

디메틸테레프탈레이트와 1,4-부탄디올의 에스테르교환 반응 특성

조임표 · 이진홍 · 조상환 · 조민정 · 한명원[†] · 강경석*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 991
*(주) 시온텍
대전광역시 유성구 용산동 530
(2012년 9월 18일 접수, 2012년 10월 20일 채택)

Transesterification Kinetics of Dimethyl Terephthalate with 1,4-Butanediol

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

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 991 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea
(Received 18 September 2012; accepted 20 October 2012)

요 약

PBT (polybutylene terephthalate)는 저흡수율, 치수 안정성, 내마모성 등 기계적 특성이 우수하며, 전기전자 부품, 자동차 부품, 각종 정밀 부품에 사용된다. DMT (dimethyl terephthalate)와 BD (1,4-butanediol)를 사용하여 PBT의 원료 단량체인 BHBT (bis-hydroxybutyle terephthalate)를 생산하는 에스테르 교환 반응 반응에 대해 연구 하였다. 촉매로는 zinc acetate가 사용되었다. 기존의 연구에서는 반응 중 생성 메탄올이 제거되는 반환분식 반응기를 통한 kinetics 연구가 이루어져 역반응이 고려되지 않음에 따른 모델의 부정확함이 있었다. 본 연구에서는 회분식 반응기를 사용하고 반응 중 DMT와 메탄올 양을 정량하여 생성되는 MHBT (methyl hydroxylbutylene terephthalate)와 BHBT를 추정할 수 있도록 하고, 이 반응들에서 역반응들을 고려할 수 있도록 하여 보다 정확한 모델을 제안하였다. 다양한 반응속도 모델을 제시하였고, 이 모델들이 예측한 값들이 실험 데이터와 잘 일치함을 보였다.

Abstract – PBT (polybutylene terephthalate) has excellent mechanical properties such as low absorption, dimensional stability, abrasion resistance. It is used in manufacturing electronic components, the automobile part and the various precise parts. Bis (hydroxybutyl) terephthalate (BHBT) which is a PBT monomer, can be produced by transesterification reaction of DMT (dimethyl terephthalate) with 1,4-butanediol (BD). The kinetics of transesterification reaction of DMT with BD using zinc acetate as a catalyst was studied in a batch reactor. 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 models was obtained and found to have a good agreement between model predictions and experimental data.

Key words: PBT, DMT, BHBT, Transesterification

1. 서 론

PBT (polybutylene terephthalate)는 저흡수율, 치수 안정성, 내마모성 등 기계적 특성이 우수하며, 성형성이나 치수 정밀도도 우수하며 전기적 특성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱으로 사출, 압출 및 섬유 가공 소재와 전기, 전자용, 자동차 부품, 각종 정밀 부품에 사용된다[1-3]. PBT는 BHBT (bishydroxybutyle terephthalate)와 축중합 반응에

의해 생성된다[4-5]. PBT의 합성 방법은 DMT (dimethyl terephthalate)와 1,4-butanediol (BD)로 생산하는 에스테르 교환 방법과 TPA (terephthalic Acid)와 1,4-butanediol로 생산하는 직접 에스테르화 방법으로 나뉘어진다.

에스테르 교환 방법으로 DMT와 1,4-butanediol을 사용하여 PBT의 원료 단량체인 BHBT를 생산할 수 있다. 에스테르 교환 반응을 통하여 BHBT 및 PBT oligomer가 생성이 되고, 축중합 반응을 거쳐 PBT를 생산한다. 마찬가지로 직접 에스테르화 법으로 TPA와 1,4-butanediol을 사용하여 BHBT를 생산할 수 있다. 에스테르화 반응을 통하여 BHBT 및 PBT oligomer가 생성이 되고, 이 물질들은 축중합 반응을 거쳐

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

*이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

각시켜 반응을 종료하였다. 전체 반응시간은 3시간 30분이었고, 초기에는 시간에 따른 반응 진행 정도가 빠르게 변화하기 때문에 3분 간격으로 반응시간을 정하였고 후기에는 30분 간격으로 정하였다. 반응온도와 DMT와 BD의 몰 비를 변화시키면서 실험하여 이들 변수들이 MHBT, BHBT의 생성에 미치는 영향을 알아보았다. DMF에 반응 생성물을 넣어 용해시킨 후 DMT와 메탄올 양을 GC 분석을 통하여 측정하였다. 이 분석 결과를 바탕으로 MHBT와 BHBT의 양을 추정하도록 하였다. GC 분석은 표준물질로 1,4-dioxane을 사용하여 검량선을 작성하였고, 이동상으로 헬륨(He)을 사용하였다. GC oven의 초기온도는 6°C/min 씩 90°C에서 120°C까지 올려준 후, 35°C/min씩 260°C까지 올려주고 injector와 detector의 온도는 310°C와 320°C로 설정하였다. 메탄올의 수율은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 메탄올 양과 실험을 통해 생성된 메탄올 양의 비로 결정하였다.

$$\text{Yield of Methanol (\%)} = \frac{\text{실제생성된 Methanol의 양}}{\text{이론적인 최대 Methanol의 양}} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 온도, 반응 시간의 영향

에스테르 교환 반응에 대한 반응온도, 반응시간의 영향을 알아보기 위해 온도 170, 190, 210, 230 °C에서 실험하였다. 이 때 BD/DMT

몰 비는 5, 촉매인 zinc acetate는 DMT의 0.1 wt%로 하였고, 반응시간은 3분부터 최대 210분까지 진행하였다. 실험 후 생성되는 물질을 정량하기 위하여 GC 분석을 수행하였다. 이번 실험에서 BHBT를 직접 분석하는데 한계가 있어, 생성된 메탄올과 DMT를 분석하여 BHBT 생성물을 구하였다. Fig. 2는 반응온도와 반응시간에 따른 메탄올의 수율 변화를 보여준다. DMT와 BD의 에스테르 교환 반응이 진행되면 생성물로 MHBT, BHBT와 메탄올이 생성되었다. 반응온도가 증가할수록 메탄올의 수율이 증가하였고 반응온도 230 °C에서 가장 높은 수율을 확인할 수 있다. Fig. 3은 반응온도와 반응시간에 따른 DMT의 전환율을 나타낸 것이다. 반응온도의 증가에 따라 DMT의 평형 전환율이 증가하였으며, 모두 반응초기에 전환율이 급격히 증가하다가 30분 이후에는 점점 둔화되었다. 반응 온도 230 °C에서 DMT의 전환율이 가장 좋았지만 DMT 전환율은 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 반응온도에서 반응시간에 따른 THF(tetrahydro furan) 생성량의 변화를 나타낸 것이다. 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 THF의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 낮은 온도에서는 BD로부터 THF가 생성되는 데 소요되는 유도시간(induction time)이 크고 반응온도가 증가할수록 유도시간이 감소하였다.

