

에틸렌글리콜을 이용한 PET 해중합 특성

황희동 · 김보경 · 우대식 · 한명완[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220번지
(2009년 9월 12일 접수, 2009년 9월 28일 채택)

Depolymerization of PET by Ethylene Glycol

Hwidong Hwang, Bokyung Kim, Daesik Woo and Myungwan Han[†]

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 12 September 2009; accepted 28 September 2009)

요 약

본 연구에서는 촉매 존재 하에서 에틸렌글리콜(EG)을 이용하여 글리콜리시스를 통해 PET(Poly ethylene terephthalate)을 해중합하여 BHET(bis-hydroxyethyl terephthalate)를 얻기 위한 방법에 대하여 연구하였다. 촉매는 zinc acetate가 사용되었고, 생성물은 high performance liquid chromatography(HPLC)으로 분석하였다. 반응 시간, 반응 온도, EG 양과 같은 조건들의 영향을 알아보았으며, 반응 속도식을 구하였다. 그 결과 반응 온도와 반응 시간이 증가함에 따라 BHET의 수율과 해중합 속도는 증가하였지만, 너무 높은 반응 온도 250 °C에서는 BHET가 중합반응을 일으켜 230 °C보다 수율이 낮게 나타났다. 1차 반응속도 모델을 가정하여 반응 활성화에너지를 구하였다. 얻어진 활성화 에너지는 210 °C 이상과 210 °C 이하에서 각각 37.8, 149.6 kJ/mol이었다. 이는 이 반응이 다단 연속 반응을 보여준다. BHET의 최대 수율은 반응 온도 230 °C, 반응 시간 6시간 그리고, EG/PET의 비율이 4일 때 가장 높은 71%의 수율을 나타내었다.

Abstract – A method for depolymerization of PET by catalyzed glycolysis with an excess ethylene glycol(EG) to recover bis-hydroxyethyl terephthalate(BHET) was investigated. The product was analyzed by high-performance liquid chromatography(HPLC). Effects of operation variables such as reaction temperature, reaction time, EG/PET weight ratio were examined and kinetics of the glycolysis was studied. High temperature increases the rate of depolymerization and the yield of BHET. But, repolymerization rate was also high at too high temperature and the yield at 250 °C was shown to be lower than that at 230 °C. First order reaction model was proposed to describe the glycolysis reaction. Activation energies for the reaction were obtained to be 37.8 kJ/mol above 210 °C and 149.6 kJ/mol below 210 °C, which shows the glycolysis reaction is a multiple reaction. A maximum yield of BHET of 71% was achieved at a reaction temperature of 230 °C for 6 hr with an EG/PET weight ratio 4.

Key words: PET, BHET, Depolymerization, Glycolysis, Ethylene Glycol

1. 서 론

PET는 가격에 비해 열안정성, 투명도, 강도 등의 물성이 우수하여 필름, 음료병, 섬유 등과 같은 다양한 분야에서 많은 효용성을 가지고 있어서 널리 사용되고 있다. PET는 매년 전세계적으로 1,300만 톤 이상이 소비되고 있고, 사용량이 증가함에 따라 폐기물도 증가하였다[1]. 이에 따라 사용 후 버려지는 PET를 다시 화학 원료화하는 것은 경제적뿐 아니라, 환경적인 측면에서 매우 중요하다. PET를 화학적 재활용하는 방법으로는 가수 분해(Hydrolysis), 메탄올리시스(Methanolysis), 글리콜리시스(Glycolysis) 등의 방법이 있다. 이

중 에틸렌글리콜(EG)을 이용한 글리콜리시스 방법은 메탄올리시스나 가수 분해와 같은 다른 공정에 비해 비교적 안정적인 온도와 압력 하에서 해중합이 이루어지고 공정이 단순하다는 장점을 갖고 있다. 글리콜리시스로부터 PET의 단량체인 BHET(bis-hydroxyethyl terephthalate)를 얻을 수 있는 데, BHET는 불포화 폴리에스터, PET, 폴리우레탄 등 많은 중합체의 합성에 폭넓게 사용되고 있다[1-4]. 글리콜리시스의 효율적인 촉매로 zinc acetate가 알려져 있다[5,6]. Baligar 등[5]은 반응 온도 190 °C에서 4가지 metal acetate 촉매 (lead, zinc, cobalt, manganese)의 영향을 알아보았는데, 그 중 zinc acetate 촉매가 가장 글리콜리시스의 효율적인 촉매로 보고하였다.

