Polymer(Korea) Vol. 25, No. 1, pp 25-32 (2001)

Dimethyl Naphthalate와 Ethylene Glycol의 에스테르 교환반응에 관한 연구

소순용 · 정성일†
한남대학교 화공고분자공학부
(2000년 8월 25일 접수)

A Study on the Ester Interchange Reaction of Dimethyl Naphthalate with Ethylene Glycol

Soon Yong Sho and Seong Ihl Cheong†
Department of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University, Daejeon, Korea
†e-mail : suho@eve.hannam.ac.kr
(Received August 25, 2000)

요 약: Dimethyl naphthalate (DMN)와 ethylene glycol (EG)을 180-200 ℃범위에서 아연과 망간촉매를 사용하여 에스테르 교환반응시켜 반응속도를 살펴보았다. 반응은 반회분식 반응기에서 비등온 조건으로 진행되었고 반응온도와 메탄올 유출량으로 반응성을 평가하였다. 반응모델로서는 관능기 모델과 분자종 모델을 적용하여 상호 비교하였다. 아연촉매를 사용할 경우 DMN과 EG의 반응속도는 methyl hydroxyethyl naphthalate (MHEN)와 EG의 반응속도에 비해 1.4배정도 였으나 망간촉매를 사용할 경우 4.3배정도로 촉매 종류에 따라 반응성이 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 아연촉매의 경우 DMN 및 MHEN과 EG의 반응에 대한 촉매농도의 반응차수는 1보다 작았으나, 망간촉매의 경우 오히려 1보다 컸다. 활성화에너지는 DMN과 MHEN의 분자종 차이에 관계없이 아연과 망간촉매의 경우 각각 25000, 28750 cal/mol이었다. 두 가지 반응모델을 비교하여 본 결과 분자종 모델이 반응현상을 잘 표현함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The kinetics of ester interchange reaction of dimethyl naphthalate (DMN) with ethylene glycol (EG) has been studied in the range of 180-200 ℃ using zinc and manganese catalysts. The reaction was performed in a semibatch reactor under nonisothermal condition and the degree of reaction was calculated from experimental data of methanol removal rate and reaction temperature. As a reaction model, both the functional group model and the molecular species model were applied and analysed. In case of zinc catalyst, the ratio of reaction rate of methyl hydroxyethyl naphthalate (MHEN) with EG on that of DMN with EG is about 1.4, whereas in case of manganese catalyst the ratio is about 4.3, which implies that the reaction rate is quite dependent on the type of catalyst. In case of zinc catalyst, the reaction order of catalyst concentration on either DMN or MHEN and EG is less than 1, whereas in case of manganese catalyst, the reaction order is larger than 1. The activation energy for zinc and manganese catalyst, irrespective of the type of molecular species, e. g., DMN and MHEN, were found to be 25000 and 28750 cal/mol, respectively. As a result of comparing two reaction model, the molecular species model fits well for the experimental data.

