

Bis(2-Hydroxyethyl) Terephthalate와 1,4-Butanediol의 에스테르 교환 반응

전형철 · 한명완[†]

충남대학교 공과대학 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2017년 8월 1일 접수, 2017년 9월 13일 수정본 접수, 2017년 9월 14일 채택)

Transesterification Kinetics of Bis(2-Hydroxyethyl) Terephthalate with 1,4-Butanediol

Hyeongcheol Jeon and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99, Daehak-ro, Yuseong-Gu, Daejeon 34134, Korea
(Received 1 August 2017; Received in revised form 13 September 2017; accepted 14 September 2017)

요 약

본 연구에서는 PET (Poly Ethylene Terephthalate)의 단량체인 BHET (bis (2-Hydroxyethyl) Terephthalate)와 1,4-BD (1,4-Butanediol)의 에스테르 교환반응을 활용하여 PBT (Poly Butylene Terephthalate)의 단량체인 BHBT (Bis (4-Hydroxybutyl Terephthalate))를 생성하는 반응에 대하여 조사하였다. 이 반응의 촉매로 Zinc Acetate를 사용하였다. 회분식 반응기를 통하여 BHET, EG (Ethylene Glycol), THF (Tetrahydrofuran)의 양을 정량하여 반응 kinetics 모델을 구성하였다. 제시된 모델을 통하여 반응속도와 반응물의 조성 분포를 조사하였고, 이 모델의 예측 값과 실험 값들이 잘 일치함을 보였다.

Abstract – Transesterification of BHET (Bis (2-Hydroxyethyl) Terephthalate), monomer of PET (Poly Ethylene Terephthalate) to BHBT (Bis (4-Hydroxybutyl Terephthalate), monomer of PBT (Poly Butylene Terephthalate), using 1,4-BD (1,4-butanediol) were investigated. Zinc acetate was used as a catalyst for the reaction. Amounts of BHET, EG, and THF (Tetrahydrofuran) in a batch reactor were measured for determining the reaction kinetics. Mathematical models of the batch reactor for the transesterification reaction were developed and used to characterize the reaction kinetics and the composition distribution of the reaction products. Model predictions for the transesterification were in good agreement with experimental results.

Key words: PET, Recycle, PBT, BHET, BHBT, Transesterification

1. 서 론

PET (Poly Ethylene Terephthalate)는 TPA (Terephthalic Acid) 또는 DMT (Dimethyl Terephthalate)와 EG (Ethylene Glycol)의 중합에 의해 얻어지는 열가소성플라스틱이다. PET는 오늘 날 가장 많이 사용되는 고분자 중 하나로 합성섬유, 필름 제조, 포장재 등에 광범위하게 활용된다. 2000년부터 2010년까지 세계 PET 연간 사용량은 2,760만 톤에서 5,600만 톤으로 증가하였다. PET 사용량이 증가함에 따라 쓰고 버려지는 폐 PET의 양도 크게 증가하고 있다. 그러나 PET가 회수 재활용되는 비율은 약 20% 정도로 나머지의 양은 소각이나 매립으로 처리되고 있다[1-4].

PET의 재활용 방법으로는 폴리에스터 폐자원을 세정이나 분쇄

등의 공정을 거쳐 재이용하는 물질 재활용(material recycling), 해중합(depolymerization)이나 단량체화 반응(monomerization) 등을 통하여 폴리에스터 원료로 전환하는 화학적 재활용(chemical recycling), PET 폐자원을 연소 과정을 거쳐 열을 얻고 이를 증기나 전력 등의 형태로 회수하는 열적 재활용(thermal recycling) 등이 있다[5-8]. 사용 후의 PET를 회수하여 화학 원료화하는 것은 자원 이용 효율을 크게 높이는 자원 순환형 시스템을 구성할 수 있기 때문에 환경문제를 감소시킬 수 있다[9]. 대부분의 폴리에스터 재활용 연구들은 폐 PET를 기초화학 원료로 되돌려 재활용하는 기술에 대해 언급하고 있다. 하지만 환경적인 관점에서 볼 때, 단기 수명 주기 제품인 폐 PET를 장기 수명 주기 제품으로 변환시키는 것이 더 바람직하다. 이 방법은 PET와 같은 단기 수명 주기 제품을 장기 수명 주기 제품으로 변환하여 폐기물이 환경에 미치는 영향을 최소화시키는 것이다[10]. Mansour와 Ikladios[11]는 폐 PET를 1,4-BD(1,4-Butanediol)을 이용한 글리콜리시스에 대하여 연구하였다. 생성된 글리콜리시스 제품들은 주로 Bis-(Hydroxybutyl Terephthalate) 단

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mw@hnu.ac.kr

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.

량체와 이량체로 이루어져 있음을 발견하였다. Kulkarni 등[10]은 페 PET를 1,4-BD, 1,4-cyclohexane dimethanol, 1,6-hexanediol 등의 고가의 diol들과 에스테르 교환 반응을 시켜 PBT를 제조하는 것에 대하여 연구하였다. Cho 등[12]은 페 PET와 1,4-BD와의 에스테르 교환 반응을 회분식 반응기와 반회분식 반응을 적용하여 각 반응 기들의 성능을 비교하였다. 그러나 이들 기존 연구에서와 같이 페 PET와 1,4-BD의 에스테르 교환반응을 통하여 PBT를 얻고자 하는 경우에 과량의 1,4-BD가 사용되고 반응시간이 길기 때문에 1,4-BD의 부반응으로 인한 부산물인 THF (Tetrahydrofuran)가 다량 생성되는 것을 피하기 어렵다. 본 연구에서는 PET를 먼저 글리콜리시스 과정을 통하여 PET의 단량체인 BHET (Bis (2-Hydroxyethyl) Terephthalate)로 분해한 후 이를 1,4-BD와의 에스테르 교환반응 (Fig. 1)을 거쳐 더 가치 있는 PBT의 단량체인 BHT를 제조하고 이를 중합하여 PBT를 생산하는 방법을 모색하였다. 이로써 1,4-BD가 관여하는 반응단계를 축소할 수 있으며 이에 따라 부산물인 THF의 생성을 줄이면서 버려지는 PET로부터 고부가가치의 PBT 엔지니어링 플라스틱을 생산하는 것을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 소형 회분식 반응기를 이용하여 PET의 단량체인 BHET와 1,4-BD로부터 PBT의 단량체인 BHT를 생성하는 에스테르 교환 반응에 대해 연구하였다. 이 에스테르 교환 반응을 통해 BHET의 EG기는 BD기로 대체되면서 EG기가 생성된다. 따라서 생성된 EG로 에스테르 교환반응의 진행정도를 확인할 수 있다. 소모되는 BHET와 생성되는 EG와 THF를 GC (Gas Chromatography) 및 LC (Liquid Chromatography) 분석을 통하여 정량하였고, 이로부터 중간체인 HHT (4-Hydroxybutyl (2-Hydroxyethyl) Terephthalate)와 최종제품인 BHT의 생성 및 전환율을 추정하도록 하였다. 회분식 반응기에서 반응 원료비, 반응온도, 반응시간 등의 변수들이 반응 수율 및 THF 생성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 BHET에서