Chen 등[7]은 반응온도 190 °C, 반응시간 1.5시간, 촉매(cobalt acetate) 0.002 mol의 조건 하에서 글리콜리시스를 행하였고 이 때

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

전환율은 100%를 나타내었지만 단량체인 BHET로의 완전한 전환은 이루어지지 않았고 글리콜리시스 반응속도는 EG의 농도에 대하여 2차 반응속도식이고, EG는 반응물과 촉매 두 가지의 역할을 한다고 보고하였다. Campanelli 등[8]은 PET 글리콜리시스 해중합 반응속도가 EG의 농도에 1차에 비례한다고 하였고, EG는 내부 촉매와 같은 역할을 하지 않는다고 주장하였다.

본 연구에서는 EG를 이용하여 PET를 글리콜리시스 해중합하여 폴리에스터 원료물질인 BHET를 얻는 반응에 대하여 연구하였고, 반응시간, 반응온도, EG의 비율 등이 반응에 미치는 영향과 각 조건에서의 BHET 생성 반응속도를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

PET 해중합 실험을 위해서 삼양사에서 제공한 PET(2×2 mm) chip을 해중합 원료로 사용하였다. 글리콜리시스 반응에 필요한 에틸렌 글리콜은 DUKSAN Pure Chemical Co.의 제품을 사용하였고, high performance liquid chromatography(HPLC)에 분석하기 위해 사용된 표준물질인 BPA(99+%)는 Aldrich Co.에서 판매하는 시약을 사용하였다. 반응기의 반응온도 조절을 위한 열매유는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd의 Silicone Oil(KF-54)을 사용하였고, 촉매는 글리콜리시스 반응에 큰 영향을 미친다고 잘 알려진 zinc acetate를 사용된 PET의 1%만큼 사용하였다. 교반 효과를 증대시키기 위해서 ball mill 용 고순도 제품인 zirconia를 반응기에 넣고 반응기를 오일 교반조에서 교반하도록 하였다.

2-2. 실험장치

본 실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 1/2 inch 스테인레스 튜브를 이용하여 제작한 18 ml 용량의 회분식 반응기를 사용하였고, 오일 교반조에 들어있는 반응기 온도는 오일의 온도와

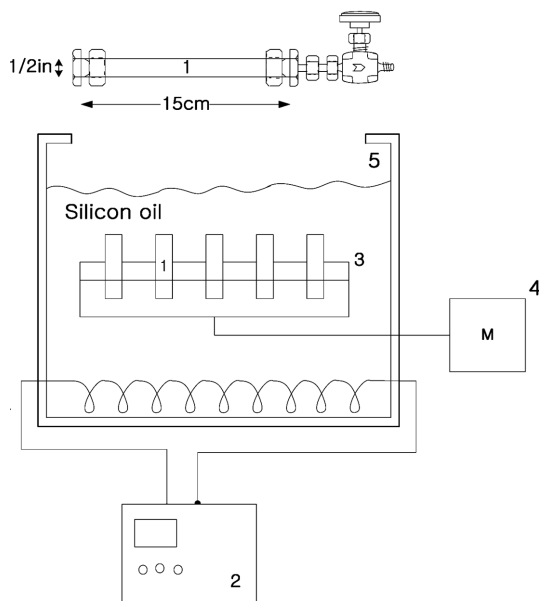


Fig. 1. Experimental Apparatus.

- | | |
|---------------------|---------------|
| 1. Reactor | 4. Shaker |
| 2. Temp controller | 5. Water bath |
| 3. Spring wire rack | |

같다고 가정하였다. 반응 후, 반응 생성물을 분석하기 위하여 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하였다. HPLC는 Agilent 1100 series 제품으로 ZORBAX C8(4.6250 mm, 5-Micron) 컬럼을 장착하였고, variable wavelength detector(VWD)를 사용하였다.

