

Dimethyl terephthalate와 ethylene glycol의 에스테르 교환 반응

이진홍 · 조임표 · 조상환 · 조민정 · 한명원[†] · 강경석*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
*(주) 시온텍
305-500 대전광역시 유성구 용산동 530
(2012년 9월 21일 접수, 2012년 10월 27일 채택)

Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol

Jinhong Lee, Impyo Cho, Sanhwan Jo, Minjung Cho, Myungwan Han[†] and Kyungsuk Kang*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea
(Received 21 September 2012; accepted 27 October 2012)

요 약

본 연구에서는 촉매로 zinc acetate를 사용하였고 dimethyl terephthalate(DMT)와 ethylene glycol(EG)의 에스테르 교환을 통하여 polyethylene terephthalate(PET)의 단량체인 bishydroxyethyl terephthalate(BHET)를 생성하는 반응에 대하여 알아보았다. 기존의 kinetics 연구는 에스테르 교환 반응에서 생성되는 메탄올이 반응계에서 제거되는 회분식 공정을 바탕으로 하여 이때 제거된 메탄올 양을 측정하여 역반응이 무시된 반응 kinetics 모델을 구성하였다. 본 연구에서는 회분식 반응을 통하여 DMT와 메탄올의 양을 정량하여, 역반응을 고려한 보다 정확한 kinetics 모델을 제안하였고, 제안된 모델의 예측값들이 실험값들과 잘 일치하는 것을 보였다. 또한 모델과 실험값을 분석하여 여러 공정 변수들이 에스테르 교환 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract – The kinetics of the transesterification of dimethyl terephthalate (DMT) with ethylene glycol (EG) was studied in a batch reactor. Bishydroxyethyl terephthalate (BHET), which is poly(ethylene terephthalate) (PET) 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 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: DMT, EG, Transesterification, Kinetics, BHET

1. 서 론

Polyethylene terephthalate (PET)는 dimethyl terephthalate (DMT) 또는 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)의 중합에 의해 제조되는 포화 폴리에스테르이며, 합성섬유, 필름, 포장용기 등의 원료로 널리 사용된다. 현재 전세계적으로 약 1천 3백만 톤이 생산되고 있으며 그 수요가 꾸준히 늘어나고 있다[1]. PET에 관한 연구는 1950년대 이후부터 시작되어, 80년대 초-중반 Ravindranath, K. and Mashelkar[2]에 의해 PET 중합반응공정의 모델링 및 해석에 관한

연구가 수행되었고, 80년대 후반부터 현재에 이르기까지 각 단계에 대한 반응기의 모델링이 이루어졌다[3]. PET의 제조공정을 크게 구분하면 melt transesterification 또는 direct esterification, prepolymerization, melt condensation의 3단계로 나누어진다. 이때 1단계 반응은 TPA와 EG의 직접 에스테르화 반응에 의하여 bishydroxyethyl terephthalate (BHET)를 합성하는 방법과 DMT와 EG 간의 에스테르 교환 반응에 의하여 BHET를 합성하는 방법으로 나누어진다. Rod 등[4]은 직접 에스테르화 반응은 고체상인 TPA와 액체상인 EG 간의 반응이기 때문에 TPA의 용해가 반응성의 주요 관건인 반응계의 불균일성으로 인하여 반응이 복잡한 형태로 진행됨을 보고한 바 있다. TPA의 입자크기 역시 용해성으로 인해 반응속도에 영향을 준다고 보고하였다. 본 연구에서는 DMT와 EG를 사용한 에스테르 교환 반응을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

*이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

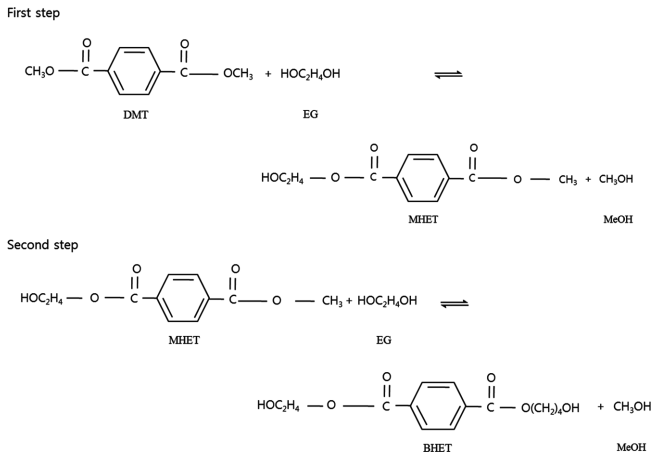


Fig. 1. Reactions scheme for BHET synthesis from DMT.

통하여 PET의 단량체인 BHET를 생성하는 반응에 대하여 조사하였다. 촉매로는 zinc acetate를 사용하였다. DMT와 EG의 에스테르 교환은 두 단계로 이루어진다. 첫 단계에서는 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응에 의하여 methyl hydroxyethyl terephthalate (MHET)와 메탄올이 생성되고, 두 번째 단계에서는 MHET가 EG와 에스테르 교환하여 BHET와 메탄올이 형성된다(Fig. 1 참조).

