

超臨界메탄을 이용 PET의 케미칼 리사이클기술

佐古 猛/通産省工業技術院 貨質工學工業技術研究所

1. 머리말

최근 플라스틱의 리사이클 기술개발은 폐기물문제 및 자원·에너지문제의 관점에서 조속한 해결이 요망되는 중요과제의 하나이다. 또한 97년 4월부터 용기포장리사이클법이 시행돼 일본에서도 폐플라스틱의 리사이클은 미룰 수 없는 상황이 되고 있다.

플라스틱재료는 성형가공이 쉽고 경량임에도 강도가 높은 특징을 지니고, 높은 경제성으로 생활용품, 산업용 부품 등에 대량으로 사용돼 생활수준의 향상이나 경제발전에 커다란 공헌을 해왔다. [표 1]에 나타난 바와 같이 일본의 플라스틱 연간 총생산량은 90년에 1,200만톤을 넘는 등 증가경향에 있다. 한편 폐플라스틱의

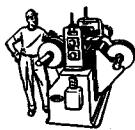
연간 총 배출량은 약 620만톤이며, 최근들어 급증하고 있다.

폐기물로 배출된 플라스틱은 92년에 약 70%가 매립과 단순소각에 의해 처리되었지만 각각 문제를 안고 있다. 우선 매립에 있어서 플라스틱은 매우 안정돼 있어 분해가 어렵고 부피가 크며, 천연물 처럼 부패하지 않기 때문에 안정된 지반을 형성하는 것이 어렵고 토지의 재이용이 곤란하다. 한편 소각에서는 플라스틱은 연소에 의한 발열량이 다른 쓰레기와 비교해 상당히 높기 때문에 소각로 벽의 손상을 초래하고 일부 플라스틱은 연소에 의한 염화수소나 다이옥신류가 발생된다.

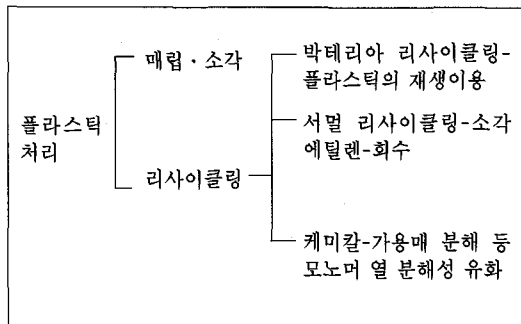
이같은 플라스틱의 특성을 이용하여 폐플라스틱을 리사이클에 의한 중요한 화학원료나 에

[표 1] 플라스틱 생산량과 폐출량

년	생산량 (1000년)	폐플라스틱 발생량 (1000년)	배출량 합계 (1000년)	일반폐기물		산업계 폐기물	
				(1000년)	(%)	(1000년)	(%)
1985	9232	6994	4188	2317	55	1871	45
1986	9374	7296	4528	2502	55	2026	45
1987	10032	7916	4656	2604	56	2052	44
1988	11016	8613	4878	2761	57	2117	43
1989	11912	9574	5060	2911	58	2149	42
1990	12630	9994	5569	3127	56	2442	44
1991	12796	10074	6225	3453	55	2772	45



(그림 1) 폐PET리사이클링법



너지자원으로 이용하려는 움직임이 세계적으로 활발해지고 그 리사이클의 방법 모색이 진행되고 있다. 일반적으로 폐플라스틱의 리사이클링법은 [그림 1]에 나타낸 바와 같이 3가지로 분류할 수 있다. 이 중에서 일본에서는 소각로가 보급돼 열회수나 쓰레기 發電에 의한 폐플라스틱의 서멀리사이클이 널리 행해지고 있다. 그렇지만 重縮合폴리에스테르계의 폴리에틸렌테레프타레이트(PET)는 소각 발열량이 적고 폴리머 순도가 높기 때문에 서멀리사이클보다도 모노머 회수를 목표로 하는 케미칼·리사이클 쪽이 적합하다.

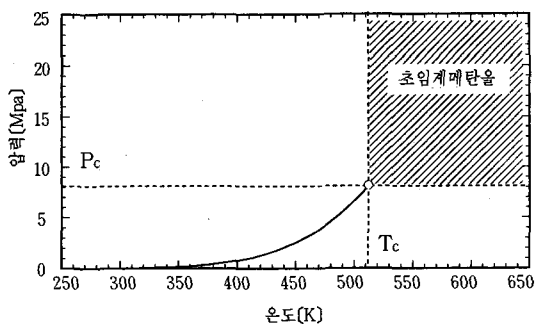
일본의 경우 95년 리사이클 가능한 음료용 PET보틀의 생산량은 142,000, 리사이클된 것은 2,600톤(1.8%)에 지나지 않는다.

