

금속촉매하 DMT와 EG간 에스테르교환반응

정 병 옥 · 최 영 주 · 김 제 중 · 정 석 진[†] · 박 상 순 · 이 경 원*

서울산업대학교 식품공학과, *충주대학교 공업화학과
(1999년 7월 7일 접수, 1999년 8월 28일 채택)

Transesterification of DMT with EG in the Presence of Metal Catalyst

Byung-Ok Jung, Young-Ju Choi, Je-Jung Kim, Suk-Jin Chung[†], Sang-Soon Park, and Gyong-Won Lee*

Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received July 7, 1999; accepted August 28, 1999)

요약: 무촉매 또는 촉매 존재하 반응온도 190~240 °C에서 DMT와 EG간의 에스테르교환반응을 속도론적으로 살펴 보았다. 반응도는 반응기내에서 계외로 유출된 메탄올의 양을 측정함으로써 계산하였다. 이러한 계외로 유출되는 메탄올로 인한 반응물과 촉매량의 보정을 행하였다. 속도론적인 처리를 한 후 촉매농도, 몰비, 촉매종류, 그리고 온도 의존성에 대하여 살펴보았다. 촉매활성은 Ti > Zn > Sn > Sb의 순이었고 활성화에너지 값은 Zn > Ti > Sn > Sb 순으로 나타났다.

Abstract: The transesterification of dimethyl terephthalate(DMT) with ethylene glycol(EG) was kinetically investigated in the temperature range from 190 to 240 °C with and without a zinc acetate(Zn) as a catalyst. The degree of reaction was calculated by the measurement of the quantity of methanol which distilled from the reaction vessel. This distillation made corrections of reactant and catalyst concentrations necessary. The effects of catalyst concentration, molar ratio of DMT and EG, types of metal compounds, and temperature on kinetics were studied. The catalytic activity of various metal compounds was excellent, in order of Ti, Zn, Sn, and Sb. Also the order of activation energy was Zn > Ti > Sn > Sb.

Keywords: transesterification, degree of reaction, catalytic activity, metal compound activation energy

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)[1,2]를 중합하는데 있어서 주요 반응은 1단계인 에스테르반응과 2단계인 중축합반응으로 분류하며, 이때 1단계 반응은 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)의 직접 에스테르화 반응에 의하여 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET)를 합성하는 방법과 dimethyl terephthalate (DMT)와 EG간의 에스테르교환반응에 의하여 BHET를 합성하는 방법으로 나누어진다[3]. 그러나 직접 에스테르화 반응은 고체상인 TPA와 액체상인 EG간의 반응이기 때문에 TPA의 용해가 반응성의 주요 관건인 반응계의 불균일성으로 인하여 반응이 복잡한 형태로 진행됨을 보고한 바 있다[4-7]. Rod 등[5]은 TPA의 입자크기 역시 용해성으로 인해 반응속도에 영향을 준다고 보았으며 심지어 Krumpolc과 Malek[6]는 EG에 대한 TPA의 용해도가 매우 떨어져 TPA 1몰을 190 °C에서 완전용해시키려면 77몰 이상의 EG가 소모된다고 발표한 바 있었다. 이외에도 Mares 등[7]은 용매하 TPA와 EO간의 반응속도를 연구하였지만 이러한 중합방법은 일반적으로 공업화가 불가능하기 때문에 현실적으로 TPA 공법을 사용중인 업체에서는 중합반응기 내 BHET 올리고머를 반응기에 반정도를 남기고 재차 TPA와 EG의 혼합물인 슬러리를 만들어 반응시키는 저류배치법을 널리 이용하고 있지만 아직까지 필름용에 있어서는

DMT 공법이 널리 사용되고 있는 추세이다.

폴리에스테르 중합에 있어서 주요반응인 에스테르교환반응의 속도론적 처리에 대해서 많은 연구자들이 논의한 바 있다[8-13]. 에스테르교환반응의 경우를 살펴보면 반응이 진행됨에 따라 부산물로 나오는 메탄올의 양을 측정후 여러 가지 모델들을 이용하여 반응결과를 분석하였다. 그렇지만 초기의 많은 연구자들은 부산물로 생성된 메탄올의 연속적인 계외로의 유출로 인한 부피감소, 반응물간의 몰비 및 반응온도 등을 세심하게 고려하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 새로운 반응식을 제시하고 촉매하 반응기구를 연구하고자 한다.

2. 실험

사용된 출발물질로는 dimethyl terephthalate(DMT; 삼성석유화학), ethylene glycol(EG; 호남석유화학)로 공업용을 정제없이 그대로 사용하였다. 사용된 촉매는 zinc acetate dihydrate(Zn), antimony trioxide(Sb), tetrabutyl titanate(TBT), dibutyl tin oxide(Sn)로 Aldrich사의 시약용을 정제없이 그대로 사용하였다. 촉매 2그램을 계량하여 각각의 플라스크에 넣은 후 2 wt % EG 용액을 만든 후 170 °C에서 3시간 가열하여 촉매-글리콜레이트 형태로 조제한 후 사용하였다.