기존의 에스테르 교환 반응의 반응속도론 연구는 반회분식 반응기에서 MHET 및 BHET를 생성하며 축합물로 나오는 메탄올이 제거되는 공정을 바탕으로 하고 있다. 이때 반응기는 반회분식으로 액상에서 생성되는 메탄올을 반응기에서 제거하고 이를 수집하여 메탄올의 양을 측정하였다[8-12]. 이 측정된 메탄올 양을 가지고 반응 속도 모델을 구성하였다. 반회분식 반응기 모델은 생성된 메탄올이 반응계에서 완전히 제거되는 것으로 가정하여 역반응을 무시하였다. 따라서 이 반응 모델은 반응종류 등 역반응도 고려되어야 하는 경우 사용되기 어렵다. 본 연구에서는 소형 회분식 반응기를 통하여 DMT와 메탄올의 양을 정량하여 생성되는 MHET와 BHET를 추정하여 보다 정확한 반응 kinetics를 조사하였다. 소모되는 DMT의 양과 부산물로 나오는 메탄올의 양을 GC로 분석하였다. 이 분석 결과를 바탕으로 kinetic 모델들을 구성하였고 여러 공정 변수들이 MHET 및 BHET의 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 출발물질로는 DMT (Sigma-Aldrich 사, 순도 99%), EG (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. 실험장치

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

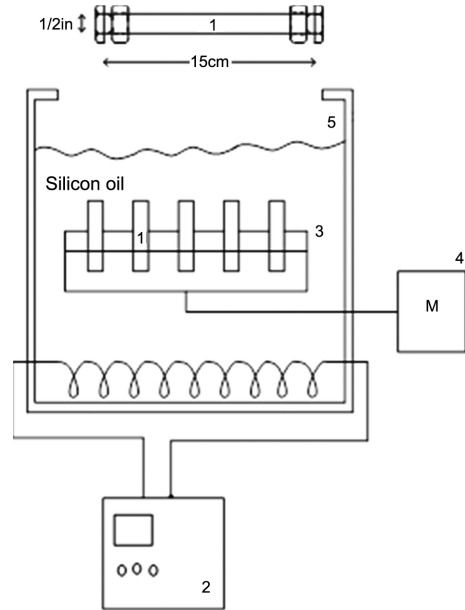


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

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

량의 소형 회분식 반응기를 사용하였다. 본 실험에 대한 실험장치는 Fig. 2에 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. 실험방법

반응기 안에 EG/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. 교반기가 있는 오일 교반조의 설정온도를 변화시키며 온도에 대한 영향을 알아 보았고 DMT와 EG의 몰 비를 변화시키면서 실험하여 MHET, BHET 생성에 미치는 영향을 알아보았다. 이때 교반 속도는 100 rpm으로 하였다. 반응이 끝난 후, 반응기를 빠르게 냉각수에 담가 15분 정도 식힌 후 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 BHET의 양을 측정하기 위해 DMF에 반응 생성물을 넣어 용해시킨 후 DMT와 메탄올 양을 GC분석을 통하여 측정 하였다. 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 올려준다.

3. 결과 및 토론

3-1. 반응온도, 반응시간, EG/DMT 몰 비율의 영향

에스테르 교환 반응에 대한 반응온도, 반응시간, EG/DMT의 몰

비가 미치는 영향을 알아보기 위해 반응온도를 160, 180, 200, 220 °C에서 반응시간을 3~240분의 시간대에 따라 실험하였다. EG/DMT의 몰 비는 2, 3, 4로 하였다. 전환율은 methyl ester 말단기의 소모량을 기준으로 하였다. 메탄올은 methyl ester 말단기와 hydroxyl 말단기가 반응한 축합물이므로 메탄올 생성량과 methyl ester 말단기의 전환율이 일치한다고 볼 수 있다[5]. 메탄올의 수율은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 메탄올 양과 실험을 통해 생성된 메탄올 양의 비로 나타내었다.

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

반응온도와 반응시간에 따라서 BHET와 함께 생성되는 부산물인 메탄올의 수율과 DMT의 전환율은 Fig. 3에 나타내었으며, 이때 EG/DMT 몰 비는 2이다. 메탄올의 수율과 DMT의 전환율은 GC를 통하여 분석하였다. 160 °C에서 메탄올 수율과 DMT 전환율이 가장 낮았으며, 220 °C에서 가장 높았다. 그러나 DMT의 온도에 따른 전환율의 차이는 미세하게 나타났다. 실험영역 내의 모든 반응온도에서 반응시간 30분을 전, 후로 메탄올 수율과 DMT 전환율은 평형상태에 도달하였다. 반응 온도가 증가할수록 반응속도가 증대하였고 평형 상태에 보다 빠르게 도달하였다. Fig. 4는 반응온도는 200 °C로 고정하고 EG/DMT의 몰 비를 다르게 하였을 때 메탄올의 수율

