

총 설

폴리에스터 폐자원의 화학 원료화 기술

조상환 · 김건형 · 조민정 · 한명원[†] · 강경석*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
*(주) 시온텍
305-550 대전광역시 유성구 용산동 530
(2013년 9월 11일 접수, 2013년 11월 18일 수정본 접수, 2013년 11월 24일 채택)

Feedstock Recycling Technology from Polyester Wastes

Sanghwan Jo, Gunhyung Kim, Minjeong Cho, Myungwan Han[†] and Kyungsook Kang*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-550, Korea
(Received 11 September 2013; Received in revised form 18 November 2013; accepted 24 November 2013)

요 약

PET는 자연 미생물에 의해서는 완전히 분해되지 않고, 산업의 발달과 소비 증가에 따른 PET의 광범위한 사용과 보급에 의한 많은 PET 폐기물의 발생은 심각한 환경문제를 야기한다. 이를 처리하기 위한 매립 및 소각은 소중한 화학자원의 경제적 손실이기도 하다. 이러한 환경 및 경제적 문제들을 다룰 수 있는 PET의 재활용 및 재 처리에 관한 다양한 방법들을 제시하였다. 그 중 폴리에스터 폐자원의 화학원료화가 매력적인 방법으로 각광받고 있다. 화학 원료화는 화학반응을 통해 고분자 PET 사슬을 분해시키고, 그 후 분리 정제과정을 통해 단량체와 같은 원료 화합물을 만드는 것이다. 이 원료 화합물로부터 새로운 폴리에스터를 재합성할 수 있기 때문에 폐 PET의 처리에 좋은 대안이라 할 수 있다.

Abstract – Wide spread application and non-biodegradability of the poly(ethylene terephthalate) generate a huge amount of waste and disposal, posing serious environmental problems. Disposal of the PET wastes also can be thought as an economic loss of valuable chemical resources. We present various ways of feedstock recycling of PET waste to deal with environmental and economic problems. Feedstock recycling is one of promising technologies. It is based on the concept of depolymerizing the condensation polymer such as PET through solvolytic chain cleavage into low molecular products which can be purified and reused as raw materials for the production of high quality chemical products.

Key words: PET, Glycolysis, Hydrolysis, Methanolysis, Feedstock Recycling

1. 서 론

열가소성인 폴리에스터의 대표적 소재인 PET(polyethylene terephthalate)의 합성방법은 1932년 발표된 Carothers의 연구결과에 근원을 두고 있으며, 1941년 영국의 Calico Printer's Association의 Winfield와 Dickson등에 의하여 개발되었고, 1948년 영국의 ICI사와 미국의 Dupont사가 특허권을 양도 받아 공업화 하였다[1,2]. PET는 결정성이 크고 용융점이 높아 섬유뿐만 아니라 필름, 병, 사출형 재료 등에도 사용된다. 병으로 사용되는 PET는 무게가 가볍고 강도가 커서 깨지지 않으며, 우수한 투명성, 가스(CO₂)에 대한 저 투과성, 높은 광

투과율과 매끄러운 표면을 갖고 있다[3-5]. 특히 식품 산업에서 포장재의 생산에 폭넓게 사용되는 결정적인 이유는 내약품성, 내용물의 높은 품질유지성으로 식품의 위생성과 인체에 대한 안전성 등이 인정받고 있기 때문이다.

전 세계적으로 PET는 직물, 필름제조, 다양한 형태의 병과 같은 포장재에 각각 사용되고 있다. 하지만 소비자가 사용 후 회수되는 비율은 약 20%에 그치고 나머지 양은 소각이나 매립으로 처리되고 있는 실정이다[6]. PET를 합성하는 경우 완성제품의 분자량은 10,000이 넘는다. 그러나 PET 합성공장에서 중합하는 경우 전부 중합되지 않고, 저분자 형태로 방출되는 폐 PET 올리고머 슬러지가 상당량 발생한다. 이 배출물은 산업폐기물로 전량 소각 처리되어 2차 대기 오염원을 발생시킨다. 이에 따라 사용 후 버려지는 폐 PET와 생산 공정에서 나오는 PET 올리고머 슬러지를 다시 회수하여 화학 원료화하는 것은 자원 이용 효율을 크게 높이는 자원 순환형 시스템을 구성할 수 있기 때문에 환경문제를 감소시킬 수 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

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.

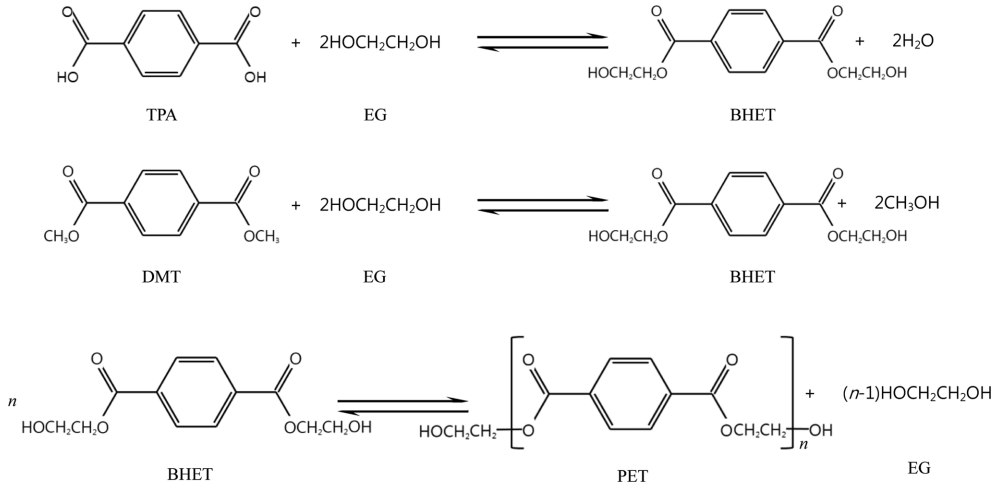


Fig. 1. Route of PET synthesis.

1-1. PET: 합성 방법 및 특성

PET는 EG (ethylene glycol)와 TPA (terephthalic acid)의 에스테르화 반응이나 EG와 DMT (dimethyl terephthalate)의 반응에 의해 형성되는 다결정 폴리에스테르이다. 두 방법 모두 단량체인 BHET (bis(hydroxyethyl) terephthalate)를 거쳐 PET로 증합된다. PET 합성은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 두 반응 단계를 포함한다. 첫 번째 단계는 TPA와 EG의 반응으로 중간 단량체인 BHET가 물과 함께 형성된다. 혹은 DMT에 대하여 과량의 EG를 가하여 에스테르 교환 반응을 통하여 BHET를 합성한다. 두 번째 단계에서는 높은 진공 하에서 BHET의 축중합을 통해 용융 PET가 생성되며 이때 EG도 함께 생성된다. 열가소성 수지인 PET는 비정질의 유리화 온도 이상으로 가열하면 단단한 유리 같은 상태에서 고무처럼 탄력이 있는 형태로 고분자 사슬을 늘어나게 할 수 있다[7].

1-2. PET: 시장 동향

PET 생산의 총 시장 규모는 2008년 기준으로 5,300만 톤에 이른다.

