

페폴리에스터회수 공정에 관한 연구

강성주* · 권수영** · 이선환*** · 이원규

한국 과학원 화학공학과

(접수 1980. 7. 3)

A Study on Recycling Process of Polyester Waste

Sung Ju Kang, Soo Young Kweon, Sun Hyun Lee, and Won-Kyoo Lee

Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received July 3, 1980)

요 약

페폴리에스터를 회수, 재이용하기 위하여 해중합 공정을 개선한 연속식 2 단계 Alcoholysis 공정에 서 BHET 단량체로 해중합되는 것을 연구하였다. 실험장치로는 페 PET 를 235°C에서 BHET 단량 체에 용해시키기 위한 3.4ℓ 용 해조, EG 가열을 위한 예열기와 용해된 페 PET 와 EG 의 반응을 위 한 2.75ℓ 반응기를 사용하였다. 반응온도(220°C~260°C), 체류시간(5~30 분) 및 환류비(1:1~3:1) 가 각각 평균 중합도에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였으며, 이를 분석 검토한 결과 240°C~ 250°C 반응온도, 환류비 2:1 와 10 분의 체류시간이 평균 중합도 측면에서 최적 조건임을 알 수 있 었다. 이때 얻을 수 있는 평균중합도는 1.5~1.7 정도이어서 PET 재중합에 사용될 수 있으리라 믿 어진다.

ABSTRACT

Recycling of PET waste was studied by employing depolymerization to a lower molecular-weight monomer or oligomer(BHET) in a continuous two stage alcoholysis process. A dissolver of 3.4ℓ capacity was used for dissolving PET waste in BHET at 235°C, a preheater for heating EG, and a 2.75ℓ tubular reactor, equipped with a perforated plate for good mixing, for depolymerization reaction of dissolved PET waste in BHET with EG.

The effect of reaction temperature, residence time, and recycle ratio on the average degree of polymerization of depolymerized oligomer were experimentally investigated. It was found that

*전남대학교 화공과, **현대건설(주), ***현대자동차(주)

the optimum conditions were as follows: reaction temperature of 240~250°C, residence time of 10 min, and recycle ratio of 2:1. Under the optimum operating conditions the average degree of polymerization of depolymerized oligomer ranged from 1.5 to 1.7 which appears low enough to be used in repolymerizing to PET.

1. 서 론

폐 화학제품을 회수하여 재이용하는 것은 에너지 소비 절감 뿐만 아니라 자원 이용 효율을 높이는 에너지 소비절약의 한 방안으로 선진국에서는 널리 보급되어 있고,¹⁾ 더욱이 국내의 한정된 자원은 폐화학 제품 회수 재이용의 필연성을 높여주고 있다.

폐 화학제품을 회수하는데 있어서 우선 경제성이 좋은 화학제품을 선택하는 것이 중요한 일이다. Russell²⁾에 의하면 페폴리에스테르로부터 에틸렌글리콜(Ethylene glycol: EG)과 테레프탈산(Terephthalic acid: TPA) 혹은 디메틸테레프탈레이트(Dimethyl terephthalate: DMT)를 회수하는 것이 경제성이 좋다고 했고, 반면 현재 국내에서 폴리에스테르 섬유 제조 공정중 생성되는 폐물이 상당한 양(전체의 5~10%)이어서 페폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate: PET) 회수 재이용이 절실히 요구되고 있다.

고체화된 PET는 열에 불안정하기 때문에 용융점(265°C) 이상의 온도에서 녹인후 다시 사용한다는 것은 거의 불가능하므로³⁾ 이보다 낮은 온도에서 폐물을 회수해야 한다. 폐 PET를 회수하는 공정으로는 PET의 원료가 되는 TPA, DMT 및 EG를 회수하는 공정과 중간 생성물이 BHET(bis-2-hydroxyethyl terephthalate) 올리고머를 제조하는 공정등이 있다.^{3~41)} 이러한 공정들을 비교 검토해본 결과 국내에서는 DMT, TPA 및 EG는 거의 폴리에스테르를 제조하는데 사용되고 있으므로 DMT나 TPA로 회수하는 공정에 비해 중간 생성물인 BHET 올리고머로 회수하는 공정이 가장 경제적이라고 생각하여

해중합 공정(alcoholysis)을 택하였다. 이 공정은 폐 PET에 EG를 첨가시키고 가압하면 중합반응의 역반응이 일어나게 되어 BHET 올리고머가 생성되는 것으로서 이 올리고머를 다시 중합시키면 양질의 PET를 얻을 수 있다.^{4), 33)}

본 연구에서는 해중합 공정을 개선하여 BHET 단량체에 페폴리에스테르를 용해한 후 EG와 반응시키는 2단계 공정을 채택하였으며 반응기 온도, 체류시간 및 환류비가 평균 중합도에 미치는 영향을 조사하여 최적 조작조건을 구하였다.

