. 향후 반응성이 증가된 인체에 무해한 새로운 무독성 촉매의 개발이 필요한 것으로 사료된다.

Table 3. Apparent Reaction Rate Constant (k′) in Esterification Reaction between SA and BD with ESCAT-100E Catalyst(Molar Ratio 1:2)

Amount of catalyst (x 10^4 mol)	Apparent rate constant (k′ x10^3 mL/mol · min), molar ratio(SA:BD)		
	1 : 1	1 : 2	1 : 3
2.632	560.302	656.479	394.115
5.263	841.165	886.017	593.176
7.895	861.525	901.456	672.560
10.526	958.393	1077.729	1661.856
13.158	996.896	1664.436	2104.432

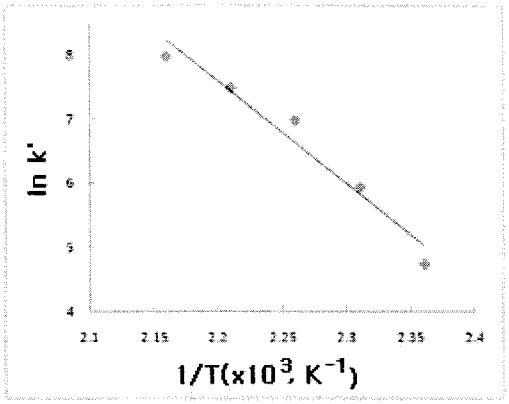


Fig. 6. Arrhenius plot of esterification reaction of SA and BD.

4. 결 론

SA와 BD의 에스테르화 반응에서 온도변화와 ESCAT-100E의 촉매활성을 알아보기 위하여 반응성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. 반응속도는 SA와 BD의 농도에 대하여 각각 1차이고 총괄차수는 2차이다.
2. 반응에 사용한 촉매의 활성화에너지가 376.13kJ/mol로 산출되었으며, 이는 MBTO를 촉매로 사용할 경우의 활성화에너지가 43.04kJ/mol 보다 약 8.7배 정도의 촉매활성이 떨어진다.
3. 반응물의 농도변화와 관계없이 겉보기 반응속도상수(k′)는 촉매 몰수에 대하여 1차로 나타났다.

Nomenclature

Cs : Concentration of SA for reaction time
C_B : Concentration of BD for reaction time
C_M : Concentration of catalyst
Nso : Initial mole number of SA
N_{BO} : Initial mole number of BD
Ns : 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. M. Hunsen, A. Azim, H. Mang, S. R. Wallner, A. Ronkvist, W. Xie, and and R. A. Gross, A Cutinase with Polyester Synthesis Activity, *Macromolecules* , 40, 148 (2007).
2. B. A. J. Noordover, R. Duchateau, R. A. T. M. van Benthem, W. Ming, and C. E. Koning, Enhancing the Functionality of Biobased Polyester Coating Resins through Modification with Citric Acid, *Biomacromolecules*, 8, 3860 (2007).
3. H. R. Kricheldorf, Syntheses of Biodegradable and Biocompatible Polymers by Means of Bismuth Catalysts, *Chem. Rev.*, 109, 5579 (2009).
4. K. H. Park, The Effect of Anion Catalyst in Transesterification Reaction", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 9(2), 141 (1992).
5. 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).
6. M. Ishii, M. Okazaki, Y. Shibasaki, and M. Ueda, Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation, *Biomacromolecules*, 2, *1267* (2001).
7. A. Mahapatro, B. Kalra, A. Kumar, and R. A. Gross, Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity, and End-Group Structure, *Biomacromolecules*, 4, *544* (2003).
8. R. Bacaloglu, M. Fisch, K. Biesiada, Kinetics of polyesterification of adipic acid with 1,3-butanediol, *Polym. Eng. Sci.*, 38(6), 1014 (1998).
9. R. Nava, T. Halachev, and R. Rodriguez, Immobilized zinc acetate complex on the surface of silica-alumina gel modified by succinic acid: an efficient catalyst for the esterification of DMT, *Micropo. Mesopo. Mater. : Offici. J Inter. Zeolite Asso.*. 7(2), 91 (2005).
10. A. K. Kolah, N. S. Asthana, D. T. Vu, C. T. Lira, and D. J. Miller, Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5313 (2008).
11. J. H. Clark, V. Budarin, T. Dugmore, R. Luque, D.J. Macquarrie, and V. Strelko, Catalytic performance of carbonaceous materials in the esterification of succinic acid, *Catalysis Communications*, 9(8), 1709 (2008).

12. Y. X. Xu, J. Xu, D. Liu, B. Guo, and X. Xie, Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene Succinate-co-Propylene Succinate)s, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109(3), 1881 (2008).
13. 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. and Sci.*, 38(6), 905 (1998).
14. K. H. Park and D. S. Kim, Effect of Monobutyl Tinoxide Catalyst in Esterification Reaction between Succinic Acid and 1,4-butanediol, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 26(3), 362 (2009).
15. K. H. Park, A Study on the Esterification Reaction of Succinic Acid and 1,4-butanediol Using an Organic Metal Catalysts, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 26(4), (2009).