

폴리에스터 해중합 기술 연구 및 상업화 동향



이동은

- 2001. 인하대학교 섬유공학과 석사
- 2001~2008. 코오롱인더스트리 기술연구소 섬유연구팀 연구원
- 2008~2019. 코오롱머티리얼 Fiber 연구팀장
- 2019~현재. 코오롱미래기술원 자원순환랩장



경충현

- 2003. 중앙대학교 물리학과 석사
- 2003~2005. 엘리아텍 기술연구소 연구원
- 2005~2015. 네오뷰코오롱 개발팀 유닛리더
- 2016~2018. 코오롱인더스트리 중앙기술원 첨단소재연구그룹 연구원
- 2018~현재. 코오롱 미래기술원 자원순환랩 프로젝트 리더



박일호

- 2001. 홍익대학교 전기공학과 학사
- 2001~2004. 유피디 개발팀 연구원
- 2005~2015. 네오뷰코오롱 개발팀 연구원
- 2016~2018. 코오롱인더스트리 중앙기술원 첨단소재연구그룹 연구원
- 2018~현재. 코오롱 미래기술원 자원순환랩 수석연구원



조혜림

- 2019. 광운대학교 화학과 석사
- 2019~현재. 코오롱 미래기술원 자원순환랩 책임연구원

1. 서 론

1846년 처음 발명된 플라스틱은 1930년 이후 인류 생활에 급속히 파고들었다. 유럽 플라스틱 산업협회인 플라스틱스 유럽(Plastics Europe)에 따르면, 2022년 세계 플라스틱 생산량은 3억 6,700만 톤에 달하며, 별다른 조치가 없다면 플라스틱 생산량이 2015년과 대비해 2030~2035년에 2배, 2050년에는 3배로 증가할 것으로 추정된다.

미국 캘리포니아 주립대학의 연구에 따르면, 1950년부터 2015년까지 생산된 플라스틱은 약 83억 톤이며, 이 중 58억 톤은 폐기된 것으로 추산된다. 폐기된 58억 톤 중에서 약 46억 톤(79%)이 매립되거나 자연에 그대로 버려졌으며, 7억 톤(12%)은 소각되고, 5억 톤(9%)만이 재활용된 것으로 보여진다. 게다가 재활용된 제품(5억 톤) 중 80%는 한번 사용된 후 소각되거나 버려지는 것으로 파악되기에 궁극적으로 재활용률은 9%에도 미치지 못하는 것을 알 수 있다. 점차 재활용 시도가 지속되고 있으나 우리가 생산하고 사용하는 플라스틱의 증가 속도를 따라가기가 어려운 게 사실이다.

많은 플라스틱 종류 중에 주목하는 플라스틱은 섬유용으로 가장 많이 사용되는 폴리에스터(PET; polyethylene terephthalate)로 1940년대 중반 영국의 Whinfield과 Dickson^[1] 처음으로 제조방법에 대해 보고한 이래 1949년 영국의 ICI와 1953년 미국의 Dupont에 의해서 대규모 생산에 나서게 되었다. 폴리에스터는 결정성이 크고 높은 연화점을 갖고 있어 기계적 강도가 우수할 뿐 아니라, 내약품성 및 내열성, 내후성 등 화학적 특성이 우수하다. 또한, 투명성, 가스 베리어성이 우수하여 포장용, 자기테이프용 등의 각종 필름이나 시트, 병이나 엔

지니어링 플라스틱 등의 성형물로의 응용이 이루어지고 있고, 가장 넓게 사용하는 용도는 의류용이나 산업 자재용 섬유로 최근까지 지속 성장을 하고 있다.

2022년 화섬편람에 따르면, 전세계 3대 합성섬유의 생산량을 비교해 보면, 폴리에스터 섬유가 5,800만 톤으로 전체 합성섬유의 90% 이상으로 대부분을 차지하고 있으며, 2023년도 추정 폴리에스터 수지 총 생산량 8000~8500만 톤과 비교 하더라도 폴리에스터 섬유가 차지하고 있는 양이 70% 이상에 달하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 섬유에 있어서 폴리에스터의 중요도가 점차 강화되고 있으며, 활용도도 높아지고 있음을 알 수 있다. 그러나 현재 플라스틱의 재활용에 대한 투자와 규제 강화에도 불구하고, 섬유소재는 다양한 가공과 염색, 소재 복합화에 따라 재활용 불가 소재로 알려져 있어 지금까지 재활용/재생에 대한 인식이 부족하였지만, 유럽을 중심으로 한 섬유 소재의 규제 강화가 구체적으로 논의되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법이 화학재생이다.

