

Cu, Mn/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 polyethylene terephthalate 단량체의 회수 연구

심재욱 · 김승수[†]

강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과
(2017년 6월 2일 접수, 2017년 6월 27일 심사, 2017년 7월 12일 채택)

Recovery of Polyethylene Terephthalate Monomer over Cu or Mn/ γ -Al₂O₃ Catalysts

Jae-Wook Sim and Seung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, Korea
(Received June 2, 2017; Revised June 27, 2017; Accepted July 12, 2017)

초 록

Polyethylene terephthalate (PET)는 화학적 안정성과 높은 기계적 강도를 가지고 있어 식품, 의류 등 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 이로 인해 PET는 주요 폐플라스틱 폐기물 중 하나이다. 본 연구에서 PET를 재활용하기 위해 ethylene glycol (EG)와 glycolysis의 반응을 이용하여 단량체 회수에 관한 연구를 수행하였다. 마이크로 튜빙 반응기를 사용하여 EG/PET비율 1~4, 반응시간 15~90 min, 반응온도 250~325 °C에서 망간, 구리 촉매 조건하에서 연구를 진행하였다. 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 반응온도, 시간과 EG/PET의 비가 각각 300 °C, 30 min와 1 : 2였을 때 가장 높은 89.46%의 bis (2-hydroxyethyl) terephthalate monomer (BHET) 수율을 나타내었다.

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) has been widely applied in polymers and packaging industries to produce synthetic fibers, films, drink bottles or food containers. Therefore, it has become one of the major plastic wastes. In this article, glycolysis known as one of the main methods in PET chemical recycling was investigated using a glycol to break down the polymer into a monomer. Glycolysis of PET and ethylene glycol was performed in a micro-tubing reactor under various conditions. The effect of glycolysis conditions on the product distribution was investigated at experimental conditions of the EG/PET ratio of 1~4, the reaction time of 15~90 min and the reaction temperature of 250~325 °C with Mn and Cu catalysts. The highest yield of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate monomer (BHET) was obtained as 89.46 wt% under the condition of the reaction temperature of 300 °C and the time of 30 min using 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst, with the PET and ethylene glycol ratio of 1 : 2.

Keywords: PET, glycolysis, micro-tubing reactor, PET recycle, BHET

1. 서 론

Polyethylene terephthalate (PET)는 반결정질 고분자로 우수한 기계적 강도와 화학적 안정성 때문에 일상생활 및 산업적으로 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만 사용량이 증가할수록 다량의 폐자원이 발생되고 이러한 폐자원의 처리는 환경적, 경제적 문제를 수반하게 된다. PET 사용량 증가로 발생하는 문제점으로 인하여 선진국들은 폐자원의 재생 가능한 자원화를 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 폐플라스틱의 재활용은 크게 네 가지로 분류할 수 있다[1]. 1차 재활용(pre-consumer Scrap)은 오염되지 않은 순수한 물질을 재활용하는 것이다. 이는 플라스틱 생산 과정에서 누락된 고분자를 회수하여 원

료물질과 혼합하는 방식이다[2]. 물리적 재활용(physical reprocessing)은 2차 재활용으로 기계적인 재활용을 총칭한다. 기계적 재활용은 분류, 세척, 분쇄 등의 공정을 거쳐 새로운 제품의 원료로 사용하거나 재성형 과정을 거쳐서 제품을 생산한다. 이 과정이 여러 주기 반복될수록 제품의 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 3차 재활용은 화학적 재활용(chemical reprocessing)으로 해중합(depolymerization)을 통하여 고분자를 원료화 시키는 재활용 방법이다. 원료화된 단량체는 재생공정을 거쳐 기존 원료와 혼합사용이 가능하며, 새로운 물질합성에 활용이 가능하다. 마지막으로 4차 재활용은 연소를 통한 에너지 회수법이다. 플라스틱은 1 kg당 11,000 kcal의 열량을 가지는 고효율 에너지 원으로 난방유와 숲에 비해 높은 열량을 가지며, 1톤의 폐기물 연소할 경우 250 L의 난방유가 절약되는 효과가 있다[1]. 이처럼 다양한 재활용 방안 중 폐자원의 지속 가능한 재활용 및 환경오염의 우려가 가장 적은 화학적 재활용법이 많은 각광을 받고 있다.