PET는 약 60%가 섬유로, 약 31%가 병 및 포장 수지로, 그리고 약 9%가 필름과 기타 제품에 사용된다. 미국의 경우 70년대 후반 실질적인 첫 번째 PET 재활용 사업이 시작되었다. 낮은 원료 비용과 환경에 대한 관심으로 상대적으로 짧은 시간 내에 미국의 PET 재활용 산업은 발전할 수 있었다. 이러한 재활용 산업의 발전은 90년대 후반과 2000년대 초반까지 계속 되었지만, 그 이후 PET 병 가격의 상승과 미국 섬유 산업의 침체로 인하여 PET 재활용에 대한 관심이 축소되었다. 1995년에서 2000년 사이 수집된 PET 병의 가격은 1톤당 20~50 유로 사이였지만, 현재는 대략 열 배 이상 가격이 상승하였다. 이는 주로 중국에서의 폭발적인 섬유산업의 팽창으로 인한 PET 병 수요의 급증에 의한 것이다. 반면에 유럽에서는 90년대 이후 PET 병의 수거가 시작되었지만, 독일에서의 green dot와 같은 매우 엄격한 플라스틱 폐기물 규제, green environmental과 같은 사회운동으로 인해 유럽에서의 PET 병의 수집 및 재활용 처리량이 미국을 능가하게 되었다[8,9].

Table 1과 2에 세계 전체의 PET 수지 생산과 병 PET 재활용량을 요약하여 나타내었다. PET 병 재활용의 거대한 잠재력은 PET 수지

Table 1. Bottle PET resin production 2004-2010

PET Resin Capacity [kt/a]	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
North America	3,685	3,745	3,923	4,595	4,595	4,595	5,000
South America	513	500	500	725	950	950	1,200
Europe	2,411	2,894	3,515	3,766	4,005	4,005	4,205
Africa, Middle East	308	338	499	604	843	843	843
Asia(except China)	4,107	4,411	4,636	4,636	4,636	4,636	4,636
China	1,469	2,490	3,217	3,255	3,255	3,255	3,255
Total WORLD	12,493	14,378	16,290	17,581	18,284	18,284	19,139

© PCI PET Packaging, Resin & Recycling Ltd.

Table 2. World PET recycling capacity

R-PET Capacity All in [kt/a]	1999	2002	2003	2004	2006	2010
North America	470	480	500	550	600	800
Europe	211	350	430	680	944	>1200
ME, Asia, South America, Others	218	370	470	680	1700	3000
World R-PET Bottle Flakes	899	1200	1400	1900	3100	5000
World PET-resin	7100	9900	11800	12500	16300	19200
Recycling potential	6201	8700	10400	10600	13200	14200

© PCI PET Packaging, Resin & Recycling capacity.

와 플레이크 생산량을 비교하면 분명해 진다. PET 생산의 경우, 2010년 이전까지 북아메리카에서 가장 많은 생산량을 보이지만 PET 병 재활용 시장 개발을 보여주는 Table 2를 보면 북아메리카의 회수율(2006년 15%와 2010년 16%)은 더 침체되는 것을 확인할 수 있다. 반면 유럽의 경우 2006년 22.7%에서 2010년 28%로 수집 속도가 증가하였다. 하지만 세계적인 환경문제에 대한 관심이 커지면서 북아메리카를 비롯해 아시아의 PET 재활용 시장도 다시 활성화될 것으로 예상된다.

2. 폴리에스터의 재활용 방법

PET는 재활용하기 쉬운 재료 중 하나로 간주되고 재활용 재료의 잔존 가치가 알루미늄에 이어 두 번째이다. 이 때문에 PET의 재활용은 고분자의 재활용 중 가장 성공적이고 광범위한 경우 중 하나가 되었다. 폐 PET는 크게 공정상에서 발생하는 폐자원(잔사, 중합 슬러지, 필름 스크랩 등)과 최종 소비자로부터 발생하는 폐자원(병, 필름, 의류 등)으로 구분된다. PET 재활용 방법은 소비 전 산업 폐기물 재활용, 기계적 재활용, 화학적 재활용, 그리고 에너지 회수의 기본 네 그룹으로 분류할 수 있고, 소위 0차 재활용 기술이라고 하는 PET 폐기물을 직접 재사용하는 경우도 포함된다[10,11]. 각각 재활용 방법을 살펴보면 다음과 같다.

2-1. 소비 전 산업 폐기물 재활용

소비 전 산업 폐기물 재활용은 PET 폐기물을 다시 압축 성형하는 것으로 가장 오래된 PET 재활용 방법이다. 이 과정은 단순하고 처리 비용이 저렴하지만 오염되지 않은 깨끗한 폐 PET를 필요로 한다. 특히 공장 내에서와 원료에서 배출되는 폐 PET를 가지고 수행한다. 소비 전 공장 내에서 발생하는 PET 올리고머 슬러지 또는 사용 후 폐 PET는 제품의 품질이나 2차 재료로 사용을 보장받기 위해 원료 소재와도 혼합된다. 그래서 단일 유형의 폐 PET만을 다루고, 재활용 방법들 중에서 많이 사용되지 않는다.

2-2. 기계적 재활용

기계적 재활용은 1970년대에 상용화되었다. 이것은 고분자로부터 오염물질을 분리하고 기계적인 방법을 통해 재처리하는 과정을 포함한다. 기계적 재활용 단계는 폐 PET의 분류와 분리, 오염 물질의 제거, 분쇄 및 연삭을 통해 크기를 줄이고, 열에 의한 압출 성형 및 개질 순서로 진행된다. 따라서 분류하기 복잡하고 심하게 오염된 폐 PET의 기계적 재활용은 더 어렵다. 기계적 재활용의 주요 문제 중 하나는 여러 가지 폐 PET가 섞여 불균일하다는 것과 재생할 때 마다 제품의 물성이 저하된다는 것이다. 기계적 재활용의 또 다른 문제점은 원치 않는 회색이나 다른 색깔을 띠 수 있다는 것이다.

2-3. 화학적 재활용

화학적 재활용은 PET 고분자 사슬의 변화를 수반한다. 보통 가용매 분해를 통해 고분자사슬을 절단하여 하나의 단량체 또는 올리고머를 만드는 해중합 과정이다. PET는 작용기로 에스테르 그룹을 갖는 폴리에스터이기 때문에, 물, 알코올, 산, 글리콜, 및 아민과 같은 시약으로 분해할 수 있다[12,13]. 또한, PET는 가역 중합 반응을 통해 형성되고 반대 반응으로 단량체 또는 올리고머 단위로 변환할 수 있다[14]. 이 저분자 제품은 정제과정을 거친 다음 고품질의 화학 제

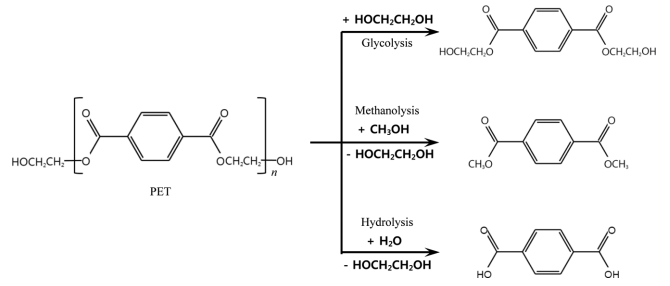


Fig. 2. Different PET chemolysis alternatives.