DMT 용융조를 180 °C로 유지하면서 DMT 1.0몰을 20분간 용융시켜 반응기에 투입한 후, EG는 Zn 촉매(1.0×10^{-4} mol/mol DMT)를 혼합하여 몰비 2.3으로 일정하게 유지하여 반응기에 투입하였

[†] 주 저자 (e-mail: sukjin@duck.snut.ac.kr)

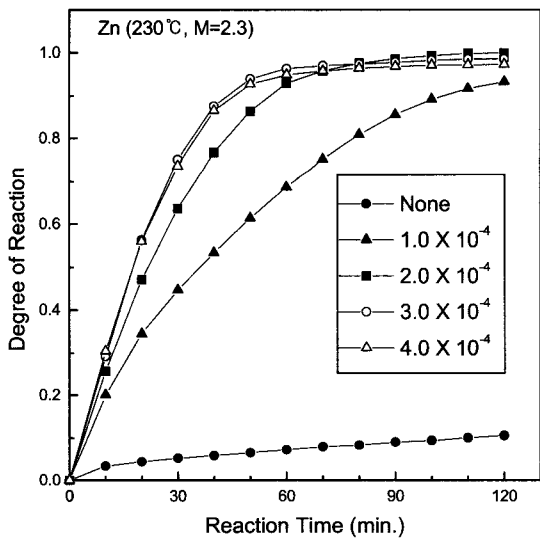


Figure 1. Effect of catalyst concentration (mol/mol DMT) on the transesterification of DMT and EG at 230 °C(molar ratio 2.3).

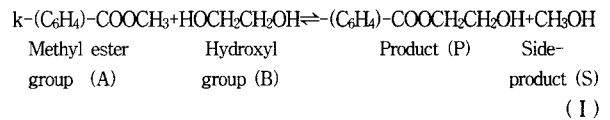
다. 반응이 진행되면서 환류탑의 상부온도가 서서히 증가하여 유출되어 나오는 측정된 메탄올량을 이온 유출량으로 나누어 반응률을 구하였다. 반응물의 온도가 230 °C가 될 때까지 반응시키고 환류탑의 상부온도가 30 °C 이하로 떨어진 것을 확인하고 질소기류하에서 냉각시켰다. 이외에도 촉매농도, 몰비, 촉매종류, 그리고 반응온도 등을 변화시키면서 반응성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

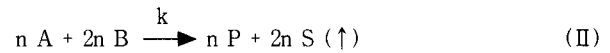
3.1. 촉매 농도효과 및 반응속도 연구

Figure 1은 230 °C에서 DMT와 EG간의 몰비를 2.3으로 하고 에스테르교환반응시 zinc acetate(Zn) 촉매농도(1.0×10^{-4} ~ 4.0×10^{-4} mol/mol DMT)를 변화시키면서 반응도를 살펴본 결과이다. 이때 반응물은 DMT와 EG간의 반응시 BHET와 함께 생성되는 부산물인 메탄올을 계외로 유출시켜 계량한 후 이를 이온유출수로 나눈 값이다. 반응률 50%를 기준으로 반응시간을 살펴보면 1.0×10^{-4} 에서 36분, 2.0×10^{-4} 에서 22분, 3.0×10^{-4} 과 4.0×10^{-4} 에서 각각 18분으로 나타났다. 또한 반응시간 30분 경과시 반응률을 살펴보면 1.0×10^{-4} mol/mol DMT에서 44.6%, 2.0×10^{-4} 에서 63.6%, 3.0×10^{-4} 에서 75.1%, 4.0×10^{-4} 에서 73.6%로 나타났다. 결과를 살펴보면 Zn 촉매는 초기반응속도가 매우 빠르며 촉매작용이 지속적으로 유지되며 또한 농도증가에 따라 반응성도 빠르게 증가하는 경향을 보여주었다. 이는 Figure 1에 함께 나타낸 동일조건에서 무촉매하 반응결과와 비교하면 현저하게 촉매활성이 증가했음을 알 수 있다. 이러한 반응속도의 증감여부를 보다 정확하게 파악하려는 시도로써 신규의 반응속도식을 고안하려는 시도가 있었다[2,9].

Tomita와 Ida[10]는 DMT와 EG를 반응시켜 BHET를 생성시 메탄올 유출로 인한 반응물의 부피감소와 이에 상대적인 촉매농도의 증가를 고려한 속도식을 제안한 바 있고, DMT의 한쪽 말단기인 methyl ester group과 EG의 말단기인 hydroxy group이 반응(1단계반응)하여 methyl, 2-hydroxyethyl terephthalate(MHET)을 합성하고 이어 MHET의 말단기인 methyl ester group과 또 다른 EG가 반응(2단계 반응)하여 bis(2-hydroxyethyl) terephthalate(BHET)를 합성시 이들 사이의 반응속도차는 없고 동일하다는 가정하여 다음과 같이 전체반응을 나타냈다.