Keywords: *PEN, ester interchange reaction, modeling, DMN.*

서 론

Polyethylene naphthalate (PEN)는 합성섬유, 필름, 포장용기 등의 원료로 널리 쓰이는 polyethylene terephthalate (PET)보다 열적, 기계적 물성이 응용면에서 우수하여 그 수요가 증가하고 있다. PEN은 PET에 비하여 생산원가가 비싸나 원료인 dimethyl naphthalate (DMN)의 대량생산이 가능해져 이를 이용한 제품개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. PEN은 DMN과 ethylene glycol (EG)을 에스테르 교환반응을 하여 얻은 bis(hydroxyethyl) naphthalate (BHEN) 또는 저분자량 올리고머의 축중합에 의해서 얻어진다. PET의 에스테르 교환반응은 dimethyl terephthalate (DMT)와 EG를 원료로 하여 얻어지는데 이에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다.[1-9] PEN은 DMT 대신 DMN을 사용하여 에스테르 교환반응이 진행되는데 DMT를 사용할 경우 주사슬측이 벤젠고리인데 비해 DMN은 나프탈렌고리가 들어가는 것이 크게 다르고 나프탈렌고리의 강직성에 의해 반응경향성이 크게 차이가 난다고 알려져 있다.[10-12] PET의 에스테르 교환반응은 많은 연구가 진행된 결과 촉매에 의한 반응속도 차이는 있으나 DMT와 EG의 1차 반응으로 받아들여지고 있고, 촉매의 농도에 대한 반응속도는 비선형적인 관계가 있음이 알려져 있다.[1-8] 에스테르 교환반응은 DMT와 EG에 의한 반응과 여기서 생성된 methyl hydroxyethyl terephthalate (MHET)와 EG의 반응에 의해 bis(hydroxyethyl) terephthalate (BHET)가 생성된다. Challa는[2] EG의 DMT 및 MHET에 대한 반응성이 같다고 하였으나 Peeble 등은[1] EG와 MHET의 반응속도가 EG와 DMT의 반응속도에 비해 3배 정도 크다고 하였다. Yamanis 등은[5,6] 에스테르 교환반응에서 올리고머는 그 양이 무시할 만하다고 하였으며, 첫 번째 및 두 번째 반응은 동일한 관능기끼리의 반응이므로 반응속도는 같다고 보았다. PEN의 에스테르 교환반응에 관한 속도론적인 연구는 Park 등,[10,11] Wang 등에[12] 의해 연구되어졌는데 EG와 DMN의 반응과 여기서 생성된 MHEN과 EG의 반응성은 동일하다고 가정하였다. Park 등은[10,11] 초기 반응속도가 평균반응속도와 차이가 나고 특히 manganese acetate 촉매를 사용한 경우 그 경향이 심각함을 발표하였다. 이는 DMN의 EG에 대한 반응속도와 MHEN의 EG에 대한 반응속도가 크게 차이가 있음을 보여주는 것이며 이에 대한 연구는 아직 발표된 바 없다. 또 대부분의 PEN의 에스테르 교환반응에 관한 반응속도론적인 연구가 등온반응에서 이루어졌으나 상업적으로 의미있는 촉매농도하에서의 반응에서는 반응초기에 메탄올의 급격한 방출로 반응기를 등온으로 유지하기 어려워 반응온도를 측정하여 비등온상태의 자료를 적용하는 것이 보다 정확한 결과를 얻는데 필수적이라 할 것이다.

본 연구에서는 반회분식 반응기에서 여러 가지 촉매를 사용한 DMN과 EG의 에스테르 교환반응에서 EG와 DMN의 반응과 EG와 MHEN의 반응을 구분한 분자종 모델을 개발하고 관능기 모델을 기초로 얻어진 연구결과들과 비교하여 보기로 한다.

수학적 모델 개발

반응기 모델. DMN과 EG의 에스테르 교환반응은 DMN의 methyl ester기와 EG의 hydroxy기가 반응하여 메탄올을 생성하며 진행된다. 이 반응은 가역반응이므로 반응생성물인 메탄올을 계 외부로 방출시키면서 정반응을 진행시킨다. 만약 DMN의 methyl ester기와 EG와의 반응성이 MHEN의 methyl ester기와 EG와의 반응성이 동일하다고 가정하면 에스테르 교환반응은 관능기간의 반응으로 아래와 같이 간단히 표현된다.

이 반응식은 지금까지 PEN의 에스테르 교환반응에 관한 연구자들이[10,11] 제시한 모델로서 대부분의 실험결과에 적용되었다. 이처럼 관능기의 반응성에 근거하여 제시된 관능기 모델을 적용하여 반응실험과 비교한 결과 대부분 반응초기와 반응말기의 현상을 함께 설명하기 어려웠다. 즉 이러한 연구결과는 반응초기와 반응말기의 반응속도를 구별하여 적용하는 것이 실험결과를 보다 잘 설명할 수 있으리라는 근거를 제시해 주고 있다. 이처럼 관능기 모델은 DMN과 MHEN의 methyl ester기가 EG에 대한 반응성이 동일하다고 가정하였을 때 적용되나 PEN의 에스테

르 교환반응에서 이러한 가정을 타당하게 받아들일 근거는 아직 발표되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 DMN의 EG에 대한 반응성과 MHEN의 EG에 대한 반응성을 구별하여 취급한 분자종 반응모델을 적용하여 보고 관능기 모델과 비교하여 보고자 한다. 분자종에 근거한 에스테르 교환반응의 반응 모델은 아래와 같다.

$$\underset{①}{\mathrm{DMN}} + \underset{②}{\mathrm{EG}} \xrightarrow{k_1} \underset{③}{\mathrm{MHEN}} + \underset{⑤}{\mathrm{MeOH}} \quad (1)$$

$$\underset{①}{\mathrm{MHEN}} + \underset{②}{\mathrm{EG}} \xrightarrow{k_2} \underset{④}{\mathrm{BHEN}} + \underset{⑤}{\mathrm{MeOH}} \quad (2)$$