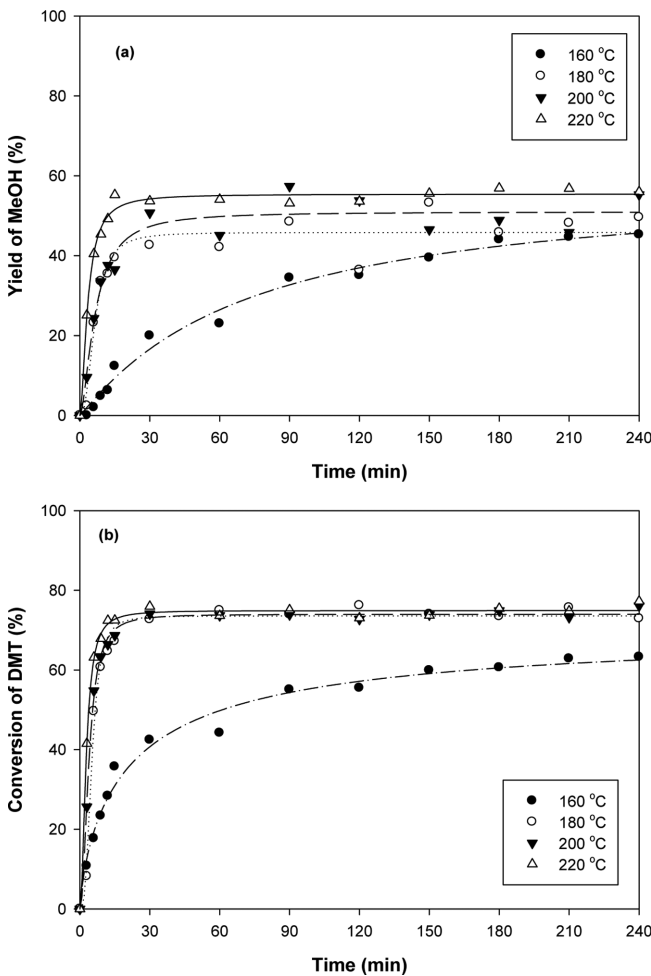


Fig. 3. Effect of reaction temperature on (a) methanol yield and (b) DMT conversion (EG/DMT: 2).

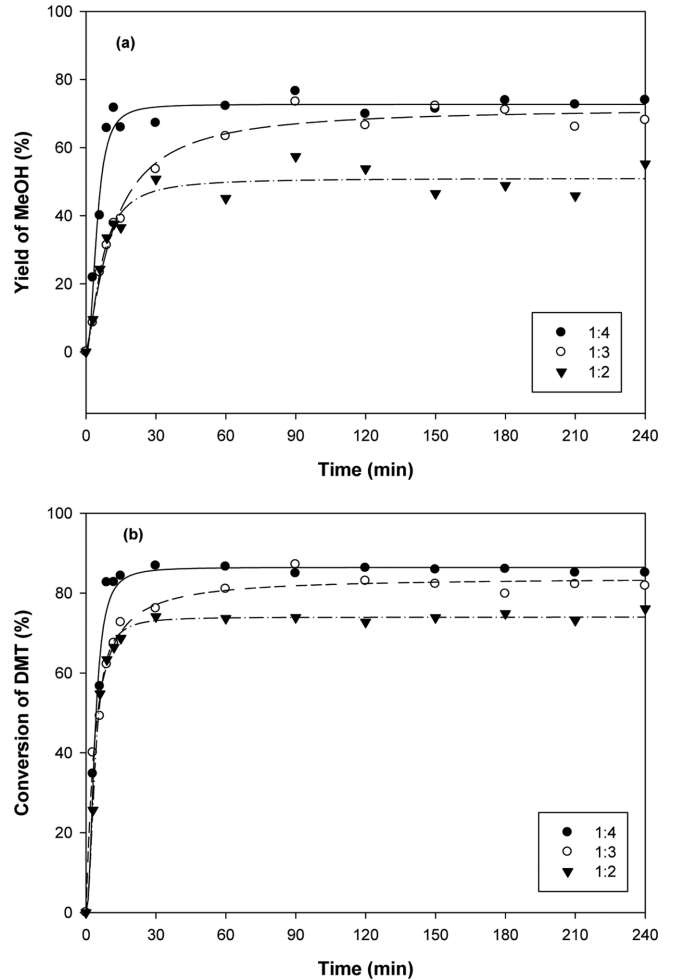


Fig. 4. Effect of EG/DMT molar ratio on (a) methanol yield and (b) DMT conversion (Temp.: 200 °C).

과 DMT의 전환율의 변화를 보여준다. EG/DMT의 몰 비를 증가시켰을 때 메탄올의 수율과 DMT의 전환율 모두 증가하는 것으로 나타났다. 이는 반응이 가역적이어서 반응물의 농도가 높을수록 정반응이 우세하여 높은 전환율을 얻을 수 있기 때문이다. 그리고 EG의 hydroxyl 말단기의 반응성이 MHET, BHET, oligomer 등의 hydroxyl 말단기 반응성 보다 두 배 크므로 반응물 중 EG의 양이 DMT 보다 많을수록 반응은 가속화된다.

3-2. 역반응을 고려한 MHET 및 BHET 생성 반응모델

전체 반응은 축매에 의한 반응속도 차이는 있으나 DMT와 EG의 1차반응으로 알려져 있다[6]. 그 동안의 연구들[8-12]에서 BHET와 함께 생성되는 부산물인 메탄올을 반응 중에 지속적으로 회분식 반응기 밖으로 제거를 하기 때문에 반응기내에서의 역반응은 고려하지 않았다. 하지만 본 연구에서는 회분식 반응기를 통하여 반응기 내에서 메탄올을 제거하지 않고 반응을 진행하여 역반응을 고려하였다.