또한 상기 반응기구는 지속적으로 부산물인 메탄올 (S)을 계외로 유출시키기 때문에 계내에서 역반응은 일어날 수 없다고 가정하여 아래 식과 같이 비가역적 반응이 일어났다고 보았다.



3.1.1. 무촉매하 반응속도모델식

Flory[12]의 발표에 따르면 adipic acid와 같은 지방족카르복실산류는 자기촉매반응을 한다고 보고 산에 2차이고 글리콜에 대해서 1차인 무촉매속도식을 가정하고 나타낸 속도식(1)이다.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B \quad (1)$$

여기서, C_A : 반응물 A의 농도, $C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\epsilon_A X_A)}$

C_B : 반응물 B의 농도, $C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{C_{A0}(M-2X_A)}{(1+\epsilon_A X_A)}$

k_1 : 속도상수, t : 시간

시간 t 에서 반응물 B의 함량은 반응물 A 함량의 두배라고 하면 $2C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$ 라 쓸 수 있다. 이때 X_A 는 반응물 A의 에스테르기로 전환정도를 나타냈다. 반응계의 부피는 반응진행정도에 따라 선형적으로 감소하기 때문에 반응물 A와 B의 몰수(N_A, N_B)는 각각 $N_A = N_{A0}(1-X_A)$, $N_B = N_{B0}(1-X_B)$ 라고 쓸 수 있었다. 또한 ϵ_A 는 부피변화율 ($= \frac{V_0 - V_{100}}{V_0}$, V_0 : 초기부피, V_{100} : 최종부피)을 의미한다. 따라서 반응물과 부산물의 농도를 고려하고 이를 적분하여 풀 (Y_1)가 식 (2)이다.

$$Y_1 = \frac{1}{(M-2)} \left[\frac{2(\epsilon_A^2(M-1) + \epsilon_A M + 1)}{(M-2)} \ln(1-X_A) - \frac{(\epsilon_A M + 2)^2}{2(M-2)} \ln\left(\frac{M-2X_A}{M}\right) + (\epsilon_A + 1)^2 \left(\frac{X_A}{1-X_A}\right) \right]$$

$$= k_1 C_{A0}^2 t = K_{app,1} t \quad (2)$$

3.1.2. 금속촉매하 반응속도모델식

금속촉매에 의한 산과 글리콜의 에스테르반응에 있어서도 산은 반응물과 촉매로써 동시에 복합작용한다고 가정하여 속도식 (3)과 같이 나타났다.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B C_A^a + k_2 C_A C_B C_C^b \quad (3)$$

이러한 속도식 (3)에 $a=0, b=1$ 를 대입한 결과 즉, 산촉매작용역할에 대해서는 0차, 금속촉매에 대해서는 1차로 한 결과 속도식 (4)을 얻을 수 있었다.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_B C_C \quad (4)$$

첫번째 속도식 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B$ 는 산의 자기촉매작용이 terephthalic acid(TPA)가 아닌 dimethyl terephthalate(DMT)에서

ethylene glycol(EG)과 촉매없이 반응하는 것을 기대하기 힘들기 때문에 가능하며 이를 풀면 적분형태 식 (5)가 되고 이를 부분분수법을 이용하여 적분한 해(Y₃)가 속도식 (6)이다.

$$\int_0^{X_A} \frac{1 + \epsilon_A X_A}{(1 - X_A)(M - 2X_A)} dX_A = \int_0^t k_1 C_{A0} dt \quad (5)$$

$$Y_3 = \frac{1}{(M-2)} \left[\ln \frac{(M-2X_A)}{M(1-X_A)} - \epsilon_A \ln(1-X_A) + \frac{\epsilon_A M}{2} \ln \frac{(M-2X_A)}{M} \right] = k_1 C_{A0} t = K_{app,3} t \quad (6)$$

또한 반응물 A와 B에 대하여 각각 1차이고 촉매에 대하여 1차로 속도식의 합이 3차인 두번째 속도식 $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B C_C$ 를 풀면 다음과 같다. 반응이 진행되는 동안 계외로 유출되는 부산물인 메탄올에 기인하여 계안의 전체부피는 시간에 따라 감소하기 때문에 계안의 촉매농도는 증가하는 경향이 보인다. 이러한 계안의 부피보정과 비록 소량일지라도 촉매 그 자체의 농도도 매우 중요한 변수로 이 점을 고려하여 촉매농도보정식 $C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{C_{C0}}{(1 + \epsilon_A X_A)}$ 을 대입하여 정리하면 식 (7)을 얻을 수 있고 이를 부분분수법을 이용하여 나누고 적분한 해(Y₂)가 식 (8)이다.

