

메틸메타크릴레이트와 디에탄올아민과의 에스테르 교환반응에 관한 연구(II)

孫秉淸 · 朴根浩 · 鄭舜旭

弘益大學校 化學工學科

A Study on the Transesterification Reaction between Methyl Methacrylate and Diethanolamine (II)

Sohn, Byoung-Chung · Park, Keun-Ho
Jeong, Soon-Wook

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received March 31, 1987)

ABSTRACT

The transesterification reaction between diethanolamine and methyl methacrylate was kinetically investigated in the presence of various metal acetate catalysts at 120°C.

The amount of reacted methyl methacrylate was measured by gas chromatography and liquid chromatography, and the reaction rate also measured from the amount of reaction products and reactants under each catalyst. The transesterification reaction was carried out in the first order with respect to the concentration of diethanolamine and methyl methacrylate, respectively. The over-all order is 2nd.

The apparent rate constant was found to obey first-order kinetics with respect to the concentration of catalyst.

The maximum reaction rate was appeared at the range of 1.4 to 1.6 of electronegativity of metal ions and instability constant of metal acetates.

I. 緒 論

에스테르 교환반응은工業적으로 불포화도가 높은塗料用魚油등을製造하는油脂工業^{1,2)}, 界面活性劑로使用되는 sucrose-高級脂肪酸 에스테르合成³⁾ 및 香料, 調味料工業등에利用되고 있다.

本 研究는 前報에⁴⁾ 이어 Methyl methacrylate (MMA)와 Diethanolamine (DEA)과의 에스테르 교환反應을 여러가지反應條件에 대하여 그反應性을 調査하였다. 이들反應은 觸媒種類에 따라反應性이 현저한 차이를 나타내고 있으므로 이들觸媒能을測定 비교하므로써 觸媒效果를 檢討하였다.

II. 材料 및 方法

1. 試 藥

본 실험에使用한 試藥은 Methyl methacrylate와 Diethanolamine은 1급, Sodium acetate, Manganese acetate는 特級 試藥을 Shinyo pure chemicals co., Ltd.에서製造한 것을 사용하였으며, 그 밖의 아세트酸 金屬鹽 觸媒 및 試藥들은 Junsei chemicals co., Ltd.에서製造한 一級 試藥을 그대로使用하였다.

2. 方 法

250 ml reaction flask에 diethanolamine (DEA) 0.776 mole (81.59g)을 넣은 다음 아세트산 金屬鹽 觸媒를 加하여 완전히 용해시킨 후에 methyl methacrylate (MMA) 0.235 mole (23.53g)을 넣어 진탕하고 120°C로 加熱된 glycerol 증탕 속에 넣었다. 그후 20分 간격으로 反應物을 0.5ml씩 Syringe로 채취하여 n-butanol에 2.5 ml가 되도록 희석하였으며, 이 溶液 1.0 μl를 취하여 gas chromatography로 分析하여 n-butanol에 대한 MMA의 面積比를 求하여 反應時間에 따르는 MMA의 濃도변화를 구하였다. 이를 위하여 既知의 n-butanol에 對한 MMA의 molar ratio에 對하여 gas chromatography로 分析하고, 그 面積을 測定하여 面積比를 求하여 反應時間에 따르는 MMA의 전환율을 測定하였다.

또한 反應시 反應溫度를 一定하게 유지시키기 위하여 glycerol 증탕에 자동온도 조절기(±0.5°C)를 부착하였다. 그리고 反應物을 分析, 確認하기 위하여 使用한 器機는 Yanaco Co.에서 製作한 gas chromatography G-1800이며, 分析에 使用된 운반기체는 N₂, 검출기는 FID, column 총전물은 chromosorb W AW(4% carbowax 20M+0.8% KOH)를 使用하였다. 또한 Waters Co.에서 製作한 ALC/GPC204 Liquid chromatography로, Column은 μ Bondapak™ C₁₈을 使用하여 分析 確認하였다.

III. 結果 및 考察

1. 觸媒量 變化에 따르는 反應速度

觸媒量의 變化에 따르는 反應速度의 變化를 알아 보기 위하여 Ca(CH₃COO)₂, CH₃COONa, Al(CH₃COO)₃, Cu(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O, Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O, 및 Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O의 觸媒量을 變化시켜 가면서 反應速度를 測定하였다.