EG/DMT의 몰 비는 4일 때 메탄올의 수율과 DMT의 전환율이 가장 높으나 몰비가 클수록 반응생성물인 BHET와 같이 미반응 EG의 생성량이 많아지기 때문에 추후 공정에서 EG의 제거에 어려움이 있기에 EG/DMT의 몰 비는 2로 하였다. 축매는 DMT의 0.1 wt%

로 하여 온도와 시간에 따른 반응 실험을 통하여 다음과 같은 에스테르 교환 반응의 반응속도 모델을 제안하였다. DMT에서 MHET로 전환되는 반응(R1)과 MHET에서 BHET로 전환되는 반응(R2)이 동시에 일어나기 때문에 두 반응을 동시에 고려해주어야 한다. 본 모델에서 올리고머의 생성은 고려하지 않았다. 회분식 반응에서 일어나는 두 반응들의 속도식은 다음과 같다.

$$R1 = k_1[DMT][EG] - k_1^{-1}[MHET][CH_3OH] \quad (2)$$

$$R2 = k_2[MHET][EG] - k_2^{-1}[BHET][CH_3OH] \quad (3)$$

위 반응속도식에서 [DMT], [EG], [MHET], [BHET], [MeOH]은 각 성분들의 몰 분율을 나타낸다. 이 때 회분식 반응기 내의 각 성분들의 시간에 따른 변화는 다음의 미분방정식들로 표현된다.

$$\frac{d[DMT]}{dt} = -R1 \quad (4)$$

$$\frac{d[EG]}{dt} = -R1 - R2 \quad (5)$$

$$\frac{d[MHET]}{dt} = R1 - R2 \quad (6)$$

$$\frac{d[BHET]}{dt} = R2 \quad (7)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = R1 + R2 \quad (8)$$

Table 1. Reaction rate constants for the synthesis of BHET

Temperature (°C)	K_1 (min ⁻¹)	K_1^{-1} (min ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	K_2^{-1} (min ⁻¹)
160	1.6523	2.5653	0.4819	0
180	9.7086	5.0268	3.8827	14.5904
200	12.4049	6.1452	3.7423	7.2793
220	20.2865	10.4725	15.1435	12.7388

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

$$K_1 = \frac{[MHET][CH_3OH]}{[DMT][EG]} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[BHET][CH_3OH]}{[MHET][EG]} \quad (10)$$

이상에 나타난 미분 방정식을 시간에 대해 풀면 시간에 따른 각 성분의 몰분율들을 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 메탄올 및 DMT 몰분율 예측값들이 실제 실험값들과의 편차가 최소가 되도록 k_1 , k_2 , k_1^{-1} , k_2^{-1} 을 결정하였다. 이렇게 얻어진 반응속도상수를 Arrhenius 식으로 나타내면 $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 로 표현되고, Arrhenius plot을 그려 기울기와 y축 절편으로 각 반응의 빈도인자 k_0 와 활성화 에너지 E 를 구할 수 있다. 각 반응온도에서 구해진 반응속도 상수들을 Table 1에 나타내었고 Arrhenius plot은 Fig. 5에 나타내었다. 각 반응의 활

