

고압 아임계수 내에서 PET의 분해

정승희 · 이정훈 · 심재진* · 김재성 · 김선욱†

울산대학교 공과대학 생명화학공학과

*영남대학교 공과대학 응용화학공학과

(2002년 8월 22일 접수, 2002년 10월 18일 채택)

Decomposition of PET in High Pressure Subcritical Water

Seung-Hee Chung, Jung-Hoon Lee, Jae-Jin Shim*, Jae-Seong Kim and Sunwook Kim†

School of Chemical Engineering and Bio Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received 22 August 2002; accepted 18 October 2002)

요 약

본 연구의 실험조건에서 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 분해반응 속도 연구를 하기 위해서 고압 용융고분자 주입장치를 고안하였다. 회분식 반응기와 고압 용융고분자 주입장치가 결합된 실험 장치를 이용하여 일정압력 250 bar에서 온도를 300, 320, 340 °C로 각각 변화시키면서 PET의 분해반응 실험을 수행하였다. 각 온도에서 초기 1분내의 전환율이 76-90%가 될 정도로 매우 높았으며 온도가 증가함에 따라 전환율도 증가하여 반응시간 10분에는 전환율이 98%이상의 높은 값을 보임을 알 수 있었다. 2차 반응에 기초하여 반응속도 상수를 구했으며 이를 이용하여 전환율을 계산하였는데 평균 2%정도의 오차 범위로 실험치와 좋은 일치를 보였다. 본 연구에서 얻은 반응속도상수를 이용하여 아임계수 내에서 PET 분해반응의 활성화 에너지를 구하였는데 그 값은 54.4 kJ/mol 이었다.

Abstracts – To investigate the decomposition kinetics of poly(ethylene terephthalate) the high pressure molten-polymer injector has been devised. Using the experimental apparatus equipped with batch reactor and high pressure molten-polymer injector the decomposition of PET has been performed at constant pressure of 250 bar and 300, 320, 340 °C, respectively. At each temperature conditions the conversions after initial 1 minute have shown very high values such as 76-90%. As the temperature increases the conversion reaches more than 98% at 10 minutes. Based on the second order reaction model the reaction rate constants have been obtained. We can calculate the conversions within 2% errors utilizing optimized rate constants. The activation energy for the decomposition of PET at subcritical conditions has shown to be 54.4 kJ/mol.

Key words: PET, Decomposition, Subcritical Water, Rate Constant

1. 서 론

최근에 초임계유체의 응용분야는 날로 확대되고 있으며[1-10] 우리나라의 경우에도 반도체 부품의 세정을 포함한 정정기술의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 초임계유체의 응용은 종래의 추출분야에 더하여 최근에는 초임계 탄산가스를 이용한 고분자 발포, 고기능성 물질의 제조, 환경분야의 응용 및 초임계 유체내에서의 고분자 합성과 화학물질의 제조 등 아주 다양한 분야로 발전되고 있는데 그 중에서도 폐수처리, 폐자원의 재생 및 유효물질의 회수 등과 관련하여 초임계 유체내에서의 화학반응이 중요한 연구 과제로 대두되고 있다. 초임계유체는 온도, 압력 등의 운전조건에 따라 유체의 특성치가 변화하게 되며 이러한 반응 매체의 특이성이 초임계 유체내에서의 반응을 좀 더 매력적으로 만

들고 있으나, 반응에 관련된 기초 연구 자료의 부족으로 상용화하는 데 어려움을 겪고 있는 실정이다. 초임계수를 반응 매체로 활용하는 응용 연구 및 기초연구는 일본과 미국 등에서 주로 이루어지고 있으며, 특히 최근에는 일본의 Tohoku 대학과 국립 물질공학공업기술연구소(NIMCR)를 중심으로 초임계수내에서 폐고분자의 분해에 대하여 활발한 연구를 수행하고 있다. Tohoku대학 연구팀에서는 여러 가지 고분자 물질들의 분해를 시도하였는데 ether, ester와 acid-amide bond를 포함하는 고분자 물질은 초임계수내에서 2-10분의 아주 짧은 반응시간에 분해 될 수 있음을 밝히고 있다[11]. 국내의 경우에는 고분자의 열분해에 관한 연구는 많이 이루어져 왔으나 초임계유체를 응용한 연구는 그 숫자가 미미한 수준이었던 것이 사실이다. 그러나 최근에 국내연구자에 의해 초임계 메탄올(methanol)내에서 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 분해에 관한 논문[12]이 발표되었으며 앞으로 초임계 유체를 이용한 고분자의 분해에 관한 국내 연구도 활성화될 것으로 기대된다고 할 수 있다.

현재 본 연구의 대상고분자로 되어 있는 PET의 분해방법 중에서 먼

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: swkim@uou.ulsan.ac.kr

저 폐탄을 활용하여 dimethylterephthalate(DMT)를 회수하는 방법을 살펴보기로 한다. 과거에는 기상분해법과 액상분해법이 사용되었는데, 기상분해법의 경우에는 DuPont에서 8,000톤/년의 처리능력을 가진 공장시설을 설립하고 시험운전을 1992년에 완료한 실적이 있는 것으로 알려져 있으며 DMT의 회수율이 85%에 달한다고 보고 되어 있다. 액상분해법은 다소 쉬운 조건에서 운전이 가능하고 높은 수율로 모노머(monomer) 회수가 가능하지만 반응시간이 10시간이 될 정도로 너무 길고 촉매의 분리에 문제가 있어 상용화하는데는 문제가 있다고 할 수 있다. 이에 반하여 초임계유체를 사용하는 방법은 기존의 공정에 비하여 반응속도가 높고 가스생성과 부반응을 동반하지 않을 뿐만 아니라 원료인 모노머를 높은 수율로 회수할 수 있는 좋은 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 초임계 폐탄보다 반응속도가 훨씬 빠르고 PET를 분해할 경우에 가수분해 반응에 의하여 원료 물질인 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)을 직접 회수할 수 있는 초임계수를 반응 매체로 우선 선택하고 연구를 진행하였으나, 본 논문에서는 아임계수에서의 실험결과를 먼저 보고하고 현재 진행 중인 초임계수 조건의 연구 자료는 차후에 발표하고자 한다.