다양한 플라스틱 중 PET는 반결정질 열가소성 고분자로 재활용 방안은 물질재활용과 화학적 재활용이 가능하지만, 물질재활용은 PET

[†] Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, Korea
Tel: +82-33-570-6544 e-mail: sskim2008@kangwon.ac.kr

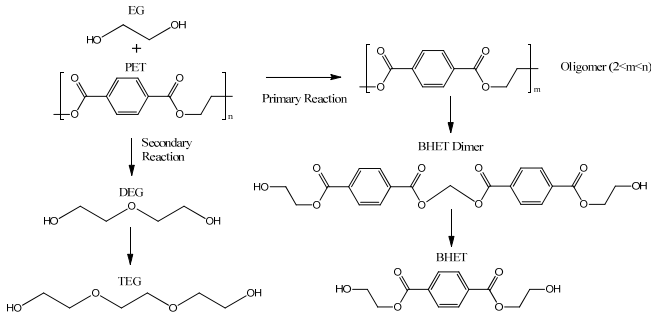
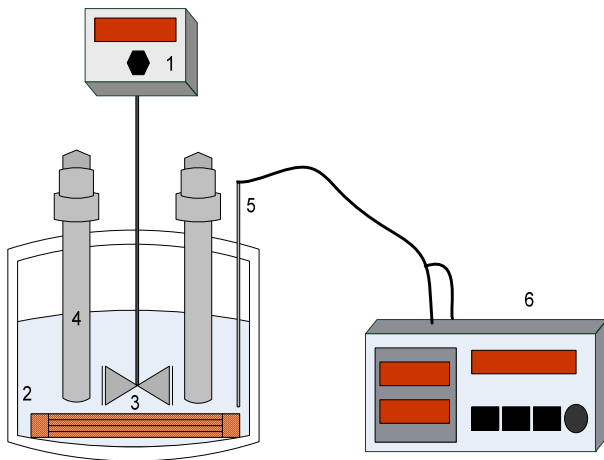


Figure 1. Reaction scheme for the glycolysis depolymerization of PET [4].



1. Mechanical stirrer
2. Salt bath
3. Heater
4. Micro tubing reactor
5. Thermocouple
6. PID temperature controller

Figure 2. Schematic diagram of micro-tubing reactor.

의 장점인 기계적 강도와 화학적 안정성 저하를 야기하므로 화학적 재활용 방안의 연구가 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

PET의 화학적 재활용 방법으로는 가수분해(hydrolysis), 메탄올리시스(methanolysis), 글리콜리시스(glycolysis)가 있다. 이 중 가장 고효율 저비용 글리콜리시스는 Figure 1과 같은 반응메커니즘을 따른다[4].

이와 관련된 선행 연구로서 Imran 등[4-5]은 PET를 사용하여 초임계 조건(450 °C, 15 MPa)에서 글리콜리시스 반응을 수행하였으며, 이 과정에서 단량체 BHET 수율 향상을 목적으로 Mn, Co 및 Zn 산화물 촉매를 사용하였다. 그 결과, 260 °C와 압력 5.0 atm 조건 하에서 ZnMn₂O₄ 촉매를 사용하였을 때, 92.2 mol%의 BHET (bis(2-hydroxyethyl) terephthalate) 수율을 얻은 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 마이크로 튜빙 반응기(micro-tubing reactor)를 이용하여 250~325 °C 온도 범위와 15~90 min 반응시간, 1~4 비율의 EG/PET, 10 wt% Cu, Mn/ γ -Al₂O₃ 촉매 조건에서 PET의 전화율 및 BHET의 수율에 관한 실험을 진행하여 폐플라스틱의 최적의 단량체 회수조건을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 마이크로 튜빙 반응기를 이용한 PET 글리콜리시스

Figure 2는 본 연구에서 사용한 마이크로 튜빙 반응기를 개략적으로 나타내었다. 반응기의 용량은 10 mL이며, 반응기의 온도를 고온으

로 일정하게 유지시키기 위하여 열전달 효과가 높은 용융된 솔트배스(Salt Bath)를 사용하였다. 사용된 용융염은 KNO₃와 Ca(NO₃)₂를 각각 59 wt% : 41 wt% 비율로 혼합하여 사용하였다[6-8].

실험에 사용된 반응물은 일상생활에서 사용 후 폐기된 PET 병을 가로, 세로 2 mm 크기로 준비하였다. 글리콜리시스 반응에 필요한 에틸렌글리콜(EG; ethylene glycol)은 Sigma-Aldrich사의 ethylene glycol (C₂H₆O₂, 99.8%, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다.