BHBT로의 에스테르 교환 반응과 1,4-BD의 THF 생성반응에 대한 두 종류의 kinetic 모델들을 구성하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 원료물질은 BHET (Sigma-Aldrich, 순도 99%), 1,4-Butanediol (Samchun Pure Chemical. Co., Ltd, 순도 99%)가 사용되었다. 촉매는 에스테르 교환반응에 촉매효과가 큰 Zinc Acetate (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. GC와 LC분석을 하기 위해서 표준 물질로는 1,4-Dioxane (Sigma-Aldrich, 순도 99.8%)과 BPA (Bisphenol A, Sigma-Aldrich, 순도 99+%)를 각각 사용하였다. GC분석에서 반응물질과 생성물질을 용해하기 위한 용매로 DMF (Dimethylformamide, Samchun Pure Chemical. Co., Ltd)를 LC분석에서 반응물질과 생성물질을 용해하기 위한 용매 THF (Sigma-Aldrich, 순도 99.9+%)를 사용하였다.

2-2. 분석 장치 및 분석 방법

반응생성물을 분석하기 위하여 GC (Gas Chromatograph)와 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)를 사용하였다. GC에 사용된 이동상 기체(carrier gas)로는 헬륨(99.999+%)을 사용하였다. GC는 DS Science Inc.의 DS 6200 제품으로 Agilent사의 DB-1 column을 장착하여 Flame Ionization Detector (FID)로 분석하였다. 또한 HPLC는 Agilent 1100 series 제품으로 Zorbax C8 (4.6×250 5-Micron) 컬럼을 장착하였고, Variable Wavelength Detector (VWD)를 사용하였다. 컬럼 온도 25 °C에서 Methanol과 증류수 (80:20)의 완충용액을 이동상으로 사용하였고 isocratic flow rate (등용매 이송)를 1.0 ml/min으로 유지하였다.

2-3. 실험장치

본 실험에 사용된 회분식 반응 실험 장치에 대한 개략도를 Fig. 2에

Transesterification Reaction :

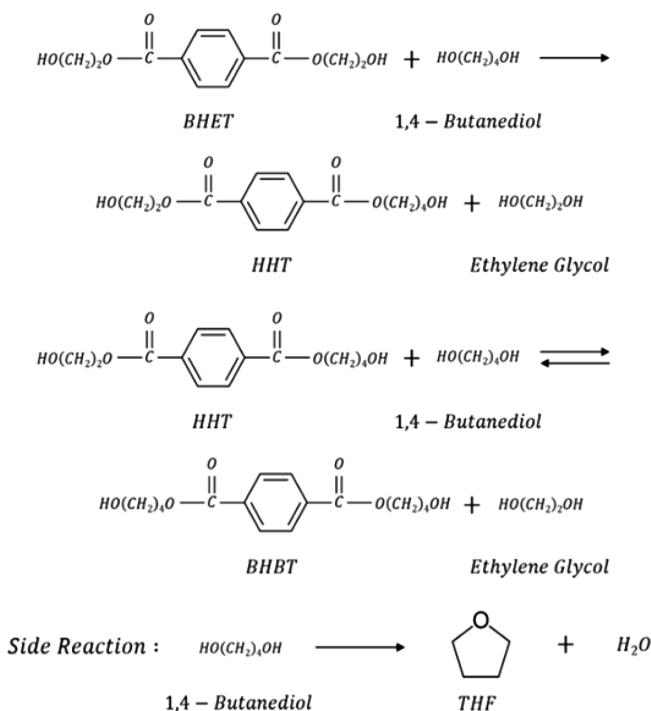


Fig. 1. Reaction scheme for BHBT synthesis from BHET.

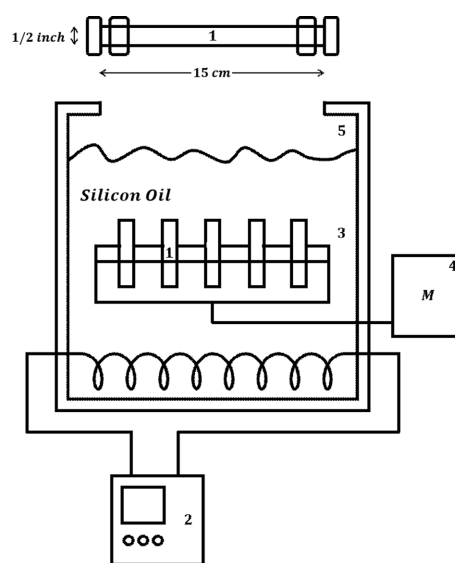


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for BHBT synthesis.

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1. Reactor | 4. Shaker |
| 2. Temp. Controller | 5. Oil Bath |
| 3. Spring Wire Rack | |

나타내었다. 소형 회분식 반응기는 1/2 inch 스테인리스 튜브로 제작한 18 ml 용량의 반응기를 사용하였고, 실험 장치의 반응온도 조절과 유지를 위한 열매유는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd의 silicone Oil (KF-54)을 사용하였다. 실험장치 내 반응기의 온도는 오일의 온도와 동일하다는 가정 하에 실험을 진행하였다.

2-4. 실험방법

반응기 내 BD/BHET의 질량비를 1, 2, 3으로 하였고, 촉매(Zinc Acetate)는 BHET의 1 wt%를 첨가하였다. 이후 정해진 양의 BHET, BD, 촉매가 들어있는 반응기를 오일 교반조에 넣어 반응과 동시에 교반을 하였다. 이때 반응기의 교반속도는 100 rpm으로 하였다. 전체 반응시간은 15분으로 진행하였고, 반응 간격은 2, 3, 6, 9, 12, 15 분으로 진행하였다. 정해진 반응시간에 도달하면 반응기를 냉각수에 담가 15분간 냉각시켜 반응을 종결시켰다. 반응기를 오일 교반조에 넣은 후 반응온도에 도달하여 반응이 개시되는 시점을 1 분으로 가정하여 실험을 진행하였다. 오일 교반조의 설정온도를 190~220 °C로 변화시키고, BHET와 BD의 질량비를 1~3 (BD/BHET)으로 변화시켜 이들 변수들이 EG의 수율, THF 생성 및 BHET의 전환에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