2. PET 폐회수공정 비교 및 선정

폐 PET를 회수하는 공정에는 크게 대별해서 TPA와 EG를 회수하는 Pressure Hydrolysis^{4~6)} Acid Hydrolysis,^{7~9)} TPA를 회수하는 Caustic Soda Saponification,^{10~15)} DMT와 EG를 회수하는 Methanolysis,^{16~30)} 중간체인 BHET 올리고머를 회수하는 Alcoholysis^{31~38)} 등이 있다. 각 회수공정에 있어서 온도, 압력, 반응시간, 부식등의 조작조건에 관하여 비교해온 결과를 Table 1에 수록하였다.

Table 1을 검토해 보면 Alcoholysis 회수공정은 반응온도가 200~250°C로 약간 높은 편이나, 압력이 낮으며 반응시간도 짧고 부식성도 크지 않기 때문에 타 회수 공정보다 조작조건이 좋다. 그리고 타 공정은 회수 생성물이 기초원료인 TPA, DMT, EG임에 반해 Alcoholysis 공정은 생성물이 중간체인 BHET 올리고머가 되어 PET 제조시 Transesterification 과정이 생략되어 DMT나 TPA를 회수하는 것보다 경제적이다. 이러한 여러가지 공정상의 이점으로 해서 Alcoholysis를 택했다. Alcoholysis에도 1단계와 EG의 손실을 줄이기 위한 2단계가 있는

Table 1. Comparison of Recycle Process for Polyester Waste

	반응물	생성물	온도	압력	반응시간	수율	부식 및 기타
4~6) Pressure hydrolysis	H ₂ O	TRA, EG	230~250°C	29~34atm	1.5~2hrs	92%	Medium
7~9) Acid hydrolysis	Acid solution	TPA, EG	105~130°C	1~5atm	8hrs	98%	very severe (high acid consumption)
10~15) Caustic soda saponification	NaOH solution	TPA	180°C	6~8atm	6hrs	95%	severe
16~30) Methanolysis 가 압 촉 매 가 압	Methanol Methanol	DMT DMT	160~240°C 130~160°C	20~70atm 10~35atm	4~5hrs 2hrs		Medium Medium
31~38) Alcoholysis	Ethylene glycol	BHET monomer, oligomer	200~250°C	1~5atm	1.1~2.5hrs		Medium

