

Bis(2-ethylhexyl) phthalate 合成의 速度論(I)

—無觸媒 反應—

金 鎭 一

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 74. 6. 24)

Kinetics of Bis(2-ethylhexyl) phthalate Synthesis(I) Non-Catalytic Reaction

Jin-Il Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
 Hanyang University, Seoul, Korea*

요 약

Mono(2-ethylhexyl) phthalate를 2-ethyl hexanol에 의하여 에스테르화 하는것에 대한 反應速度論의研究를 酸 및 鹽基와 같은 觸媒를 사용하지않을때 그의 反應機構를 알기위하여 행하였다.

실험적으로 결정된 速度式은 mono(2-ethylhexyl) phthalate에 대하여 2次이고 2-ethyl hexanol에 대하여는 1次이었다. 이 방정식의 溫度依存性の 플롯으로부터 18 kcal/mole의 活性化에너지를 얻었다.

또한 反應機構에 대한 약간의 검토를 행하였다.

Abstract

Chemical kinetic study of the esterification of mono(2-ethylhexyl) phthalate with 2-ethyl hexanol was carried out to find the reaction mechanism when catalyst, such as acid or base, was not used.

The rate equation determined experimentally was second order for mono(2-ethylhexyl) phthalate and first order for 2-ethyl hexanol. The plot of temperature dependence of reaction rate constant of this equation gave an activation energy value of 18 kcal/mole.

Some discussion of the reaction mechanism was also given.

緒 論

一般的으로 bis(2-ethylhexyl) phthalate 의 合成은 에스테르化反應에 의해 이루어 지는것이나 지금까지의 研究傾向을 無水부탈酸과 2-ethyl hexanol 間의 反應에 대해서만 考慮해보면 이 反應에서 觸媒를 使用할때 나타내는 觸媒效果^{1~6)}에 대한것과 反應中에 生成物을 着色되게 하는 여러要因의 究明^{7~9)}과 이 要因을 解決하는 反應條件 및 工程의 改善^{10~13)}에 대하여 또는 工業的인 製造裝置^{14~15)}등에 關한것이 主된것이였다. 이들 研究를 綜合檢討 하려는 dialkyl phthalate 의 生成反應을 觸媒存在下에서 進行시킬경우 所定收率에 대한 反應時間은 相對的으로 빠른 利點이 있으나 부탄올 以下의 低級알코올을 反應物로한 에스테르化反應時와는 달리 2-ethyl hexanol 의경우는 生成物이 色을 띄게되어 製品을 위하여서는 精製過程이 必要하게 되는 短點이 常存하고있다.

一般的으로 大多數의 有機化合物의 分子量은 300以下이고 400을 超過하는 것은 그다지 많지않다. 더욱이 分子量으로 보아 400 以上の 有機化合物은 單量體와 典型的인 高分子 사이에 屬하고 研究가 多少 등한시된 oligomer 領域에 屬하며 이 範圍의 分子量을 가진 有機物質의 化學反應은 未開拓分野인 高分子物質의 複雜한 反應을 理解하는 모델物質로서 最近 많은 研究가 進行中에 있다.

이와같은 oligomer 領域에 屬하는 分子量을 가진 有機物質들의 反應은 작은 分子들間의 反應과는 달리 一般的으로 反應이 느리고 또 立體的인 構造因子가 關與하여 매우 複雜하게된다. 더욱이 이 反應生成物인 bis(2-ethylhexyl) phthalate 는 PVC 의 可塑劑로서 工業的으로 莫大한 量이 生産되고 있어 이 에스테르化反應의 速度論의 研究 및 反應機構解明은 學術的으로나 工業的으로 重要하다 하겠다.

따라서 本研究에서는 無水부탈酸과 2-ethyl hexanol 의 反應이 觸媒存在下에서 이루어질때는 生成物이 着色하게 된 우려가 있어 觸媒로부터 起因되는 着色的 根源을 除去시킨 狀態에서의 反應 즉 無觸媒下에서 mono(2-ethylhexyl) phthalate 와 2-ethyl hexanol 로부터 bis(2-ethylhexyl) phthalate 合成時의 反應速度 및 反應機構를 究明하여 觸媒使用時의 速度論의 數値와 比較檢討코저함에 있다.