초임계수내에서 고분자 분해에 관한 연구는 일본의 Tohoku 대학 연구팀에 의해 많이 진행되어 왔는데 단지 2-10분의 짧은 시간 내에 분해가 된다는 결과 이외에 반응속도나 반응 메커니즘(mechanism)에 대한 자료는 거의 얻을 수가 없는 실정이다. 문헌에 발표된 것을 살펴보면 비교적 낮은 온도의 아임계수 중에서 분해반응을 시도하고 반응속도를 측정할 자료를 볼 수 있기는 하다. Campanelli 등[13]은 PET의 가수분해에 대하여 연구하였는데 반응온도가 250-280 °C의 비교적 낮은 온도이며 압력에 대한 고찰이 없는 형편이다. 또한 최근에 Kao 등[14]도 비슷한 연구를 진행하였는데 마찬가지로 반응온도가 235-265 °C의 낮은 온도에 머물고 있다. Campanelli 연구팀과 Kao등의 연구에 있어 공통점은 미리 정해진 양의 물과 PET를 회분식 반응기에 넣고 온도를 실험온도로 올린 다음에 반응을 진행시키고 급냉하여 생성물을 분석하는 방법을 사용하였으나 이러한 방법은 반응온도가 더 높거나 초임계수 상태로 되면 반응기를 가열하는 중에 거의 대부분의 PET가 분해되어 버려 실험을 할 수 없는 문제점을 안고 있다. 실제로 고압의 회분식 반응기를 250 °C 이상 더 높은 온도로 가열하는 데는 최소한 30분 이상 걸리는 것이 대부분이기 때문에 2-10분의 짧은 시간 내에 거의 대부분의 고분자가 분해되는 고온의 아임계수나 초임계수 내에서의 반응을 연구하기 위해서는 기존의 방법으로는 불가능하고 짧은 시간 내에 고압상태로 용융된 고분자를 반응기에 주입하는 장치의 개발이 필수적이라고 할 수 있다. 현재까지 초임계수 내에서 PET 분해반응에 대한 반응속도 자료가 전무한 것도 이와 같은 실험상의 어려움에 기인한다고 생각된다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 에스테르결합을 포함하여 비교적 가수분해가 용이한 것으로 알려진 poly(ethylene terephthalate)(PET)를 대상물질로 선정하여 250 bar의 일정한 압력과 아임계 온도(300 °C, 320 °C, 340 °C) 조건 하에서 분해반응을 시도하였다. 고분자의 분해실험에 들어가기 전에 사출기의 원리를 이용한 고압 고분자 투입장치를 고안하였는데, 기초실험 결과 원하는 압력으로 일정량의 용융 고분자를 반응기에 주입할 수 있어 반응기 승온시간에 따른 문제를 해결할 수 있었다.

분해반응에 사용된 고분자는 입자 상태의 poly(ethylene terephthalate)(PET, $M_w=28,500$)이며 (주)효성으로부터 제공받아 사용하였다. 생성물 분석에 사용된 terephthalic acid(Aldrich, 99.5%)와 ethylene glycol(Aldrich, 99.9%), diethylene glycol(Aldrich, 99.9%), triethylene glycol(Aldrich, 99.9%)은 별도의 정제 없이 사용하였다. 사용된 물은 3차 증류수로 이를 다시 감압장치를 이용하여 기체 제거한 후 사용하였다.

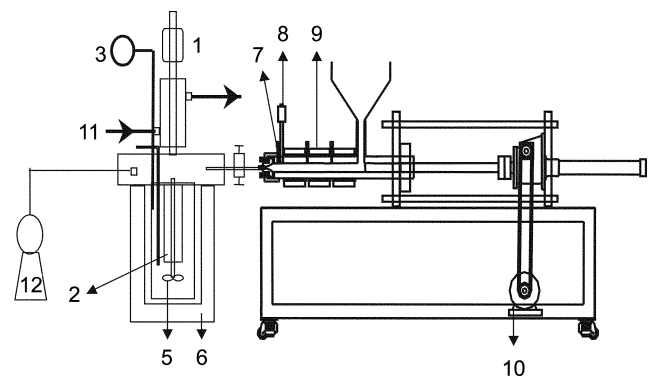


Fig. 1. Batch type high pressure polymer decomposition apparatus.

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| 1. Magnetic drive | 7. Thermocouple |
| 2. Cooling line | 8. Pressure sensor |
| 3. Pressure gauge | 9. Heater |
| 4. Reaction vessel | 10. Electric motor |
| 5. Impeller | 11. Thermocouple |
| 6. Heater | 12. High pressure metering pump |

2-1. 실험장치

본 연구에서 PET의 분해반응을 위해 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 증류수 주입을 위한 고압용 정량펌프(GL Science Co., PUS-11), 자석식 교반장치가 부착된 고압 반응기(Reaction Engineering Co.), PET를 투입하기 위하여 고안된 고압 용융고분자 주입장치로 구성되어 있다.