회분식인 마이크로 튜빙 반응기에서 PET와 EG의 반응 최적조건을 찾기 위하여 PET와 EG의 비율, 반응 온도, 반응시간 3가지 변수를 적용시켜 연구를 진행하였다. PET와 EG는 1 : 1, 1 : 2 및 1 : 4의 mol% 비로 실험을 하였고, 온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 반응온도는 250~325 °C로 변화시켰다. 그리고, 반응시간에 15~90 min까지 변경시켜 실험을 수행하였다.

2.2. PET의 반응 생성물 특성 분석

반응 후 생성된 PET 전화율과 PET의 단량체인 BHET의 수율을 계산하기 위하여 두 가지 단계로 분리하여 결과물을 분석하였다.

PET의 전화율은 아래의 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$PET_{conversion} (wt\%) = \left[1 - \frac{w_{PET_i}}{w_{PET_o}} \right] \times 100 \quad (1)$$

여기서 w_{PET_o} 는 시료의 초기질량, w_{PET_i} 는 반응 후 PET의 잔량을 나타낸다. PET의 반응 후 잔량은 EG와 BHET가 아세톤에 용해되는 점을 이용하여 결과물을 감압 여과한 뒤 무게를 측정하였다. 여과된 결과물은 열중량분석장치(TGA; thermogravimetric analyzer, Q50)를 통하여 분석하였다.

BHET의 선택도는 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$BHET_{selectivity} = \left[\frac{n_{BHET_p}}{n_{PET_o}} \right] \times 100 \quad (2)$$

위 식의 n_{PET_o} 는 공급된 PET의 몰수를 나타내며, n_{BHET_p} 는 반응 후 생성된 BHET의 몰수를 나타낸다. BHET의 생성량은 gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS, Agilent 7890A)를 이용하여 BHET (C₆H₄-1, 4-(CO₂CH₂CH₂OH)₂, Sigma-Aldrich, USA)표준시약을 검량한 뒤 분석데이터를 토대로 반응 생성물을 정량하였다.

앞서 계산된 식 (1)과 식 (2)의 전화율과 선택도 값을 활용하여 아래의 식 (3)에 대입하여 BHET의 수율을 계산하였다.

$$BHET_{Yield} = PET_{conversion} \times BHET_{selectivity} \quad (3)$$

2.3. Mn, Cu 촉매 제조

촉매는 초기 함침법(incipient wetness impregnation)[9,10]을 이용하여 10 wt% Mn/ γ -Al₂O₃와 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃를 제조 하였다. 각 촉매의 전구체는 copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, 99-104%, Sigma-Aldrich, USA)와 manganese(II) acetate tetrahydrate (C₄H₆MnO₄ · 4H₂O, 99.0%, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였으며, 지지체는 aluminum oxide, gamma-phase (Al₂O₃, Alfa Aesar, UK)를 사용하였다.

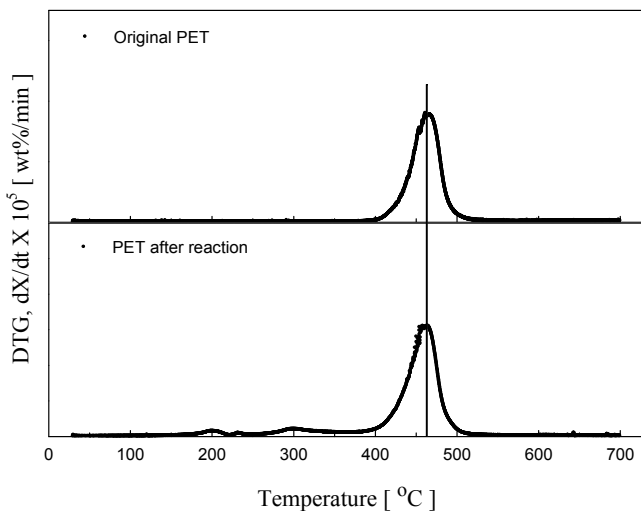
초기 함침법을 이용한 촉매의 합성은 다음과 같다. 먼저, 증류수를

Table 1. Effect of PET/EG Ratio on PET Conversion, Product Selectivity, and Product Yield in Glycolysis Reaction 275 °C and 15 Min

PET/EG mol Ratio	PET Conversion (%)	BHET Selectivity (%)	BHET Yield (%)
1 : 1	52.51	29.54	16.10
1 : 2	94.83	56.77	53.84
1 : 4	85.65	55.53	47.56