이 반응은 가역반응이나 생성된 메탄올을 신속하게 외부로 제거할 경우 반응물 중에서의 농도는 무시할 만할 정도로 작으므로 역반응은 없다고 가정하였다. 메탄올 전환율이 80% 이하에서 올리고머의 생성이 무시할 만할 정도이므로 올리고머 생성반응은 없다고 가정하였다.[9] DMT와 EG의 에스테르 교환반응에 의한 연구결과 반응속도는 반응물의 농도에 1차로 비례한다고 알려져 있고[1,8] DMN과 EG도 이와 동일한 관능기끼리의 반응이므로 반응물의 농도에 비례한다고 본다. 또 에스테르 교환반응의 경우 촉매농도가 낮을 경우 반응속도는 촉매농도에 비례하나 촉매농도가 커질수록 증가속도가 둔화된다고 알려져 있다. PEN의 에스테르 교환반응의 경우 촉매농도와 반응성에 관한 관계는 아직 연구된 바 없어, 반응속도를 촉매농도의 지수 승으로 표현하면 반응속도식은 식 (3)과 (4)로 표현할 수 있다.

$$1\text{단계 반응속도식}: R_1 = k_1 \left(\frac{N_c}{V}\right)^{n1} \left(\frac{N_1}{V}\right)\left(\frac{N_2}{V}\right) \quad (3)$$

$$2\text{단계 반응속도식}: R_2 = k_2 \left(\frac{N_c}{V}\right)^{n2} \left(\frac{N_3}{V}\right)\left(\frac{N_2}{V}\right) \quad (4)$$

여기서 N_c, N_1, N_2, N_3, V는 촉매 및 DMN, EG, MHEN의 몰수와 반응액 부피이다.

반회분식 반응기에서 각 성분에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_1 V \quad (5)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (-R_1 - R_2)V \quad (6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = (R_1 - R_2)V \quad (7)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = R_2 V \quad (8)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} \quad (9)$$

반응액의 부피변화율은 계외로 배출되는 메탄올의 유출속도와 동일하다고 가정한다. 계에서 생성되는 메탄올은 전부 계외로 배출된다고 가정하고 계의 부피변화는 메탄올 유출에 의한 요인에 기인한다고 가정하자. 반응액의 밀도는 일정하다고 가정하면 반응액의 부피변화율은 반응기에서의 메탄올 질량생성속도를 밀도로 나눈 값으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\rho}\frac{dM_5}{dt} = -\frac{MW_5}{\rho}\frac{dN_5}{dt} = \frac{MW_5}{\rho}\frac{dN_2}{dt} \quad (10)$$

여기서 ρ, M_5, MW_5는 각각 반응액의 밀도, 메탄올 질량, 메탄올 분자량이다.

반응초기의 반응물의 몰수를 N_{10}, N_{20}, N_{30}, N_{40}, V_0라하고 식 (5), (6), (7), (8), (10)으로부터 각 성분의 몰수를 계산할 수 있다. 반응액의 밀도는 측정결과 1.08 g/cm^{3}이었다.

반응기 모델 최적화. 위의 속도상수식에서 n1과 n2를 초기에 1로 가정하고, 여러 온도 조건(180, 190, 200 ℃)에서 반응시간에 따라 메탄올의 부피를 측정하였으며 측정값과 반응기 모델로부터 얻어진 값에 오차의 제곱의 합을 목적함수로 정하였다.

$$F = \sum_{k=1}^{3}\sum_{t=0}^{\text{final}} \left\{ MW_5 \cdot N_5(k,t) - \frac{1}{\rho_{\text{methanol}}} V_{\text{exp}}(k,t) \right\}^2 \quad (11)$$

여기서 k는 반응온도(1=180, 2=190, 3=200 ℃), $N_5(k,t)$, $V_{\text{exp}}(k,t)$는 주어진 온도 및 반응시간에서 모델로부터 구한 메탄올 몰수와 실험으로 얻은 메탄

율의 유출량이다. 빈도인자와 활성화에너지를 그대로 조절변수로 사용하여 최적화할 경우 조절값이 지수항에 있어 변수조정 과정에서 변화 폭이 너무 커 발산할 우려가 있어 Barandiaran 등이[9] 적용한 방법과 동일하게 기준온도에서의 속도상수값을 기준으로 속도상수항을 변형시켰다.[9] 즉 (1)과 (2)의 반응속도식을 다음과 같이 변형하였으며 기준속도상수 k_{ref}와 활성화에너지를 조절변수로 하여 목적함수의 값이 최소가 되도록 최적화를 수행하였다.