고압 반응기(500 ml)는 자석식 교반장치가 부착된 Reaction Engineering사의 것을 사용하였으며, 온도는 반응기 내부의 열전대에 연결된 PID 온도조절기(RKC Inst. Co., REX D-900)와 반응기 외부에 설치된 가열로를 이용하여 조절한다. 또한 반응기 내부에는 냉각라인을 설치하여 반응열로 인한 온도 상승을 방지하고 온도조절이 용이하도록 하였다. 본 연구의 실험장치에서 가장 중요한 부분이 고압 용융고분자 주입장치인데 본 연구를 통하여 새로운 고분자 주입장치를 설계, 제작하여 사용하였다. 상온에서 고체인 PET를 고압으로 주입하기 위해서는 용융상태의 고분자를 이용해야 하는데, 고분자를 녹이기 위해서 주입장치를 고분자의 녹는점 이상으로 가열하여야 한다. 또한 고분자를 반응기 내부로 투입하기 위해서는 짧은 시간 내에 반응기의 압력을 이기고 일정량을 반응기 내부에 밀어 넣을 수 있어야 한다. 주입장치는 고분자를 용융시키기 위하여 주입장치 본체에 3개의 가열기를 설치하였고, 내부의 온도는 본체를 감싸고 있는 3개의 PID 온도조절기(RKC Inst. Co., DX4)에 의해서 조절하였다. 주입장치 내부에는 용융 고분자를 고압으로 밀어줄 수 있는 피스톤(piston)이 장착되어 있으며 피스톤의 전방 20 cm 부분은 스크루(screw) 형태로 되어 있는데 이 부분은 초기에 고분자의 투입을 용이하게 하기 위하여 고안된 것이다. 고분자의 투입은 초기에 스크루 부분의 회전에 의해 이루어지며, 투입된 고분자는 용융상태로 만든 다음에 피스톤을 앞으로 전진시켜 가압된다. 피스톤은 직경 30 mm이며 분당 60 mm의 최고 전진 속도를 갖도록 설계되었다. 용융고분자 주입장치가 제대로 작동되어 반응기 내부로 용융된 고분자가 제대로 주입이 되는지 확인하기 위해서는 압력측정이 필요한데 이를 위하여 고온·고압에서 견딜 수 있는 압력변환기(pressure transducer)(Gefran ISI, Inc)를 고분자 주입장치에 설치하였다.

2-2. 실험방법

실험은 우선 실험조건에 맞게 일정량의 증류수를 투입하고 가열로와 온도조절기를 이용하여 반응기의 온도를 원하는 실험온도로 가열한다. 설정온도에 도달한 후 고압 정량펌프를 이용하여 소량의 물을 주입함

으로써 반응기 내부를 원하는 압력으로 유지시킨다. 반응기의 온도를 실험온도로 맞추는 동안 분해대상 고분자인 PET는 고압 용융고분자 주입 장치에 장착된 스크루를 이용하여 PET 입자를 주입장치 내에 넣고, 장착된 본체 외부의 가열장치를 이용하여 고분자를 녹는점보다 높은 약 270 °C로 가열한다. 이때 세 개의 가열 밴드(heating band)중 주입부분 쪽의 가열 밴드의 온도를 약 270 °C정도로 가열시키고 제일 뒷부분의 가열기 온도는 200 °C정도로 맞게 설정한다. 이렇게 뒷부분의 온도를 낮추는 이유는 고분자를 본체 내로 주입할 때 본체내의 순간적인 압력 상승으로 용융된 고분자가 피스톤 사이로 빠져 뒤쪽으로 밀려나가지 않게 함으로써 고분자를 원하는 압력으로 반응기내로 주입하기 위해서이다. 반응기와 고분자 투입장치 사이의 고압 3-way밸브의 한쪽부분을 이용하여 고분자가 용융된 것을 확인하고, 투입장치의 온도 및 압력이 설정한 값에 도달하면 반응기와 고분자 투입장치 사이의 고압 3-way밸브를 열고 고분자 투입장치의 본체에 장착된 피스톤으로 용융된 PET를 반응기 내부로 일정량 주입한다. 이 때, 고분자의 투입에 의해서 반응기의 압력이 약간 상승하게 되는데 이것을 고려하여 반응기의 압력을 실험하려는 압력보다 낮게 유지시켜야 한다. 따라서 실험압력을 정확하게 맞추는 것이 힘들었으며 본 연구에서는 250±10 bar의 범위 내에서 실험 압력을 유지하였다. PET의 투입은 30초 이내에 완료하였으며, 투입이 완료된 시점을 기준으로 하여 반응시간을 측정하였다. 반응기는 승온과정을 포함한 전 과정에서 일정한 속도로 교반되며 PET가 주입되어 반응이 시작된 후에 원하는 반응시간이 지나게 되면, 반응기에 장착된 가열로를 신속히 제거함과 동시에 내부로는 냉각수를 순환시키고, 외부에서는 반응기를 얼음물에 담금으로써 약 1분 내로 상온으로 급냉시켜 반응을 완전히 종결시킨다. 반응기 및 내용물이 완전히 상온으로 냉각된 다음에 반응기를 열고 생성물을 회수하여 분석한다.

반응생성물의 분석 방법은 수용액상과 고체상에 따라서 달라진다. 먼저 수거한 반응물은 여과지(pore size: 2.5 μm)를 이용하여 고체상과 수용액상을 분리한 후 고체상의 무게를 측정한다. 고체상에 포함된 목적 성분인 terephthalic acid(TPA)를 정량하기 위하여 Yoshioka 등[15]과 같은 방법을 사용하였는데, 고체 시료를 과량의 NH₄OH 용액에 녹인 후 여과하여 TPA가 용해된 NH₄OH 용액과 미반응 PET를 분리하였고, 여과지에 남은 미반응 PET는 무게 분석을 통하여 그 양을 측정하였다. 모노머인 TPA는 염기성 용액에 용해되므로 염기성인 NH₄OH 용액에 질산을 서서히 가하면서 교반하여 중화시키면 녹아있던 TPA가 흰색의 고체로 침전되는데 이를 여과하여 분리한다. 그런데 재침전된 고체 중에는 염이 존재하기 때문에 증류수를 이용하여 충분히 세척한 후 80 °C의 오븐에서 건조를 시킨 다음 고체의 무게를 측정한다. 위의 방법으로 얻어낸 고체 내에 들어있는 TPA의 순도를 알아내기 위해서 Campanelli 등[13]이 사용한 바와 같이 TPA 시료를 dimethyl sulfoxide에 녹인 후 0.1 N KOH/ethanol 용액으로 적정함으로써 순도를 측정하였다.

