

## 폴리에틸렌테레프탈라트수지의 메타놀분해에 대한 연구

김광주, 맹래원

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

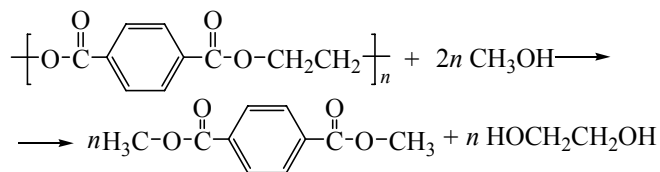
PET수지폐설물은 주로 알카리수용액, 메타놀, 에틸렌글리콜 등으로 분해하는데 알카리수용액에 의한 분해의 결함은 고온, 고압에서 분해시간이 비교적 길고 테레프탈산의 정제원가가 비싼것이다.[1-3]

우리는 메타놀을 리용하여 PET수지폐설물을 분해하여 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜을 얻기 위한 방법과 합리적인 반응조건을 밝혔다.

### 실 험 방 법

시약으로는 메타놀(99.5%이상), 초산아연(99.0%이상, 무수물)을, 분해할 PET수지로는 음료수병으로 리용된 폐수지를 평균립도가 5mm정도 되게 분쇄한것을 리용하였다. 장치로는 가압반응기, 500mL 둥근밀플라스크와 직관랭각기, 가열기, 얼음욕, 수류뿔프(《SHZ-D(Ⅲ)》)를 리용하였다.

메타놀을 리용하여 PET수지를 분해하는 반응식은 다음과 같다.



실험방법은 다음과 같다.

먼저 PET수지시료 50g과 메타놀 200g을 가압반응기에 넣고 여기에 촉매로 초산아연 0.4g을 첨가하였다. 다음 반응기를 밀폐하고 반응기안의 기체를 질소가스로 교체한 후 가열기로 온도를 140℃까지 올리고 반응온도를 유지하면서 4h동안 반응시켰다.

반응이 끝난 다음 반응기를 얼음욕속에 넣어 랭각시킨 후 생성물을 려과하여 고체성분과 액체성분으로 분리하고 고체성분을 증류수로 세척한 다음 건조시켰다. 건조된 고체성분을 승화법으로 정제하여 순수한 흰색의 침상결정인 디메틸테레프탈라트를 얻었다.

다음 액체성분을 분별증류장치에 옮기고 상압조건에서 65℃에서의 류분을 받아 메타놀을 회수하고 90~100℃에서 류분을 받아 적은 량의 물을 제거하였다. 계속하여 압력 513Pa에서 감압증류하여 PET수지분해과정에 생성된 에틸렌글리콜을 얻었다.

## 실험결과 및 고찰

PET수지폐설물의 메타놀분해는 반드시 질소분위기에서 진행하여야 하는데 그것은 높은 온도에서 기화된 메타놀이 산소에 의해 산화되는것을 방지하기 위해서이다.

질량비(PET : 메타놀)의 영향 반응온도 130℃, 반응시간 5h, 촉매첨가량을 0.2질량%로 고정하고 질량비(PET : 메타놀)에 따르는 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1. PET : 메타놀질량비에 따르는 거둬들변화

질량비(PET : 메타놀)	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
거둬들/%					
디메틸테레프탈라트	32.1	45.7	59.5	71.2	71.2
에틸렌글리콜	21.2	34.7	50.8	64.3	64.3

표 1에서 보는바와 같이 PET : 메타놀질량비가 1 : 4일 때 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들이 가장 높았으며 그 이상에서는 거의 변화가 없다. 그것은 PET수지의 메타놀분해반응은 일종의 에스테르교환반응으로서 반응물의 양이 많을수록 생성물들의 거둬들이 증가하기때문이다. 그러므로 합리적인 PET : 메타놀질량비는 1 : 4이다.

반응온도의 영향 PET : 메타놀질량비 1 : 4, 반응시간 5h, 촉매첨가량을 0.2질량%로 고정하고 반응온도를 변화시키면서 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들변화를 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들변화

반응온도/℃	110	120	130	140	150
거둬들/%					
디메틸테레프탈라트	43.1	58.7	71.7	82.5	83.7
에틸렌글리콜	31.2	47.3	64.8	64.5	62.2

표 2에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 디메틸테레프탈라트의 거둬들은 증가하였으며 에틸렌글리콜의 거둬들은 130℃까지는 증가하다가 그 이상부터는 점차 감소하였다. 그것은 반응온도가 높을수록 에틸렌글리콜과 메타놀사이의 에스테르화반응과 에틸렌글리콜의 이량화반응과 같은 부반응이 일어나기때문이다. 디메틸테레프탈라트는 부반응을 거의 일으키지 않으므로 온도를 높여도 거둬들이 감소하는 경향은 나타내지 않았다. 그러므로 합리적인 반응온도는 140℃이다.