품을 생산하는 원료로 재사용할 수 있다. PET 폐자원의 화학 원료화는 지속 가능한 개발 원칙을 충족하는 유일한 방법이다. 이것은 고분자가 원래의 원료형태인 단량체로 전환되기 때문에 PET 생산을 위한 추가 자원이 필요하지 않고 환경적으로도 매우 이롭다. 폐 PET의 해중합을 위하여 첨가되는 수산기 함유 분자에 따라 다른 세 가지의 주요한 화학 원료화 방법을 Fig. 2에 나타내었다. 용매로 글리콜을 이용하는 글리콜리시스, 메탄올을 이용하는 메탄올리시스, 그리고 물을 이용하는 가수분해가 있다. 다른 방법으로 암모놀리시스, 아미놀리시스 등이 있다. 1950년대 이와 같은 특허가 제기되었고, PET의 화학적 재활용 연구는 반세기가 넘게 이어져 왔다[15,16]. 그 이후, 해중합 방법들의 화학경로를 완전히 이해하기 위하여, 또한 이 화학경로를 사용하여 원하는 제품의 수율을 개선하기 위해 많은 연구가 수행되었다.

2-4. 에너지 회수

폐 PET의 수집이나 분류 및 분리가 어려운 경우, 경제적으로 바람직하지 않는 경우, 그리고 독성이 있거나 처리할 때 위험한 경우, 최고의 폐기물 재활용 방법은 열에너지 형태로 저장된 화학에너지를 복원하는 소각이다. 이것은 소각로라는 특별한 유형의 반응기 내에서 플라스틱의 탄화 수소를 이산화탄소와 물로 변환하는 제어 방식으로 공기 존재 하에 폐자원을 태운다. 폐자원의 연소에 의해 생성된 열은 증기 터빈 발전을 통해 전기를 생성하는데 활용된다. 폐 PET가 실제로 높은 열을 제공하는 에너지원이지만 다이옥신과 같은 독성물질로부터 잠재적인 유해물질이 공기 중으로 나올 수 있어 환경적으로 허용되지 않거나 규제가 엄격하다.

3. PET의 화학 원료화

PET 합성을 위한 단량체로 사용될 수 있는 TPA, DMT와 BHET를 생산하기 위해 여러 가지 PET의 화학 원료화 방법이 개발되었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 화학 원료화 방법 중에서 특히 용매를 가하여 PET 고분자 사슬을 끊어 단량체로 만드는 가용매 반응으로 메탄올리시스, 가수분해, 암모놀리시스, 글리콜리시스, 아미놀리시스, 그리고 기타 다른 방법들이 있다. 알코올리시스에 속하는 메탄올리시스와 글리콜리시스는 비교적 안정적인 온도와 압력하에서 해 중합이 이루어지고 거의 순수한 단량체를 얻을 수 있다[17,18]. 그러나 PET의 분해 속도가 매우 느려서 반응시간을 줄이기 위해 아연 아세테이트와 같은 촉매를 사용하여야 한다. 초임계수를 이용한 가수분해는 촉매를 사용하지 않고 높은 반응 속도를 얻을 수 있으므로 큰 관심을 끄는 방법이지만 400 °C, 30 MPa의 고온, 고압 조건에서 반응이 이루어진다.

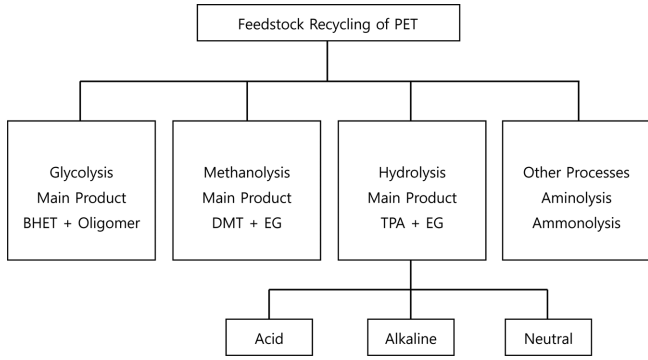


Fig. 3. Feedstock recycling of polyester wastes.

3-1. 메탄올리시스(Methanolysis)

메탄올리시스 공정은 Hoechst(1975), Eastman(1992)과 Dupont(1992) 같은 큰 PET 제조회사뿐만 아니라 보다 작은 PET 회사에서도 이용하고 있다. 근본적으로 PET 메탄올리시스 공정은 공장에서 발생하는 폴리에스터 폐기물의 처리 및 재활용을 위하여 PET 제조업자들에 의해 개발되었다. 메탄올리시스 공정에서 메탄올이 PET 고분자 사슬을 공격하여 고분자 분해를 거쳐 단량체인 DMT와 EG가 생성된다[19]. 이 반응에는 전형적인 에스테르 교환 반응 촉매가 사용되고 그 중 아연 아세테이트가 가장 폭넓게 사용되고 있다[20-22]. PET의 메탄올리시스에 사용되는 다른 촉매로는 마그네슘 아세테이트, 코발트 아세테이트, 이산화 납이 있다(Dimov와 Terlimezyan(1972)). 촉매는 해중합 반응이 끝난 후 활성이 저하되어야 한다. 그렇지 않으면 후속 공정 단계에서 EG와 에스테르 교환반응으로 인한 DMT의 손실이 발생하게 된다.

PET의 메탄올리시스는 180~280 °C의 고온과 20~40 atm의 압력에서 메탄올을 사용하여 PET를 분해하여 PET의 생산 원료인 DMT와 EG를 얻는 방법이다. PET의 글리콜리시스에 의해 얻어진 단량체인 BHET와 비교할 때, DMT는 BHET에 비하여 분리 정제가 용이하기 때문에 훨씬 고순도의 제품을 얻을 수 있다[23]. 그럼에도 불구하고 약간의 유기 불순물이 완벽히 제거되지 않는다. 이로 인해 제품이 원하지 않는 색을 띠는 원인이 된다. Marathe 등(1980)의 연구에 의하면 DMT의 메탄올리시스에서 PET의 수율은 90%를 초과하지 못한 것으로 알려져 있다. 메탄올리시스와 DMT 분리 후 용해된 MHET(methyl(hydroxyethyl)terephthalate)는 여과액에 남는다. 여과액은 11~22%의 MHET를 항상 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.

PET의 메탄올리시스는 300 °C, 80 atm의 초임계 메탄올에서 행해지기도 한다[24]. 이러한 조건 하에서 PET 분해는 액체 메탄올을 사용할 때 보다 더 빨리 분해되고, DMT와 약간의 올리고머가 생산된다. 그러나 이 경우 고온 고압 하에서 반응이 이루어져야 하는 여러 가지 문제점 때문에 일본의 미쓰비시 중공업에서 파일럿 테스트까지 진행되었으나 아직 상용화되지는 못 하였다. 메탄올리시스는 장치비가 크고 원료화 비용이 큰 단점이 있으나 오염된 PET 폐기물을 처리할 수 있기 때문에 보다 싼 PET 폐기물을 사용할 수 있는 장점이 있다. 메탄올리시스의 주요 생산품은 DMT이다. 그러나 대부분의 PET 생산라인은 정제된 TPA에 기반하고 있기 때문에 DMT를 TPA로 전환하는 추가 가수분해 공정이 필요할 수 있다.