實 驗

1. 試藥

無水부탈酸, (mp 130~132°C), 아세톤 (bp 56°C), 苛性소오다는 化學用試藥特級을 使用하였고 2-ethyl hexanol (bp 183°C)은 化學用試藥 1級을 常法에 의해 再精製하여 使用하였다. Phenolphthalein 指示藥은 phenolphthalein 을 아세톤에 溶解시킨것을 使用하였다.

2. Mono(2-ethylhexyl) phthalate 의 合成

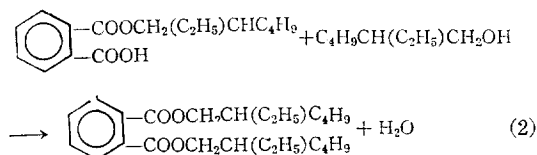
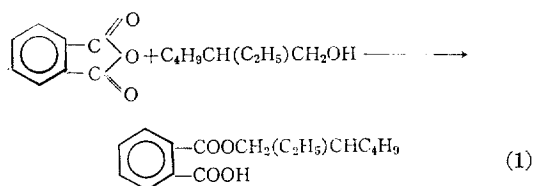
無水부탈酸과 2-ethyl hexanol 의 所定量을 Erlenmeyer flask 에 넣어 120°C로 維持되어있는 恒溫油浴에서 加熱하였다. 2-ethyl hexanol 에 無水부탈酸을 均一하게 溶解시키기위하여 數分間 攪拌하였다. 또한 反應溫度 120°C에서 mono(2-ethylhexyl) phthalate (以下 monoester 라함)로 完全히 變換시키는데 必要로하는 時間을 決定하기위하여 約 1ml의 試料을 피펫으로 꺼내어 冷却시키고 秤量한후 즉시 phenolphthalein 을 指示藥으로하여 1N 苛性소오다 水溶液으로 滴定하였다. monoester 로의 完全한 變換은 처음에 測定한 無水부탈酸의 酸價에대해 50%의 酸價減少를 나타낼때이며 이때 monoester 의 生成率을 100%로 간주하였다.

3. Bis(2-ethylhexyl) phthalate 의 合成

Monoester 의 所定量을 內徑 6mm, 및 길이 150mm 인 軟質유리管으로 만든 앰플에 秤量하여 넣고 密封하였다. 이러한 앰플을 1回操作에 20個以上 準備하여 恒溫으로 維持되어있는 油浴에 浸漬하여 加熱하였다. Monoester 에 대한 2-ethyl hexanol 의 初期 물比는 1:2~1:10 의 範圍로하고 反應溫度는 120~205°C 範圍에서 實驗하였다. Monoester 가 時間에따라 bis(2-ethylhexyl) phthalate (以下 diester 라함)로 變換되는 變換率을 確認하기 위하여 時間에따라 油浴中에서 앰플을 한個씩 꺼내어 急冷시켜 反應을 中斷시키고 앰플을 깨여 이 中の 反應物을 精秤한후 아세톤 20 ml 에 均一하게 溶解시키고 phenolphthalein 指示藥을 數滴 滴下한후 1N 苛性소오다水溶液으로 滴定하였다. 이 滴定當量으로부터 酸價를 求하여 diester 의 生成率을 얻었다.

結果 및 考察

無水부탈酸과 2-ethyl hexanol 의 에스테르化反應은 다음과 같은 간단한 化學量論式에 의하여 두 段階로 進行된다¹⁶⁾.



처음 段階는 비교적 쉽게 無水프탈酸과 2-ethyl hexanol을 加熱함으로써 進行시킬 수 있으며 두번째 段階의 에스테르化反應은 매우 느리다.

Fig. 1은 無水프탈酸과 2-ethyl hexanol이 反應하여 monoester를 生成하는데 所要되는 時間을 측정하여 시간에 따르는 無水프탈酸의 monoester로의 變換率을 플롯한 것이다.

