

폴리에스터 폐기물 재활용 해중합 반응기 최적화

구영화, 김주형, 강경석[‡], 한명완
충남대학교 화학공학과, (주) 시온텍

Optimization of depolymerization reactor for the recycle of polyester waste

Younghwa Koo, Joohyoung Kim, Kyungseok Kang[‡], Myungwan Han
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
Taejon, 305-764, Korea, Siotech Inc., Daejeon, 305-764, Korea[‡]

서 론

폴리에스터를 제품으로 합성 시 완제품의 분자량은 10,000이 넘는다. 그러나 전부가 중합되지 않고 일부분이 저분자의 형태로 방출된다. 이 배출물은 산업폐기물로 전량이 소각 처리되어 2차 대기 오염을 시키고, 또한 재활용이 가능한 고분자 소재가 유실되는 것이므로 경제적 손실이 크다. 따라서 이러한 폐 폴리에스터로 원료물질을 재활용하는 것은 환경적, 경제적으로 그 의미가 크다.

폐폴리에스터(PET) 재활용은 물리적인 것과 화학적인 것으로 나뉘어진다. 물리적인 것은 PET chip이나 flake의 형태로 재활용하는 것이고, 화학적인 것은 화학반응을 통하여 원료화시켜 이를 virgin PET에 해당하는 재생 PET를 만드는 것이다. 폴리에스터의 화학적 재활용 방법은 용매를 이용하여 PET 고분자 사슬을 끊어 단량체로 만드는 가용매 (solvolysis) 반응이 사용된다. 이러한 가용매 반응으로 메탄올을 사용하는 방법(Methanolysis), 물을 사용하는 방법 (Hydrolysis), 글리콜을 사용하는 방법 (Glycolysis)등의 여러 가지 방법들이 사용될 수 있다.

이중 Methanolysis는 다른 분해법에 비해 폴리에스터 원료 물질인 DMT (Dimethyl terephthalate)를 고순도로 얻을 수 있으며 또한 이렇게 얻어진 DMT를 사용하여 만든 PET는 식품 포장용으로 사용 가능하다는 장점을 가지고 있다. 폴리에스터 메탄올리시스 공정은 대부분 회분식으로 이루어져 있다. 이는 메탄올리시스가 고압에서 일어나는 경우 반응속도와 반응 수율이 좋고, 회분식 공정이 고압 반응에 적합하기 때문이다. 그러나 회분식 공정이 갖는 단점들 즉, 조업의 불안전성, 제품의 생산성, 에너지 소모량면에서 많은 단점을 가지고 있다.

폐폴리에스터(PET)에 촉매를 사용한 Methanolysis 해중합 반응을 통하여 DMT와 EG를 경제적으로 회수하는 연속 공정의 개발을 위해 해중합 반응 조건에 따른 반응 수율의 변화, 또한 생성물 분리 정제시 문제가 될 수 있는 역중합 반응에 대하여 연구하였다.

실 험

실험 장치 및 실험 방법

본 실험에 이용한 methanolysis 실험 장치에 대하여 Fig. 1 에 나타내었다. 고압 반연속식 Methanolysis공정은 슬러지 1 kg을 반응기에 미리 채우고 반응온도 까지 올려 슬러지가 용융상태에 있도록 한다. MeOH은 정량펌프를 이용하여 연속적으로 반응기로 투입한다. 반응 압력은 계기압으로 3 ~ 9 atm이고, 촉매는 200 ~ 600ppm으로 PET의 원료 물질인 DMT와 EG를 모노머로 회수하는 실험을 하였다. 투입된 메탄올은 반응기 내에서 용융된 폴리에스터 슬러지와 접촉하면서 해중합 반응이 일어난게 된다. 해중합되어 생성되는 DMT, EG는 반응물인 메탄올과 함께 기상으로 배출되고 이는 후속 분리정제 공정에서 분리되어 제품화된다.

일정량의 폴리에스터 슬러지에 대해 촉매를 슬러지의 0.1%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%로 넣고 반응 온도를 260℃로 하고, 정량 펌프를 이용하여 연속적으로 가열된 메탄올을 8 ~ 9 ml/min으로 투입 하고 3 ~ 5시간동안 반응시켜 DMT가 처음 생성되는 시점을 알아보았다. 또한 촉매를 슬러지 양의 0.1%로 하고 반응 온도를 220 ~ 260℃, 메탄올 전체 투입량을 950 ml로 일정하게 하여 반응을 시켰다. DMT 생성량은 반응이 끝난 후 반응기에 남은 슬러지 양과 생성물의 양으로 알 수 있다.