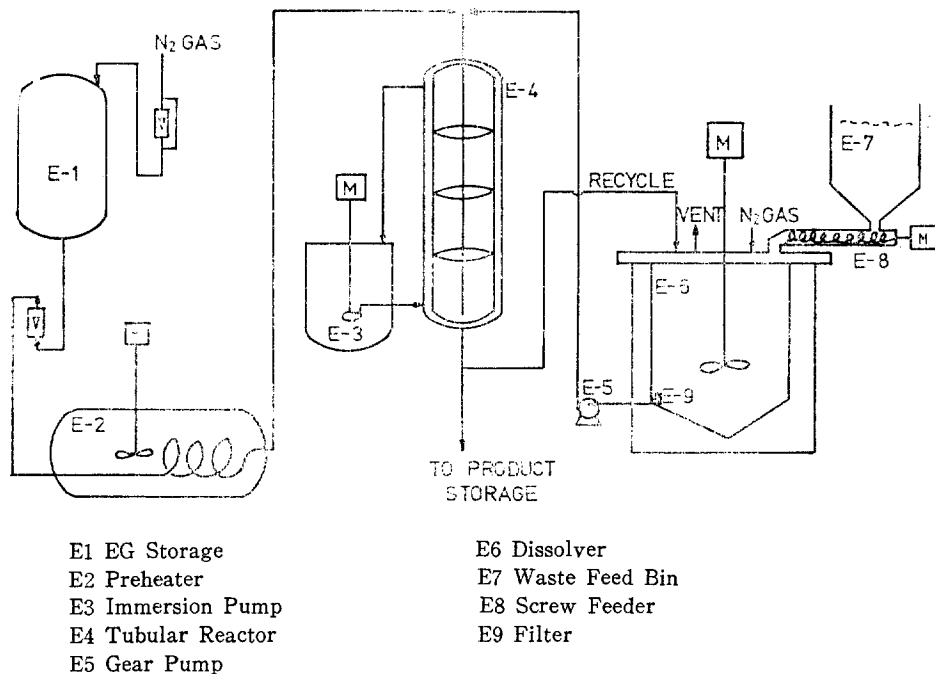


Fig 1. Schematic Flow Diagram

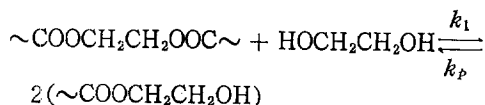
데, 그중 2단계 공정은 1단계 공정에 비해서 폐물에 섞여 있는 불순물을 용해조에서 휘발시키거나 유출시킬 수 있고 EG와의 반응시에는

압력을 가해 EG의 기화로 인한 손실을 막을 수 있어 경제적이기 때문에 2단계 Alcoholysis를 본 연구에서 채택하였다.

3. 실험

3.1. Alcoholysis 회수 공정메카니즘

용해된 페 PET 와 EG 가 반응하는 메카니즘은 중합반응의 역반응이다.



중합반응온도에서 이 반응의 평형 상수 ($K = k_p/k_i$)는 0.36⁴²⁾으로 해중합 반응이 중합반응보다 약 3 배 빠르기 때문에 용해된 페 PET 에 EG 를 넣고 기화를 방지시키면서 반응시키면 BHET 올리고머가 생성된다.

용해조에서는 페 PET 를 용해시키는 개시제 (initiator)로 BHET 올리고머를 사용하였다.

3.2. 실험 장치

페 PET 회수를 위하여 본 실험에 사용된 2 단계 해중합 공정도는 Fig. 1 과 같다.

페 PET 는 Chip 상태로 screw feeder 를 통해 3.4l 크기의 용해조에 들어가 235°C 에 용해되며, 여기서 용해된 페 PET 는 40-mesh 의 screen filter 를 거쳐 기어 펌프에 의해 정량적으로 반응기에 투입되고 EG 는 EG 저장용기에서 예열되어 2.75l 의 반응기에 보내지게 된다. 반응기에서는 용해조로 부터의 용해된 PET 와 예열된 EG 가 역상반응을 하게 된다. 이때 반응기의 압력을 EG 의 증기압보다 높게 유지시켜서 EG 가 기화하는 것을 방지하며 반응기내에는 반응물의 혼합 효과를 높이기 위해 다공판이 설치되어 있다. 반응기에서 나오는 생성물중 일부는 페 PET 를 계속적으로 용해시키기 위해 용해조로 환류된다.

3.3. 실험 방법

본 실험은 BHET 올리고머의 평균중합도에 영향을 미치는 반응온도, 환류비, 반응기 체류시간등을 변수로 하여 행하였으며, 여기서 구한 평균중합도로 부터 해중합의 가능성을 타진하기 위한 것이었다. 반응온도는 220, 230, 240, 250,

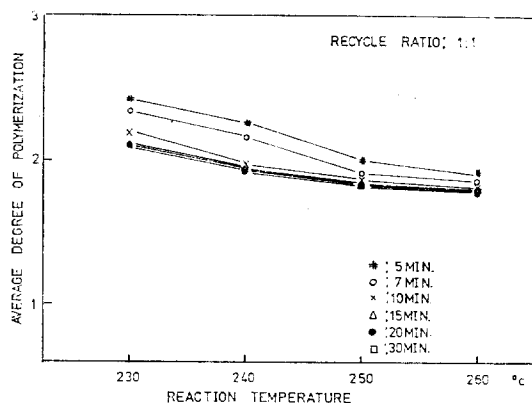


Fig. 2. Average Degree of Polymerization vs. Reaction Temperature at Recycle Ratio of 1 : 1

