

초임계 methanol을 이용한 PET 분해 반응

안재명, 이광희, 손보국, 김선욱¹, 심재진*
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부, 울산대학교 공과대학 생명화학공학부¹
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Depolymerization of PET with supercritical methanol

Jae-Myoung Ahn, Kwang-Hee Lee, Bo-Kook Son, Sunwook Kim¹, Jae-Jin Shim*
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University ; School of Chemical
 Engineering and Bioengineering, Ulsan University¹
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

최근 환경문제가 심각하게 대두되면서 폐플라스틱의 처리가 관심사로 떠오르게 되었다. 매년 사용량이 증가하는 폐플라스틱 중에서도 PET는 우리 생활에서 가장 많이 사용되는 것 중에 하나이다. 일상생활에서 fiber, film, soft drink bottle 등의 원료로 사용되는 PET(polyethylene terephthalate)를 재활용하는 방법에는 크게 물리적 방법과 화학적인 방법의 두 가지가 있는데, 물리적인 방법은 PET를 분쇄하여 섬유나 시트류, 세제병 화분 등의 성형품에 혼합 등을 통하여 재상품화 하는 것 이고, 화학적인 방법은 PET를 몇 가지의 화학적인 방법을 거쳐 원료물질로 분해시켜 그것을 재사용하는 것이다. 현재 우리나라는 대부분 소각 또는 매립시키는 실정이며, 소량의 PET 만이 원료 물질인 DMT(dimethyl terephthalate)와 E.G.(ethylene glycol)로 해중합되어 재사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 초임계 methanol (임계온도 512.3 K, 임계압력 1187.324 psig)을 이용하여 압력, 시간, 온도 methanol비에 따른 PET 분해반응을 통한 수율변화를 알아보았다.

실험

실험에 사용되는 PET는 일상생활에서 사용하는 PET병을 잘게 잘라서 사용하였으며 반응에 임하기 전에 충분히 세척한 다음 건조시킨 후, 실험에 임하였다. PET 분해에 사용한 실험장치는 Figure 1에 나타내었다. 먼저 증류수로 세척한 PET를 건조시켜 reactor안에 넣은 후, 리액터내의 공기를 제거하기 위하여 argon gas를 통과시켰다. PET와 methanol의 반응이 잘 이루어질 수 있도록 작은 tray를 reactor안에 여러 개 삽입하여 그 안에 PET조각을 넣어둔 다음 리액터를 heating jacket에 넣고, 반응온도까지 올린 후 methanol을 가하여 반응압력과 methanol비를 고정시켰다. 반응시간을 달리하며 반응 시키고, 반응이 끝나면 reactor를 장치에서 꺼내어서 분리한 다음 product를 비이커에 담았다. reactor에 남아있는 미량의 product는 diethyl ether를 사용하여 녹여서 얻어냈다.

결과

얻어진 product는 고체와 액체가 섞인 생성물로 분석결과 PET의 원료물질인 E.G.와 DMT, methanol, 반응하지 않고 남은 PET와 부반응을 일으킨 미량의 MHET가 포함되어 있었다. product는 고체와 액체로 분리하여, 고체는 NMR, IR, GC의 방법을 통하여 분석하였으며, 액체는 GC를 통해 분석하였다. 먼저 liquid는 GC-Mass를 통하여 분석하여 각

retention time에 나타나는 물질이 무엇인지를 분석한 다음 GC를 통하여 분석하였다.

