



## 폴리에스터 폐자원의 화학적 재활용기술

한명완<sup>†</sup> · 강경석\* · 송재경\*

충남대학교 화학공학과, \*㈜시온텍

접수일(2012년 5월 9일), 수정일(2012년 5월 18일), 게재확정일(2012년 5월 23일)

### Chemical Recycling Technology from Polyester Wastes

Myungwan Han<sup>†</sup>, Kyungsuk Kang\*, and Jaekyung Song\*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

\*Siontech

(Received May 9, 2012, Revised May 18, 2012, Accepted May 23, 2012)

**요약** : 본 논문에서는 PET를 재활용하는 최근의 기술들을 소개한다. PET가 광범위하게 사용되고 또한 썩지 않기 때문에 환경 문제를 야기하고 또한 이 물질의 폐기 및 소각은 경제적 손실이기도 하다. PET의 화학적 재활용은 이 폐기물들을 유용한 원료물질로 전환하여 PET를 재생산하는 것이 가능하게 한다. PET의 화학적 재활용은 글리콜에 의한 글리콜리시스, 메탄올에 의한 메탄올리시스, 물에 의한 가수분해 등의 반응에 의한 PET 고분자 사슬의 분해가 이루어지고, 분리정제 과정을 거쳐 MEG, DMT, PTA와 같은 단량체 혹은 폴리에스터 올리고머로 만들어진다. 이 물질들은 폴리에스터를 합성하는 데 사용될 수 있다.

**ABSTRACT** : This paper reviews recent technologies for recycling poly (ethylene terephthalate) wastes. Wide application and non-biodegradability of the PET creates huge amounts of waste and disposal, leading to an environmental problem and economic loss. Chemical recycling can be a promising technology to deal with these problems by converting the waste into useful feedstock material for polyester production. Chemical recycling of polyethylene terephthalate are processes where the PET polymer chain is destructed by the impact of glycol (MEG) causing glycolysis, methanol causing methanolysis or water causing hydrolysis. After intensive purification polyester oligomers or the monomers MEG, dimethyl terephthalate (DMT) or purified terephthalic acid (PTA) are received which are re-used to produce polyester products.

**Keywords** : polyester wastes, feedstock recycling

### I. 서 론

PET(polyethylene terephthalate)는 결정성이 크고 용융점이 높아 섬유로서 뿐만 아니라 필름, 병, 사출형 재료 등에도 사용되고 있다. 특히 병으로 사용되는 PET의 특성으로는 무게가 가볍고 강도가 커서 깨어지지 않으며, 우수한 투명성, 기체 내투과성, 내약품성등과 내용물의 높은 품질 유지성으로 인한 식품의 위생성과 안전성 등이 인정되고 있다.

PET의 재활용은 주로 고분자 병의 포장재에 폭넓게 사용되면서 관심이 증가하였다. 섬유, 필름, 보틀을 위해 생산되는 폴리에스터 시장규모는 2008년도에 연간 5,300 만톤 규모이다. 전체의 60%가 섬유, 31%가 보틀 및 포장용기에, 9%가 필름 및 다른 적용들에 사용된다. Figure 1에 맥주병, PET 올리고

머, 폐자기 필름, PET 공중합체 폐기물, PET 병등 각종 폴리에스터 폐기물을 보였다. PET를 재활용하는 방법에는 크게 두 가지 방법이 있다. 물리적 재활용은 폴리에스터 클립이나 플레이크 형태로 이용하는 것이고, 화학적 재활용은 화학반응을 통하여 폴리에스터 원료를 회수하는 것이다. 그중 화학적 재활용이 경제적, 환경적으로 가장 바람직한 방법으로 알려져 있다. 사용 후 버려지는 폐폴리에스터를 다시 화학 원료화하는 것은 경제적인 뿐 아니라, 환경적인 측면에서 매우 중요하다. Figure 1에 화학적 재활용이 가능한 다양한 PET 폐자원을 나타내었다.

PET는 화학반응에 의해서 단량체로 분해되고 생성된 단량체는 PET 제조의 원료물질로 재사용될 수 있다. 분해에 의해 생성된 단량체들은 최초의 고분자 합성에 이용되는 단량체와 동등한 성질을 갖는다. 따라서 분해로 얻은 단량체로 제조된 PET와 순수 모노머로부터 생성된 PET의 성질과 품질은 같을 것으로 기대된다. 이러한 이유로, 폐 PET는 분해되어 원료물

<sup>†</sup>Corresponding Author. E-mail: mwhan@cnu.ac.kr

질을 회수하고 회수된 원료는 다시 조합되어 수지의 성질을 잃지 않은 고분자로 합성되어 시장에 유통된다.

폴리에스터의 화학적 분해는 시장에서 가장 일반적인 폴리에스터인 PET에 적용되어 왔다. Figure 2에 보인 것처럼 PET는 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)의 축합에 의한 또는 dimethyl terephthalate (DMT)와 EG 반응에 의한 두 가지 경로로 생산할 수 있다. 두 방법 모두 단량체인 bis(hydroxyethyl) terephthalate (BHET)를 거쳐 PET로 중합된다. 여러 가지 PET 화학적 분해 방법들은 순수한 폴리에스터로의 재생산이 가능한 원료물질인 TPA, DMT, BHET의 회수를 목표로 발전되어 왔다. PET 해중합에 의해 얻어지는 단량체는 고분자 사슬을 끊는데 사용되는 화학약품에 따라 달라진다. 어떤 공정에서는 PET 해중합의 최종산물이 불포화 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트와 같은 다른 고분자 물질을 제조

하는데 유용한 폴리올의 혼합물로 나타난다.