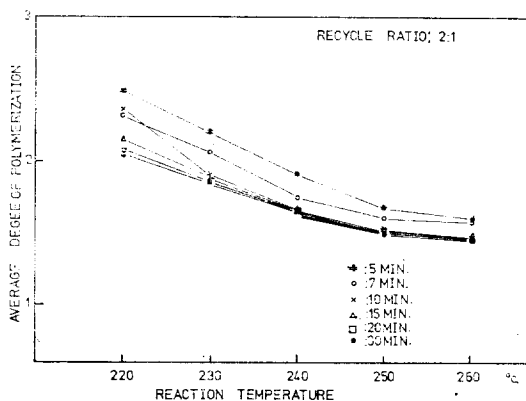


Fig. 3. Average Degree of Polymerization vs. Reaction Temperature at Recycle Ratio of 2 : 1

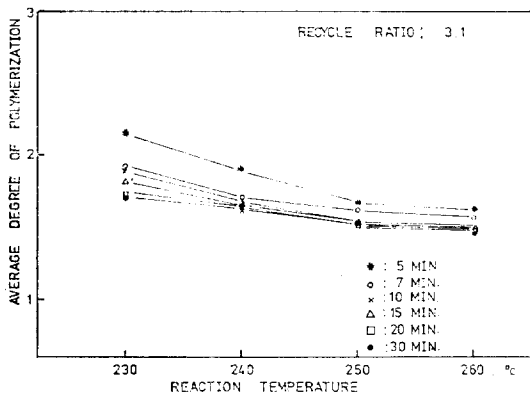


Fig. 4. Average Degree of Polymerization vs. Reaction Temperature at Recycle Ratio of 3 : 1

260°C이며 환류비는 1:1, 2:1, 3:1, 반응기 체류시간은 5, 7, 10, 15, 20, 30 분으로 하였다.

ㄱ. BHET와 페 PET를 2:1로 용해조에 충전시켜 235°C에서 1시간동안 용해시키면서 기어펌프, 반응기를 거쳐 용해조로 완전 순환시켰다.

ㄴ. 체류시간이 5분인 경우 각 유량을 이에 맞게 유량계, 밸브 및 직류모터의 전압을 이용하여 조정하였다.

ㄷ. 반응기 및 예열기의 온도를 220°C로 설정한 후 정상상태에 도달하면 체류시간의 1.5배 경과 후 시료를 채취하였다.

ㄹ. 반응기 온도를 바꾸어 가면서 220°C에서 하는 방법과 같이 하였다.

ㅁ. 체류시간이 5분인 경우의 각 온도에 대한 실험이 끝난 후 반응기, 예열기의 온도를 220°C로 다시 설정하여 체류시간이 7분인 경우에 대해서 실험을 행하였으며 10분, 15분, 20분, 30분인 경우도 5분인 경우와 같은 방법으로 하였다.

ㅂ. 환류비가 2:1인 경우에 대해서 반응온도와 반응기 체류시간을 바꿔가면서 실험을 끝낸 후 환류비가 3:1, 1:1인 경우도 2:1인 경우와 마찬가지로 용해조에서의 BHET와 페 PET의 충전비율을 3:1, 1:1로 하여 실험을 행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

채취한 시료는 말단기 측정⁴³⁾과 용해도 측정³⁸⁾을 하여 평균 중합도를 구하였다. 실험결과 분석을 하기 위하여 반응온도, 환류비, 반응기 체류시간이 평균 중합도에 미치는 영향을 조사하였다.

4.1. 평균중합도에 대한 반응온도의 영향

반응온도에 따라 평균 중합도가 변하는데 이 변화를 반응기, 체류시간을 변수로 하여 평균 중합도에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 2~Fig. 4에 나타냈다.

온도가 증가함에 따라 평균 중합도가 감소함

을 볼 수가 있는데 250°C, 260°C에서는 별로 차이를 보이지 않고 있다.

평균 중합도와 에너지 절감의 경제적인 면을 고려할 때 반응온도는 240°C~250°C의 범위로 하는 것이 가장 유리하다.

4.2. 평균중합도에 대한 환류비의 영향

일반적으로 환류비가 증가하면 평균중합도가 낮으리라 생각하는데, 이것을 알아보기 위하여 반응온도를 변수로 하여 환류비가 평균 중합도에 미치는 영향을 Fig. 5~Fig. 10에 나타냈다.