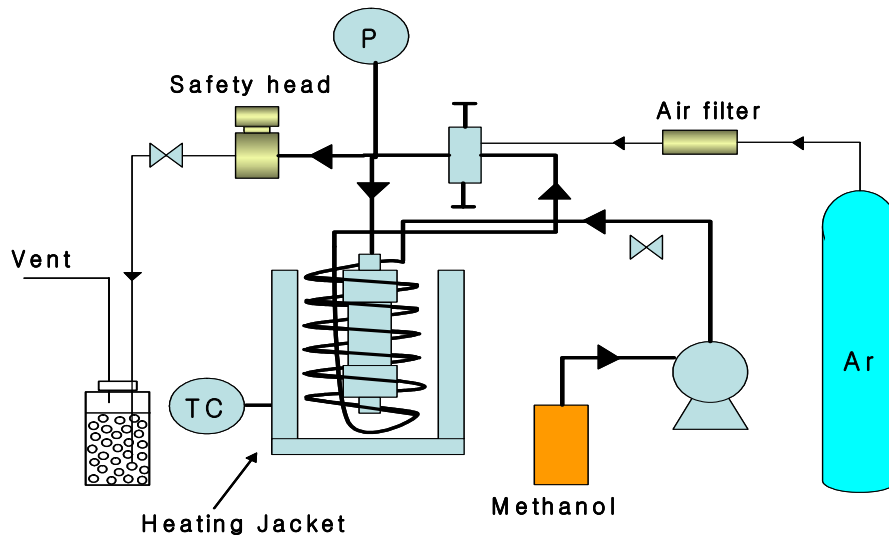
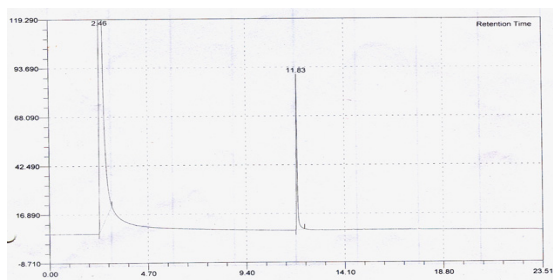
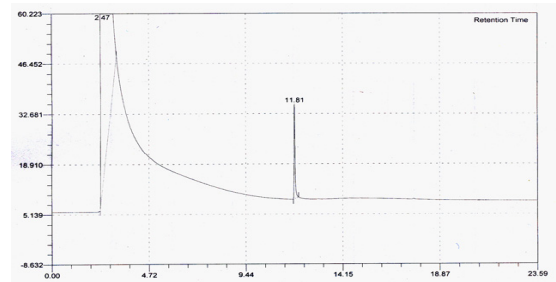


Figure 1. Apparatus

Figure 2에서 (a)는 standard DMT의 chromatogram으로서 retention time이 11.83분에서 나타났다. (b)는 product를 GC로 분석한 chromatogram으로 retention time이 11.81분이었고, 두가지의 chromatogram이 거의 일치함을 알 수 있었다. 또한 GC-Mass로 분석한 결과 DMT로 판명되었다.



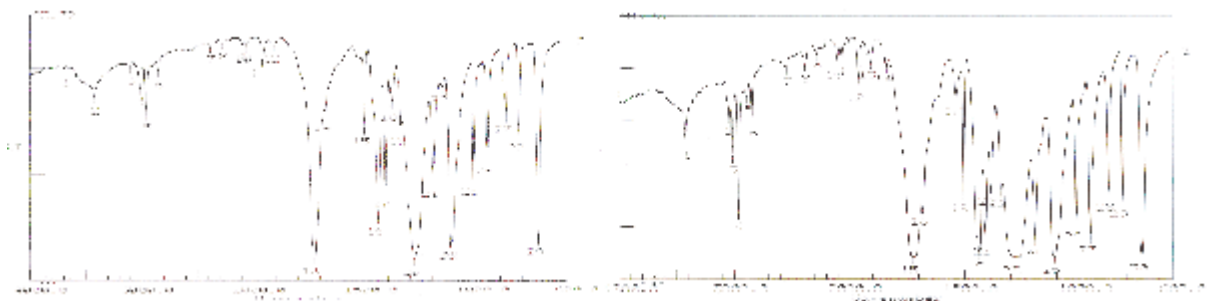
(a) standard DMT



(b) PRODUCT

Figure 2. Chromatogram analysis of (a)standard DMT and (b)Product

Figure 3은 IR spectrum으로 분석한 결과를 나타낸 것이며, DMT와 product의 특성 peak들이 모두 일치함을 확인할 수 있었다.