분해에 이용되는 용매에 따라 폴리에스터의 화학적 분해는 글리콜리시스(glycolysis), 메탄올리시스(methanolysis), 가수분해(hydrolysis), 암모놀리시스 (ammonolysis) 등으로 분류된다. Figure 3는 PET로부터 파생되는 생성물의 형태에 따라 PET의 화학적 분해에 대한 여러 가지 방법들을 요약한 것이다.

## II. 폴리에스터 폐기물의 화학 원료화 기술

폐PET는 크게 공정상에서 발생하는 waste(잔사, 중합 슬러지, 필름 스크랩 등)와 최종 소비자로부터 발생하는 waste(병, 필름, 의류 등)으로 구분된다. PET의 화학적 재활용 방법은 크게 올리고머 회수법인 글리콜리시스와 모노머 회수법인 가수분해, 메탄올리시스로 구분된다. 글리콜리시스는 PET와 EG (ethylene glycol)의 반응으로 BHET(bis-hydroxyethyl terephthalate)와 EG를 회수하는 방법이고, 메탄올리시스는 메탄올을 이용하여 DMT(dimethyl terephthalate)와 EG를 회수하는 방법이며, 가수분해는 PET를 물이나 산, 염기를 이용하여 TPA(terephthalic acid)와 EG를 회수할 수 있는 방법이다. 각각의 화학적 재활용 방법을 살펴보면 다음과 같다.

### 1. 글리콜리시스

글리콜리시스는 가장 간단하고 오래된 PET 분해 방법이다. PET의 글리콜리시스에 대한 첫 번째 특허는 30여 년 전에 발표되었다. 글리콜리시스 방법은 가압하에서, 온도범위 180~240 °C사이에서 과량의 글리콜, 보통 EG를 사용하여 BHET 및 올리고머를 생성시키는 것이다. 해중합은 보통 아연이나 리튬 아세테이트와 같은 전이 에스테르화 촉매의 존재하에서 이루어진다. 생성된 BHET는 새로운 PET 고분자생성에 이용되기 전에 보통 가압하에서 용융여과를 이용하여 정제되어



Figure 1. Various kinds of PET wastes.

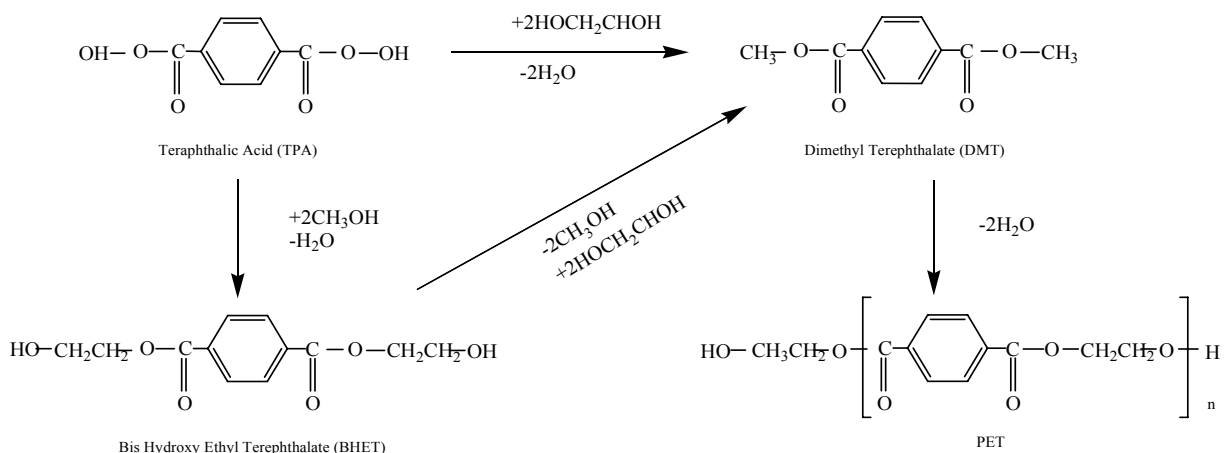


Figure 2. Routes of PET preparation.

