

초임계메탄올을 이용한 PET의 분해

안재명, 임방현, 김선욱[†], 심재진*

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

[†]울산대학교 공과대학 생명화학공학부
680-749 울산시 남구 무거2동 산29

(2007년 2월 24일 접수; 2007년 3월 10일 채택)

Depolymerization of Polyethylene Terephthalate with Supercritical Methanol

Jae-Myoung Ahn, Bang-Hyun Ihm, Sunwook Kim[†], and Jae-Jin Shim*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

[†]School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan
Mugeo-2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received for review February 24, 2007; Revision accepted March 10, 2007)

요 약

본 연구에서는 초임계메탄올 내에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 분해실험을 하여 반응조건에 따른 디메틸테레프탈레이트(DMT)의 수율변화를 살펴보았다. 240℃이하의 아임계상태에서는 수율이 50% 정도로 매우 낮았지만, 초임계상태인 260℃이상에서는 80%로 급격히 증가하였으며, 그 이상의 온도에서는 증가속도가 크게 둔화되었다. 압력에 대해서도 아임계상태인 6.89 MPa에서는 DMT의 수율이 50% 정도로 매우 낮았으나 초임계상태인 10.34 MPa에서는 85%로 급격히 증가하였고, 그 이상의 압력에서는 거의 변하지 않았다. 반응 시작 후 10분 안에 수율이 80%에 이르러 상당 부분의 반응이 진행되었으며, 그 이후에는 서서히 수율이 증가하였다. 메탄올/PET의 비는 미미하나마 8에서 최고 수율값을 나타냈다. 따라서 최적반응조건은 온도 300℃, 압력 10.34 MPa, 반응시간 40분, 메탄올/PET의 비 8임을 알 수 있었다.

주제어 : 고분자 분해, 초임계유체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 디메틸테레프탈레이트, 메탄올

Abstract—We depolymerized PET in supercritical methanol and observed the yield of DMT at various reaction conditions. At subcritical state below 240℃, the yield of DMT was very low, about only 50%. It increased dramatically to 80% at supercritical state above 260℃, thereafter the increasing rate was reduced significantly. Similarly, at subcritical state of 6.89 MPa, the DMT yield was only 50%, but it increased abruptly to 85% at supercritical state of 10.34 MPa, yielding no further increase above the pressure. Within 10 minutes after the beginning of the reaction, the DMT yield reached 80%, indicating that the significant portion of the reaction has proceeded, and then, the yield increased slowly. The methanol/PET ratio of 8 showed the maximum DMT yield. We found the optimum depolymerization condition for PET methanolysis is temperature 300℃, pressure 10.34 MPa, reaction time 40 minutes, and methanol/PET ratio of 8.

Key words : Depolymerization, Supercritical Fluid, Polyethylene Terephthalate (PET), Dimethyl Terephthalate (DMT), Methanol

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jjshim@yu.ac.kr

1. 서 론

최근 환경문제가 심각하게 대두되면서 폐플라스틱의 처리가 관심사로 떠오르게 되었다. 매년 사용량이 증가하는 폐플라스틱 중에서도 poly(ethylene terephthalate) (PET)는 일상생활에 가장 많이 볼 수 있는 플라스틱으로서 섬유, film, barrier film, 음료수병 등의 원료로 많이 사용되고 있다. 이 중에서 가장 많이 사용되고 있는 PET병은 내열성과 내압성의 특성에 따라 4가지 종류로 분류된다[1](Table 1). PET의 사용량의 증가로 인하여 발생하는 다량의 폐 PET는 환경적으로 심각한 문제를 야기하고 있기 때문에 폐 PET의 처리방법에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 현재 폐 PET는 주로 소각과 매립으로 처리하고 있으며, 단순매립은 단위무게당 부피가 크고 분해되는 속도가 느리기 때문에 국토가 한정된 우리나라의 실정에 맞지 않다. 그리고 PET의 소각에 의한 처리는 완전한 연소가 어렵기 때문에 유독가스와 악취가 발생하며, 소각 후에도 잔재가 남기 때문에 환경오염을 유발시킨다. 따라서 PET의 재활용이 필요하며, 현재 소량의 PET만이 Table 2와 같은 방법으로 재활용되고 있다[2-7]. 각각의 방법들은 서로 다른 생성물을 만들기 때문에 재활용 목적에 따라 분해방법이 달라져야 한다. 이 중에서 가장 많이 사용되는 분해법은 hydrolysis[5,6]와 methanolysis[4,5]로서, PET를

아주 순수하게 분해하기 때문에 PET의 원료물질인 terephthalic acid(TA), dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG) 등을 그대로 회수할 수 있다는 장점이 있다. 그래서 본 연구에서는 methanolysis와 hydrolysis보다 더 비용을 절감할 수 있으며 환경친화적 공정인 초임계 methanol PET 분해방법을 채택하였다.