3-2. 글리콜리시스(Glycolysis)

글리콜리시스는 PET 분해 방법 중 가장 간단하고 오래된 방법으로

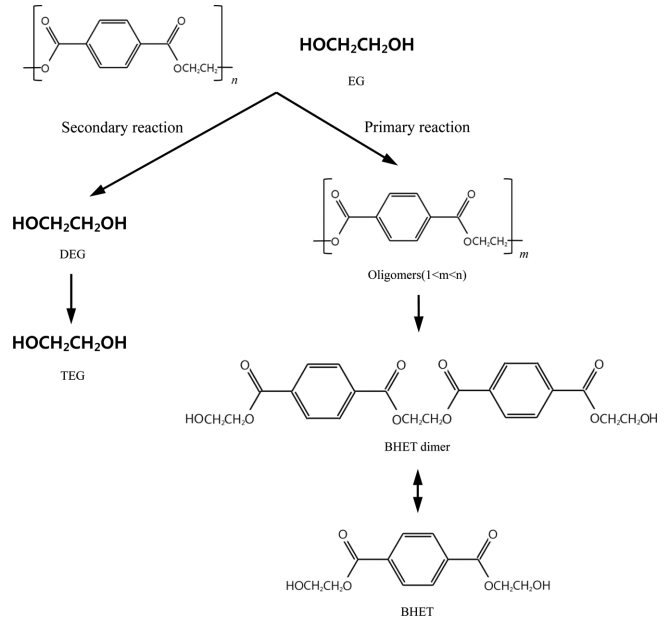


Fig. 4. Route of PET glycolysis.

30년 전에 특허를 받아 상업적 규모로 폭넓게 이용되었다[25,26]. 글리콜리시스 과정을 Fig. 4에 나타내었다. 글리콜리시스는 가압 하에서 그리고 온도범위 180~240 °C 사이에서 과량의 글리콜 또는 EG를 첨가하여 BHET를 생성시킨다. 생성된 BHET는 가압 하에서 용융여과를 이용하여 정제를 하여 고순도화시킨 후 중합과정을 거쳐 새로운 PET 고분자를 제조할 수 있다. 글리콜리시스 공정은 일반적으로 아연이나 리튬 아세테이트 촉매의 존재 하에서 이루어지고, 초기의 폐 PET의 색상이 변화하지 않고 유지된다[27]. PET 글리콜리시스의 메커니즘은 먼저 고분자로의 글리콜의 확산, 이 확산 침투에 의한 고분자의 팽창, 에스테르 결합을 가진 글리콜의 반응으로 이루어진다[28]. 반응 속도는 고분자 표면적에 비례하기 때문에 초기의 폐 PET는 분쇄에 의해서 작은 크기의 분자로 만들어 주는 것이 유리하다. 글리콜리시스 공정은 PET 생산라인과 쉽게 통합할 수 있어 회수된 BHET를 virgin BHET와 혼합할 수 있다. 그러나 오염의 위험성이 높기 때문에 일관된 품질을 유지하기 위해서는 세심한 관리가 필요하다. 또한 글리콜리시스에 의해 제조된 BHET와 올리고머 용액은 결정화와 증류 같은 기존의 기술로는 정제하기가 매우 어렵다.

3-3. 가수분해(Hydrolysis)

폐 PET를 화학적으로 처리하는 또 다른 방법은 PET를 TPA와 EG로 가수분해하는 것이다[29,30]. 가수분해 공정은 산성 가수분해, 알칼리 가수분해, 중성 가수분해로 분류된다[31]. 이러한 화학적 재활용 방법으로 얻어지는 TPA의 순도와 물성이 일반적인 PET 직접 중합에서 사용될 수 있을 정도가 되도록 하는 것이 중요하다. TPA는 보통 아세트산과 같은 용매를 사용한 재결정을 통해 정제되며, 가수분해 제품 중의 불순물을 제거하기 위한 여러 가지 다양한 방법들이 있다. 가수분해 방법의 장점으로는 40 wt%까지 오염된 PET를 처리할 수 있다는 것이다. 단점으로는 공정의 경제성이 최종 제품의 생산량, 속도, 시장에 민감하고 TPA는 낮은 용해도와 낮은 증기압을 갖고 있기 때문에 정제가 어렵다는 것이다. 또한 글리콜리시스나 메탄올리시스에 비해 반응이 느리다는 단점도 갖고 있다.

3-3-1. 산성 가수분해

산성 가수분해공정은 압력이 걸리지 않은 장치에서 일어나는 공정이며 외부에서 열에너지 공급 없이 수행된다. 비록 다른 농축된 무기산의 응용이 가능하지만 산성 가수분해는 농축된 황산을 자주 이용한다. 산성 가수분해 방법을 이용하는 PET 재활용 공정에서는 농축된 황산(최소 87 wt%)이 이용된다. 첫 단계에서 폐 PET는 85~90 °C, 60~93 °C 또는 실온에서 87% 보다 낮은 농도의 황산과 혼합시킨다. 용해과정 후 TPA와 EG로의 PET 분해 결과, 유성의 점성의 용액이 얻어진다. TPA를 중화시키고 pH를 7.5~8로 올리기 위해 수산화나트륨 용액을 첨가한다. 이 혼합물은 맨 처음 냉각수로 희석되고, 그 후 pH 11을 얻기 위해 알칼리를 첨가하였다. 얻어진 용액은 어두운 색을 띠고, 물, 황산 나트륨, EG 혼합물에 녹아있는 나트륨 염 형태의 TPA를 포함하고 있다. 소량의 불용성 불순물과 수산화나트륨은 종래의 방법을 통해 여과시킨다. 필요하다면 이온교환 컬럼을 이용한 여과로 색상을 제거할 수 있다. 다음 처리 단계는 TPA를 재침전시키기 위해서 황산 또는 질산을 이용하여 pH 0~3, 2.5~3, 6~6.5로 용액을 산성화한다. 여과 후에 물로 세척하고 건조하면 순도 99% 이상의 TPA가 얻어진다.

농축된 황산에 의한 PET 가수분해의 큰 결점은 내부식성이 강한 반응기를 사용해야 한다는 점과 많은 폐 액상이 생성된다는 것이다. 이런 결점은 묽은 황산용액(67.7 wt%)을 사용하여 해결할 수 있다. 묽은 황산을 사용하는 공정에서 황산은 회수되어 재사용된다. 그러나 농축 황산 공정에 비해 1~6시간으로 반응 시간이 증가하고, 공정은 훨씬 더 높은 온도인 150 °C에서 실행해야 하며, 사용된 고압 장치는 과량의 묽은 산을 사용해야 하기 때문에 부피가 커야 하는 문제점이 있다. 반응 종결 후 PET 잔여물과 TPA는 여과를 통해 분리하고, 여과물은 TPA를 용융염으로 전환되도록 하고 5 M NH₄OH로 처리한 후 녹지 않고 남아 있는 미반응 PET는 여과를 통해 분리한다. 여과액 속에 용융염으로 존재하는 TPA는 황산을 첨가하여 침전시킨다.

3-3-2. 알칼리 가수분해

PET의 알칼리 가수분해는 보통 4~20 wt% 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 또는 암모니아 수용액을 사용하여 수행된다. 여러 실험 결과에 따르면 불순물이 40 wt%까지 포함된 폐 PET를 가수분해 반응을 통하여 처리할 수 있다. 반응은 느리게 진행되므로 해리상수 K>10⁻⁵ 이상인 아민이 이 반응을 빠르게 하는데 사용될 수 있다. 수산화 나트륨 촉매를 사용하는 공정은 100~250 °C의 온도에서, 또한 1~2 MPa 또는 대기압에서 수행된다. 이 때 알칼리 용액의 농도는 3~20 wt%이다. 하지만 산업 공정에 적용할 정도의 반응 속도를 얻기 위해 가수분해는 PET 고분자의 녹는점 이상의 온도에서 수행되어야 한다. 반응혼합물에서 생성된 TPA 염의 용해도를 감소시키기 위해서 수용액을 사용하는 대신에 알코올이 사용될 수 있다. PET의 알칼리 가수분해 공정에서 생성되는 TPA 불순물은 산화시키는 단계를 추가하거나 불용성 형태로 만듦으로써 현저히 감소시킬 수 있다. 4가의 수산화암모늄이나 해중합을 가속시키는 비 이온 표면활성제를 사용하여 공정 성능을 추가적으로 증진하는 것이 가능하다.

