

Dimethyl terephthalate와 diethylene glycol의 에스테르 교환 반응

김건형 · 조민정 · 전영환 · 한명완[†] · 강경석*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
*(주) 시온텍

305-500 대전광역시 유성구 용산동 530

(2014년 7월 19일 접수, 2014년 10월 15일 수정본 접수, 2014년 10월 18일 채택)

Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Diethylene Glycol

Gunhyung Kim, Minjeong Cho, Yeonghwan Jeon, Myungwan Han[†] and Kyungsuk Kang*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-764, Korea

*Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received 19 July 2014; Received in revised form 15 October 2014; accepted 18 October 2014)

요 약

DMT(dimethylterephthalate)와 DEG(diethylene glycol)의 에스테르 교환반응을 통하여 BHEET(bis-hydroxyethoxyethyl-terephthalate)을 생성하는 반응에 대하여 조사하였다. BHEET는 polyurethane foam의 원료인 폴리에스테르 폴리올의 단량체이다. DMT를 이용한 기존의 에스테르 교환 반응은 반응 중 생성 MeOH이 제거되는 반회분식 반응기를 사용하였다. 따라서 이러한 kinetics 연구에서는 역반응이 고려되지 않는다. 본 실험에서는 촉매로는 zinc acetate를 사용하였고, 소형 회분식 반응기를 통하여 DMT와 MeOH의 양을 정량하여 생성되는 MHEET와 BHEET를 추정하였다. 이 반응들에서 역반응을 고려한 보다 정확한 반응 kinetics를 조사하였다. 제안된 모델의 예측 값들이 실험값들과 잘 일치함을 보였다.

Abstract – The kinetics of the transesterification of dimethyl terephthalate (DMT) with diethylene glycol (DEG) was studied in a batch reactor. bis-hydroxyethoxyethyl -terephthalate (BHEET), which is polyester polyol monomer, can be produced by the transesterification reaction. Zinc acetate was used as a catalyst. Previous kinetic studies was carried out in a semi-batch reactor where generated methanol was removed so that reverse reactions were not considered in the kinetic expressions, resulting in inaccuracy of the kinetic model. Mathematical models of a batch reactor for the transesterification reaction, which took the reverse reaction into account, were developed and used to characterize the reaction kinetics and the composition distribution of the reaction products. More accurate models than previous ones were obtained and found to have a good agreement between model predictions and experimental data. Effect of process variables on the esterification reaction was investigated based on the experimental and simulation results.

Key words: Polyol, Polyester Polyol, DMT, DEG, BHEET

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtzdhk Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었으며 polyester계 우레탄이 공업적으로 생산되었다. 오늘날 폴리우레탄 폼(PUF)은 뛰어난 단열성능, 높은 기계적 강도뿐만 아니라 경제성 또

한 뛰어난 의류, 신발, 소파, 침대, 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재와 건축물, 냉장고, 냉동 컨테이너, LNG 저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재용으로 이용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 욕상트랙 packing재, sealant 등과 같은 탄성체와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다[1,2].

폴리우레탄 폼(polyurethane foam)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol), 발포제, 그리고 각종 첨가제로부터 제조된다(Fig. 1). 폴리우레탄 폼은 디이소시아네이트와 폴리올의 중합단계에서 생성되는 반응열을 이용하여 물리적 발포제를 기화시키거나 디이소시아네이트와 화학적 발포제와의 반응에 의해 생성된 기포들이 성장, 안정화, 그리고 경화에 의한 고화과정을 거치면서 생성되어진다. 우레탄 폼의 제조에 사용되는 polyol의 종류는 polyester polyol과 polyether

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwahn@cnu.ac.kr

*이 논문은 공주대학교 박균영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

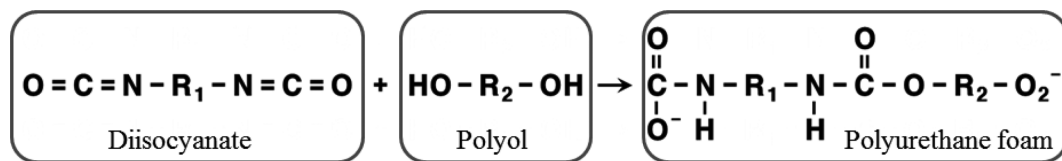


Fig. 1. Polymerization of polyurethane foam.

polyol이며 polyester polyol은 산과 알코올과의 축합반응에 의해 얻어지고 polyether polyol은 둘 이상의 활성수소를 갖는 화합물(예: 물, ethylene glycol, propylene glycol, glycerine, trimethylol propane, ethylene diamine, pentaerythritol, sorbitol, sucrose 등)을 유기산화물(예: ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide 등)을 개시제로 하여 부가중합하여 얻는다[3-5].

본 연구는 DMT(dimethylterephthalate)와 DEG(diethylene glycol)의 에스테르 교환반응을 통하여 polyester polyol인 BHEET(bis-hydroxyethoxyethyl terephthalate)을 생성하는 반응에 대하여 조사하였다. 이 폴리에스테르 폴리올은 DMT가 가지는 본연의 내열성을 이용하여 경질 polyurethane foam 생산에 적합하다. 촉매로는 zinc acetate를 사용하였다[6].

Fig. 2에 나타난 바와 같이 DMT와 DEG의 에스테르 교환은 두 단계로 이루어진다. 첫 단계에서는 DMT와 DEG의 에스테르 교환반응에 의하여 methyl hydroxyethoxyethyl terephthalate(MHEET)와 MeOH이 생성되고, 두 번째 단계에서는 MHEET가 DEG와 에스테르 교환하여 BHEET와 MeOH이 형성된다.

기존의 방향족 폴리에스테르수지 합성의 에스테르 교환 반응의 연구는 반회분식 반응기에서 MHEET 및 BHEET를 생성하며 축합물로 나오는 MeOH이 제거되는 공정을 바탕으로 하고 있다. 이때 반응기는 반회분식으로 액상에서 생성되는 MeOH를 반응기에서 제거하고 이를 수집하여 MeOH의 양을 측정하고 반응속도 모델을 구성하였다. 반회분식 반응기 모델은 생성된 MeOH이 반응계에서 완전히 제거되는 것으로 가정하여 역반응을 무시하였다. 이 경우 MeOH의 영향이 무시되었기 때문에 정확한 반응속도를 구하기 어렵다는 단점을 갖으며, 반응종류 등 반응계에 메탄올이 존재하여 역반응도 고려되어야 하는 경우 사용되기 어렵다[7-17].

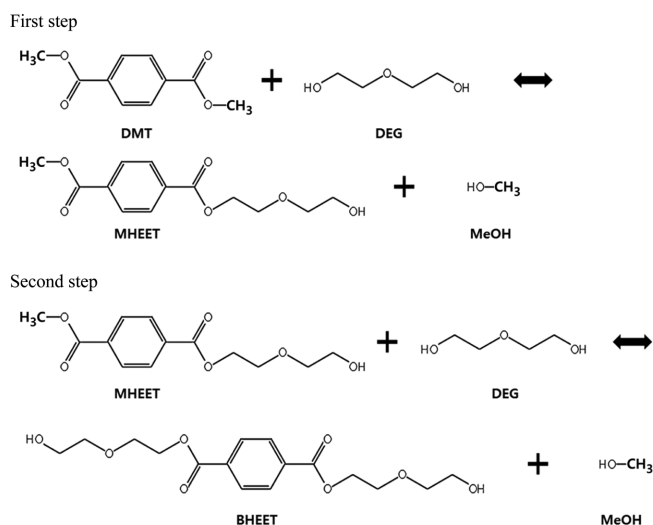


Fig. 2. Reaction scheme for BHEET synthesis from DMT.