초임계유체는 일반적으로 임계온도와 임계압력 이상에서 존재하는, 액체도 기체도 아닌 특이한 상태로서 미세한 압력과 온도의 변화에도 물질의 물성치가 상당히 크게 변하는 특성을 가진다. 즉, 액체와 비슷한 밀도를 가지고 있어 용해도가 아주 크고, 기체와 비슷한 확산도와 낮은 점도를 가지고 있어 물질전달에 매우 유리하다는 장점이 있다. 또한 초임계유체를 사용하는 이유는 초임계유체가 고분자의 내부에 침투시켜 분해가 잘 이루어지게 하기 위해서이다. 그리하여 최근 초임계유체를 이용하여 고분자를 분해하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다[8-15].

Luben et al.[8]은 초임계 조건에서 에탄올과 물을 이용하여 PET를 분해하였다. 온도 255℃, 압력 7.6 MPa과 11.6 MPa에서 약 5시간 동안 PET를 분해하여 수율이 98.5%인 diethyl terephthalate(DET)를 얻었다. Huang et al.[9]은 에탄올을 이용하여 240℃에서 아임계영역과 전이영역, 초임계영역에서 polycarbonate(PC)를 diethyl carbonate(DEC)와 bisphenol A(BPA)로 분해하였는데, 아임계영역과 전이영역에서보다 초임계영역에서 PC의 분해속도가 급속하게 빨라졌다. 특히 290℃, 초임계영역에서 50분 동안 PC를 분해시킨 결과 DEC와 BPA의 수율이 89%와 90%로 급격히 증가하였음을 보였다. Zhang et al.[10]은 초임계메탄올(임계온도 240.1℃, 임계압력 8.09 MPa)을 이용하여 poly(trimethylene terephthalate) (PTT)를 분해하여 DMT를 얻는 연구를 하였다. 그들은 340℃, 14.0 MPa에서 1시간 동안 PTT를 분해하여 98.2%의 DMT 수율을 얻었다.

본 연구에서는 여러 가지 분해방법 중에서 반응이 잘 일어나는 초임계메탄올을 이용한 PET분해법을 선택하여, 압력, 시간, 온도, 메탄올/PET 비에 따른 PET 분해반응의 수율변화를 측정하고 이를 분석하였다.

Table 1. Four Classes of PET bottles [1]

Type	Characteristics	Uses
PR (Pressure resistant)	Pressure-resistance	Soft drink bottles
HR (Heat resistant)	Heat-resistance	Ionic drinks and coffee cups
NR (Non-pressure resistant)	General-purpose PET	Bottles for soju and crude rice wine
HPR (Heat/ pressure resistant)	Heat- and pressure-resistance	Soft drink bottles

Table 2. Comparison of PET recycling methods[2-7]

	Mechanical	Glycolysis	Hydrolysis	Methanolysis
Technology	Collection, classification, remodeling	Depolymerization by glycol, such as EG	Hydrolysis by water or alkali	Depolymerization by methanol
Product	Flake, pellet	Oligomer	TPA, EG	DMT, EG
Technology Level	Commercialized	Commercialized	Pilot level	Pilot level
Process Cost	Low	Middle	High	High
Uses	Fiberfill, sheet, carpet, clothing	Polyurethane, unsaturated polyester	Virgin TPA	Virgin DMT
Problems	Requires clean and segregated collection and an automatic classification equipment	Difficulty in purification due to the high molecular weight of the product	High cost, difficulty in refining	High cost

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Aldrich로부터 순수한 메탄올(99.9%)을 구입하여 임계온도, 임계압력 이상의 초임계유체로 사용하였으며, 분해할 폐 고분자로는 시중에서 유통되고 있는 PET병을 선택하였으며, 그 중에서 내열성을 가진 HR급을 사용하였다. 실험에 사용된 PET의 분자구조 및 DSC thermogram을 각각 Figure 1-2에 나타내었고, PET의 특징은 Table 3에 나타내었다. Figure 2에서 보면 PET의 유리전이온도(glass transition temperature)는 76.9°C이고 용융온도(melting point)는 264.6°C임을 알 수 있다.

Table 3. The properties of PET

	Properties
Molecular weight of repeat unit	192 g/mol
Solvent	O-chlorophenol, Phenol, 1,2,4-trichlorobenzene
Glass-transition temperature, T_g	76.9°C
Melting point, T_m	264.6°C
Density of repeat unit	1.501 g/cm ³

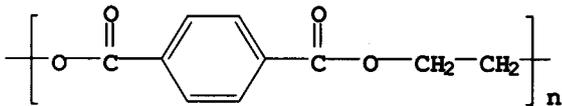


Figure 1. Molecular structure of PET (M.W. of repeat unit = 192).