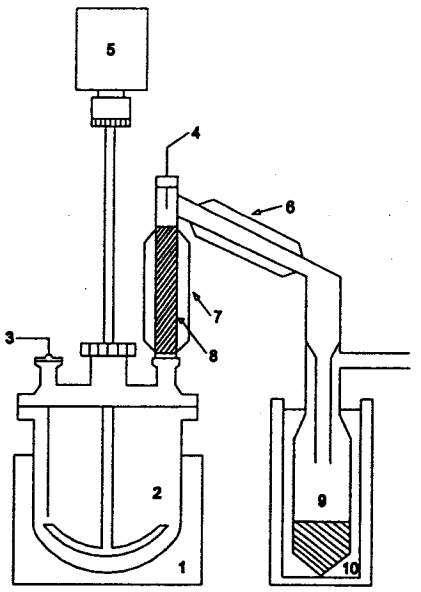
$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$$
$$= k_{ref} \exp(-E_i(1/T-1/T_{ref})/R) \quad (12)$$

여기서 k_i는 고유속도상수, A_i는 빈도인자, E_i는 활성화에너지, k_{ref}는 $A_i \exp(E_i/RT_{ref})$, T_{ref}는 기준온도이다.

이렇게 하여 얻어진 A_i와 E_i를 사용하여 여러 촉매 농도에서 반응시간에 따라 측정된 메탄올의 부피값으로 위와 동일한 방법으로 최적화를 수행하였다. 이번에는 조절변수로 촉매농도의 지수 승을 사용하였다. 이번에는 새로 얻은 지수 승의 값(n1, n2)을 사용하여 위의 최적화 작업을 수행하여 새로운 고유속도상수 값과 활성화에너지 값을 구했다. 이 작업을 되풀이하면서 새롭게 얻어진 지수 승, 고유속도상수 그리고 활성화에너지 값이 그 이전에 얻은 값과 차이가 없을 때 계산을 끝냈다.

실 험

실험장치. 실험장치는 Figure 1에 보였으며 원료투입장치, 반응기, 반응온도 조절기, 환류장치, 유출양 측정장치로 이루어져 있다. 원료투입장치는 원료를 용융시켜 투입할 수 있도록 제작되었고 반응기는 silicone oil에 의해 가열되었다. 반응온도는 온도조절장치에 의해 조절되었고 EG의 유출을 방지하고 메탄올만 유출시킬 수 있도록 충진탑을 설치하였다. 냉각기를 통해 유출된 메탄올은 증발을 막기 위해 냉각조에서 포집하였고 반응시간에 따라 유량을 측정할 수 있도록 눈금매긴 플라스크를 포집기로 사용하였다. 원료인 DMN은 Amoco사의 제품을, EG는 공업용으로 정제없이 사용하였고, 촉매는 시약용 zinc



① Oil bath ② Vessel ③ Temp. Measurement ④ Top Temp. Measurement ⑤ Stirring Motor ⑥ Condenser ⑦ Isothermal Device ⑧ Distillation Column ⑨ Receiver ⑩ Ice Bath

Figure 1. Experimental setup for ester interchange reaction in a semibatch reactor.

acetate dihydrate (Zn), manganese acetate tetrahydrate (Mn)를 사용하였다.

에스테르 교환반응 실험. 반응기에 DMN 0.7 mol을 넣고 반응온도(180~200 ℃)까지 가열하여 용융시켰다. 1.4 mol의 EG는 원료투입장치에서 DMN과 동일한 온도까지 예열되어 반응기에 투입하였다. 에스테르 교환반응은 관능기끼리의 반응이므로 촉매 없이도 반응이 진행될 수 있으므로 이러한 현상을 최소화하기 위하여 DMN과 EG를 따로 가열하였으며 반응직전에 혼합하였다. 반응물이 완전히 균일상이 되고 반응액의 온도를 일정하게 유지한 후 일정량(3.0×10^{-4} mol/mol DMN)의 촉매를 첨가하고 반응온도를 측정하였다. DMN과 EG의 몰비는 1 : 2로 일정하게 유지하였다. EG의 유출을 막고 메탄올만을 방출시키기 위해 환류탑을 설치하였고 환류탑의 온도는 70 ℃이하로 유지하였으며 포집기에 메탄올 첫 방울이 떨어졌을 때를 반응시작 시간으로 하였다.