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \epsilon_A X_A)^2}{(1 - X_A)(M - 2X_A)} dX_A = \int_0^t k_2 C_{A0} C_{C0} dt \quad (7)$$

$$Y_2 = \frac{1}{(M-2)} \left[\frac{\epsilon_A^2 X_A (M-2)}{2} - (\epsilon_A + 1)^2 \ln(1 - X_A) + \frac{(M\epsilon_A + 2)^2}{4} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} \right] = k_2 C_{A0} C_{C0} t = K_{app,2} t \quad (8)$$

만일 모델속도식(3)의 반응차수가 a=1, b=0이면 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A C_B C_C$ 이 되며 이를 풀 해 (Y₁₃)가 속도식 (9)이고 이 식은 Chang과 Karalis[9]가 제안하여 풀 속도모델식과 동일한 개념이다.

$$Y_{13} = Y_1 + Y_3 = \frac{1}{(M-2)} \left[\frac{2(\epsilon_A^2(M-1) + \epsilon_A M + 1)}{(M-2)} \ln(1 - X_A) - \frac{(\epsilon_A M + 2)^2}{2(M-2)} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} + (\epsilon_A + 1)^2 \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) + \ln \frac{(M - 2X_A)}{M(1 - X_A)} - \epsilon_A \ln(1 - X_A) + \frac{\epsilon_A M}{2} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} \right] = k_1 C_{A0} (C_{A0} + 1) t = K_{app,13} t \quad (9)$$

한편 모델속도식(3)에 a=1, b=1을 도입한 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A C_B C_C$ 결과를 풀 해 (Y₁₂)가 속도식(10)이다.

$$Y_{12} = Y_1 + Y_2 = \frac{1}{(M-2)} \left[\frac{2(\epsilon_A^2(M-1) + \epsilon_A M + 1)}{(M-2)} \ln(1 - X_A) + (\epsilon_A + 1)^2 \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \right]$$

$$-\frac{(\epsilon_A M + 2)^2}{2(M-2)} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} + \frac{\epsilon_A^2 X_A (M-2)}{2} \Big] = (k_1 C_{A0} + k_2 C_{C0}) C_{A0} t = K_{app,12} t \quad (10)$$

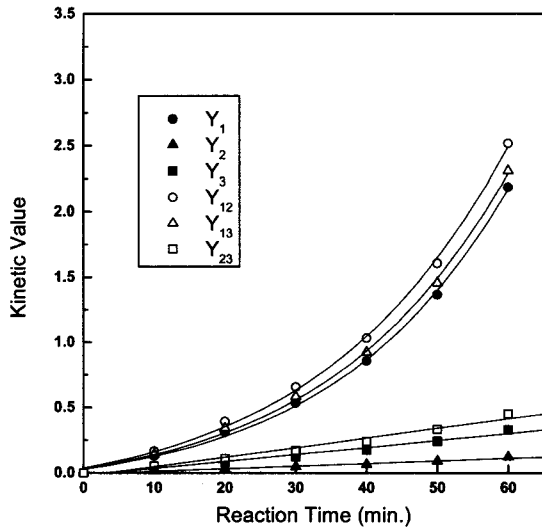
마지막으로 속도모델식 (3)에 a=0, b=1을 도입한 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_B C_C$ 의 결과를 풀 해 (Y₂₃)가 속도식(11)이다.

$$Y_{23} = Y_2 + Y_3 = \frac{1}{(M-2)} \left[\frac{\epsilon_A^2 X_A (M-2)}{2} - (\epsilon_A + 1)^2 \ln(1 - X_A) + \frac{(M\epsilon_A + 2)^2}{4} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} + \ln \frac{(M - 2X_A)}{M(1 - X_A)} - \epsilon_A \ln(1 - X_A) + \frac{\epsilon_A M}{2} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} \right] = (k_1 + k_2 C_{C0}) C_{A0} t = K_{app,23} t \quad (11)$$

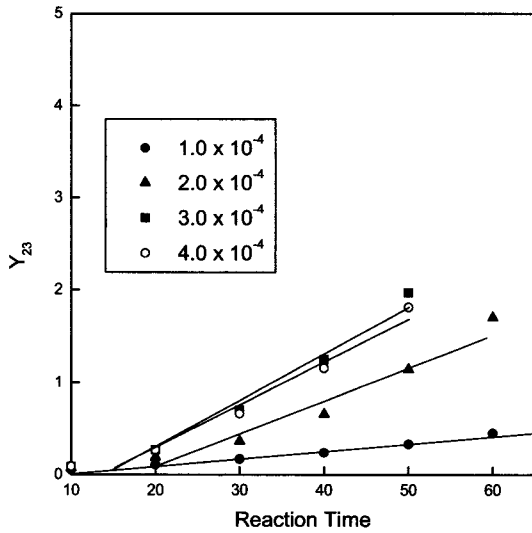
Figure 2(a)는 Figure 1의 자료 중 Zn 촉매농도가 1.0×10^{-4} mol/mol DMT인 반응도를 상기에서 가정한 6개의 각기 속도식 (2), (6), (8), (9), (10), (11)에 대입하여 풀 것으로써 식 (2), (9), (10)은 선형성에서 완전하게 벗어나고 식 (6), (8), (11)은 선형성에 잘 일치함을 보여준다. 식 (9)는 각각 무촉매에 대한 3차반응과 외부촉매에 기여하는 촉매반응에 대한 2차반응이라고 가정하고 풀 해 (Y₁₃)로써 Figure 2(a)의 속도식 결과에서 알 수 있듯이 전반적으로 선형성이 보이지 않고 큰 폭으로 변화를 나타내는 이러한 속도식의 도입은 무리가 있었다. 그리고 모델속도식 (3)에 a=1, b=1을 도입한 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A C_B C_C$ 결과를 풀 것이 속도해 (Y₁₂)인 식 (10)으로 역시 큰 오차가 발생하였다. 이러한 현상은 촉매를 사용하여 반응물을 합성시 언급한 식 (2)와 같은 자기촉매역할을 고려할 수 없음을 의미하고 있다.