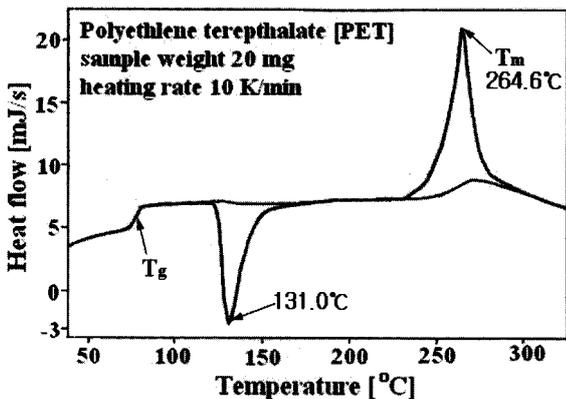


Figure 2. DSC thermogram of PET ($T_g = 76.9^\circ\text{C}$, $T_m = 264.6^\circ\text{C}$)[19].

Table 4. Specification of the depolymerization apparatus

Name	Specifications
Reactor	HIP MS-16, SS316, 430°C, 130 MPa, Vol. 24 ml
Safety valve	HIP 15-63AF1 Max. pressure : 70 MPa (at 22°C)
Temperature controller	Yujin Focus YJ-72 (Max. temp. : 1200°C) Autonics T4WM (Max. temp. : 1200°C)
Heating system	Heater (35A) Max. temp : 700°C
Pump	Sinku Kiko PUS-11, Non-Pulse type, Flow rate: 29~290 ml/hour
Pressure gauge	Sensotec TJE/743-06, 70 MPa

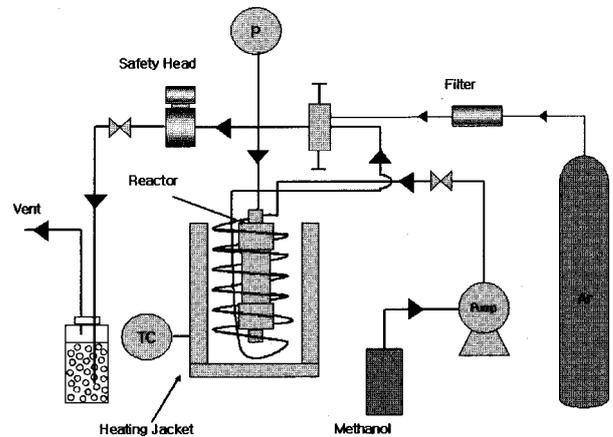


Figure 3. Schematic diagram of the experimental batch-type supercritical fluid depolymerization equipment.

2.2 고분자분해 실험장치

고분자분해실험은 batch실험장치(Figure 3)를 사용하여 온도(220~320°C), 압력(6.9 ~ 20.7 MPa), 메탄올/PET무게비(4 ~ 16), 반응시간(10 ~ 60 min.)의 조건하에서 수행하였다. 반응기 안에는 100 mesh의 철망으로 만든 tray를 4개 넣어서 PET의 분해반응시 메탄올이 더 쉽게 침투할 수 있도록 하였다. 장치에 관련된 부품들의 규격은 Table 4에 나타내었다.

2.3 고분자분해 실험방법

먼저 실험에 사용할 폐 PET병을 60°C의 증류수로 깨끗하게 세척한 후 1 cm × 1 cm 정도의 정사각형으로 잘라서 오븐에 넣어 건조시킨다. 건조시킨 PET의 일정량을 반응기에 넣고 Figure 3에서와 같이 연결한다. 그 다음, 산화방지를 위하여 실린더로부터 공급된 아르곤을 일정시간 흘려보내 반응기 안의 공기를 모두 제거한다. 공기를 제거한 후 밸브를 잠

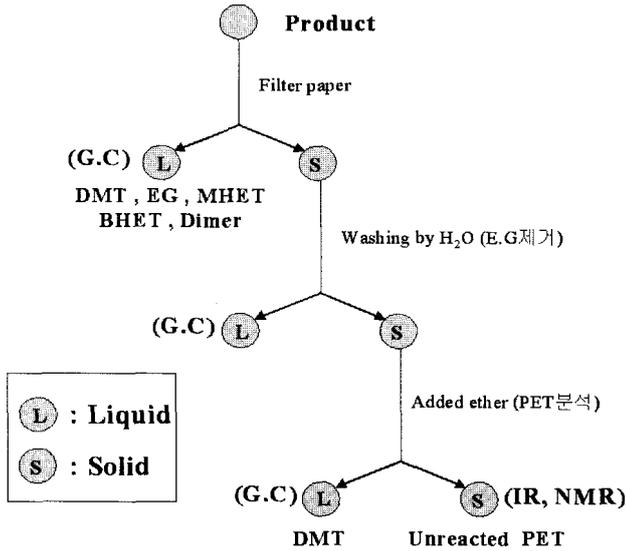


Figure 4. Procedure for analyzing the reaction products.

그고 주어진 반응온도까지 가열한다. 가열은 자체 제작한 가열장치를 사용하였으며 반응온도에 도달하는데 1시간 정도 소요되었다. 반응온도에 이르면 메탄올을 pumping하여 압력을 반응압력으로 맞추어준다. 여기에 소요되는 시간은 30초 정도이고, 이때부터 실제적으로 methanolysis반응이 이루어진다.