3-2. BD/DMT의 원료 몰 비의 영향

BD와 DMT의 원료비에 따른 영향을 알아보기 위하여 반응온도

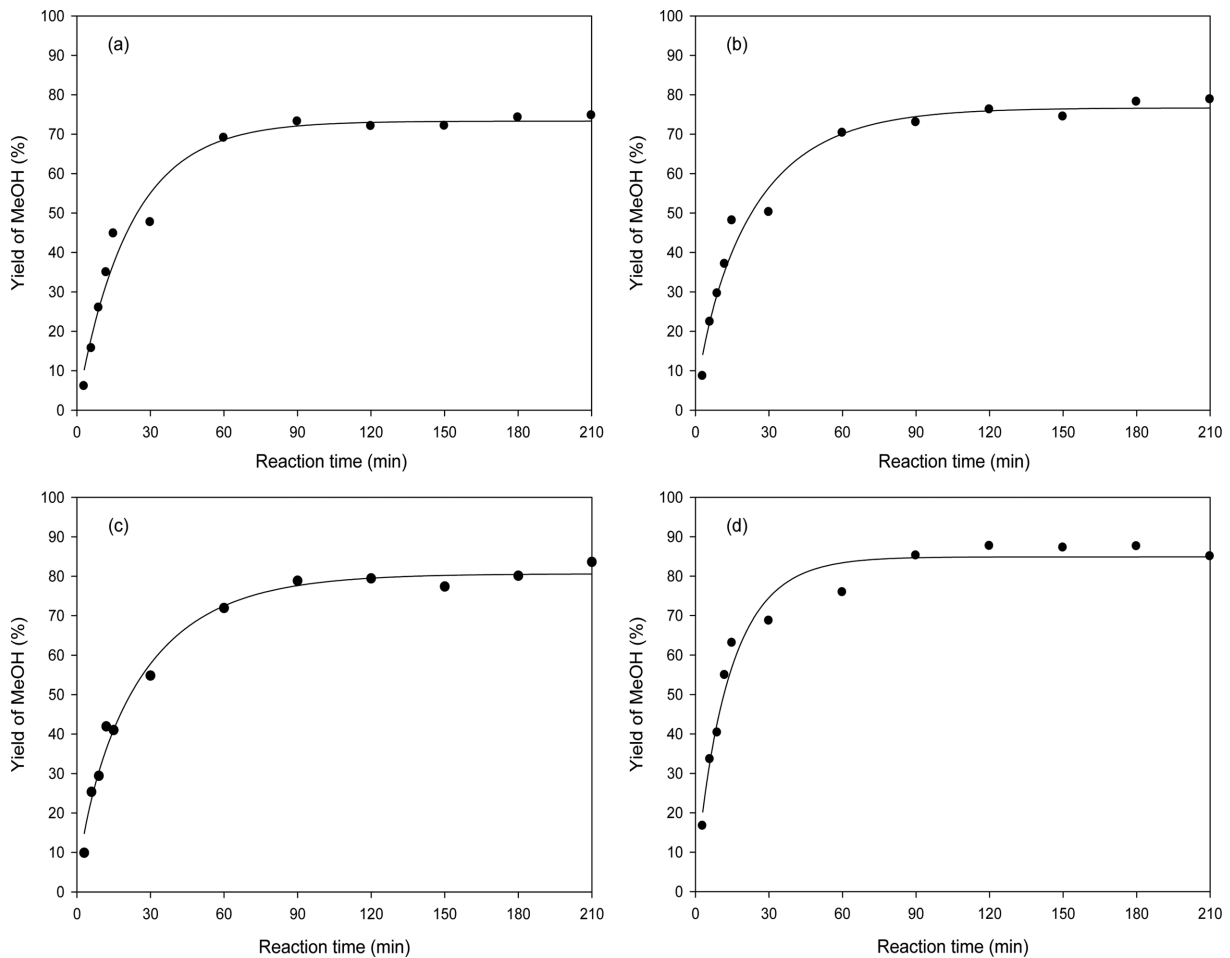


Fig. 2. Temperature effect on the yield of MeOH: (a) 170 °C; (b) 190 °C; (c) 210 °C; (d) 230 °C.

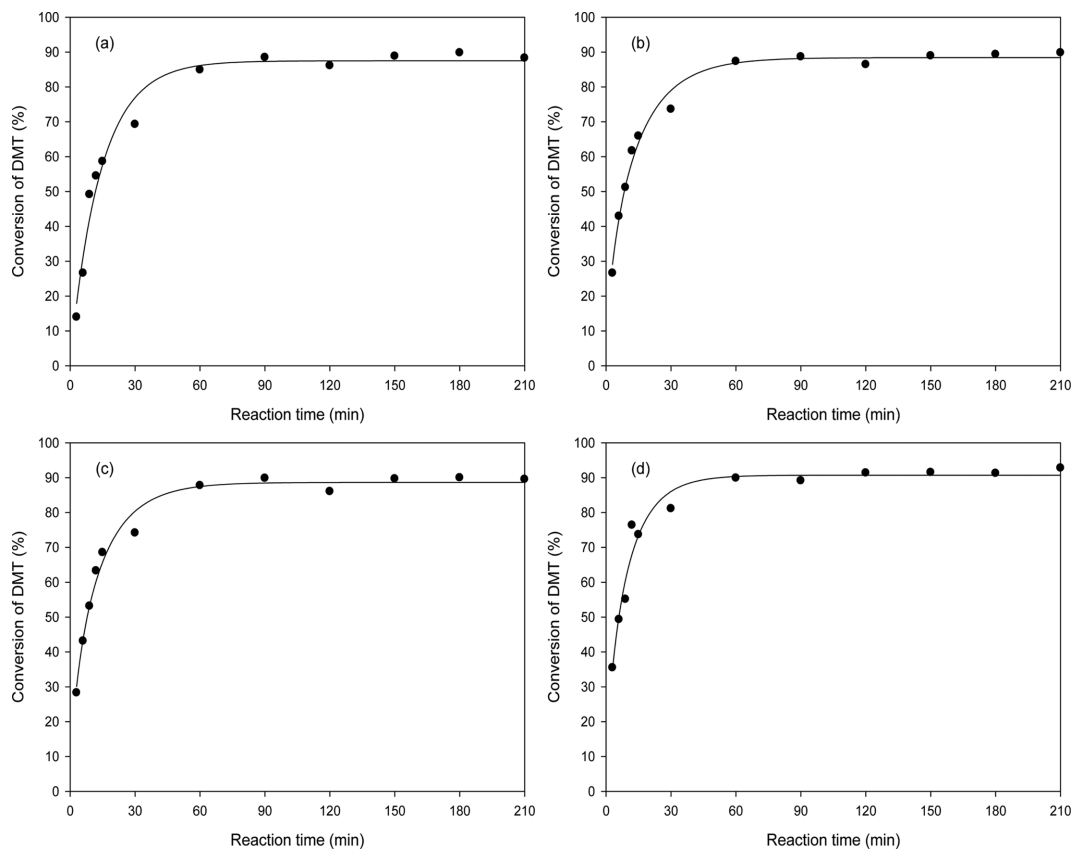


Fig. 3. Temperature effect on the conversion of DMT: (a) 170 °C; (b) 190 °C; (c) 210 °C; (d) 230 °C.