결과 및 고찰

DMN의 용융점은 190 ℃이며 EG의 비등점은 197 ℃이다. 온도가 너무 낮을 경우 DMN이 EG에 완전히 용해되지 않거나 반응이 진행되지 않을 수 있다. 사전 예비실험결과 주어진 몰비에서 180 ℃ 이상이 되면 DMN은 EG에 완전히 용해됨을 확인하였다. EG가 계외로 배출되는 것을 막기 위해 충진탑을 설치하였으며 210 ℃에서 행한 예비실험에서 응축물을 기체크로마토그래피(GC)로 측정한 결과 EG가 없음을 확인하였다. 이 결과를 토대로 반응은 180~200 ℃의 범위에서 수행되었다. Figure 2에 반응시간에 따라 반응온도와 유출된 메탄올 양을 보였다. 촉매 투입후 메탄올의 급격한 유출과 함께 반응기의 온도는 급격히 떨어진 후 메탄올의 유출 속도가 서서히 줄어들면서 반응기의 온도는 원래의 정상상태 값으로 되돌아 왔다. 이러한 경향은 촉매의 양이 증가하거나, 반응온도가 증가하여 생성되는 메탄올의 양이 많아질수록 더욱 심하게 나타나 3.0×10^{-4} mol/mol DMN, 200 ℃에서는 20분이 지날 때까지 원래의 온도로 돌아오지 않았다. 반응초기 반응액의 온도가 떨어지는 현상은 계로부터 발생 또는 공급되는 열량보다, 과량으로 생성된 메탄올이 증발하면서 계로부터 흡수, 방출하는 열량이 많기 때문이다. 따라서 주어진 반응조건에서는 등온반응에 의한 반응실험이 어려워 반응온도와 생성 메탄올을 함께 고려하여 반응기 모델을 최적화하였다. 등온 반응에서는 반응속도상수가 온도에 따라 변화하므로 반응식 (5)~(10)은 촉매농도와 각 성분의 초기농도 그리고 반응실험시 측정한 반응시간에 따른 온도곡선에 근거하여 상미분 방정식을 풀었다. 우선 촉매농도에 대한 반응속도의 의존성을 알기 위해 촉매농도를 변화시키면서 반응시간이 지나면서 배출되는 메탄올의 양을 측정하였다.

Figure 3에서는 아연촉매, Figure 4에서는 망간촉매의 경우로 여러 가지 촉매농도에서 반응시간에 따라 유출된 메탄올의 농도와 최적화된 모델을 근거로 얻어진 그래프를 비교하였다. 점으로 나타낸 것은 실험자료이고 선으로 표시된 부분은 최적화된 모델로부터 얻은 자료로서 주어진 농도범위에서 모델이 잘 맞음을 알 수 있었다. 실험자료를 근거로 촉매농도에 대한 반응차수를 조절변수로 사용하여 최적화한 결과 아연촉매의 경우 DMN 및 MHEN의 EG에 대한 반응속도상수는 촉매농도에 0.4 및 0.3차로 비례하고, 망간촉매의 경우 1.4 및 1.2차로 비례하였다. 일반적으로 반응속도상수는 촉매농도에 비례하거나 농도가 어느 정도 커지면 일정한 값으로 접근하는 경향을 보인다. DMT와 EG의 에스테르 교환반응의 경우 낮은 촉매농도 범위에서는 촉매농도에 비례하고 높은 농도 범위에서는 촉매농도에 1차보다 작은 차수에 비례한

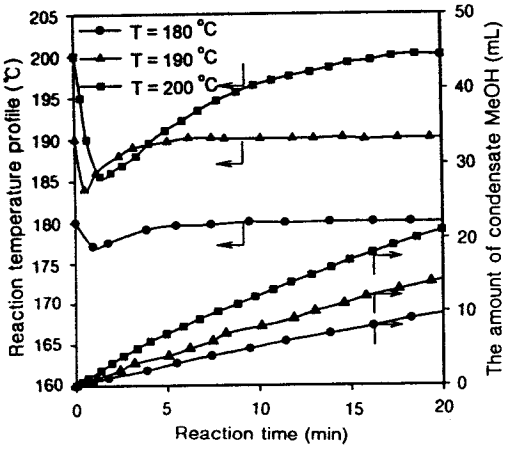


Figure 2. Temperature and condensate methancl profiles for ester interchange reaction.

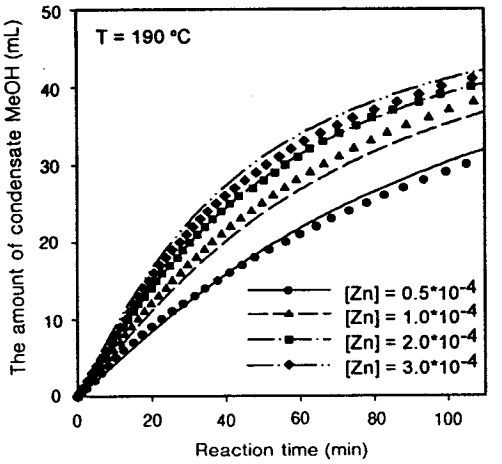


Figure 3. The effect of catalyst (zinc acetate) concentration on the reaction rate.

