

Succinic Acid과 1,4-butanediol간의 에스테르화반응에서 Monobutyl Tinoxide 촉매의 영향

박근호[†] · 김덕술^{*}

창원대학교 화공시스템공학과 · 동명대학교 의용공학과
(2009년 7월 10일 접수 ; 2009년 9월 24일 채택)

Effect of Monobutyl Tinoxide Catalyst in Esterification Reaction between Succinic Acid and 1,4-butanediol

Keun-Ho Park[†] · Duck-Sool Kim^{*}

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University*

^{*}*Dept. of Biomedical Engineering, Tongmyong University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

(Received July 10, 2009 ; Accepted September 24, 2009)

Abstract : Esterification reaction between succinic acid and 1,4-butanediol was kinetically investigated in the presence of monobutyl tinoxide catalysts at 150~190°C. 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 with 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 87.567 kJ/mol under monobutyl tinoxide 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, monobutyl tinoxide catalyst, activation energy.

1. 서 론

지방족 폴리에스테르화 반응은 cyclic monomer의 ring-open 중합으로부터 합성되었고, 이는 뛰어난 기계적 성질과 훌륭한 가공성, 조정 가능한 감성에 기인한다[1-5].

그리고 공업적인 에스테르화반응은 불포화도

가 높은 도료용 어유 제조, 합성수지 가소제로 쓰이는 dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, cellulose acetate 합성, 도료용의 알키드수지를 합성할 때 품질의 향상을 위하여 건성유를 첨가하여 유변성알키드수지를 제조할 경우에 이용되며, 계면 활성제로 사용되는 sucrose-고급 지방산 에스테르 합성 및 향료, 조미료 공업 등에 이용되어 왔다[6-9].

[†]주저자 (e-mail : khopark@changwon.ac.kr)

R. Bacaloglu, M. Fisch, K. Biesiada [10]는

adipic acid 와 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[11-13].

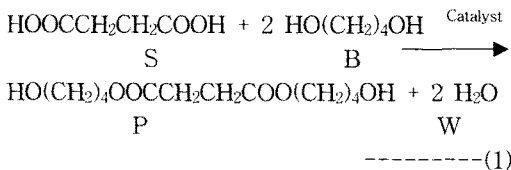
한편, Park 등[14]은 1,4-butanediol과 succinic acid의 직접 에스테르화반응에서 무촉매 반응에 관한 실험 동역학 결과는 Flory 모델과 잘 부합하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 succinic acid(SA)와 1,4-butanediol(BD)간의 에스테르화반응에서 촉매로 monobutyl tinoxide(MBTO)를 사용하여 반응을 진행시켰다. 이로부터 촉매량과 반응온도의 변화에 따른 반응속도를 측정하여 새로운 촉매 개발을 위한 촉매활성을 알아보기 위하여 MBTO를 촉매로 선정하여 그 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 이론

SA와 BD사이의 에스테르화반응은 다음과 같은 반응이 예상된다.



등과 같은 메카니즘으로 반응이 진행될 것으로 예상되어진다. 따라서 위 반응에서 생성된 물을 연속 증류하면서 반응시킬 때 반응 식 (1)이 에스테르화 반응 전반에 걸친 반응속도결정단계라고 가정하면 SA의 감소속도(-Y_S)는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다[15,16].

$$\begin{aligned}
 -Y_S &= -\frac{1}{V} \frac{dN_S}{dt} = kC_S C_B C_M \\
 &= k \frac{N_S N_B N_M}{V^3} \text{-----} (2)
 \end{aligned}$$

식(2)의 촉매농도항(C_M)은 반응 중 물이 연속

증류되면서 반응물의 부피가 변화되므로 이에 따라 촉매의 농도도 변화되므로 이를 보정하기 위하여 삽입하였다. 또한 반응 중 밀도의 변화가 없으며 생성된 물이 모두 증류되고, 증류물 중에 다른 물질이 없다고 가정할 때 반응물의 부피를 V, SA의 몰수를 N_S, BD의 몰수를 N_B, 촉매의 몰수를 N_k, 증류된 물의 몰수를 N_w로 표시하고, SA의 반응초기의 몰수를 N_{S0}, BD의 반응초기의 몰수를 N_{B0}, 반응개시전 반응혼합물의 부피를 V₀로 하면 N_S, N_B, N_w, V는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_S = N_{S0}(1-X_S) \text{-----} (3)$$

$$N_B = N_{B0} - 2N_{S0}X_S \text{-----} (4)$$

$$N_w = 2N_{S0}X_S \text{-----} (5)$$

$$V = V_0 - v \cdot N_w = 2vN_{S0}X_S \text{----} (6)$$

식 (3), (4), (5), (6)을 식(2)에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_S}{dt} = k' \frac{N_k \cdot (1 - X_S) \cdot (N_{B0} - 2N_{S0} \cdot X_S)}{(V_0 - 2vN_{S0} \cdot X_S)} \text{---}(7)$$