역중합 반응 실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 메탄올에 의해 분해되어 생성된 DMT와 EG가 생성물 저장조 혹은 분리장치 내에서 장시간에 걸쳐 혼합되면 역중합이 진행되게 되어 생성물의 순도에 영향을 주게된다. 따라서, 본 연구에서는 역중합이 진행되는 정도를 알기위한 실험을 행하

였다. 역반응 실험은 시약급 Junesei 시약 EG와 S사 제품 DMT를 1ℓ반응기에 넣고 반응온도를 160 ~ 250°C로 하고 반응시간을 3 ~ 8hr로 하여 반응시켰다. EG와 DMT만을 반응시켰을 때 나타나는 액상과 고상의 색상을 확인하고, 중합 시 생성되는 메탄올을 분석하기 위해 GC(gas chromatography)로 분석을 행하였다. 또한 역중합 반응 장치에 메탄올, EG, DMT를 혼합시켜 반응시킬 경우 역중합에 끼치는 영향을 알아보았다.

실험 결과 및 고찰

해중합 반응에 대한 반응 온도 및 반응 압력의 영향을 살펴보았다. Fig. 3는 각 온도에서의 압력에 따른 3 시간 반응시켰을 때 DMT 제품의 생성량을 알아 본 것이다. 반응온도와 반응압력에 대해 최적점을 갖는 것으로 나타났으며 반응 온도 250°C, 압력 3 ~ 6atm에서 반응 효율이 가장 좋을 수 있다. 반응 압력이 높을수록 투입된 메탄올의 농도가 커지므로 반응속도는 증가하게 된다. 그러나 반응압력이 커지면 생성물인 DMT와 EG가 기상으로 배출되는 양이 줄어들고 이에 따라 반응영역에서 DMT, EG 생성물의 농도가 증가하게 된다. 해중합 반응은 가역반응이므로 반응영역에서의 생성물의 증가는 르샤틀리에의 원리에 의해 평형점이 역방향으로 이동하게 되고 반응 전환율은 감소하게 된다. 따라서 반응압력은 반응전환율에 대해 두가지 서로 다른 방향의 영향을 미치므로 최적점이 존재하게 된다. 반응온도의 경우 반응온도가 증가할 경우 평형점이 정방향으로, 반응속도도 증가하기 때문에 반응 전환율이 증가하게 된다. 즉 최적점이 존재하지 않는다. 이는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 반응 압력이 상압인 경우 최적점이 나타나지 않고 반응온도에 따라 DMT 생성량이 증가하는 데서 볼 수 있다. 따라서 반응 수율에 영향을 미치는 조업인자는 반응압력, 반응온도, 촉매량을 생각할 수 있다. 또한 반응 시간, 메탄올 기체와 용융된 슬러지와와의 반응 접촉 면적이 반응 수율에 영향을 미치므로 이를 고려하여 반응기 설계가 이루어져야 한다.

촉매량에 따른 반응물의 초기 생성 속도를 알아보기 위해 600g의 슬러지에 대해 촉매를 0.1%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%로 하여 반응 온도 260°C, 메탄올 유량 8 ~ 9 ml/min, 반응 시간 3 ~ 5 시간으로 반응한 결과 Table 1에 나타난 것처럼 40 ~ 90 min안에 DMT가 생성되기 시작하였다. 촉매량이 0.1%와 0.5%일 경우 DMT의 생성량이 2시간 동안 일정하였다. 그러나 촉매량이 1.0%, 2.0%, 3.0% 일 경우에는 생성된 DMT가 1시간도 채 안되어 생성물 저장조 안에 쌓이기 시작하였다. 이는 촉매가 폴리에스터 사슬을 끊는 데 걸리는 시간 즉 induction time에 관여하는 것으로 보인다. 즉 촉매는 해중합시간을 축소시킨다. 그러나 촉매량은 경제적인 면에서 비용 증가를 수반하므로 최적의 촉매량을 결정할 필요가 있다.