마지막으로 속도식(3)에 a=0, b=1을 도입한 $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_B C_C$ 의 결과를 풀 것이 속도해(Y₂₃)인 식 (11)로 앞선 식 (2)의 해 (Y₁)를 배제한 결과 Y₂₃-t관계에서 보다 개선된 선형성을 보여주고 있으며 따라서 식 (6)과 식 (8)이 적절한 속도식임을 나타냈다. 즉, 무촉매식 (2)보다는 식 (6)에 오히려 선형성을 나타내는 것으로 미루어 DMT에서 산작용에 의한 자기촉매작용은 없고 오히려 반응물로써의 역할에 충실함을 알 수 있었다. 따라서 Figure 2(a)의 Zn 촉매농도결과를 속도식 (11)을 이용하여 Y₂₃를 구한 다음 Y₂₃-t 관계를 나타낸 것이 Figure 2(b)이다. 대체적으로 선형성을 보이고 있으며, 촉매농도가 3.0×10^{-4} mol/mol DMT이상인 경우에는 반응시간 50분 경과에도 이미 반응이 거의 끝나 60분도 의미가 없었다 또한 반응시간 0분은 반응물의 특성에 따라 임의로 변하기 때문에 반응시작 10분에서부터 속도식이 선형성을 띠는가를 살펴보는 것이 타당하다고 판단되었다. 따라서 이런 점을 고려하고 얻어진 기울기 값으로부터 속도상수를 얻었다.

Figure 3은 식(11)을 이용하여 Figure 1의 자료를 대입한 결과, 얻어진 Y₂₃-t 기울기로 구한 겉보기 속도상수 값(K_{app,23})을 나타낸 것이다. 기울기는 Figure 1의 자료에서 알 수 있듯이 반응이 60분 정도에서 종료되고 초기 0분을 제외한 Y₂₃의 기울기를 속도상수 값으로 취하였다. 또한 속도상수 값에는 반응물농도나 촉매농도가 포함되므로 한꺼번에 겉보기 속도상수 (K_{app})로 나타냈다. 겉보기 속도상수와 촉매농도사이의 관계를 살펴보면 촉매농도증가에 따라



(a)



(b)

Figure 2. Plot of kinetic values(Y) with reaction time: (a) Y's calculated from 1.0×10^{-4} in Figure 1 using various kinetic equations; (b) Y calculated from the data of Figure 1 using equation (11).

결보기 속도상수는 일정수준까지는 증가하지만 Zn 촉매농도가 3.0×10^{-4} mol/mol DMT 이상에서는 포화되어 더 이상의 결보기 속도상수가 증가되지 않았음을 알았다. 이러한 현상은 촉매를 포화되어 더 이상 녹지 않는 임계점 이상으로 과량 투입하면 침전현상이 일어난다는 이전 발표[10]와 잘 일치하였다.

3.2. 물비 영향

이전의 연구에서 Challal[8]은 에스테르교환반응시 계외로 유출되는 부산물인 메탄올로 인한 반응물의 부피감소와 이에 따른 상대적인 촉매농도의 증가를 고려하여 여러 가지 유형의 속도모델식을 제시한 바 있으나, 실제반응에서 변수로 작용하는 첨가된 촉매농도와 반응물들의 물비변화에 대해서 고려한 바 없었다. 따라서 230 °C에서 DMT와 EG간의 에스테르교환반응시 동일한 Zn 촉매농도 (2.0×10^{-4} mol/mol DMT) 하에서 물비를 2.3, 2.9, 3.5로 변화시키

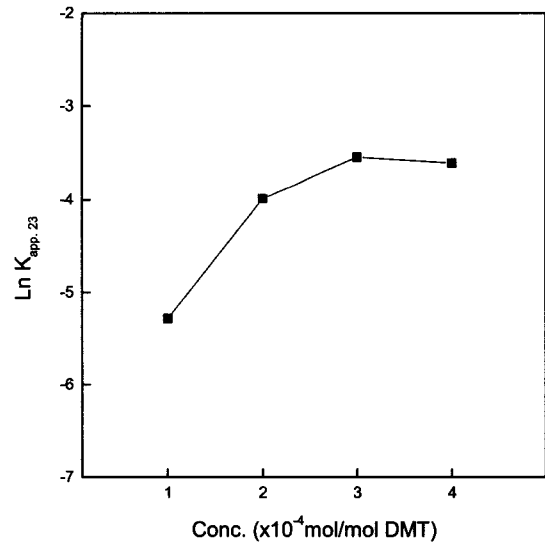


Figure 3. Dependence of apparent rate constant, $\ln K_{app,23}$, on the concentration of zinc acetate (mol/mol DMT).