국내에서도 점차 강화되는 규제 추세로 종이, 유리, 철 뿐만 아니라 플라스틱 제조업체에 대해 재생원료 사용 의무를 2023년부터 부과하고, 특히 플라스틱 페트(PET, 폴리에스터)의 경우 2030년까지 30% 이상 재생원료 사용목표를 부여할 계획이다. 또한 폐플라스틱의 열분해 처리비중을 2020년 0.1%에서 2030년 10%까지 확대하고, 현재 주로 연료로 활용하는 열분해유를 석유화학공정의 원료로 사용할 수 있도록 개선한다.

2. 폐플라스틱을 재활용

폐플라스틱을 재활용하는 방법은 ①물리적 재활용, ②화학적 재생, ③열적(에너지) 재활용 세 가지로 나눌 수 있는데, 플라스틱 재활용 방식 중 물리적, 열적 재활용 방식이 주로 사용되고 있으며, 화학적 재생은 시작 단계에 있다. 국내의 경우에는 2017년 기준 폴리에스터 폐기물의 38%가 단순 소각/매립되고, 22.7%가 물리적 재활용 되었으며, 열적(에너지) 재활용은 39.3%, 화학적 방식은 거의 사용되지 않은 것으로 파악된다. 그러나 진정한 의미의 순환경경제(circulation Economy)를 이루하기 위해서는 화학적 재생이 필수적이며, 물리적, 열적 방식이 가진 문제점을 보완하기 위한 대안으로 최근 화학업계에서 해당 기술이 부상하고 있다.

1) 물리적 재활용

물리적 재활용(material recycle, mechanical recycle)은 재

활용이 어려운 재질의 플라스틱을 선별하고 이물질이 묻어 더러운 플라스틱을 세척하는 과정을 통해 재생원료로 재활용하는 방식이다. 그러나 재활용 결과물의 품질이 기존 제품에 비해 떨어지고, 재활용이 가능한 플라스틱 제품의 범위가 좁다는 한계가 있다. 복합재질 플라스틱의 경우 저급의 플라스틱 제품이 생산되고, 단일 재질인 경우 일정 횟수 이상 재활용할 경우 품질이 저하되며, 폐플라스틱에 이물질이 부착된 경우 재활용이 불가능한 경우가 많다. 폴리에스터와 폴리프로필렌(PP, polypropylene)를 주요 원료로 사용하지만 폴리에스터는 열과 수분에 의한 물성 저하를 피하기는 어렵다.

2) 화학적 재생

화학적 재생은 탄화수소 등의 성분으로 분해하여 재활용하는 방법으로 주로 열분해 및 화학반응 공정을 통해 이루어지며, 종류별 고도분리 작업이나 오염된 폐기물에 대해 크게 민감하지 않아, 물리적 재활용의 한계를 해결하기 위한 궁극적 해결책으로 글로벌 화학업계에서 떠오르고 있는 기술이다. 물리적 재활용이 폴리에스터 본래의 성질을 변형시키지 않고 물리적인 형태만 바꾸는 개념인 반면, 화학적 재생은 고분자(polymer)형태의 폴리에스터를 화학적 반응을 통해 최초의 원료 형태인 모노머(monomer, 단량체)로 완전히 되돌리는 것을 의미한다. 화학적 재생에는 가스화, 열분해, 해중합 등의 방법이 있다.

(1) 열분해(pyrolysis)는 무산소 상태에서 유기물질을 열분해 시키는 방법으로, 현재 가장 상용화되어 있는 화학적 재생 방식이다. 폐플라스틱을 열분해하면 폴리에스터의 분자가 불규칙적으로 분해되는데, 분해 생성물로 무거운 탄화수소들이 주로 생성되어, 열분해 산물은 저급 디젤유나 보일러 연료로만 사용이 가능하고 대부분 올레핀 계열의 폴리머를 주요 원료로 사용한다.