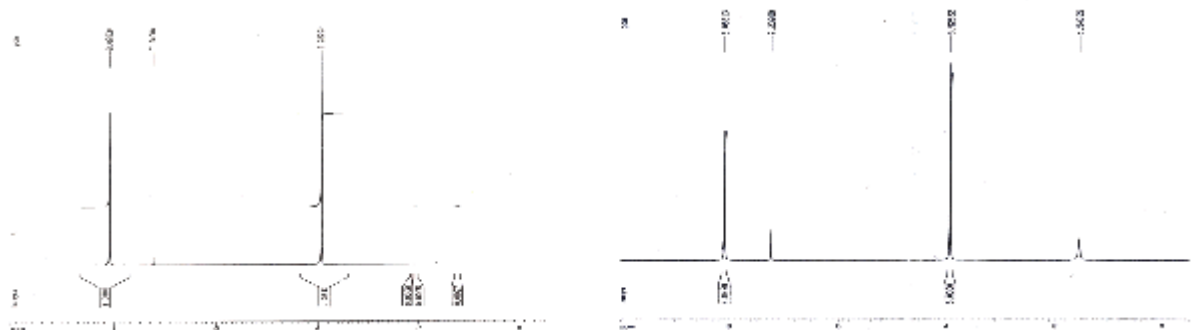


(a) standard DMT

(b) PRODUCT

Figure 3. IR spectrum of (a)standard DMT and (b)Product

Figure 4는 H-NMR로 분석한 spectrum이며 (b)의 product에서는 E.G.를 제거하기 위해서 사용된 증류수의 peak가 나타났으며, 그것을 제외시키면 DMT와 완전히 일치하였다.



(a) standard DMT

(b) PRODUCT

Figure 4. NMR spectrum of (a)standard DMT and (b)Product

위의 3가지 분석결과를 토대로 분석물질은 DMT인 것을 확신할 수 있었다. PET의 분해 반응에 대한 DMT의 수율변화를 알아보았으며 여러 가지 반응변수에 대한 그래프를 Figure 5에 나타내었다.