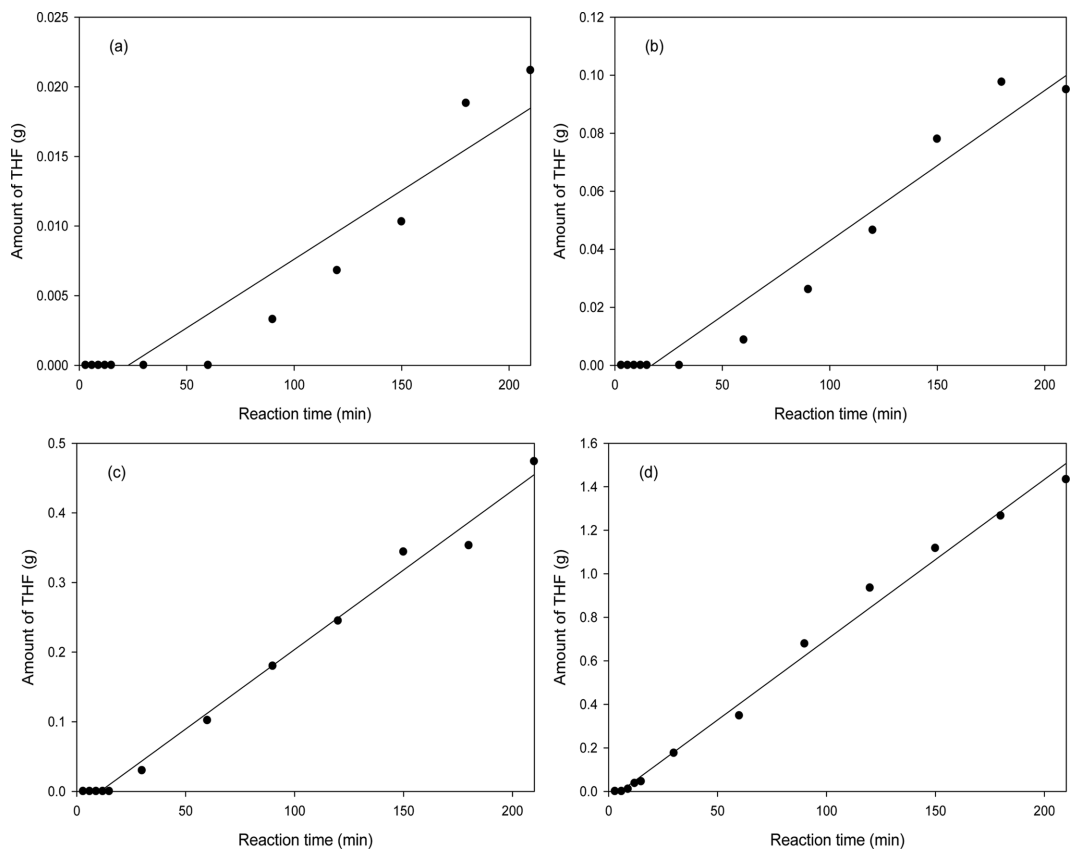


Fig. 4. Temperature effect on the amount of THF generated: (a) 170 °C; (b) 190 °C; (c) 210 °C; (d) 230 °C.

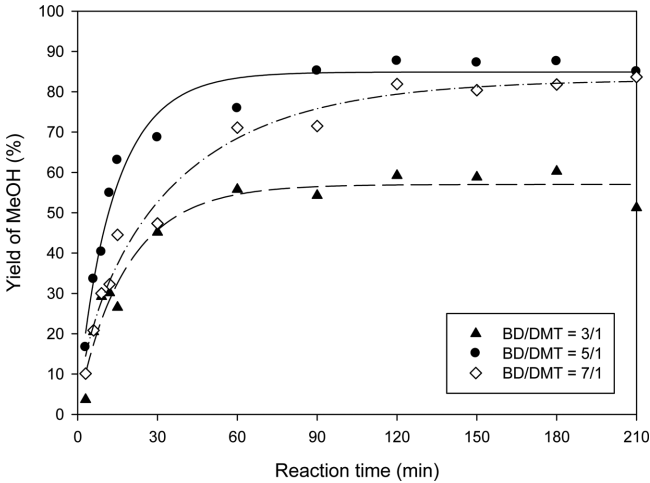


Fig. 5. Effect of 1,4-butanediol/DMT molar ratio on the yield of MeOH (Temp.: 230 °C).

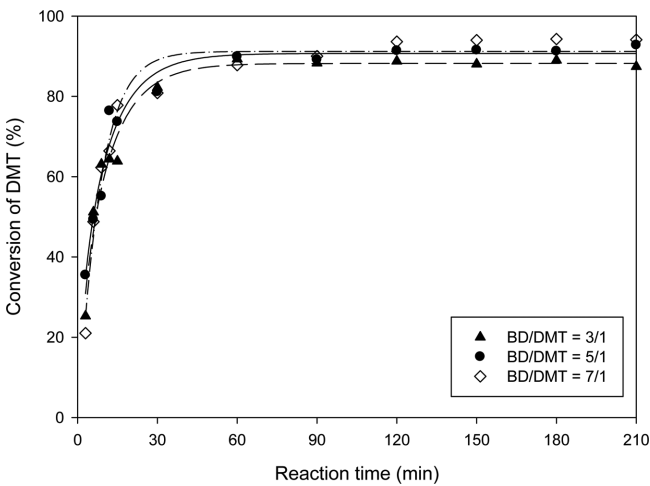


Fig. 6. Effect of 1,4-butanediol/DMT molar ratio on the conversion of DMT (Temp.: 230 °C).

230 °C로 고정하고 BD/DMT 몰 비(3~7)에서 실험을 수행하였다. Fig. 5-7에 BD/DMT 비율에 따른 실험 결과를 나타내었다. Hsu와 Choi[3]은 BD/DMT 비가 클수록 반응속도가 감소하는 것으로 보고 하였다. 한편 BD가 아닌 에틸렌 글리콜을 사용한 다른 기존의 연구들[5-7]에서는 원료비가 클수록 반응속도 및 수율이 증대되는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 BD/DMT의 비가 증가할수록 메탄올 수율은 전반적으로 증가하는 경향을 보였고 원료비가 5일 때 최대값을 보였다. 그러나 DMT 전환율은 원료비에 따라 증가하지만 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 DMT가 소모되는 반응은 빠르게 진행되기 때문에 BD 농도에 큰 영향을 받지 않으나, MHBT에서 BHBT로 전환되는 반응은 보다 느린 반응속도 조절 단계이기 때문에 BD 농도에 큰 영향을 받는 것으로 보인다. THF 생성량은 BD/DMT 비가 클수록 증가하지만 몰 비가 5이상부터는 증가 폭이 크지 않았다.