본고에서는 싸고 환경에의 악영향도 적은 메탄올을 超臨界流體로서 이용하고 대표적인 重縮合폴리머인 PET를 분해해 모노머인 테레프탈산 디메틸과 에틸렌글리콜을 회수하는 케미칼리사이클기술에 관해서 소개한다.

2. 초임계 메탄올이란?

최근 超臨界流體를 이용한 폐플라스틱의 모노머화나 油化기술이 주목되고 있다. 超臨界流

(그림 2) 메탄올의 증기압곡선



體는 臨界압력을 초월한 非ionic성 유체이며, 액체같은 높은 분자밀도와 기체에 필적하는 커다란 분자운동에너지를 가지고 있다. 그 결과 중래의 액상 중에서 플라스틱의 분해반응과 비교해 超臨界流體중에서는 반응속도가 대폭 증가한다고 기대된다.

메탄올의 증기압곡선을 [그림 2]에 나타냈다. 메탄올의 임계온도는 512.3K, 임계압력은 8.09MPa이며, 이번 분해반응에 이용된 초임계 상태의 메탄올은 그림 중 사선으로 나타내고 있다.

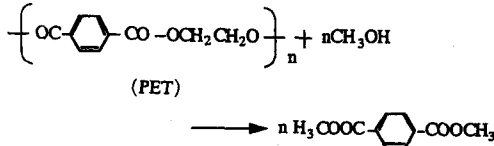
지금까지 PET의 모노머화에 대해 超臨界水가 이용되었다. 超臨界水는 상당히 반응성이 높고 가수분해 등의 반응용매로서 주목을 받고 있지만 임계온도, 임계압력이 매우 높기 때문에 생성된 모노머의 하나인 에틸렌글리콜의 2차원 분해에 의한 손실, 장치의 부식 등 공업화할 때의 기술적 및 경제적인 문제가 몇가지 존재한다. 메탄올의 임계온도, 임계압력은 超臨界水보다도 낮고 반응용매로서 이용될 때에 저온도화와 저압화가 가능하다. 또한 메탄올의 誘電率은 매우 크기 때문에 물과 동등하게 이온적인 PET의 가용매 분해반응을 촉진하는 것이 기대된다.

3. 종래기술

음료용보틀로서 대량으로 소비되고 있는 PET를 분해해서 모노머를 제조하는 몇개의 방법이 이미 제안되고 있다. 그 대표적인 것으로서 (1)액체메탄올에 의한 가용매분해를 하는 메타노리시스법 (2)에틸렌글리콜에 의한 가용매분해를 하는 글리코리시스법 및 그 후 메틸에스테르화하는 에스테르교환법 (3)알카리수용액에 의한 가수분해법이 있다. 그러나 [표 2]에 나타낸 것처럼 어떠한 방법도 아직 몇가지의 문제점을 가지고 있으며, 기술적 및 경제성의 관점에서 충분한 프로세스라고는 말하기 어렵다.

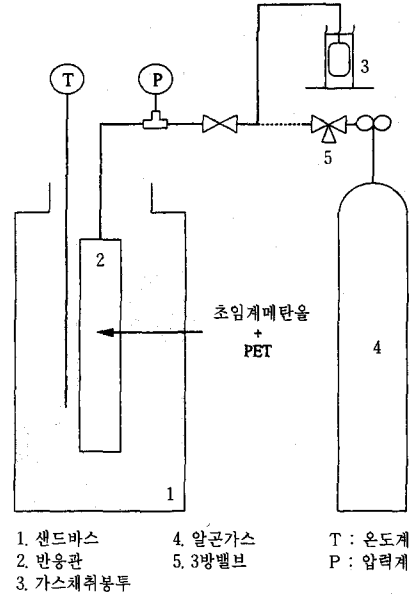
3-1. 超臨界메탄올에 의한 PET분해

超臨界메탄올에 의한 PET분해의 반응식은 아래와 같다.



분해조건이나 특징에 관해서 종래의 분해법과의 비교를 [표 3]에 나타냈다. 초임계메탄올을 이용하는 것에 의해 분해속도가 비약적으로 빠르거나 반응시간을 대폭 단축할 수 있는 것, 촉매를 사용할 필요가 없는 것 등의 이점을 얻을 수 있다.