전환율 X_A를 反應時間 t에 對하여 plot 하였으며, 그 結果를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 80分間 反應을 시켰을 때 Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O 觸媒下에서는 觸媒量이 1.50 × 10⁻³ mole에서 1.75 × 10⁻³ mole로 1.17배 증가시키면 전환율은 43.76%에서 45.16%로 1.40%가 증가하였다. 또 觸媒量이 1.50 × 10⁻³ mole에서 2.0 × 10⁻³ mole로 1.33배 증가시키면 전환율은 43.76%에서 46.50%로 2.74%가 증가하였다. 따라서 觸媒量이 증가하면 反應速度는 빨라진다. Fig. 1

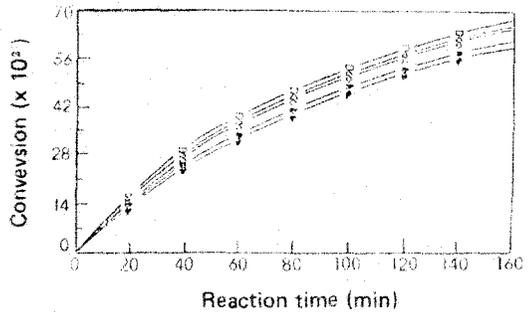


Fig. 1. Relationship between conversion and reaction time on the transesterification reaction of MMA and DEA with cadmium acetate as a catalyst. (MMA 0.235 mole, DEA 0.776 mole, reaction temperature 120°C)

Amount of added cadmium acetate (moles)
 ○; 2.0 × 10⁻³ △; 1.75 ◇; 1.50 × 10⁻³
 ■; 1.25 × 10⁻³ ●; 1.0 × 10⁻³

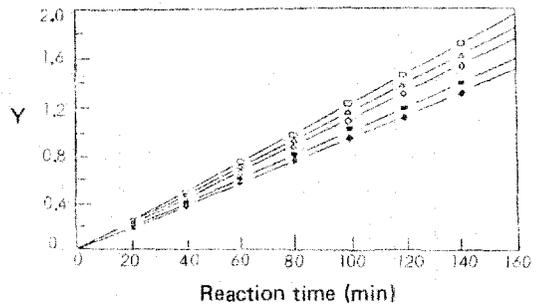


Fig. 2. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of MMA and DEA with cadmium acetate as a catalyst. (MMA 0.235 mole, DEA 0.776 mole, reaction temperature 120°C)

Amount of added cadmium acetate (moles).
 ○; 2.0 × 10⁻³ △; 1.75 × 10⁻³ ◇; 1.50 × 10⁻³
 ■; 1.25 × 10⁻³ ●; 1.0 × 10⁻³

의 전환율 X_A를 初期 DEA濃度 C_{DE}, 初期 MMA濃度 C_{A0}下에서 Y값을 計算하였으며, 이 값을 反應時間, t에 對하여 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 직선을 나타내고 있음은 MMA와 DEA의 mole比가 3.0일 때 MMA의 濃도와 DEA의 濃도에 對하여 各各 一次反應이며, 總括次數는 二次反應임을 알 수 있었다.

또한 여러가지 아세트산금속염 촉매의 영향을 알 아보기 위하여 各各의 촉매濃度 (1.50×10^{-3} mole) 가 一定한 경우를 Y 항 計算값과 反應時間, t에 對하여 plot한 것이 Fig. 3이다.

Fig. 3의 직선의 기울기로 부터 見보기 反應速度 常數, k'를 求하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다. 또한 이들 직선의 기울기를 촉매의 mole 數 (N_k)에 對하여 plot한 것이 Fig. 4이다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 촉매 mole 數에 對하여 見보기 反應速度常數, k'은 직선적으로 變하고 있으므로 一次의인 關係가 成立함을 알 수 있었다. 이 직선의 기울기로 부터 反應速度常數, k를 求하였으며, 그 結果를 Table 2에 나타내었다.

2. 反應速度와 電氣陰性度 및 不安定度 常數와의 關係

MMA와 DEA 間의 에스테르 交換反應은 촉매로

使用한 金屬 이온의 電氣陰性度가 反應速度常數와 밀접한 關係가⁵⁻⁶⁾ 있어 그 關係를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 見보기 反應速度常數와

Table 1. Apparent rate constant k'

Catalyst	k'(ml.mole ⁻¹ .min. ⁻¹)x10 ³
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	12.280
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	10.120
Ca(CH ₃ COO) ₂	11.303
Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	10.992
Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	10.838
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	10.845
CH ₃ COONa	10.555
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	9.702
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	10.043
Al(CH ₃ COO) ₃	11.593

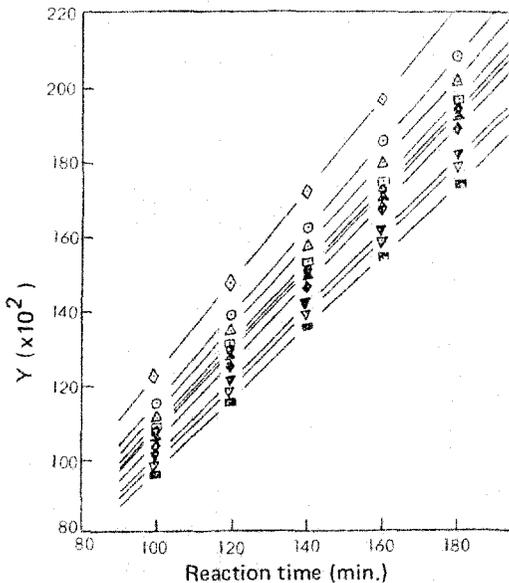


Fig. 3. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of MMA and DEA. (MMA 0.235 mole, DEA 0.776 mole, reaction temperature 120°C, catalyst 1.5×10^{-3} mole)

Added metal acetates.