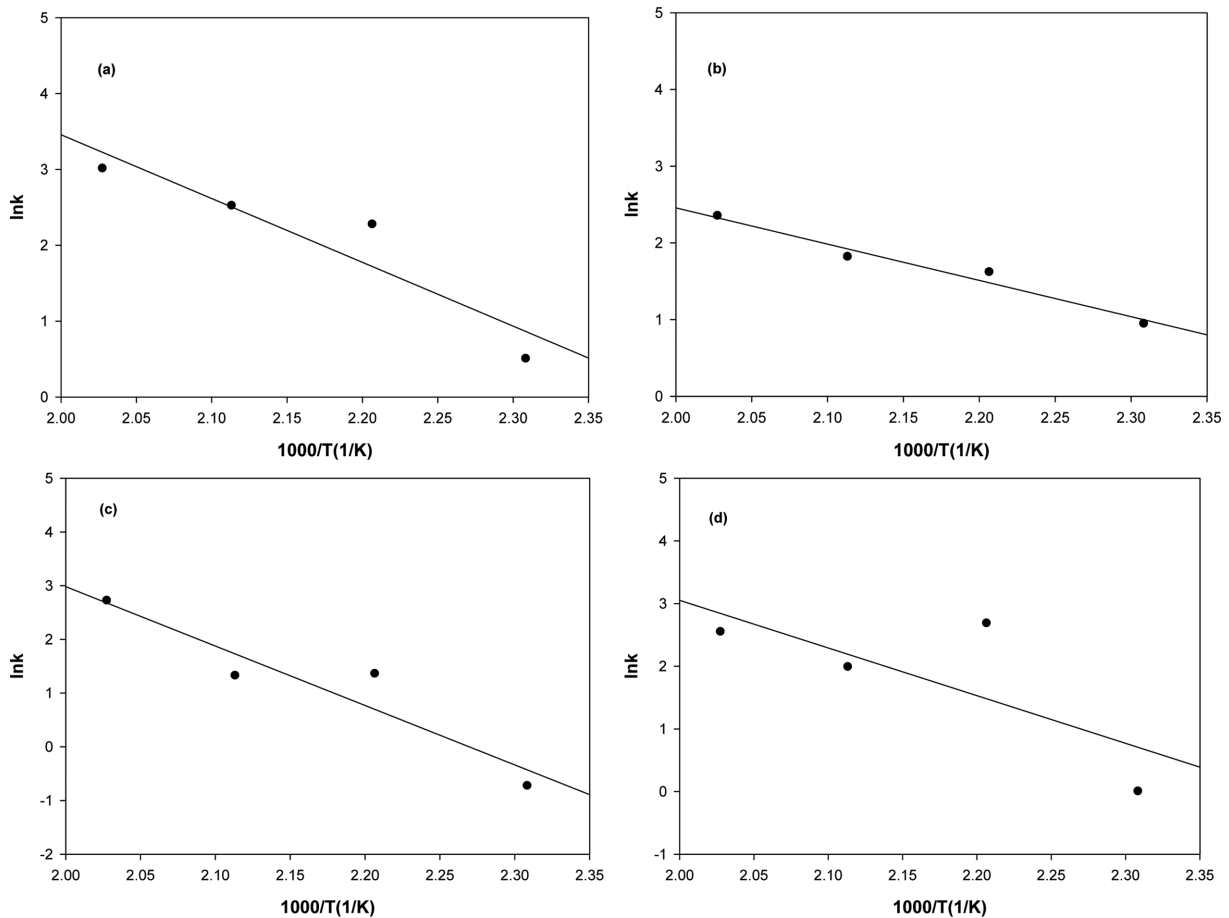


Fig. 5. Arrhenius plot for the transesterification reaction model: (a) reaction from DMT to MHET; (b) reaction from MHET to DMT; (c) reaction from MHET to BHET; (d) reaction from BHET to MHET.

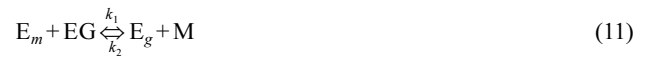
Table 2. Activation energies (E) and frequency factors (K₀) from the Arrhenius plot

	E (kJ/mol)	K ₀ (min ⁻¹)
k ₁	69.9	6.37×10 ⁸
k ₁ ⁻¹	39.3	1.50×10 ⁵
k ₂	92.0	8.01×10 ¹⁰
k ₂ ⁻¹	63.2	8.5×10 ⁷

성화 에너지와 빈도 인자 값은 Table 2에 나타내었다. Fig. 6은 DMT, MHET, BHET, MeOH 성분들의 시간에 대한 몰 분율 변화를 보여 준다. 제안된 반응속도 모델에 의해 예측된 값들이 실험 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 반응이 진행됨에 따라 DMT 농도는 감소하고, MHBT는 증가 후 감소하여 일정한 평형값을 가지며, BHET는 증가하여 일정한 평형농도를 갖는 것을 볼 수 있다. 반응 온도가 증가할수록 중간 생성물인 MHET의 평형 농도는 상대적으로 점점 감소하고, BHET의 평형농도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 6에서 보여지듯이, 실험한 모든 반응온도에서 MHET 평형 농도가 BHET 평형농도보다 큰 것으로 나타났다. 즉 회분식 반응기에서는 역반응의 영향이 매우 큰 것을 볼 수 있다. 이는 반회분식 반응기에서도 메탄올이 완전히 제거되지 않으면 역반응의 영향을 무시하기 어렵다는 의미가 된다.

3-3. 역반응을 고려한 메틸에스터 반응모델

DMT와 EG의 에스테르 교환 반응을 메틸에스터 그룹이 EG와 반응하는 것으로 볼 수 있다. Lei. and Choi[7]는 DMT와 EG를 반응시켜 BHET를 생성할 때 제거되는 메탄올에 의한 반응물의 부피감소를 고려하여 속도식을 제안하였고, DMT의 한쪽 말단기인 메틸에스터 그룹과 EG의 말단기인 hydroxyl group이 반응(1단계 반응)하여 중간 생성물인 MHET를 생성하고 이어 MHET의 말단기인 메틸에스터 그룹과 또 다른 EG가 반응(2단계 반응)하는 모델을 제안하였다. 메틸에스터 그룹이 MHET이든 BHET이든 그 반응성이 같다고 가정하면 EG를 사용한 에스테르 교환 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 E_m은 methyl ester end group, E_g는 hydroxyethylester end group, EG는 ethylene glycol, M은 메탄올을 나타낸다. 반응속도가 각 성분들의 1차에 비례한다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R1 = k_1[E_m][EG] - k_1^{-1}[E_g][CH_3OH] \tag{12}$$

각 성분들에 대한 비정상상태 물질수지식을 기술하였다.