본 연구에서는 소형 회분식 반응기를 통하여 역반응을 고려하였고 DMT와 MeOH의 양을 정량하여 생성되는 MHEET와 BHEET의 생성 및 전환율을 추정하여 보다 정확한 반응 kinetics를 조사하였다. 각 변수들이 반응 전환율 및 수율에 미치는 영향을 살펴보고, 역반응을 고려한 MHEET, BHEET 생성반응 모델과 메틸에스테르 생성반응 모델을 제시하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험재료

실험에 사용된 출발물질로는 DMT(Sigma-Aldrich 사, 순도 99%), DEG(Sigma-Aldrich 사, 순도 99%)가 사용되었다. 촉매로는 zinc acetate(Sigma-Aldrich 사)를 사용하였다. 분석은 gas chromatography(GC)를 사용하였으며, GC 분석을 하기 위해 사용된 표준물질로는 1,4-다이옥산(Sigma-Aldrich 사, 순도 99.8%)을 사용하였다. GC 분석에서 반응 및 생성물질을 용해하기 위한 용매로 사용한 DMF(Dimethyl formamide)는 Samchun Pure Chemical Co., Ltd의 제품이었다. GC에 사용된 이동상 기체(carrier gas)로는 헬륨(99.999+%), 수소, 공기가 사용되었다.

2-2. 반회분식 실험

2-2-1. 실험장치

실험 장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 1 L 스테인레스 반회분식 반응기와 정류 시스템, MeOH 수집용기, 응축기로 이루어져 있다. 정류 시스템은 반응기에서 생성되는 MeOH을 제거하고 고비점 물질들은 반응기에서 벗어나지 못하도록 한다. 정류 시스템을 통과한 MeOH은 응축기에서 액화되어 수집용기에 포집된다. 반응기 온도 조절을 위하여 전기 가열기를 사용하였고, 온도측정기와 제어장치로 원하는 반응 온도를 유지하였다. MeOH 제거 효율을 높이기 위하여 질소를 반응 용기 전체에 5 cc/min의 유속으로 흐르게 하였다.

2-2-2. 실험방법

반응기에 DEG와 DMT의 양을 DEG/DMT 몰비를 2로 적정하여 투입하였다. 원하는 실험 조건의 온도까지 예열한 후 촉매를 첨가하였다. 정류 시스템의 온도는 MeOH 기체만 제거될 수 있도록 70 °C 이하로 유지하였고, 정류 시스템을 통과한 MeOH은 응축기에서 액화되어 수집 용기로 수집하였다. 수집 용기에 MeOH의 첫 방울이 수집되는 순간을 반응 개시로 가정하였다. 각 측정시간마다 수집용기에 수집된 MeOH의 질량을 측정하였고, GC를 이용하여 MeOH의 성분을 확인하였다[18].

2-3. 회분식 실험

2-3-1. 실험장치

반응기는 1/2 inch 스테인리스 튜브를 이용하여 제작한 18 ml 용

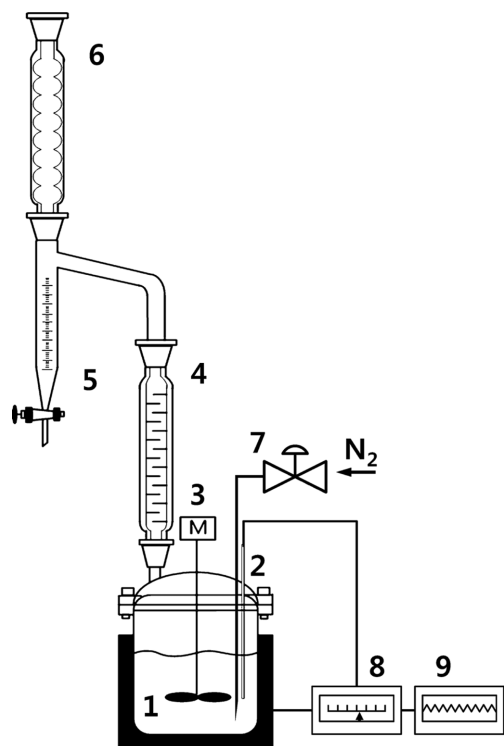


Fig. 3. Experimental apparatus for semi-batch reactor.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Reactor | 6. Total Condenser |
| 2. Thermometer | 7. Needle valve |
| 3. Stirrer | 8. Temperature controller |
| 4. Rectification column | 9. Recorder |
| 5. Dean stark | |

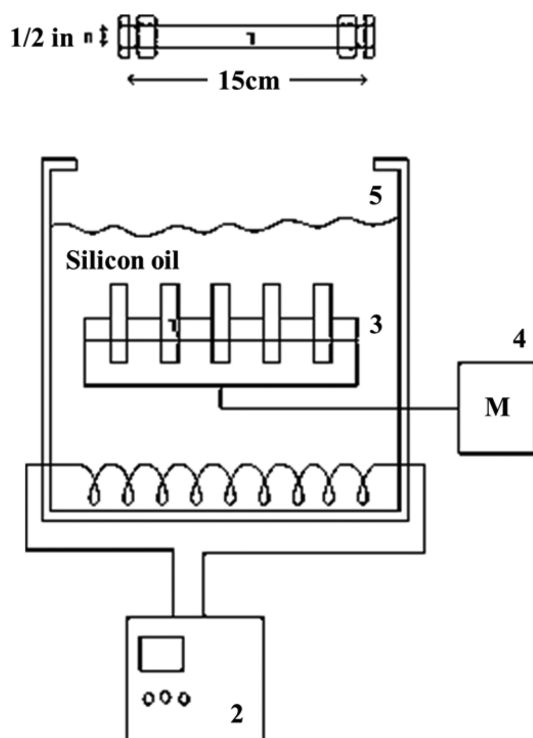


Fig. 4. Experimental apparatus for batch reactor.

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1. Reactor | 4. Shaker |
| 2. Temp. controller | 5. Oil bath |
| 3. Spring wire rack | |

량의 소형 회분식 반응기를 사용하였다. 본 실험에 대한 실험장치는 Fig. 4에 나타내었다. 반응기의 반응온도 조절을 위한 열매유는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd의 silicone Oil(KF-54)을 사용하였다. 반응 생성물을 분석하기 위해 Gas chromatography(GC)를 사용하였다. GC는 DS Science Inc.의 DS6200 제품으로 Agilent사의 DB-1 column을 장착하여 Flame Ionization Detector(FID)로 분석하였다.

