

## 재활용 PET(polyethylene terephthalate)를 이용한 PBT(polybutylene terephthalate) 올리고머 제조

조민정 · 양정인 · 노승현 · 조홍제 · 한명완<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 화학공학과  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99  
(2015년 12월 11일 접수, 2016년 4월 10일 수정본 접수, 2016년 4월 14일 채택)

### Production of PBT(polybutylene terephthalate) Oligomer from Recycled PET(polyethylene terephthalate)

Minjeong Cho, Jeongin Yang, Seunghyun Noh, Hongjae Joe and Myungwan Han<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea  
(Received 11 December 2015; Received in revised form 10 April 2016; accepted 14 April 2016)

#### 요 약

재활용 PET (Poly ethylene terephthalate)로부터 PBT (Poly butylene terephthalate)를 생산할 수 있는 새로운 방법을 모색하였다. 이 방법은 PET와 BD (1,4-butanediol)의 에스테르 교환반응을 통하여 BHT (Bishydroxybutylterephthalate) 올리고머를 생성하는 글리콜리시스 반응과 BHT의 축합 중합 반응을 통하여 PBT 올리고머를 생성하는 축중합 반응으로 이루어져 있다. 이를 통해 단기 수명 주기 제품이 버려지는 PET 폐자원을 장기 수명 주기 제품인 PBT로 변환시켜 더 가치 있고 바람직한 재활용을 하고자 하였다. 본 연구에서는 글리콜리시스와 축중합 촉매로 zinc acetate를 사용하였고, 글리콜리시스 반응에 대하여 회분식 반응기와 반 회분식 반응기를 적용하여 성능을 비교하였다. 이를 위하여 생성되는 에틸렌글리콜(EG)의 양을 정량하여 해중합도를 추정할 수 있는 EG 수율과 부산물인 THF 생성량을 성능 척도로 하였다. 반응 도중에 EG를 제거하는 반회분식 반응기의 성능이 회분식 반응기에 비하여 보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 반회분식 반응기의 경우 최적의 반응조건은 BD/PET 비율 4, 반응온도 220 °C 이었으며, 최고 EG 수율은 91% 이었다. 또한 축 중합 반응이 진행됨에 따라 PBT 올리고머의 분자량이 증가하는 것을 보였다.

**Abstract** – A new route for PBT (Poly butylene terephthalate) production from recycled PET (Poly ethylene terephthalate) has been explored. The route consists of glycolysis of PET (Poly ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol into BHT oligomers and polycondensation of the oligomers into PBT-oligomer. This process uses post-consumer or post-industrial recycled PET and converts it into high-end PBT type engineering thermoplastic via a chemical recycling process. Zinc acetate was used as a catalyst for both glycolysis and polycondensation. Two types of reactor for the glycolysis, batch and semi-batch reactor, were investigated and their performances were compared. Semi-batch reactor removes ethylene glycol (EG) and THF (tetrahydrofuran) during the reaction. Amounts of EG and THF generated during the glycolysis reaction were measured and used as criteria for the reactor performance. Performance of semi-batch reactor was shown to be better than that of batch reactor. Optimum reaction condition for the semi-batch reactor was BD/PET ratio of 4, and reaction temperature of 220 °C, giving high EG yield (max 91%) and low production of THF. In addition, it was confirmed that the molecular weight of PBT oligomer increases in accordance with the progress of the polycondensation reaction.

Key words: PET, Recycle, BHT, PBT, Transesterification, Polymerization

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwhan@cnu.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 유기공 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



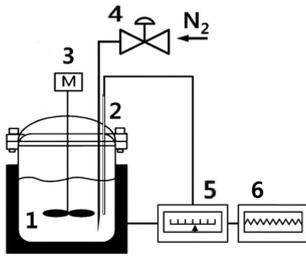


Fig. 2. Experimental apparatus for batch reactor.