면서 반응성을 살펴본 것이 Figure 4(a)이다. 반응물 50%에 도달하는 시간이 물비변화에 관계없이 23분 전후로 빠르게 나타났으며 반응시간 120분에서 97% 이상의 높은 반응률을 나타냈다. Figure 4(b)는 식 (11)을 이용하여 Figure 4(a)의 자료를 대입한 결과, 얻어진 $Y_{23}-t$ 기울기로써, 얻어진 결보기 속도상수 값($K_{app,23}$)을 재차 물비관계로 나타낸 것이다. 물비가 증가함에 따라 결보기 속도상수가 다소 감소하는 경향을 보였다.

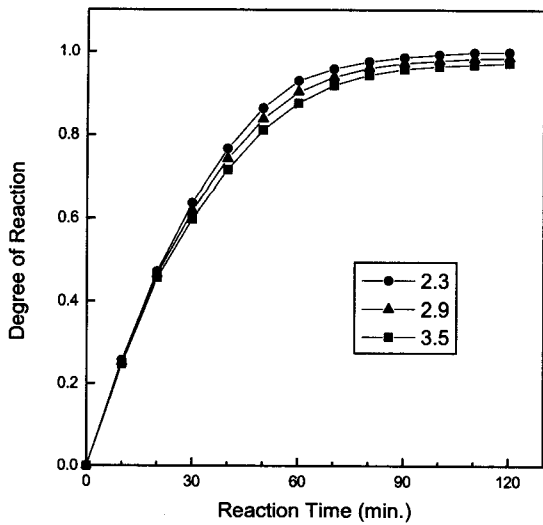
3.3. 산화금속촉매별 영향

금속이온에 대한 상대적인 ligand atom의 친화력 조사에서 Shah 등[13]은 두 가지로 금속을 분류할 수 있다고 결론지었다. 즉, Class A 금속들은 주기율표상에서 donor atom들이 1주기 원소들(i.e. N, O, F 등)인 ligand와 함께 안정된 착체를 형성하는 금속류인 반면, Class B 금속들은 donor atom이 2주기 원소들(i.e. P, S, Cl 등)으로써 ligand와 결합하기를 좋아하는 금속들으로써, 금속이 ligand와의 결합이 가능한 비결합전자들을 갖는 낮은 산화상태에서 Class B는 활성이 매우 크다. 따라서 Zn, Ti, Sb, Sn 등은 산소와 안정된 착체를 형성하기 때문에 Class A라 보았다. 이러한 Class A인 ligand와 결합된 금속류들의 촉매활성을 살펴본 것이 Figure 5이다.

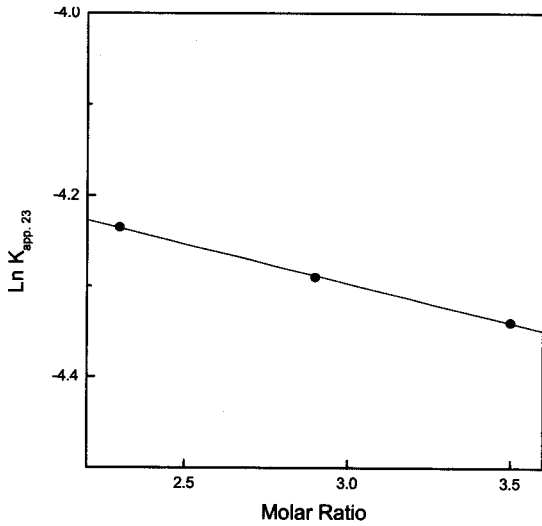
Figure 5(a)는 230 °C에서 DMT와 EG간의 에스테르교환반응시 동일한 농도 (2.0×10^{-4} mol/mol DMT)와 물비 (2.3)하에서 dibutyl tinoxide (Sn), antimony trioxide (Sb), tetrabutyl titanate (Ti) 등 금속촉매별 반응도를 나타낸 것이다. 반응물 50%에 도달하는 시간이 Sn 56분, Ti 18분이었고 Sb의 경우에는 50%에 도달하지 못하였다. 또한 최종반응률은 120분에서 Sn 91.3%, Sb 14.2%, Ti 99.6%로 Ti 촉매가 매우 우수한 촉매활성을 가졌음을 알았다. Figure 5(b)는 식 (11)을 이용하여 Figure 5(a)의 자료를 대입한 결과, 얻어진 $Y_{23}-t$ 기울기로 구한 결보기 속도상수 값($K_{app,23}$)을 나타낸 것으로 $Ti > Zn > Sn > Sb$ 의 순이었다.