그러나 본 연구에서는 SA의 mol 농도에 비하여 BD의 mol 농도가 상대적으로 크기 때문에 이를 고려하여 식(8)과 같이 Y값을 구한다.

$$\begin{aligned}
 Y &= W + (V_0 - 2vN_{S0}) \ln \left(\frac{1}{1 - (W/2vN_{S0})} \right) \\
 &= k' \cdot N_k \cdot t \text{-----} (8)
 \end{aligned}$$

식(8)에 증류된 물의 량 W를 대입하여 Y를 계산하고, 이를 반응시간 t에 대하여 plot하면 겹보기 반응속도상수(k')와 촉매 몰수는 일정하므로 Y대 t의 graph는 직선을 나타낼 것이다. 따라서 이 직선의 기울기로부터 k' · N_k을 구하고, 이로부터 겹보기 반응속도상수(k')를 구한다.

2.2 시약 및 실험장치

에스테르화 반응에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응온도를 일정하게 유지하기 위해 자동온도조절장치가 부착된 oil bath를 사용하였으며, 온도조절의 오차는 ±0.5℃였다. 반응이 진행됨에 따라 증류되어 수집되는 물의 양을 측정하기 위하여 micromess cylinder를 사용하였다. 한편, 반응물 내의 교반을 위해 N₂ 가스

를 사용하였으며, oil bath의 증탕액으로 실리콘 오일을 사용하였다.

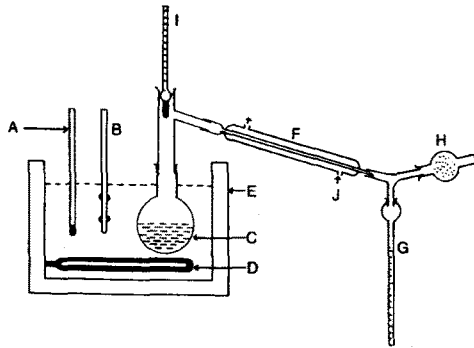


Fig. 1. Esterification reaction apparatus.

- A : Thermoregulator B : Stirrer
 C : Distilling flask D : Heater
 E : Oil bath F : Condenser
 G : Micromass cylinder
 H : Calcium chloride tube
 I : Thermometer
 J : Cooling water

본 연구에 사용한 시약 중 SA는 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 제조한 특급시약을 사용하였으며, BD은 Daejung에서 제조한 1급시약을 사용하였다. 그리고 촉매로 사용한 MBTO(MW 209 g/mol)는 Sae-Ho Tec,에서 제조한 ES CAT-5500을 그대로 사용하였다.

2.3 실험방법

300 mL 플라스크에 SA(0.95, 0.025 mol)와 일정량의 촉매를 녹인 BD(0.95, 0.025, 0.050, 0.075 mol)를 일정한 물 비로 가한 후 가열된 oil bath 속에서 반응을 진행시켰다. 냉각기를 통하여 응축된 생성물인 물의 액흔이 micromesscylinder에 떨어지기 시작하는 시간을 반응개시시간으로 하여 이후 30분의 간격으로 수집된 물의 양을 측정하였다.