Fig. 1에 의하면 無水프탈酸이 monoester로 완전히 變換하는데 所要되는 시간은 反應溫度 120°C에서 約

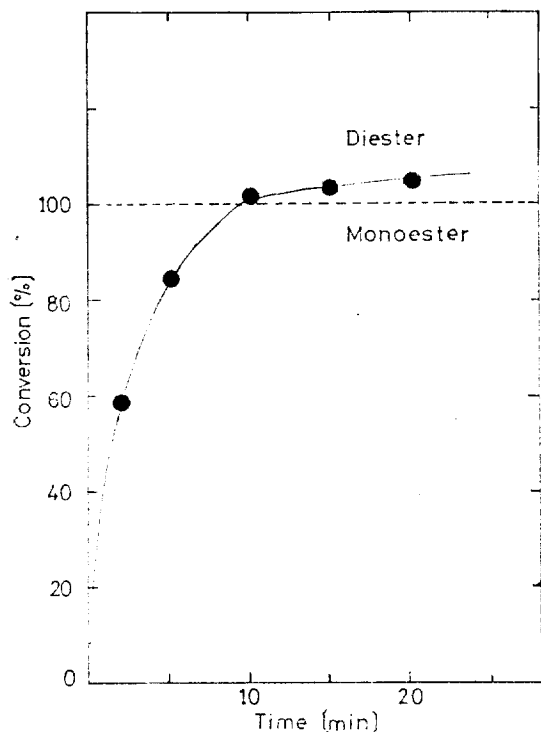


Fig. 1. Rate of conversion of phthalic anhydride to monoester at 120°C and 4 mole of 2-ethyl hexanol per mole of phthalic anhydride.

10분이 된다. 卽 (1)式의 反應은 (2)式에 比하여 매우 빨리 進行됨을 알 수 있다. 따라서 無水프탈酸과 2-ethyl hexanol과의 에스테르化反應에 대한 速度論을 규명할 때는 (2)式에 關하여서만 취급하여도 무방하다.

Fig. 2 및 3에 (2)式 卽 monoester와 2-ethyl hexanol이 反應할때의 diester의 生成에 의한 時間에 따르는 濃度變化의 結果를 플롯하였다. 本實驗에서 취한 데이터는 모두 變換率 85%이하의 것이다.

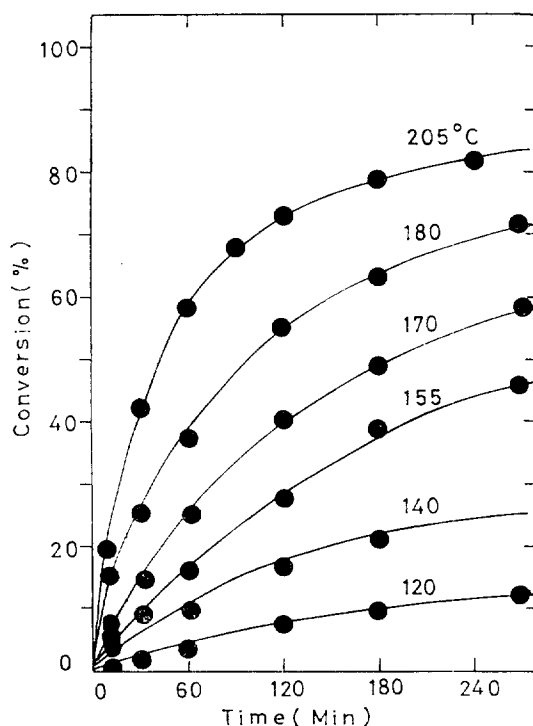
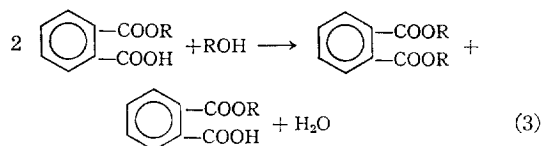


Fig. 2. Rate of conversion of monoester to bis(2-ethylhexyl) phthalate at various temperature and 4 moles of 2-ethyl hexanol per mole of monoester.

Fig. 2 및 Fig. 3의 結果를 여러 可能한 反應機構에 대한 反應次數와 비교검토하여 monoester와 2-ethyl hexanol의 反應機構와 速度式은 다음과같이 생각할 수 있었다.



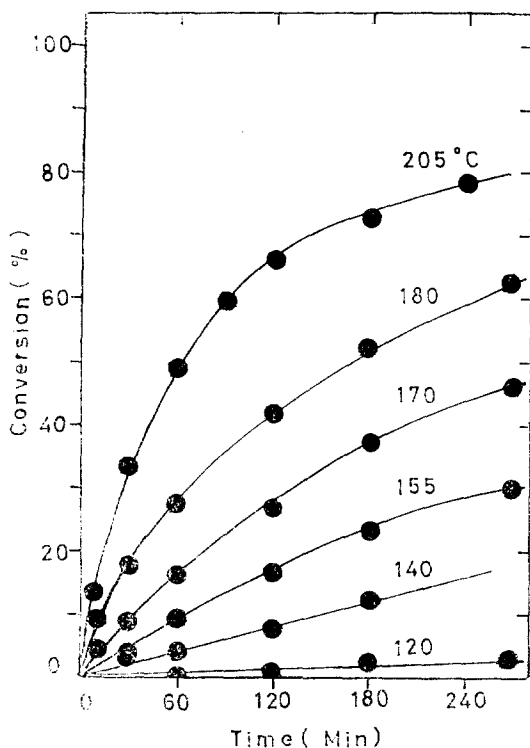


Fig. 3. Rate of conversion of monoester to bis(2-ethylhexyl) phthalate at various temperature and 9 moles of 2-ethyl hexanol per mole of monoester.