3.4. 온도의존성

Figure 6(a)는 DMT와 EG간의 에스테르교환반응시 일정한 물비 2.3에서 무촉매 온도변화에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 반응시간 120분이 경과시에도 반응률은 최고치가 240 °C에서 13.7%에 불과할 정도로 반응성이 낮았다. 또한 온도 증가



(a)

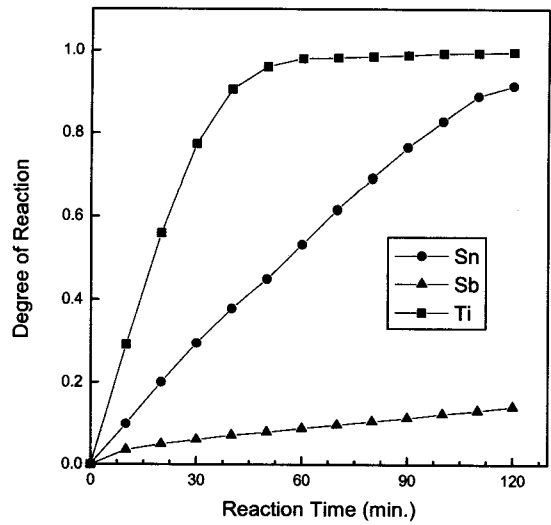


(b)

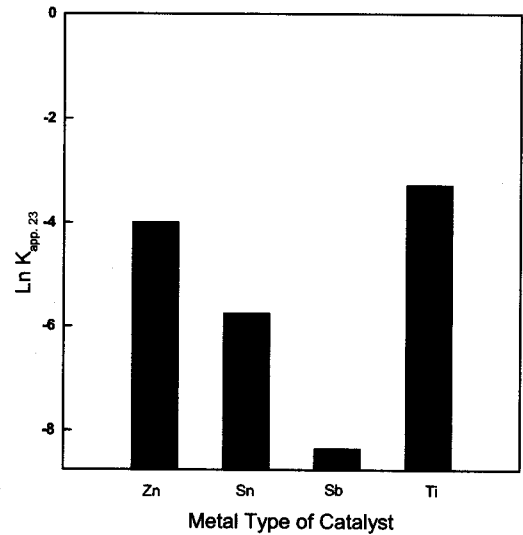
Figure 4. The effect of various molar ratios (M) on the transesterification of DMT and EG in the presence of zinc acetate (2.0×10^{-4} mol/mol DMT) as a catalyst at 230 °C.

에 따라서 미미하지만 반응률이 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 앞서 언급한 바와 같이 DMT의 자기촉매역활이 거의 없다는 사실과도 부합된다.

Figure 6(b)은 DMT와 EG간의 에스테르교환반응시 일정한 Zn 농도(2.0×10^{-4} mol/mol DMT)와 몰비 (2.3)하에서 온도변화에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 반응률 50%를 기준으로 살펴보면 200 °C에서 27분, 220 °C에서 22분, 240 °C에서 18분으로 반응온도가 증가할수록 반응시간이 현저하게 짧아짐을 알 수 있었다. 또한 반응시간 120분을 기준으로 반응률은 200 °C에서 87.6%, 220 °C에서 96.9%이었고 240 °C에서는 반응시간 90분이 경과하면 반응률이 99.9%로 반응이 종료됨을 알 수 있었고 따라서 반응온도와 반응물 간에는 밀접한 관계가 있음을 알았다. Figure 7은 Figure 6(a)의 결과에 대해서는 무촉매속도식 (2), Figure 6(b)의 결과에 대해서는 복합촉매속도식 (11)을 이용하여 kinetic value를 구한 Y_1-t 와 $Y_{23}-t$ 의 기울기 값인 겹보기 속도상수 값을 온도함수로 나타낸 것



(a)



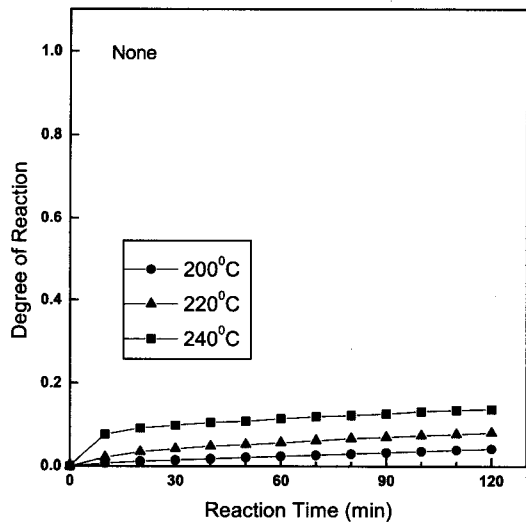
(b)

Figure 5. The effect of catalyst type (concentration 2.0×10^{-4} mol/mol DMT) on the transesterification of DMT and EG at 230 °C: (a) the extent of reaction; (b) kinetic values obtained from the slope of $Y_{23}-t$.

