

# 무촉매 메탄올 분해에 의한 Poly(ethylene terephthalate)의 재활용에 관한 연구

이윤배 · 신재석

순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부  
충남 아산시 신창면 읍내리

## Recycling of Poly(ethylene terephthalate) via Methanolysis without Catalyst

Yoon-Bae Lee · Jae-Sick shin

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Soonchunhyang University

### 요 약

Poly(ethylene terephthalate)의 재활용을 위하여 촉매가 없는 상태에서 고온, 고압에서의 메탄올 분해에 의한 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol의 회수에 관한 연구가 진행되었다. 과량의 메탄올 존재 하에서 반응기를 62기압, 310℃에서 약 50분간 반응시키면 98% 이상의 높은 수율의 dimethyl terephthalate가 얻어져 기존의 방법보다 간편하며 경제적인 방법으로 재활용의 새로운 방법으로 제안되었다.

**ABSTRACT :** In order to recycle poly(ethylene terephthalate), methanolysis has been investigated at elevated temperature and under high pressure without catalyst to afford dimethyl terephthalate and ethylene glycol. The reaction was carried out under 62 atm, 310℃ for 50min to obtain 98% of dimethyl terephthalate. The method has been suggested as a simple and economical one to recycle the poly(ethylene terephthalate).

## 1. 서 론

최근 환경과 폐기물에 대한 관심이 높아짐에 따라 많은 조사와 연구가 보고되고 있다. 폐기물은 우리의 생활 또는 산업활동에 의해 발생된 필요 없게 된 물질로써 가정의 음식찌꺼기, 포장용기 및 종이 등이 발생하고, 산업체에서는 폐목재, 고철, 폐유, 폐합성수지 등이 고체상 또는 액상으로 발생된다. 조사에 의하면 우리나라 국민 한사람이 70평생을 살면서 배출하는 생활 쓰레기는 무려 60톤에 이른다고 한다. 경제규모의 확대와 산업구조의 고도화 및 소비자들의 다양한 구매욕구등으로 폐기물이 급속히 증가하고 있다. 편리함을 추구하고 일회용 타입의 상품(인스턴트 식품, 일회용 상품 등)이 점점 다양해지고 늘어나는 추세이나 이들 대부분이 난분해성이고 처리가 곤란한 폐기물이라 문제를 더욱 심각하게 하고 있다. 현재 플라스틱은 성형 가공이 용이하고 우수한 기계적 물성, 화학적 안정성, 전기절연성은 물론 경제성에서도 매우 유리한 장점이 있어 포장재, 전기전자제품의 부품 등의 다양한 용도로 이용되고 있으나 자원의 재이용 측면 및 환경오염 면에서 여러 가지 문제를 일으키고 있다. 플라스틱이 일반 폐기물 중에서 차지하는 비율은 무게를 기준으로 할 때는 비교적 적은 양이지만 여타 재질에 비하여 부피가 상대적으로 크고 다른 금속, 종이, 목재, 유리등에 비하여 쉽게 재활용하기 어려우며, 일반 유기물과는 달리 매립하여도 잘 분해되거나 썩지 않으며, 소각시에는 매연 중에 유독성 유해물질인 다이옥신을 야기해 특수한 시설이 필요하다는 점등의 단점들이 많다. 그러므로 효과적인 분리수거와 재활용의 활성화를 통하여 이러한 문제점들을 해결해 나가는 것이 중요하다고 사료된다.

현재 공업적으로 제조되고 있는 Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 1977년 미국에서 탄산음료용으로 처음 사용된 이후 그 우수성이 입증되면서 전세계적으로 보급되었고 그후 급속도로 신장되어 우리 사회전반에 걸쳐 많은 제품에 사용되고 있다. 생산량과 소비량이 많은 만큼 폐기물화 되는 PET의 양은 증가하고 있어 다양한 처리방법의 연구가 진행중이다. PET병의 재활용방법은 재생재료 리사이클, 소각,

화학적 리사이클 등으로 나누어 볼 수 있다. 재생재료 리사이클의 경우 PET병을 분리 수거하고 이물질 을 제거하는 시스템이 중요하다. 즉, PET 이외의 물질로 알미늄마개, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 바닥컵, 라벨 등의 분리가 효과적으로 이루어져야 하는 것이다. 일반적으로 분리된 PET병을 물에 넣고 저으면서 세척과 함께 비중 차를 이용한 분리 방법을 택하고 있다. 라벨 또는 바닥컵의 부착에 접착제를 사용한 경우 분쇄 전 톨루엔 등을 사용하여 이들을 제거하기도 한다. 재생 원료의 대표적인 용도로는 카페트 제조용 섬유, 화섬면, 타수지와 블렌드한 엔지니어링 플라스틱 제조 등을 들 수 있다. 소각은 연소를 통하여 열에너지를 회수한다. PE, PP, PS등의 경우 발열량이 10,000 kcal/kg 정도이나 PET수지는 5,000 kcal/kg 정도로 낮은 편이다. 따라서 일본에서는 PE, PP, PS, PVC 등과 함께 소각하는 PET 소각처리기술이 진행 중에 있다.