EG 및 THF 생성량을 측정하기 위해 반응물을 DMF (Dimethylformamide)에 용해시켜 GC 분석을 진행하였고, BHET 소모량을 측정하기 위해 THF (Tetrahydrofuran)에 반응물을 용해시켜 LC분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

반응온도, 반응시간, 질량비(BD/BHET)가 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 반응 온도 190, 200, 210, 220 °C에서 반응시간을 2~15분의 시간대에 따라 실험하였다. BD/BHET의 질량 비는 1, 2, 3로 하였고, 촉매인 Zinc Acetate는 BHET의 1 wt%로 하였다. 전환율은 BHET의 ethyl ester기의 소모량을 기준으로 하여 생성된 EG의 양으로 대표될 수 있는데 이를 위해 EG 수율과 BHET 전환율을 반응 척도로 도입하였다. EG수율(wt%)은 이론적으로 얻을 수 있는 최대 EG 양(g)과 실험을 통해 생성된 EG 양(g)의 비로써 식 (1)과 같이 나타내었다. 여기에서 BHET 2 g당 이론적 EG 회수 양은 약 0.98 g이다. BHET의 전환율은 반응한 BHET의 양(g)을 초기에 공급된 BHET의 양(g)으로 나눈 것으로써 식(2)과 같이 나타낼 수 있다. 이러한 EG 수율과 BHET 전환율을 통해 BHBT 생성 반응 진행도를 예측할 수 있다.

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

$$\begin{aligned} \text{Conversion of BHET (wt\%)} \\ = \frac{g(\text{BHET})_0 - g(\text{BHET})_{\text{exp}}}{g(\text{BHET})_0} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

3-1. 반응온도의 영향

반응온도와 시간이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응 온도를 190, 200, 210, 220 °C에서 반응시간을 2~15분의 시간대에 따라 실험하였다. 이 때 BD/BHET의 질량 비는 3으로 하였다. 이번 실험에서 HHT (4-Hydroxybutyl(2-Hydroxyethyl) Terephthalate)와 BHBT를 직접 분석하는데 어려움이 있기 때문에 생성된 EG와

BHET를 통하여 HHT와 BHBT 생성량을 추정하도록 하였다. 에스테르 교환 반응은 BHET가 1,4-BD와 반응하여 EG를 생성하고 HHT로 되는 첫 번째 반응과 이 HHT가 다시 1,4-BD와 반응하여 BHBT가 되는 두 번째 반응으로 이루어져 있다. 따라서 BHET의 소모량은 첫 번째 반응에만 관여하고, 1,4-BD의 소모량은 두 반응 모두에 관여한다. 반응온도와 시간에 따른 EG의 수율 변화와 BHET 전환율을 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 EG의 최대 수율과 BHET의 평형 전환율에 도달하는 시간은 빨

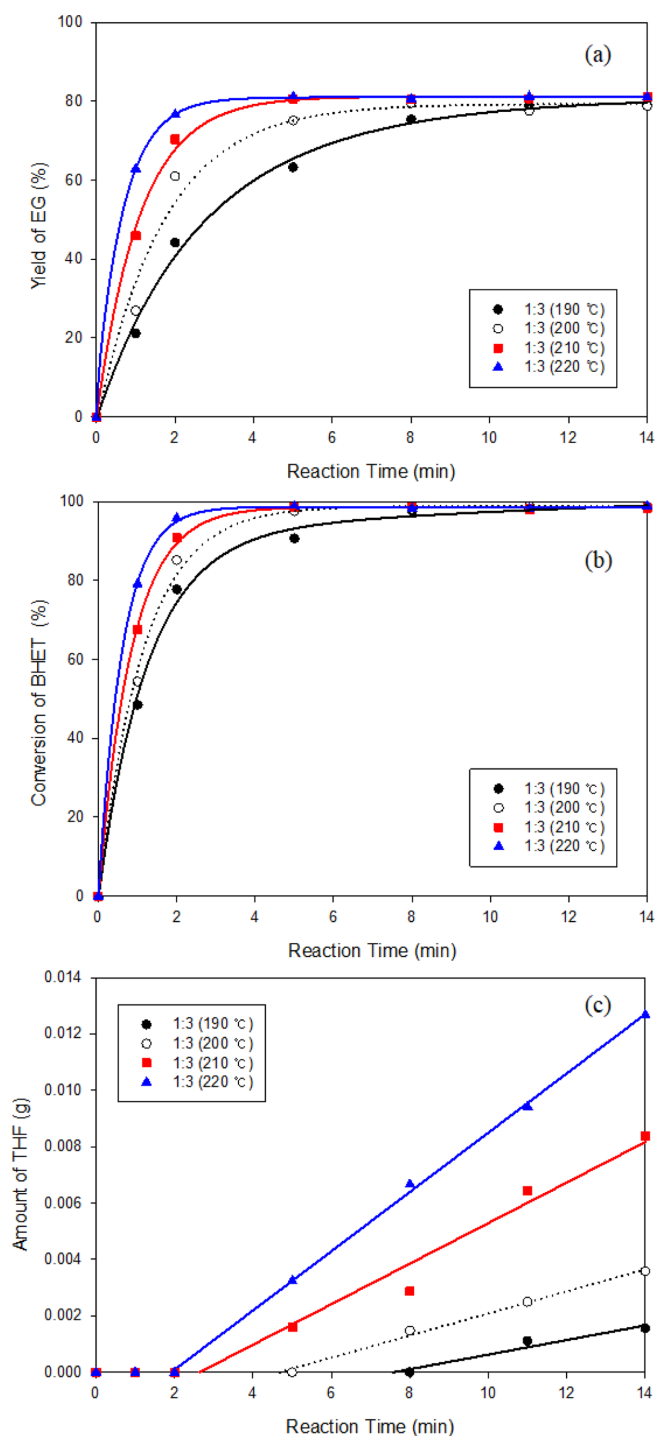


Fig. 3. Temperature effect on the (a) yield of EG; (b) conversion of BHET; (c) amount of THF generated.

라지지만, 각 경우의 평형 전환율은 EG는 80%, BHET는 100% 근처로 큰 차이가 없었다. 이는 첫 번째 반응이 빠르고 거의 비가역 반응인 것을 보여준다고 할 수 있다. 반면 EG 수율은 BHET 전환율에 비하여 반응속도가 느리고 반응평형에 의하여 제한을 받는다. EG는 첫 번째 및 두 번째 반응 모두에서 생성되고, 언급된 바와 같이 첫 번째 반응은 빠른 비가역 반응에 가까우므로, 두 번째 반응이 첫 번째 반응에 비하여 느리고 평형에 의하여 제한을 받는 가역반응인 것을 알 수 있다. 또한 반응 평형이 온도의 영향을 크게 받지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3(c)는 여러 반응온도에서 반응시간에 따른 THF 생성량의 변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 증가할수록 생성되는 THF의 양이 증가하며 반응온도와 반응시간에 따라 일차함수의 형태로 일정하게 증가하였다. 또한 낮은 온도에서는 1,4-BD로부터 THF가 생성되는 데 소요되는 유도시간(induction time)이 크고 반응온도가 증가할수록 유도시간이 감소하는 것을 볼 수 있다.