Table 2. Effect of Reaction Temperatures on PET Conversion, Product Selectivity, and Product Yield in Glycolysis Reaction; PET/EG = 1 : 2 Ratio, and 30 Min

Temp. (°C)	PET Conversion (%)	BHET Selectivity (%)	BHET Yield (%)
250	74.23	34.71	25.77
275	94.83	56.77	53.84
300	99.56	66.08	65.80
325	99.93	82.79	82.73

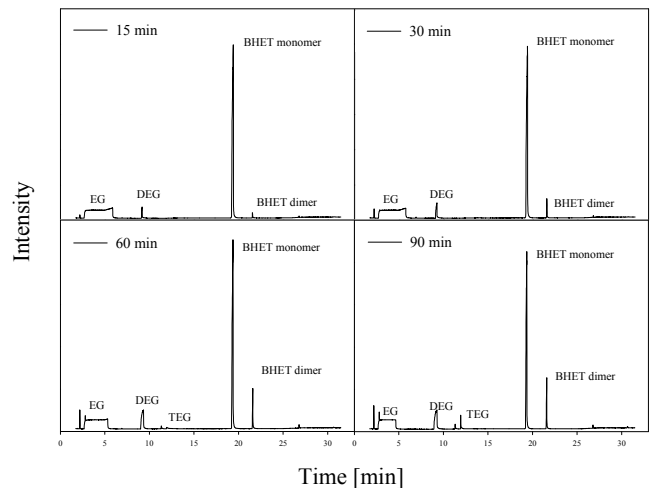
**Figure 3. Differential thermogravimetric (DTG) curves for original PET and PET after reaction.**

지지체인 γ -Al₂O₃의 pore volume 양에 맞추어 준비한 후 촉매 전구체를 증류수에 용해시킨다. 이렇게 준비된 전구체 용액을 γ -Al₂O₃에 천천히 담지시킨다. 그리고, 105 °C에서 2 h 건조 과정을 거치고, 이후 600 °C에서 3 h 소성을 진행하였다. 촉매의 특성분석을 위하여 고분해능 엑스회절분석기(XRD; high resolution X-ray diffractometer, D/Max-2500V)와 주사전자현미경/에너지분산형엑스선분석기(SEM/EDS; scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer, SM-6300/ISIS-300)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

PET의 특성 및 반응 결과물의 분석을 위해 열중량 분석장치를 이용하여 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3은 TGA 분석 결과를 미분한 DTG (differential thermogravimetric analysis) 그래프이며[11], TGA 분석 자료에서 반응 잔류물과 공급시료의 분해 온도가 같음을 근거로 두 물질이 같은 PET임을 확인하였다.

반응 후 생성된 물질은 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 글리콜리시스의 반응 메커니즘[4]에 따라 공급물 에틸렌글리콜(EG)과 반응 생성물인 디에틸렌글리콜(DEG; diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(TEG; triethylene glycol), BHET 단량체, BHET 이량체가 생성됨을 확인하였다.

**Figure 4. Selectivity of the BHET dimer under influence of reaction time identified by GC-MS.**

PET 글리콜리시스 반응에서 EG와의 반응비에 따른 영향을 알아보기 위하여 마이크로 튜빙 반응기에서 각각 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4의 몰비로 반응온도 275 °C에서 15 min 반응을 수행한 결과를 Table 1에 나타내었다.

반응에서 PET/EG 비율은 물질의 몰수를 기준으로 하였고, EG와 PET의 몰비가 1 : 1 조건에서는 Figure 1의 메커니즘에 따라 EG이 DEG로 합성되는 부반응이 일어나는 것을 Figure 4에서 확인하였다. 이 때문에 PET가 BHET로 전환되기 위한 EG의 양이 충분하지 못하여 PET의 전환율이 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. PET/EG 1 : 1 몰비의 반응실험 결과를 토대로 EG는 과량으로 공급되어야 함을 알 수 있었고, EG를 과량으로 공급하게 되면 상대적으로 낮은 온도와 짧은 시간 조건에서 반응물의 양이 증가하여 반응계의 열용량이 증가[12]하여 PET의 전환율이 감소함을 확인하였다.

Table 2는 PET와 EG의 비율을 1 : 2, 반응시간 30 min으로 온도변수의 반응을 진행한 결과를 나타냈으며, 반응온도가 증가하면서 PET의 전환율과 BHET의 수율은 증가하는 것을 확인하였다.