2-3-2. 실험방법

반응기 안에 DEG/DMT의 몰 비를 2~4로 하였다. 촉매로는 zinc acetate를 DMT의 0.1 wt%로 하여 반응기에 첨가하였다. 이 후 반응기는 교반이 가능한 오일 교반조에 넣어 가열과 동시에 교반을 하였다. 이때 교반 속도는 100 rpm으로 하였다. 교반기가 있는 오일 교반조의 설정온도를 변화시키며 온도에 대한 영향과 DMT와 DEG의 몰 비를 변화시키면서 실험하여 MHEET, BHEET 생성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 반응 시간이 지나면, 반응기를 빠르게 냉각수에 15분 동안 담겨서 반응을 종료하였다. 전체 반응 시간은 240분으로 진행하였고, 초기에는 시간에 따른 반응 진행 정도가 빠르게 변화하기 때문에 반응시간을 3분 간격으로 하였고, 후기에는 30분 간격으로 하였다. 반응 종료 후, 최종 생성물인 BHEET의 양을 측정하기 위해 DMF에 반응 생성물을 넣어 용해시킨 후 DMT와 DEG 양을 GC분석을 통하여 측정하였다. GC 분석은 표준물질로 1,4-dioxane을 사용하여 검량선을 작성하였고, 이동상으로 헬륨(He)을 사용하였다. GC 오븐의 온도는 처음에는 6 °C/min 씩 90 °C에서 120 °C까지 올려준 후, 35 °C/min씩 260 °C까지 올려주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도, 반응시간의 영향

3-1-1. 반회분식 실험

반회분식 반응기에서의 DMT의 전환율은 100%에 도달하지 못하며, 이는 반응 생성물에 남아있는 소량의 MeOH로 인한 역반응이 존재하기 때문이라고 Barandiaran과 Asua[18]은 보고하였다. 하지만 반회분식 반응기에서 역반응을 상당히 줄일 수 있으므로, MeOH의 수율을 측정하여 반응속도와 평형 도달시간의 관점에서 회분식 반응기와 비교하고자 하였다.

에스테르 교환 반응에 대한 반응온도, 반응시간의 영향을 알아보기 위해 반응온도를 160, 180, 200, 220 °C에서 반응시간은 240분까지 진행하였다. 수집용기에 포집된 생성된 MeOH양을 3~240분까지 측정하였다. 이때 DEG/DMT의 몰비는 2로 하였고, 촉매인 zinc acetate는 DMT의 0.1 wt%로 하였다. Barandiaran과 Asua는 DMT와 ethylene glycol의 에스테르 교환 반응의 최대 88%의 반응 단계에서 올리고머화 반응은 별로 진행되지 않기 때문에 올리고머화 반응은 무시될 수 있다고 하였다[18]. 이를 바탕으로 DMT와 DEG의 에스테르 교환 반응에서도 올리고머화 반응은 미미하다는 가정 하에 고려하지 않았다.

Fig. 5는 반회분식 반응에서 반응온도와 반응시간에 따른 MeOH의 수율의 변화를 보여준다. 반응온도가 증가할수록 MeOH의 수율이 증가하고 반응온도 220 °C에서 가장 높은 수율을 얻을 수 있었다. 이때 얻어진 최대 수율은 약 86%, 200 °C의 최대 MeOH의 수율은 약 77%이며 나머지 160, 180 °C 모두 60% 이상의 수율에 도달한다. 온도가 증가할수록 반응 초기 수율이 급격히 증가하며 모두

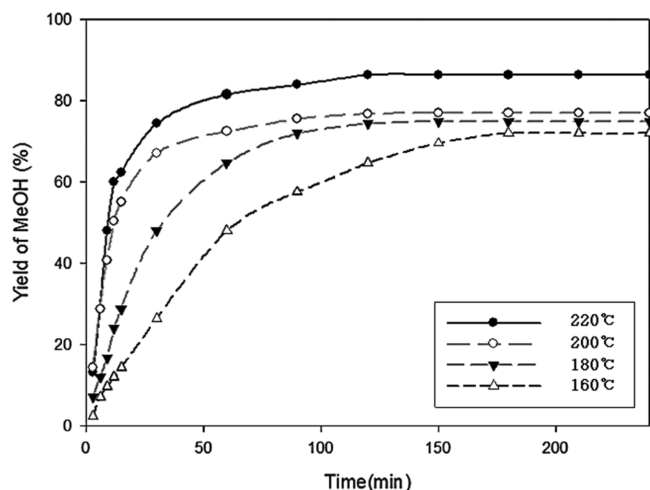


Fig. 5. Effect of temperature on the yield of MeOH (semibatch reactor).

180분 이후에는 MeOH의 수율 변화량이 둔화되며 평형상태에 도달한다.

3-1-2. 회분식 실험

반회분식 실험과 마찬가지로 에스테르 교환 반응에 대한 반응온도, 반응시간, DEG/DMT의 몰 비가 미치는 영향을 알아보기 위해 반응온도를 170, 180, 190, 200 °C에서 반응시간을 3~240분의 시간대에 따라 실험하였다. DEG/DMT의 몰 비는 2, 3, 4로 하였고, 촉매인 zinc acetate는 DMT의 0.1 wt%로 하였다. 전환율은 methyl ester 말단기의 소모량을 기준으로 하였다. DMT와 DEG의 에스테르 교환 반응이 진행되면 생성물로 MHEET, BHEET와 MeOH이 생성되었다. MeOH은 methyl ester 말단기와 hydroxyl 말단기가 반응한 축합물이므로 MeOH 생성량과 methyl ester 말단기의 전환율이 일치한다고 볼 수 있다. MeOH의 수율은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 MeOH 양과 실험을 통해 생성된 MeOH 양의 비로 나타내었다[10].

$$\text{Yield of MeOH (wt\%)} = \frac{(\text{gMeOH})_{\text{exp}}}{(\text{gMeOH})_{\text{max}}} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 6은 회분식 반응 실험에서 반응온도와 반응시간에 따른 MeOH의 수율 변화를 보여준다. 반 회분식 실험과 마찬가지로 반응온도가 증가할수록 MeOH의 수율이 증가하였고 반응온도 200 °C에서 가장 높은 수율을 확인할 수 있다. Fig. 7은 반응온도와 반응시간에 따른 DMT의 전환율을 나타낸 것이다. 반응온도의 증가에 따라 DMT의 평형 전환율이 증가하였으며, 200 °C에서 DMT의 전환율이 가장 높았다. 모두 반응초기에 전환율이 급격히 증가하다가 60분 이후 평형상태에 도달한다.

