

Depolymerization of Polyethylene Terephthalate via Glycolysis -Reaction Kinetics, the Effect of Pressure and Catalyst-

류동일 · 김병호 · 박근후 · 이무성 · 김택현* · 김준호**

전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 정밀화학과, **영남대학교 섬유공학과

1. 서론

폴리에틸렌테레프탈레이트[polyethylene terephthalate, PET]는 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT)와 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)의 중축합으로 제조되는 폴리에스테르로서 섬유, 필름, 플라스틱 성형 재료, 기타 산업용 재료에 널리 사용되고 있으며, 소득이 증가하고 생활수준이 향상됨에 따라 사용되는 플라스틱의 양은 날로 증가하고 있다. 반면 발생하는 폐플라스틱의 양도 증가하여 이들은 심각한 환경오염을 야기하고 있다. 그 결과 환경의 보호와 자원의 재활용 측면에서 폐플라스틱의 재활용에 대한 관심이 점점 높아지고 있으며 많은 연구가 이루어지고 있다.

PET의 재활용 방법으로는 용융사출하여 고분자 소재로 재사용하는 재활용(material recycling), 연소를 통해 열을 회수하는 재활용(thermal recycling), 화학적 처리를 통한 화학원료로의 재활용(chemical recycling)으로 구분할 수 있다. 특히 화학적 재활용 방법으로는 가수분해(hydrolysis)법, 글리콜을 이용하는 가글리콜분해(glycolysis)법, 메탄올을 이용하는 가메탄올분해(methanolysis)법 등으로 세분할 수 있다[1,2]. 이중 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)이나 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG) 등을 이용하는 가글리콜분해법은 다른 분해법에 비해 응용분야가 다양하며[3], 빠른 분해반응을 위해 초산나트륨이나 초산아연 등과 같은 금속염을 촉매로 이용한다. 최근, Vaidya 등은 다양한 글리콜을 이용하여 PET를 초산아연 촉매하에서 분해한 후 분해물을 이용하여 불포화폴리에스테르 제조와 폴리올을 제조하여 폴리우레탄을 제조한 연구를 발표하였으며[4-7], Chen 등은 다양한 온도와 압력하에서(6 atm 이하) PET를 가글리콜 분해반응하여 초기 반응 속도상수를 구한 연구를 발표하였다[8]. 또한, Baliga 등에 의해 PET의 가글리콜 분해반응시 금속 촉매의 영향에 대한 연구가 보고된 바 있다[9].

본 연구에서는 EG를 이용하여 압력, 반응시간 및 반응온도를 달리하면서 PET의 해중합 실험을 행하였다. 또한, 압력에 따른 촉매의 영향을 알아보기 위해 여러 종류의 촉매 존재 하에서 글리콜 분해반응을 행하였다. 분해반응 후 수산가 측정에 의해 PET분해물을 분석하였으며, 수산가로부터 속도상수를 결정하였다. 이때 속도상수는 본 연구에서 제안된 수정된 속도식으로부터 얻었다.

2. 실험

PET는 삼양사에서 공급된 것으로서 상압의 경우에는 칩을 분쇄하여 미세한 분말상으로 실험을 행하였으며, 가압의 경우에는 칩상태로 실험을 행하였다. 그 외 실험에 사용된 시약들은 시판되고 있는 특급 시약을 그대로 사용하였다. PET:EG의 몰비를 1:3으로하여 상압, 12, 25, 50 atm하에서 해중합 반응을 행하였으며, 각 압력에 따른 온도의 영향을 비교하기 위해 상압하에서는 190~205 ℃, 가압하에서는 195~210 ℃에서 반응을 행하였다. 또한 초산나트륨, 초산아연, 초산망간(0.5 wt.% of PET)을 촉매로하여 압력에 따른 촉매의 영향을 고찰하였다. 상압하에서의 반응은 교반장치, 환류 냉각기, 질소 주입구, 온도 조절기가 부착된 4구 플라스크에서 반응을 행하였으며, 가압하에서의 반응은 고압 반응기(Parr Instrument, U.S.A.)를 사용하여 반응을 행하였다. 반응 후 글리콜 분해물의 일정량을 취하여 반응하지 않고 남아 있는 자유 EG의 양을 측정하기 위해 과량의 증류수로 추출하고 1차 여과한 후, 여과액에서 물을 증발시키고 저온에 보관하여 수용성 올리고머를 결정화시킨 후 2차 여과하였다. 수산가를 측정하기 위하여 글리콜 분해물을 초산 에틸(ethyl acetate)에 용해시키고 아세틸화 혼합물을 첨가하였다. 이 혼합물액에 물을 가하고 잘 혼합시킨 다음 피리딘-물(3:1) 혼합물을 첨가하여, 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 0.5 N 알코올성 KOH로 자유 아세트산을 적정하여 수산가(hydroxyl number)를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 속도상수의 결정