- |                |                           |
|----------------|---------------------------|
| 1. Reactor     | 4. Needle valve           |
| 2. Thermometer | 5. Temperature controller |
| 3. Stirrer     | 6. Recorder               |

### 2-3-2. 실험방법

글리콜리시스 및 에스테르 교환반응을 1단계로 진행하여 BHBT를 생성하였고, 이후 진공 펌프를 이용하여 진공상태에서 축중합 반응을 2단계로 진행하여 PBT 올리고머를 얻었다. 1단계 반응을 위하여 반응기에 PET 40 g, BD 80~200 g을 투입하였다. 촉매 사용량은 PET 양의 1 wt%로 하였다. 반응기 예열을 통하여 원하는 반응 온도에 도달한 순간을 반응 개시점으로 가정하였다. 또한 1단계 반응이 끝난 후, 진공 펌프를 응축기에 연결하여 0.5 atm의 압력에서 미 반응물과 축중합 생성물인 BD를 수집하였다. 전체 해중합 반응 시간은 180분으로 진행하였고, 2단계 축중합 반응은 30분동안 진행하였다. 또한 2단계 반응 종료 후, 진공조작을 통하여 수집된 EG와 THF의 질량을 GC로 측정하였고, 측정된 EG의 양을 바탕으로 해중합 진행도를 알 수 있었다.

## 2-4. 반 회분식 반응 실험

### 2-4-1. 실험장치

반회분식 반응 실험 장치에 대한 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 실험 장치는 1L 스테인리스 반응기와 정류시스템, EG 수집용기, 응

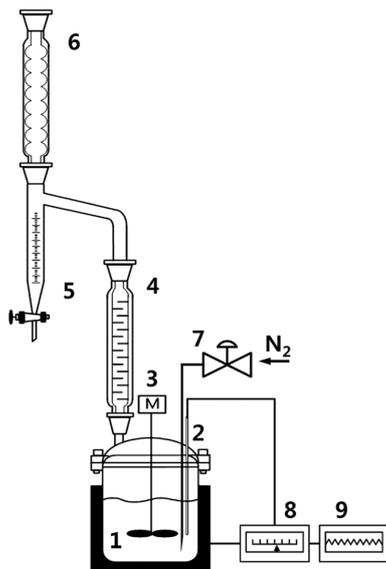


Fig. 3. Experimental apparatus for semi-batch reactor.

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Reactor              | 6. Total condenser        |
| 2. Thermometer          | 7. Needle valve           |
| 3. Stirrer              | 8. Temperature controller |
| 4. Rectification column | 9. Recorder               |
| 5. Dean stark           |                           |

축기로 이루어져 있다. 정류 시스템에서 반응기에서 생성되는 EG 및 부 반응 생성물 THF를 분리 제거하도록 하였다. 반응기 온도 조절을 위하여 전기 가열기를 사용하였고, 온도 측정기와 제어장치로 원하는 반응 온도를 유지하였다. 또한 정류 시스템에 온도 측정기와 heating band를 이용하여 정류 온도를 원하는 온도에 유지되도록 하였다. 반응계로부터 EG 제거 효율을 높이기 위하여 질소를 반응 용기 전체에 공급할 수 있도록 하였다.

### 2-4-2. 실험 방법

반응기에 PET, 1,4-BD와 촉매 zinc acetate (PET 1wt%)를 투입하였다. BD/PET의 원료 질량비는 4, 반응온도는 210, 220, 230, 240 °C로 하였다. 원하는 실험 조건의 온도까지 예열한 후, 반응 온도에 도달한 순간을 반응 개시점으로 가정하였다. 정류 시스템의 온도는 EG와 THF만 제거할 수 있도록 130~150 °C로 유지하였고, 정류 시스템을 통과한 EG와 THF는 응축기에서 액화시켜 수집 용기에 저장하였다. 반응기 온도 조절을 위하여 전기 가열기를 사용하였고, 온도 측정기와 제어장치로 원하는 반응 온도를 유지하였다. EG 제거 효율을 높이기 위하여 질소를 반응 용기 전체에 3 cc/min의 유속으로 흐르게 하였다. 이와 같이 1단계 글리콜리시스 및 에스테르 교환 반응을 진행한 후, 진공 펌프를 응축기에 연결하여 0.5atm의 압력에서 2단계 예비 축중합 반응을 진행하고 축중합 생성물을 수집하였다.