3-1-3. 반회분식 반응기와 회분식 반응기의 비교

반회분식 실험에서 MeOH을 제거함에 따라 역반응을 대폭 줄여 생성물 속도와 반응 속도가 증대한다. Fig. 5와 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 반회분식일 경우 200 °C 조건에서 45%에서 77%로 증대됨을 알 수 있다. 반응속도 또한 상당히 증가함을 볼 수 있다. 하지만 반회분식 실험에서 MeOH의 수율이 100%에 이르지 못한다. 이는 반회분식 반응기에서도 남아있는 MeOH로 인한 역반응이 존재하는

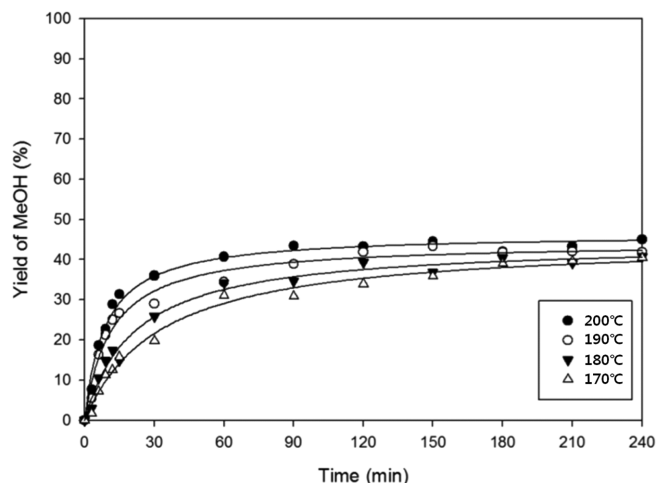


Fig. 6. Effect of temperature on the yield of MeOH (batch reactor).

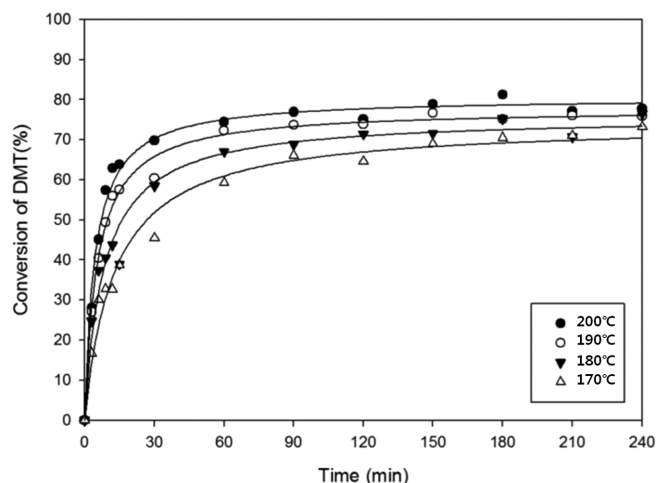


Fig. 7. Effect of temperature on the conversion of DMT (batch reactor).

것으로 생각되며, Barandiaran과 Asua의 연구에서도 확인할 수 있다 [18]. 반회분식 반응에서 반응온도가 증가함에 따라 평형 전환율이 증가한다. 이는 반응 온도가 증가함에 따라 반응물에 남아있는 메탄올의 농도가 낮아지므로 역반응이 감소하기 때문인 것으로 보인다.

3-2. DEG/DMT의 원료 몰 비의 영향

DEG와 DMT의 원료비에 따른 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 200 °C로 고정하고 DEG/DMT 몰비를 2~4로 하여 실험을 수행하였다. Fig. 8에 DEG/DMT 몰비율에 따른 DMT의 전환율과 MeOH의 수율을 나타내었다. 원료 몰비의 증가에 따라 DMT의 전환율은 증가하며 원료 몰비가 4일 때 최대 90.3%의 전환율을 나타내었다. DEG/DMT의 몰비가 증가할수록 메탄올의 수율도 전반적으로 증가하였고 원료비가 4일 때 최대값 60.9%를 보였다. DEG가 아닌 에틸렌 글리콜을 사용한 에스테르 교환 반응에 대한 다른 기존의 연구들에서도 원료비가 클수록 반응속도 및 수율이 증대되는 것으로 보고되었다[8,9].

3-3. 역반응을 고려한 MHEET 및 BHEET 생성 반응모델

그 동안의 에스테르화 반응에 관한 연구들은 생성되는 부산물인

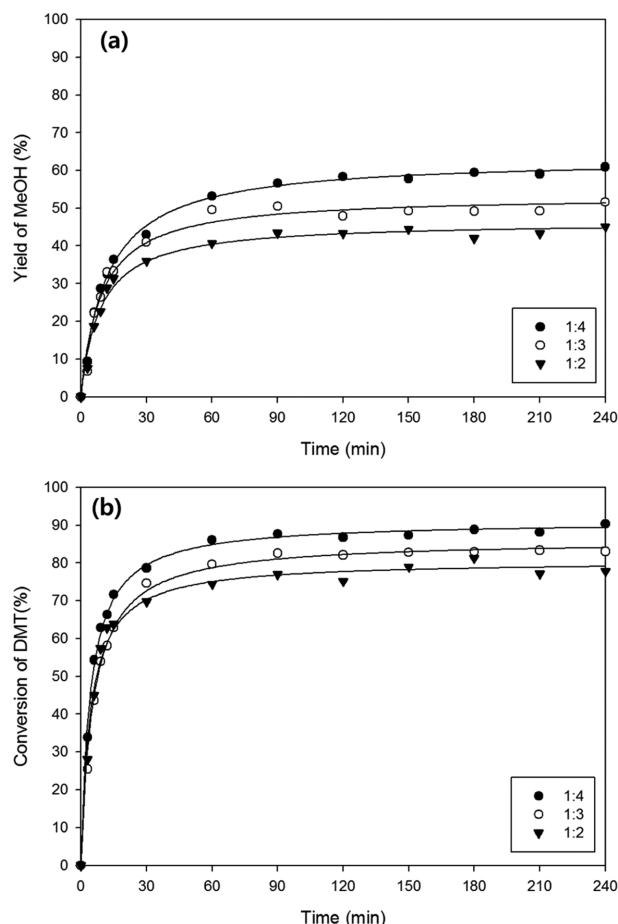


Fig. 8. Effect of DEG/DMT molar ratio on (a) methanol yield and (b) DMT conversion (Temp.: 200 °C, batch reactor).

MeOH을 반응 중에 지속적으로 회분식 반응기 밖으로 제거하기 때문에 반응물 중에 메탄올이 존재하지 않는 것으로 가정하여 역반응을 고려하지 않았다. 하지만 본 연구에서는 회분식 반응기를 통하여 반응기 내에서 MeOH을 제거하지 않고 반응을 진행하여 MeOH의 영향 및 그에 따른 역반응을 고려하였다[8~15].

축매는 DMT의 0.1 wt%로 하여 온도와 시간에 따른 반응 실험을 통하여 다음과 같은 에스테르 교환 반응의 반응속도 모델을 제안하였다. DMT에서 MHEET로 전환되는 반응(R1)과 MHEET에서 BHEET로 전환되는 반응(R2)이 동시에 일어나기 때문에 두 반응을 동시에 고려해주어야 한다. 본 모델에서 올리고머의 생성은 고려하지 않았다[18].