반응온도는 사전에 측정한 data를 분석, 검토하여 촉매효과를 조사하기에 가장 적당한 170°C를 선정하였다. 또한 반응온도는 150 - 190°C로 설정하여 10°C간격으로 증가시켜 에스테르화반응을 진행시켰다. 그리고 촉매농도는 1.3158×10^{-3} mol에서 2.632×10^{-4} mol로 선정하

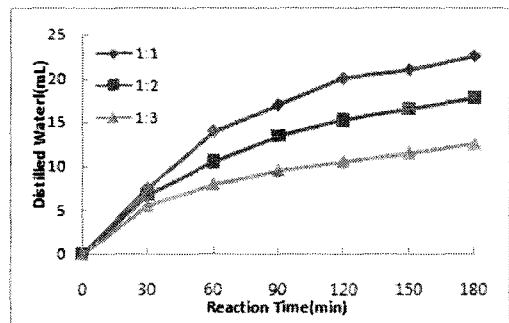
여 2.63×10^{-4} mol 간격으로 증가시켜 반응속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

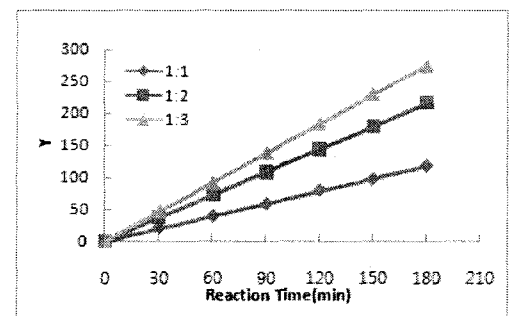
3.1 무촉매하에서 반응물 농도변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 무촉매하에서의 반응물 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 반응시간에 따른 증류된 물의 양을 측정함으로써 반응속도를 구하였다.

반응물인 SA와 BD간의 농도를 변화시켜 가면서 에스테르화반응을 진행시켜 생성물인 물을 반응시간 기준으로 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 2. 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 170°C, no catalyst).

Fig. 2에서는 반응온도 170℃, 반응시간 3시간에서 SA와 BD간의 몰비를 1:1에서 1:2로 변화시키면 생성되는 물의 양이 상대적으로 21.0 mL에서 15.0 mL로 감소하였다.

Fig. 2(a)의 증류된 생성수의 양 W를 식 (8)에 대입하여 Y를 계산하고 이를 반응시간 t (min)에 대하여 그 결과를 Fig. 2(b)에 도시하였다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있으므로 이론에서 가정된 SA와 BD농도에 대하여 각각 1차임을 알 수 있다. 따라서 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기를 구하였으며, 각 반응온도에서의 반응속도상수 k를 계산하였고 이를 Table. 1에 나타내었다.

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

Molar ratio	Reaction rate constant, k (mL/mol · min.)
1:1	0.6496
1:2	1.1863
1:3	1.5193

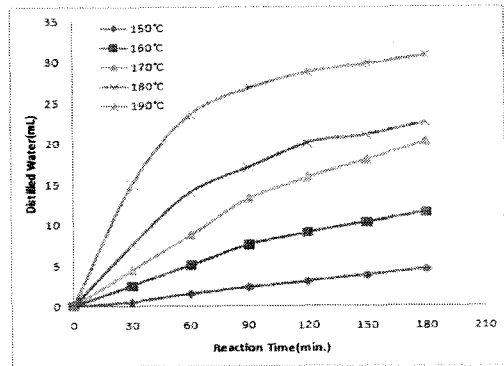
3.2. 무촉매하에서 반응온도변화에 따른 반응속도

반응온도에 따르는 영향을 조사하기 위하여 SA(0.95 mol)와 BD (0.95 mol)의 몰비가 1:1일 때 반응온도를 변화시켜 에스테르화반응을 진행시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

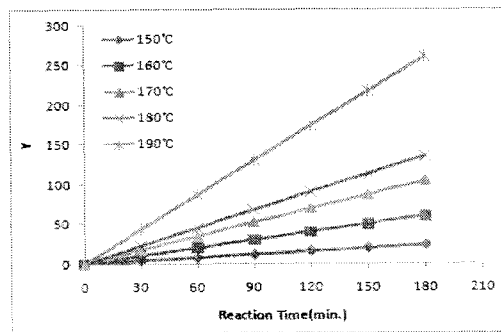
Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 120분간 반응시켰을 경우 반응온도를 160℃에서 170℃, 180℃로 각각 10℃ 증가시킬 때, 각각의 물의 생성량은 9.0 mL에서 15.8 mL 및 20.0 mL로 1.75배, 1.27배 증가됨을 알 수 있다. 따라서 반응온도를 증가시키면 반응속도는 빨라지는 것을 알 수 있다.

결과적으로 일반적인 경우와 마찬가지로 반응온도를 증가시키면 반응속도는 빨라짐을 알 수 있다.