3-3-3. 중성 가수분해

1960년대부터 폴리에스테르 반응에 의한 분해가 알려졌지만, 불과 지난 10년 전부터 중성 pH와 200~300 °C의 온도에서 PET와 물의 가수분해가 집중적으로 연구되었다[31]. 물 또는 스팀을 사용하여 실험

행되고 일반적으로 200~300 °C의 온도, 1~4 MPa의 압력에서 수행된다. PET와 물의 무게 비율은 1:2에서 1:12로 조건에 따라 달라진다. PET의 가수분해는 고체보다 용융 상태에서 훨씬 더 빨리 진행되는 것으로 확인되었다. 이에 따라 245 °C 보다 더 높은 온도에서는 가수분해방법을 이용하여 PET를 해중합하는 것이 유리하다. 촉매는 일반적인 에스테르 교환 반응 촉매를 사용하는 것이 가능하며, 알칼리-금속 아세테이트들이 좋은 촉매로 알려져 있다. 중성 가수분해 방법은 산성이나 알칼리 가수분해에 대한 일차적인 결점을 없애준다. 즉 처리하기 힘든 상당량의 무기염이 형성되지 않고 농축된 산과 알칼리의 사용으로 인한 장치의 부식도 발생하지 않는다. 생성물의 순도는 산성이나 알칼리 가수분해를 이용한 생성물의 순도보다 나쁘고, 훨씬 더 많은 복잡한 세정 공정을 필요로 한다.

3-4. 암모놀리시스(Ammonolysis)

PET를 분해하는 메탄올리시스, 글리콜리시스, 가수분해 반응에 대해 많은 연구가 이루어져 있지만 이러한 방법들은 높은 압력과 높은 온도 등의 어려운 조건을 필요로 한다. 제한적이지만 암모놀리시스와 아미놀리시스는 이를 완화할 수 있다는 점에서 폐 PET 재활용에 큰 기여를 할 수 있다. Fig. 5에 암모놀리시스 반응을 나타냈다. PET에 무수 암모니아를 반응시키면 고분자 분해의 결과로 TPA 아미드가 만들어진다. TPA 아미드는 에틸렌 글리콜 환경에서 PET에 무수 암모니아의 작용에 의해 생성된다. 이것은 terephthalic acid nitrile로 변환되고 나아가 P-xylylendiamin 이나 1,4-bis(aminoethyl) cyclohexan 으로 변환될 수 있다. 이 공정은 120~180 °C 온도 범위에서 약 1 MPa의 압력 하에 1~7시간 동안 반응시키고 반응이 완결된 후, 생성된 아미드를 걸러 물로 세척한 후 80 °C의 온도에서 건조한다[32]. 이 공정은 90% 이상의 수율과 적어도 99% 이상의 생성물 순도를 갖는다. PET 암모놀리시스의 저압방법은, 에틸렌 글리콜 환경에서 분해 촉진물질(degradation agent)로 암모니아를 사용하고 있다. 이 공정은 0.05 wt%의 아연 아세테이트 촉매를 사용하였고 70 °C의 온도에서 PET와 암모니아가 1:6의 비율로 반응이 진행된다. 그 결과 TPA 아미드는 약 87%의 수율로 생성된다.

3-5. 아미놀리시스(Aminolysis)

아미놀리시스 공정은 고분자 PET의 화학적 재활용에 거의 사용되지 않는다. 특히 초고분자 물질의 재활용에는 더욱 그렇다. 그래서 아미놀리시스에 의한 PET 섬유 또는 분말의 부분 표면 분해에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재는 산업규모에까지 적용되고 있다[33]. 이러한 개질 공정은 섬유의 채색을 향상시키고 관련 기술에

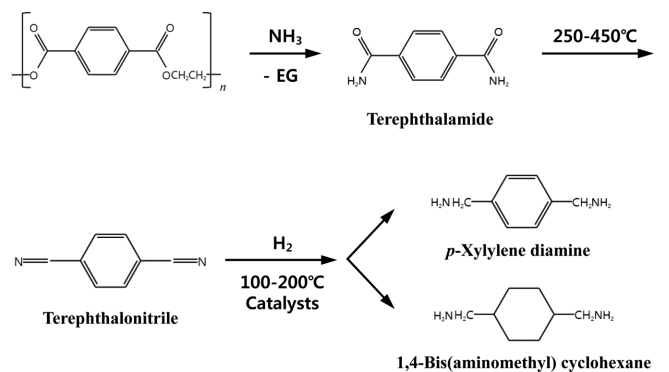


Fig. 5. Route of PET ammonolysis.

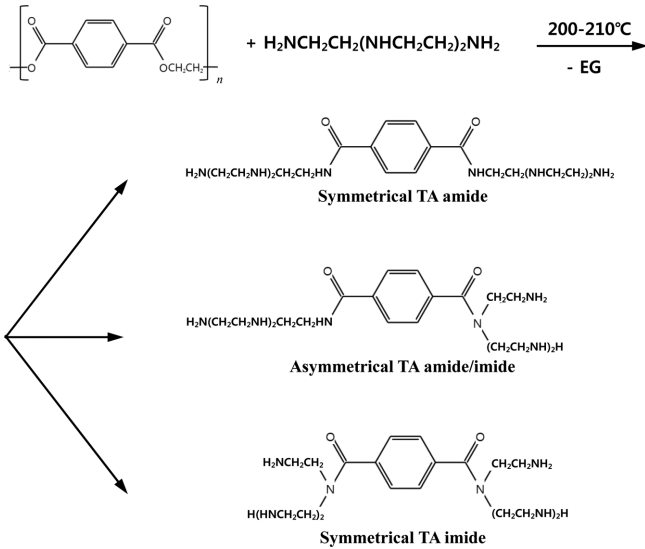


Fig. 6. Route of PET aminolysis.

도 도움이 된다. 대부분의 PET 아미놀리시스 공정에서 고분자는 분말 또는 섬유 형태의 형태이다. 반응은 일반적으로 20~100 °C 온도범위에서 자주 사용되는 methylamine, ethylamine 그리고 ethanalamine 등의 1차 아민을 이용하여 실시된다. 무수 n-butylamine은 21 °C의 온도에서 아미놀리시스의 촉진제로 사용된다. 아미놀리시스의 과정을 Fig. 6에 나타내었다.

아미놀리시스는 PET 화학적 분해 기술로서 다른 기술에 비해 거의 연구가 이루어지지 않았다. 하지만 Arylamine, morpholine, hydrazine, 그리고 polyamine 등을 이용한 폐 PET의 해중합이 연구되고 있다. 폐 PET를 과잉의 arylamine과 함께 170 °C, 2 Mpa의 조건에서 2시간 동안 처리하고 N'-bisallyl terephthalamide을 넣는다. PET의 수율은 TPA와 EG의 아미노 단량체에 해당한다. Sulkowski 등(2000)은 최근 morpholine과 hydrazine을 이용한 PET 아미놀리시스의 제품을 연구하였다[34]. 그들은 morpholine에 의해 분해된 PET는 거의 대부분이 N-bismorpholine terephthalamide을 포함하는 것을 발견하였고 반면에, hydrazine에 의해 아미놀리시스된 생성물은 TA와 EG의 올리고머 유도체와 TA의 유기 화합물로 이루어져 있다는 사실을 확인하였다. 이러한 연구들의 대부분은 PET 분해에 초점을 맞추고 있다.