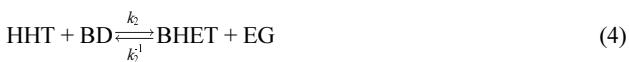
3-2. BD/BHET 원료 질량 비의 영향

반응온도 220 °C에서 BD/BHET 질량비를 1에서 3까지 변화시켜 BD와 BHET의 질량비가 반응기 성능에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4에서 BD/BHET 질량비에 따른 실험 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)는 원료비에 따른 EG의 수율 변화를 보여준다. BD/BHET의 비가 증가할수록 반응속도 및 EG 수율은 전반적으로 증가하였다. 질량비 1에서는 40%의 EG 수율을, 질량비 3에서는 81.5%의 수율을 보였다. Fig. 4(b)는 질량비에 따른 BHET 전환율을 나타내었는데, BHET 전환율은 질량비가 증가할수록 반응속도는 증대하지만 평형 전환율은 100% 근처로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 BHET의 ethyl ester기가 BD의 butyl ester기로 전환되는 반응은 비가역에 가깝기 때문에 BD의 농도에 평형 전환율이 큰 영향을 받지 않는 것으로 추정된다. Fig. 4(c)는 질량비에 따른 THF 생성량을 나타내었다. 반응시간 14분에서 질량비 1에서 THF 생성량은 0.0335 g이고 질량비가 3에서 0.0689 g으로 나타났다. BD/BHET 질량 비가 클수록 증가하는 것으로 나타났으나 반응 유도시간은 모두 2 분 가량으로 나타나 유도시간에는 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

3-3. 에스테르 교환반응 모델

3-3-1. 역반응과 부반응을 고려한 HHT 및 BHBT 생성 반응 모델

BHET와 BD로부터 HHT와 BHBT를 생성하는 에스테르 교환 반응과 부반응으로 1,4-BD에서 THF가 생성되는 반응식은 식 (3)~(5)와 같이 나타낼 수 있다. 앞서 3.1절에서 검토된 바와 같이 반응 (3)는 비가역 반응으로 가정하였다.



BD/BHET의 질량비가 3이고 촉매가 BHET 1 wt%일 때 온도와 시간에 따른 실험결과를 바탕으로 BHET로부터 BHBT를 생성하는 에스테르 교환 반응의 반응속도 모델을 검증하였다. BHET에서 HHT로 전환되는 반응(R_1)과 HHT에서 BHBT로 전환되는 반응(R_2)은 동시에 일어나기 때문에 두 반응을 동시에 고려할 필요가 있다. 본 모델에서는 올리고머화를 무시하였다. 회분식 반응에서 일

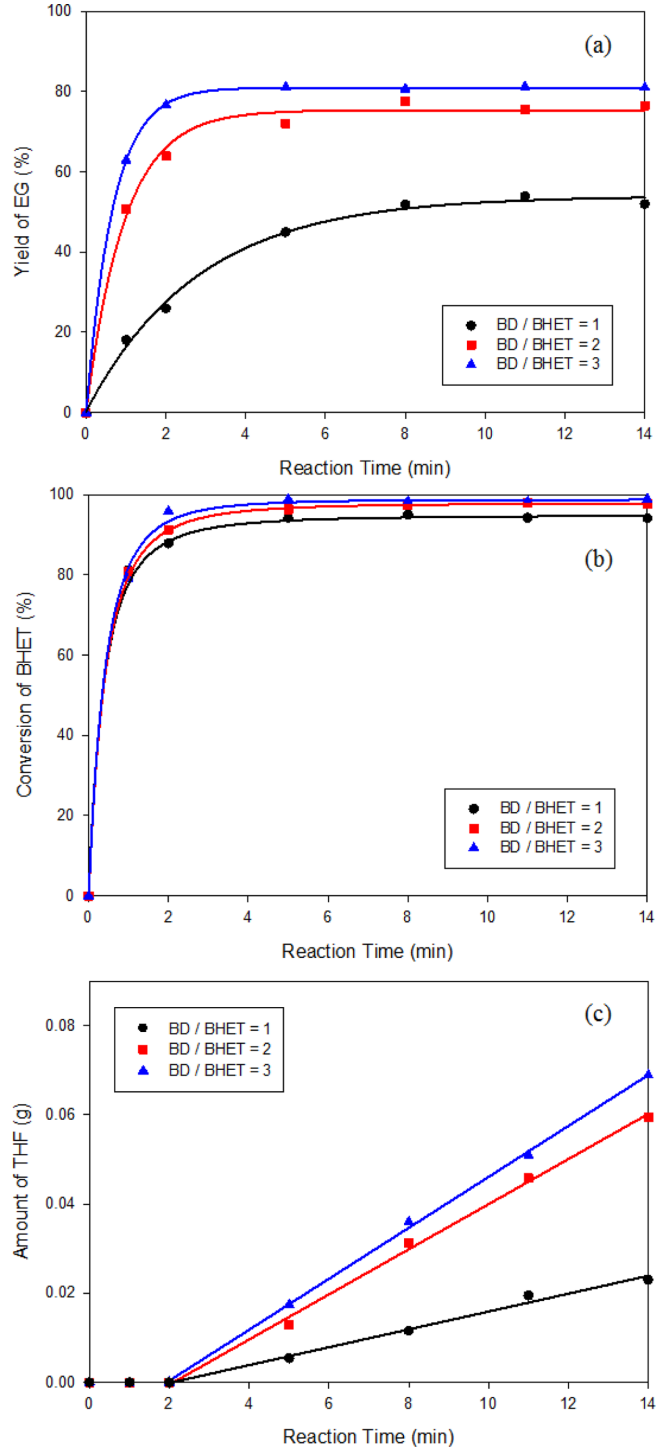


Fig. 4. Effect of 1,4-butanediol/BHET weight ratio on the (a) yield of EG; (b) conversion of BHET; (c) amount of THF generated (Temp.: 220 °C).