- ◇; Pb(CH₃COO)₂·3H₂O
- △; Ca(CH₃COO)₂
- ▲; Mg(CH₃COO)₂·4H₂O
- ◆; CH₃COONa
- ▽; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O
- ▼; Mn(CH₃COO)₂·4H₂O
- ; Cd(CH₃COO)₂·2H₂O
- ; Zn(CH₃COO)₂·2H₂O
- ; Cu(CH₃COO)₂·4H₂O
- ; Al(CH₃COO)₃

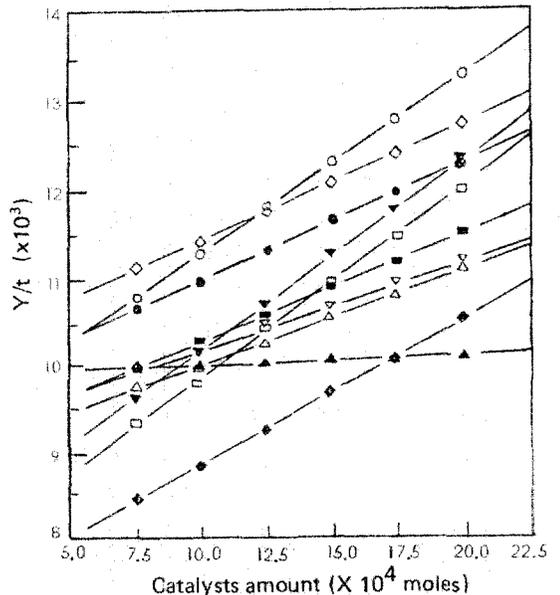


Fig. 4. Relationship between Y/t and catalyst moles. (MMA 0.235 mole, DEA 0.776 mole, reaction temperature 120°C)

Added metal acetates.

- ◇; Pb(CH₃COO)₂·3H₂O
- △; Ca(CH₃COO)₂
- ▲; Mg(CH₃COO)₂·4H₂O
- ◆; CH₃COONa
- ▽; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O
- ▼; Mn(CH₃COO)₂·4H₂O
- ; Cd(CH₃COO)₂·2H₂O
- ; Zn(CH₃COO)₂·2H₂O
- ; Cu(CH₃COO)₂·4H₂O
- ; Al(CH₃COO)₃

Table 2. Rate constant k

Catalyst	k (ml ² mole ⁻² .min ⁻¹)
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	2.010
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	1.285
Ca(CH ₃ COO) ₂	2.156
Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	2.221
Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	1.223
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	1.102
CH ₃ COONa	1.083
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	1.653
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0.175
Al(CH ₃ COO) ₃	1.301

電氣陰性도와의 關係는 一般의인 山形을 이룬다. 이것은 MEA 와 MMA 와의 에스테르 交換反應⁷⁻⁸⁾에서와 같이 觸媒活性이 1.4~1.6 정도일 때 가장 큼을 알 수 있다.

Misono 等⁹⁻¹⁰⁾이 제안한 방법으로 아세트酸 金屬鹽의 不安定度常數를 計算하여 결보기 反應速度常數와의 關係를 Fig. 6에 plot 하였다.

Fig. 6에서 보는바와 같이 觸媒活性이 1.4~1.6 정도에서 가장 큼을 볼 수 있으며, 이는 MEA와 MMA의 에스테르 交換反應⁷⁻⁸⁾과도 일치함을 알 수 있다.

따라서 결보기 反應速度常數와 電氣陰性도 및 不安定度常數와의 關係를 보면 觸媒活性이 各各 1.4~1.6 정도에서 가장 큼을 볼 수 있었다.

IV. 結 論

Methyl methacrylate와 Diethanolamine 間的 에스테르 交換反應을 시킨 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. MMA와 DEA 間的 에스테르 交換反應에서 MMA 濃도와 DEA 濃도에 對하여 各各 1次反應이고, 總括次數는 2次反應이었다.
2. 결보기 反應速度常數(k')는 觸媒濃도에 對해서도 1次였다.
3. 金屬 이온의 電氣陰性도와 아세트酸鹽의 不安定度常數(K_{ij})가 各各 1.4~1.6 정도일 때 觸媒活性이 가장 큼을 알 수 있었다.
4. 反應機構는 錯體의 配位子 交換에 의한 配位結合機構로 추정된다.