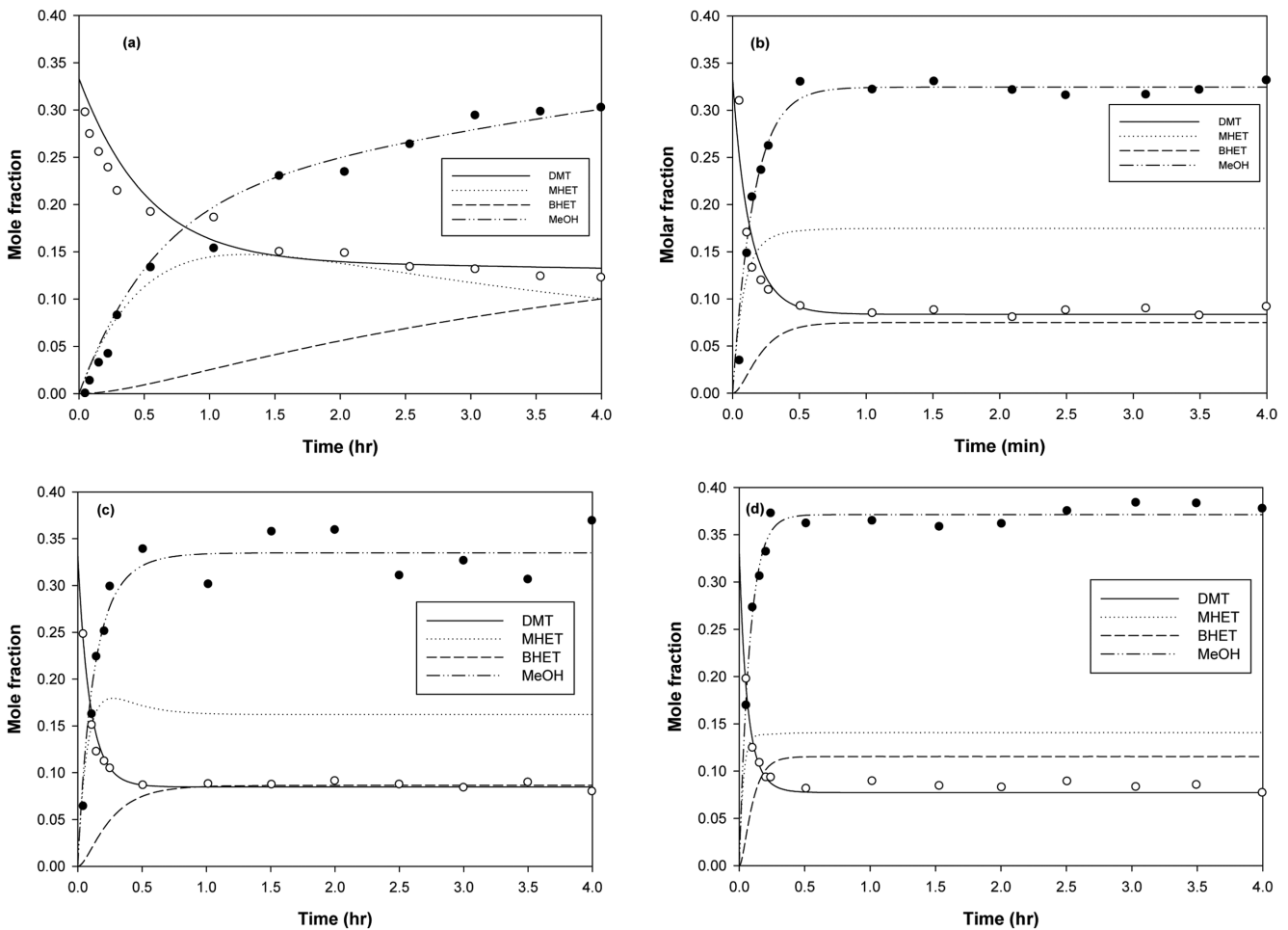


Fig. 6. Results of fitting (DMT:EG molar ratio 1:2) : (a) 160 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C; (d) 220 °C.

Table 3. Reaction rate constants for the synthesis of hydroxylethyl ester end group

Temperature (°C)	K_1 (min ⁻¹)	K_1^{-1} (min ⁻¹)
160	0.7523	0.9955
180	6.0383	8.1335
200	6.9726	6.7903
220	14.5349	9.1553

$$\frac{d[E_m]}{dt} = -R1 \quad (13)$$

$$\frac{d[E_g]}{dt} = R1 \quad (14)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = R1 \quad (15)$$

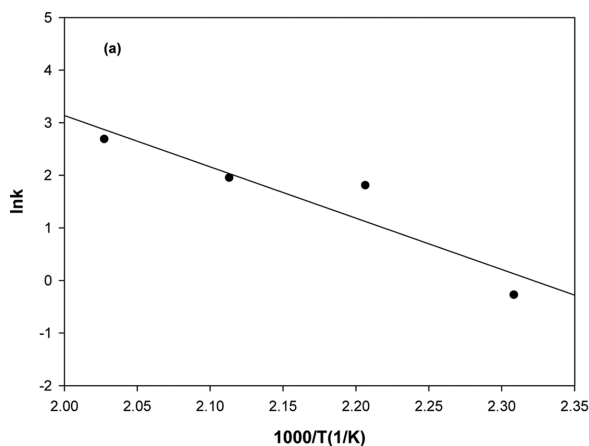
k_1 은 식 (12)와 같이 정반응 속도상수이고, K_1 은 식 (12)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_1 = \frac{[E_g][CH_3OH]}{[E_m][EG]} \quad (16)$$