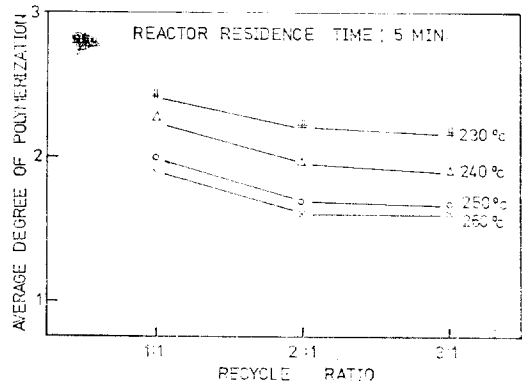


Fig. 5. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Reactor Residence Time of 5 min.

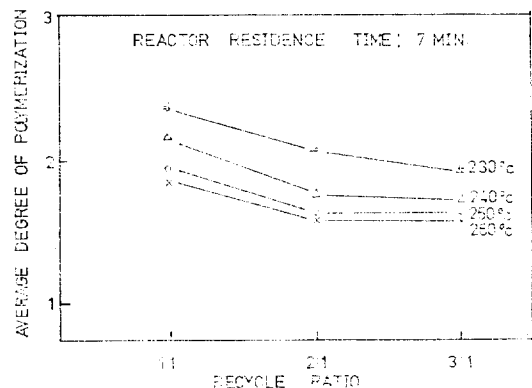


Fig. 6. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Reactor Residence Time of 7 min.

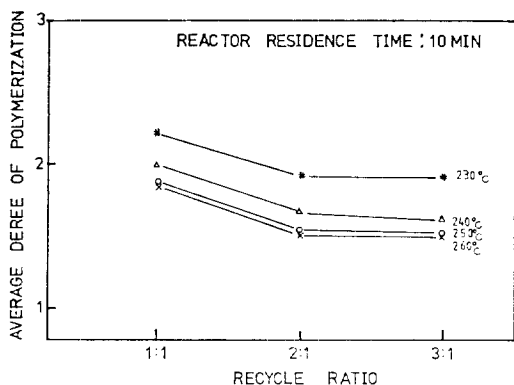


Fig. 7. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Reactor Residence Time of 10 min.

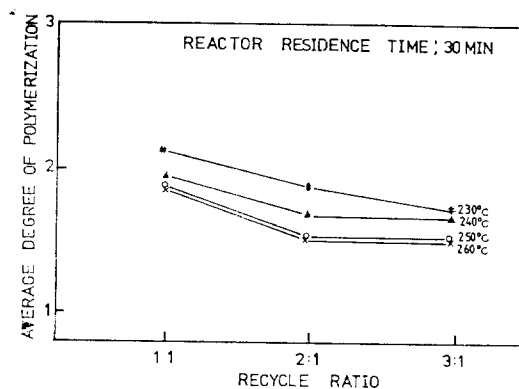


Fig. 10. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Reactor Residence Time of 30 min.

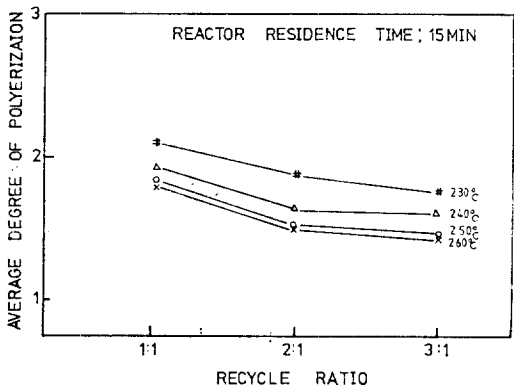


Fig. 8. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Residence Time of 15 min.

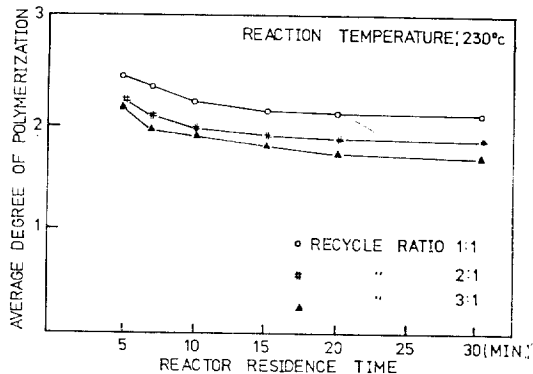


Fig. 11. Average Degree of polymerization vs. Residence Time at Reaction Temperature of 230°C