3-3. 에스테르 교환 반응 모델

3-3-1. 간단한 에스테르 교환 반응 모델

DMT와 BD의 에스테르 교환 반응에서 올리고머화(oligomerization)와 부 반응이 없다고 가정하면, 다음과 같이 2개의 반응식을 만들 수

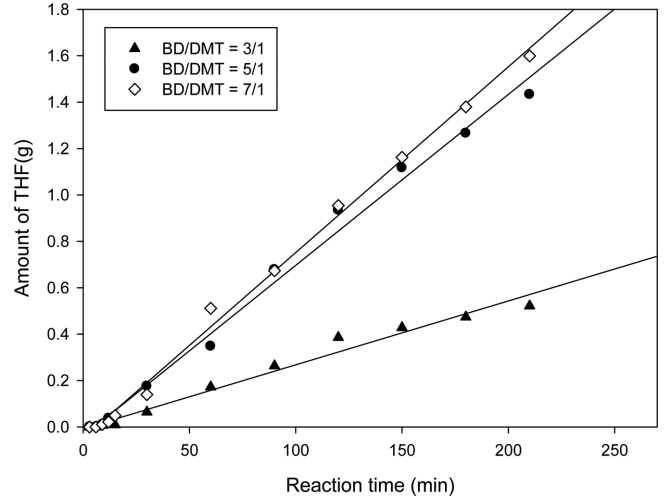


Fig. 7. Effect of 1,4-butanediol/DMT molar ratio on the amount of THF generated (Temp.: 230 °C).

있다[3].



DMT와 BD의 에스테르 교환 반응 반응속도는 각각 DMT 농도와 BD의 1차 농도에 비례한다고 가정하였고 식 (4), (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[\text{DMT}]}{dt} = 2k[\text{DMT}][\text{BD}] - 2k^{-1}[\text{MHBT}][\text{CH}_3\text{OH}] \quad (4)$$

$$-\frac{d[\text{MHBT}]}{dt} = k[\text{MHBT}][\text{BD}] - k^{-1}[\text{BHBT}][\text{CH}_3\text{OH}] \quad (5)$$

본 실험에서 1,4-butanediol은 과량으로 사용되었으므로, 반응 동안 일정하다고 가정하였다. 따라서 식 (6)은 (7)와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k'}{X_e}(X_e - X) \quad (6)$$

식 (4)를 적분하여 유사비거역 1차 속도반응식인 식 (7)를 얻을 수 있다.

$$X_e \ln\left(\frac{X_e}{X_e - X}\right) = k't \quad (7)$$

여기서 k' 는 유사일차반응속도상수이다. 실험 데이터로부터 식 (7)의 오른쪽 항을 계산하고 이를 시간에 대해 도시하여, 그 기울기로부터 BHBT, MHBT 생성 반응의 k' 를 구하였다. 반응온도 170, 190, 210, 230 °C에서의 BHBT 생성 반응속도상수는 0.032, 0.03, 0.029, 0.028 min^{-1} , MHBT의 반응속도상수는 0.015, 0.013, 0.013, 0.012 min^{-1} 이었다. Fig. 8에 이 반응속도상수 값들의 Arrhenius plot을 도시하였다. MHBT 생성 반응의 활성화 에너지(E)와 빈도인자(k_0)를 구하면 각각 각각 4.016 kJ/mol, 0.082, BHBT 생성 반응의 활성화 에너지와 빈도인자는 5.413 kJ/mol, 0.053이었다.

3-3-2. 역반응과 부반응을 고려한 MHBT 및 BHBT 생성 반응 모델
DMT와 BD의 에스테르 교환 반응에서 올리고머화를 무시하고,

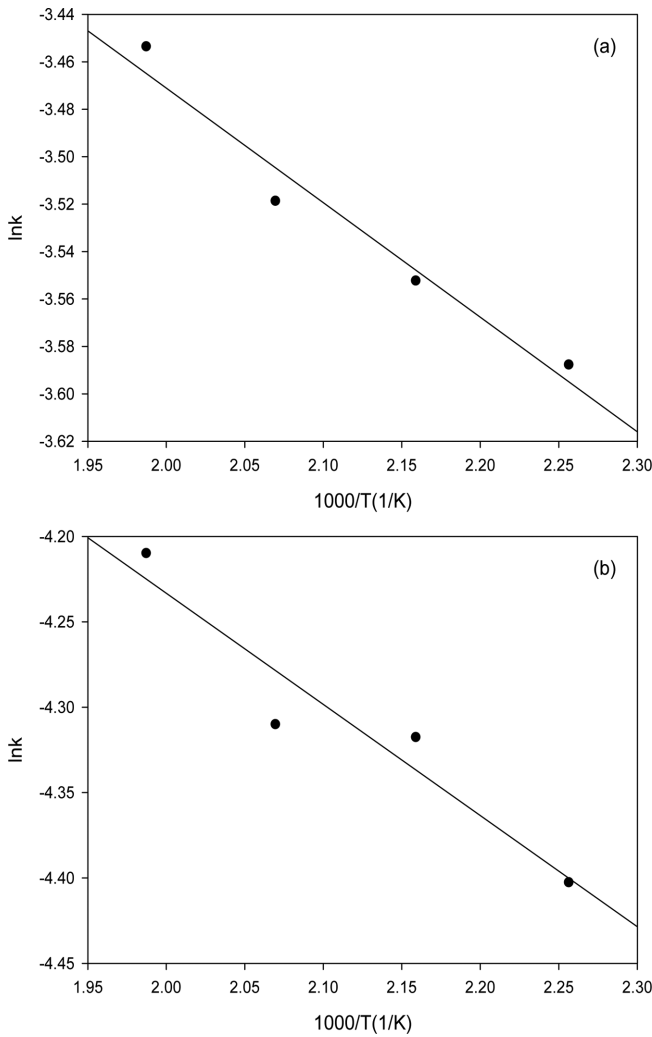


Fig. 8. Arrhenius plot for rate constants of BHTB synthesis: (a) reaction from DMT to MHBT; (b) reaction from MHBT to BHBT.

THF가 생성되는 부 반응을 포함한 반응식은 다음과 같이 구성될 수 있다.