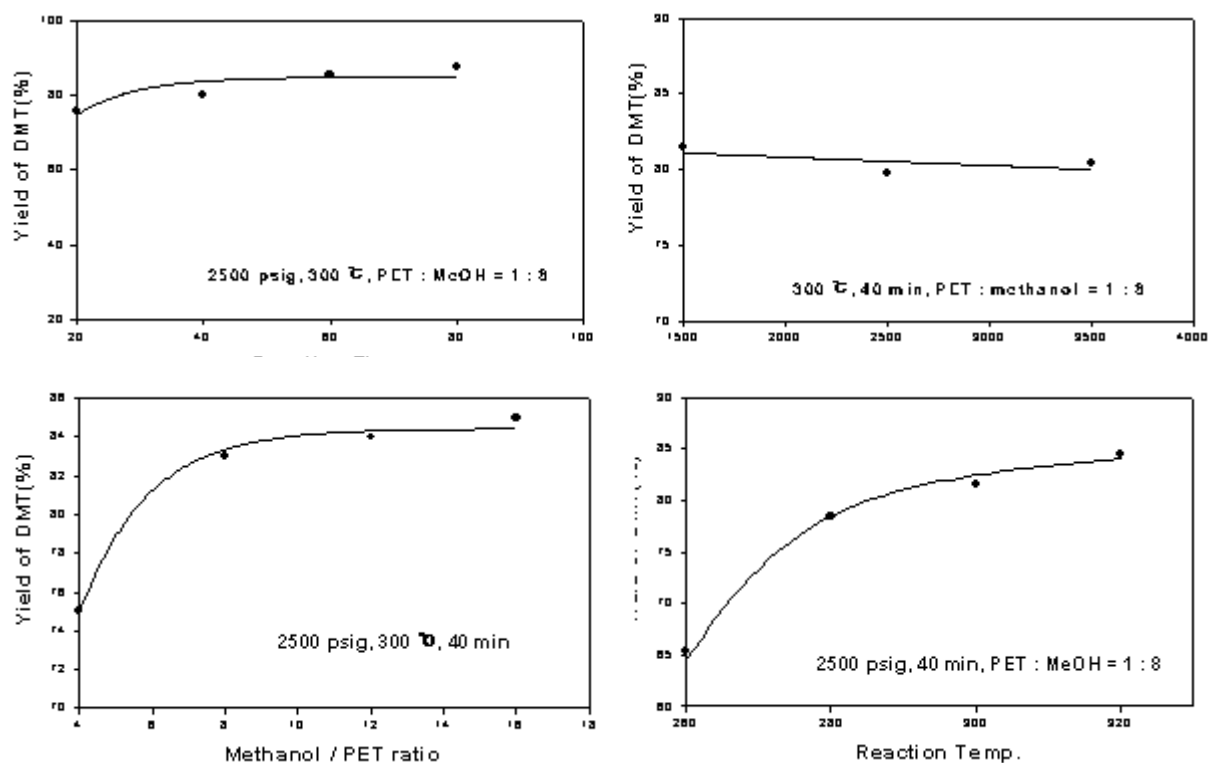


Figure 5. Variation of yield of DMT with reaction variables.

1) 시간에 따른 DMT 수율 변화

DMT수율은 20min만에 분해반응이 거의 이루어져 20min후부터는 DMT수율의 변화가 거의 없다는 것으로 나타났다.

2) 압력에 따른 DMT 수율 변화

임계압력이상에서는 압력의 증가에 따라 약간 감소하는 것으로 나타났다.

3) PET/Methanol에 따른 DMT수율 변화

Methanol의 비에 따라 PET의 반응정도가 달라지므로, PET와 methanol의 비가 1:8이 될 때까지는 미 반응 PET가 많았지만, 1:8 이상에서는 미 반응 PET가 거의 남아있지 않았으며 DMT 수율 또한 증가함을 알 수 있었다.

4) 온도에 따른 DMT 수율 변화

온도가 증가함에 따라 DMT수율이 증가하였으나 280℃ 이상에서는 그 증가폭이 작았다.

결론

PET분해반응은 전체적으로 반응시간, 온도, PET/Methanol비에 영향을 받았으며, 온도가 300℃ 이상이고 PET/Methanol의 비가 1:8 이상이 될 때는 반응은 20분 내에 거의 종결됨을 알 수 있다. 시간에 따른 DMT의 수율은 85~90%을 보였지만, 부반응으로 인한 MHET가 미량 포함될 때는 DMT의 수율이 다소 떨어지는 결과를 가져왔다. 또한 위의 반응조건을 변화시켜 가면서, 실험한 결과 온도와 methanol를 높이면 반응시간을 줄여도 90%이상의 수율을 얻을 수 있고, 반응시간을 줄이면 온도를 좀 더 높여서 반응시키면 높은 수율을 얻을 수 있음을 알게 되었다.

감사

이 연구는 한국과학재단(특정기초과제 R01-2000-000-00324-0)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- [1] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, and B. D. Freeman, "Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gas Sorption in Poly(dimethylsiloxane), Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), and Copolymers of Tetrafluoroethylene and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole", *Macromol.* **32**, 370-374 (1999).
- [2] S. M. Nadakatti, J. H. Kim, and S. A. Stern, "Solubility of light gases in poly(n-butyl methacrylate) at elevated pressures", *J. of Membr. Sci.* **108**, 279-291 (1995)
- [3] M. I. BECK, and I. TOMKA, "Sorption and Diffusion of Oxygen in Plasticized Ethyl Cellulose Films of Varying Degrees of Substitution", *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 639-653 (1997)
- [4] L. G. Toy, K. Nagai, and B. D. Freeman, "Pure-Gas and Vapor Permeation and Sorption Properties of Poly[1-phenyl-2-[p-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene (PTMSDPA)", *Macromol.* **22**, 2516-2524 (2000)
- [5] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, and Y. Li, "Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling", *Polym. Degrad. Stab* **75**, 185-191 (2002)