

초임계 및 아임계수 조건에서 고분자 분해

정승희, 이정훈, 김재성, 김선욱*

울산대학교 공과대학 생명화학공학과

Decomposition of polymer at Supercritical and Subcritical water conditions

Seung-Hee Jung, Jung-Hoon Lee, Jae-Seong Kim, Sunwook Kim*

School of Chem. Eng. and Bio Eng., University of ulsan

서론

최근 초임계유체의 장점을 이용한 연구는 급격히 증가하고 있으며 기존의 용매의 단점과 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목받고 있다. 이중에서 가장 널리 연구되어지고 있는 것은 초임계수 산화반응으로 초임계수 상태에서 화합물을 산화시키는 반응으로 매우 반응효율이 높아 환경유해물질의 산화등에 많은 관심이 집중되고 있다[1-10]. 최근에 Tohoku대학 연구팀에서는 여러 가지 고분자 물질들의 분해를 시도하였는데 ether, ester bond를 포함하는 고분자 물질은 초임계수내에서 2~10분의 아주 짧은 반응시간에 분해 될 수 있음을 밝히고 있다[11]. 본 연구에서는 음료수 용기, 섬유, 필름 등으로 폭넓게 사용되고 에스테르 결합을 포함하여 비교적 가수분해가 용이한 것으로 알려진 PET의 분해를 시도하였다. 이러한 PET와 같은 고분자 물질에 대한 자료는 2-10분의 짧은 시간내에 분해된다는 결과 이외에 반응 속도나 반응 mechanism에 대한 자료는 거의 얻을 수가 없는 실정이다. 문헌에 발표된 것을 보면 비교적 낮은 온도의 아임계수 중에서 분해반응을 시도한 연구들이 있는데[13,14], 회분식 반응기에 일정한 양의 물과 PET를 넣고 실험 온도로 올리는 방법을 사용하고 있다. 그런데 기존의 방법을 사용하면 초임계수 조건까지 heating 하는 경우에 적어도 2시간이상 걸려 이미 반응전에 고분자가 대부분 분해되어버리는 문제점이 있는 것이 사실이다.

본 실험에서는 pellet상태인 PET를 분해하여 원료 물질은 TPA와 EG를 회수하기 위해서 초임계수를 이용하였으며, heating 중에 분해되는 것을 방지하기 위해서 고압 용융고분자 주입장치를 설계, 제작해서 사용하였다.

실험

PET는 효성(주)으로부터 IV=0.82인 pellet형태로 된 것을 공급받아 사용하였으며, 초임계수로 사용한 물은 3차중류수를 degassing 하여 사용하였다. 자석식 교반장치가 부착되어 있는 반응기(Reation Engineering Co., 500ml)를 사용하였으며, 초임계수를 반응기 내부로 투입하기 위해서 고압 정량 펌프(GL Science CO., PUS-11)를 설치하였다. 온도는 반응기 내부의 열전대에 연결된 PID controller(RKC Inst. Co., REX D-900)와 반응기 외부에 설치된 furnace를 이용하여 조절하였다. 상온에서 고체인 PET를 고압으로 주입하기 위해서는 용융상태의 고분자를 이용해야 하는데, 주입장치를 고분자의 녹는점 이상으로 가열하여야 하며 짧은 시간내에 반응기의 압력을 이기고 일정량을 반응기 내부에 밀어 넣을 수 있어야 한다. 본 실험에서는 고압 용융고분자 주입장치를 설계, 제작하여 이러한 문제점들을 해결할 수 있었다. 실험 전에 물과 PET의 비율(10:1)을 맞추지만 아니라 고분자 주입후의 압력을 250bar로 고정시키기 위해 예비실험을 거쳐 각 온도에 따른 물의 양을 먼저 결정하였다.

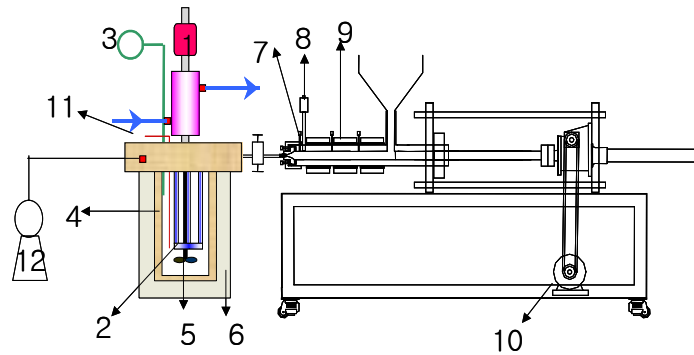


Fig. 1. Bath type high pressure polymer decomposition apparatus.