(2) 가스화(gasification)는 폴리에스터 폐기물에 1,000~1,500 °C 고열을 가하여 합성가스(수소, 메탄 등)로 분해하는 것을 의미한다. 기본적으로 열분해 기술과 유사하나, 열분해와 달리 소량의 산소를 반응기에 주입하는 것이 차이점이다. 이러한 기술로 만들어진 합성가스(수소 및 일산화탄소 혼합물)는 메탄올, 암모니아 등 새로운 화학 제품, 연료 및 비료 등으로 재생산될 수 있다. 하지만 높은 에너지 사용과 부산물로 나오는 유해가스에

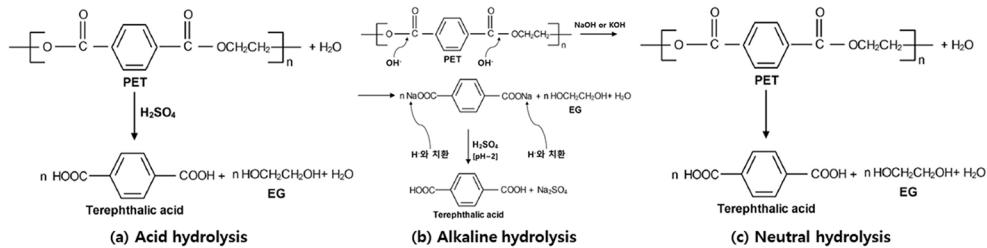


Figure 1. 하이드롤리시스 공법 Mechanism: (a) 산성 가수분해, (b) 염기성 가수분해, (c) 중성 가수분해.

대한 정제 기술 등의 요구로 인하여 아직 상업화 단계에는 진입하지 못한 상태이며, 최근 폐플라스틱을 활용한 수소 생산 방식으로 활용될 가능성이 높다.

(3) 해중합(depolymerization)은 플라스틱을 그 원재료인 단위체로 바꾸는 과정을 의미한다. 고온에서 촉매와 유기용매 등을 이용해 분해반응을 일으켜 단량체를 추출하기 때문에, 원유에서 생산한 신규 플라스틱 원재료와 동일하여 물리적 재활용의 한계점인 품질 저하가 없다. 또한 복합 소재 플라스틱이나 오염, 염색 등 물리적 방식으로 재활용이 불가능했던 소재들에 적용이 가능하기 때문에 가장 이상적인 방식이지만, 석유에서 원재료를 생산하는 방식에 비해서 비용이 많이 들기 때문에 경제성 측면에서 상용화 단계까지 가기 위한 최적화 공정 개발이 필요하다. 해중합은 따라서 올레핀 계열의 고분자보다는 축중합으로 생산하는 폴리에스터, 나일론(Nylon)을 재생하는 기술로 사용될 수 있으며, 생성된 모노머의 분자구조 및 정제 방법에 따라서 다양한 공법으로 전개할 수 있다.

3) 열적 재활용(thermal recycle)은 폐플라스틱을 발전 시설, 시멘트 공정, 보일러 등의 대체 연료로 활용하는 것으로, 일반적으로 재활용이 불가능한 식품 봉지 등 필름류도 재활용이 가능하다는 장점이 있지만, 소각 시 유해 배출물이 발생하여 이에 대한 기술적 보완이 필요하다. 또한 엄격하게 볼 때 재활용이라 보기 어렵고, 유럽에서도 재활용의 범주안에는 포함시키지 않는다.

3. PET 해중합

위에서 언급한 바와 같이 섬유소재에 주로 사용하는 폴리에스터는 물리적 재활용에 대한 한계와 해중합에 유리한 분자구조를 가지는 특징으로 이하여, 해중합법의 화학재

생이 플라스틱 순환경제를 이룩하는 가장 적합한 기술로 판단할 수 있다. 여기서 PET 해중합 공법인 TPA(terephthalic acid)와 MEG(mono ethylene glycol)로 재생하는 하이드롤리시스(hydrolysis), DMT(dimethyl terephthalate)와 MEG로 재생하는 메탄올리시스(methanolysis), 중간체인 BHET(Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate)를 생성하는 글리콜리시스(glycolysis)에 대해 좀 더 자세히 살펴보고 해외업체 동향과 전체적인 기술 동향을 살펴보도록 한다.