(그림 3) PET분해장치



PET의 분해실험은 [그림 3]에 나타낸 배치식 반응기를 이용했다. 반응관은 외경 28mm, 안쪽 두께 6mm, 길이 10cm, 내용적 20cm³의 원통형의 스텐레스제 용기이며, 최고 사용온도와 압력은 673K, 40MPa이다.

PET를 분해했을 때 생성가스량은 0.01cm³이하로 무시할 수 있을 만큼 적었다. 즉 초임계메탄올을 이용했을 경우, 분해온도가 623K 이하로 비교적 낮기 때문에 생성모노머의 2차원 분해를 억제할 수 있기 때문이다.

PET분해에 의한 가스성분의 생성은 무시할

[표 3] PET분해법의 비교

용매	반응온도 (K)	반응압력 (MPa)	반응시간	촉매	회해수율
초임계	573	8	30분	반사용	100%
액체	453	3	10시간이상	초준산아연등	100%
	463~473	3~4	10시간이상	초준산아연등	



수 있기 때문에 모든 성분은 액체 혹은 고체의 상태로 존재하고 있다. 이 때문에 이하에 정의하는 PET 잔존률 및 생성물 수율을 이용해 분해의 정도나 선택성을 평가했다. 이 정의에서는 완전분해될 때의 최대 수율은 테레프탈산 디메틸(DMT)에서 80%, 에틸렌글리콜(EG)에서 20%가 된다. 한편 PET 잔존률은 완전분해의 경우 0%가 된다. 또 PET 잔존률 + EG수율 + DMT수율 = 100%이다.

$$\text{PET 잔존률} = \frac{\text{반응 후 PET 중량(g)}}{\text{사입 PET 중량(g)}} \times 100$$

$$\text{EG 수율} = \frac{\text{EG 량(mol)} \times 2}{\text{사입 PET 중량(g)} / \text{PET 단위당 분자량} \times 10} \times 100$$

$$\text{DMT 수율} = \frac{\text{EG 량(mol)} \times 2}{\text{사입 PET 중량(g)} / \text{PET 단위당 분자량} \times 10} \times 100$$

PET의 완전분해조건에 관해서 검토했다. [그림 4, 5]의 종축의 분해물 수율은 분해에 의해 얻을 수 있었던 모노머와 올리고머중에 포함되는 모노머성분의 합이다. 분석결과에서 올리고머는 4-메톡시카보닐 安息香酸-2-히드록시에틸(CH₃COO-C₆H₄-COOCH₂CH₂OH)이라 생각된다. 올리고머도 모노머와 같이 '생성물'로서 취급된 것은 중합반응에 대해서 모노머와 같은 반응성을 가지는 것과 함께 모노머와 같이 메탄올에 용해되기 때문에 올리고머의 단계에서도 케미컬리사이클용 원료로서 취급할 수 있기 때문이다. [그림 4]에 반응온도 573K, 반응시간 10분에 있어서 분해물 수율에 대한 반응압력의 영향을 나타냈다. 2MPa의 저압부근에서는 약 90%의 PET가 미분해됐다. 그러나 반응압력의 증가와 함께 급격하게 분해가 진행되고 미분해 PET량은 감소했다. 그러나 22MPa

의 고압 단계에서도 미분해 PET는 약 35%로 완전분해되지 않았다.

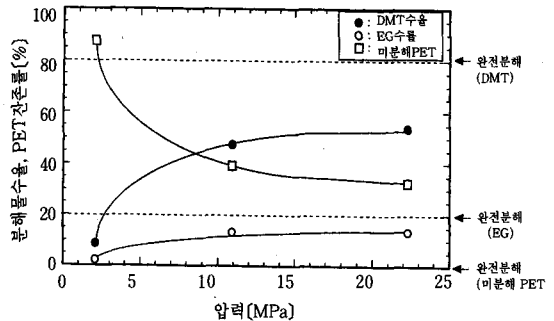
다음에 반응온도는 573K 그대로 반응시간을 30분으로 연장해 분해를 하고 분해물 수율의 압력의존성을 검토했다. 그 결과를 [그림 5]에 나타냈다. 반응시간을 길게 하면 3MPa의 저압 단계를 제거해 미분해 PET는 없으며 8MPa 이상에서는 완전히 분해가 진행된다. 또 테레프탈산 디메틸과 에틸렌글리콜은 모노머 혹은 올리고머의 모양으로 거의 100% 회수할 수가 있었다.

이번 PET분해반응에서는 반응에 즈음하여 과잉의 메탄올을 이용하고 있기 때문에 (1)식과 같이 반응을 모의 1차반응이라 가정해 속도 해석을 행했다.