그리고 Fig. 3(b)에서도 Fig. 2(b)에서와 같이 직선을 나타내고 있으므로 이론부분에서 가정한 바와 같이 2차 반응임을 알 수 있다.



(a)



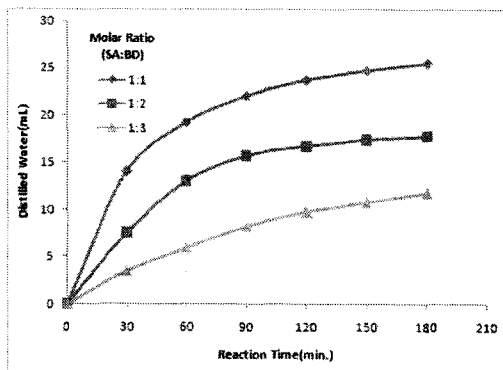
(b)

Fig. 3. Relationship of various reaction temperature between (a) Distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD(no catalyst).

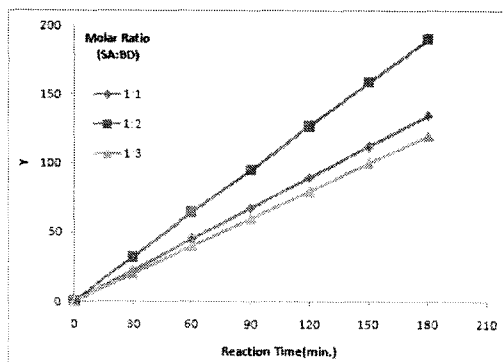
3.3. MBTO촉매 존재하에서의 반응물 농도변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 MBTO 촉매 존재하에서의 반응물 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 반응시간에 따른 증류된 물의 양을 측정하여 반응속도를 구하였다. 반응물인 SA와 BD간의 농도를 변화시켜 가면서 에스테르화반응을 진행시켜 생성물인 물을 반응시간 기준으로 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서는 반응온도 180℃, 반응시간 2시간에서 SA와 BD간의 몰비를 1:1에서 1:2 및 1:3으로 변화시키면 생성되는 물의 양이 상대적으로 23.8 mL에서 16.7 mL 및 9.8 mL로 각각 감소함을 볼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 4. 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 180°C, MBTO catalyst).

Fig. 4(a)의 증류된 생성수의 양 W를 식 (8)에 대입하여 Y를 계산하고 이를 반응시간 t(min)에 대하여 도시한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있으므로 이론에서 가정한 SA와 BD 농도에 대하여 각각 1차임을 알 수 있으며, 촉매의 농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다.

따라서 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기를 구하였으며, 각 반응물의 몰비에 따른 겉보기 반응속도상수 k'를 계산하여 Table. 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 무촉매하에서의 반응물의 몰 Fig. 4에서는 반응온도 180°C, 반응시간 2

시간에서 SA와 BD간의 몰비를 1:1에서 1:2 및 1:3으로 변화시키면 생성되는 물의 양이 상대적으로 23.8 mL에서 16.7 mL 및 9.8 mL로 각각 감소함을 볼 수 있다. 비 변화에 따르는 영향을 나타낸 Table 1과 같이 SA:BD의 몰비가 증가하면 겉보기반응속도상수 k'도 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다

Table 2. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with Molar Ratio (MBTO catalyst)

Molar ratio	Apparent rate constant (k'x10 ³ mL/mol · min.)
1:1	749.333
1:2	1066.667
1:3	666.667

3.4. MBTO촉매농도 변화에 따른 반응속도

SA와 BD간의 에스테르화반응에서 촉매의 농도변화에 따른 영향을 조사하기 위하여 촉매로 MBTO를 사용하여 SA(0.95 mol)와 일정량의 촉매를 녹인 BD (0.95 mol)을 에스테르화반응을 반응온도 170°C에서 촉매의 농도를 변화시켜 가면서 진행시켰다. 반응온도를 170°C로 선택한 것은 본 연구 범위 내에서 선택한 반응온도가 중간이므로 반응속도를 관찰하기 위해서 가장 적합한 것으로 판단되었기 때문이다. 촉매량 변화에 따른 Y/t 값을 도시하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 보면 120분간 반응시켰을 경우 촉매 MBTO 촉매의 농도를 5.263x10⁻⁴ mol에서 1.0526x10⁻³ mol으로 2배 증가시킬 때, 물의 생성량은 17.7 mL에서 21.0 mL로 1.2 배 증가됨을 알 수 있다. 따라서 촉매 농도를 증가시키면 반응속도는 빨라지는 것을 알 수 있다. 결과적으로 일반적인 경우와 마찬가지로 촉매량을 증가 시키면 반응속도는 빨라짐을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 Y/t와 촉매농도는 직선적인 관계를 이룬다.