2.4 생성물의 분석

반응이 종결된 후 얻어진 생성물에는 DMT, methyl 2-hydroxyethyl terephthalate (MHET), bis-hydroxyethyl terephthalate (BHET) 등이 포함되어 있어서 생성물질의 분석은 Figure 4에 보인 과정으로 행하였다. 반응기에서 생성물을 받아 내어 냉각을 시키고, filter paper를 통과시켜 고체생성물과 액체생성물로 분리한다. 여기서 걸러진 고체생성물에는 미량의 EG가 포함되어 있을 수 있기 때문에 증류수로 다시 한 번 세척하여 EG를 씻어낸 후에 오븐에 넣어서 건조시킨다. 그 후 nuclear magnetic resonance (NMR) (Bruker, DPX 300), infrared (IR) spectrometer (JASCO, FT/IR 5300)을 이용하여 분석하였으며, 액체생성물은 gas chromatography (GC) (Donam Instruments, DS6200)와 GC-Mass spectrometry (Hewlett packard, 5971A)를 이용하여 분석하였다. GC분석 조건은 Table 5와 같다.

2.5 생성물의 수율 계산

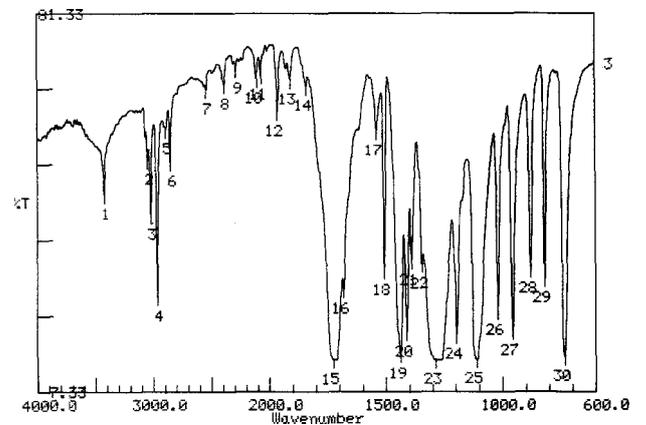
DMT, MHET, BHET와 DMT이량체(dimer)의 수율은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$Yield(\%) = \frac{\text{실제 Product 량}}{\text{이론 Product 량}} \times 100$$

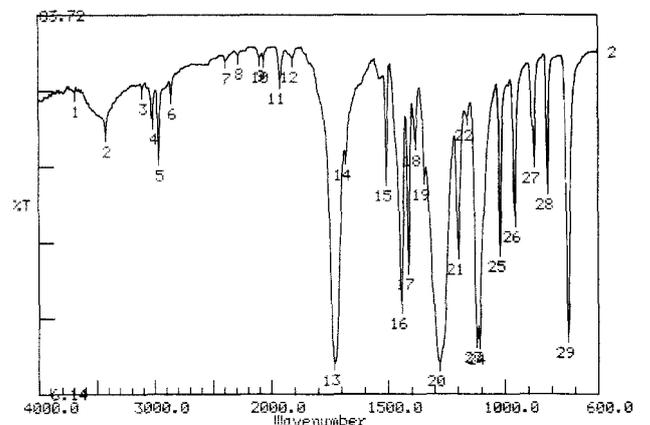
여기서 이론값은 PET 반복단위(repeat unit)의 분자량(194

Table 5. Operating conditions for gas chromatography

Variables	Operating Conditions
Carrier Gas	N ₂
Injector Temperature	230°C
Oven Temperature	70°C(2 min) to 280°C(20 min), programmed at 15°C/min
Detector Temperature	280°C
Column	Capillary Column 30m × 0.32 mm (OD), SGE BP-1(100% Dimethyl polysiloxane)
Purge Ratio	2.26 ml/min
Spilt Ratio	40 ml/min
Injection quantity	0.5 μl
Flow rate (Air : N ₂ : H ₂)	300 : 30 : 30 (ml/min)



(a) Standard DMT



(b) Depolymerized product

Figure 5. IR spectra of (a) standard DMT and (b) depolymerized product.

g/mol)을 사용하여 구했다. 즉 PET 1 g 이 반응해서 얻어지는 DMT의 이론값은

$$\frac{Mw \text{ of DMT}}{Mw \text{ of repeat unit}} \times wt \text{ of PET reacted} = \frac{196}{194} \times 1 = 1.01$$

이 됨을 알 수 있다. 다른 생성물도 같은 방법으로 수율을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 생성물의 확인 및 분석

반응 후 얻어진 생성물들은 Figure 4의 분석절차를 거쳐서 정량분석하였다. 초임계메탄올에서 PET를 분해하여 얻을 수 있는 물질은 아래 반응식에 나타낸 것과 같이 DMT, EG, MHET, BHET, oligomer, DMT이량체 및 반응하지 않고 남아있는 약간의 PET이다. 이 중에서 DMT는 초임계메탄올을 이용하여 분해할 때 일어나는 주반응 생성물이고,

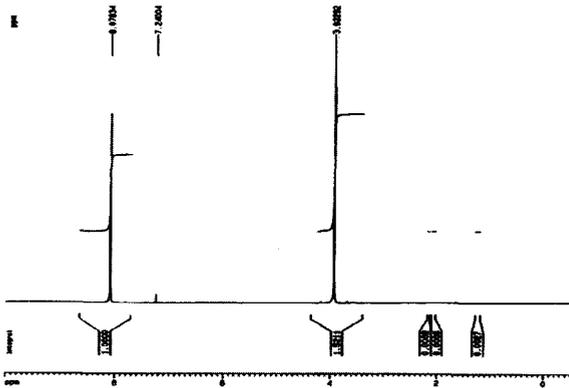
DMT, MHET, BHET, DMT이량체는 부반응 생성물질이다. 표준 DMT는 Aldrich에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다.