1) 하이드롤리시스(hydrolysis) PET 해중합

하이드롤리시스 공법은 PET의 에스테르 결합을 물과 반응하여 분해하는 가수분해 반응이다. 이 반응에서 물은 에스테르 결합을 절단하여 MEG와 TPA를 생성하며, 사용하는 물질에 따라 산성, 염기성 및 중성 가수분해로 구분한다.

산성 가수분해는 강산(ex. 황산)을 사용하여 PET를 TPA와 MEG로 분해하며, 염기성 가수분해는 강염기(ex. NaOH)를 사용하여 TPA-salt와 MEG로 분해된다. 그리고 중성 가수분해는 물을 이용한 반응으로, 일반적으로 고온·고압의 조건에서 수행되며 밝은 속도가 느리지만 환경적으로 더 친화적인 방법이다.

하이드롤리시스 공법은 비교적 간단한 공정을 통해 PET를 구성하는 단위체로 분해할 수 있으며, 높은 순도의 원료(TPA, MEG)를 회수할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 반응이 고온에서 이루어지기 때문에 에너지가 많이 필요하고, 반응 속도가 느려 상업적 공정에 도입하기 위해선 추가적인 최적화가 필요하다.

일반적인 하이드롤리시스 반응은 고온(150~250 °C)에서 수행되지만, 반응 조건을 조절하여 해중합 속도와 수율을 향상하기 위한 기술업체들의 독자적인 기술개발이 진행되고 있다. 대표적인 하이드롤리시스 해중합 기술업체는 Gr3n, Rittec, DePoly, Carbios 등이 있다.

(1) Gr3n : Microwave 기반 Hydrolysis

Gr3n(스위스)은 Microwave 기반의 Alkali Hydrolysis 기술을

개발하여 PET 해중합에 적용하였는데, 이는 전기장을 사용해 고온, 고압 상태를 유도하여 화학 반응을 촉진하는 방식이다. Microwave는 고에너지 플라즈마가 활성화되어 PET의 분해를 촉진하는 방식으로 플라즈마 가수분해는 높은 온도와 압력에 서도 효율적으로 작동하며, 짧은 시간 내에 해중합을 완료할 수 있다. 본 방식은 높은 효율성과 짧은 처리 시간을 가지고 있으며, 에너지 사용을 전기에 의존하기 때문에 청정한 에너지 공급이 가능하다면 보다 친환경적이라 할 수 있다.

Gr3n은 PET 해중합 상업화를 위하여 Intecsa Industrial(스페인)과 협작 투자를 설립하기 위한 구속력 있는 양해각서(MOU), 2023년 7월 24일)를 체결하였다. Gr3n은 Intecsa Industrial과 힘을 합쳐 연간 40,000톤의 버진 유사 PET를 생산할 수 있는 “First-of-a-Kind”(FOAK) 제조 시설을 건설하고 2024년 4분기 EPC 단계를 시작하여 2027년에 가동을 목표로 하고 있다.

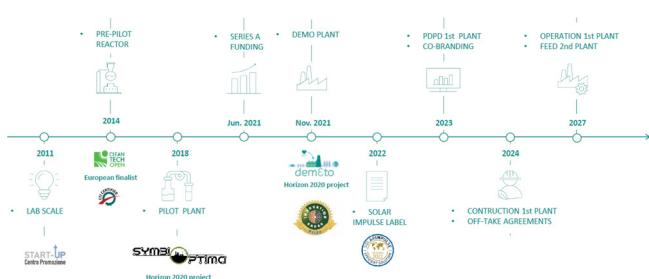


Figure 2. Gr3n 기술개발 및 상업화 Timeline @PetcoreEurope, PET Chemical Recycling Forum 2023.