2-3. 실험방법

실험 방법은 먼저 오일 교반조의 온도가 정해진 반응온도에 도달하면, 각각 정해진 양의 PET(2 g), EG, zirconia 세라믹 볼, zinc acetate 촉매가 들어있는 반응기를 오일 교반조에 넣어 반응을 시작하고, 모든 반응의 교반 속도는 100 rpm으로 유지하였다. 일정 반응시간이 지나면 반응기를 꺼내어 냉각수에 담가서 빠르게 냉각시켜 반응을 종료시켰다. 반응물은 고체 상태의 미 반응물과 액체상태의 반응물로 나뉘게 되는데 고체와 액체에 있는 최종생성물인 BHET의 수율을 측정하기 위해 THF에 용해시켰다. 용해된 생성물은 여과를 통하여 미 반응물과 분리한 후 액체 크로마토그래피 분석을 통하여 BHET의 수율을 결정하였다. 반응 수율은 식 (1)과 같이 정의하였다. 여기서, PET 1 g 당 이론적 회수 생성물량은 2.55 g BHET이다. HPLC 분석은 내부 표준물질로 BPA를 이용하여 검량선을 작성하였고, 이를 바탕으로 BHET 수율을 결정하였다. 컬럼 온도 25 °C에서 THF와 증류수(50:50)의 완충용액을 이동상으로 사용하였고, isocratic flow rate를 1.0 ml/min로 유지하였다. BPA 수율은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 BHET 무게와 실험을 통해 생성된 BHET 무게의 비로 결정하였다.

$$\text{BHET yield (wt\%)} = \frac{(\text{gBHET})_{\text{exp}}}{(\text{gBHET})_{\text{max}}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 최종생성물 분석

실험한 뒤 여과를 통해 회수된 최종 생성물은 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6×150 mm, 5-Micron) column과 Variable Wavelength detector(VWD)를 장착한 Agilent 1100 series HPLC로 정성분석을 하였다. Fig. 2는 HPLC로 분석한 DMT 표준물질과 실험을 통해 얻은 최종생성물을 분석한 결과이다. 두 물질이 동일한 시간대에서 피크가 나타나는 것으로 보아서 해중합 반응에 의해 회수된 물질이 BHET임을 확인하였다.

3-2. 반응온도, 반응 시간의 영향

PET의 해중합 반응에 대한 반응온도의 영향을 알아보기 위해 온도 190, 210, 230, 250 °C, EG/PET 비는 4에서 반응을 진행하였다. Fig. 3은 반응온도와 시간에 따른 실험 결과를 나타내었다. 그 결과 반응온도가 증가할수록 수율이 증가하였지만, 250 °C에서는 오히려 230 °C보다 낮은 BHET 수율을 보였다. 이것은 온도가 증가할수록 수율이 증가하지만, 250 °C에서는 BHET가 중합반응을 일으켜 230 °C보다 수율이 낮게 나타나는 것으로 생각된다. 반응시간이 증가할수록 해중합 반응이 더욱 진행하여 BHET의 수율이 증가하였고, BHET의 수율은 반응온도 230 °C, 반응시간 6시간에서 가장 높은 71%를 보였다. 반응속도는 온도가 증가할수록 점점 증가하였다.