반응 후 얻어진 고체생성물은 IR, NMR, GC를 이용하여 분석하였으며, Aldrich사의 표준물질과 비교하여 보았다. 생성물이 DMT인지 확인하기 위해 IR분석을 한 결과 표준물질과 생성물의 특성 peak가 모두 일치하는 것을 볼 수 있었다 (Figure 5). 용매로 CDCl₃를 사용하여 NMR분석을 한 결과 수소원자의 화학적 이동(chemical shift)은 4와 8 ppm 정도에서 나타났으며, 그 양은 3:2의 비율로 정확하게 나타났다 (Figure 6).

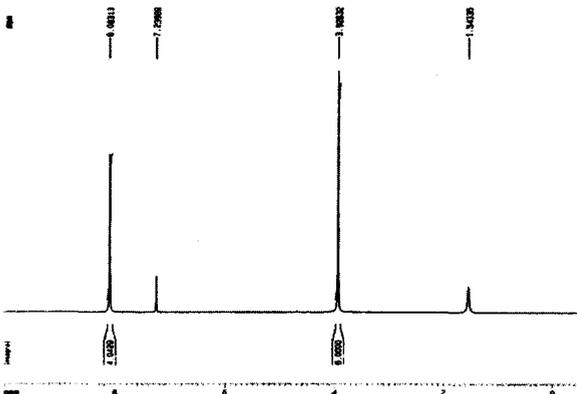
생성물의 종류를 확인하기 위해 GC-Mass를 이용하였으며, 액체생성물을 정량분석하기 위해 GC를 이용하였다. GC분석조건은 Table 5에 나타냈고, GC분석에서 얻은 GC Chromatogram은 Figure 7에 나타냈다. 고체생성물은 ether에 녹여서 GC로 분석하였다.

3.2. 온도 변화에 따른 수율 변화

온도에 따른 수율의 변화를 알아보기 위하여 압력을 13.79 MPa, 시간을 30분, 메탄올/PET비를 16으로 두고 온도를

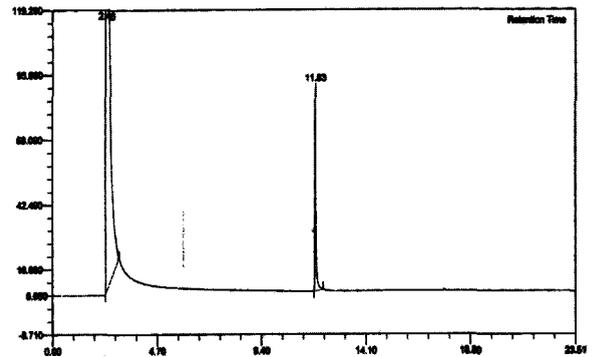


(a) Standard DMT

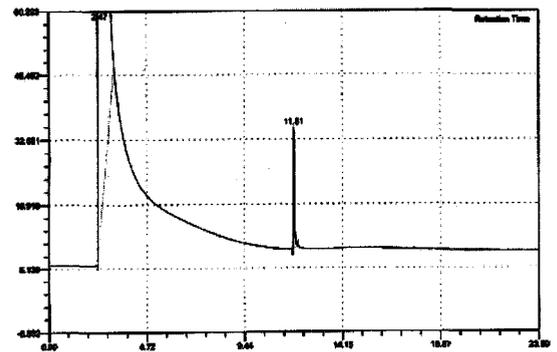


(b) Depolymerized product

Figure 6. NMR spectra of (a) standard DMT and (b) depolymerized product.



(a) Standard DMT



(b) Depolymerized product

Figure 7. GC chromatograms of (a) standard DMT and (b) depolymerized product.

220~320℃까지 20℃간격으로 변화시켜 가면서 반응시켰다. 실험 결과로 얻은 데이터와 그래프는 각각 Table 6과 Figure 8에 나타내었다.