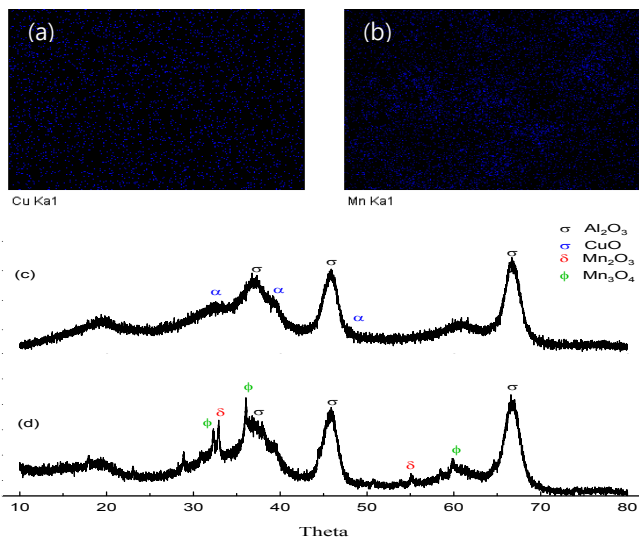
반응온도가 올라갈수록 PET의 전환율은 증가하는 경향을 보였으며, 300 °C 이상에서는 모두 100% 근접하였다. 온도가 올라갈수록 단량체 수율도 증가하는 경향을 보였다. 이는 M. Imran 등의 연구[13]에서 PET의 온도에 따른 분해경향을 실험하였는데 PET가 300~400 °C에서 급속하게 분해된다는 연구결과와 본 연구의 결과가 같은 경향을

Table 3. Effect of Reaction Time on PET Conversion, Product Selectivity, and Product Yield in Glycolysis Reaction; PET/EG = 1 : 2 Ratio, and 300 °C

Time (min)	PET Conversion (%)	BHET Selectivity (%)	BHET Yield (%)
15	94.83	56.77	53.84
30	99.63	69.69	69.43
60	99.83	77.74	77.61
90	99.90	61.54	61.48

Table 4. Effect of Catalysts on PET Conversion, Product Selectivity, and Product Yield in Glycolysis Reaction; PET/EG = 1 : 2 Ratio, and 300 °C

Catalysis	PET Conversion (%)	BHET Selectivity (%)	BHET Yield (%)
-	99.56	66.08	65.80
Mn	99.76	79.65	79.46
Cu	99.56	89.80	89.41

**Figure 5. EDS and XRD patterns of γ -Al₂O₃-supported catalysts (a) EDS on 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃, (b) EDS on 10 wt% Mn/ γ -Al₂O₃, (c) XRD on 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃, (d) XRD on 10 wt% Mn/ γ -Al₂O₃.**

보였다. 또한 반응온도가 올라감에 따라 EG의 포화증기압이 4~18 bar로 증가하며[4], 르샤틀리에의 원리에 의해 반응평형이 이동[14]하게 되어 BHET의 수율 또한 증가함을 확인하였다.

반응시간변화에 따라 전환된 PET 양과 생성된 BHET 수율을 Table 3에 나타내었다. 반응시간이 길어지면 반응온도와 마찬가지로 공급되는 에너지가 증가하여 PET의 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반응시간이 30 min 이상일 경우 PET의 전환율은 100% 근접하지만, BHET 단량체의 수율은 60 min 이후 감소하는 경향을 보인다. 이는 반응시간이 길어질수록 PET로부터 분해된 단량체가 BHET 이량체로 재결합하여 단량체 수율이 감소하였으며, 아래의 Figure 4의 15 min과 90 min에서 GC-MS 분석 결과를 통하여 반응시간이 길어질수록 이량체 생성량의 증가를 확인할 수 있었다.

본 연구에서 사용된 촉매는 초기 함침법으로 제조된 10 wt% Mn/ γ -Al₂O₃와 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃이며, 촉매의 담체로 사용된 γ -Al₂O₃의 비표면적과 기공이 각각 255 m²/g, 1.14 cc/g이었다. 합성된 촉매의 특성을 알아보기 위하여 XRD와 SEM 데이터를 아래 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 (a)와 (b)는 EDS를 사용하여 촉매의 분산도를 알아보고 (c)와 (d)는 XRD를 통한 성분을 분석한 결과로 소성을 완료한 Cu

촉매는 CuO형태의 산화물로 지지체 위에 존재하였으며 Mn의 경우 Mn₂O₃와 Mn₃O₄형태로 존재함을 확인하였다. 이를 수소분위기 하에서 환원시켜 산소를 제거하여 실험을 진행하였다.