첫 번째 반응의 역반응 속도상수는 k_1^{-1} 는 $k_1^{-1} = k_1/K_1$ 로 나타낼 수 있다. 온도에서의 각 반응의 k 값을 구하면 그로부터 Arrhenius plot을 그려 기울기와 y 축 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 Fig. 7에 나타내었다. 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값을 얻어 Table 4에 나타내었다. Fig. 8에서는 반응 시간에 따른 E_g 와 MeOH 성분의 몰분율의 변화를 보여준다. 제안된 반응속도 모델에 의해 예측된 값들이 실험 결과와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 반응이 진행됨에 따라 E_g 와 MeOH는 증가하여 일정한 평형농도를 갖는 것을 볼 수 있다. 반응온도가 증가할수록 E_g 와 MeOH의 평형농도는 증가하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응을 통하여, PET

**Table 4. Activation energies (E) and frequency factors (K_0) from the Arrhenius plot**

	E (kJ/mol)	K_0 (min ⁻¹)
k_1	81.2	6.87×10^7
k_1^{-1}	63.2	2.13×10^7

의 단량체인 BHET를 생성하는 반응 kinetics에 대하여 연구하였다. 이전의 에스테르 교환 반응 kinetics에 대한 연구들은 반회분식 반응기를 사용하였다. 즉 반응이 일어나는 동안 생성되는 에스테르 교환 반응기에서 부산물인 메탄올을 지속적으로 제거하는 반회분식 반응기를 방식을 사용하였다. 이 경우 메탄올이 반응기 내에 존재하지 않는다고 가정하기 때문에 역반응에 대하여 정확한 반응 kinetics를 제시하지 못하였다. 본 연구에서는 반응기에서 메탄올을 제거하지 않는 회분식 반응기를 사용하여, 역반응을 고려하여 이전에 보고되었던 논문들보다 정확한 반응 kinetics를 제시하였다. BHET 생성을 위한 에스테르 교환 반응 실험은 DMT와 EG의 몰 비를 2-4로 하였고, 반응시간을 최대 4시간 동안, 반응온도 160, 180, 200, 220 °C에서 실행하였다. 실험을 통하여 얻은 반응생성물을 GC 분석을 통하여 DMT 전환율과 메탄올 수율을 나타내었다. 반응온도가 높을수록 DMT 전환율과 메탄올 수율은 증가하지만, DMT 전환율의 경우 그 변화의 차이가 미세하게 나타나 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. DMT와 EG의 몰 비가 클수록 DMT 전환율과 메탄올 수율은 증가하였다. 반응 초기에는 DMT 전환율과 메탄올의 수율이 급격히 증가하다가 반응시간 30분 이후로는 DMT 전환율과 메탄올 수율 모두 큰 변화 없이 평형에 도달하는 것을 알 수 있었다. 반응속도는 반응물의 농도의 1차에 비례한다는 가정을 바탕으로 한 각 반응의 역반응들을 고려한 회분식 반응모델을 제안하였다. 제안된 반응모델에 의해 예측된 값들과 실제 실험한 데이터 결과 값들이 비교적 잘 일치하였다. 각 반응의 활성화 에너지는 DMT에서 MHET 생성 반응의 정반응의 경우 69.9 kJ/mol, 역반응의 경우 39.3 kJ/mol로 나타났고, MHET에서 BHET로 전환되는 반응의 정반응인 경우 92.0 kJ/mol, 역반응의 경우 63.2 kJ/mol로 나타났다. 또한 메틸에스터와 EG와 반응하여 Hydroxyethyl ester가 생성되는 반응 모델을 제안하였고 예측된 값들과 실제 실험한 데이터 결과 값들이 비교적 잘 일치하였다. 제안된 DMT와 EG의 에스테르 교환 반응 속도 모델들은 향후 반응종류 등 신 공정개발에 유용한

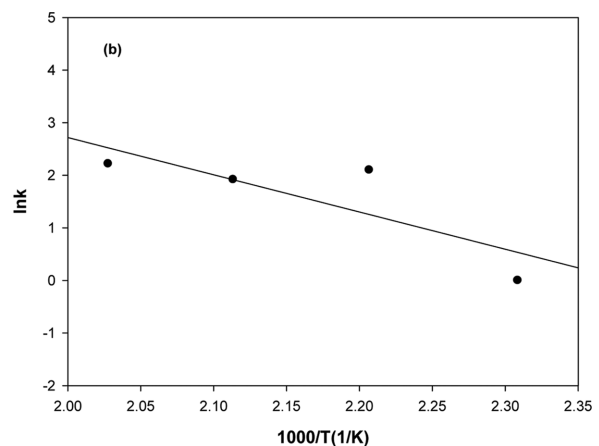


Fig. 7. Arrhenius plot for transesterification of methyl ester group to hydroxyl ethyl ester group: (a) reaction from methylester end group to hydroxylethyl ester end group; (b) reaction from hydroxylethyl ester end group to methyl ester end group.