3-3. 에틸렌글리콜에 따른 영향

EG의 양이 해중합 반응에서 BHET의 수율에 미치는 영향을 알

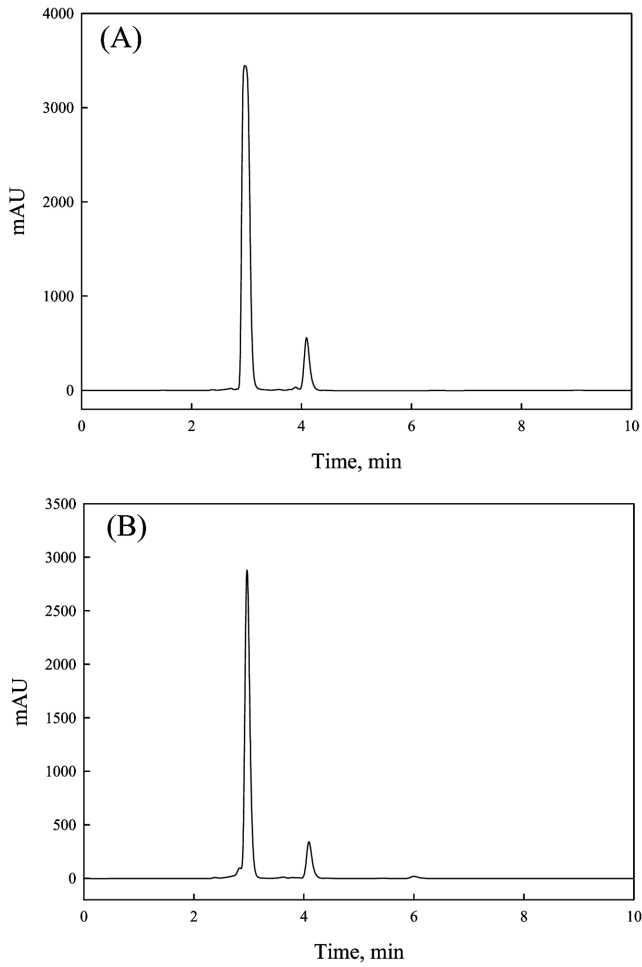


Fig. 2. LC chromatogram: (A) Standard BHET; (B) Recycled BHET.

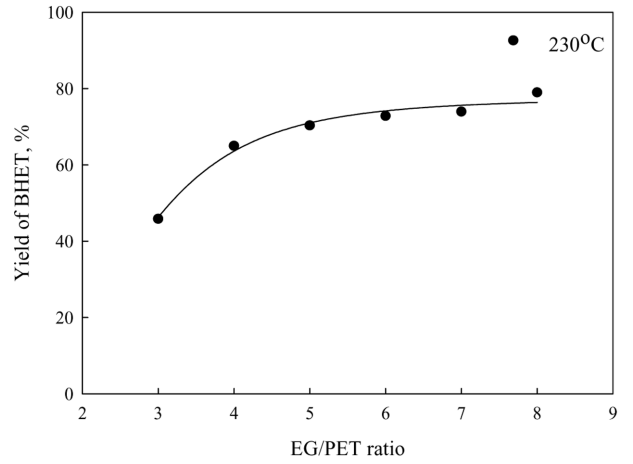


Fig. 4. Effect of EG/PET weight ratio on the yield of BHET.

아보기 위해 반응온도 230 °C, 반응시간 6시간의 조건 하에서 EG/PET 비율 2~8까지 변화시키면서 반응을 진행하였다. Fig. 4에 에틸렌글리콜에 따른 실험 결과를 나타내었다. EG의 양이 증가할수록 BHET의 수율은 증가하였고, 비율 5부터는 조금씩 증가하지만 거의 증가하지 않았다. 이는 올리고머와 BHET 간의 평형에 의한 것으로 보인다. Chen 등[1]은 글리콜리시스 반응에서 분자량이 감소하는 scission 단계 후에 BHET와 올리고머 간의 평형이 존재하게 되고, 이때 EG 양이 클수록 BHET의 분율이 커지고, 또한 올리고머의 분자량도 감소하게 된다고 보고하였다. 높은 EG/PET 비인 경우, 주로 이량체 혹은 삼량체가 대부분을 차지하게 되고, 낮은 EG/PET 비인 경우, 올리고머는 높은 분자량을 갖게 된다.