회분식 반응에서 일어나는 두 반응들의 속도식은 다음과 같다.

$$R_1 = k_1[\text{DMT}][\text{DEG}] - k_1^{-1}[\text{MHEET}][\text{MeOH}] \quad (2)$$

$$R_2 = k_2[\text{MHEET}][\text{DEG}] - k_2^{-1}[\text{BHEET}][\text{MeOH}] \quad (3)$$

위 반응속도식에서 [DMT], [DEG], [MHEET], [BHEET], [MeOH]은 각 성분들의 몰 분율을 나타낸다. 이 때 회분식 반응기 내의 각 성분들의 시간에 따른 변화는 다음의 미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{d[\text{DMT}]}{dt} = -R_1 \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{DEG}]}{dt} = -R_1 - R_2 \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{MHEET}]}{dt} = R_1 - R_2 \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{BHEET}]}{dt} = R_2 \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{MeOH}]}{dt} = R_1 + R_2 \quad (8)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 정 반응속도상수이고, K_1 , K_2 는 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_1 = \frac{[\text{MHEET}][\text{MeOH}]}{[\text{DMT}][\text{DEG}]} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[\text{MHEET}][\text{MeOH}]}{[\text{DMT}][\text{DEG}]} \quad (10)$$

이상에 나타난 미분 방정식을 시간에 대해 풀면 시간에 따른 각 성분의 몰 분율들을 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 MeOH 및 DMT 몰 분율의 예측 값들이 실제 실험값들과의 편차가 최소가 되도록 k_1 , k_2 , k_1^{-1} , k_2^{-1} 을 결정하였다. 이렇게 얻어진 반응속도상수를 Arrhenius 식으로 나타내면 식 (11)과 같이 표현되고, Arrhenius plot을 그려 기울기와 y축 절편으로 각 반응의 빈도인자 k_0 와 활성화 에너지 E 를 구할 수 있다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (11)$$

각 반응온도에서 구해진 반응속도 상수들을 Table 1에 나타내었고 Arrhenius plot은 Fig. 9에 나타내었다. 170, 180, 190 °C의 k_2^{-1} 의 값은 0이었으며 때문에 k_2^{-1} 의 값은 제외하였다. 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값은 Table 2에 나타내었다. Fig. 10은 DMT, MHEET, BHEET, MeOH 성분들의 시간에 대한 몰 분율 변화를 보여준다. 제안된 반응속도 모델에 의해 예측된 값들이 실험 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 반응이 진행됨에 따라 DMT 농도는 감소하고, MHEET는 증가 후 감소하여 일정한 평형값을 가지며, BHEET는 증가하여 일정한 평형농도를 갖는 것을 볼 수 있다. 반응온도가 증가할수록 중간 생성물인 MHEET의 평형 농도는 상대적으로 점점 감소하고, BHEET의 평형농도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 10에서 보여지듯이, 실험한 모든 반응온도에서 MHEET 평형 농도가 BHEET 평형농도보다 큰 것으로 나타났다.

3-4. 역반응을 고려한 메틸에스터 생성 반응모델

Barandiaran과 Asua가 제안한 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응은 다음과 같다[18,19].

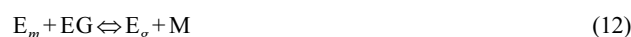


Table 1. Reaction rate constants of two step reaction model for the synthesis of BHEET

Temperature (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_1^{-1} (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_2^{-1} (min ⁻¹)
170	3.27	3.33	0.06	0
180	5.03	4.11	0.06	0
190	7.88	4.68	0.10	0
200	10.03	4.65	0.12	1.46

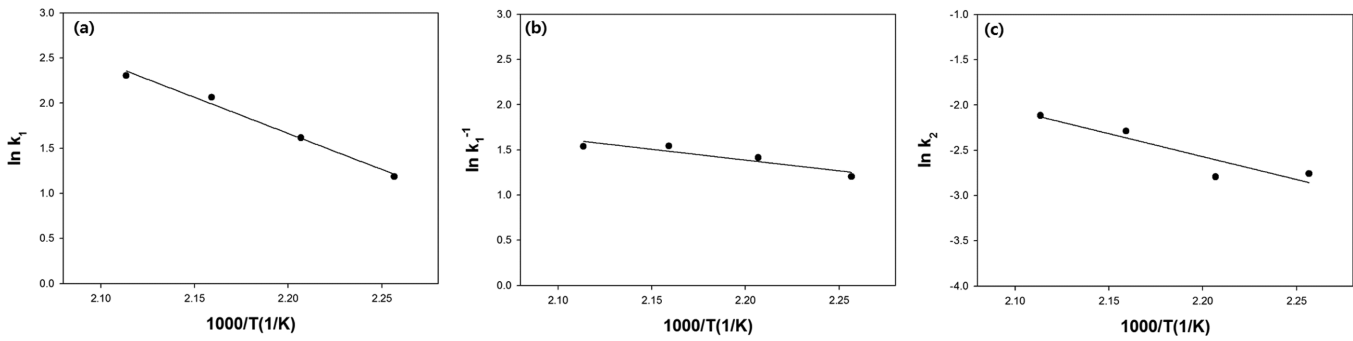


Fig. 9. Arrhenius plot for the two step reaction model: (a) reaction from DMT to MHEET; (b) reaction from MHEET to DMT; (c) reaction from MHEET to BHEET.

Table 2. Activation energies (E) and frequency factors (k_0) from the Arrhenius plot

	E (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)
k_1	69.95	2.33×10^8
k_1^{-1}	9.94	7.78×10^2
k_2	44.37	5.43×10^3

여기서 E_m 은 methyl ester end group, E_g 는 hydroxyethyl ester end group, M은 MeOH을 나타낸다. 즉 DMT와 EG의 에스테르 교환 반

응을 메틸에스터 그룹이 EG와 반응하는 것으로 본 것이다.

마찬가지로 DMT와 DEG의 에스테르 교환 반응도 메틸에스터 그룹이 DEG와 반응하는 것으로 볼 수 있다. 메틸에스터 그룹이 MHEET 또는 BHEET로 반응할 때 그 반응성이 같다고 가정하면 DEG를 사용한 에스테르 교환 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