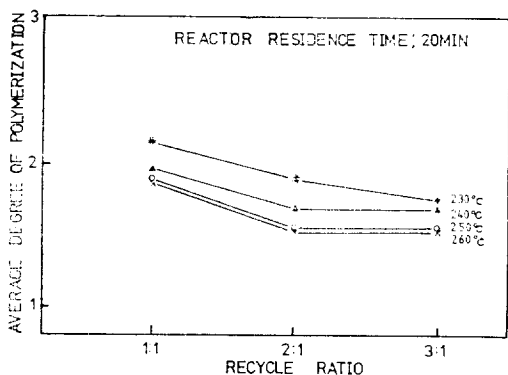


Fig. 9. Average Degree of Polymerization vs. Recycle Ratio at Reactor Residence Time of 20 min.

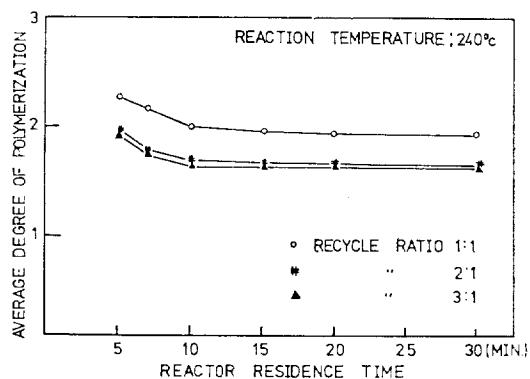


Fig. 12. Average Degree of Polymerization vs. Reactor Residence Time at Reaction Temperature of 240°C

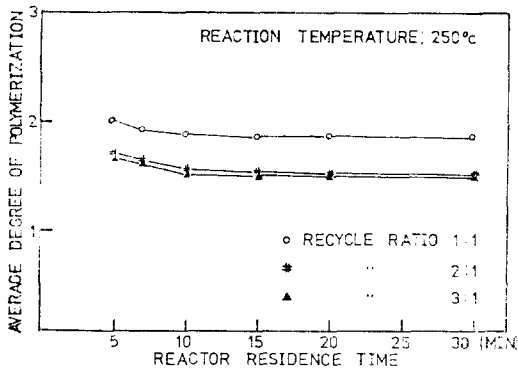


Fig. 13. Average Degree of Polymerization vs. Reactor Residence Time at Reaction Temperature of 250°C

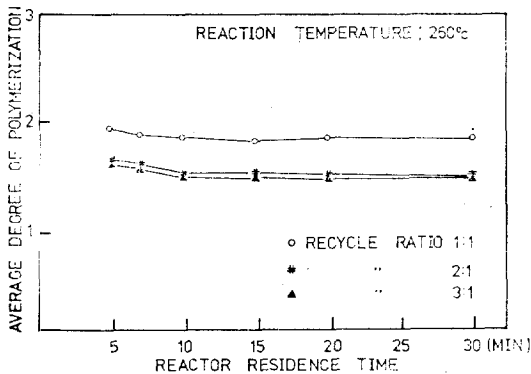


Fig. 14. Average Degree of Polymerization vs. Reactor Residence Time at Reaction Temperature of 260°C

각 온도에 대해서 환류비가 1:1인 경우는 2:1, 3:1인 경우에 비하여 평균 중합도가 0.3 이상 크게 나타나고 있으며, 2:1과 3:1인 경우는 큰 차이를 보이고 있지 않으며 특히 가장 유리한 온도 범위인 240°C~250°C에서는 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

3:1인 경우는 2:1인 경우와 생산속도를 같게 하던 장치비와 에너지비가 더 많이 들기 때문에 평균 중합도와 경제적인 면을 고려해볼 때 환류비를 2:1로 하는 것이 유리하다.

4.3. 평균 중합도에 대한 반응기 체류시간의 영향

반응기 체류시간이 평균 중합도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 환류비를 변수로 하여 반응기 체류시간이 평균 중합도에 미치는 영향을 Fig. 11~Fig. 14에 나타냈다.

반응기 체류시간은 5분, 7분, 10분, 15분, 20분, 30분으로 했는데, 약 10분~20분 사이에서 자체 평형에 도달해 평균 중합도가 일정함을 나타내고 있다.

이상의 결과에 의한 최적 조작조건으로 반응 온도 240°C~250°C, 환류비 2:1, 반응기 체류 시간 10분을 얻었다.