수용액상의 분석은 gas chromatograph(HP 5890)를 이용하여 실시하였다. 분석에 사용된 칼럼(column)은 SupelcoWax 10(60 m×0.32 mm×0.53 μm) 이었으며, 오븐 온도는 220 °C이고 검출기 온도는 250 °C이었으며 3 μl를 주입하였다. 수용액상에 존재하는 ethylene glycol(EG)과 diethylene glycol(DEG)을 분석하기 위해서 먼저 GC에 대한 보정을 하였는데 내부 표준(internal standard)으로는 triethylene glycol(Aldrich)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 250 bar의 일정한 압력과 아임계 온도(300 °C, 320 °C, 340 °C) 하에서 분해반응을 실시하여 분해반응 후 반응물의 각각의 실험조건에 따른 영향을 살펴보았다. 온도, 압력과 같은 실험변수 이외에 생각할 수 있는 것이 초기에 투입된 물과 PET의 무게비이다. Campanelli

Table 1. Experimental data for the PET hydrolytic decomposition

Temp. (°C)	Time (min)	Conversion (%)	COOH conc. (mmol/g PET)	EG conc. (mmol/g PET)
300	0	68.30	7.10	0.26
	1	76.10	7.91	1.39
	3	89.86	9.35	2.72
	5	92.98	9.67	3.39
	10	96.88	10.08	3.77
320	0	71.60	7.46	1.01
	1	85.97	8.94	2.33
	3	94.28	9.81	3.35
	5	93.50	9.72	3.61
	10	98.43	10.24	3.52
340	0	81.03	8.43	1.75
	1	90.38	9.40	2.22
	3	95.32	9.91	2.41
	5	97.40	10.13	3.62
	10	98.95	10.29	2.16

등[13]의 연구 결과에 의하면 초기에 투입한 물과 PET의 무게비가 10을 넘게 되면 이 값은 반응에 영향을 미치지 않는다는 결론을 내렸는데 본 연구에서도 물과 PET의 무게비를 10 근방으로 유지시키면서 실험을 수행하였다. 과거의 연구자들은 초기에 정해진 무게비의 물과 PET를 반응기내에 투입하고 실험을 시작하였기 때문에 이 무게비를 정확하게 맞추는 수가 있었으나, 본 연구에서는 초기에 물을 일정량 집어넣고 반응온도에 도달한 다음 용융고분자 주입장치로 PET를 주입하였을 때 주입되는 고분자량 뿐만 아니라 압력을 원하는 압력인 250 bar로 맞춰야 하는 이중의 문제가 있기 때문에 물과 PET의 무게비를 정확하게 맞추지 못하였다. 그러나 PET의 분해반응에서 반응은 무게비에 민감하지 않을 뿐 만 아니라 10 이상에서는 거의 영향이 없기 때문에 이 값에 대한 조그만 오차는 반응 실험결과에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

온도변화에 따른 실험을 수행하기 전에 반응기의 교반속도에 따른 실험을 수행하였는데 온도를 320 °C, 압력을 250 bar로 고정하고 교반속도를 200, 500, 800, 1,000 rpm으로 변화시켰다. 반응시간을 3분으로 고정된 실험결과를 비교해 보면 교반속도가 500 rpm 이상이 되면 전환율이 교반속도에 거의 무관함을 보이고 있다. 따라서 교반속도를 500 rpm 이상으로 하면 물질전달 저항을 무시할 수 있는 반응속도를 얻을 수 있다는 결론을 내릴 수 있으므로 본 연구에서는 전체 실험에서 교반속도를 800 rpm으로 고정하고 실험을 수행하였다.

압력을 250 bar로 고정하고 온도를 변화시키면서 PET의 반응을 수행한 결과가 Table 1에 정리되어 있는데 일정한 온도에서 반응시간을 달리하면서 전환율 및 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)의 농도를 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 반응초기(t=0 min)의 값은 고분자를 주입하는 즉시 급냉하여 얻은 값인데 고분자 주입과정과 반응후의 냉각과정에서 분해 된 양을 의미한다고 할 수 있다. 그런데 Table 1에서 보듯이 초기 전환율이 0.683-0.810의 커다란 값을 보이고 있어 앞으로 초임계수 조건과 같은 좀 더 높은 온도에서의 실험을 수행하기 위해서는 지금의 실험방법에서 고분자 주입시간을 최소화하는 등 특별한 고려가 있어야 될 것으로 생각된다.