전체 해중합 반응 시간은 180분으로 진행하였고, 초기에는 시간에 따라 반응 진행 정도가 빠르게 변화하기 때문에 수집시간을 15분 간격으로 하였고, 후기에는 30분 간격으로 하였다. 또한 2단계 반응에서는 15분 간격으로 2번 수집하였다. 각 측정 시간마다 생성된 THF와 EG양을 측정하기 위해, 수집용기에 수집된 생성물을 GC를 이용하여 분석하였다. 해중합도는 생성된 EG의 수율을 계산하여 나타내었다. 수집용기에 포집된 생성된 EG 양을 15~180분 까지 측정하였고, 후속 반응인 축합 중합 반응에서도 30분 까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

1,4-butanediol (BD)를 이용하여 glycolysis를 통해 PET를 해중합하고 이렇게 얻어진 BHBT 및 BHTT 올리고머를 진공 상태에서 축중합 시키는 효율적인 방법에 대하여 연구하였다. 반응기의 종류, 반응 시간, 반응 온도, BD의 양과 같은 조건들이 PET의 해 중합도 및 부산물인 THF 생성에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 축중합 반응을 통한 BHBT 올리고머의 분자량 변화를 알아보았다. 여기서 해중합도는 얻어진 EG 양으로 대표될 수 있는데 이를 위해 EG 수율이라는 반응 척도를 도입하였다. EG수율 (wt%)은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 EG 양(g)과 실험을 통해 생성된 EG 양(g)의 비로 나타내었다. 여기에서 PET 40 g당 이론적 EG 회수 양은 약 12.58 g이다. 이러한 EG 수율을 통해 BHBT 및 BHTT 올리고머의 생성 반응 진행도를 예측할 수 있다.

$$\text{Yield of EG (wt\%)} = \frac{(\text{gEG})_{\text{exp}}}{(\text{gEG})_{\text{max}}} \times 100 \quad (1)$$

### 3-1. 1,4-BD/PET의 원료 질량 비의 영향

1,4-BD와 PET의 원료 비에 따른 영향을 알아보기 위하여 반응온도 220 °C, 반응시간 180분으로 고정하고 1,4-BD/PET 질량비를 2~5로 하여 회분식 반응기에서 실험을 수행하였다. Fig. 4에 BD/

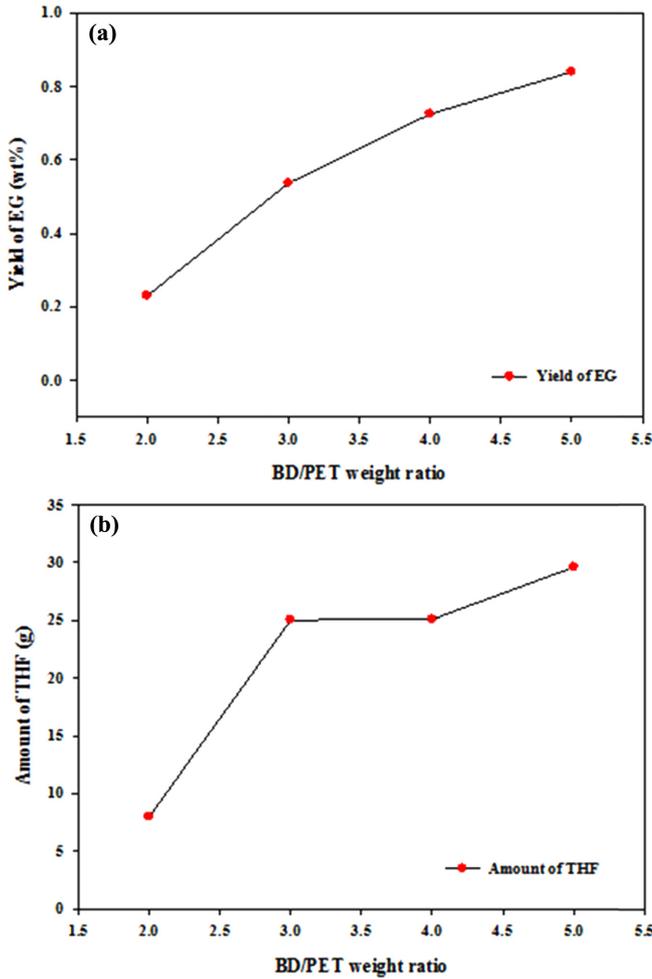


Fig. 4. Effect of BD/PET weight ratio on (a) yield of EG and (b) amount of THF (temp.: 220 °C, batch reactor, reaction time 180 min).