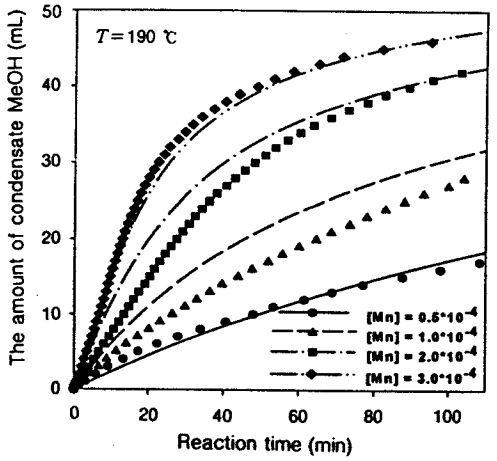


Figure 4. The effect of catalyst (manganese acetate) concentration on the reaction rate.

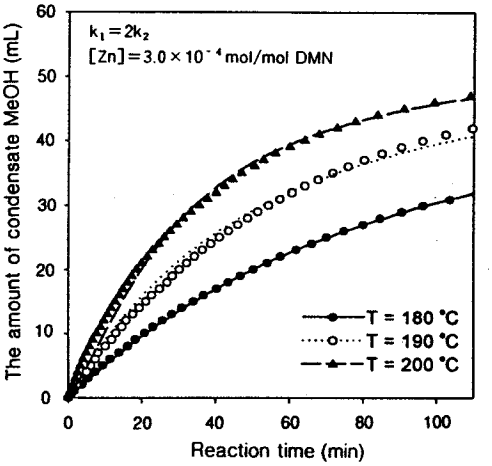


Figure 5. Comparison of experimental data and simulated data based on functional group model (Zn=3.0×10^{-4} mol/mol DMN).

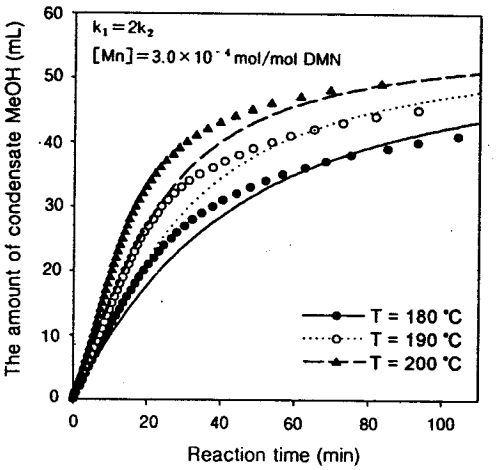


Figure 6. Comparison of experimental data and simulated data based on functional group model (Mn=3.0×10^{-4} mol/mol DMN).

다고 알려져 있다.[3-9] 그런데 망간촉매의 경우 촉매농도에 1.2~1.4차로 비례하는 경향을 보이고 있다. Park 등의[11] 연구결과에 의하면 망간을 촉매로 사용할 경우 동일한 촉매농도 범위에서 촉매농도가 증가할수록 반응속도는 기하급수적으로 증가하는 유사한 경향을 보여주고 있다. 그러나 촉매농도가 더욱 증가하면 점차 증가속도가 둔화되어 일정한 값으로 수렴하리라 예상된다.

여기서 얻어진 촉매농도에 대한 반응속도상수의 함수관계를 근거로 반응기 모델을 전개하였다. 먼저 반응기 모델은 앞선 연구자들이 주로 사용하였던 관능기 모델을 먼저 적용하여 보았다. 관능기 모델에서는 DMN과 MHEN의 methyl ester기가 EG에 대한 반응성이 동일하다고 가정한다. 이 때 DMN의 관능기 수는 MHEN의 2배이므로 DMN의 EG에 대한 반응속도는 MHEN에 비해 2배가 된다. 아연 및 망간촉매를 사용하여 얻은 실험결과와 $k_1=2k_2$로 대입한 관능기 모델을 적용하여 얻은 최적화 결과를 비교한 그림을 각각 Figure 5 및 6에서 보였다. 아연촉매를 사용한 경우 모델이 실험결과를 어느 정도 정확히 예측하는 것으로 보이나, 망간촉매의 경우 반응초기에는 모델이 실험값보다 적게 반응말기에는 항상 크게 예측하고 있다. 모델로부터 예측한 반응속도는 반응초기에 실제 반응속도보다 더 작게 예측하고, 반응말기에 실제 반응속도보다 더 크게 예측하고 있음을 보여주고 있다. 이는 반응초기에 주로 일어나는 반응인 DMN과 EG의 반응속도가 반응말기에 주로 일어나는 MHEN과 EG의 반응속도가 양론적으로 나타나는 바와 같이 정확히 2배가 아닐 수 있음을 의미한다. 이를 확인하기 위해 반응속도상수 k_1과 k_2의 비를 1~5로 변화시키면서 목적함수를 최소화하는 최적화를 실시하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 아연촉매를 사용할 경우는 그 비가 1.5에서, 망간을 사용할 경우 5에서 최적함수가 최소가 되고 활성화에