실험자료를 각 온도에 따라 전환율과 EG의 농도를 도시한 것이 Fig. 2-4에 나타나 있다. PET의 분해는 300-340 °C의 온도 범위에서 10분이 내에 96-99%이상의 높은 전환율을 나타내며 COOH의 농도도 이론적인 수치인 10.4 mmol/g PET의 값에 근접하고 있음을 알 수 있다. 낮은 온도에서 수행된 다른 연구자들[13, 14]의 연구결과와 비교하였을 때 커다란 차이점은 초기 1분내의 전환율이 76-90%가 될 정도로 매우 높은

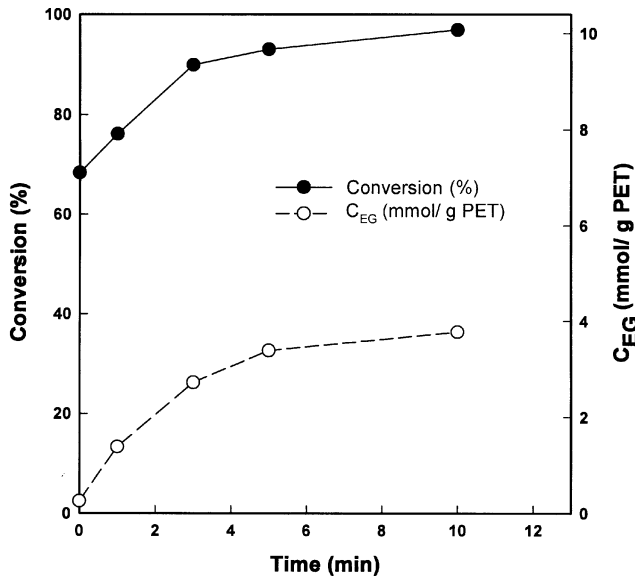


Fig. 2. Decomposition results of PET at 300 °C and 250 bar.

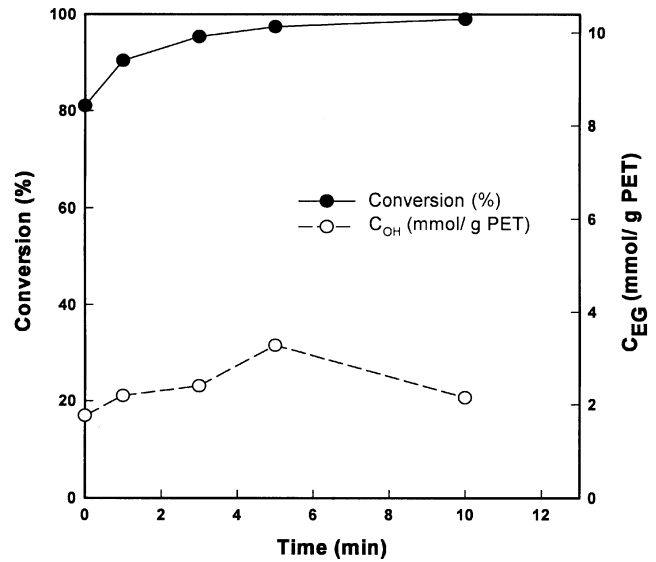


Fig. 4. Decomposition results of PET at 340 °C and 250 bar.

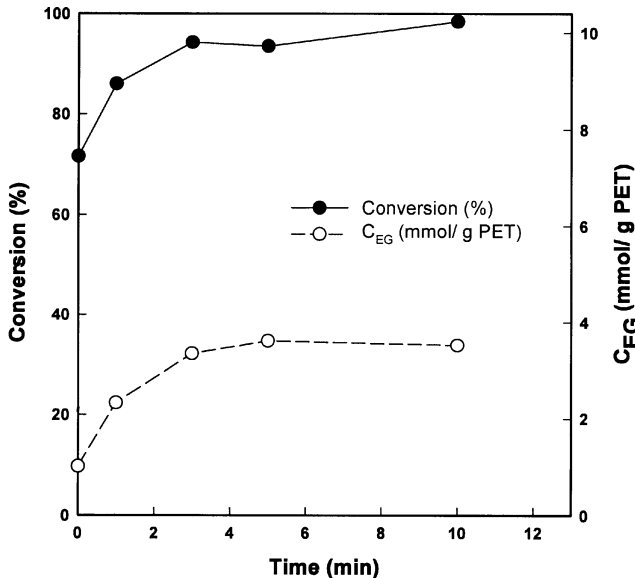
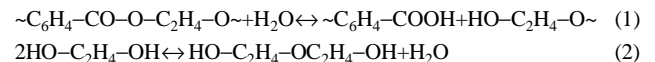


Fig. 3. Decomposition results of PET at 320 °C and 250 bar.

것이며, 이러한 현상이 일어나기 때문에 본 연구에서 제작 사용한 고압 용융 고분자 주입장치를 사용하지 않고는 이러한 조건에서의 반응속도 측정이 불가능하다는 사실을 알 수 있었다. 온도의 영향을 살펴보면 온도가 증가할수록 초기 1분내의 전환율이 급격히 증가함을 보이고 있고, 온도가 300, 320 및 340 °C로 증가함에 따라 전환율도 큰 값으로 증가함을 보이나 반응시간이 10분에 도달하게 되면 전환율 값은 비슷한 값으로 접근함을 알 수 있다. 실험 결과에서 특이한 것은 PET가 분해됨에 따라 생기는 COOH 기와 EG 농도의 2배에 해당하는 OH의 농도가 이론적으로는 동일할 것으로 예상할 수 있으나 실험 자료상에 차이를 보이고 있다는 점이다. 이러한 현상은 이미 Campanelli 등[13]의 논문에서도 거론되었는데, 반응초기에는 올리고머(oligomer)등의 존재로 인하여 EG의 농도가 낮게 나타나며 반응이 진행될수록 그 농도가 증가하게 되는 것으로 설명되는데, 본 연구에서와 같이 10분이라는 짧은 반응 시간에서는 EG의 커다란 증가는 보기 어려울 것으로 판단된다. 또한 높은 온도에서 EG의 농도 저하는 생성된 EG의 diethylene glycol(DEG)

로의 전환에 의한 것으로 생각할 수도 있는데 이에 대해서는 앞으로 EG의 이량체화(dimerization)에 대한 별도의 연구가 수행되어야 명확한 결론을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