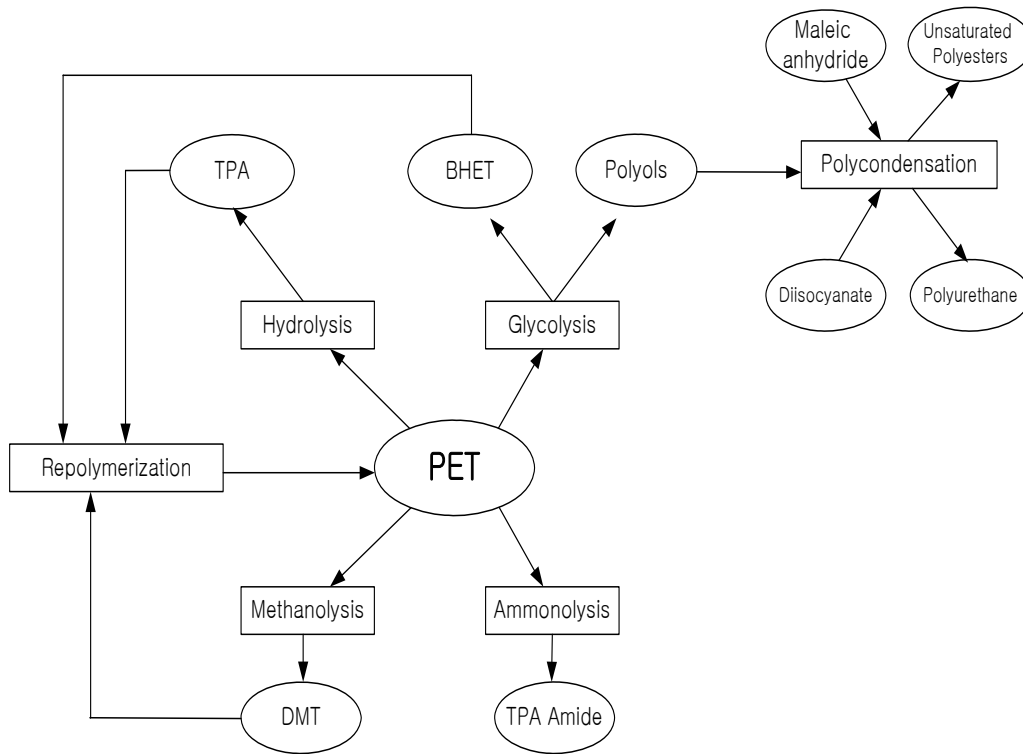


Figure 3. Main PET chemolysis alternatives.

야만 한다. 다른 방법으로는 트랜스-결정화, 다단 진공 정류를 사용할 수 있다. 색이 있는 폐 PET는 보통 글리콜리시스에 의하여 색상이 제거되지 않는다.

PET 글리콜리시스의 메카니즘은 다음과 같다. 고분자로의 글리콜 확산, 확산속도를 증가시키는 고분자의 부풀어 오름, 사슬에서의 에스터 결합과 글리콜의 반응으로 글리콜리시스는 이루어진다. 반응속도는 고분자의 표면적에 비례하기 때문에 분쇄나 절단 등에 의한 원료 폐 PET의 크기 감소가 우선 행해져야 한다.

글리콜리시스는 종래의 PET 제조공정과 쉽게 통합될 수 있고, 회수된 BHET는 virgin BHET와 섞어 사용할 수 있다. 그러나 오염될 위험성이 높고 재생 BHET의 일관된 품질을 유지하기 위해서는 크게 신경을 써야 한다. 글리콜리시스는 부분적으로 해중합되어 BHET가 되는 것이기 때문에 도료나 색상의 제거가 어렵고, 낮은 수준의 공중합체를 제거하는 것도 어렵다.

글리콜리시스 공정을 스케일 업하는 것을 어렵게 하는 것은 MEG가 DEG와 아세트 알데히드로 전환되는 부반응 문제이다. 이러한 부반응은 폴리에스터 폐기물에 포함되어 있는 불순물에 의해 보다 더 활성화되고 이를 정제하는 것이 어려워 경제성이 떨어지는 요인이 된다.

## 2. 메탄올리시스

PET 메탄올리시스는 180~280 °C의 고온과 20~40 atm의 압력에서 메탄올을 이용하여 PET를 분해하는 방법이다. 이 방법의 주 생성물은 DMT와 EG이고, 이것은 PET의 생산 원료이다. PET의 메탄올리시스 반응식을 Figure 4에 나타내었다.

근본적으로 PET 메탄올리시스 공정은 폴리에스터 제조업 자들에 의해 재활용과 폴리에스테르의 처리를 위한 목적으로 발전되었다. 그러나 환경에 대한 사회의 관심이 증가하면서 메탄올리시스는 고체 폐기물에 존재하는 PET의 재활용에 이용할 수 있어 더욱 더 관심이 증대되고 있다. 메탄올리시스에서 고분자 분해는 EG의 방출로 일어난다. 이 반응은 보통 전형적인 에스테르 변환 촉매에 의해 이루어지고 이러한 촉매로써 아연 아세테이트가 가장 폭넓게 사용되어지고 있다. PET 메탄올리시스에 사용되는 다른 촉매로는 마그네슘 아세테이트, 코발트 아세테이트, 이산화납이 있다. 촉매는 반응이 끝난 후에 활성저하를 필요로 한다. 그렇지 않으면 계속 일어나는 공정 단계에서 EG와 에스터 교환반응으로 인한 DMT 손실이 일어날 수 있기 때문이다. 얻어진 DMT는 냉각, 결정화시킨 다음 원심 분리시켜서 얻는다. 분리된 순수한 DMT는 새 DMT와 같은 원료로 PET 합성 중합공정에 사용될 수 있다. PET 글리콜리시스에 의해 얻어진 단량체인 BHET와 비교할 때, DMT