PET 질량비율에 따른 EG의 수율과 THF의 생성량을 나타내었다. 원료 질량비의 증가에 따라 EG수율이 증가하였다. 그러나 원료 질량비 증가에 따라 BD의 양이 증가하므로 THF의 생성량도 증가하였다. 적정 원료 질량비를 설정할 때 EG 수율 및 THF 생성량을 고려하여야 한다. Fig. 4의 결과로는 낮은 원료비에서는 EG 수율이 낮고, 높은 원료비에서는 THF 생성량이 크므로 이를 감안하면 4 정도가 최적인 것으로 보인다.

### 3-2. 해중합 반응에서 반응기 종류의 영향

회분식(Batch) 반응기와 반 회분식(Semi-batch) 반응기에 따른 EG 수율 및 THF 생성량을 비교하였다. 이를 위해 반응온도 220 °C, BD/PET 질량비 4, 180 min의 동일한 조건으로 두 가지 반응기에서 글리콜리시스 및 에스테르 교환반응 실험을 수행하였다. Fig. 5에 비교결과를 나타내었다. 최종 EG 수율은 반 회분식 실험 결과가 회분식 실험 결과 보다 15%정도 더 높은 것으로 나타났다. 즉, 반 회분식 반응기에서 해중합 반응이 더 잘 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 반 회분식 실험에서 EG와 부 반응 생성물 THF를 제거함에 따라 반응 평형점 이동에 따라 EG 수율이 증가한 것으로 해석된다. 또한 Fig. 6에 나타난 바와같이 THF 생성량이 반응시간에 비례하는 것을 감안하면 동일한 수율에서 THF가 반 회분식 반응기에서 회분식 반응기

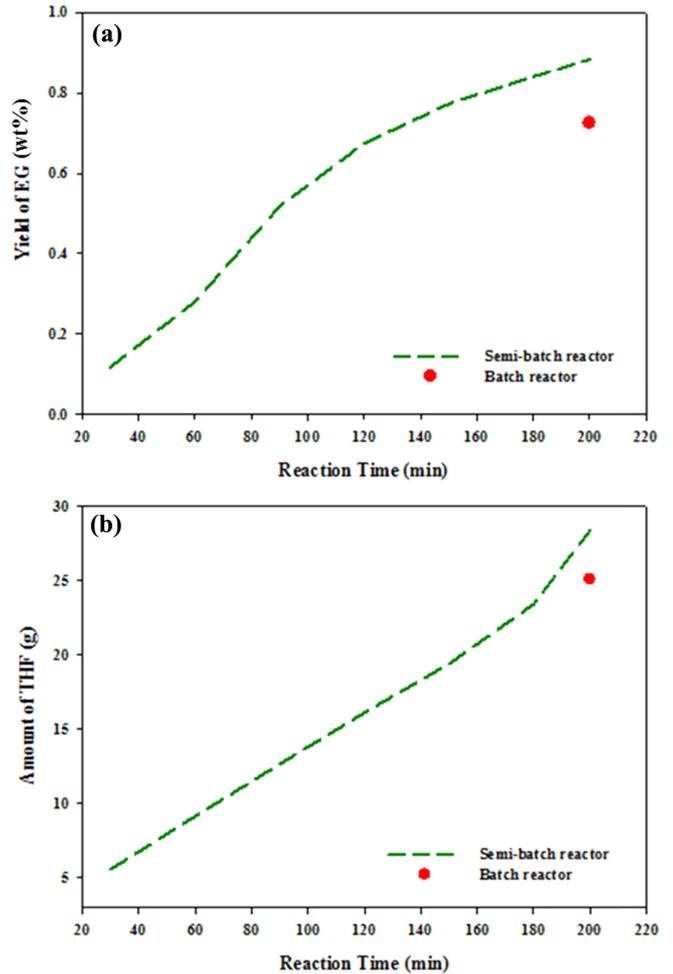


Fig. 5. Effect of reactor type on (a) yield of EG and (b) amount of THF (temp.: 220 °C, 30~180 min: transesterification reaction, 180~200 min: polycondensation reaction).

에 비해 약 38%정도 적게 생성된다고 예측할 수 있다.