온도 변화에 따른 초임계메탄올에서의 PET분해에 관한 연구는 Yang et al.[16]과 Kim et al.[17]의 결과와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 추가로 아임계 조건인 220 ~ 240℃ 조건에서도 PET분해실험을 수행하였다. 그 결과 아임계 조건에서는 DMT 수율이 절반에도 못 미치는 것을 확인할 수 있었다(Figure 8). 이는 초임계조건과 아임계조건의 경계에서의 DMT수율이 현저한 차이가 있다는 사실을 나타내는 것이다. 온도가 증가함에 따라 미반응 PET가 계속 줄어들어, 320℃에서는 잔류율이 0.2%로 거의 모든 PET가 반응하였음을 알 수 있었다. 반면에 DMT수율은 온도가 증가함에 따라 꾸준히 증가하였으며, 320℃에서는 최고 86%의 수율을 얻을 수 있었다. 하지만 이 값은 Kim et al.[17]의 PET분해실험에서 얻어진 수율 97% 보다는 11%가 작았다. 이것은 본 연구에서 사용한 분해실험장치에 교반장치가 없어서 분해가 덜 이루어졌거나, 부반응의 증가로 인해

MHET, BHET등의 by-product가 많이 생겼기 때문으로 추측된다.

3.3. 압력 변화에 따른 수율 변화

압력에 따른 수율의 변화를 알아보기 위하여 온도를 300℃, 시간을 30분, 메탄올/PET비를 16으로 두고, 압력을 6.89 ~ 20.68 MPa 내에서 3.45 MPa간격으로 변화시켜 가면서 반응시켰다. 실험결과 얻은 데이터와 그래프는 각각 Table 7과 Figure 9에 나타내었다. 압력변화에 따른 PET 분해는 초임계 상태에서는 거의 영향을 받지 않았으나, 아임계 조건인 6.89 MPa에서는 60%정도로 수율이 많이 낮음을 알 수 있었다. 반응압력에 따른 PET분해 시 Sako et al.[18]의 논문에는 3 ~ 24 MPa의 압력에서의 DMT 수율이 80%로 높고, 압력의 변화가 수율에 영향을 미치지 않는 것으로 나와 있으나, 본 연구에서는 아임계 상태에서는 수율이 50% 정도로 아주 낮게 나타났다.

Table 6. Yields of the products at various reaction temperatures (pressure: 13.79 MPa, reaction time: 30 min., methanol/PET ratio: 16)

Temp. (°C)	DMT (%)	MHET (%)	PET, not reacted (%)	BHET (%)	DMT dimer (%)	Total (%)
220	45.7	2.0	48.3	0.9	1.4	98.3
240	49.4	4.9	36.7	0.8	1.4	93.2
260	76.8	7.6	9.6	0.2	0.3	94.5
280	82.8	9.6	2.6	1.2	1.0	97.2
300	85.7	4.2	0.3	0.4	0.5	91.1
320	86.0	5.2	0.2	0	0.3	91.7

Table 7. Yield of the products with reaction pressure (temperature: 300℃, reaction time: 30 min., methanol/PET ratio: 16)

Pressure (MPa)	DMT (%)	MHET (%)	PET, not reaction (%)	BHET (%)	DMTDimer (%)	Total (%)
6.89	52.8	4.7	38.1	0.1	0	95.7
10.34	86.0	5.3	1.9	1.0	1.3	95.5
13.79	85.7	4.2	0.3	0.4	0.5	91.1
17.24	85.7	7.2	0.3	0.3	0.4	93.9
20.68	86.0	5.3	0.2	0.2	0.3	92.0

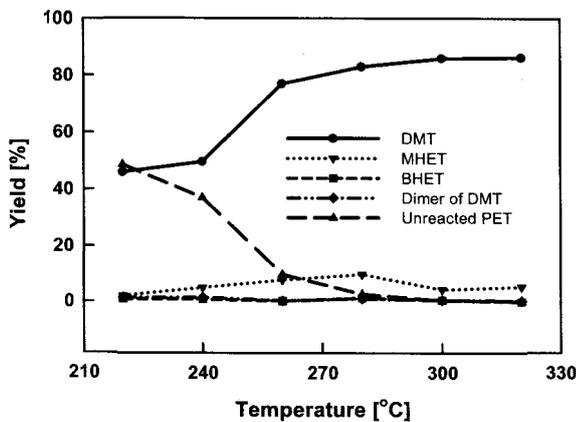


Figure 8. Variation in the yields of the products with reaction temperature.

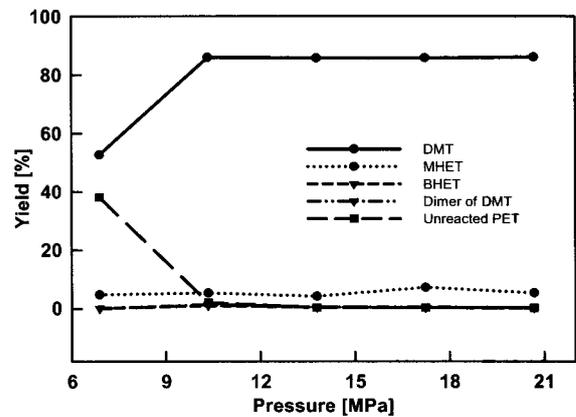


Figure 9. Variation in the yields of the products with reaction pressure. (temperature: 300℃, reaction time: 30 min., methanol/PET ratio: 16)