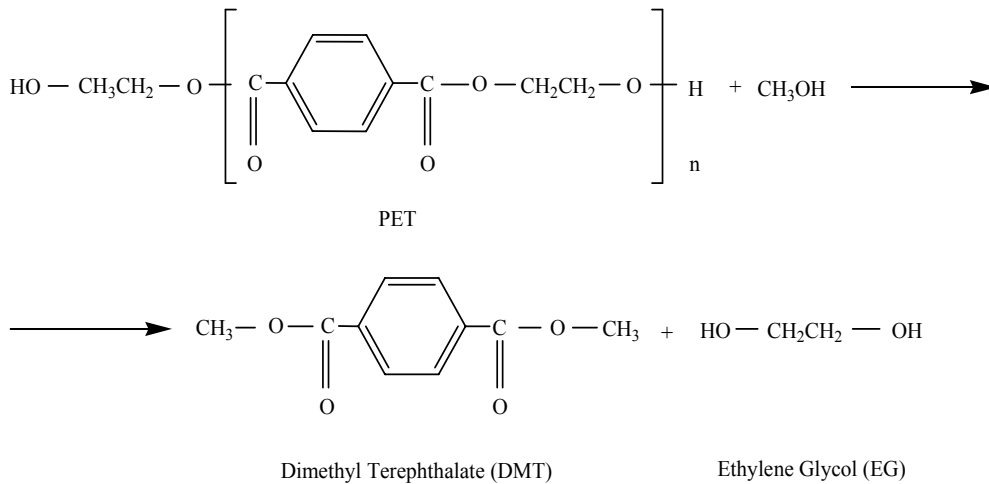


Figure 4. Route of Methanolysis.

는 훨씬 고순도의 제품으로 얻어질 수 있다. 그럼에도 불구하고 약간의 유기 불순물이 완벽히 제거되지 않을 수 있다. 이것은 약간의 색을 띠는 원인이 되기도 한다.

PET 메탄올리시스는 회분식과 연속식 모두에 사용될 수 있다. 메탄올리시스의 회분식 방법에 사용되는 주요 설치 요소는 autoclave, crystallizer, centrifuge와 얻어진 DMT의 증류와 용융을 위한 장치가 있다. 연속식 방법은 더 많은 복잡한 장비들을 필요로 한다. 연속식 방법의 중요한 문제 중 하나는 고체 폐 PET를 고압의 메탄올리시스 반응기에 연속적으로 공급하기가 어렵다는 점이다. 이러한 이유에서 메탄올리시스는 주로 회분식에서 행해진다.

Estman Kodak Co.는 해중합 반응기와 정류탑, 분해장치로 PET 메탄올리시스 공정을 구성하였다. 폴리에스터의 흐름은 용해조로 직접 연결되어 있고, 메탄올리시스 반응기의 반응여액 일부와 정류탑 하부의 액체 일부를 용해조의 용액으로 사용하여 폴리에스터의 사슬길이를 감소시킨다. 사슬길이가 감소된 폴리에스터는 과열된 메탄올에 의해 반응기 안에서 해중합 된다. 해중합된 생성물은 정류공정에서 단량체 성분을 포함한 기상과 올리고머로 된 액상으로 분리된다. 메탄올리시스의 또 다른 방법은 폐 PET로부터 DMT를 재생하고 이를 다시 가수분해하여 TPA를 얻는 연속된 2단계 공정이다. 폐 고분자는 메탄올과 PET의 질량비가 3~5 : 1인 과열된 메탄올 (240~260 °C)의 작용을 먼저 받는다. 첫 번째 단계에서 얻어진 생성물은 물이나 110~150 °C 스팀에 의해 가수분해 된다. 그 결과 TPA가 얻어진다.

### 3. 가수분해

PET는 물과 반응하여 폴리에스터 사슬이 끊겨 TPA와 EG로 해중합 된다. 가수분해를 통한 PET의 해중합방법은 TPA와

EG로부터 직접 PET를 합성하는 방법이 발전하면서 관심이 증대되었다. 가수분해 공정은 산성 가수분해, 알칼리 가수분해, 중성 가수분해로 분류된다. 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 위해 여러 가지 다양한 방법들이 보고되어 있다.

#### 3.1 산성 가수분해

비록 다른 농축된 무기산의 응용이 가능하지만 산성 가수분해는 농축된 황산을 자주 이용한다. 산성 가수분해 방법을 이용하는 PET 재활용 공정에서는 농축된 황산(minimum 87 wt%)이 이용된다. 반응은 대기압에서 5분 동안 외부로부터 열에너지의 공급이 없이 수행된다. 첫 단계에서 폐 PET는 85~90 °C, 60~93 °C 또는 실온에서 87%보다 낮은 농도의 황산과 혼합시킨다. 용해과정과 TPA와 EG로의 PET분해 결과, 유성의 점성액이 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 부식성에 강한 반응기를 사용해야 한다는 점과 많은 폐 무기염과 폐