(2) Rittec : Extruder를 활용한 모듈형 Hydrolysis

Rittec(독일)은 PET 해중합을 압출기(extruder)를 활용하여 기존 보다 저온, 저압 조건에서 수행하는 새로운 revolPET® 기술을 개발하였다. Rittec의 기술은 에너지 효율을 극대화하는 것이 특징이며, 화학 촉매를 사용하여 PET를 해중합한다. 또한 Rittec의 공정은 온화한 조건에서도 빠른 해중합(~1분 이내) 및 높은 수율($\geq 97\%$)로 TPA와 MEG 회수가 가능하다. 압출기를 활용한 본 기술의 주요 장점은 에너지 소비가 상대적으로 낮다는 점이며, 기존의 고온·고압 공정 대비 환경 친화적인 대안으로 평가받고 있다.

Rittec은 extruder를 활용한 확장 가능한 모듈형 hydrolysis 시스템을 개발하여 현재 연간 1,000톤 규모의 Pilot을 운영하고 있다. 이 시스템은 규모와 형태에 따라 유연하게 구성할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 2025년 연간 20,000톤 이상 규모의 상업화 플랜트 구축을 목표로 하고 있다.

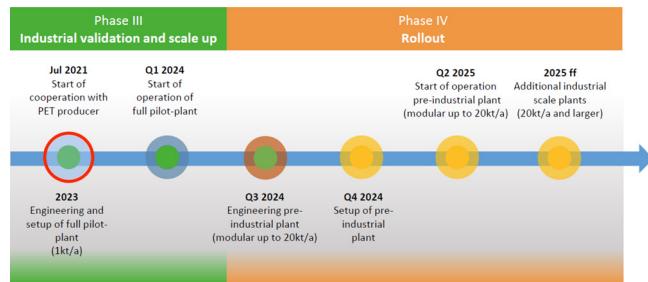


Figure 3. Rittec 기술개발 및 상업화 Timeline @PetcoreEurope, PET Chemical Recycling Forum 2023.

(3) DePoly : UV를 활용한 저에너지 소모 Hydrolysis

DePoly(스위스)는 UV를 활용하여 저온·저압에서 작동하는 저에너지 소모 hydrolysis 기술을 개발하였다. 이 기술은 촉매와 특수 용매를 사용하여 기존의 고온·고압 공정 대비 에너지 효율이 향상되어 해중합 공정의 경제성 확보가 가능하다.

DePoly는 2025년 상업적 규모로 기술을 시연하기 위해 연간 500톤 규모의 showcase 플랜트를 건설 중이며, 이미 패스트패션 브랜드부터 스포츠용품 브랜드, 포장재 사용자, 수지 생산업체에 이르기까지 5개의 고객사를 확보하고 있다.



Figure 4. DePoly 기술개발 및 상업화 Timeline @PetcoreEurope, PET Chemical Recycling Forum 2023.

(4) Carbios : Enzyme를 활용한 Hydrolysis

Carbios(프랑스)는 hydrolysis PET 해중합 상업화에 가장 근접한 회사로 혁신적인 효소 기반 기술을 개발한 업체이다. 효소 가수분해(enzymatic hydrolysis) 기술을 통해 PET를 구성하는 TPA와 MEG로 분해하며, 기술의 핵심은 특정 효소를 사용해 PET 분자를 분해하는데, 이는 기존 화학적 가수분해 방식과 비교할 때 에너지 소모가 적고 반응 조건이 온화하다는 특징을 가지고 있다.

Carbios의 효소 가수분해는 상대적으로 낮은 온도($40\sim70^{\circ}\text{C}$)와 중성에 가까운 pH 환경에서 진행되며, 고온·고압 조건을 요

구하는 전통적 hydrolysis 공법과 비교하여 에너지 비용을 크게 절감할 수 있다. 이는 화학적 촉매 대신 생물학적 촉매를 사용하므로, 공정에서 발생하는 부산물이 적고 추가적인 화학물질 사용을 최소화할 수 있다.

Carbios는 enzyme을 활용한 세계 최초의 PET 바이오 재활용 공장에 대한 건축 허가 및 운영 허가를 받아 2025년 연간 50,000톤 규모의 상업화 플랜트 가동을 목표로 하고 있다. 이는 전략적 파트너인 인도라마 벤처스(Indorama Ventures)의 기존 PET 생산 공장 부지와 인접한 13.7헥타르 부지의 그랑에스트 지역 롱라빌에 건설될 예정이다.