화학적 리사이클의 경우 hydrolysis, methanolysis, glycolysis 등으로 나누어 볼 수 있다.<sup>1)</sup> 가수분해(hydrolysis)는 물을 이용하여 중합시 형성된 에스테르결합을 절단하여 TPA 및 EG로 환원시키는 방법이다. 이때 고상 PET waste의 hydrolysis 반응은 표면적이 증가할수록, 그리고 250℃이상의 용융상태에서 더욱 빨라짐이 보고된 바 있으며 진한 황산을 촉매로 사용할 경우 상온, 상압하에서도 hydrolysis가 일어난다는 것이 알려져 있다. Glycolysis는 PET에 과량의 글리콜을 가해 주면 글리콜의 종류에 따라 몇 종류의 올리고머들로 분해된다. EG를 사용하는 반응은 200℃에서 8시간이상 반응시켜 주어야하며, 반응물이나 생성물의 산화 반응을 막기 위해 질소분위기에서 행해지는 방법을 이용한다. 얻어진 생성물은 dibasic acid와 축중합을 통하여 불포화 폴리에스터 수지 및 경질 우레탄 폼 용 폴리올의 제조등에 사용한다. 현재 대부분의 PET제조는 hydrolysis에 의해 얻을 수 있는 원료TPA보다 methanolysis에 의해 생성되는 dimethyl terephthalate(DMT)를 선호하는 공정시스템을 구축하고 있다(Figure 1). 이러한 이유는 TPA(300℃에서 승화물질)에 비해 DMT(m.p.140℃)가 쉽게 정제되며 EG와의 혼합도성과 반응성이 더욱 크기 때문에 DMT를 원료물질로 많이 사용중이

다.<sup>2,3)</sup> 기존에 상용화되고 있는 Hoechst Celanese 사, Eastman Chemical사, Du Pont사는 PET를 용융시킨 후 PET와 메탄올의 비를 1:4 정도로 하여 1시간 이상 반응시킬 경우 90% 이상의 TPA가 회수되는 것으로 보고하고 있다. 이런 PET를 methanolysis를 시킬 경우에는 일반적으로 PET와 메탄올의 비는 2~10 배이며 반응 조건은 160~240°C, 20~70 기압에서 한시간 이내이며, 90% 이상의 monomer로 회수가 이루어진다. 촉매로는 아연, 마그네슘, 코발트 등의 금속염을 사용하며, 초산 아연이 특히 많이 사용된다고 제안되었다지만 본 연구에서는 촉매를 사용하지는 않았다.<sup>4,5)</sup> Methanolysis와 정제과정에서 얻어진 DMT와 EG는 다시 식품 포장용 PET 제조가 가능하며 PET의 재활용 방법으로 채택할 가능성이 높은 방법이다.

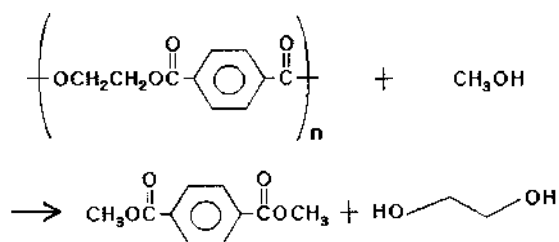


Fig. 1. Methanolysis of PET.