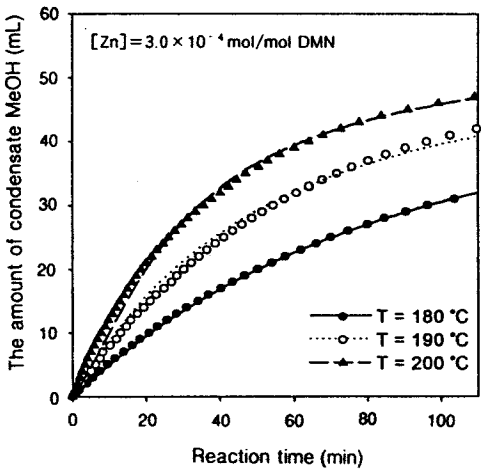


Figure 7. Comparison of experimental data and simulated data based on molecular species model (Zn=3.0×10^{-4} mol/mol DMN).

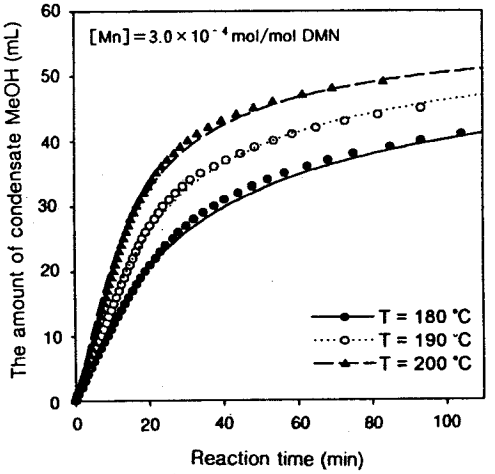


Figure 8. Comparison of experimental data and simulated data based on molecular species model (Mn=3.0×10^{-4} mol/mol DMN).

너지 값도 그 비가 2일 때와는 차이가 있음을 보여주고 있다. 즉 에스테르 교환반응을 관능기 hydroxy기와 methyl기와의 반응으로 보고, k_1과 k_2의 비를 2로 고정한 관능기 모델은 실험결과를 예측하는데 한계가 있음을 알 수 있다.

DMN과 EG와의 반응과 MHEN과 EG와의 반응을 독립적으로 고려한 분자종 모델을 이용하여 실험결과를 최적화하여 보았다. Figure 7 및 8에서는 아연 및 망간촉매를 사용하여 얻은 실험결과와 분자종 모델을 적용하여 얻은 결과와 비교하였다. 모든 경우에서 최적함수 값은 관능기 모델로부터 얻은 값에 비해 크게 작아졌고, 모델이 실험결과를 보다 정확하게 예측하고 있음을 보여주고 있다. 이 때 얻어진 두 반응의 반응속도상수는 다음과 같다.

$$\text{Zn}: k_1=\left(\frac{N_c}{V}\right)^{0.4} 7.62\times10^{10}\cdot\exp\left(-\frac{25000}{RT}\right)$$

$$\text{Zn}: k_2=\left(\frac{N_c}{V}\right)^{0.3} 2.70\times10^{10}\cdot\exp\left(-\frac{25000}{RT}\right)$$

$$\text{Mn}: k_1=\left(\frac{N_c}{V}\right)^{1.4} 2.42\times10^{16}\cdot\exp\left(-\frac{28750}{RT}\right)$$

$$\text{Mn}: k_2=\left(\frac{N_c}{V}\right)^{1.2} 1.36\times10^{15}\cdot\exp\left(-\frac{28750}{RT}\right)$$

아연촉매를 사용할 경우 주어진 촉매농도 범위에서 k_1과 k_2의 상수비는 1.2~1.4정도로 Table 1에서 보는 바와 같이 목적함수를 최소화하는 상수비율(1.5)과 유사한 값을 나타내었고 활성화에너지 값은 두 반응에서 차이가 없었다. 또 망간촉매를 사용할 경우 상수비는 3~4.4정도로 이 값도 Table 1에서의 결과와 일치하였고 활성화에너지 값도 두 반응에서 차이가 없었다. 활성화에너지는 망간촉매의 경우 더욱 크게 나타났으며 이는 망간촉매의 경우 반응온도에 더욱 민감하여 반응온도가 증가할수록 속도상수는 더욱 큰 비율로 증가하고 반응속도도 빨라질 것임을 보여주고 있다.