### 3-3. 반응 온도, 반응 시간의 영향

반회분식 반응기에서의 PET의 글리콜리시스 및 에스테르 교환 반응에 대한 반응온도, 반응시간의 영향을 조사하였다. 반응 온도를 200, 210, 220, 230 °C로 하였고 반응은 180분까지 진행하였다. Fig. 6(a)에 반응 온도와 반응 시간에 따른 EG의 수율 변화를 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 EG 수율이 증가하였고 반응온도 220 °C에서 가장 높은 수율인 91%를 얻을 수 있었으며 이는 230 °C에서 얻어진 EG 수율보다 높은 값이다. 반응 온도와 반응 시간에 따른 부반응 생성물인 THF의 생성량 변화는 Fig. 6(b)에 나타내었다. 시간과 온도에 비례하여 THF 생성량이 증가하였다. 각 온도 별 THF 생성에 따른 BD 손실 양을 Fig. 6(c)에 나타내었다. 반응 온도 230 °C에서 THF 생성량이 전반적으로 크고, 반응시간이 증가함에 따라 THF 생성량이 증가한다. 이에 따라 반응 후기에서는 BD 양이 줄어들게 되어 글리콜리시스 및 에스테르 교환 반응속도가 저하되며 EG 수율이 낮게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

일반적으로 부생성물인 THF 생성을 선택도로 고려하여야 하나, 본 글리콜리시스 및 에스테르 교환 반응은 반응물인 PET 관점에서는 부반응이 없다고 볼 수 있기 때문에 선택도를 고려하지 않았다. 즉

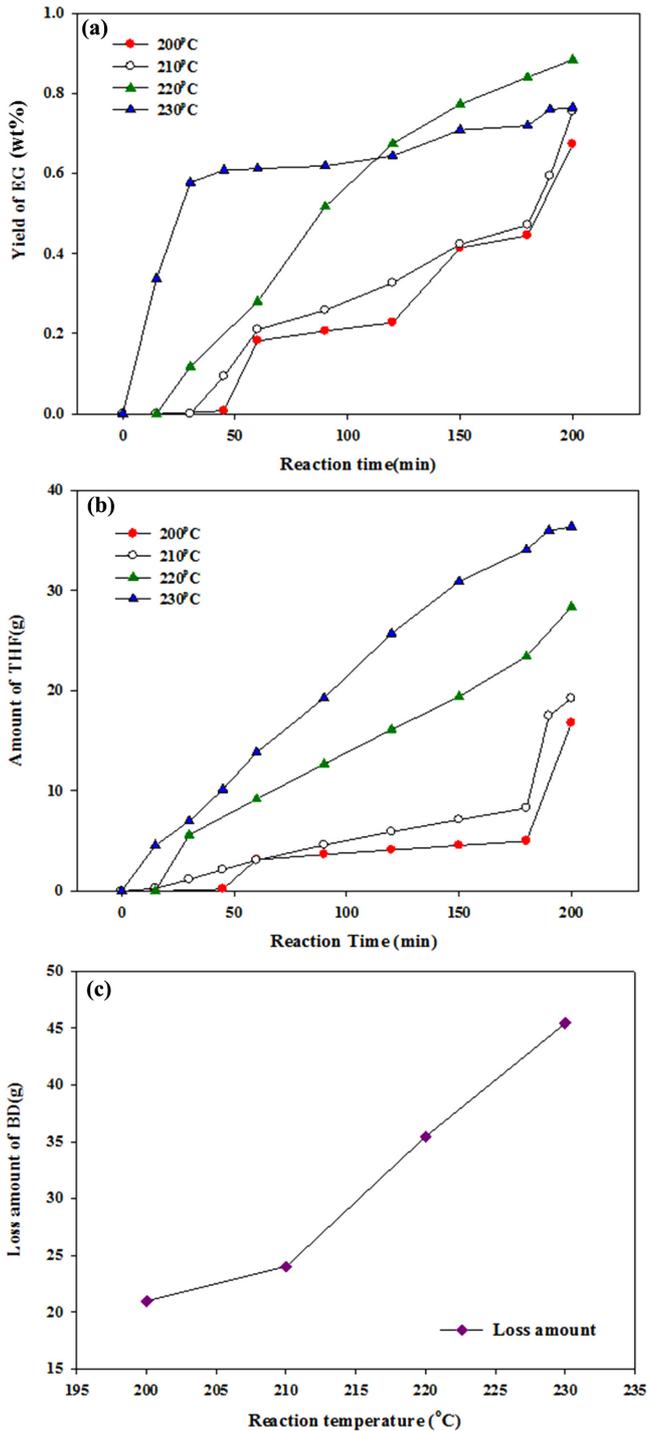


Fig. 6. Effect of temperature on (a) yield of EG, (b) amount of THF generated and (c) amount of BD loss (semi-batch reactor); (30~180 min: transesterification reaction, 180~200 min: polycondensation reaction).