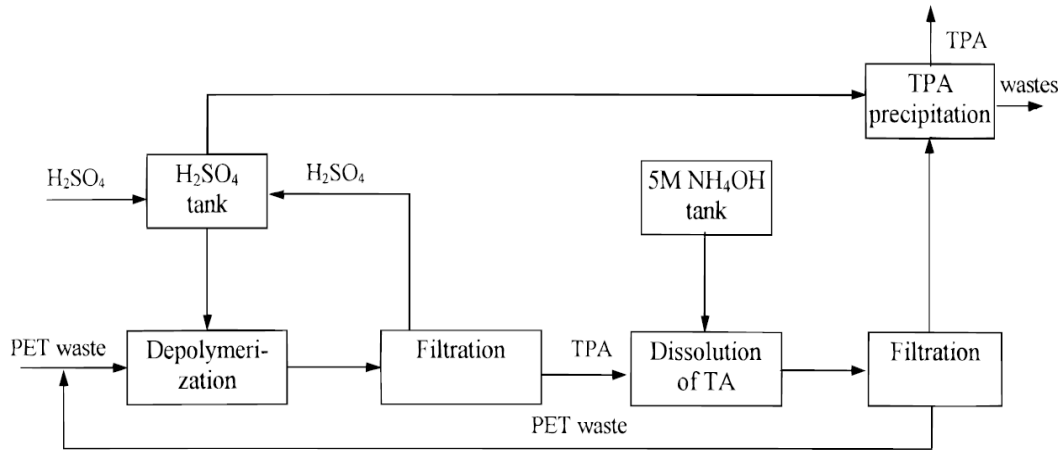


Figure 5. Flowsheet of installation for the acidic hydrolysis of PET.

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 커져야 하는 문제점이 있다. 반응 종결 후 PET 잔여물과 TPA는 여과를 통해 분리되고, 여과물은 TPA를 용융염으로 전환되도록 5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 처리된 후 녹지 않고 남아 있는 미반응 PET는 여과를 통해 분리된다. 여과액속에 용융염으로 존재하는 TPA는 황산 첨가하여 침전시킨다. 이상의 공정을 Figure 5에 나타내었다.

### 3.2 알칼리 가수분해

알칼리 가수분해는 보통 4~20 wt% NaOH 수용액을 사용하여 수행된다. 반응은 느리게 진행되므로 해리상수  $K > 10^5$ 이 상인 아민이 이 반응을 빠르게 하는데 사용될 수 있다. 공정은 압력 1.4~2 MPa, 온도 210~250 °C에서 3~5시간동안 실행한다. 이 조건에서 TPA의 나트륨염이 생성되고, 산성화를 통하여 TPA가 용액으로부터 침전물로서 회수된다.

반응혼합물에서 생성된 TPA 염의 용해도를 감소시키기 위해서 수용액을 사용하는 대신에 알코올이 사용된다. 공정은 고압 조건이나 낮은 수산화물 농도와 저압을 이용하는 조건에서 실행될 수 있다. PET의 알칼리 가수분해 공정에서 생성되는 TPA 불순물은 불순물을 산화시키는 단계를 추가하거나 불용성 형태로 만듦으로써 현저히 감소시킬 수 있다. 공정은 4가의 수산화암모늄이나 해중합을 가속시키는 비이온 표면활성제를 통하여 추가적으로 개선된다.

### 3.3 중성 가수분해

중성 가수분해는 물 또는 스팀을 사용하여 실행된다. 반응 전 혼합물의 pH는 3.5~4.0이고, 이것은 반응 중에 TPA mono-glycol ester의 형성에 기인한다. 공정은 보통 200~300 °C의 온도, 1~4 MPa의 압력에서 수행된다. PET 가수분해는 고체보다 용융 상태에서 훨씬 더 빨리 진행되는 것이 확인되었다. 이에 따라 245 °C보다 더 높은 온도에서는 가수분해방법을 이용하여 PET를 재활용하는 것이 유리하다.

촉매는 일반적인 에스터 교환 반응 촉매를 사용하는 것이 가능하며, 알칼리-금속 아세테이트들이 좋은 촉매로 알려져 있다. 중성 가수분해 방법은 산성이나 알칼리 가수분해에 대한 일차적 결점을 없애준다. 처리하기 힘든 상당량의 무기염이 형성되지 않고 농축된 산과 알칼리의 사용으로 인한 장치의 부식도 발생하지 않는다. 중성 가수분해의 확실한 장점은 높은 생태학적 순도이다. 따라서 중성 가수분해에 대한 관심의 증대가 기대되지만 고분자에 존재하는 모든 불순물이 TPA에 남아 있는 것이 단점이다. 생성물의 순도는 산성이나 알칼리 가수분해를 이용한 생성물의 순도보다 나쁘고, 훨씬 더 많은 복잡한 세정 공정을 필요로 한다.

## III. 국내외 기술개발 동향

앞으로 석유자원의 고갈 등으로 인해 석유자원에서 화학원료를 공급하는데 어려운 상황이 될 것은 분명하다. 버려지던 플라스틱 폐기물을 재활용하여 화학원료를 공급할 수 있도록 하는 것은 경제성을 제고시킬 수 있는 새로운 대안으로 떠오르고 있다. 또한 환경적인 측면에서도 플라스틱 폐기물을 소각 혹은 매립하는 것은 여러 가지 공해 문제를 야기시키므로 이를 다시 화학원료화 하여 자원순환형 시스템을 구축하는 것이 중요하다. 현재 PET 폐기물의 경우 깨끗한 상