4.4. 칩과 사의 비교

모든 실험 결과는 칩(Chip)에 대해서 실험을 한 것인데, 폐사(waste Filament)는 screw feeder로 주입할 수가 없기 때문에 batch식으로 실험을 해보았다. 각 환류비에 대해서 용해조에서 시료를 몇개씩 채취해, 채취한 시료의 말단기를 측정하여 평균을 한 평균 중합도와 칩에 대해서 실험한 용해조로부터의 시료 분석 결과를 Table 2에 수록하였다.

Table 2에서 보는 바와 같이 칩과 사의 거의 비슷한 평균 중합도를 보이고 있는데, 이것은 당연한 결과라고 생각된다. 왜냐하면 PET를 용도에 따라서 칩과 사로 형태를 다르게 한 것이지, 칩과 사가 중합도가 다른 것은 아니기 때문이다.

Table 2. Comparison of Average Degrees of Polymerization.

환류비	칩	사
1:1	2.92	2.90
2:1	2.70	2.73
3:1	2.60	2.63

5. 결 론

페폴리에스터를 효과적으로 회수하기 위하여

해중합 공정을 개선하여 BHET 단량체에 페폴리에스터를 용해한 후 EG와 반응시키는 2단계 공정을 채택하였으며, 반응기 온도, 체류시간 및 환류비가 평균 중합도에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였고, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 온도가 증가함에 따라 평균 중합도는 감소함을 알 수 있고 250°C, 260°C에서 별로 큰 차이가 없었다.
- (2) 환류비가 증가하면 평균 중합도가 감소했으나 240~260°C에서 환류비 2:1과 3:1의 영향은 거의 같았다.
- (3) 평균 중합도는 체류시간의 증가에 따라 감소했으나 10분—20분 사이에서는 자체 평형에 도달해 일정함을 보여 주었다. 온도의 증가에 따라 체류시간의 평균 중합도에 미치는 영향은 감소하였다.
- (4) 본 실험을 통해 얻은 최적 조건은 다음과 같다.

반응기 온도 240°C~250°C

체류시간 10분

환류비 2:1

압력 90psig

용해조 체류시간 60분

온도 240°C

압력 상압

이때 평균 중합도는 1.5~1.7 정도이었다.

후 기

본 연구를 위하여 연구비의 지원을 해주신 아산재단에 깊이 감사드립니다.

참고 문헌

1. N.R. Iammartino, "New Route Tackle Tough Plastics-Recycling Jobs," Chem Eng., 83(1976), 54.
2. P.K. Mathur and T.W.F. Russell, "Chemical Recycle Can Save Energy," Hydrocarbon Processing, 57(1978), 89.
3. Hermann Ludewig, "Polyester Fibres," John Wiley & Sons, New York, 1971.
4. E. Littmann, "Über die Gewinnung von Terephthalsäure bzw. ihres Dimethyl-oder Diglykolesters aus Polyäthylenterephthalate," Akad. d. Wiss. Kl. f. Chem., 1(1963), 401.
5. Societe Rhodiaceta, "Improvements in The Production of Terephthalic Acid," British Patent 823, 488 (Nov. 11, 1959).
6. Chemische Werke Witten, "Improvements in or Relating to The Treatment of Polyesters," British Patent 824, 624 (Dec. 2, 1959).
7. R.L. Heath and Imperial Chemical Industries, "Recovery of Terephthalic Acid from Polyesters," British Patent 610, 135 (Oct. 12, 1948).
8. L.M. Amborski, US Patent 2, 597, 557, 1952.
9. F. Siclari, "Recovery of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol from Polyethylene Terephthalate Wastes," Italian 729, 187 (Dec. 1, 1966).
10. J. Pitat, "A Method of Processing Waste of Polyethylene Terephthalate by Hydrolysis," British Patent 822, 834 (Nov. 4, 1959).
11. R.E. Wemple, "Recovery of Polyester Film Base from Terpolymer Subbed Photographic Film Scrap," US Patent 3, 047, 435 (July 31, 1962).
12. R.J. England, "Alkaline Saponification of Polyethylene Terephthalate at High Temperature Using Controlled Amount of Sodium Hydroxide," US Patent 3, 544, 622 (Dec. 1, 1970).
13. E. Schuller, L. Selisko, "Zur Einwirkung von Alkaline auf Polyesterseide," Mitteilungen des Institutes für Textiltechnologie der Chemiefasern, 3(1961), 119.
14. A. Hartmann, J. Nüsslein, DAS 1001820, (1955).
15. R. Gerlach, Cl. Neuhaus, G. Wick, "Abbau von PÄT Abfällen zu DMT," Chm. Eng. Techn., 38(1966), 234.