부생성물인 THF는 PET와는 관계없이 BD와 반응하여 생성되고 BD는 과잉 반응물이기 때문에 PET의 BHBT 올리고머로의 선택도는 항상 1이 된다. 이에 따라 반응의 최적점을 구하는 것은 PET의 EG 수율을 최대화하면서, THF 생성을 최소화하는 것들의 절충점으로 볼 수 있다. 그러나 이 경우 정확한 최적점은 BD 및 THF 가격을 포함한 최적화 과정을 거쳐야 하고 이는 향후 연구에서 취급할 예정이

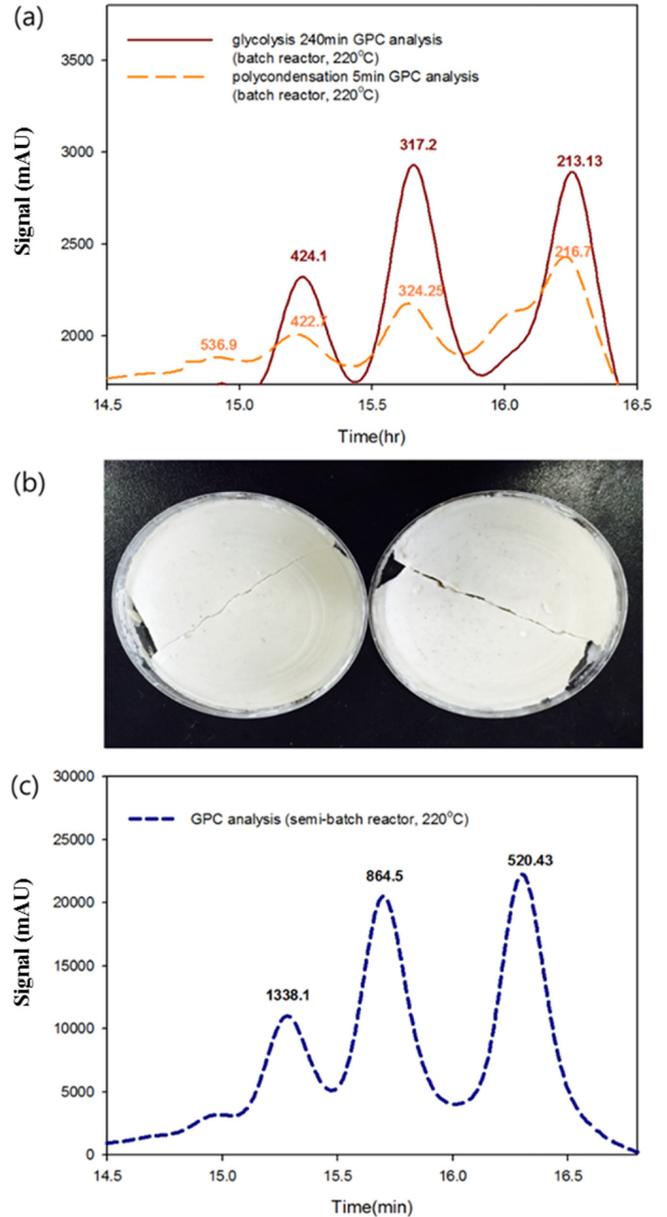


Fig. 7. Polycondensation: (a) GPC analysis of PBT oligomer obtained from batch experiment, (b) photograph of PBT oligomer and (c) GPC analysis of PBT oligomer obtained from semi-batch experiment.

다. 현재 이 논문에서는 BD가 THF로 전환됨에 따른 농도감소에 의한 EG 수율 저하만을 고려하여 최적점을 구하였다.