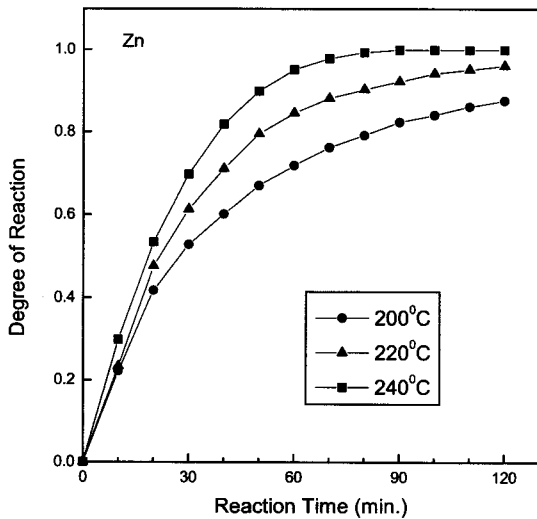
이다. 이러한 Arrhenius plot은 $\ln K_{app}$ 와 $1/T$ 에 대해 plot에서 얻어 지는데 그 기울기로부터 계산된 무촉매의 활성화에너지(ΔE_a)는 38 kJ/mol, Zn 85 kJ/mol, Sn 37 kJ/mol, Sb 17 kJ/mol, Ti 57 kJ/mol로 나타났다. 결과를 살펴보면 Figure 5(b)의 결과에서 보듯이 촉매활성은 $Ti > Zn > Sn > Sb$ 순이지만 활성화에너지 값은 $Zn > Ti > Sn > Sb$ 순으로 나타났다. 결과적으로 활성화에너지 값이 낮아지면 반응속도가 빠를 것이라고 생각할 수 있지만 본 연구결과에서는 활성화에너지의 증감과 촉매활성과는 직접적인 관련이 없다고 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 촉매존재하 DMT와 EG간의 에스테르교환반응으로 BHET 올리고머를 합성할 때 여러 가지 인자를 고려하여 반응속도를 평가한 후 아래와 같은 결론에 도달하였다.



(a)



(b)

Figure 6. The temperature dependence of the transesterification between DMT and EG (molar ratio 2.3): (a) without catalyst; (b) with zinc acetate (2.0×10^{-4} mol/mol DMT).

- 1) 에스테르교환반응시 초기촉매농도, 반응중 계안의 부피변화 및 물비를 고려하여 속도식을 살펴본 결과 복합반응속도식을 도입하면 반응진반에 걸쳐 대체적으로 선형성이 있었다.
- 2) Zn 촉매농도증가에 따라 겉보기속도상수는 일정수준까지는 증가하다 포화되면 증가하지 않고 일정수준을 유지하며 또한 물비가 증가하면 겉보기 속도상수 값은 다소 감소하였다.
- 3) 금속촉매종류별 촉매활성을 살펴보면 $Ti > Zn > Sn > Sb$ 의 순으로 나타나 Ti 촉매의 활성이 우수함을 알았다. 그렇지만 활성화

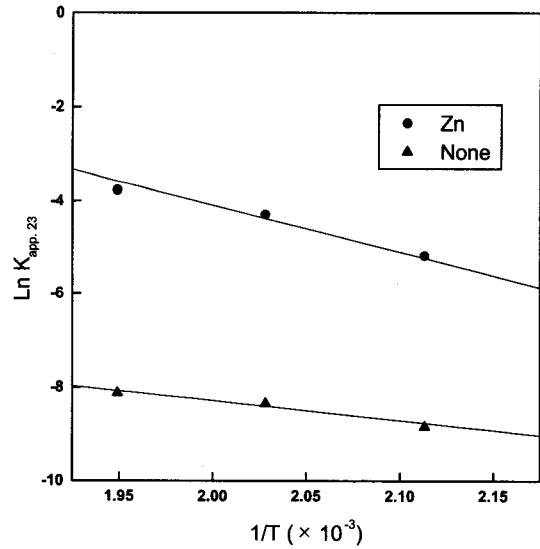


Figure 7. The Arrhenius blots of apparent rate constants.

에너지 값은 $Zn > Ti > Sn > Sb$ 순으로 나타나 활성화에너지와 촉매활성과는 직접적인 관련이 없다는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2197 (1986).
2. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2969 (1986).
3. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.; Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
4. 양갑승, 최창남, 안계혁, 진성룡, 합성섬유의 고효율 증합(IV), p. 253, 과학기술처 (1991).
5. V. Rod, G. E. Diwani, M. Minarik, and Z. Sir, *Colln. Czech Chem. Commun.*, **41**, 2339 (1976).
6. M. Krumpolc and J. Malek, *Makromol. Chem.*, **171**, 69 (1973).
7. F. Mares, J. Hetflezs, and V. Bazant, *Colln. Czech Chem. Commun.*, **34**, 3086 (1969).
8. G. Challa, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 90 (1960).
9. W. L. Chang and T. Karalis, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **31**, 493 (1993).
10. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
11. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
12. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ch. III, p.79, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953).
13. T. H. Shah, J. I. Bhatti, G. A. Gamlen, and D. Dollimore, *OPolymer*, **25**, 1333 (1984).