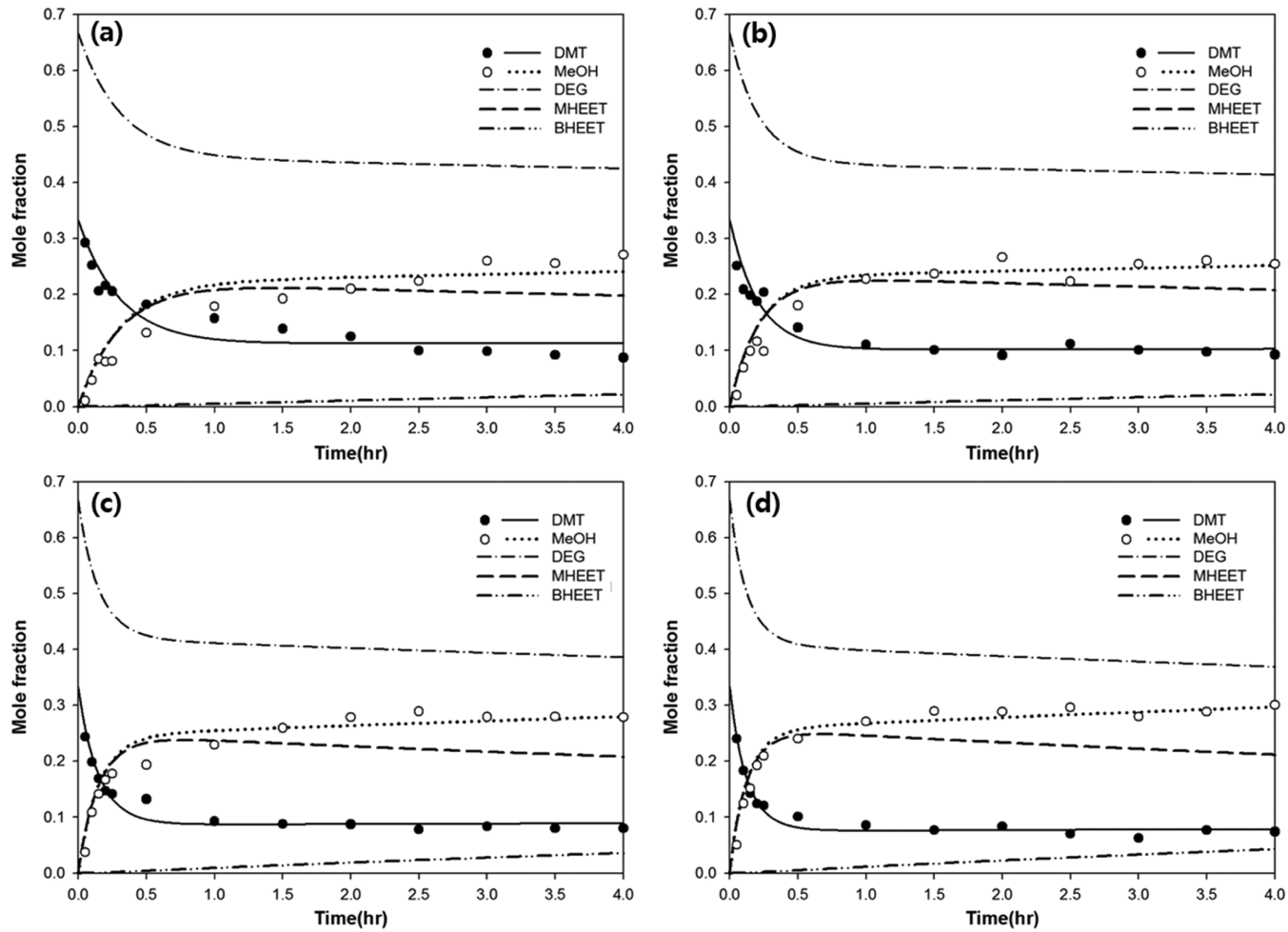


Fig. 10. Results of fitting for the two step reaction model (DMT:DEG molar ratio 1:2): (a) 170 °C; (b) 180 °C; (c) 190 °C; (d) 200 °C.

여기서 E_{hg} 는 hydroxyethoxyethyl ester end group을 나타낸다.

반응속도가 각 성분들의 1차에 비례한다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R'_1 = k'_1[E_m][DEG] - k_1^{-1}[E_{hg}][MeOH] \quad (14)$$

각 성분들에 대한 비정상상태 물질수지식을 기술하였다.

$$\frac{d[E_m]}{dt} = -R'_1 \quad (15)$$

$$\frac{d[MeOH]}{dt} = R'_1 \quad (16)$$

k'_1 은 식 (12)와 같이 정반응 속도상수이고, K'_1 은 식 (12)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K'_1 = \frac{[E_{hg}][MeOH]}{[E_m][DEG]} \quad (17)$$

첫 번째 반응의 역반응속도상수는 k_1^{-1} 은 $k_1^{-1} = k'_1/K'_1$ 으로 나타낼 수 있다. 서로 다른 온도에서 각 반응의 k 값을 구하면 그로부터 Arrhenius plot을 그려 기울기와 y축 절편으로 각 반응의 빈도 인자 k'_0 와 활성화 에너지 E' 값을 구할 수 있다.

$$k' = k'_0 \exp(-E'/RT) \quad (18)$$

k'_1 , k_1^{-1} , K'_1 실험 데이터를 제시된 모델로 각각의 반응온도에서 구하여 Table 3에 나타내었다. 반응 k 값을 가지고 Arrhenius plot을 Fig. 11에 나타내었다. 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값을 얻어 Table 4에 나타내었다. Fig. 12에서는 반응시간에 따른 E_{hg} 와 MeOH 성분의 몰 분율의 변화를 보여준다. 제안된 반응속도 모델에 의해 예측된 값들이 실험 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 반응이 진행됨에 따라 E_{hg} 와 MeOH는 증가하여 일정한 평형농도를 갖는 것을 볼 수 있다. 반응온도가 증가할수록 E_{hg} 와 MeOH의 평형농도는 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.5. 역반응 유무에 대한 반응모델 비교

회분식 반응에 대하여 역반응을 고려한 반응모델과 고려하지 않은 반응모델을 비교하였다. 반응은 DEG/DMT 몰비 2로 하였고 200 °C 조건에서 수행하였다.

역반응을 고려한 MHEET 및 BHEET 생성 반응모델의 식 (2)과 (3)에서 $-k_1^{-1}[MHEET][MeOH]$ 와 $-k_2^{-1}[BHEET][MeOH]$ 을 제거하였고, 역반응을 고려한 메틸에스테르 생성 반응모델 식 (14)의 $-k_1^{-1}[E_{hg}][MeOH]$ 을 제거한 후 MeOH의 수율을 예측하였고 그 결과를 Fig. 13로 나타내었다.

역반응을 고려하지 않았을 때 반응의 4시간 뒤 각각 MeOH 수율은

Table 3. Reaction rate constants of one step reaction model for the hydroxyethoxyethyl ester end group

Temperature (°C)	k'_1 (min ⁻¹)	k_1^{-1} (min ⁻¹)
170	4.15	7.36
180	3.22	7.11
190	1.84	4.58
200	1.31	3.87

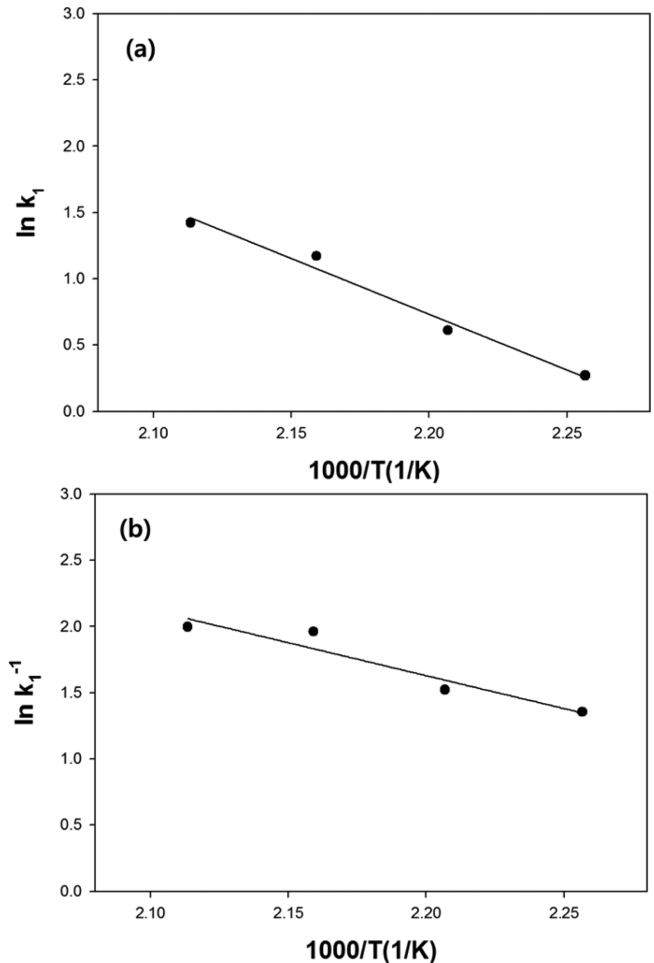


Fig. 11. Arrhenius plot for the transesterification of methyl ester group to hydroxyethoxyethyl ester group: (a) reaction from methylester end group to hydroxyethoxyethyl ester end group; (b) reaction from hydroxyethoxyethyl end group to methylester ester end group.