반응전에 미리 물을 반응기에 집어 넣고 원하는 온도로 승온후에 고압 용융고분자 주입 장치를 이용하여 용융된 고분자를 짧은 시간내에 주입하였다. 반응시간이 종료 되면 얼음 물을 이용하여 1분내로 냉각시켜 반응기내의 반응을 종결시켰다. 생성된 반응물은 여과지 (Pore size : $2.5\mu\text{m}$)를 이용하여 고상과 액상으로 분리하며, 고상은 NH_4OH 용액에 녹인후 여과하여 TPA가 용해된 NH_4OH 용액과 미반응PET를 분리시켰으며, 여과지에 남은 미반 응 PET는 무게분석을 통하여 그 양을 측정하였다. 여과된 NH_4OH 용액에 질산을 가하여 중화시켜 TPA를 얻어낼수 있으며, 이는 표준용액인 0.5N KOH/ethanol solution로 순도 를 측정하였다. 액상은 syringe filter(pore : $0.5\mu\text{m}$)를 이용하여 이중으로 여과한 후, gas chromatograph(HP5890)을 이용하여 분석하였다. 분석에 사용된 column은 SupelcoWax 10($60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.53\mu\text{m}$) 이었고 oven온도는 220°C , detector 온도는 250°C 이다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 25MPa으로 일정한 압력과 아임계 온도 (300°C , 320°C , 340°C)하에서 분해 반응을 실시하여 전환율과 ethylene glycol의 농도를 도기한 것이 Fig. 2와 같다. Figure에 서 보면 PET는 10분 이내에 96~99%이상의 높은 전환율을 나타내며 COOH의 농도도 이론적인 수치인 10.4 mmol/g PET의 값에 근접하고 있음을 알 수 있다.

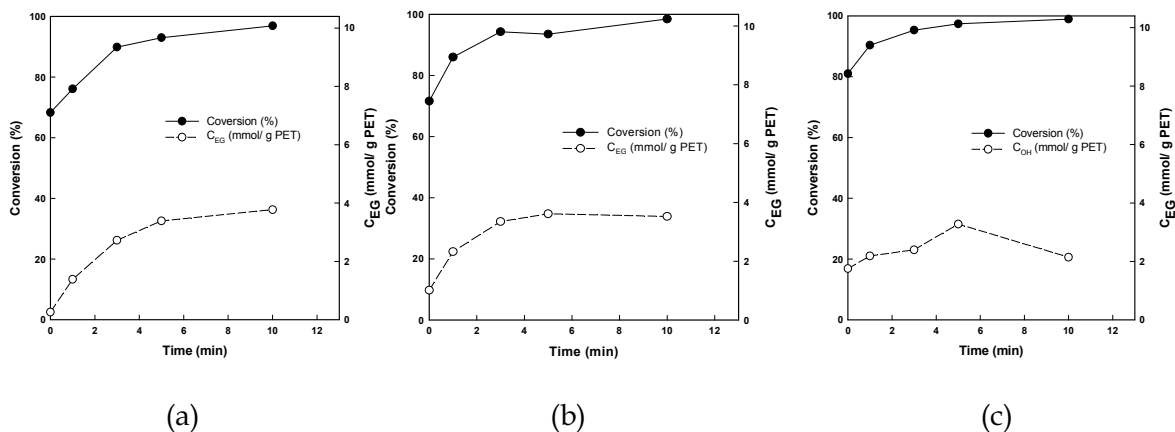


Fig. 2. Decomposition results of PET (a : 300°C , b : 320°C , c : 340°C).

실험 data에서 특이한 것은 PET가 분해됨에 따라 생기는 COOH 기와 EG 농도의 2배에 해당되는 OH의 농도가 이론적으로는 동일할 것으로 예상할 수 있으나 실험 data 상에 차이를 보이고 있다. 이러한 현상은 반응초기에는 oligomer등의 존재로 인하여 EG의 농도가 낮게 나타나며 반응이 진행될수록 그 농도가 증가하게 되는 것으로 설명되는데, 본 연구에서와 같이 10분이라는 짧은 반응시간에서는 EG의 커다란 증가는 보기 어려울 것으로 판단된다. 실험 data의 해석에 2차 반응 model을 적용하고 실험 data를 optimize하여 반응속도상수를 구하였는데 이 값들이 Table 1에 정리되어 있다.

Table 1. Optimized reaction rate constants based on second-order model.

Temp. (°C)	k (g PET/mol/min)	k' (g PET/mol/min)	AARD(%)*
300	7.724	0.907	1.36
320	11.09	4.082	1.57
340	16.28	13.27	3.54

$$* \frac{\sum |\zeta_{\text{exp}} - \zeta_{\text{cal}}| / \zeta_{\text{exp}}}{n}$$

Table 1에 optimized reaction rate constant를 이용하여 전환율을 계산한 상대오차가 나타나 있는데 평균 2% 정도의 오차로 실험 data를 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 300, 320, 340°C에서의 실험 data와 계산치를 Fig. 3에 나타냈는데 300°C와 320°C의 경우에는 초기농도에서부터 전농도에 걸쳐 우수한 계산결과를 보이고 있으나 340°C의 경우에는 시간이 지남에 따라 계산된 값이 실험치 보다 낮은 값을 보인다.