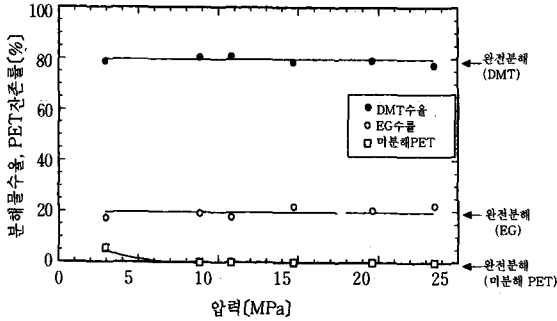
$$-\frac{d(\text{PET})}{dt} = k(\text{PET})$$

여기에서 []는 mol/l에서 나타낸 농도, k는 반응속도 定數, t는 시간이다. 실험결과에서 속도정수는 543K에서 k=0.09185min⁻¹, 573K에서 0.1312min⁻¹, 623K에서 0.2696min⁻¹이 되었다. 반응속도의 온도의존성은 (2)식의 아우

(그림 4) 분해물수율 압력의 영향
(온도 = 573k, 반응시간 = 10분)



(그림 5) 분해물수율 압력의 영향
(온도=573k, 반응시간=30분)



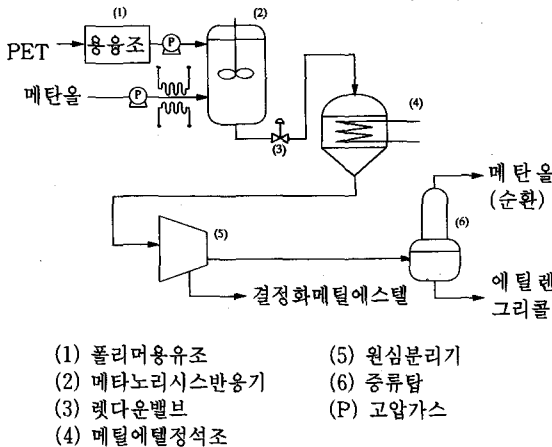
레니우스식으로 나타낼 수가 있다.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

여기에서 E_a 는 활성화에너지, A 는 빈도인자, R 은 기체정수, T 는 온도이다. 조금 전 정의한 반응온도 543, 573, 623K에 있어서 속도정수의 아우레니우스플롯을 행하고 $E_a=45.9\text{kJ/mol}$ 이라는 값을 얻었다.

Campanelli는 PET를 액체수에서 가수분해하고, 523K 이상에 있어서 용융상태의 PET 초기분해속도정수와 활성화에너지를 구했다. 523~553K에 있어서 가수분해의 활성화에너지

(그림 6) 연속식 메타리노시스 장치의 후로우시트



- (1) 폴리머용융조
- (2) 메타리노시스반응기
- (3) 랫다운밸브
- (4) 메틸에틸정석조
- (5) 원심분리기
- (6) 증류탑
- (P) 고압가스

는 55.4kJ/mol이고, 금회 가장 가까운 온도영역에서 행한 초임계메탄올에 의한 분해와 비교해 약간 큰 값이 되고 있다.

3-2 공업화 프로세스후로우

(그림 6)에 초임계메탄올을 이용하는 PET의 연속식 메타리노시스장치의 후로우시트의 개략을 나타냈다. PET를 폴리머용융조(1)에서 523K 이상으로 가열해 용융상태로 한 후 고압 펌프로 분해반응기(2)에 공급한다. 한편 메탄올은 고온하에서 고압펌프에 의해 송액된 후 예열라인에서 약 573K에 가열해 초임계상태로 해서 분해반응기에 공급한다. 반응기중에서 30분간 573K, 8-10MPa로 PET를 해중합한 후 랫트다운바블(3)을 통해서 생성물과 메탄올의 혼합액을 빼낸다. 단지 랫트다운바블의 하류는 대기압하에서 조작된다. 빼낸 혼합액을 晶析槽(4)로 냉각하면 테레프탈산 디메틸만이 결정화되기 때문에 원심분리기(5)에 의해 용액으로 분리된다.

한편 용액중의 메탄올과 에틸렌글리콜은 증류탑(6)에서 더욱 더 분리되고, 메탄올은 순환 사용, 에틸렌글리콜은 제품으로서 회수된다.

4. 맺음말

초임계메탄올은 높은 반응속도와 반응선택성을 가지며 PET를 모노머인 테레프탈산 디메틸과 에틸렌글리콜로 환원할 수 있는 뛰어난 용매이다. 앞으로 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 부가중합폴리머의 유화로의 초임계유체효과를 분명히 해나갈 예정이다. [K]