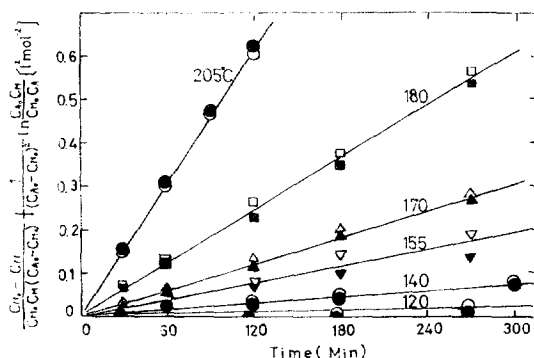


Fig. 4. Third order plots for the esterification of mono-(2-ethylhexyl) phthalate with 2-ethyl hexanol. open key; alcohol : monoester = 4 : 1 closed key; alcohol : monoester = 9 : 1

但, $R = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$ -基

(3)式은 monoester 濃도에 관하여 2次이고 2-ethyl hexanol의 濃도에 관하여는 1次이라고 볼 수 있으며 다음과 같은 速度式으로 表示할 수 있다.

$$-\frac{dC_M}{dt} = kC_M^2C_A \quad (4)$$

(4)式을 $t=0$ 에서 $C_M=C_{M0}$ 및 $C_A=C_{A0}$ 인 條件下에서 積分하면

$$\frac{(C_{A0}-C_{M0})(C_{M0}-C_M)}{C_{M0}C_M} + \ln \frac{C_{A0}C_M}{C_{M0}C_A} = (C_{A0}-C_{M0})^2 kt \quad (5)$$

로 된다. Fig. 2 및 3의 結果를 t 에 대한

$$\frac{C_{M0}-C_M}{C_{M0}C_M(C_{A0}-C_{M0})} + \frac{1}{(C_{A0}-C_{M0})^2} \ln \frac{C_{A0}C_M}{C_{M0}C_A}$$

로 플롯 한 것이 Fig. 4이다.

여기서 보면 좋은 直線性을 나타내며 (4)式이 잘 適用됨을 알 수 있다. 이 그림의 各溫度에 대한 直線의 기울기로부터 速度定數 k 를 求하여서 Arrhenius 플롯 한 것이 Fig. 5이다.

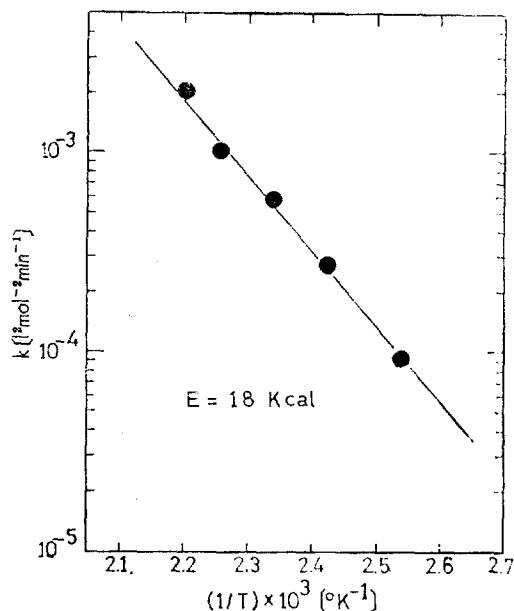
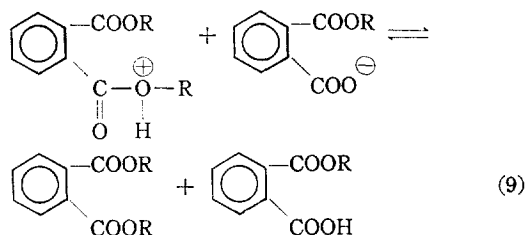
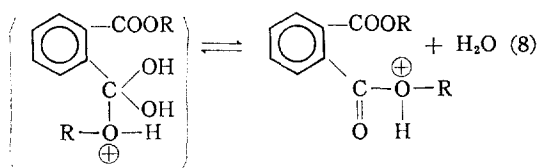
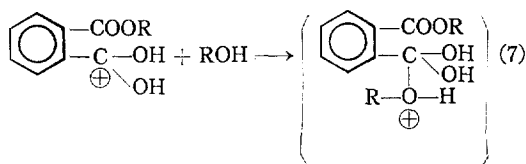
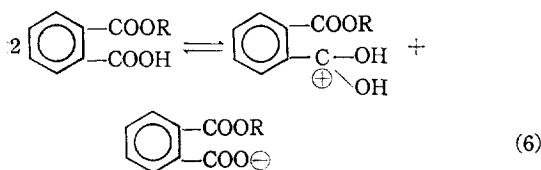