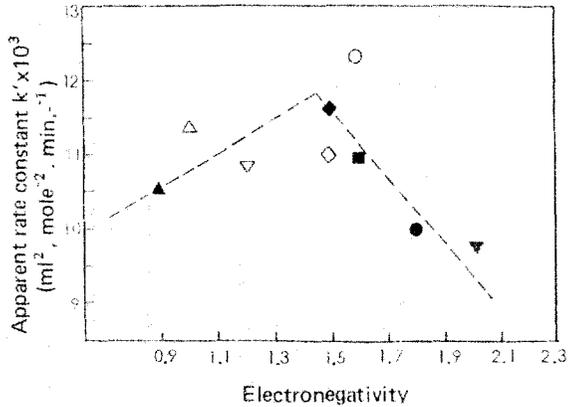


Fig. 5. Relationship between apparent rate constant k' and electronegativity of cation of catalyst.

○; Pb²⁺ △; Ca²⁺ ◇; Cd²⁺ ▽; Mg²⁺ ■; Zn²⁺
▲; Na⁺ ▼; Cu²⁺ ●; Ni²⁺ ◆; Al³⁺

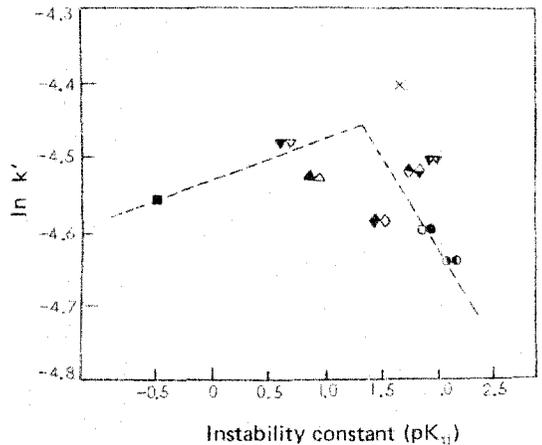


Fig. 6. Relationship between apparent rate constant k' and instability constant(pK_{ij}).

△ ▽ ○ ◇ ● ▽; Measured value

■ ▲ ▼ ◆ ● ◆ ▽ ×; Calculated value from equation

$$pK_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + \gamma_i$$

○; CH₃COONa ▲; Mg(CH₃COO)₂·4H₂O
▽; Ca(CH₃COO)₂ ◆; Mn(CH₃COO)₂·4H₂O
●; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ●; Cu(CH₃COO)₂·4H₂O
◆; Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ▽; Cd(CH₃COO)₂·2H₂O
×; Pb(CH₃COO)₂·3H₂O

NOMENCLATURE

C_A : t 시간 後의 MMA 의 濃度 (mole \cdot ml $^{-1}$),
 C_D : t 시간 後의 DEA 의 濃度 (mole \cdot ml $^{-1}$),
 k : 反應速度常數 (ml 2 \cdot mole $^{-2}$ \cdot min $^{-1}$, ml \cdot mole $^{-1}$ \cdot min $^{-1}$)

C_{AO} : MMA 의 初期濃度 (mole \cdot ml $^{-1}$),

C_{DO} : DEA 의 初期濃度 (mole \cdot ml $^{-1}$),

K_{ij} : $\alpha_j X_i + \beta_j Y_i + \gamma_j$

$$Y = \frac{1}{C_{DO} - 2 C_{AO}} \cdot \ln \frac{1 - 2 \cdot \frac{C_{AO}}{C_{DO}} \cdot X_A}{1 - X_A}$$

문헌

1. Sotoyama, S. M., Igarashi, D. B. and Yamamoto. Y. S., *J. Fats and Oils Chem.*, 2(2), 63 (1953), *Ibid.*, 2(2), 66(1953).
2. Eckey, E. W., *nd. Eng. Chem.*, 40, 1183(1948)
3. Kenneth, J., *Brit. Patent*, 1499989(1978). to Tate and Lyle Ltd.
4. Sohn, B. C., Park, K. H., Jeong, S. W. and Nam, K. D., *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 3(2), 41(1986).
5. Gordy, W. and Thomas, W. J. O., *J. Chem. Phys.*, 24(2), 439(1956).
6. Kubo, S., Suzuki, K. and Ishizuka, O., *Ind. Chem. Japan*, 73, 195(1970).
7. Park, K. H., *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 2(2), 25(1985).
8. Park, K. H., Sohn, B. C. and Ryu C. M., *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 2(2), 31(1985).
9. 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡, 岩倉義男, *近代工業化學*, vol. 8, 朝倉書店, 東京, p. 104 (1971).
10. Misono, M., Ochiai, E. and Yoneda, Y., *Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685(1967).