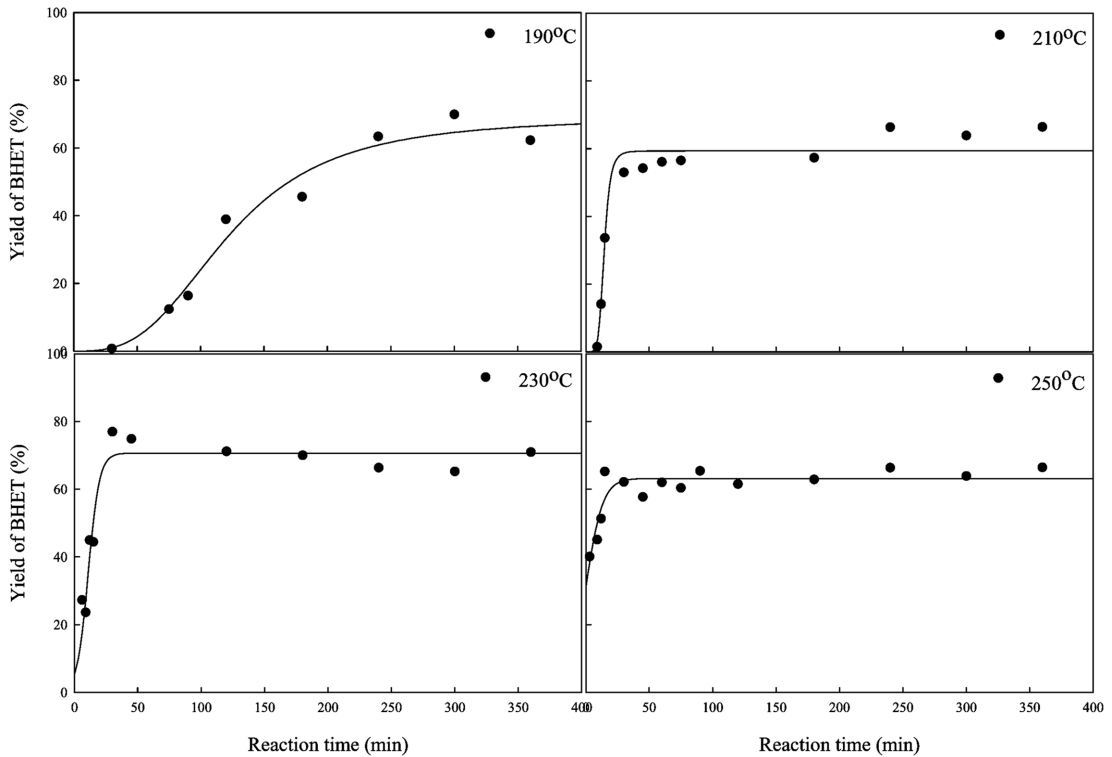


Fig. 3. Temperature effect on the yield of BHET.

3-4. BHET 생성속도

에틸렌글리콜에 의한 PET 해중합 반응속도는 각각 PET 농도와 EG의 농도에 비례한다고 가정하였고, 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[\text{PET}]}{dt} = -k[\text{EG}][\text{PET}] \quad (2)$$

본 실험에서 EG는 과량으로 사용되었으므로, 반응 동안 일정하다고 가정하였다. 그러므로 k[EG]는 k'와 같이 나타낼 수 있고, [PET]는 [PET]₀(1-X)와 같이 나타낼 수 있다. 따라서 식 (2)는 (3)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = k'(1-X) \quad (3)$$

식 (3)을 적분하여 유사일차속도반응식인 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k't \quad (4)$$

실험 데이터를 식 (4)에 대입하여 Fig. 5에 결과를 도시하였고, 기울기를 통해 k'값을 구하였다. 반응온도 250, 230, 210, 190 °C에서 초기 반응 속도상수를 구하였다. 구한 k'값은 각각 0.041, 0.032, 0.020, 0.004 min⁻¹였고, Fig. 6에 Arrhenius plot을 도시하였고 이

로부터 활성화 에너지를 구하였다. 활성화 에너지는 크게 두 영역으로 나뉘어 210 °C 이상에서 37.8 kJ/mol과 210 °C 이하에서 149.6 kJ/mol이었다. 이것으로 보아 190 °C에서 보단 210 °C 이상에서 반응이 더욱 민감한 것을 나타낸다. 이는 이 반응이 다단 반응 multiple reaction인 것을 나타낸다. 즉 두 단계 이상의 반응으로 이루어져 있으며 본 실험에서 높은 온도 영역에서는 낮은 활성