어나는 두 반응들의 속도식은 다음과 같이 구성될 수 있다.

$$R_1 = k_1[\text{BHET}][\text{BD}] \quad (6)$$

$$R_2 = k_2[\text{HHT}][\text{BD}] - k_2^{-1}[\text{BHBT}][\text{EG}] \quad (7)$$

$$R_3 = k_3[\text{BD}] \quad (8)$$

여기서 [BHET], [BD], [HHT], [BHBT], [EG]는 성분들의 몰분율을

의미한다. R_1 과 R_2 는 각각 HHT 생성 반응과 BHBT 생성 반응을, R_3 는 THF의 생성 반응의 반응속도를 나타낸다. 이때 각 성분들의 비정상상태 물질수지 식은 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{BHET}]}{dt} = -R_1 \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{BD}]}{dt} = -R_1 - R_2 - R_3 \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{HHT}]}{dt} = R_1 - R_2 \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{BHBT}]}{dt} = R_2 \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{EG}]}{dt} = R_1 + R_2 \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{THF}]}{dt} = R_3 \quad (14)$$

이 모델에서는 식 (14)에 나타난 바와 같이 THF 생성 반응에서의 반응 유도시간은 고려하지 못하였다. 여기서 k_1 과 k_2 는 각각 식 (3)과 식 (4)의 정반응 속도상수이고, K_2 는 식 (4)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_2 = \frac{[\text{BHBT}][\text{EG}]}{[\text{HHT}][\text{BD}]} \quad (15)$$

그러면 두 번째 반응의 역반응속도상수 k_2^{-1} 는 $k_2^{-1} = k_2/K_2$ 로 나타낼 수 있다. 식 (9)~(14)으로 나타낸 미분 방정식을 시간에 대해 풀면 시간에 따른 각 성분의 물분율을 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 BHET, EG 및 THF 물분율 예측 값과 실제 실험 값과의 편차가 최소가 되도록 반응속도상수 k_1 , k_2 , k_3 와 반응평형상수 K_2 를 결정하였다. 이렇게 얻어진 반응속도상수(rate constant)를 Arrhenius 식으로 나타내면 식 (16)와 같이 표현되고, Arrhenius plot을 통해 y축 절편과 기울기로 각 반응의 활성화 에너지(activation energy) E와 빈도인자(frequency factor) k_0 를 구할 수 있다.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (16)$$

각 반응온도에서 구한 반응속도상수와 반응평형상수를 Table 1에 나타내었고, Arrhenius plot은 Fig. 5에 나타내었다. 반응속도상수 k_1 , k_2 , k_2^{-1} , k_3 는 반응온도가 높아질수록 증가하여 실험 결과와 일치하였다. 반응평형상수는 K_2 는 온도에 민감하지 않고, 큰 변화 없이 일정한 경향을 보였다. 이는 온도에 따른 생성물의 최종 수율의 변화가 크지 않아 반응평형상수가 일정하게 나타나는 것으로 추정된다. 각 반응의 빈도인자와 활성화 에너지는 Table 2에 나타내었다. HHT에서 BHBT로 전환되는 반응의 경우, 역반응보다 정반응의 활성화에너지가 낮아 상대적으로 역반응이 쉽게 일어나고 낮은 평형상수를 가진다. 하지만 반응계 내의 1,4-BD가 EG에 비해 과량이기 때문에 HHT보다 BHBT가 많이 생성된다. Fig. 6은 시간에 대