따라서 이론부분에서 가정한바와 같이 2차반응임을 알 수 있으며, 촉매의 농도와 Y/t의 관계는 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 본 결과 본 연구의 범위 내에서는 일반

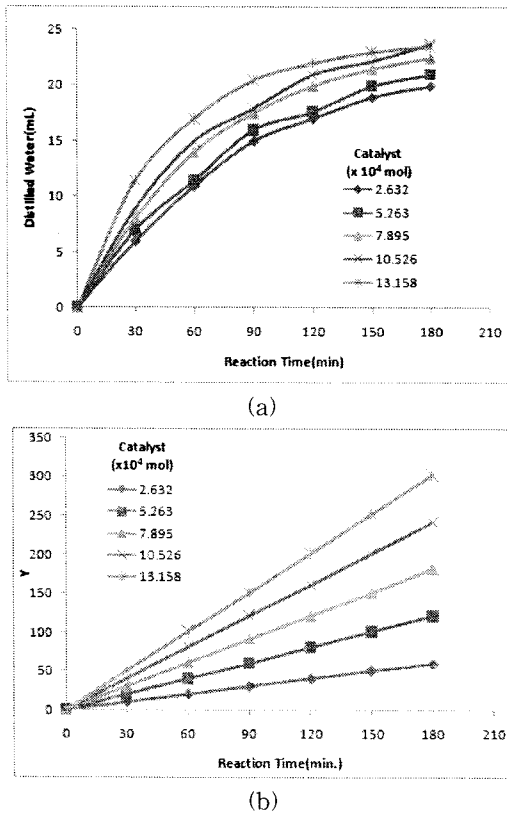


Fig. 5. Relationship between (a) Distilled water and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with MBTO catalyst.

Table 3. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with MBTO Catalyst

Amount of catalyst ($\times 10^4$ mol)	Apparent rate constant ($k' \times 10^3$ mL/mol · min.)
2.632	274.462
5.263	548.819
7.895	823.280
10.526	1097.638
13.158	1372.009

적인 경우와 마찬가지로 촉매량이 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있다. 따라서 각각의 촉매농도에서 직선의 기울기를 구하였으며, 이로부터 겉보기 반응속도상수 k' 를 계산하여 Table. 3에 나타내었다.

3.5. MBTO 촉매 존재하에서의 반응온도 변화에 따른 반응속도

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

Fig.6(a)는 촉매의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 반응온도를 변화시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 140℃와 150℃의 물의 생성량을 비교하면 1.28배가 증가하였다. 따라서 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 반응온도의 변화에 따르는 생성수의 양을 식(8)에 대입하여 Y값을 계산하고 이를 t에 대하여 도시하면 조성이 일정한 경우 반응속도는 온도항에 의존하므로 Y에 대한 t의 관계는 직선을 나타낼 것이며, 이 관계를 나타낸 것이 Fig. 6(b)이다. 따라서 각각의 반응온도에서 각 직선으로부터 직선의 기울기, 즉 $N_k \cdot k'$ 를 구하였으며, 이 값을 촉매의 몰수로 나누어 각 반응온도에서의 반응속도상수 k' 를 계산하였고 이를 Table 4에 실었다.

Table 4. Apparent Reaction Rate Constant (k') in Esterification Reaction between SA and BD with MBTO Catalyst(Molar Ratio 1:1)

Temperature(℃)	Apparent rate constant (k' , mL/mol · min.)
150	305
160	703
170	817
180	950
190	1008

MBTO 촉매하에서 SA와 BD간의 에스테르화 반응에 대한 반응속도와 온도의존성을 알아보기 위하여 반응속도상수와 반응온도의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