Table 4. Activation energies (E') and frequency factors (k'_0) from the Arrhenius plot

	E' (kJ/mol)	k'_0 (min ⁻¹)
k'_1	70.04	2.33×10^8
k_1^{-1}	41.38	2.90×10^5

89.26%와 62.99%로 역반응을 고려하였을 때보다 44.66%와 18.39%으로 큰 차이를 보이며, 반응 평형상태에 도달하지 않고 시간이 지남에 따라 꾸준히 증가하였다. 이는 반응모델에 따라 반응물 농도의 희석 차이라고 생각할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응기에서 MeOH를 제거하지 않는 회분식 반응을 사용하여, 역반응을 고려하였으며 이에 따라 이전에 보고되었던 논문들보다 정확한 반응 kinetics를 구할 수 있도록 하였다. 또한 반회분식 반응기를 사용한 경우와 회분식 반응기를 사용한 경우를 비교하여 반회분식 반응기에서 메탄올을 제거한 효과를 알아보았다.

DEG/DMT 몰 비 2에서 200 °C의 반회분식 실험 결과 MeOH의 수율은 약 77.0%로 회분식 반응기의 MeOH 수율 45.0%와 큰 차이를

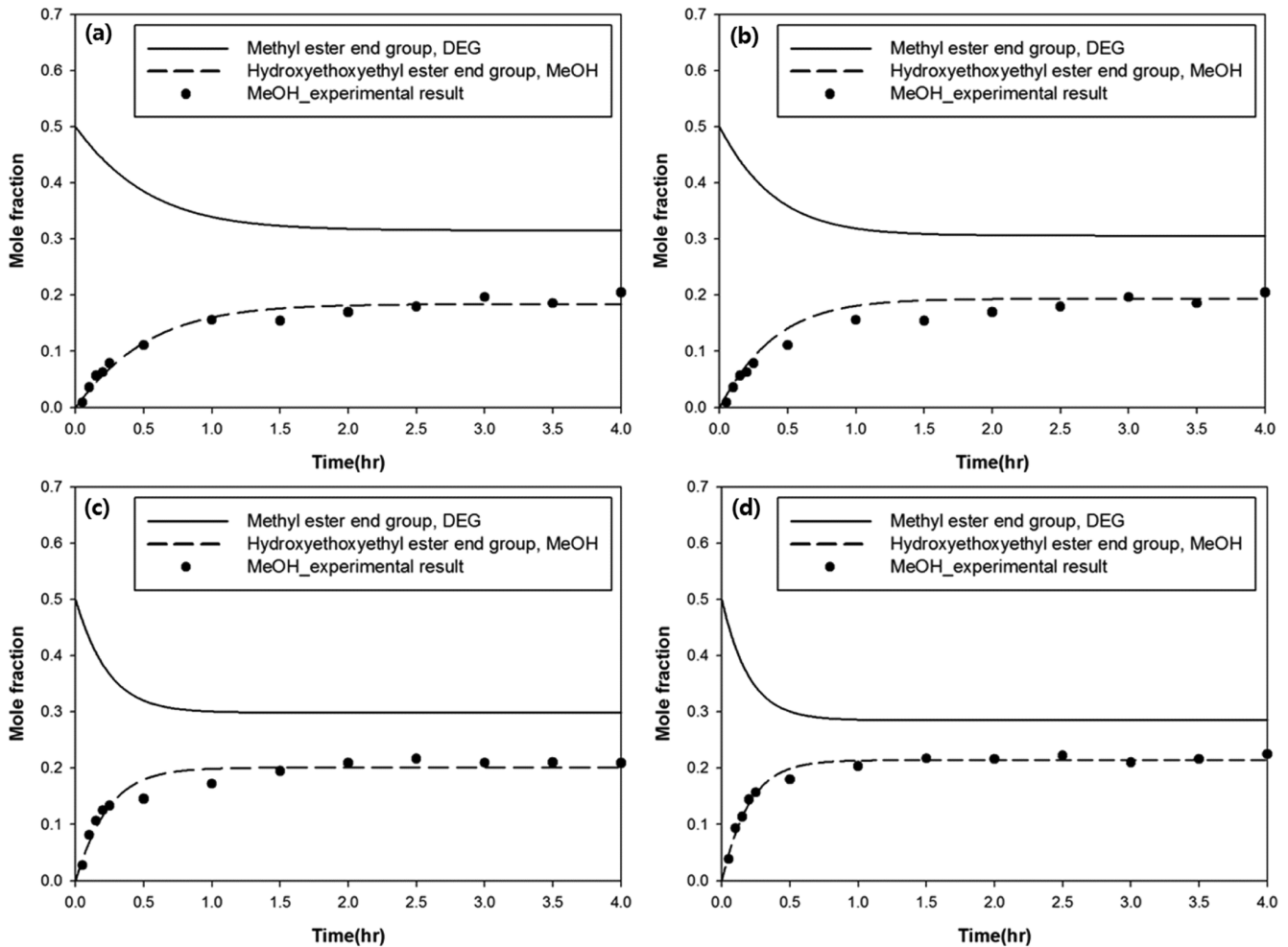


Fig. 12. Results of fitting for the transesterification of methyl ester group to hydroxyethoxyethyl ester group (DMT:DEG molar ratio 1:2): (a) 170 °C; (b) 180 °C; (c) 190 °C; (d) 200 °C.

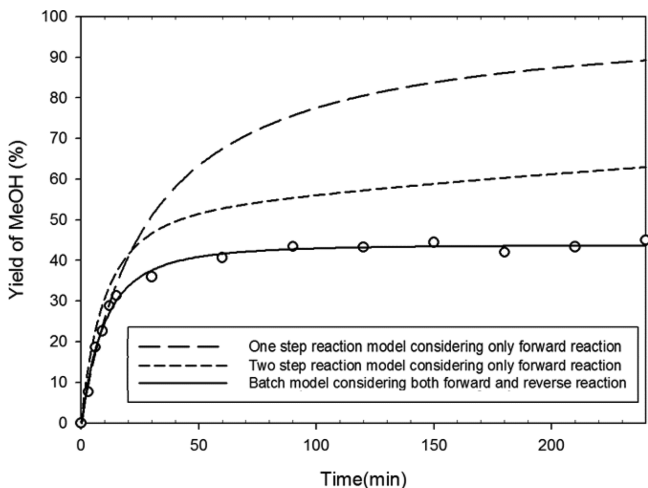


Fig. 13. The comparison analysis for yield of MeOH (DEG/DMT=2, 200 °C): (a) two step reaction model for the synthesis of BHEET; (b) one step reaction model for the hydroxyethoxyethyl ester end group.