BD/DMT의 몰 비가 5이고 촉매가 DMT 무게비 0.1%일 경우 온도와 시간에 따른 실험데이터로부터 DMT의 에스테르 교환 반응의 kinetics 모델을 검증 하였다. DMT에서 MHBT로 전환되는 반응과 MHBT에서 BHBT로 전환되는 반응이 동시에 일어나기 때문에 반응을 동시에 고려해주어야 한다. 회분식 반응에서 존재하는 각 물질의 농도 변화를 예측하기 위하여 각 성분의 반응 속도식을 나타내면 다음과 같다.

$$R1 = k_1[\text{DMT}][\text{BD}] - k_1^{-1}[\text{MHBT}][\text{CH}_3\text{OH}] \quad (11)$$

$$R2 = k_2[\text{MHBT}][\text{BD}] - k_2^{-1}[\text{BHBT}][\text{CH}_3\text{OH}] \quad (12)$$

$$R3 = k_3[\text{BD}] \quad (13)$$

여기서 R1은 MHBT 생성 반응을, R2는 BHBT 생성반응을, R3는 THF의 생성 반응속도를 나타낸다. 이들 반응들에 의한 각 성분들에 대한 비정상상태 물질수지 식을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{DMT}]}{dt} = -R1 \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{BD}]}{dt} = -R1 - R2 - R3 \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{MHBT}]}{dt} = R1 - R2 \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{BHBT}]}{dt} = R2 \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = R1 + R2 \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{THF}]}{dt} = R3 \quad (19)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 각각 식 (8)과 식 (9)의 정반응 속도상수이고, K_1 과 K_2 는 식 (8)과 식 (9)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_1 = \frac{[\text{MHBT}][\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{DMT}][\text{BD}]} \quad (20)$$

$$K_2 = \frac{[\text{BHBT}][\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{MHBT}][\text{BD}]} \quad (21)$$

그러면 첫 번째와 두 번째 반응의 역반응속도상수 k_1^{-1} 는 $k_1^{-1}=k_1/K_1$, k_2^{-1} 는 $k_2^{-1}=k_2/K_2$ 나타낼 수 있다. 이상에 나타난 미분 방정식을 시간에 대해 풀면 시간에 따른 각 성분의 몰 분율들을 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 메탄올 및 DMT 몰 분율 예측값들이 실제 실험값들과의 편차가 최소가 되도록 k_1, k_2, k_3, K_1, K_2 를 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 E를 구할 수 있다. k_1, k_2, k_3, K_1, K_2 실험 데이터를 제시된 모델로 각각의 반응온도에서 구하여 Table 1에 나타내었다. 첫 번째 반응은 두 번째 반응보다 상대적으로 빠르고 k_1, k_2, k_3 는 반응온도가 증가 할수록 증가하여 실험 결과와 일치하였다. 반응평형상수는 K_1 은 온도에 민감하지 않고 온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 반면에 두 번째 반응의 평형상수 K_2 는 반응온도가 증가할수록 평형상수 값이 증가하였다. 이로부터 MHBT에서 BHBT를 생성하는 반응은 흡열 반응임을 알 수 있다. 또한 두 번째 반응이 두 반응 중에서 속도결정단계임을 나타낸다. 반응 k 값을 가지고 Arrhenius plot을 하여 Fig. 9~11에 각각 나타내었다. 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값들을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 12은 시간에 따른 DMT, BD, MHBT, BHBT, MeOH, THF 몰 분율 실험 및 모사결과를 나타내었다. 모델에 예측된 결과와 실험결과를 비교하여 나타내었다.

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

Temperature (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_3 (min ⁻¹)	K_1	K_2
170	4.968	2.637	0.002	0.92	0.942
190	6.867	2.263	0.01	0.822	1.554
210	7.229	2.59	0.049	0.798	2.78
230	10.589	6.427	0.217	0.643	10.445

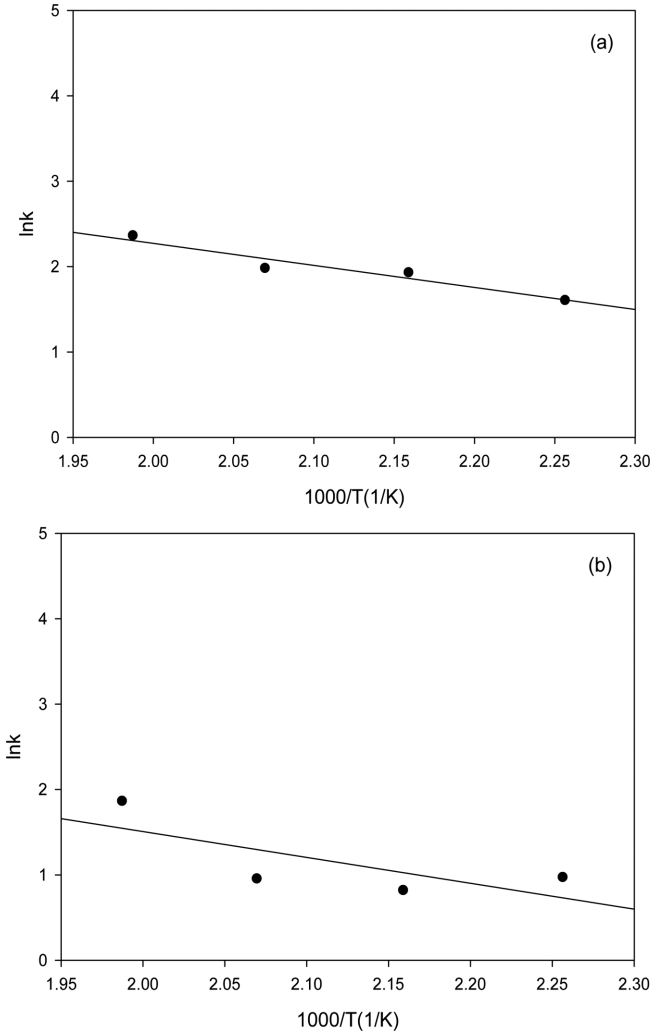


Fig. 9. Arrhenius plot for rate constants of BHBT synthesis: (a) forward reaction from DMT to MHBT; (b) forward reaction from MHBT to BHBT.

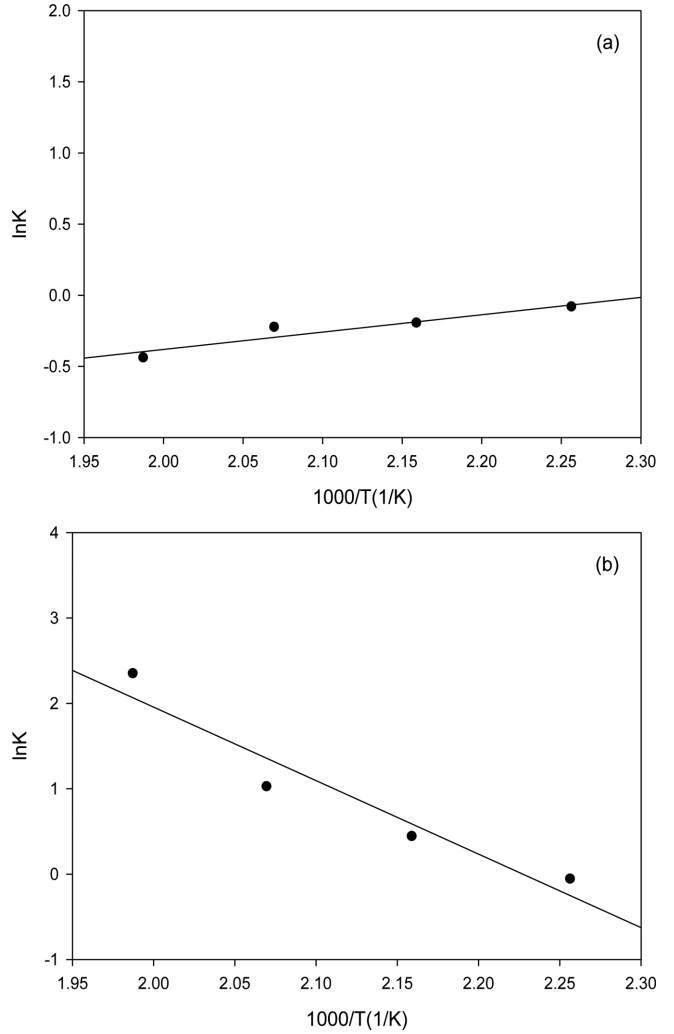
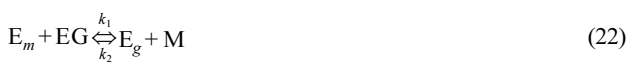


Fig. 10. Arrhenius plot for reaction equilibrium constants of BHBT synthesis: (a) reaction from DMT to MHBT; (b) reaction from MHBT to BHBT.