본 연구에서는 폐 PET를 methanolysis으로 완전분해하여 PET제조 원료물질인 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol을 회수하기 위한 화학변화 리사이클 기술을 연구하였다.<sup>6-8)</sup>

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 PET는 일반 시중에서 유통되고 있는 진로 석수 생수병을 사용하였으며, 분해에 사용한 시약은 국내 덕산약품 공업주식회사에서 제조한 순도 99.0%의 메탄올을 사용하였다. 반응용기는 지름이 71.5mm, 길이가 117.0mm인 고압 반응기이다. 가열 장치는 가열 코일과 hot plate 사용하였으며 온도 조절장치는 자동식 on-off controller를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

일반 시중에서 유통 사용되고 있는 PET 생수병으로 사용되고 있는 생수병을 전 처리 없이 사용하였다. PET병의 알루미늄 성분의 마개나 HDPE를 주 성분으로 하는 밀받침을 제외시킨 몸체 부분만 사용하였다. 폐 PET 병은 잘 세척하여 건조시킨 후 가로, 세로 5mm정도의 크기로 자른 후 6g 정도를 취하여 내열유리 (Pyrex glass) liner에 넣고 methanolysis에 필요한 메탄올을 40g을 넣은 후 고압반응기에 넣은 후 고온 가열시 메탄올 가스가 누출되지 않도록 완전히 밀폐시킨다.

고압 반응기에 가열장치와 온도 조절 장치를 연결하고 원하는 온도를 setting 한 후에 반응시간동안 PET를 가열분해 시키면서 압력을 측정하였다. 반응시간이 경과하면 반응기를 상온의 상태까지 급냉각시키고, 생성물의 무게를 측정 후 glass filter로 분해되어 결정화된 DMT와 잔여 PET 결정을 모아 뜨거운 methanol을 이용하여 다시 DMT를 녹인 후 냉각시켜 고순도 DMT를 재결정시킨다. DMT와 잔여 PET를 분리해낸 methanol + EG 용액은 rotary evaporator를 이용해서 methanol과 EG 완전히 분리한다. 재결정 과정에서 생성된 DMT는 잘 건조시켜 그 양을 측정하여 처음에 넣었던 PET의 양과 비교해서 수율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

지금까지 chemical에 의한 hydrolysis는 PET를 재 사용하는 데에 있어서 가장 효과적인 방법이다. 앞에서 언급한 바와 같이 가수분해(hydrolysis)는 물을 이용하여 중합될 때 형성된 에스테르 결합을 절단하여 올리고머 상이나 모노머 상으로 환원시키는 방법으로 가능하다. 이때 고체상 PET의 가수분해반응은 표면적의 증가, 일정한 용융온도의 유지, 촉매의 사용 등의 각기 다른 조건으로 훨씬 많은 효율을 얻을 수 있다. 이와 같은 데이터는 PET를 재활용하는데 중요한 기준이 되고 있다. 그러나 hydrolysis로 얻어진 TPA는 glycolysis나 methanolysis에서 얻을 수 있는 DMT보다 재사용 빈도가 낮다. 현재 PET 제조공정은 TPA를 이용하는 것보다 고순도 DMT를

이용하는 것이 주류를 이루고 있기 때문이다. 그러나 고순도 TPA 제조기술이 가능해짐으로써 TPA로부터 직접 PET 제조가 보편화되고 있어 PET의 TPA로의 재활용도 점차적으로 증가할 전망이다. Glycolysis는 한번의 PET분해로 여러 가지의 모노머와 올리고머를 얻을 수 있는 장점이 있으나 이에 얻어진 여러 물질들은 다시 정제와 회수 과정을 거쳐야 하며 분해반응 시간이 상당히 길다. 그리고 얻어진 모노머와 올리고머는 반응물과 생성물의 산화반응을 막기 위해 질소분위기에서 행해지는 방법으로 용수병으로 사용 중인 PET병의 재원료물질로는 부적합한 문제점이 있다. 그리고 acid hydrolysis와 alkali hydrolysis법을 이용한 분해방법이 있으나 분해반응의 단계가 복잡하고 반응후의 회수 절차의 복잡함으로 인하여 많이 실용화는 되고 있지 못하다. 그러나 methanolysis는 반응후 DMT를 얻을 수 있어 재활용도가 높고 반응시간이 적으며 생성물의 정제와 회수가 쉬운 장점을 가지고 있다. 기존에 상용화되고 있는 Hoechst celanese사, Eastman Chemicals사, Dupont사의 가메탄올분해는 PET와 메탄올을 반응시킬 경우 90%이상의 DMT가 회수되는 것으로 보고하고 있다. 이러한 공정에 초임계 메탄올을 적용하여 폐PET를 분해시 밀도가 액체에 가까워 많은 물질을 용해시킬 수 있고, 확산계수가 크고 점도가 낮아 기체처럼 높은 유동성을 나타내기 때문에 반응시간을 단축시킬 수 있어 원료물질의 회수율을 극대화시킬 수 있다. 그러한 연구는 초임계수를 이용하여 짧은 시간에 분해 및 회수를 할 수 있는 방법을 이용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

본 연구에서 실시한 분해방법은 무촉매하에서 고온의 열을 반응기에 주어 PET를 분해하는 방법이다. 260, 270, 280, 290, 300, 310℃에서 각각 반응온도에 도달한 후 1시간 반응시켰을 때의 생성 DMT의 양을 비교하였으며 생성된 DMT 수율은 아래와 같이 계산하였다.