또 아연 혹은 망간촉매 하에 DMN과 EG의 에스테르 교환반응을 할 경우 DMT와 EG의 에스테르 교환반응에서의 활성화에너지(10~20 kcal/mol)에[3-7] 비해 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 아연촉매를 사용할 경우 상수비가 1.4로서 관능기 모델을 적용시 도입한 상수비의 값 2에 근접하였으나, 망간촉매를 사용할 경우 상수비가 4.3으로서 관능기 모델을 적용시 도입한 상수비의 값 2보다 컸다. 즉 아연촉매를 사용할 경우 EG와 DMN과의 반응성과 EG와 MHEN과의 반응성이 거의 동일하였으나 망간촉매를 사용할 경우 EG와 DMN과의 반응성이 EG와 MHEN과의 반응성에 비해 약 2배 정도 큼을 알 수 있었다. 즉

Table 1. Simulated Results Based on Functional Group Model with Different Constant Ratio

	k_1/k_2	1	1.5	2	2.5	3	4	5
Zn	objective function	340	222	284	486	787	1566	2457
	activation energy(kcal)	24.1	24.8	25.7	26.6	27.5	29.3	31.0
Mn	objective function	2072	2303	1051	716	485	252	213
	activation energy(kcal)	21.2	18.3	23.1	24.2	25.3	27.4	29.4

EG와 DMN 혹은 MHEN의 반응이 동일한 관능기끼리의 반응이라도 촉매의 종류에 따라 또 관능기에 붙어있는 그룹의 특성에 따라 반응성이 크게 달라짐을 알 수 있었다. 온도가 높고 촉매농도가 크면, 망간촉매를 사용할 경우 아연촉매의 경우보다 오히려 반응속도가 더 크게 나타나고 따라서 반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 망간촉매의 경우 아연촉매를 사용할 경우보다 활성화에너지가 크므로 높은 온도일수록 속도상수가 더욱 크게 증가한다. 또 망간촉매의 경우 촉매농도의 1.2~1.4승에 비례하나 아연촉매의 경우는 0.3~0.4승에 비례하므로 촉매농도가 증가함에 따라 망간촉매를 사용할 경우 아연촉매를 사용할 경우에 비해 반응속도는 더욱 크게 증가한다. 이러한 요인에 의해 온도가 높을수록 그리고 촉매농도가 증가할수록 망간촉매 계에서의 속도상수가 점점 더 커져 어느 농도 이상이 되면 오히려 반응속도상수가 더 큰 값을 보이는 것으로 사료된다. Tomida와 Ida는[4] DMT와 EG의 에스테르 교환반응에서 아연과 망간촉매를 사용할 경우 유사한 현상을 관찰하였다.

결 론

DMN의 EG에 대한 반응성과 MHEN의 EG에 대한 반응성이 동일한지를 살펴보기 위해 반응모델로서 관능기 모델과 분자종 모델을 적용하여 실험결과와 비교하였다. 에스테르 교환반응의 대표적인 촉매 아연 및 망간촉매를 사용하여 DMN과 EG를 원료로 반회분식 반응기에서 진행하였다. 아연촉매를 사용할 경우 온도 180~200 ℃범위에서 DMN과 EG의 반응속도는 MHEN과 EG의 반응속도에 비해 1.4배정도 였으나 망간촉매를 사용할 경우 4.3배정도로서 촉매 종류에 따라 반응성이 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 아연촉매의 경우 DMN 및 MHEN의 EG에 대한 반응속도는 각각 촉매농도의 0.4 및 0.3차에 비례하였고 망간촉매의 경우 각각 1.4 및 1.2차에 비례하였다. 활성화에너지는 DMN과 MHEN의 분자종 차이에 관계없이 아연 및 망간촉매의 경우 각각 25000, 28750 cal/mol이었다. 그러나 빈도인자는 분자종의 종류 및 촉매의 종류에 따라 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 두 가지 반응모델을 비교하여 본 결과 분자종 모델이 반응현상을 잘 표현함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1999년 한남대학교 학술연구 조성비 지원에 의해 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. L. H. Peebles and W. S. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1206 (1959).
2. G. Challa, *Makromol. Chem.*, **38**, 123 (1960).
3. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **6**, 2343 (1968).
4. K. Tomita and K. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
5. J. Yamanis and M. Adelman, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1945 (1976).
6. J. Yamanis and M. Adelman, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1961 (1976).
7. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3447 (1982).
8. K. V. Datye and H. M. Raje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 205 (1985).
9. M. J. Barandiaran and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4241 (1989).
10. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 324 (1993).
11. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2873 (1994).
12. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1295 (1994).