과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 모델의 모사 결과에 따르면 반응 온도가 증가할수록 전반적으로 반응 속도가 증가하였고 230 °C에서 가장 빠른 반응 속도를 나타냈다. 또한 반응시간이 증가할수록 BD의 감소가 일어나며, MHBT는 초기에 빠른 속도로 생성되었다가 천천히 감소, BHBT는 초기에 빠른 속도로 생성되었지만 60분 후부터는 천천히 증가하여 90분 후에는 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

3-3-3. 역반응과 부반응을 고려한 메틸에스터 반응 모델

Barandiaran과 Asua[7-8]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 메틸에스터 그룹이 EG와 반응하는 것으로 본 것이다. 마찬가지로 메틸에스터 그룹이 MHBT 이든 BHET

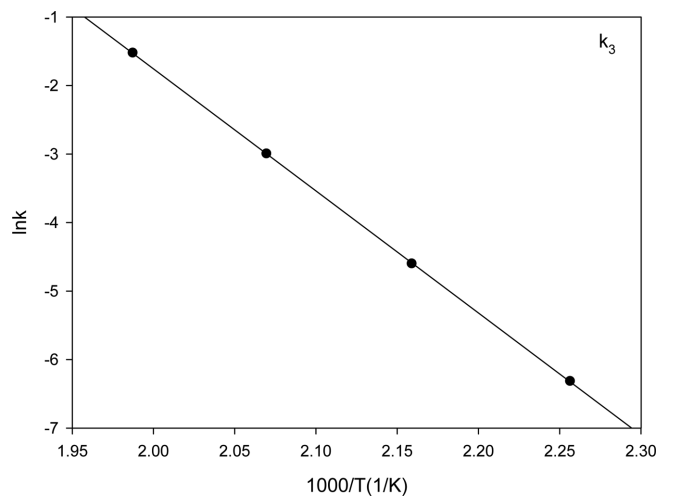


Fig. 11. Arrhenius plot for the production of THF.

이든 그 반응성이 같다고 가정하면 BD를 사용한 에스테르 교환 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

	E (kJ/mol)	K ₀ (min ⁻¹)
k ₁	21.451	1.69×10 ³
k ₂	25.176	1.927×10 ³
k ₃	148.164	5.175×10 ¹⁴
K ₁	-10.144	0.059
K ₂	71.579	2.12×10 ⁸



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

$$R1 = k_1[E_m][BD] - k_1^{-1}[HBT][CH_3OH] \quad (24)$$

또한 부 반응인 THF의 생성 반응속도식은 다음과 같다.

$$R2 = k_2[BD] \quad (25)$$

각 성분들에 대한 비정상상태 물질수지식을 기술하였다.

$$\frac{d[E_m]}{dt} = -R1 \quad (26)$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = -R1 - R2 \quad (27)$$

$$\frac{d[HBT]}{dt} = R1 \quad (28)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = R1 \quad (29)$$

$$\frac{d[THF]}{dt} = R2 \quad (30)$$

여기서 E_m은 methyl ester end group, HBT는 hydroxybutyl ester end group을 나타낸 것이다. k₁은 식 (22)와 같이 정반응 속도상수이고, K₁은 식 (22)의 반응평형상수이며 다음과 같이 정의된다.

$$K_1 = \frac{[HBT][CH_3OH]}{[E_m][BD]} \quad (31)$$

그러면 첫 번째 반응의 역반응속도상수 k₁⁻¹는 k₁⁻¹=k₁/K₁로 나타낼 수 있다. 온도에서의 각 반응의 k 값을 구하면 그로부터 Arrhenius plot을 그려 기울기와 y축 절편으로 각 반응의 빈도 인자 k₀와 활성화