생성된 DMT의 양 (%) =

$$\frac{\text{DMT의 몰수}}{\text{PET반복분자단위의 몰수}} \times 100$$

DMT의 몰수 = 생성된 DMT의 양 / DMT의 분자량

PET의 몰수 = 반응에 넣은 PET의 양 / PET 반복단위 분자량

실험에 의하여 분해온도 280℃이하에서는 50% 미만의 회수결과를 얻었으나 분해온도 290℃에서는 90%에 가까운 회수결과를 얻을 수 있었다(Table 1). 온도에 따라서 고온일수록 높은 수율을 얻을 수 있었다. 분해온도가 300℃이상에서는 97%이상의 높은 수율을 보여주었다. 그러므로 메탄올 분해반응은 분해온도 300℃이상에서 진행되어야 초임계 메탄올 분해시와 비슷한 결과를 보여주었다. 반응 시간과 온도에 연관된 결과를 얻기 위하여 시간에 따라 분해하였다. 초임계 메탄올 분해시의 결과와 비슷한 310℃에서 10분간의 차를 두고 실험을 실시한 결과 310℃에서는 50분 이상이 되어야 97%이상의 수율을 얻을 수 있었다(Table 2).

Table 1. Recycled DMT by Reaction Temperature

온도(℃)	PET의 무게(g)	생성된 DMT(g)	수율(%)
260	6.091	0.425	6.90
270	6.071	1.024	16.69
280	6.011	3.211	52.86
290	6.010	5.425	89.32
300	6.031	5.864	96.21
310	6.037	5.973	97.90

Table 2. Recycled DMT by Reaction Time ( at 310℃)

반응시간(hr)	PET의 무게(g)	생성된 DMT(g)	수율(%)
10	6.017	2.754	45.29
20	6.006	4.992	82.23
30	6.010	5.738	94.48
40	6.036	5.825	95.51
50	6.002	5.901	97.27
60	6.037	5.973	97.90

실험에 의하여 회수 생성된 DMT와 EG는 H-NMR, FT-IR, 융점측정을 하여 PET 제조 원료 DMT와 EG를 비교하였다. 초고순도 재생 DMT 시료를 얻어 H-NMR을 측정된 결과는 다음과 같다. NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz), δ3.95(s, 6H, -OCH<sub>3</sub>) δ8.10(s, 4H, Aromatic H)(Figure 2). 그리고 FT-IR 측정결과 원료 DMT는 재생된 DMT와 동일한 peak를 보이고 있다(Figure 3). 또한 융점측정 결과 재생된 DMT의 융점은 139~141℃

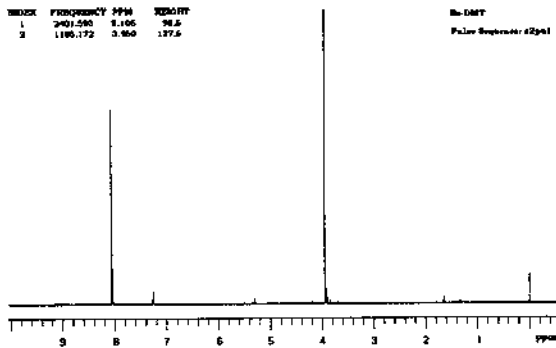


Fig. 2. NMR spectra of recycled DMT

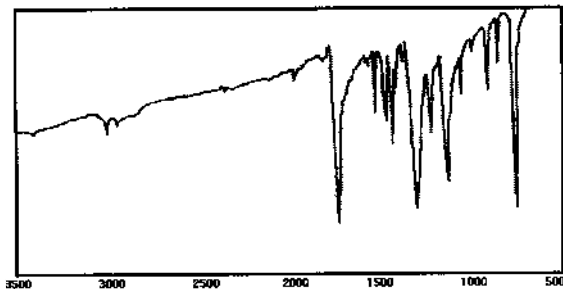


Fig. 3. FT-IR spectra of recycled DMT.