태이면 물질 재활용을 통해 PET 후레이크 (flake, 박편상 고체) 또는 펠렛으로 제조하여 물리적 재활용을 하고 있다. 그러나 오염 또는 이물질이 함유되었거나 물성이 저하된 저급 폐 PET는 물질재활용이 불가능하여 소각 또는 매립을 통하여 버려져 자원이 낭비되고 있는 실정이다. 따라서 저급의 폴리에스터 폐기물(필름, 섬유, 용기등)을 경제적으로 화학적으로 원료화시킬 수 있는 공정 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

## 1. 국외 기술 개발 현황

### 1.1 미국의 사례

미국의 경우 이스트만 코닥과 듀폰이 화학적 재활용에 대한 관심을 가지고 연구를 지속하고 있다. 두 경우 모두 메탄올리시스 공정을 기축 공정으로 하고 전처리 및 후처리 공정을 부가하는 형태를 띠고 있다. 이 공정의 장점은 메탄올리시스의 제품인 DMT의 정제가 쉽다는 점이다. Eastman Kodak Co.는 해중합 반응기와 정류탑, 분해장치로 구성되어 있는 3단계 설치로 PET 메탄올리시스 공정을 구성하였다. PET의 흐름은 분해 장치로 직접 연결되어 있고, 반응기로부터 용융된 고분자와 정류탑으로부터 액체의 작용으로 인해 PET의 사슬길이는 감소된다. 그리고 PET는 과열된 메탄올에 의해 반응기안에서 해중합 된다. 해중합된 생성물은 정류공정으로부터 모노머 성분을 포함한 기상과 올리고머로 된 액상으로 분리된다. 메탄올리시스에의 또 다른 방법은 폐PET로부터 TPA재생의 연속된 2단계 공정이다. 폐PET는 메탄올과 PET의 질량비가 3~5 : 1인 과열된 메탄올(240~260 °C)의 작용을 먼저 받는다. 첫 번째 단계에서 얻어진 생성물은 물이나 110~150 °C 스팀에 의해 가수분해된다. 그 결과 TPA가 얻어진다. TPA의 에스테르화 또는 p-xylene 산화 생성물로부터 고온의 PET 메탄올리시스의 결합이 제안되었다. 폐PET는 TPA에 대하여 20~30 wt%로 주입된다. 그 결과 공정 수율이 증가한다. DMT 메탄올리시스에서 PET의 수율은 90%를 초과하지 못한 것으로 알려져 있다. 메탄올리시스와 DMT 분리 후 용해된 MHET는 여과액에 남는다. 여과액이 반응 변수에 영향을 주는 11~22%의 MHET를 항상 포함하고 있다는 것이 알려져 있다. 이런 TPA 유도체는 촉매없이 0.5~2 시간동안 가열함으로써 DMT로 거의 정량적으로 변환될 수 있다. 가장 좋은 결과는 sodium carbonate, sodium bicarbonate, calcium hydroxide, sodium hydroxide와 같은 촉매 존재하에서 실행함으로써 얻어진다. MHET는 EG가 계속해서 증류되는 동안 손실된다. 분해된 PET에 의해 오염된 다량의 폐EG는 PET 해중합 처리 중에 형성된다. 그것은 증류에 의해 순도를 높일 수 있을 것이다. 그러나 글리콜 정류를 한 후에도 잔여물이 존재하게 된다. 이것은 약 80 wt%의 BHET와 5 wt%의 EG, diglycols, 폴리에틸렌글리콜과 TPA와 EG로부터의 다른 생성물들을 포함한다.

### 1.2 일본의 사례

일본의 PET 재활용기술은 우리나라와 마찬가지로 주로 물질 재활용에 치중되어 왔다. 이는 PET 병을 수거하여 선별, 수거, 세척 건조 과정을 거쳐 섬유회사에서 섬유 옷감, 카페트 등으로 재활용하여 왔다. 그러나 이는 진정한 재활용시스템이 아니고, 재활용된 제품의 품질도, 재활용 과정에서 품질 열화에 의해, 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서 최근, 일본에서는 PET 병을 원료물질로 전환시키는 화학적 재활용에 연구를 집중시켜 왔다. 이는 화학적 재활용에 의해 얻어진 원료로 얻어진 PET resin은 petroleum-based PET resin과 비견되는 순도를 갖기 때문이다.

테이진 그룹은 테이진 파이버가 보틀용 PET 수지를 생산, 테이진 화학이 판매하고 있다. 테이진 파이버는 2000년 PET 병의 화학적 재활용 기술을 확립하였다. 이 회사의 기술은 회수 PET 병을 화학적으로 분해하여, DMT와 EG를 얻은 후, DMT를 고순도화하여 PTA로 변환하고, 용액중합, 고상 중합을 통하여 bottle용 PET수지를 만드는 것으로 PTA이후의 공정은 석유화학 공정과 동일하다.

덕산사업소에 회수처리 설비를 신설하고, DMT 설비를 원료 재활용 설비로 개조하였다. 회수 PET병은 30000톤/년이고, 이에 따라 24,000 톤/년의 고순도 DMT를 회수하는 것으로 2002년 4월 가동을 시작하였다. 투자총액은 80 억엔이다. 2003년 11월에 회수 PET bottle 처리능력을 62,000 톤으로 증강하고, 거기에 회수된 DMT를 PTA로 변환하는 설비로 연산 50,000톤의 bottle용 PET 수지 설비를 신설하여 B to B (bottle to bottle) 시스템을 완성하였다. 그 결과 이 회사의 PET 수지의 생산능력은 지금까지의 연산 40,000 톤과 합하여 90,000 톤에 이른다. 이 회사는 PET film, GF 강화 PET, PET의 화학적 재활용을 검토 중에 있어, 폴리에스터의 종합적인 재활용 사업을 구축하는 계획을 진행하고 있다.