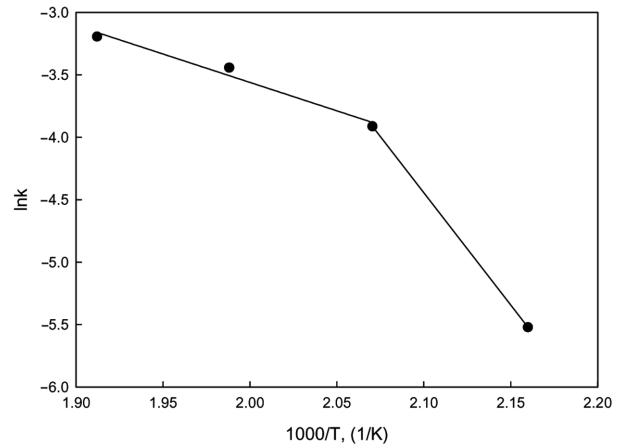


Fig. 6. Arrhenius plot for the formation of BHET.

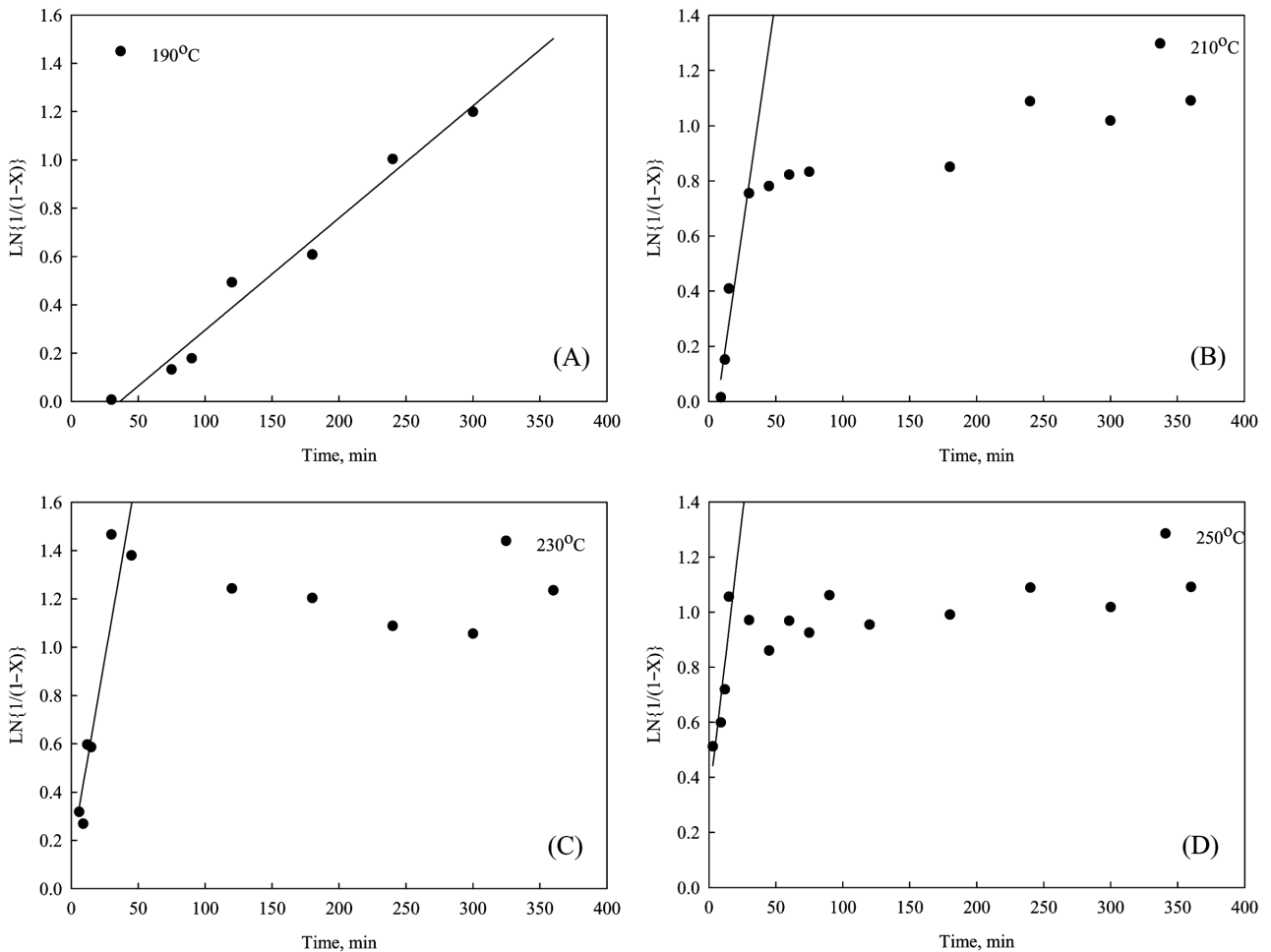


Fig. 5. Kinetic expression for the formation of BHET. (A) 190 °C; (B) 210 °C; (C) 230 °C; and (D) 250 °C

화 에너지가, 낮은 온도 영역에서는 높은 활성화 에너지가 나타났다. Fig. 5의 실험 데이터들이 1차 식으로 잘 표현되지 않는 것은 이 해중합 반응이 복합반응이기 때문인 것으로 보인다. 즉 Chen 등 [7]이 주장한 바와 같이 PET와 EG가 반응하여 올리고머가 생성되고 또, 올리고머가 EG와 반응하여 BHET가 형성되는 두 단계의 반응으로 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 PET를 글리콜리시스 해중합하여 단량체인 BHET를 얻는 방법에 대한 것으로 반응온도, 반응시간, 에틸렌글리콜의 비율이 반응수율에 미치는 영향을 살펴보았다. 반응 수율은 반응온도와 반응시간이 높을수록 증가하였으나 너무 높은 온도에서는 BHET가 역 중합이 되어서 낮은 온도에 비해 오히려 BHET의 수율이 낮게 나타났다. PET에 대비한 에틸렌글리콜의 비율이 증가할수록 BHET의 수율이 증가하였다. 이는 EG 양이 증가함에 따라 반응평형 이동이 일어나 올리고머가 BHET로 전환되기 때문이다. 글리콜리시스 반응을 1차 반응 모델로 가정하여 해석하였고 이 반응의 활성화 에너지를 구하였다. 210 °C 이상에서는 37.8 kJ/mol의 낮은 활성화 에너지가, 210 °C 이상에서는 149.6 kJ/mol의 높은 활성화 에너지가 구하여졌다. 이는 PET 글리콜리시스 해중합이 여러 반응으로 이루어진 연속 반응임을 보여주며 따라서 보다 엄밀한 kinetic model에 대한 연구가 필요하다. BHET의 최대 수율은 반응온도 230 °C, 반응시간 6시간, EG/PET 비율 4일 때 71%로 나타났다.

사용기호

[PET] : PET의 반복 단위 농도
 [EG] : 에틸렌글리콜의 농도
 X : BHET 수율
 k' : 유사일차 반응속도상수

감 사

본 연구는 자원재활용 기술개발 사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M., "Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235(1987).
- Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M., "Polyester Polyols of Polyurethane from PET Waste: Kinetics of Polycondensation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775(1988).
- Alvarez, A. and Castano, V. M., "Semi-interpenetrating Polymer Networks Produced with Polyethylene Terephthalate Oligomer and Unsaturated Polyester Resin," *Polym. Bulletin*, **32**, 447-453(1994).
- Alvarez, A. and Castano, V. M., "Modification of Polyester Resins by an Oligomeric Additive," *Polym. Bulletin*, **35**, 187-194(1995).
- Baligar, S. and Wong, W. T., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post-consumersoft-drink Bottles," *J. Polymer Sci. Part A Polym. Chem.* **27**, 2071-2082(1989).
- Kao, C. Y., Cheng, W. H. and Wan, B. J., "Investigation of Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate by Differential Scanning Calorimetry," *Thermochim. Acta*, **292**, 95-104(1997).
- Chen, C. H., Chen, C. Y., Lo, Y. W., Mao, C. F. and Liao, W. F., "Studies of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-drink Bottles. 1. Influences of Glycolysis Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 943-948(2001).
- Campanelli, J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G., "Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts," *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1731-1740(1994).