3-6. 복합(Hybrid) 화학적 재활용 방법

PET 분해의 몇 가지 복합 사슬 분해 방법[35,36] 중 메탄올리시스-가수분해 복합 공정과 글리콜리시스-가수분해 복합 공정이 가장 중요하고 관련된 몇몇 산업의 예를 다음에 설명하였다.

Socrate와 Vosa(1995)는 폐 PET로부터 TPA와 EG의 회수를 위한 메탄올리시스와 가수분해 복합 공정에 대하여 연구하였다. 이 복합 공정은 섬유 생산이 가능한 수준의 테레프탈산을 생산할 수 있다. 공정은 다음 단계로 구성된다: (i) 대기압조건에서 과열된 메탄올(230~250 °C)을 용융된 PET에 주입하여, PET 고분자를 단량체인 DMT와 EG를 생성시킨다. (ii) 이중 메탄올과 단량체 증기를 연속 제거하고 EG와 DMT 혼합물은 응축시킨다. (iii) 증류를 통하여 응축된 EG와 DMT 혼합물에서 EG를 제거한다. (iv) 일정 시간 동안(30분) 8 MPa의 압력과 150 °C 이상의 온도에서 증류 잔여물을 가수분해한다. (v) 여과를 통해 TPA를 회수한다. (vi) 혹은 여과된 TPA를

결정화시킬 수 있다.

글리콜리시스-메탄올리시스 복합공정은 1991년에 Eastman Co.에 의해 개발되었다. 이 공정은 두 단계로 이루어진다. 첫 단계는 PET 폐기물을 부분 글리콜리시스(partial glycolysis)를 거쳐 용해된 용액에 PET 폐기물을 용해시킨다. 이렇게 함으로써 PET 폐기물을 용해하는데 필요한 상당량의 에너지를 절감할 수 있다. 이 방법은 높은 압력의 메탄올리시스와 연관된 어려움을 최소화한다. 두 번째 단계에서는 과열 메탄올 증기를 반응 혼합물로 주입하여 메탄올리시스 반응을 일으키고 이를 통하여 DMT가 생성된다. 생성된 DMT는 기체 상태로 제거된다. 이 때 반응 혼합물은 메탄올을 액체 상태로 유지시키기 위해 필요한 압력보다 낮게 유지된다. DMT와 알코올들이 기체 상태로 제거되고 불순물은 반응 혼합물과 함께 액체상태로 남아 있기 때문에 기존의 액체 메탄올리시스에 비하여 더 오염된 PET를 처리할 수 있다.

4. PET 폐자원의 화학원료화 산업기술 동향

매년 1천만 톤 가까이 배출되는 폐 플라스틱은 매립 처분장의 잔여 용량이 급감하고 있고 소각에 의한 온실가스나 독성물질 등의 환경부하 물질을 발생시킨다. PET의 회수율 또한 약 20%에 그치고 나머지 양은 소각이나 매립으로 처리되고 있는 실정이다. 폐 PET를 자원화하는 자원 순환형 시스템이 구축된다면 환경적인 이점뿐 아니라 경제적인 장점도 갖는다. 따라서 세계적으로 PET를 재활용하여 자원화하는 기술이 개발되고 있고, 이를 산업 규모까지 확장시키고 있다.

4-1. Teijin Process(Glycolysis-Methanolysis)

일본의 (주) 테이진은 글리콜리시스와 메탄올리시스의 복합공정을 통해 연간 90,000톤의 PET 수지를 생산할 수 있다. 테이진 그룹은 테이진 파이버가 bottle용 PET 수지를 생산하고 테이진 화학이 판매를 담당하고 있다. 테이진 파이버는 2000년 PET 병의 화학적 재활용 기술을 확립하였다. Fig. 7에 이 공정에 대하여 자세히 나타내었다. 회수된 PET 병을 EG와 글리콜리시스 반응을 통해 해중합하여 crude

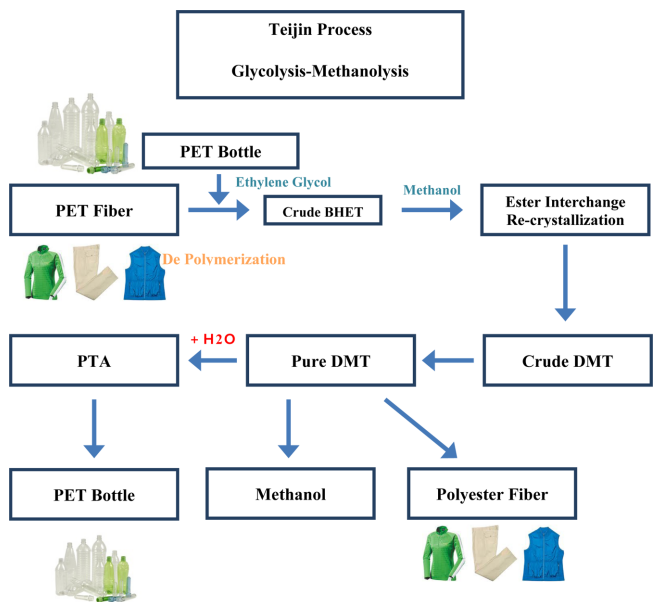


Fig. 7 Flowsheet of Teijin process.

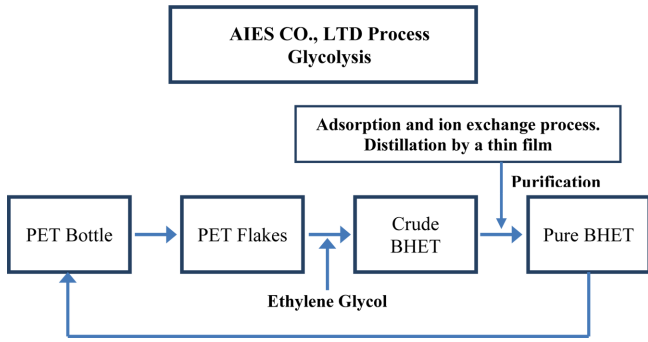


Fig. 8 Flowsheet of AIES Co., LTD process.

BHET를 만든 후 메탄올리시스 반응을 거쳐 DMT 를 얻는다. 이렇게 얻어진 crude DMT를 고순도화 하고 가수분해 공정을 거쳐 PTA (purified terephthalic acid)를 얻는다. 단량체 PTA를 용액중합, 고상 중합을 통하여 bottle용 PET 수지를 만드는 것으로 PTA 이후의 공정은 석유화학 공정과 동일하다. 이 회사는 PET film, GF 강화 PET, PET의 화학적 재활용을 검토 중에 있어 폴리에스터의 종합적인 재활용 사업을 구축하는 계획을 진행하고 있다.

4-2. AIES CO., LTD Process(Glycolysis)

아이에스법은 회수 PET 병을 다른 수지, 다른 수지, 금속 등을 분별한 후, 분쇄공정 등을 거쳐 EG와 촉매를 넣고 글리콜리시스 공정을 통하여 crude BHET를 만들고, 이를 흡착, 이온교환, 박막증류를 통하여 고순도 정제하고, 용액중합, 고상 중합을 거쳐 bottle용 수지를 제조한다. PET 처리 능력은 27,500 톤, 생산능력은 23,300 톤이다. Fig. 8에 아이에스 공정의 개략도를 나타내었다.