Table 8. Yield of the products with reaction time (temperature: 300°C, pressure: 13.79 MPa, methanol/PET ratio: 16)

Time (min)	DMT (%)	MHET (%)	PET, not reaction (%)	BHET (%)	DMTDi mer (%)	Total (%)
10	79.7	2.4	13.8	0.3	0.4	96.6
20	85.6	6.2	0.8	0.1	0	92.7
30	85.7	4.2	0.3	0.4	0.5	91.1
40	89.6	4.0	0.1	0.1	0	93.8
60	91.3	2.8	0.1	0.1	0	94.3

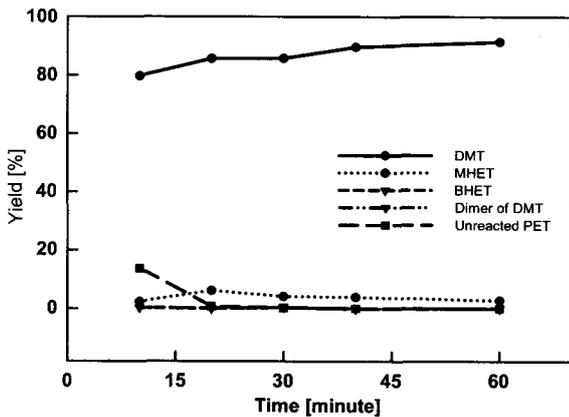


Figure 10. Variation in the yields of the products with reaction time. (temperature: 300°C, pressure: 13.79 MPa, methanol/PET ration: 16)

3.4. 시간에 따른 수율 변화

시간에 따른 수율의 변화를 알아보기 위하여 압력을 13.79 MPa, 온도를 300°C, 메탄올/PET비를 16으로 두고 시간을 10 ~ 60분까지 10분 간격으로 변화시켜 가면서 반응시켰다. 실험결과 얻은 데이터와 그래프는 각각 Table 8과 Figure 10에 나타내었다.

분해반응 시작 후 처음 10분 동안에는 DMT 수율이 급격하게 증가하나, 10분 이후에는 DMT 수율에 변화가 적은 것으로 나타났으므로, 분해반응이 10분 이내에 상당부분(80% 정도) 이루어짐을 알 수 있었다. 최적반응시간은 수율이 90%에 달하는 40분으로 생각된다. 일반적으로 메탄올을 이용한 분해반응에 소요되는 시간은 2 ~ 4시간이나 초임계 메탄올을 이용한 분해반응에 소요되는 시간은 1시간 이내로 초임계 메탄올을 사용하게 되면 분해시간을 크게 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다.

3.5. 메탄올/PET비의 변화에 따른 수율 변화

메탄올/PET비의 변화에 따른 DMT 수율의 변화를 알아보기 위하여 압력을 13.79 MPa, 온도를 300°C, 반응시간을 30

Table 9. Yield of the products with methanol/PET mass ratio (temperature: 300°C, pressure: 13.79 MPa, reaction time: 30 min.)

MeOH /PET ratio	DMT (%)	MHET (%)	PET, not reaction (%)	BHET (%)	DMTDi mer (%)	Total (%)
4	83.2	6.7	4.1	0.3	0	94.3
8	87.6	5.3	0.5	0.2	0.3	93.9
12	88.0	5.9	0.4	2.3	2.4	99
16	85.7	4.2	0.3	0.4	0.5	91.1

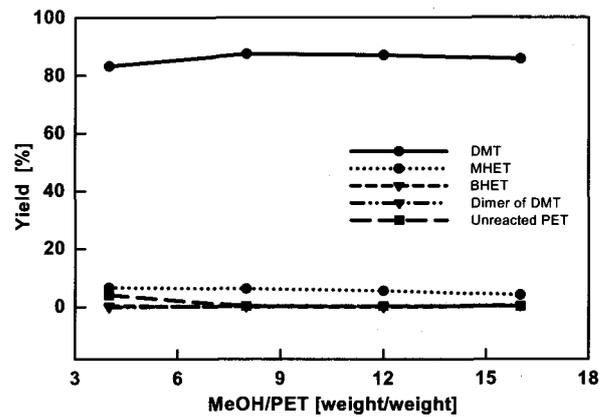


Figure 11. Variations in the yield of the products with methanol/PET mass ratio. (temperature: 300°C, pressure: 13.79 MPa, reaction time: 30 min.)

분으로 고정하고, 메탄올/PET비를 4, 8, 12, 16으로 변화시켜가면서 반응시켰다. 그 실험결과 얻은 데이터와 그래프는 각각 Table 9와 Figure 11에 나타내었다. 메탄올/PET 질량비에 따른 DMT 수율은 8 이하에서는 약간 증가하였으나, 8 이상이 되면 약간 감소하는 경향이 있었다. 전체적으로 보면 그 변화폭은 매우 작으나, 메탄올을 PET의 8배 정도로 공급하는 조건에서 최대 수율이 나타나는 경향을 볼 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 초임계 메탄올을 사용하여 고분자 PET를 분해하였으며, 온도, 압력, 시간과 메탄올/PET비의 변화에 따라 DMT 수율이 다음과 같이 달라진다는 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 온도의 변화에 따른 DMT의 수율은 아임계 상태인 240°C 이하에서는 DMT 수율이 50% 정도로 아주 낮았지만, 초임계 상태인 260°C에서는 80% 이상이 되었으며, 그 이후에는 온도에 따라 그 증가폭이 감소하여 300°C 이상에서는 DMT 수율변화가 매우 작았다.