Fig.1은 초산 나트륨 촉매하에서 PET:EG(1:3)의 몰비, 25 atm 그리고 각각의 반응온도 조건에서 시간에 따른 분해물의 수산가의 변화를 나타내었다. 반응시간과 반응온도가 증가할수록 수산가가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 상압, 12, 50 atm하에서의 반응성도 동일한 경향을 나타내었고 압력이 높을수록 해중합 경향이 증가하였다. 그리고, Fig.1에서 보는 바와 같이 분해물의 수산가가 2시간까지는 급격하게 증가하고 2시간 이후에는 완만하게 증가하여, 반응시간 4시간 이후부터는 거의 일정한 수준에 도달하고 있다. 즉, 반응시간 2시간까지의 반응은 PET의 에스테르기와 EG의 수산기의 반응으로 말단 수산기를 갖는 BHET와 올리고머가 생성되는 반응이고, 반응시간 4시간 이후의 반응은 BHET와 올리고머의 사이에서 평형반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 최근, Chen[10] 등은 PET 가글리콜 반응의 초기 속도는 EG 농도의 2차에 비례한다는 반응 속도론을 제안하였으며, Campanelli[11] 등은 EG 농도의 1차항과 PET의 에스테르기 농도의 1차항의 곱으로 나타내어지는 속도식을 제안한 바 있다. 본 연구에서는 Campanelli 등의 속도식을 수정한 형태의 속도식을 유도하여 실험치를 적용하였다. 반응의 초기단계는 화학반응식(1)과 같은 글리콜 분해 반응이 정방향으로 진행되는 단계로 볼 수 있다. 식(1)을 속도식으로 나타낸 것이 식(2)이며 이를 적분하면 식(3)을 얻는다.



$$d[C]/dt = k([A]_0 - [C])([B]_0 - [C]) \quad (2)$$

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - [C])}{[B]_0([A]_0 - [C])} \quad (3)$$

이때, $[A]_0$ 는 PET의 초기 에스테르기 농도(mole/l), $[B]_0$ 는 EG의 초기 수산기 농도(mole/l), $[C]$ 는 반응시간 t 에서 분해물의 수산기 농도(mole/l), t 는 반응시간(min), 그리고 k 는 반응속도 상수이다.

3.2 압력의 영향

각 압력에서 초기 반응속도는 매우 빨랐으며, 온도와 압력이 높을수록 더 빠른 초기반응속도를 나타내었다. 식(3)으로부터 구한 각각의 압력에서 반응온도에 따른 반응속도상수를 Fig.2에 나타내었다. 반응온도의 증가에 따라 반응속도상수는 증가하고 있으며, 압력이 높을수록 반응속도상수는 더 큰 값을 나타내고 있다. 또한, 다음 Arrhenius 식을 이용하여 반응 활성화에너지를 구하였다.

$$\ln k = - E_a/RT + \ln A \quad (4)$$

이때, k 는 속도상수, E_a 는 활성화 에너지, R 는 기체상수, T 는 절대온도, A 는 빈도인자이다. 식(4)를 이용하여 Fig.2로부터 구한 반응활성화에너지를 Fig.3에 나타내었다. 압력이 증가할수록 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

3.3 촉매의 영향

Fig.4는 25 atm하에서 촉매의 종류를 달리하여 PET를 해중합 결과를 나타내고 있다. 초산나트륨이 초산아연이나 초산망간에 비해 촉매의 작용이 약함을 보이고 있으며, 초산아연과 초산망간은 서로 비슷한 촉매 작용을 나타내고 있다. 또한 초산아연과 초산망간의 평형은 초산나트륨에 비해 큰 수산가 즉 낮은 분자량에서 얻어지고 있다.