반응시간의 영향 PET : 메타놀질량비 1 : 4, 반응온도 140℃, 촉매첨가량을 0.2질량%로

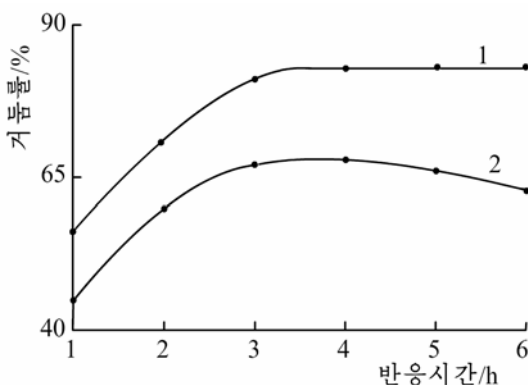


그림 1. 반응시간에 따르는 거둬들변화  
1-디메틸테레프탈라트, 2-에틸렌글리콜

고정하고 반응시간을 변화시키면서 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들변화를 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 디메틸테레프탈라트의 거둬들은 점차 증가하다가 반응시간 4h이상부터는 83% 정도로서 거의 변화가 없었다. 그러나 에틸렌글리콜의 거둬들은 반응시간이 길어짐에 따라 증가하다가 4h이상부터는 점차 감소하였다. 그것은 반응온도가 길어질수록 에틸렌글리콜과 메타놀사이의 에스테르화반응과 에틸렌글리콜의 이량화와 같은 부반응이 일어나기때문이다.

그러므로 합리적인 반응시간은 4h이다.

**촉매첨가량의 영향 PET : 메타놀질량비 1 : 4, 반응온도 140℃, 반응시간을 4h로 고정하고 촉매첨가량을 변화시키면서 생성물의 거둬들변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.**

그림 2에서 보는바와 같이 촉매를 첨가하면 분해생성물의 거둬들은 촉매를 첨가하지 않았을 때보다 비약적으로 증가한다. 이로부터 PET의 메타놀분해에서 촉매가 매우 중요한 작용을 한다는것을 알수 있다. 그리고 촉매첨가량이 증가하는데 따라 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들은 증가하였으며 촉매첨가량 0.8질량%이상부터는 거의나 변화가 없었다. 그러므로 합리적인 촉매첨가량은 0.8질량%이다.

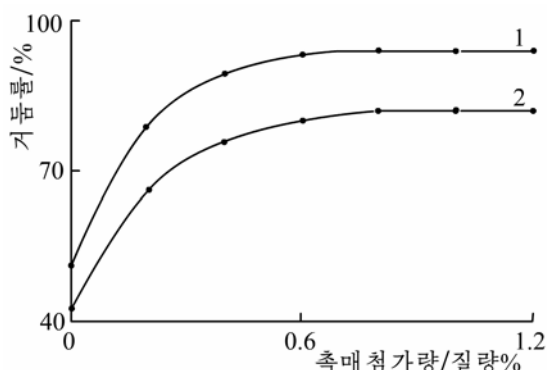


그림 2. 촉매첨가량에 따르는 거둬들변화  
1-디메틸테레프탈라트, 2-에틸렌글리콜

## 맺 는 말

메타놀을 리용하여 PET수지폐설물을 분해하기 위한 기초연구를 진행하고 합리적인 반응조건을 밝혔다.

메타놀을 리용한 PET수지폐설물을 분해하는 반응의 합리적인 조건은 PET : 메타놀 질량비 1 : 4, 반응온도 140℃, 반응시간 4h, 촉매첨가량 0.8질량%이다. 이때 디메틸테레프탈라트와 에틸렌글리콜의 거둬들은 각각 94, 82%였다.

## 참 고 문 헌

- [1] 金离尘 等; 聚酯工业的多元化发展[J], 聚酯工业, 21, 2, 1, 2008.
- [2] 王兴原 等; 不同醇解聚聚对苯二甲酸乙二醇酯的反应特性, 浙江大学学报, 47, 867, 2013.
- [3] 俞昊 等; 废聚对苯二甲酸乙二醇酯的高温醇解研究, 合成纤维工业, 37, 1, 9, 2014.

주제108(2019)년 10월 5일 원고접수

## On the Methanolytic Depolymerization of PET Resin

Kim Kwang Ju, Maeng Thae Won

When we depolymerized the polyethylene terephthalate(PET) resin with methanol, the yields of dimethyl terephthalate and ethylene glycol are 94, 82%, respectively.

The reasonable reaction conditions are as follows: the mass ratio(PET : methanol) is 1 : 4, the reaction temperature is 140℃, the reaction time is 4h and the adding amount of  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  is 0.8wt%.

Keywords: polyethylene terephthalate(PET), dimethyl terephthalate, methanol