### 3-4. 축중합 반응

해중합 반응 진행 후, 0.5 atm의 압력으로 진공을 걸어 20분간 축중합 반응을 진행하였다. Fig. 7(a)에 해중합 반응의 최종 생성물과, 축중합을 5분 동안 진행했을 때의 생성물의 GPC분석 결과를 나타내었다. 축중합 반응이 20분 정도 진행 후 최종 생성물을 Fig. 7(b)에, GPC 분석결과를 Fig. 7(c)에 나타내었다. 해중합 반응 이후 최대 평균 분자량은 424 이었고, 5분간 축중합 반응을 진행하였을 경우 536의 평균 분자량을 갖는 올리고머가 생성되었다. 이후 20분간 축중합 반응을 진행하면 1338의 최대 평균 분자량을 갖는 올리고머가 생성

되며 이는 BHTB tetramer의 분자량을 가지는 것이다. 이를 통해 축 중합 반응이 진행됨에 따라 분자량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상업용 반응기에서 생성되는 올리고머의 중합도가 4~10인 것을 고려하면 중합도가 4인 올리고머를 생성한 것으로 볼 수 있다. 이 때, 중합도가 높을 경우 GPC 분석이 어려운 점을 고려하여 생성된 올리고머의 중합도를 4로 제한하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 단기 수명 제품인 PET를 장기 수명 주기 제품인 PBT로 변환시켜 더 가치 있고 바람직한 재활용 방법에 대해 조사하였다. 이 방법은 1단계로 BD를 이용한 glycolysis 및 에스테르 교환 반응을 반응을 시키고, 2 단계로 진공을 걸어 BHTB중합체인 PBT 올리고머를 제조하는 것이다. 1단계 반응에서, 반 회분식 반응기를 사용한 경우와 회분식 반응기를 사용한 경우를 비교하여 반회분식 반응기에서 EG와 부반응 생성물인 THF를 제거한 효과를 알아보았다. 회분식 실험을 통하여 반응물의 질량비가 해중합 반응에 미치는 영향을 알아보았다. BD의 비율이 증가하면 해중합도가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 BD의 부반응에 따른 THF 생성도 증가 하였다. 따라서 높은 EG 수율과 적은 THF 생성을 고려하면 BD/PET 비율 4 정도가 적절하였다. 반 회분식 반응기는 반응 진행과정에서 EG를 제거하기 때문에 동일 조건에서 회분식 반응기에 비해 높은 EG 수율과 적은 THF 생성량을 보였다. 또한 반 회분식 반응 실험 결과, 전반적으로 반응온도가 높을수록 EG 수율이 증가하였다. 그러나 반응온도가 너무 높은 경우 오히려 EG 수율이 낮아지는 경향을 보였다. 이는 온도가 높은 경우 초기 반응 속도는 크지만, BD가 THF로 많이 전환되어 BD 양이 줄기 때문에 오히려 최종 EG 수율은 낮게 나타나는 것으로 생각된다. 반회분식 반응기에서 글리콜리시스 및 에스테르 교환 반응은 원료 대비 BD 질량 비율 4, 반응 온도 220 °C 이 최적 조건으로 나타났으며, 이때 91% EG 수율을 보였다. 마지막으로 해중합 반응 이후 진공을 걸어 축 중합 반응을 통해 PBT생성 반응을 진행하였다. 축 중합 반응이 진행됨에 따라 분자량이 증가하는 것을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 충남대학교 자체 연구과제인 2014 CNU 학술연구의 결과물입니다.

#### References

1. Imran, M., Kim, B., Han, M., Cho, B. and Kim, D., "Sub- and Supercritical Glycolysis of Polyethylene Terephthalate(PET) Into the Monomer Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate(BHET); *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1686-1693(2010).
2. Imran, M., Lee, K., Imtiaz, Q., Kim, B., Han, M., Cho, B. and Km, D., "Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate"; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 824-828(2011).
3. Bartolome, L., Imran, M., Cho, B. G., Al-Masry, W. A. and Kim, D. H., "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET"; *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 406(2012).
4. Han, M., Kang, K. S. and Song, J. K., "Chemical Recycling Technology from Polyester Wastes"; *Elastomers and Composites*, **47**(2), 96-103(2012).
5. Jo, S., Kim, G., Cho, M., Han, M. and Kang, K., "Feedstock Recycling Technology from Polyester Wastes"; *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1), 17-25(2014).
6. Neeta G. Kulkarni, C. V. Avadhani, and S. Sivaram., "Efficient Method for Recycling Poly(ethylene terephthalate) to Poly(butylene terephthalate) Using Transesterification Reaction"; *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 3720-3729(2004).
7. Darda, P. J. and Hogendoorn, J. A. and Versteeg, G. F. and Souren, F., "Reaction Kinetics of Polybutylene Terephthalate Polycondensation Reaction"; *AIChE Journal.*, **51**, 622-63(2005).
8. Chilukuri, V. A.; Sivaram, S. U.S. Patent 5 451 611, 1995.