메탄올에 의해 분해되어 생성된 DMT와 EG가 분리 정제 과정 혹은 생성물 저장조에서 장시간에 걸쳐 혼합되면 역반응이 진행되어 제품 내에 불순물이 존재하게 된다. 역중합이 진행되는 것을 확인하기 위해 먼저 EG와 DMT를 섞어 반응온도 160 ~ 210°C에서 5시간동안 반응 시켰다. 그 결과 메탄올이 생성됨을 GC 분석을 통해서 알 수 있었다. 메탄올을 DMT와 EG에 혼합하여, 반응온도 160 ~ 250°C, 반응시간 3 ~ 8시간동안 유지시킨 경우 역중합이 억제되는 것을 볼 수 있었다. Table 2에 나타난 바와 같이 혼합물을 GC로 분석한 결과 올리고머 P-TA(Para-Toluic acid)나 MHT(Methyl hydrogen terephthalate)의 생성이 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 그러므로 DMT, EG가 같이 존재하는 경우 메탄올이 주입시켜 역중합을 방지할 수 있다.

결론

본 연구에서는 페폴리에스터(PET) 슬러지를 methanolysis 해중합시켜 DMT와 EG모노머를 생성시키는 공정을 개발하기 위한 기초 연구로서 각 조업 변수들이 DMT 생성에 미치는 영향에 대해 알아보고 조업조건을 최적화하였다. 반응 온도와 반응 압력은 최적점이 존재함을 알 수 있었으며 역중합을 방지하기 위한 조건을 도출해 낼 수 있었다.

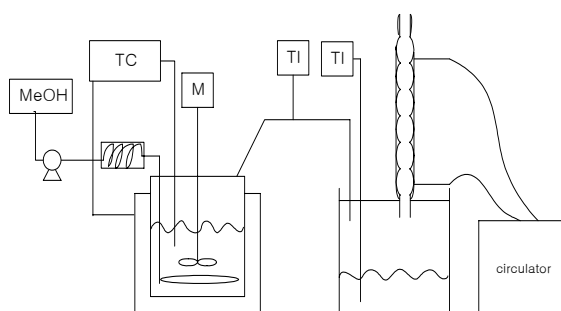


Fig. 1. Schematic diagram of the methanolysis reactor

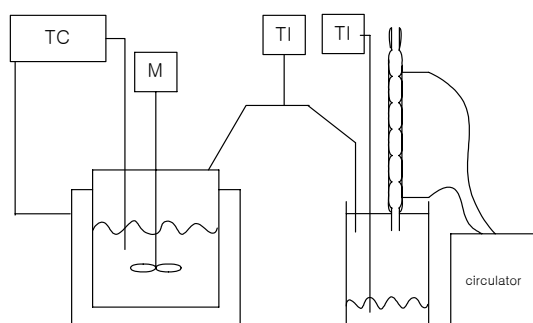


Fig. 2 Schematic diagram of polymerization reactor

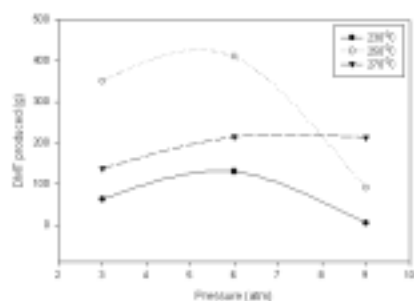


Fig. 3. DMT produced vs. reaction pressure at several temperatures.

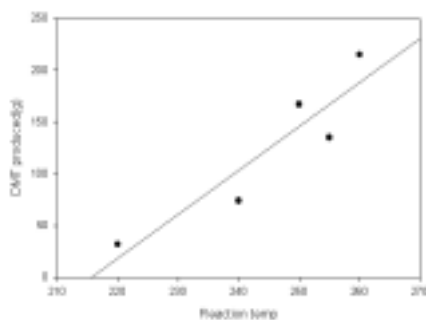


Fig. 4. DMT produced vs. reaction temperature at atmospheric pressure

Table 1. Induction time period required for DMT production.

	Catalyst wt (%)	Induction time (min)
1	0.1%	90
2	0.5%	60
3	1.0%	60
4	2.0%	40
5	3.0%	40

Table 2. Polymerization product GC analysis results.

	Unit	S. Co. sample	Sample-1	Sample-2
MBZ	ppm	68	167	2
MPT	ppm	235	64	27
P-TA	ppm	18	9	5
DMP	ppm	Trace	Trace	Trace
DMI	ppm	138	101	61
MHT	ppm	2	8	Trace
TPA	ppm	38	Trace	5

참고문헌

1. Daniel, P. and Tadeusz, S.: "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate); Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 1373(1997)
2. Aguado, J., Serrano, D. P.: " Feedstock Recycling of Plastic Wastes", RSC Clean Technology Monographs.(2001)