참고문헌

1. R.D. Leavesugh, *Modern Plastics*, **40**, July, 26 (1991).
2. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127 (1992).
3. Daniel Gintis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 185 (1992).
4. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775 (1988).
5. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
6. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1179 (1989).
7. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
8. I.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu and C.C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501 (1991).
9. S.Baliga and W.T. Wong, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2071(1989).
10. J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu and C.C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501 (1991).
11. J.R. Campanelli, M.R. Kamal and D.G. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1731 (1994).

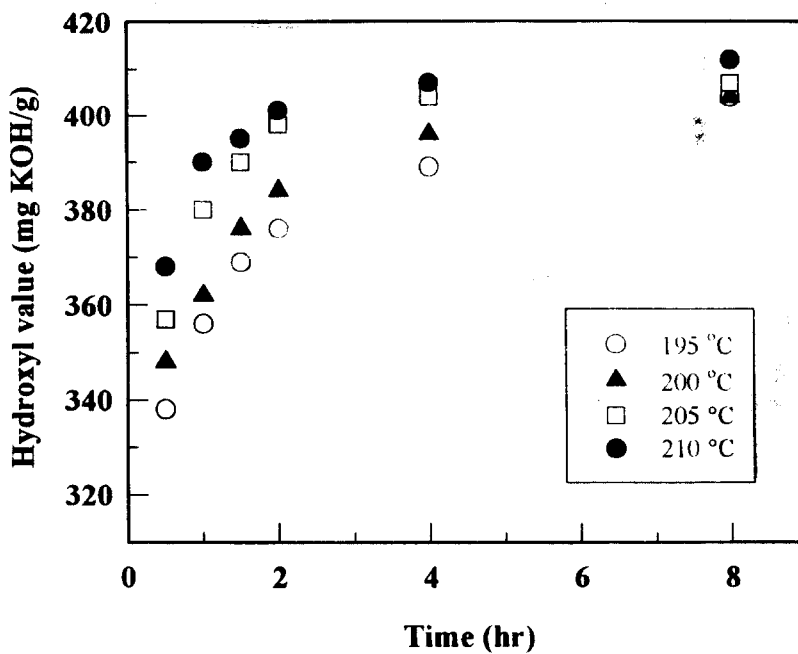


Fig. 1. Effect of temperature on the hydroxyl value of glycolyzed product under ET:EG mole ratio of 1:3 and 25 atm.

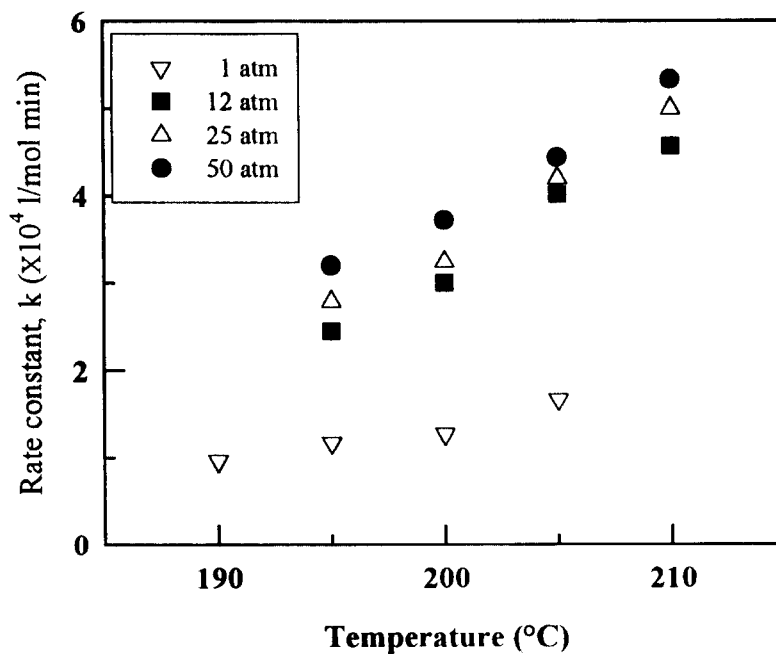


Fig. 2. Plot of k versus reaction temperature under ET:EG mole ratio of 1:3.