4-3. Suntory B to B Process

일본음료업계 최초로 PET 병의 B to B 기계적 재활용 시스템을 구축하였다. 이 시스템은 시장에서 회수된 PET 병을 원료로 하여 새로운 PET 병을 재생한 Re-PET 형태의 병으로 2011년 5월 이후 회사의 주력 제품으로 도입되기 시작했다. B to B는 bottle to bottle의 약자로서, PET 병을 재활용하여 새로운 PET 병을 재생한다는 의미이다. 일본 국내에서는 회수된 PET 병이 의류용으로 재활용되고 있으나 대부분 자원으로 중국 등 해외로 수출되고 있는 실정이다. Suntory는 일본에서 처음으로 재축합 중합 플랜트를 도입하여 회수한 PET 병을 세정, 고온으로 용해, 여과를 실시하는 방법으로 고품질의 재생 PET수지를 생산하였고 재축합 중합반응은 유기화합물이 서로 분자 내에서 물과 같은 작은 분자를 제거하면서 결합하고 분자들이 연속적으로 연결되어 고분자가 생성된다. 진공환경이라는 특수한 조건에서 순수한 PET 수지 이외의 성분이 가스화되어 혼입되어 있던 화학물질 등의 이물질도 제거할 수 있기 때문에 고품질의 재생 PET 수지가 생산 가능하다. 이런 재축합 중합반응에 의해 생산되는 PET 수지는 USFDA, 독일의 프라운호퍼 등에서 식품포장재 원료의 안전기준을 통과하였다. 향후에는 기계적재활용 PET 수지의 함량을 높여가고, 동시에 기존의 화학적재활용으로 재생한 PET 수지도 사용하여 PET 병 100% B to B 재활용을 목표로 하고 있다.

4.4. 국내 기술 개발 현황

여러 가지 다양한 폴리에스터 폐기물(필름, 섬유, 수지, 병 등)의

발생량이 증가하고 있으며 이에 따라 이를 처리할 수 있는 화학 원료화 기술 개발의 필요성이 증대되고 있다. PET 폐기물이 깨끗한 상태이면 기계적 재활용을 통해 PET 후레이크(flake, 박편상 고체) 또는 펠렛으로 제조하고 있다. 그러나 오염 또는 이물질이 함유되었거나 물성이 저하된 저급 폐 PET는 물질 재활용이 불가능하여 소각 또는 매립을 통하여 버려져 자원이 낭비되고 있는 실정이다. 따라서 저급의 폴리에스터 폐기물(필름, 섬유, 용기 등)을 경제적으로 처리할 수 있는 공정 개발이 필요하다[37]. 또한 다양한 폐기물 처리가 가능하도록 함으로써 폐기물 원료의 유연성을 확보하고, 생산기술을 향상시켜 생산성 및 경제성의 증대를 이루고, 또한 원료화 제품을 다양화, 고부가가치 함으로써, 즉 판매 제품을 다양화하여 시장 안전성을 갖도록 하는 종합적이고 체계적인 기술 개발이 필요하다.

충남대 연구팀[38]과 (주) 시온텍은 물리적 재활용이 어려운 저급 폴리에스터 폐기물을 화학 원료화하는 공정 기술을 개발하고 있다. 이를 위해 1) 유색 용기, 폐자기 필름, 울리고머 슬러지, 공중합체 등의 다양한 폐폴리에스터를 전처리 및 화학 원료화하고, 2) 원료화 공정의 수율과 생산속도를 높이는 한편, 3) 이렇게 생산된 원료화 제품의 다양화와 고부가가치를 세부목표로 하여 연구를 진행하고 있다. 충남대 공정은 맥주병을 포함한 유색 용기, 폐자기 필름, 울리고머, 슬러지, CHDM(cyclohexanedimethanol) 공중합체를 전처리, 원료화할 수 있다. 특히 폐자기 필름의 경우, 자기성분을 분리할 수 있으며, 분리된 자기성분은 자성을 그대로 유지하였다. 따라서 폴리에스터의 재활용과 함께 자기성분의 재활용도 이루어진다고 볼 수 있다. 원료화 공정은 메탄올리시스와 글리콜리시스의 혼합공정으로 이루어져 있다. 이는 해중합 방법인 메탄올리시스와 글리콜리시스가 각각의 장단점을 보유하고 있기 때문에 이들의 혼성공정은 둘의 장점을 취할 수 있다. 즉 메탄올리시스는 제품인 DMT의 정제가 쉽다는 점이다. 따라서 원료화 제품의 순도를 보장할 수 있다는 장점이 있다. 또한 글리콜리시스는 다양한 폐 폴리에스터를 처리할 수 있도록 해주며, 분자량이 큰 고분자를 저분자량의 울리고머로 만들어 주기 때문에 메탄올리시스가 용이하게 되어 메탄올리시스 시간이 줄어들게 되어 생산성이 증가한다. 이와 같은 혼성공정의 채택과 조업조건의 최적화 등의 작업을 통하여 획기적인 생산성 증대가 이루어졌다. 또한 이렇게 얻어진 DMT는 (주) 휴비스와 (주) 웅진케미컬의 분석 결과 우수한 것으로 나타났으며, 현장 중합테스트를 통과하여 이 공정에서 얻어진 DMT가 폴리에스터 공장에 원료로 공급될 수 있음을 보였다. 또한 현재의 많은 폴리에스터 합성공장은 TPA를 원료로 사용하고 있기 때문에, DMT를 TPA로 변환시키는 공정을 개발하였다. 이 공정은 반응중류를 이용하여 기존 회분식 공정의 단점인 과량의 물 사용, 낮은 전환율의 단점을 해결한 것이다.

5. 결 론

폐 PET는 병, 섬유, 필름 등 다양한 출처에서 발생되고 플레이크 형태나 펠렛 형태처럼 다양한 모양과 색깔을 갖고 있다. 또한 오염된 정도도 각각 다르다. PET를 포함한 폐 폴리에스터의 재활용은 여러 가지 방법으로 수행되는데 크게 물리적인 것과 화학적인 것으로 분류된다. 물리적 재활용은 PET 클립이나 플레이크 형태로 이용하는 것이고 화학적 재활용은 화학반응을 통하여 순수한 PET로 원료화시키는 것이다. 그 중 PET 원료로 재사용하는 화학적 재활용 방법이 가장 성공적이고 널리 이용되고 있다. PET의 화학적 재활용은 가

용매 반응을 통한 고분자 내의 사슬의 분해를 통해 단량체를 얻는다. 폐 PET의 화학적 원료화 방법의 주요 장점은 다음과 같다. (i) 모노머와 올리고머의 정제를 통하여 고분자 체인으로부터 관련 불순물을 제거할 수 있다. (ii) virgin과 같은 원료화 제품을 만들 수 있기 때문에 높은 가격 경쟁력을 갖는다. (iii) 폐 PET 처리의 높은 유연성을 갖는다.

이러한 화학적 분해 방법을 통해 폴리에스터 제조의 단량체로 사용될 수 있는 TPA, DMT와 BHET를 생산하는 공정들이 개발되었다. 그러나 화학 원료화 공정은 규모가 크고, 투자비가 많이 든다는 단점이 있다. 이 같은 문제는 처리 용량을 늘리고 다양한 폐자원을 처리할 수 있는 공정을 개발함으로써 극복할 수 있다. 미국에 경우 Eastman Kodak, Dupont 등에서 화학적 재활용에 대해 지속적인 관심을 갖고 연구를 수행하고 있고 일본의 경우도 (주) 테이진 등이 종합적인 재활용 사업 구축과 같은 장기적이고 꾸준한 노력을 기울이고 있다. 또한 국내에서도 각종 폴리에스터 폐기물을 효율적으로 처리하여 섬유를 제조할 수 있는 수준의 순도의 DMT를 제조하는 기술이 개발되었다.