실험 자료를 해석하기 위하여 PET의 분해반응 거동을 살펴보기로 한다. 고온, 고압의 아임계수나 초임계수내에서 PET의 분해는 물분자에 의해 에스테르 결합(ester linkage)이 끊어지는 가수분해가 일어나며, 그 결과 TPA와 EG가 생성되는 것으로 알려져 있다[13, 14]. 그런데 이와 같은 가수분해 반응이외에 EG가 DEG로 변환되는 부반응이 동시에 일어나게 되며 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



실제로 적은 양이기는 하지만 액체 생성물에 DEG가 포함되어 있어 반응(2)와 같은 부반응이 일어나는 것은 사실이지만 반응(2)까지 포함하는 수식적인 모델을 세우기가 힘들기 때문에 거의 대부분의 연구들은 가수분해반응(반응 1)의 해석에 초점을 맞추고 있는 실정이다.

Campanelli 등[13]은 PET의 가수분해에 대한 속도론적 연구를 하였는데 가수분해반응의 정반응만 감안한 2차 반응 모델을 사용하였다. 그런데 이 모델은 가수분해반응의 전환율이 작은 경우나 적용될 수 있지 전환율이 커다란 값을 가지는 경우는 부적합하다고 할 수 있다. 최근에 Kao 등[14]은 PET의 가수분해를 아임계수 영역에서 수행하고 이 실험 자료들을 여러 가지 반응속도 모델을 사용하여 해석하였는데, 정반응 뿐 만 아니라 역반응을 감안한 2차 모델과 생성된 카르복실기에 의해 야기되는 자촉매 (autocatalytic) 메커니즘을 포함하고 있는 모델들을 제안하였다. 또한 자촉매 메커니즘 모델도 카르복실기에 대한 1차 모델과 1/2차 모델을 검토하였는데, Kao 등의 연구결과를 검토해 보면 반응속도가 빠른 경우에는 간단한 2차 반응 모델로 충분히 실험 자료를 해석할 수 있으며 자촉매 모델은 반응속도가 다소 느린 낮은 온도 조건에서의 결과 해석에 좀 더 좋은 결과를 보인다는 결론을 내릴 수가 있다. Kim 등[12]은 초임계 메탄올내에서 PET의 분해에 관한 연구를 수행하였는데 정반응, 역반응만을 감안한 2차 모델로 실험 결과를 잘 해석할 수 있음을 보였다.

본 연구에서 행한 실험조건에서는 반응속도가 아주 빠른 경향을 보이기 때문에 자촉매 메커니즘을 감안하지 않아도 실험 자료의 해석에 아무런 문제가 없을 것으로 믿어진다. 따라서 실험 결과의 해석에 2차 반

용 모델을 사용하여 해석을 시도하였는데 TPA의 생성속도는 반응식 (1)을 기초로 하여 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d C_{COOH}}{dt} = k C_{EL} C_{H_2O} - k' C_{COOH} C_{OH} \quad (3)$$

여기서 C_{COOH} 는 카르복실 산의 농도, C_{EL} 과 C_{H_2O} 는 에스테르 결합과 물의 농도를 각각 나타내며, C_{OH} 는 생성된 EG의 농도를 의미한다. 또한 반응속도 상수 k 는 정반응인 가수분해 반응의 속도상수이고 k' 은 역반응인 축합반응의 속도상수를 나타낸다. 반응의 전환율이 ζ 라고 할 때 반응물 및 생성물의 농도를 전환율의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{COOH} = C_{ELi}\zeta, \quad C_{EL} = C_{ELi}(1-\zeta) \quad (4)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2Oi} - C_{ELi}\zeta, \quad C_{OH} = C_{COOH} \quad (5)$$

여기서 C_{ELi} 와 C_{H_2Oi} 는 반응초기에 투입된 PET와 H_2O 의 초기 농도를 의미한다. 식 (4), (5)를 식 (3)에 대입하여 정리하면

$$\frac{d\zeta}{dt} = k C_{ELi}(1-\zeta) \left(\frac{C_{H_2Oi}}{C_{ELi}} - \zeta \right) - k' C_{ELi}\zeta^2 \quad (6)$$

이 식을 적분하면 시간에 따른 전환율의 변화를 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[\frac{2\zeta + S - Q}{2\zeta + S + Q} \right]_t - \ln \left[\frac{2\zeta + S - Q}{2\zeta + S + Q} \right]_{t=0} = C_{ELi} Q (k - k') t \quad (7)$$

여기서 S 와 Q 는

$$S = \frac{k r + k}{k - k'}, \quad Q = \left[S^2 - \frac{4kr}{k - k'} \right]^{1/2}$$

이며, $r = \frac{C_{H_2Oi}}{C_{ELi}}$ 를 나타낸다.

Table 2. Optimized reaction rate constants based on second-order model

Temp.(°C)	k(g PET/mol/min)	k'(g PET/mol/min)	AARD(%)*
300	7.724	0.907	1.36
320	11.09	4.082	1.57
340	16.28	13.27	3.54

$$* \frac{\sum |\zeta_{exp} - \zeta_{cal}| / \zeta_{exp}}{n}$$

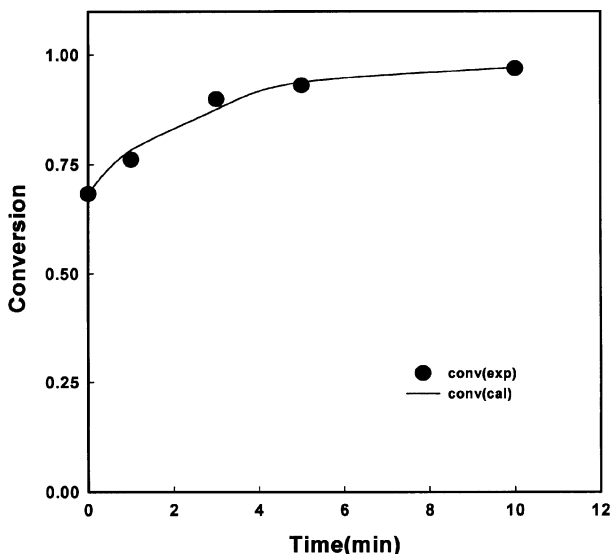


Fig. 5. Calculated conversion of PET at 300 °C using optimized reaction rate constant.