Fig. 5. Temperature dependence of rate constant.

여기서 구한 活性化에너지 값, E 는 18 kcal/mol임을 알았다.

以上과 같이 (4)式이 잘 適用됨으로 (3)式에 있어서 monoester는 一般의인 에스테르化反應에서와 같이 自觸媒役割을 한다고 보아 다음과 같이 反應機構를 表示할 수 있다.



但 R은 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$ -基

즉 (6)식과같이 monoester 2分子중 한分子는 H^+ 를 내놓는 酸의 役割을 하며 H^+ 에 의해 活性化된 monoester 한分子는 알코올과 (7)식과같이 反應하여 diester를 生成한다.

結 論

無觸媒反應時 mono(2-ethylhexyl) phthalate와 2-ethyl hexanol이 反應하여 bis(2-ethylhexyl) phthalate가 生成할때 反應速度式은 mono(2-ethylhexyl) phthalate에 대하여 2次이고 2-ethyl hexanol에 대하여 1次로 表示된다. 또한 이 式으로부터 18 kcal/mole의 活性化에너지값이 얻어진다.

反應은 一般의인 에스테르化反應에서처럼 自觸媒反應機構를 따른다.

Nomenclature

C_A : Concentration of 2-ethyl hexanol [mol l^{-1}]

C_{A0} : Initial concentration of 2-ethyl hexanol [mol l^{-1}]

C_M : Concentration of mono(2-ethylhexyl) phthalate [mol l^{-1}]

C_{M0} : Initial concentration of mono(2-ethylhexyl) phthalate [mol l^{-1}]

E : Activation energy [kcal mole^{-1}]

k : Rate constant [$\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$]

t : Time [min]

T : Temperature [K°]

Literature Cited

1. F.X. Weber, (B.F. Goodrich Co.), *Ger.* 1, 083, 265 (1960)
2. 吉川周, 成智聖司, 千葉工大 工研報, 23, No. 13, (1962)
3. C. Rehffuss, (Allied Chemical Corp.), *U.S.* 3,172,904 (1965)
4. U. Roje, S., Trumbic, *Kem. Ind. (Zagreb)* 15(11), 677-86 (1966)
5. A.I. Kutepova, S.M., Loktev, N.I., Grishko, O.A. Shteker, *Plast Massy*, No. 5, 47 (1967)
6. A.I. Kutesenko, L.M., Bolotina, J.D., Soinov, *Plast Massy*, No. 1, 23-4 (1971)
7. G.M. Goodale, R.D., Epply, (Union Carbide Corp.), *Ger.* 1,134,363 (1962)
8. U. Roje, S., Trumbie, *Kem. Ind. (Zagreb)*, 15, 693 (1966)
9. *Idem. ibid.*, 15, 685 (1966)
10. S. Berman, H. Ispenjian, A. Sedoff, D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1312 (1948)
11. A.J. Bruno Jr., (Puttburgh Coke & Chemical Co.), *U.S.* 2,802,858 (1953)
12. 沖信雄, 齊藤文夫, 山井二三人(積水化學工業), 日特公, 昭-37 10778
13. Waeker-Chemie G.M.B.H., *Fr.* 1,528,507 (1967)
14. E.R. Ackerson, *Chem. Eng.*, 76, 212 (1969)
15. H. Suter, J. John, G. Schulz, F. Janka, G., Purpur, (Badische Anilin und Soda Fabrik A.G.) *Ger Offen*, 1,924,841 (1970)
16. S. Berman, A.A. Melnychuk, D.F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1312 (1948)