현재 국내에서는 PET 폐기물이 깨끗한 상태이면 기계적 재활용을 통해 PET 후레이크(flake, 박편상 고체) 또는 펠렛으로 제조하고 있다. 그러나 오염 또는 이물질이 함유되었거나 물성이 저하된 저급 폐 PET는 기계적 재활용이 불가능하여 소각 또는 매립을 통하여 버려져 자원이 낭비되고 있는 실정이다. 따라서 이와 같은 저급의 폴리에스터 폐기물(필름, 섬유, 용기 등)을 경제적으로 처리할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 또한 원료화한 저급 폴리에스터 폐기물을 다양화하고 이렇게 원료화된 제품을 보다 고부가화하여 경제성을 높이는 기술 개발도 필요하다. 이와 같은 기술들의 개발을 통하여 재활용이 가능한 유용자원을 폐기하여 생기는 환경적인 문제와 경제적인 손실을 극복할 수 있고, 더 나아가 소중한 PET 자원의 이용 효율을 높여 궁극적으로 자원 순환형 시스템을 구축할 수 있다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발 사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: GT-11-C-01-250-0).

References

- Jansen, J. W., Holman, J. L. and Stephenson, J. B., "Recycling and Disposal of Waste Plastics," *Ann Arbor Science*(1974).
- Carraher, C. E., "Polymer Chemistry," *Marcel Dekker Inc., New York*(2000).
- 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).
- Imran, M., Lee, K., Imtiaz, Q., Kim, B., Han, M., Cho, B. and Kim, D., "Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 824-828(2011).
- 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).
- Han, M., Kang, K. S. and Song, J. K., "Chemical Recycling Technology from Polyester Wastes," *Elastomers and Composites*, **47**(2), 96-103(2012).
- Sinha, V., Patel, M. R. and Patel, J. V., "Pet Waste Management by Chemical Recycling: a Review," *J. Polym. Environ.*, **18**, 8-25(2010).
- Han, M. W., "Chemical Recycling of PET Waste," *Journal of the Research Institute of Industrial Technology*, **21**(1), 139-146(2006).
- Hwang, H. D., Kim, B. K., Woo, D. S. and Han, M. W., "Depolymerization of PET by Ethylene Glycol," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(6), 683-687(2009).
- Hopewell, J., Dvorak, R. and Kosior, E., "Plastics Recycling: Challenges and Opportunities," *Phil. Trans. R. Soc. B*, **364**, 2115-2126(2009).
- Sulkla, S., Harad, A. and Jawale, L., "Recycling of Waste PET Into Useful Textile Auxiliaries," *Waste manage.*, **28**, 51(2008).
- Kurokawa, H., Ohshima, M., Sugiyama, K. and Miura, H., "Methanolysis of Polyethylene Terephthalate in the Presence of Aluminium Isopropoxide Catalyst to form Dimethyl Terephthalate and Ethylene Glycol," *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 529(2012).
- Wan, B. Z., Kao, C. Y. and Cheng, W. H., "Kinetics of Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) in a Potassium Hydroxide Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 509(2001).
- Kim, J., Jeong, D., Son, C., Lee, Y., Kim, E. and Moon, I., "Synthesis and Applications of Unsaturated Polyester Resins Based on PET Waste," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 1076(2007).
- Mandoki, J. W., "Depolymerization of Condensation Polymers," *U.S. Patent*, **4**, 605-762(1986).
- Gamble, W. J., Naujoksa, A. A. and Debrum, B. R., "Process of Recovering Components from Scrap Polyester," *U.S. Patent*, No. 298,860(1994).
- Grzebierek, K. and Wesolowski, J., "Glycolysis of PET Waste and the Use of Glycolysis Products in the Synthesis of Degradable co-polyesters," *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, **12**, 19-22(2004).
- Achillas, D. and Karayannidis, G., "The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development," *Water Air Soil Pollut.: Focus*, **4**, 385-396(2004).
- Lee, J. H., Cho, I. P., Jo, S. H., Cho, M. J., Han, M. W. and Kang, K. S., "Transesterification of Dimethyl terephthalate with Ethylene Glycol," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(1), 144-150(2013).
- Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X. and Zhang, S., "Degradation of Poly(ethylene terephthalate) Using Ionic Liquids," *Green Chem.*, **11**, 1568-1575(2009).
- Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., Zhang, S. and Zhang, Y., "Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by Ionic Liquids," *Eur. Polym. J.*, **45**, 1535-1544(2009).
- Goto, M., Koyamoto, A., Kodama, T., Hioue, T., Nagaoka, S. and MCooy, B. J., "Degradation Kinetics of Polyethylene Terephthalate in Supercritical Methanol," *AIChE J.*, **48**, 136(2002).
- Sulkla, S. and Kulkarni K., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste," *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1765-1770(2008).
- Daniel, P. and Tadeusz, S., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373(1997).
- Viana, M. E., Riul, A., Carvalho, G. M., Rubira, A. F. and Muniz, E. C., "Chemical Recycling of PET by Catalyzed Glycolysis: Kinetics of the Heterogeneous Reaction," *Chem. Eng. J.*, **173**, 210(2011).

26. Chen, J. and Chen, L., "The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate);" *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 35-40(1999).
27. Sulkla, S. and Harad, A., "Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers;" *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 513-517(2005).
28. Brown, G E., Jr.; O'Brien, R. C., "Method for Recovering Terephthalic Acid and Ethylene Glycol from Polyester Materials;" *U.S. Patent.*, No. 3,952,053(1976).
29. Launay, A., ThomINETTE, F. and Verdu, J., "Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate): a Kinetic Study;" *Polym. Degrad. Stab.*, **46**, 319 (1994).
30. Campanelli, J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G., "A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures;" *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443(1993).
31. Carta, D., Cao, G. and D'Angeli, C., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis;" *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **10**(6), 390-394(2003).
32. Mittal, A., Soni, R. K., Dutt, K. and Singh, S., "Scanning Electron Microscopic Study of Hazardous Waste Flakes of Polyethylene Terephthalate (PET) by Aminolysis and Ammonolysis;" *J. Hazard. Mater.*, **178**, 390-396(2010).
33. Jain, A. and Soni, R. K., "Spectroscopic Investigation of end Products Obtained by Ammonolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste in the Presence of Zinc Acetate as a Catalyst;" *J. Polym. Res.*, **14**(6), 475-481(2007).
34. Sulkowski, W., Ossowski, J. and Makaruka, B., "Aminolysis of Waste Poly(ethylene terephthalate);" *Ser Conferences, Plastics Recycling*, 117-123(2000).
35. Awaja, F. and Pavel, D., "Recycling PET;" *Eur. Polym. J.*, **41**(7), 1453-1477(2005).
36. Dayang, R., Ahmad, I., "Chemical Recycling of PET Waste from Softdrink Bottles to Produce a Thermosetting Polyester Resin;" *Malaysian Journal of chemistry*, **8**, 22-26(2006).
37. Song, H., Park, Y. and Hyun, J., "Optimization for the Minimum Reaction time of PET Esterification;" *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 369(1996).
38. Cho, I. P., Lee, J. H., Jo, S. H., Cho, M. J., Han, M. W. and Kang, K. S., "Transesterification Kinetics of Dimethyl Terephthalate with 1,4-butanediol;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **51**(1), 58-67(2013).