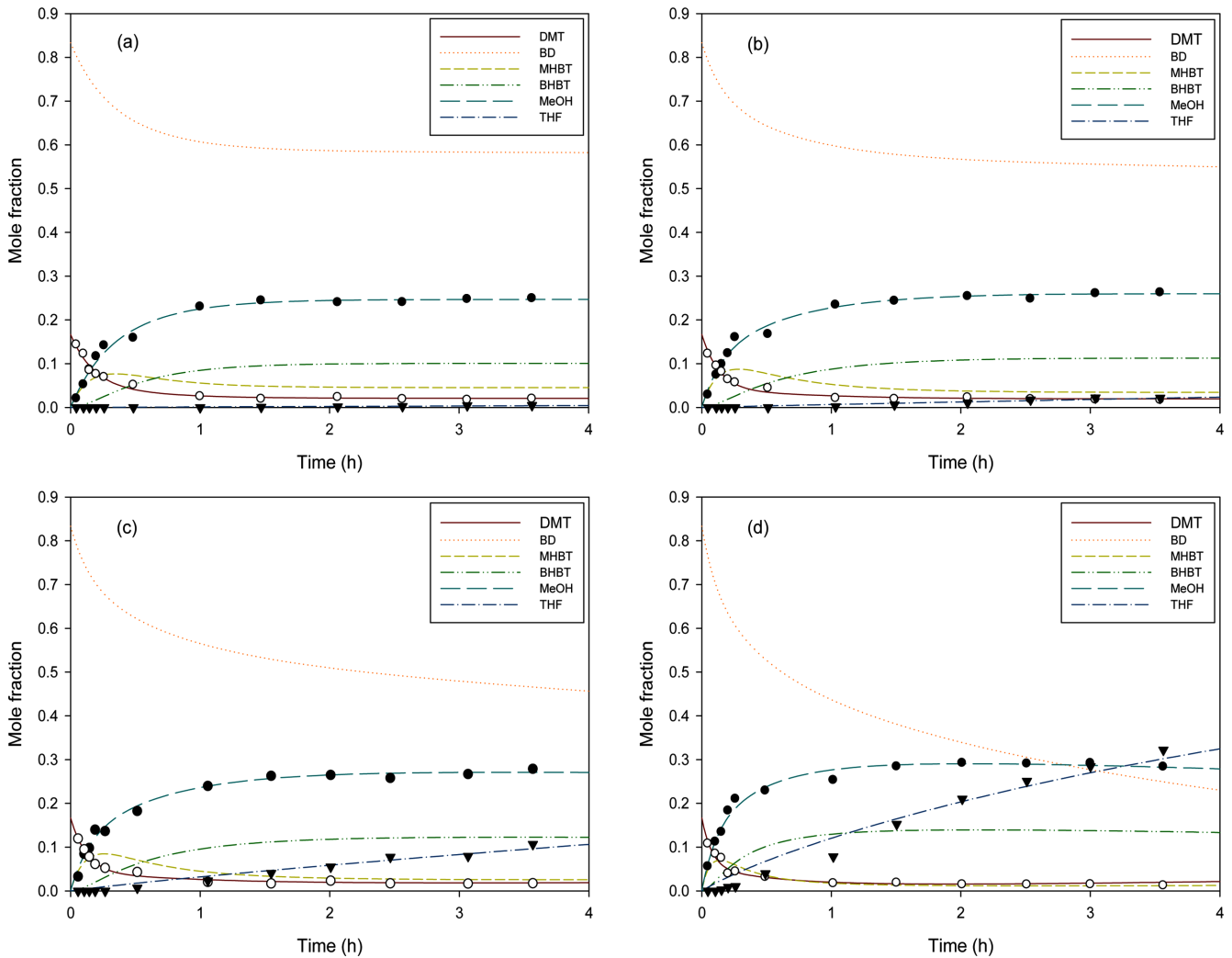
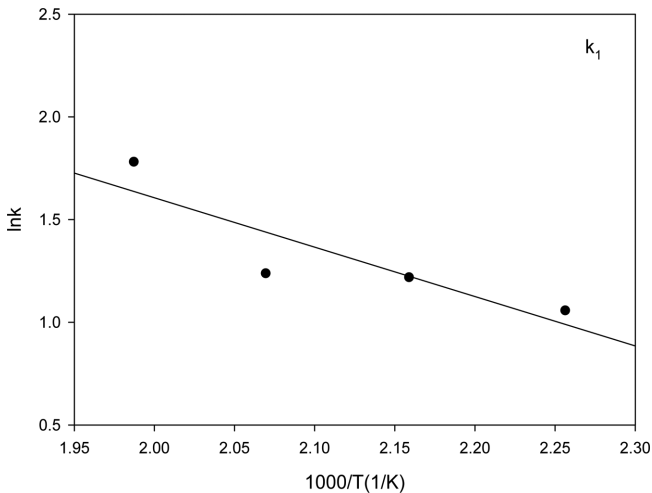
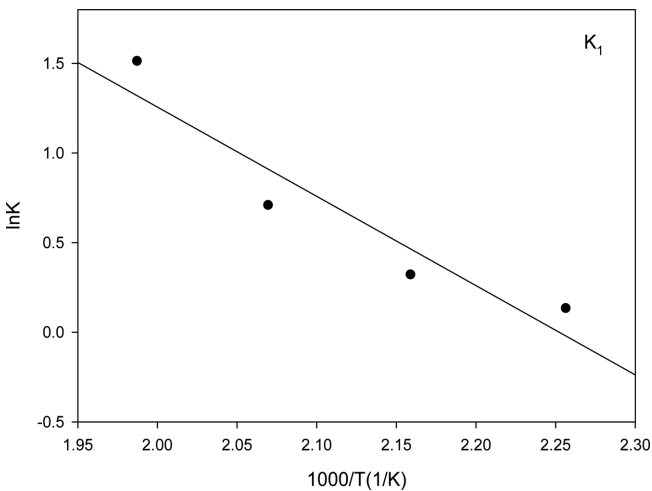


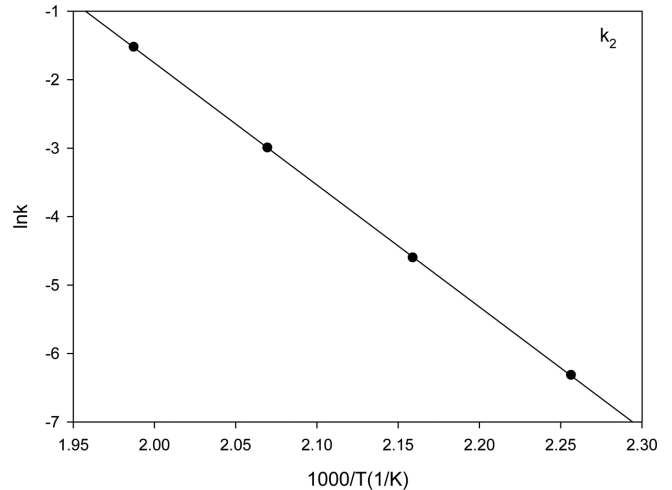
Fig. 12. Results of fitting (DMT:BD molar ratio 1:5): (a) 170 °C; (b) 190 °C; (c) 210 °C; (d) 230 °C.

Table 3. Reaction rate constants for the synthesis of HBT

Temperature (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	K_1
170	2.873	0.002	1.141
190	3.377	0.01	1.376
210	3.441	0.05	2.028
230	5.924	0.217	4.53

**Fig. 13. Arrhenius plot for rate constants of the forward reaction from DMT to HBT.****Fig. 14. Arrhenius plot for reaction equilibrium constants of the reaction from DMT to HBT.**

화 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. 13-15에 나타내었고 각 반응의 활성화 에너지와 빈도 인자 값을 얻어 Table 4에 나타내었다. Fig. 16은 시간에 따른 HBT, MeOH, THF 성분의 몰 분율 변화를 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 반응 속도가 증가하였고 반응 시간이 증가할수록 THF의 생성량이 증가하였다. 모델에 예측된 결과와 실험 결과가 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러나 이 반응모델은 MHBT나 BHBT에 대한 반응모델이 아니고 Methyl ester end group이 hydroxybutyl ester end group으로 치환되는 것이기 때문에 각 성분들의 반응에 따른 조성변화를 알 수 없다는 단점을 가지고 있다.

**Fig. 15. Arrhenius plot for the reaction generating THF.****Table 4. Activation energies (E) and pre-exponential factors (K_0) from the Arrhenius plot**

	E (kJ/mol)	K_0 (min ⁻¹)
k_1	19.98	6.097×10^2
K_2	148.164	5.227×10^{14}
K_1	41.406	7.387×10^4

4. 결 론

본 연구에서는 DMT와 BD의 에스테르 교환 반응에 의해 PBT의 원료물질인 BHBT 제조에 대해 연구 하였다. DMT와 BD의 몰 비는 1:3에서 1:7로, 반응시간은 최대 210 min 동안 170, 190, 210, 230 °C 반응온도에서 진행하였다. 촉매는 zinc acetate가 사용되었다. 실험을 통하여 얻어진 DMT와 메탄올을 GC 분석을 통하여 정량하였으며 이로부터 중간체인 MHBT, 최종제품인 BHBT의 생성 및 전환율을 추정하였다. 과거의 kinetics 연구가 메탄올을 연속적으로 제거하면서 얻어진 반회분식 반응 실험결과를 바탕으로 하였으나 본 연구에서는 메탄올을 제거하지 않는 회분식 반응기를 사용함에 따라 메탄올이 반응 kinetics에 미치는 영향을 보다 정확히 알 수 있도록 하였다. DMT와 BD의 에스테르 교환 반응은 식 (a)와 (b)와 같이 두 단계의 반응으로 이루어진다.