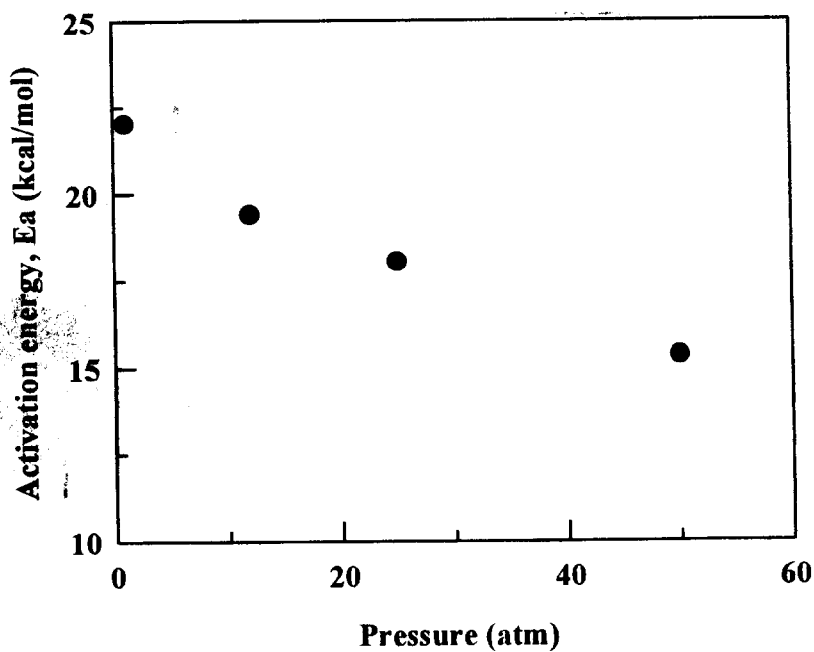


Fig. 3. Plot of activation energy versus pressure under ET:EG mole ratio of 1:3.

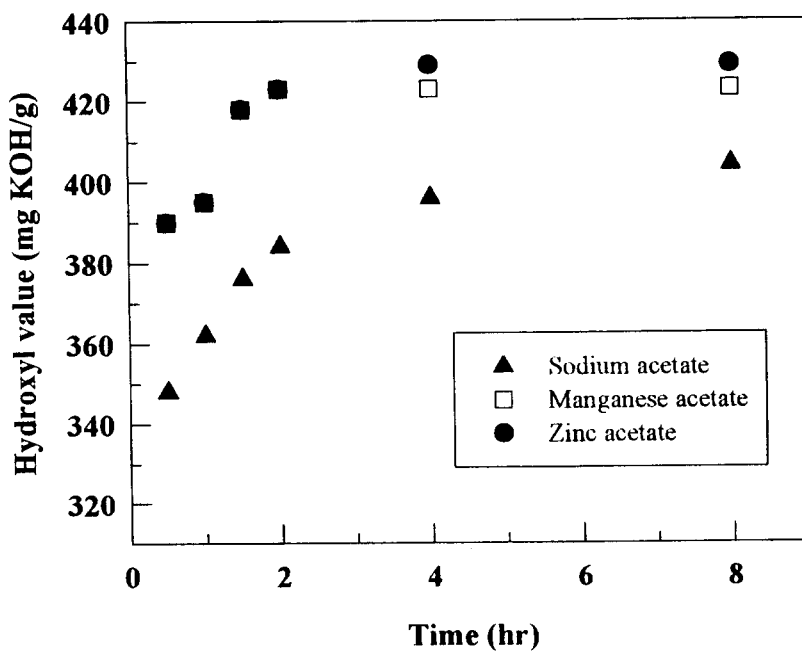


Fig. 4. Effect of catalyst on the hydroxyl value of glycolyzed product under ET:EG mole ratio of 1:3, 25 atm and 200 °C.