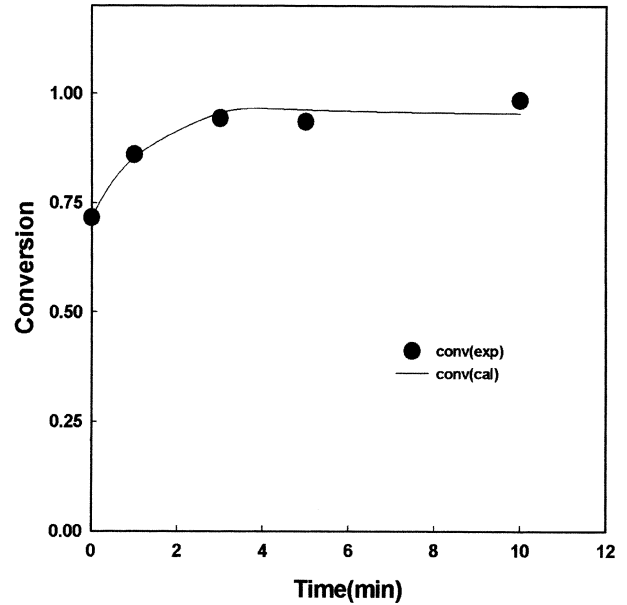


Fig. 6. Calculated conversion of PET at 320 °C using optimized reaction rate constant.

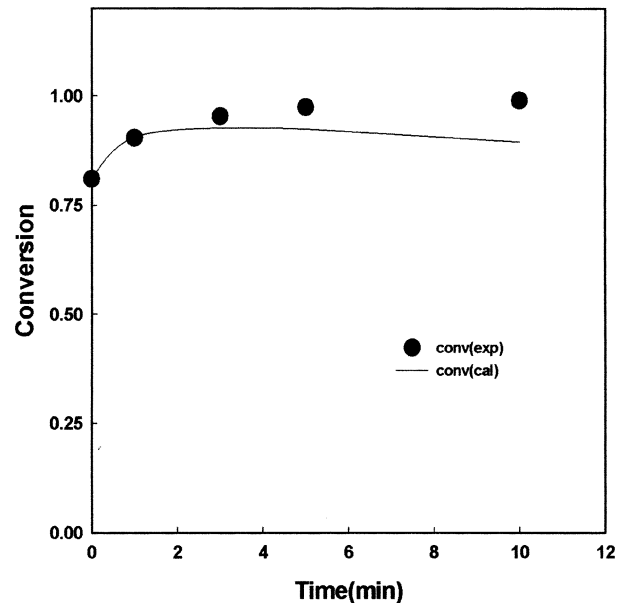


Fig. 7. Calculated conversion of PET at 340 °C using optimized reaction rate constant.

앞의 2차 반응 모델을 적용하고 실험 자료를 최적화하여 반응속도상수를 구하였는데 이 값들이 Table 2에 정리되어 있다. 또한 Table 2에 최적화된 반응속도상수를 이용하여 전환율을 계산한 상대오차가 나타나 있는데 평균 2% 정도의 오차로 실험 자료를 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 300, 320, 340 °C에서의 실험 결과와 계산치를 Fig. 5-7에 나타냈는데 300 °C와 320 °C의 경우에는 초기농도에서부터 전 농도에 걸쳐 우수한 계산결과를 보이고 있으나 340 °C의 경우에는 시간이 지남에 따라 계산된 값이 실험치보다 낮은 값을 보이고 있다. 온도가 높아지게 되면 정반응과 역반응에 대해 2차 반응 모델로 계산된 값이 실험치보다 낮게 계산되는 경향을 보이고 있기 때문에 본 연구보다 높은 온도에서의 분해반응을 수행하고 이를 해석하기 위해서는 다른 모델을 적용해야 될 것으로 생각된다.

본 연구를 통해 얻은 반응속도 상수를 이용하여 Fig. 8과 같은 Arrhenius

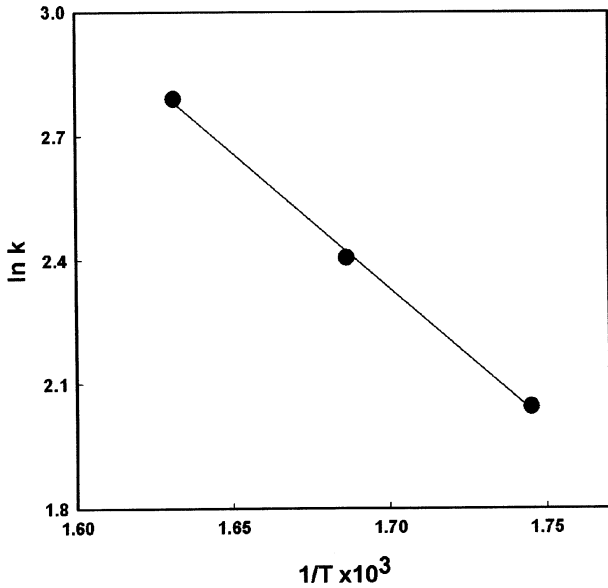


Fig. 8. Arrhenius plot for the hydrolytic decomposition of PET.