16. E. Siggel, DBP 934, 702 (1953),
17. E. Littmann, W. Langer, H. Ramm, DBP 16, 896 (1957).
18. Hoechst, "Process for Depolymerizing Polyethylene Terephthalate to Terephthalic Acid Dimethyl Ester," British Patent 1, 061, 542 (March 15, 1967).
19. K.T. Berkey, "Polyester Scrap Recovery Processes," US Patent 3, 488, 298 (Jan. 6, 1970).
20. Imperial Chemical Industries, "Recovery of Glycols," British Patent 883, 040 (Nov. 22 1961).
21. R. Lotz, DBP 960, 008, (1955).
22. W. Jurgeleit, DBP 1, 003, 714 (1956).
23. J. Heinzel "Dialkyl Terephthalates from Linear and Mixed Polyesters," East German 68, 500 (Aug. 20, 1969).
24. Vereinigte Glanstoff-Fabriken A.G., "Process for The Degradation of Polyethylene Terephthalate to Dimethyl Terephthalate," British Patent 800, 697 (Sept. 3, 1958).
25. Vereinigte Glanstoff-Fabriken A.G., "A Process for Degrading Polyethylene Terephthalate to Dimethyl Terephthalate," British Patent 802, 718 (Oct. 8, 1958).
26. Vereinigte Glanstoff-Fabriken A.G., "Process for The Conversion of Polyethylene Terephthalate into Dimethyl Terephthalate," British Patent 806, 269 (Dec. 23, 1958).
27. Chemische Werke Witten G.m.B.H., "Improvements in or Relating to The Production of Terephthalic Acid Esters," British Patent 823, 515 (Nov. 11, 1959).
28. R. Lotz, "Process for Recovery of Dimethyl Terephthalate from Polyethylene Terephthalate," US Patent 3, 321, 510 (May 23, 1967).
29. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G., Process for The Conversion of Polyethylene Terephthalate into Dimethyl Terephthalate," British Patent 78, 554 (Dec. 11, 1957).
30. E. Siggel, L. Riehl, "Method of Preparing Finely Divided Polyethylene Terephthalate from Polyethylene Terephthalate Scraps," US Patent 3, 098, 046 (July 16, 1963).
31. Royden Lewis Heath, "Degradation of Aromatic Linear Polyesters," British Patent 610, 136 (Oct. 12, 1948).
32. H. Cruschke, "Pigmented Polyethylene Terephthalates and Process for Preparing Them," US Patent 3, 007, 892 (Nov. 7, 1961).
33. Y. Etienne, "Depolymerizing Polyethylene Terephthalate," US Patent Office 869, 017 (Dec. 30, 1969).
34. Kodak Ltd., "Recovery of Scrap Polyesters," British Patent 905, 562 (Sept. 12, 1962).
35. Inventa, "Reusing Granular of Fibrous Polyester Wastes," French Patent 1, 566, 868 (May 9, 1969).
36. N.G. Russin, "Scrap Polyester Conversion into Active Prepolymers," US Patent 3, 344, 091 (Sept. 26, 1967).
37. S.O. Henry, Continuous Atmospheric Depolymerization of Polyester," US Patent 3, 884, 850 (May 20, 1975).
38. H.B. Whitfield, "Two Stage Process for Depolymerizing Polyesters," US Patent 3, 257, 335 (June 21, 1966).
39. E.M. Denald, Process for Re-Use of Polyester Resin," US Patent 3, 703, 488 (Nov. 21, 1972).
40. V.O. Hans-Otto, Process for the Continuous Re-Use of Polyethylene Terephthalate Waste," US Patent 3, 305, 495 (Feb. 21, 1967).
41. V.C. Terni, Process for The Regeneration of Polyethylene Terephthalate," US Patent 3, 350, 328 (Oct. 31, 1967).
42. R.W. Stevenson, Journal of Polymer Science, 7 (1969), 359.
43. W.R. Sorenson, T.W. Campell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1968.