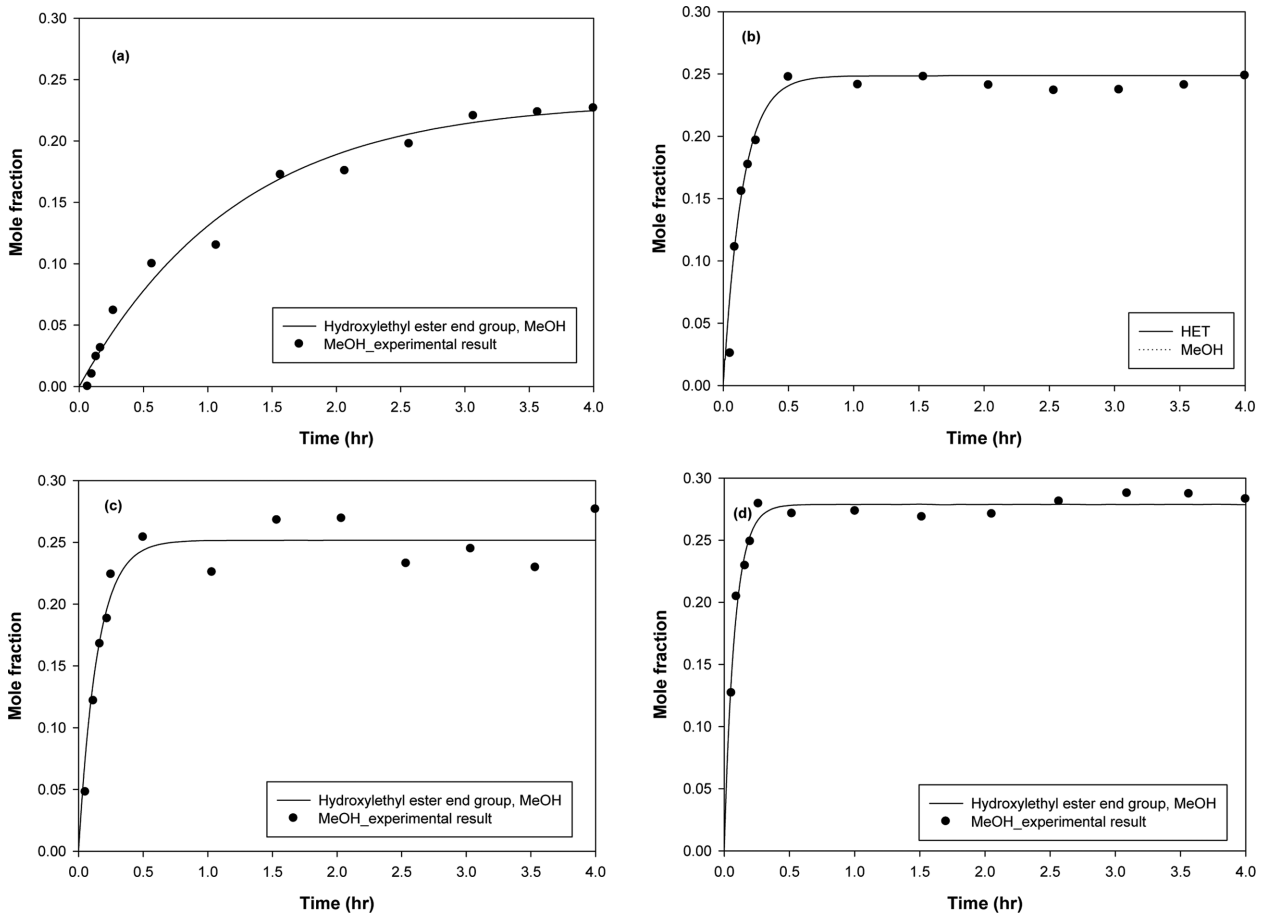


Fig. 8. Results of fitting (DMT:EG molar ratio 1:2) : (a) 160 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C; (d) 220 °C.

자료로 사용되는 것이 기대된다.

감 사

본 연구는 환경부 ‘차세대 에코이노베이션 기술개발사업’에 의해 지원받은 과제입니다.

참고문헌

- Paszun, D. and Spychaj, T., “Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate);” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373(1997).
- Ravindranath, K. and Mashelkar, R. A., “Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties;” *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2197(1986).
- Guang-Dih, L. and Choi, K. Y., “Kinetics of Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate in the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate);” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 769(1992).
- Rod, V., Diwani, G. E., Minarik, M. and Sir, Z., “Kinetics of Esterification of Terephthalic with Ethylene Glycol;” *Colln. Czech. Chem. Commun.*, **41**, 2339(1976).
- 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**, 1371(1994).
- Datye, K. V. and Raje, H. M., “Kinetics of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol;” *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 205(1985).
- Guang-Dih, L. and Choi, K. Y., “Experimental and Modeling Studies on Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Continuous Stirred Tank Reactor;” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 800(1993).
- Choi, K. Y., “A Modeling Semibatch Reactors for Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate With Ethylene Glycol;” *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1703(1987).
- Besnoin, J. M., Lei, G. D., Choi, K. Y., “Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol;” *AIChE Journal*, **35**, 1445(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;” *Applied Polymer Science*, **54**, 1371(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;” *Applied Polymer Science*, **62**, 409(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**, 55(1973).