(2) 압력의 변화에 따른 DMT의 수율은 아임계 상태인 6.89

MPa에서는 50% 정도로 아주 낮았으나, 초임계 상태인 10.34 MPa에서는 DMT 수율이 85%로 급격히 증가하였다. 그 이상의 압력에서는 DMT 수율이 거의 변하지 않았다.

(3) 반응시간의 변화에 따른 DMT 수율은 10분 안에 80%까지 상당부분의 분해반응이 이루어졌으나 그 이후에는 시간에 따라 서서히 수율이 증가하는 것으로 나타났다.

(4) 메탄올/PET비가 8이 될 때까지는 DMT 수율이 약간씩 증가하였으나, 그 이상이 되면 오히려 약간씩 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 메탄올/PET비 중에서 8이 최적조건임을 알 수 있었다.

(5) PET를 초임계 메탄올을 이용하여 분해하는 최적조건은 온도 300℃, 압력 10.34 MPa, 반응시간 40분, 메탄올/PET질량비는 8로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. http://www.hyosungchemical.com/kor/products/pet_product.html
2. Yoshioka, T., Sato, T., and Okuwaki, A., "Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150℃ for a Chemical Recycling", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1353 (1994).
3. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G. Conversion of Poly(ethylene terephthalate) into dimethyl terephthalate. British Patent 755,071 (1956).
4. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G. Dimethyl terephthalate. British Patent 787,554 (1957).
5. Campanelli, J. R., Kamal, M. R., and Cooper, D. G., "Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts.", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1731 (1994).
6. Chen, J. Y., Ou, C. F., Hu, Y. C., and Lin, C. C., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Resin Under Pressure", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501 (1991).
7. Qi, X.-H., Zhuang, Y.-Y., Yuan, Y.-C., and Gu, W.-X., "Decomposition of Aniline in Supercritical water", *J. Hazard. Mater.*, **90**, 51-62 (2002).
8. Rubens, E. N. D. C., Gentil, J. V., Adley, F. R., and Edvani, C. M., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Wastes Using Ethanol and Ethanol/Water in Supercritical Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2009-2016 (2006).
9. Huang, J., Huang, K., Zhou, Q., Chen, L., Wu, Y., and Zhu, Z., "Study on Depolymerization of Polycarbonate in Supercritical Ethanol," *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 2307-2314 (2006)
10. Zhang, H. H., Xiang, H. W., Yang, Y., Xu, Y. Y., and Li, Y. W., "Depolymerization of Poly(trimethylene terephthalate) in Supercritical Methanol," *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2363-2368 (2004)
11. Yuk, H. M., Park, J. H., Park, S. D., and Lee, C.H., "Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate(PET) under Subcritical and Supercritical Water Using Batch System," *Hwahak Konghak.*, **41**(2), 249-255 (2003)
12. Huang, J., Huang, K., Qi, W., and Zhu, Z., "Process Analysis of Depolymerization of Polybutylene Terephthalate in Supercritical Methanol," *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 2527-2531 (2006)
13. Minoru, G., Tomoko, I., Mitsuru, S., Motonobu, G. and Tsutomu, H., "Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3894-3900 (2005)
14. Chung, S.-H., Lee, J.-H., Shim, J.-J., Kim, J.-S., and Kim, S. W., "Decomposition of PET in High Pressure Subcritical Water," *Hwahak Konghak*, **40**(6), 709-714 (2002)
15. Lee, W.-Y., Park, S.-D., and Yeo, S.-D., "Hydrolysis of Cellulose under Subcritical and Supercritical Water Using Continuous Flow System," *Hwahak Konghak*, **39**(2) 257-263 (2001)
16. Yang, Y., Lu, Y. J., Xiang, H.W., Xu, Y. Y., and Li, Y. W., "Study on Methanolytic Depolymerization of PET with Supercritical Methanol for Chemical Recycling", *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 185-191 (2002).
17. Kim, B.-K., Hwang, G.-C., Bae, S.-Y., Yi, S.-C., and Kumazawa, H., "Depolymerization of Polyethyleneterephthalate in Supercritical Methanol", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2102-2108 (2001).
18. Sako, T. K. S., Sugeta, T. T. M., Otake, K. S. T., Nakazawa, N. R. K., Namiki, K. N. H. R., Tsugumi, M. S. Y. K., and Sato, M. S. T., "Depolymerization of Polyethylene Terephthalate to Monomers with Supercritical Methanol", *The 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, 107-110 (1997).
19. <http://www.yoosungtech.com/DSC%20L%2063-45%20Applications.html>