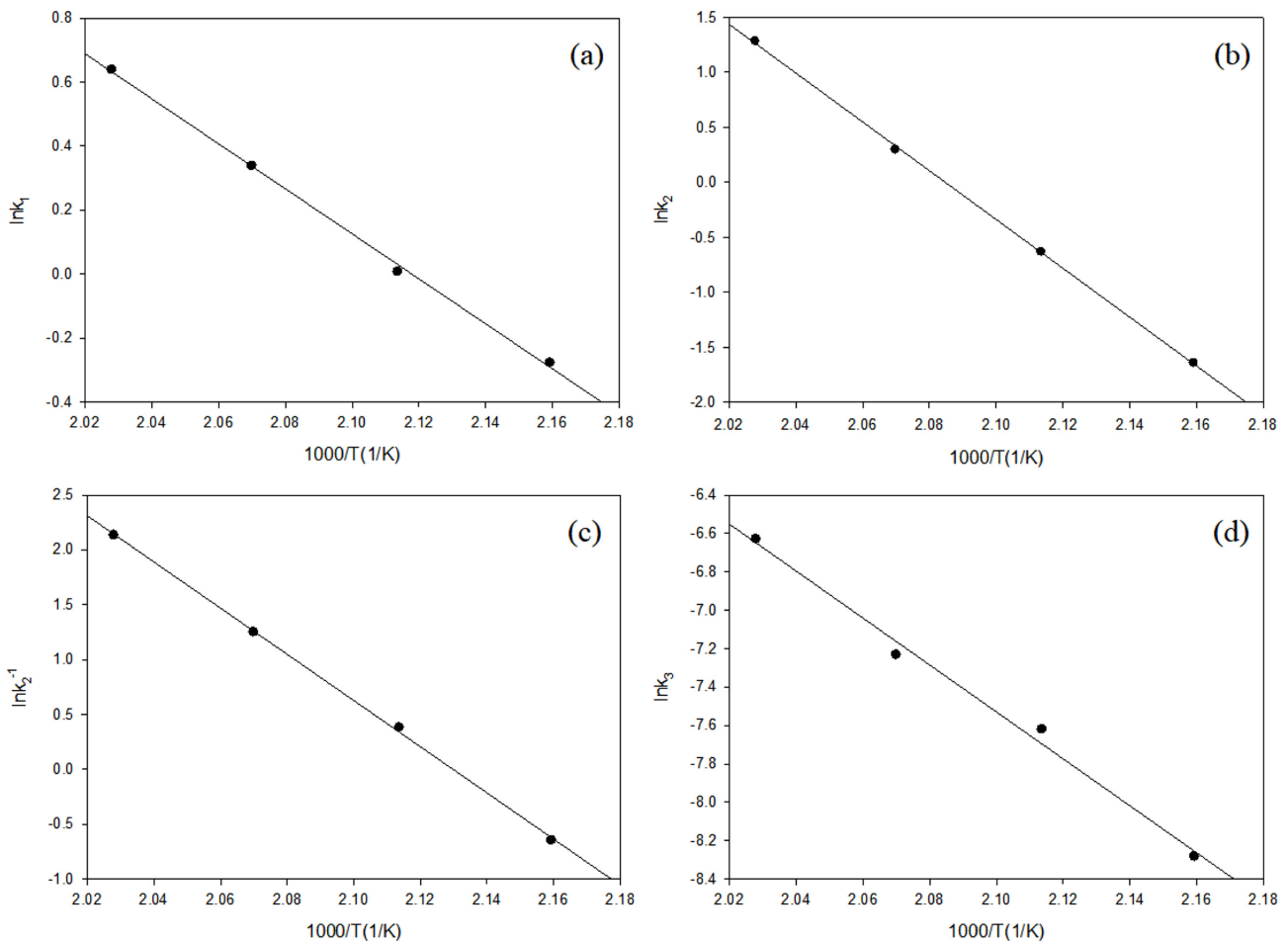
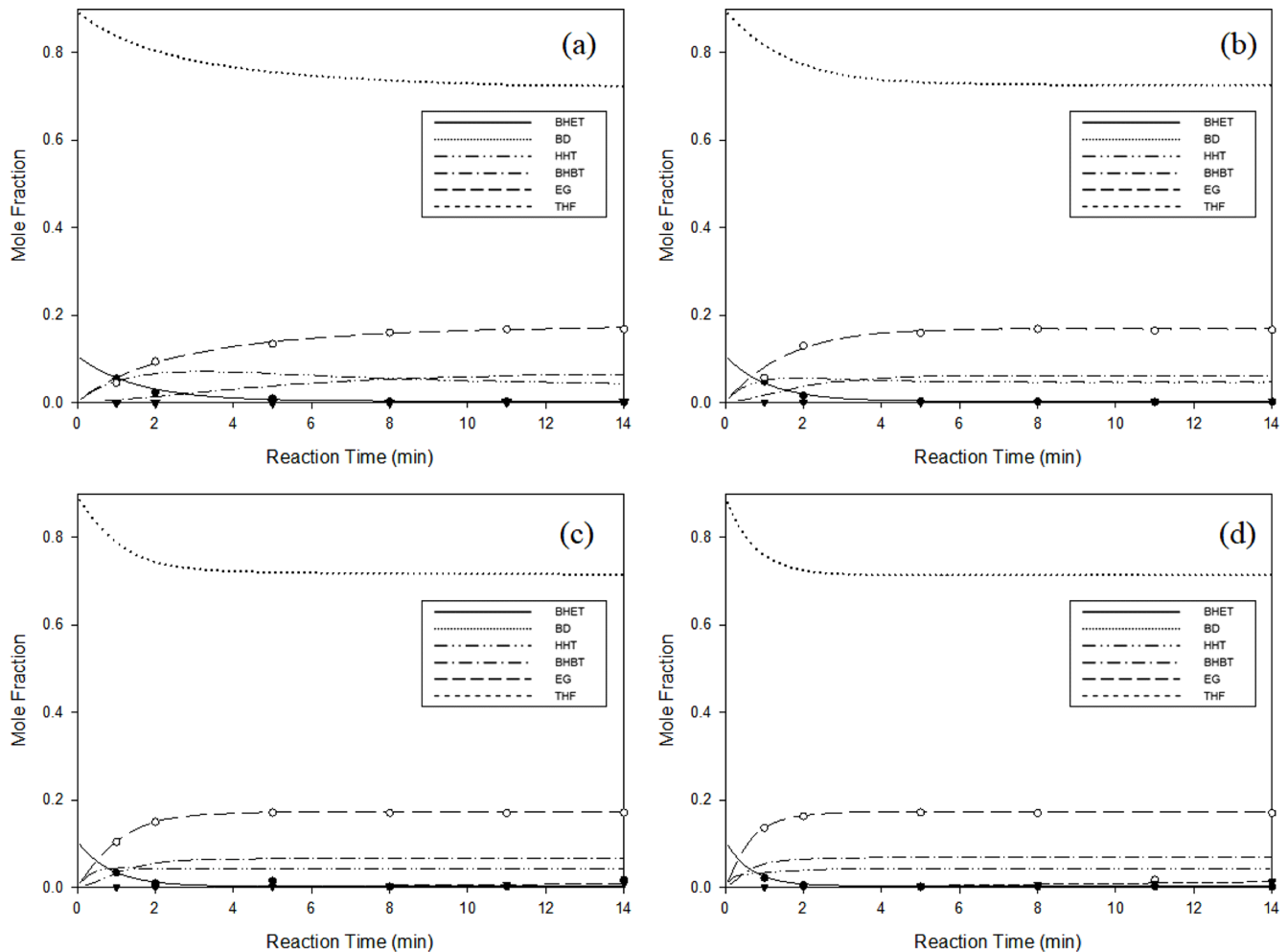


Fig. 5. Arrhenius plot for rate constants of BHBT synthesis : (a) reaction from BHET to HHT; (b) reaction from HHT to BHBT; (c) reaction from BHBT to HHT; (d) for the production of THF.

Table 1. Reaction rate constants and equilibrium constants for the synthesis of BHBT

Temperature (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_2^{-1} (min ⁻¹)	k_3 (min ⁻¹)	K_2
190	0.7589	0.1934	0.5260	0.0003	0.3677
200	1.0089	0.5313	1.4698	0.0005	0.3615
210	1.4044	1.3485	3.5092	0.0007	0.3843
220	1.8970	3.6192	8.4915	0.0013	0.4262

**Fig. 6. Results of fitting (BHET:BD weight ratio 1:3): (a) 190 °C; (b) 200 °C; (c) 210 °C; (d) 220 °C.****Table 2. Activation energies (E) and frequency factors (k_0) from the Arrhenius plot**

	E (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)
k_1	58.4424	2.9197×10^6
k_2	184.5209	1.2427×10^{20}
k_2^{-1}	175.0513	2.9829×10^{19}
k_3	101.6470	7.5982×10^7

한 BHET, 1,4-BD, HHT, BHBT, EG, THF의 몰 분율 변화를 보여 준다. 모델이 예측한 값들이 실험 데이터와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 모델의 모사 결과에 따르면 온도가 증가함에 따라 반응속도도 전반적으로 증가하였다. 반응이 진행됨에 따라 1,4-BD와 BHET의 농도는 감소하고, HHT는 반응 초기에 빠르게 생성된 후 감소하며 BHBT는 초기에 빠른 속도로 생성되지만 10분 후 부터는 일정한 평형 값을 가지는 것으로 나타났다.

3-3-2. 역반응과 부반응을 고려한 에틸에스터 반응 모델

Barandiaran과 Asua [13,14]가 제안한 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응은 다음과 같다.



여기서 E_m 는 methyl ester end group, E_g 는 hydroxyethyl ester end group, EG는 ethylene glycol, M은 메탄올을 나타낸다. 즉 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응을 methyl ester end group이 EG와 반응하는 것으로 본 것이다. 마찬가지로 hydroxyethyl ester end group이 BHET든 HHT든 반응성이 동일하다고 가정하면 BHET와 1,4-BD의 에스테르 교환반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



각 반응이 1차 반응이라고 가정한다면 식 (18)을 다음과 같이 표현

Table 3. Reaction rate constants and equilibrium constants for the synthesis of HBT

Temperature (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_1^{-1} (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	K_1
190	0.3494	0.3804	0.0001	0.9185
200	0.5661	0.6118	0.0003	0.9253
210	0.9106	0.8713	0.0007	1.0451
220	1.4940	1.4423	0.0012	1.0359

할 수 있다.

$$R_1' = k_1'[E_g][BD] - K_1'^{-1}[HBT][EG] \quad (19)$$

또한 1,4-BD의 부반응으로 인한 생성물인 THF의 반응속도식은 다음과 같다.