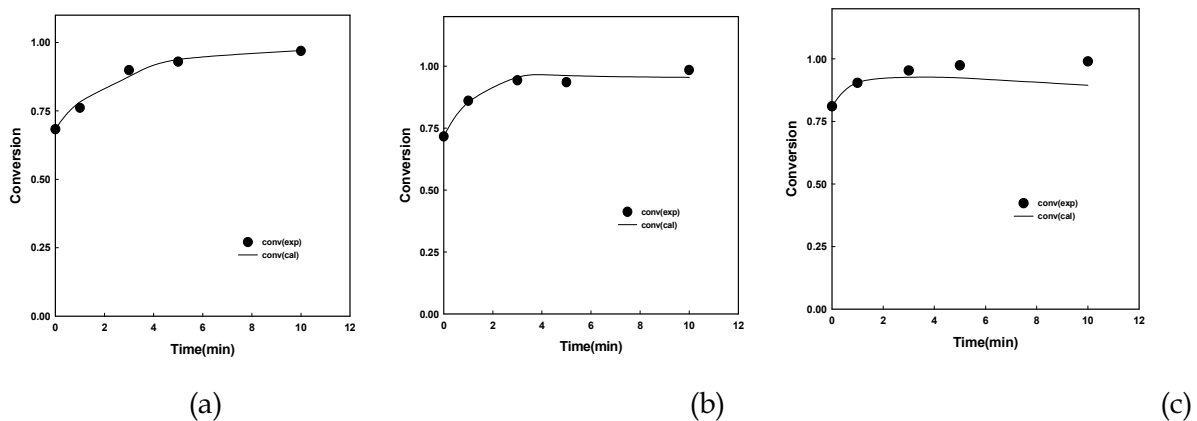


Fig. 3. Calculated conversions of PET using optimized reaction rate constants.
(a : 300°C, b : 320°C, c : 340°C)

계산된 반응속도 상수를 이용하여 Arrhenius plot을 하고 얻은 PET의 hydrolytic decomposition 반응에 대한 activation energy는 54.4kJ/mol이었다.

결론

본 PET의 분해실험에 들어가기 전에 사출기의 원리를 이용한 고압 고분자 투입장치를 설계, 제작하였는데 고온의 아임계, 초임계수내에서는 PET가 아주 빠른 속도로 분해되어 반응온도까지 승온 과정에서 투입된 고분자의 대부분이 분해되어 버리기 때문이다. 고압 용융고분자 투입장치를 이용한 기초실험 결과 원하는 압력으로 일정량의 용융 고분자를 반응기에 투입할 수 있어 반응기 승온시간에 따른 문제를 해결할 수 있었다. 본 연구의 온도 범위내에서 PET는 초기 1분내의 전환율이 76~90%가 될 정도로 매우 높았으며 반응시간이 10분에 도달하게 되면 전환율 값은 96~99% 이상의 높은 전환율을 나타내었다. 실험 data를 해석하기 위하여 2차 반응 model을 적용하고 반응속도상수를 구하였는데 이 값을 이용하여 상대오차가 평균 2% 정도로 전환율을 계산할 수 있었다. 본 연구를 통해 얻은 반응속도 상수를 이용하여 Arrhenius plot을 하고 얻은 PET의 hydrolytic decomposition 반응에 대한 activation energy는 54.4kJ/mol로 계산되었다.

참고문헌

1. Shanableh, A. and Gloyna, E.F. : Water Sci. Technol., 23(3), 389(1991).
2. Li, R., Savage, P.E. and Szumukler, D.: AIChE J., 39, 1(1993).
3. Holgate, H.R., Meyer, J.C. and Tester, J.W.: AIChE J., 41, 637(1995).
4. Lawson, J.R. and Klein, M.T.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 24(2), 204(1985).
5. Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Adschiri, T. and Arai, K.: Proceeding of 4th ISSF, vol B, 591(1997).
6. Klein, M.T., Izzo, B., Harrell, C.L. and Adschiri, T.: Proceeding of 4th ISSF, vol B, 543(1997).
7. Sasaki, M., Kabyemela, Adschiri, T., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N. and Arai, K.: Proceeding of 4th ISSF, vol B, 583(1997).
8. Kabyemala, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K.: Proceeding of 4th ISSF, vol B(1997).
9. Kabyemala, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K.: Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2025(1997).
10. Kabyemala, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. and Arai, K.: Ind. Eng. Chem. Res., 36(5), 1552(1997).
11. Adschiri, T., Sato, O., Machida, K., Saito, N. and Arai, K.: Kagakuikougaku, 23, 505(1997).
12. Kim, B.-K., Hwang, G.-C., Bae, S.-Y., Yi, S.-C. and Kumazawa, H.: J. of Appl. Polym. Sci., 81, 2101(2001).
13. Campanelli, J.R., Kamal, M.R. and Cooper, D.G.: J. of Appl. Polym. Sci., 48, 443-551(1993).
14. Kao, C.-Y., Wan, B.-Z. and Cheng, W.-H.: Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1228(1998).
15. Yoshioka, T., Okayama, N. and Okuwaki, A.: Ind. Eng. Chem. Res., 37(2), 336(1998).