촉매를 이용한 PET분해반응의 전환율과 단량체의 수율을 Table 4에 나타내었다.

촉매는 공급된 PET의 1.5 wt%를 사용하였으며 반응은 300 °C에서 30 min 진행하였다. PET의 해중합의 경우 촉매의 표면적이 넓거나 강한 산점을 가지고 있을수록 BHET의 수율이 높은 것으로 알려져 있다 [4]. 이 때문에 강한 산점을 가지고 있는 Mn계열 촉매의 사용율이 높다. 본 실험에서는 글리콜리시스에서 많이 사용하는 Mn의 경우 79.47%의 BHET 수율을 확인할 수 있었다. Cu촉매의 경우 활성 반응 초기에 정상상태 도달 시간을 감소시킨다고 알려져 있다[15]. 이때문에 30 min의 반응시간에서 Figure 5와 같은 DEG와 BHET 이량체의 생성량을 줄여 BHET단량체의 수율이 89.46%로 전체 실험에서 가장 높은 BHET 수율을 보였다.

4. 결 론

플라스틱 재활용 방안 중 화학적 재활용을 통한 단량체 회수를 연구하였으며, 다량의 폐기물이 발생하는 PET의 글리콜리시스 반응 최적 조건을 연구하였다. PET의 화학적 재활용을 위하여 마이크로 튜빙 반응기 내에서 PET와 EG의 글리콜리시스 반응을 진행한 뒤 PET의 전환율 및 단량체 BHET 수율을 연구하였다. 실험결과 마이크로 튜빙 반응기의 최적 조건은 1 : 2 EG/PET 비율에서 325 °C와 30 min에서 82.73%의 가장 높은 단량체의 수율을 나타내었다. 촉매를 사용한 조건에서는 10 wt% Cu/ γ -Al₂O₃가 가장 높은 89.46%의 BHET 수율을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-620616-0081).

References

- D.-E. Nikles and M.-S. Farahat, New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) Waste: A review, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 13-30 (2005).

2. C.-W. Neale, N.-C. Hilyard, and P. Barber, Observations on the economics of recycling industrial scrap plastic in new products, *Conserv. Recycl.*, **6**, 91-105 (1983).
3. T.-I. Kim and K.-S. Kang, Trend on the development of commercial technology for feedstock recycling and high end products from PET wastes by the patent and paper analysis, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **23**, 68-79 (2014).
4. M. Imran and D.-H. Kim, Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1686-1693 (2010).
5. M. Imran, D. H. Kim, W. A. Al-Masry, A. Mahmood, A. Hassan, S. Haider, and S. M. Ramay, Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) via glycolysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 904-915 (2013).
6. S.-S., Kim and S.-H. Kim, Pyrolysis kinetics of waste automobile lubricating oil, *Fuel*, **79**, 1943-1949 (2000).
7. S.-S. Kim and F.-A. Agblevor, Pyrolysis characteristics and kinetics of chicken litter, *Waste Manag.*, **27**, 135-140 (2007).
8. S.-S. Kim, J. Kim, Y. H. Park, and Y. W. Park, Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees, *Bioresour. Technol.*, **101**, 9797-9802 (2010).
9. J.-L.-G. Fierro and J.-C. Conesa, Migration of molybdenum into intracrystalline cavities in molybdate-impregnated NaY zeolite, *J. Catal.*, **108**, 334-345 (1987).
10. P. Leyrit and T. Cseri, Aromatic reduction properties of molybdenum sulfide clusters in HY zeolite, *Catal. Today*, **65**, 249-256 (2001).
11. S.-S. Kim, H. V. Ly, G.-H. Choi, and J. Kim, H. C. Woo, Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*, *Bioresour. Technol.*, **123**, 445-451 (2012).
12. J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7nd ed, 19-49, McGraw-Hill Education, NY, USA (2005).
13. M. Imran and K. G. Lee, Metal-oxide-doped silica nanoparticles for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 824-828 (2011).
14. S. S. Zumdahl, *Chemistry*, 7ed, 110-119, Brooks/Cole Pub Co, USA (2006).
15. C.-H. Zhang and Y.-W. Li, Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper, *J. Catal.*, **237**, 405-415 (2006).