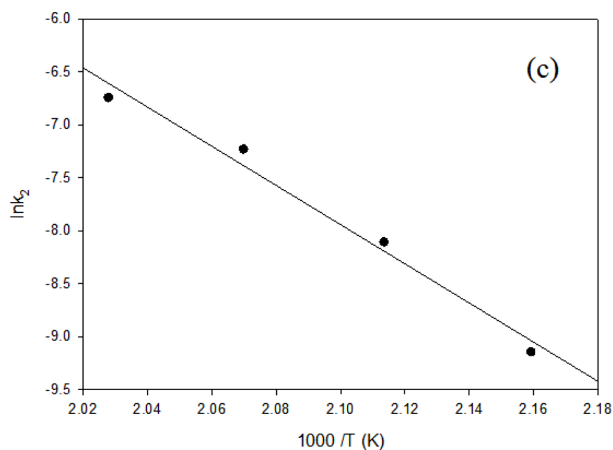
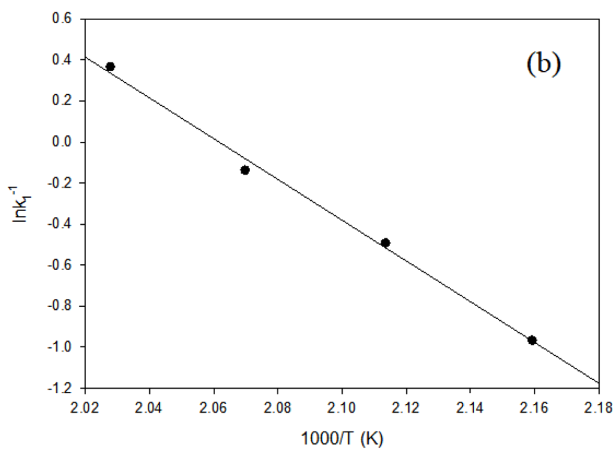
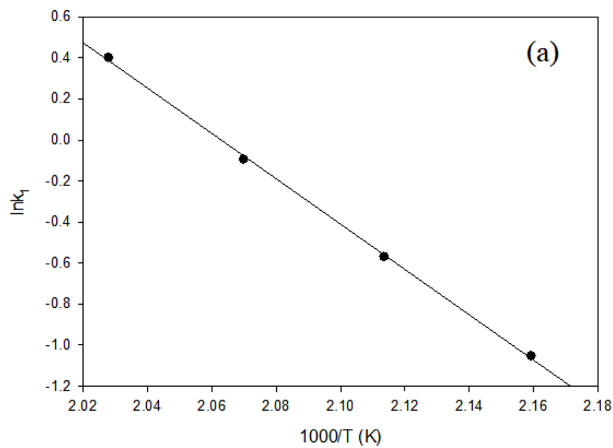


Fig. 7. Arrhenius plot for rate constants of HBT synthesis : (a) E_g to HBT; (b) HBT to E_g ; (c) for the production of THF.

$$R_2' = k_2'[BD] \quad (20)$$

각 성분들에 대한 비정상상태 물질수지식을 기술하였다.

$$\frac{d[E_g]}{dt} = -R_1' \quad (21)$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = -R_1' - R_2' \quad (22)$$

$$\frac{d[HBT]}{dt} = R_1' \quad (23)$$

$$\frac{d[EG]}{dt} = R_1' \quad (24)$$

$$\frac{d[THF]}{dt} = R_2' \quad (25)$$

여기서 E_g 는 hydroxyethyl ester end group, HBT는 hydroxybutyl ester end group를 나타낸 것이다. k_1' 은 식 (18)와 같이 정반응 속도 상수이고, K_1' 은 식 (18)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_1' = \frac{[HBT][EG]}{[E_g][BD]} \quad (26)$$

그러면 첫 번째 반응의 역반응속도상수 $k_1'^{-1}$ 은 k_1'/K_1' 로 나타낼 수 있다. 온도에서의 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_1' , k_2' , K_1' 실험 데이터를 제시된 모델로 각각의 반응온도에서 구하여 Table 3에 나타내었다. 반응 k 값을 가지고 Arrhenius plot을 하여 Fig. 7에 나타내었고 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값을 얻어 Table 4에 나타내었다. Fig. 8는 시간에 따른 HBT, EG, THF 성분의 몰 분율 변화를 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 반응 속도가 증가하였고 반응 시간이 증가할수록 THF의 생성량이 증가하였다. 모델로부터 예측된 결과와 3.1. 절의 실험결과가 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

단기적으로 사용되고 버려진 폐 PET로부터 장기수명 제품인 PBT를 생산하도록 하는 보다 진보된 PET 재활용 방법에 대하여 연구하였다. PET 단량체의 하나인 BHET를 1,4-BD를 이용하여 에스테르 교환 반응을 거쳐 PBT의 단량체인 BHBT를 제조하는 것이다. 본 연구에서는 BHET와 1,4-BD의 에스테르 교환 반응에 의한

Table 4. Activation energies (E) and frequency factors (k_0) from the Arrhenius plot

	E (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)
k_1	91.7699	7.7426×10^9
k_1^{-1}	82.5988	7.8563×10^8
k_2	153.9753	2.7577×10^{13}