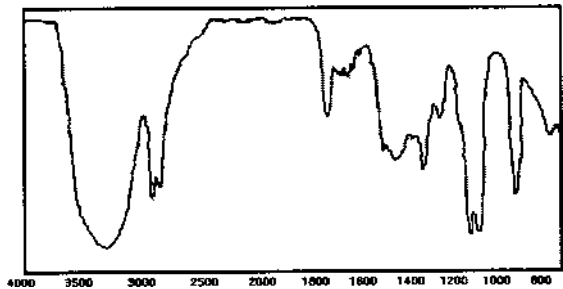


Fig. 4. FT-IR spectra of recycled EG.

이었다(순수한 DMT의 융점 140~142°C). 이의 결과로 보아 재생된 DMT는 다른 여러 가지의 성형제품의 재원료가 될 수 있으며 또한 재생PET 병의 원료로 대체가 가능하다. 재생과정에서 얻어진 EG의 FT-IR 측정결과도 원료 EG과 같은 peak를 보이고 있다(Figure 4). 재생 EG 또한 PET의 제조나 다른 공정에서의 재활용도 가능하다. 폐 PET는 분해방법으로 거의 전량 재생원료로의 회수가 가능하다.

본 연구에서 실시한 방법은 산업적인 측면에서 경제적인 것으로 사료된다. 우선 분해반응 동안 반응기의 2차 처리 및 조절이 필요 없으며 반응종결후 DMT 회수 및 정제과정은 DMT의 특성을 이용한 단

순 과정만이 있을 뿐이다. DMT의 회수 및 정제 과정에서 쓰여진 메탄올은 회수가 가능하다. 이는 분해반응 공정에서 발생하는 원가의 절감 효과를 가져오며 소각이나 매립 등의 폐기처리가 곤란한 PET병을 재활용을 통해 PET병 생산공정의 원료물질로 대체가 가능하여 경제적으로 PET 생산, 수거, 재활용 공정이 순환되어 경제적인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 실험한 메탄올 분해는 우리 나라에서 생산되는 모든 PET의 재활용용이의 적합성에 관한 연구이다. 지금까지의 우리 나라의 PET 병의 재활용 비율이 타 선진국에 비해서 비용과 분리수거의식의 저하 등으로 인하여 현저히 낮은 수준이다. 현재까지 여러 가지의 PET 재활용기술이 연구되고 있으나 재활용 생산성과 산업성의 문제로 인해 좌시되고 있다. 본 연구는 가장 좋은 효율성을 가진 초임계 메탄올 분해공정과 같은 효율성을 가지며 경제적인 무촉매 메탄올 분해를 실시하여 가장 좋은 분해온도와 시간의 확립에 필요한 자료를 구축하였다.

PET의 분해시 생성되는 DMT는 원료물질인 TPA보다 식음료의 PET병 재생에 유익하다. 그러한 장점을 가진 DMT를 얻기 위해 여러 온도에서 PET를 분해한 결과 300°C 이상에서 97% 이상의 DMT 회수 수율을 얻을 수 있었으며 반응시간은 1시간에서 98% 이상의 DMT를 회수하였다. 이러한 결과로 보아 공정과 정제처리가 쉽고 공정기술이 비교적 간단한 무촉매 메탄올 분해가 가장 경제성이 높을 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. 이대수, "PET병의 리사이클", Polymer Science & Technology, Vol.5, No.4, pp 367, 1994
2. 김석수, "PET공중합 제조기술", Polymer Science & Technology, Vol.3, No.3, pp 227~234, 1992.
3. 김정엽, "폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 제조기술", Polymer Science & Technology, Vol.3, No.2, pp77~84, 1992
4. 안태완, 고분자 화학, pp 133, 1995

5. Richard A. Lamparter, "Process for Recovering Terephthalic Acid from Waste Polyethylene Terephthalate", United States Patent 4,543,293., 1985
6. George E. Brown, Jr. and Richard C. O'Brien, "Method Recycling Terephthalic Acid and Ethylene Glycol from Polyester Materials", United States Patent 3,952,503., 1976
7. Remy F. Chambret, "Production of Terephthalic Acid", United States Patent 3,120,561., 1964. John R. Campanelli, m. r. Kamal and D. G. Cooper, "A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures", Journal of Applied Polymer Science, Vol.48, No.3, pp 443-451, 1993
8. Rudolf Lotz, "Process for the Recovery of Dimethyl Terephthalate", United States Patent 3,321,510., 1967.