(주) 페트 리버스는 회수 PET 병을 다른 수지, 금속등을 분별한 후, 분쇄공정 등을 거쳐 EG와 촉매로 BHET로 만들고 고순도 정제하여, 용액중합, 고상중합을 거쳐 bottle용 수지를 제조한다. PET 처리능력은 27,500 톤, 생산능력은 23,300 톤이다.

일본의 경우, 2003년도에는 물질재활용 회사의 가동율이 저하되고 있고, 위탁비용은 1998년의 101.8 엔/kg에서 2003년에 64 엔/kg이 되어 수익성이 악화되고 있다. 화학재활용의 설비 투자는 테이진 파이버가 100억엔, 또 다른 회사가 80억엔의 거액이 소요되나, 생산되는 수지의 가격은 virgin 수지와 같은 수준으로 판매되는 것으로 보여진다. 단순계산으로 보틀용으로 kg당 120엔에 판매되고, kg당 48엔의 위탁비용을 더하면, kg당 168엔의 수입이 되어, 감가상각을 제하면 채산성이 충분하다. 한편 물질 재활용품의 판매가격은 순도 등에 따라 크게 다르지만, kg당 100엔을 크게 하회하고 있다. 이는 플레이크 판매로는 이익을 확보하기 어렵고, 덧붙여 원료 확보량이 적

어 가동율이 저하되어 수익성이 저하되었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 화학적 재활용의 경우 virgin과 같은 원료화 제품을 만들 수 있기 때문에 높은 가격을 받을 수 있으나, 원료화 공정의 규모가 크고, 투자비가 많이 든다는 단점을 갖고 있다. 이는 다른 화학공정과 마찬가지로 규모의 경제에 인한 것이다. 즉, 공정처리 용량이 클수록 수익성이 좋아지기 때문이다. 또한 테이진의 예에서 보듯이 종합적인 재활용 사업을 구축하는 것이 유리하다. 따라서 다양한 폐기물 원료를 처리할 수 있도록 하여 공정의 처리 규모를 늘리는 것이 중요하다. 또한 수익성을 높이기 위해 다양한 부가가치가 높은 제품을 개발하는 것이 중요하다.

## 2. 국내 기술 개발 현황

화학적 재활용이 필요한 국내 PET 폐기물의 방출현황을 살펴보면 다음과 같다. 유색용기(colored bottle)는 투명용기의 30% 물량에 해당, 연간 약 2-3만톤의 폴리에스터 폐기물이 방출되고 있다. 현재 맥주용기를 비롯한 색상이 들어간 유색용기 생산량이 증가하는 추세에 있어 유색용기 배출량은 보다 증가하리라 예상된다. 폐자기 필름은 현재 소각 혹은 특정 폐기물로 폐기물 처리업체에 의해 처리되고 있으며 현재 페비데오 테이프는 연간 2500 톤 정도가 공정 폐기물로 코오롱, LG, SKC, 새한 비데오 등의 회사에서 방출되고 있으며, 페오디오 테이프는 연간 900 톤 정도가 SKM 및 새한 video 등에서 공정 폐기물로 방출되고 있다. 또한 폴리에스터 합성 공정에서 발생하는 공정 폐슬러지는 연간 8,000톤 정도가 발생하고 있다. 이 폐슬러지는 폴리에스터 합성공정에서 합성과정에서 분자량이 규격에 미달한 저분자 형태의 올리고머이다. 이와 같이 여러 가지 다양한 폴리에스터 폐기물(필름, 섬유, 수지, 병 등)의 발생량이 증가하고 있으며 이에 따라 이를 처리할 수 있는 화학적 재활용 기술 개발의 필요성이 증대되고 있다.

충남대 연구팀은 이와 같이 물리적 재활용이 어려운 저급 폴리에스터 폐기물을 화학적으로 재활용하는 공정 개발을 목표로 하고 있다. 이를 위하여 1) 섬유, 유색용기, 폐자기 필름, 올리고머 슬러지, 공중합체등의 다양한 폐폴리에스터를 전처리 및 화학원료화하고, 2) 원료화 공정의 수율과 생산속도를 높이는 한편, 3) 이렇게 생산된 원료화 제품의 다양화와 고부가가치를 세부목표로 하여 연구를 진행하고 있다. 이는 다양한 폐기물 처리가 가능하도록 함으로써 폐기물 원료 확보의 유연성을 확보하고, 생산기술을 향상시켜 생산성 및 경제성의 증대를 이루고, 또한 원료화 제품을 다양화, 고부가가치 함으로써, 즉 판매 제품을 다양화하여 시장 안정성을 갖도록 하는 효과를 염두에 둔 것이다.