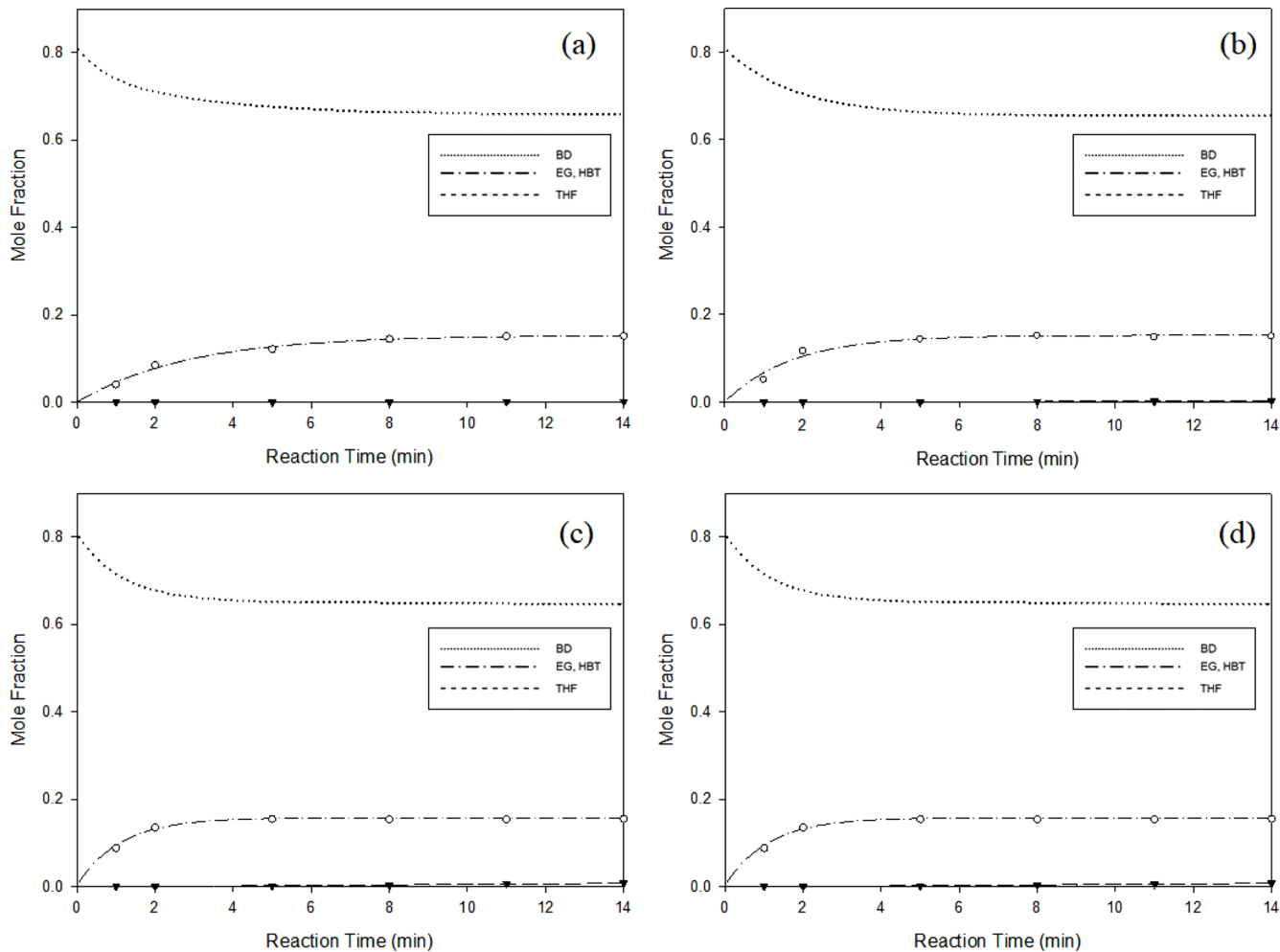


Fig. 8. Results of fitting (E_g to HBT): (a) 190 °C; (b) 200 °C; (c) 210 °C; (d) 220 °C.

PBT의 원료물질인 BHBT 제조방법에 대해 반응의 특성 및 kinetics를 조사하였다.

전체 에스테르 교환반응에서 BHET로부터 HHT가 생성되는 첫 번째 반응이 HHT로부터 BHBT가 생성되는 두 번째 반응에 비하여 반응속도가 크고, 비가역 반응인 것으로 나타났다. 이에 비해 두 번째 반응은 반응속도가 느리고 반응평형에 제한을 받는 가역반응으로 나타났다. 두 번째 반응의 반응 평형점은 원료비 BD/BHET 비에 의해 큰 영향을 받으나 반응온도에는 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 THF 생성 반응은 THF가 처음 생성되는 데 걸리는 유도시간이 존재하였고 이후 시간에 대하여 선형적으로 증가하였다. 반응온도가 증가할수록 유도시간이 줄어들었고 THF 생성속도도 증가하였다. 반응원료비는 유도시간에는 영향을 주지 않았으나 THF 생성속도는 1,4-BD가 증가함에 따라 증가하였다.

BHET의 에스테르 교환 반응을 BHET에서 HHT를 거쳐 BHBT의 두 단계로 진행하는 것으로 본 반응 모델과 hydroxyethyl ester end group이 hydroxybutyl ester end group으로 치환되는 반응으로 본 반응모델을 제시하였다. 각 반응들의 활성화 에너지와 frequency factor들을 구하였으며, 제안된 반응모델들이 실험 결과를 잘 예측하는 것을 확인할 수 있었다. 제안된 반응모델들이 보다 효율적으로 PET로부터 PBT prepolymer를 제조하는 공정 개발의 기초 자료로서 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Imran, M., Kim, B., Han, M., Cho, B. G. and Kim, D. H., "Sub- and Supercritical Glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) Into the Monomer Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate(BHET)," *Polymer Degradation and Stability*, **95**(9), 1686-1693(2010).
2. Yoshioka, T. Grause, G. in Scheirs J. and Kaminsky, W., (Ed.), "Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels," Chichester, UK: John Wiley & Sons, 642-643(2006).
3. Imran, M., Lee, K. G., Imtiaz, Q., Kim, B. K., Han, M., Cho, B. G. and Kim, D. H., "Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**(1), 824-828(2011).
4. Han, M., Kang, K. and Song, J., "Chemical Recycling Technology from Polyester Wastes," *Elastomers and Composites*, **47**(2), 96-103(2012).
5. Achilias, D. S. and Karayannidis, G. P., "The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development," *Water Air Soil Pollute:Focus* **4**(4-5), 385-96(2004).
6. Kim, S. and Han, M., "A Methanolysis Process for Recycling Polyester Oligomer Waste," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 53-58(2004).

7. Kim, J., Jeong, D., Son, C., Lee, Y., Kim, E. and Moon, I., "Synthesis and Applications of Unsaturated Polyester Resins Based on PET Waste," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 1076(2007).
8. Hwang, H., Kim, B., Woo, D. and Han, M., "Depolymerization of PET by Ethylene Glycol," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 683-687(2009).
9. Jo, S., Kim, G., Cho, M., Han, M. and Kang, K., "Feedstock Recycling Technology from Polyester Wastes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1), 17-25(2014).
10. Kulkarni, N. G., Avadhani, C. V. and Sivaram, S., "Efficient Method for Recycling Poly(ethylene terephthalate) to Poly(butylene terephthalate) Using Transesterification Reaction," *Journal of Applied Polymer Science*, **91**(6), 3720-3729(2004).
11. Mansour, S. H. and Ikladios, N. E., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol," *Polymer Testing*, **21**(5), 497-505(2002).
12. Cho, M., Yang, J., Noh, S., Joe, H. and Han, M., "Production of PBT(polybutylene terephthalate) Oligomer from Recycled PET (polyethylene terephthalate)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 437-442(2016).
13. Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., "Kinetic Analysis of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Semibatch Reactor," *Journal of Polymer Science*, **27**(13), 4241-4255(1989).
14. 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).