제안된 반응은 반응 시간에 따라 DMT가 반응에 의해 감소하고, MHBT는 증가 후 감소하였고, BHBT는 증가의 경향을 보이면서 평형에 도달하였다. 실험 결과 반응온도 230 °C에서 DMT의 전환율과 BHBT의 수율이 가장 높게 나타났다. 반응 온도가 증가하면서 반응 속도가 증가하였고, 평형 전환율 또한 증가하였다. 하지만 DMT 전환의 경우 그 변화의 차이가 미세하게 나타나 DMT에서 MHBT가 생성되는 반응이 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 반응온도가 높은 경우, 부 반응이 활성화되어 부탄디올로부터 THF가 많이 생성되는 것으로 나타났다. 또한 세 가지의 반응 모델을 제안하였고 이중 MHBT, BHBT 생성 반응 모델과 메틸에스테르 반응

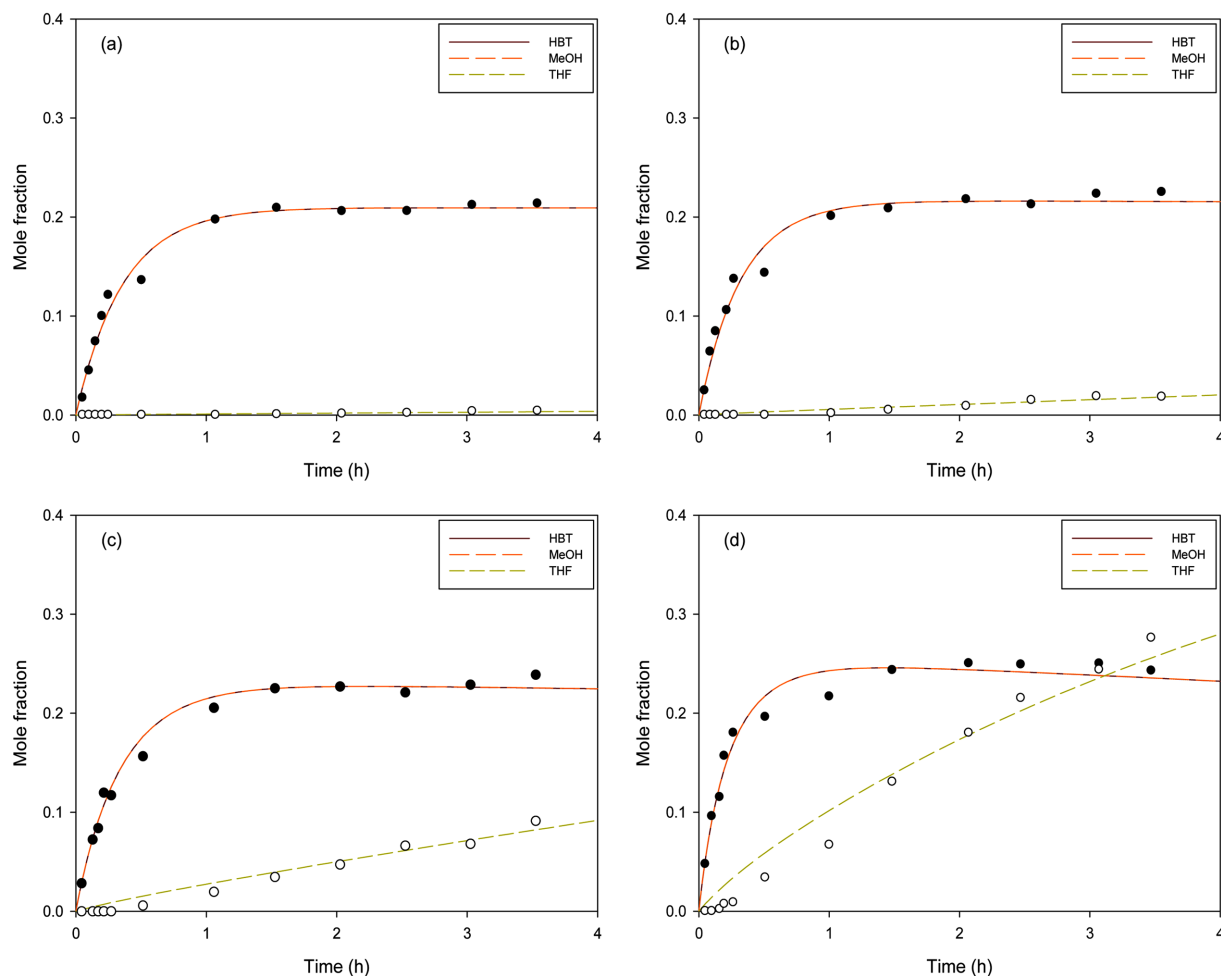


Fig. 16. Results of fitting (DMT:BD molar ratio 1:5): (a) 170 °C; (b) 190 °C; (c) 210 °C; (d) 230 °C.

모델이 실험결과를 잘 예측하는 것을 볼 수 있었다. MHBT, BHBT 생성 반응 모델은 반응에 따른 MHBT, BHBT, MeOH, THF 등 각 성분들의 조성변화를 확인할 수 있다. 하지만 메틸에스터 반응 모델의 경우 반응에 따른 조성 변화를 확인할 수 없다는 점이 단점이라 할 수 있다. 따라서 MHBT, BHBT 생성 모델이 보다 유용할 것으로 사료된다. 제한된 DMT와 BD의 에스테르화 교환 반응 모델들은 향후 PBT prepolymer 제조를 위한 반응증류 신 공정 개발에 유용한 기초 자료로 사용되는 것이 기대된다.

감 사

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

참고문헌

1. Darda, P. J., Hogendoorn, J. A. and Versteeg, G. F., “Reaction Kinetics of Polybutylene Terephthalate Polycondensation Reaction,” *AIChE Journal*, **51**, 622-630(2005).
2. Kim, H., Kim, J., Lim, S., Lee, K., Park, M. and Kang, H.-J., “Effect of Transesterification on the Physical Properties of Poly(buty-

- lene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends,” *Polymer(Korea)*, **30**, 118-123(2006).
3. 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**, 3117-3132 (1986).
4. Yurramendi, L., Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., “Kinetics of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with 1,4-Butanediol,” *Polymer*, **29**, 871-874(1988).
5. Besnoin, J. M., Lei, G. D. and Choi, K. Y., “Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol,” *AIChE Journal*, **35**(9), 1445-1456(1989).
6. Choi, K. Y., “A Modeling Semibatch Reactor for Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol,” *Polym. Eng. Sci.*, **27**(22), 1703-1712(1987).
7. 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.*, **27**, 4241-4255(1989).
8. Barandiaran, M. J. and Asua, J. M., “Analysis of Oligomerization in the Reaction of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol,” *Polymer*, **31**, 1352-1360(1990).