현재 충남대 공정은 맥주병을 포함한 유색 용기, 폐자기 필름, 올리고머 슬러지, CHDM (Cyclohexanedimethanol) 공중합체를 전처리, 원료화할 수 있다. 원료화 공정은 메탄올리시스

와 글리콜리시스의 혼성공정으로 이루어져 있다. 이는 해중합 방법인 메탄올리시스와 글리콜리시스가 각각의 장단점을 보유하고 있기 때문에 이들의 혼성공정은 둘의 장점을 취할 수 있다. 즉 메탄올리시스는 앞서 언급된 바와 같이 메탄올리시스의 제품인 DMT (dimethyl terephthalate)의 정제가 쉽다는 점이다. 따라서 원료화 제품의 순도를 보장할 수 있다는 장점이 있다. 또한 글리콜리시스는 다양한 폐폴리에스터를 처리할 수 있도록 해 주며, 분자량이 큰 고분자를 저분자량의 올리고머로 만들어 주기 때문에 메탄올리시스가 용이하게 되어 메탄올리시스 시간이 줄어들게 되어 생산성이 증가하게 된다. 이와 같은 혼성공정의 채택과 조업조건 최적화 등의 작업을 통하여 획기적인 생산성 증대가 이루어졌다.

또한 이렇게 얻어진 DMT는 (주) 휴비스 및 (주) 새한의 분석결과 양호한 것으로 나타났으며, 현장 중합테스트를 통과하여 본 공정에서 얻어진 DMT가 폴리에스터 공장에 원료로 공급될 수 있음을 보였다. 현재 (주) 시온텍은 이 기술을 바탕으로 상업화 연구를 진행하고 있다.

## IV. 맺 음 말

최근의 석유값 폭등으로 인한 화학원료 가격의 상승은 PET를 사용하는 회사들로 하여금 석유로부터 얻어지는 화학원료가 아닌 다른 대안 즉 PET계 플라스틱의 화학적 재활용을 통한 폴리에스터 원료의 확보를 심각하게 고려하도록 압박하고 있다. 또한 폭발적인 인구증가와 대량생산, 대량소비에 따른 플라스틱의 대량 폐기는 환경오염, 자원고갈 등의 문제를 야기시키고 있다. 이에 따라 PET계 플라스틱 폐기물의 재활용에 대한 관심이 증대되고 있다.

PET계 폐플라스틱의 화학적 재활용의 경우 virgin과 같은 원료화 제품을 만들 수 있기 때문에 높은 가격을 받을 수 있다. 또한 여러 가지 PET 폐기물에 대해 높은 유연성을 가지고 있으며, 다른 처리방법 (multilayer extrusion processing, superclean recycling)에 달리 불순물을 포함한 폴리에스터를 처리할 수 있다. 따라서 섬유, 유색용기, 폐자기 필름, 올리고머 슬러지 등 여러 플라스틱의 혼합물 등을 처리할 수 있는 화학적 재활용 기술 개발의 중요성이 증대되고 있다. 그러나 화학원료화는 원료화 공정의 규모가 크고, 투자비가 많이 든다는 단점을 갖고 있다. 이는 다른 화학공정과 마찬가지로 규모의 경제에 인한 것이다. 즉, 공정처리 용량이 클수록 수익성이 좋아지기 때문이다. 따라서 다양한 폐기물 원료를 처리할 수 있도록 하여 공정의 처리 규모를 늘리고 (주) 테이진의 예에서 보듯이 종합적인 재활용 사업을 구축하는 것이 유리하다. 현재 앞서 언급된 여러 가지 화학적 재활용 기술을 바탕으로 각 기술의 장점을 통합한 혼성공정의 개발을 위시하여 새로운 기술들이 연구됨에 따라 PET계 폐플라스틱의 화학적 재활용 기술의 경쟁력이 높아지고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.(과제번호 : 11-D25-OD)

## 참 고 문 헌

1. M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hiiose, S. Nagaoka, and B. J. McCoy, Degradation kinetics of polyethylene terephthalate in supercritical methanol, *AIChE*, **48**, 136 (2002).
2. Hideki Kurokawa, Masa-aki Ohshima, and Kazuo Sugiyama; Hiroshi Miura, "Methanolysis of polyethylene terephthalate in the presence of aluminium isopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol", *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 529 (2003).
3. 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.*, **40**, 509 (2001).
4. Daniel, P. and Tadeusz, S., "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)", *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373 (1997).
5. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M., "polyester Polyols for polyurethanes from PET wastes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775 (1988).
6. 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).
7. Mandoki, J. W., "Depolymerization of condensation polymers", U.S. Patent No. 4,605,762 (1986).
8. Gamble, W. J, Naujoksa A. A, and Debrum B. R., "Process of recovering components from scrap polyester", *U.S. Patent*, 298,530 (1994).
9. Launay, A., Thominet, F., and Verdu, J., "Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study", *Polym. Degrad. Stab.*, **46**, 319 (1994).
10. 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).
11. R. D. Leaversugh, *Modern Plastics*, **40**, 26 (1991).
12. 한명완 외, 대한민국특허 등록 10-0846316 (2008.7.9), 10-0837781(2008.6.5), 10-0539285(2005.12.21)
13. 吉岡敏明, *화학공업*, **48**, 313 (1997).
14. <http://www.aist.go.jp>
15. Ulich Thiele, "Paradigm shift in polyester recycling from second grade replacements to green labels and virgin products cost cutting" 3rd China Int'l Recycled Polyester Fiber Market & Tech Forum Sep 5-7, 2007, Hangzhou, China.