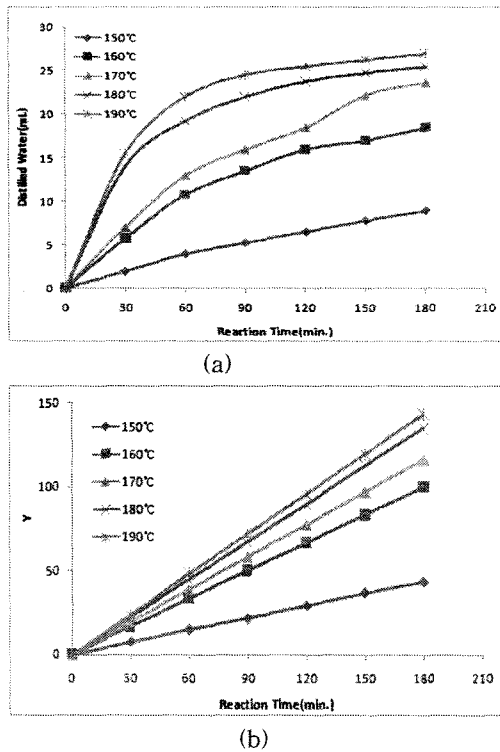


Fig. 6. Relationship between (a) Distilled methanol and reaction time, and (b) Y and reaction time in esterification reaction of SA and BD with MBTO catalyst.

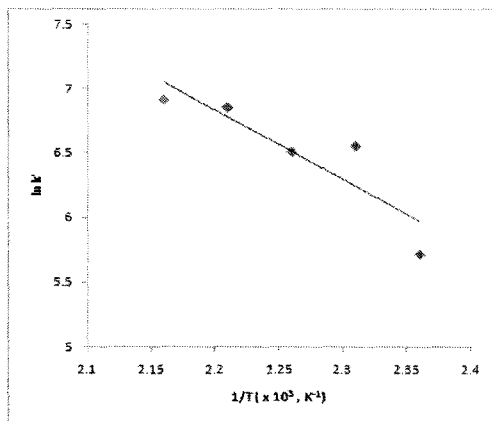


Fig. 7. Arrhenius plot of apparent rate constant and reciprocal absolute temperature in esterification reaction of SA and BD.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응속도상수는 반응온도의 역수와의 관계에서 거의 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 결과 활성화에너지는 87.567 kJ/mol로 산출되었다.

4. 결론

SA와 BD의 에스테르화 반응에서 온도변화와 MBTO의 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 87.567 kJ/mol이다.
3. 겉보기 반응속도상수(k')는 촉매 몰수에 대하여 1차였다.

Nomenclature

- C_S : Concentration of SA for reaction time
- C_B : Concentration of BD for reaction time
- C_M : Concentration of catalyst
- N_{SO} : Initial mole number of SA
- N_{BO} : Initial mole number of BD
- N_s : 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. E. H. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, Phase behavior of blends of aliphatic polyesters with a vinylidene chloride/vinyl

- chloride copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3889 (1986).
2. W. L. Chang, T. Baranowski, and T. Karalis, Role of functionality in MDI-based elastomer preparation, *J. Polym. Chem. Ed.* **51(6)**, 1077 (1993).
 3. S. S. Park and J. S. Choi, Kinetics of the Formation of Poly(ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene)Terephthalate Oligomer by Various Catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42(3)**, 326 (2004).
 4. B. Belhafaoui, A. Aziz, E. H. Elandalousi, M. S. Ouali, and L. C. De Menorval, Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater, *J. hazard. mater.*, **169(1)**, 831 (2009).
 5. B. D. Ahn, S. H. Kim, Y. H. Kim, and J. S. Yang, Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82(11)**, 2808 (2001).
 6. K. H. Park, and N. H. Kim, A Study on the Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and 1,4-butanediol, *Transaction of the institute of industry and technology*, **13**, 211 (1999).
 7. R. U. Lemieux and A. G. McInnes, The Preparation of Sucrose Monoesters, *Can. J. chem.*, **40**, 2376 (1962).
 8. K. H. Park, Effect of Chloride Catalysts in Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and Ethylene Glycol, *Transaction of the institute of industry and technology*, **12**, 307 (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. R. Bacaloglu, M. Fisch, and K. Biesiada, Kinetics of polyesterification of adipic acid with 1,3-butanediol, *Polym. Eng. Sci.*, **38(6)**, 1014 (1998).
 11. 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).
 12. 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).
 13. 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).
 14. 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).
 15. K. H. Park, The Effect of Anion Catalyst in Transesterification Reaction", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **9(2)**, 141 (1992).
 16. 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).