plot을 하고 얻은 PET의 가수분해 반응에 대한 활성화에너지는 54.4 kJ/mol로 계산되었는데 이 값은 Campanelli 등의 값인 55.7 kJ/mol과 유사한 값을 보이고 있다. 마지막으로 본 연구에서 고안하여 제작한 고압 용융고분자 주입장치를 활용하고 실험장치 및 방법을 조금 보완하면 본 연구보다 높은 온도의 초임계수 상태의 실험도 가능하다고 생각되며 PET 뿐만이 아니라 다양한 고분자의 분해에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 가수분해 반응을 250 bar의 일정한 압력과 아미제 온도(300 °C, 320 °C, 340 °C) 하에서 실시하여 실험조건에 따른 생성물인 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)의 분포를 구하고 2차 반응모델에 기초한 이론적인 해석을 실시하였다. 고분자를 주입한 즉시 급냉시킨 초기 전환율이 0.683-0.810의 아주 커다란 값을 보였는데 이것은 고분자 주입과정과 반응후의 급냉과정에서 분해된 양에 해당되는 것이다. 본 연구와 같이 고압 용융고분자 주입장치를 사용하였음에도 불구하고 상당량의 PET가 초기에 분해되어 버린 걸로 보아 만약 고압 용융고분자 주입장치를 사용하지 않았으면 반응기 승온중에 거의 대부분의 PET가 분해되어 실험이 불가능 하였으리라 생각된다. 앞으로 초임계수 조건과 같은 좀 더 높은 온도에서의 실험을 수행하기 위해서는 지금의 실험방법에서 고분자 주입시간을 최소화 하는 등 특별한 고려가 있어야 될 것이다. 본 연구의 온도범위내에서 PET는 초기 1분내의 전환율이 76-90%가 될 정도로 매우 높았으며 온도가 증가함에 따라 전환율도 큰 값을 보이고 반응시간이 10분에 도달하게 되면 전환율 값은 96-99% 이상의 높은 전환율을 나타내었으며 COOH의 농도도 이론적인 수치인 10.4 mmol/g PET의 값에 접근하게 된다.

실험 자료를 해석하기 위하여 2차 반응 모델을 적용하고 반응속도상수를 구하였는데 이 값을 이용하여 상대오차가 평균 2% 정도로 낮은 오차 내에서 전환율을 계산할 수 있었다. 300 °C와 320 °C의 경우에는 초기농도에서부터 전농도에 걸쳐 우수한 계산결과를 보이고 있으나 340 °C의 경우에는 시간이 지남에 따라 계산된 값이 실험치보다 낮은 값을 보이고 있다. 온도가 높아지게 되면 정반응과 역반응에 대해 2차 반응 모델로 계산된 값이 실험치보다 낮게 계산되는 경향을 보이고 있기 때문에 본 연구보다 높은 온도에서의 분해반응을 수행하고 이를 해석하기

위해서는 다른 모델을 적용해야 될 것으로 생각된다 본 연구를 통해 얻은 반응속도 상수를 이용하여 Arrhenius plot을 하고 얻은 PET의 가수분해 반응에 대한 활성화에너지는 54.4 kJ/mol로 계산되었는데 이 값은 Campanelli 등 [13]의 값인 55.7 kJ/mol과 유사한 값을 보이고 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2000-000-00324-0) 연구비와 2001학년도 영남대학교 학술연구 조성비 지원에 의해 수행되었습니다.

사용기호

- C_{COOH} : concentration of carboxylic acid [mmol/gPET]
- C_{EL} : concentration of ester linkage [mmol/gPET]
- C_{ELi} : initial concentration of ester linkage [mmol/gPET]
- C_{H_2O} : concentration of water [mmol/gPET]
- $C_{H_2O_i}$: initial concentration of water [mmol/gPET]
- C_{OH} : concentration of ethylene glycol [mmol/gPET]
- k : forward reaction rate constant [g PET/mol/min]
- k' : backward reaction rate constant [g PET/mol/min]
- r : ratio of initial concentrations of water and ester linkage
- t : time [min]

그리스 문자

- ζ : conversion

참고문헌

1. Shanableh, A. and Gloyna, E. F.: *Water Sci. Technol.*, **23**, 389(1991).
2. Li, R., Savage, P. E. and Szumukler, D.: *AIChE J.*, **39**, 1(1993).
3. Holgate, H. R., Meyer, J. C. and Tester, J. W.: *AIChE J.*, **41**, 637(1995).
4. Lawson, J. R. and Klein, M. T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 204 (1985).
5. Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Adschiri, T. and Arai, K.: *Proceeding of 4th ISSF, B*, 591(1997).
6. Klein, M. T., Izzo, B., Harrell, C. L. and Adschiri, T.: *Proceeding of 4th ISSF, B*, 543(1997).
7. Sasaki, M., Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N. and Arai, K.: *Proceeding of 4th ISSF, B*, 583(1997).
8. Kabyemala, B. M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K.: *Proceeding of 4th ISSF, B*, 547(1997).
9. Kabyemala, B. M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2025(1997).
10. Kabyemala, B. M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1552(1997).
11. Adschiri, T., Sato, O., Machida, K., Saito, N. and Arai, K.: *Kagakuikougaku*, **23**, 505(1997).
12. Kim, B.-K., Hwang, G.-C., Bae, S.-Y., Yi, S.-C. and Kumazawa, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2101(2001).
13. Campanelli, J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443(1993).
14. Kao, C.-Y., Wan, B.-Z. and Cheng, W.-H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1228(1998).
15. Yoshioka, T., Okayama, N. and Okuwaki, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 336(1998).