보였다. 또한 반회분식 반응은 30분 이후부터 평형상태에 도달하며 회분식은 60분 이후로 보다 늦게 평형상태에 도달하는 것으로 나타

났다. 이는 회분식 반응기에 비해 반회분식 반응기에서 MeOH이 제거됨에 따라 수율이 크게 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

회분식 반응실험 결과, 반응온도가 높을수록 DMT 전환율과 MeOH 수율은 증가하였으며 DEG/DMT 몰 비 2에서 최대 DMT 전환율은 200 °C일 때 77.8% 이었으며 최대 MeOH 수율은 45.0%이었다. DEG와 DMT의 몰 비가 클수록 DMT 전환율과 MeOH 수율은 증가하였고 DEG/DMT 몰 비 4에서 200°C일 때 최대 DMT 전환율은 90.3%이며 최대 MeOH 수율은 60.9%이었다. 각 반응들의 역반응들을 고려한 회분식 반응 모델을 제안하였으며 제안된 반응모델에 의해 예측된 값들과 실제 실험한 데이터 결과 값들이 비교적 잘 일치하였다. 각 반응의 활성화 에너지는 DMT에서 MHEET 생성 반응의 정반응의 경우 70.0 kJ/mol, 역반응의 경우 10.0 kJ/mol이며 MHEET에서 BHEET 생성반응의 정반응은 44.4 kJ/mol로 나타났다. 또한 메틸에스터와 DEG가 반응하여 hydroxyethyl ester가 생성되는 반응 모델을 제안하였고 예측된 값들과 실제 실험한 데이터 결과 값들이 잘 일치하였다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌합 환경기술개발 사업(과제번호: GT-11-C-01-250-0)에 의해 지원을 받아 수행되었습니다.

Nomenclatures

E, E'	: activation energies (kJ mol^{-1})
E_g	: hydroxyethyl ester end group
E_{hg}	: hydroxyethoxyethyl ester end group
E_m	: methyl ester end group
K_1	: reaction equilibrium constant of two step reaction model for the synthesis of MHEET
K_2	: reaction equilibrium constant of two step reaction model for the synthesis of BHEET
K'_1	: reaction equilibrium constant of one step reaction model for the hydroxyethoxyethyl ester end group
k_0	: frequency factors of two step reaction model for the synthesis of BHEET (min^{-1})
k_1	: forward reaction rate constant from DMT to MHEET (min^{-1})
k_1^{-1}	: backward reaction rate constant from MHEET to DMT (min^{-1})
k_2	: forward reaction rate constant from MHEET to BHEET (min^{-1})
k_2^{-1}	: backward reaction rate constant from BHEET to MHEET (min^{-1})
k'_0	: frequency factor of one step reaction model for the hydroxyethoxyethyl ester end group (min^{-1})
k'_1	: forward reaction rate constant from methyl ester end group to hydroxyethoxyethyl ester end group (min^{-1})
k'^{-1}_1	: backward reaction rate constant from hydroxyethoxyethyl ester end group to methyl ester end group (min^{-1})
M	: MeOH
R	: Universal gas constant ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R_1	: reaction rate of two step reaction model for the synthesis of MHEET
R_2	: reaction rate of two step reaction model for the synthesis of BHEET
R'_1	: reaction rate of one step reaction model for the hydroxyethoxyethyl ester end group
T	: temperature (K)
$[BHEET]$: mole fraction of BHEET
$[DEG]$: mole fraction of DEG
$[DMT]$: mole fraction of DMT
$[E_g]$: mole fraction of hydroxyethyl ester end group
$[E_{hg}]$: mole fraction of hydroxyethoxyethyl ester end group end group
$[E_m]$: mole fraction of methyl ester end group
$[MeOH]$: mole fraction of MeOH
$[MHEET]$: mole fraction of MHEET

References

- Singh, H., Sharma, T. P. and Jain, A. K., "Reactivity of the Raw Materials and Their Effects on the Structure and Properties of Rigid Polyurethane Foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**(2), 1014-1023(2007).
- Lee, Y. B., Choi, S. H., Choe, K. H., Seo, W. J., Whang, D. H. and Kim, W. N., "The Effect of the Polyols on Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam," *KIGAS.*, **5**(6), 69-77(2002).
- Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C. and Mascarenhas, Y. P., "Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD," *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**(1) 263-268(2010).
- Szycher, M., "Szycher's Handbook of Polyurethanes," *CRC press* (1999).
- Choi, S. H., "Polyol for Polyurethane and Foam," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5) 621-628(1999).
- Han, M., "Development of Feedstock recycling Technology from Low-grade Polyester Wastes," *R&D report of 21C Frontier Project* (2006).
- Hubert, F., Durand, G. and Tersac, G., "Equilibria in the Alcoholysis Reactions of Terephthalic Esters and Chemical Valorization of Polyethyleneterephthalate Waste. I. Equilibrium Constants Determination," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**(3), 329-340(1999).
- Choi, K. Y., "A Modeling of Semibatch Reactors for Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *Polym. Eng. Sci.*, **27**(22), 1703-1712(1987).
- Besnoin, J. M., Lei, G. D. and Choi, K. Y., "Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *AIChE J.*, **35**(9), 1445-1456(1989).
- Santacesaria, E., Trulli, F., Minervini, L., Di Serio, M., Tesser, R. and Contessa, S., "Kinetic and Catalytic Aspects in Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**(9), 1371-1384(1994).
- Di Serio, M., Tesser, R., Trulli, F. and Santacesaria, E., "Kinetic and Catalytic Aspects in Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in the Presence of Different Catalytic Systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**(2), 409-415(1996).
- Tomita, K. and Ida, H., "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): 2. Rate of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *Polymer*, **14**(2), 55-60(1973).
- Hsu, J. and Choi, K. Y., "Kinetics of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with 1,4-butanediol Catalyzed by Tetrabutyl Titanate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**(1), 3117-3132(1986).
- Hsu, J. and Choi, K. Y., "Kinetics of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Poly(tetramethylene ether) Glycol and 1,4-butanediol Catalyzed by Tetrabutyl Titanate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**(2), 329-351(1987).
- Yurramendi, L., Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., "Kinetics of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with 1,4-butanediol," *Polymer*, **29**(5), 871-874(1988).
- Lee, J., Cho, I., Jo, S., Cho, M., Han, M. and Kang, K., "Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 144-150(2013).
- Yong, L., Min, W., Li, G., Xiyang, L. and Liqun, M., "Kinetics of Transesterification of Methyl Acetate and n-octanol Catalyzed by Cation Exchange Resins," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(5), 1039-1042(2013).
- Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., "Kinetic Analysis of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Semibatch Reactor," *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **27**(13), 4241-4255(1989).
- Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., "Analysis of Oligomerization in the Reaction of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol," *Polymer*, **31**(7), 1352-1360(1990).