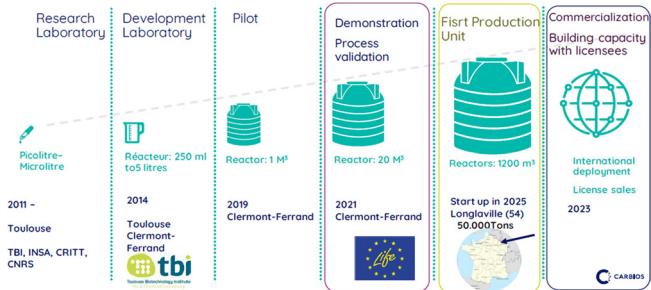


Figure 5. Carbios 기술개발 및 상업화 Timeline @PetcoreEurope, PET Chemical Recycling Forum 2023.

이들 기술업체는 각자 독자적인 hydrolysis PET 해중합 기술을 발전시켜 상업화를 목표로 연구개발에 매진하고 있다. Gr3n은 microwave 기반 신속 해중합, Rittec은 extruder를 활용한 모듈형 시스템, DePoly는 UV를 활용한 저에너지 소모 해중합으로 플라스틱 재활용 산업에 중요한 기여를 하고 있다. 또한 모든 기술업체들은 PET 화학재생의 경제성을 확보하기 위하여 빠른 해중합 속도와 저온·저압의 공정으로 에너지 사용을 최소화하기 위한 노력을 기울이고 있다.

Hydrolysis PET 해중합은 glycolysis 및 methanolysis와 비교하여 상대적으로 상업화 진행이 늦으나, 기존의 PET 중합 원료인 TPA와 MEG를 생산할 수 있기 때문에 기존의 infra를 모두 활용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 아직 기술적, 경제적 과제들이 존재하지만, 지속적인 연구와 개발을 통해 hydrolysis 기술이 상업화된다면, 플라스틱 폐기물 문제 해결에 중요한 역할을 할 것이다. 또한 미래의 친환경 재활용 산업에서 hydrolysis PET 해중합이 차지할 비중은 더욱 커질 것으로 기대된다.

2) 메탄올리시스(methanolysis) PET 해중합

메탄올리시스 공법은 일반적으로 180~280 °C의 고온과

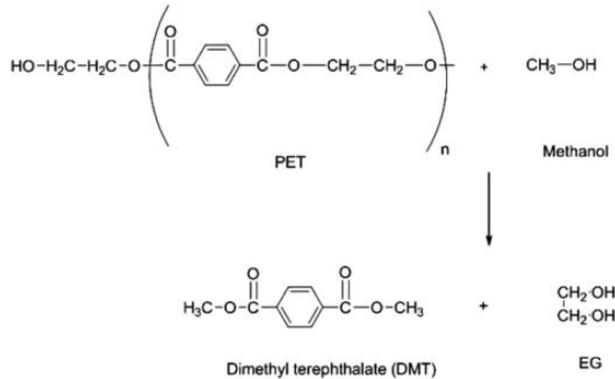


Figure 6. 메탄올리시스 공법 Mechanism.

2~4 MPa의 높은 압력 하에서 메탄올을 사용하여 PET의 고분자사슬을 분해하여 PET의 생산 원료인 DMT와 EG를 얻는 방법이다. 메탄올리시스 공정에서는 반응 속도를 높이고, 메탄올의 소모를 최소화할 수 있도록 산성 또는 알칼리 촉매가 사용되는데, 그 중 PET의 에스터 결합을 효율적으로 분해하기 위해 아연 아세테이트(Zn(OAc)₂)가 가장 꽁넓게 사용되고 있다.

메탄올리시스 공법의 장점은 중류나 결정화와 같은 비교적 간단한 분리정제 공정을 거쳐 높은 순도의 DMT 및 EG를 회수할 수 있다. 반면, 높은 온도와 압력에서 반응을 진행해야 하므로 에너지 소비가 많으며, 이로 인해 운영 비용이 증가할 수 있으며, 메탄올과 촉매의 비용, 그리고 공정에 필요한 장비와 유지보수 비용이 상대적으로 높은 단점이 있다. 또한, 메탄올은 독성 물질로 취급과 보관 시 주의가 필요하며, 안전 장치와 절차가 추가로 요구된다. 그리고 가장 큰 단점으로는, 현재 대부분의 PET 생산라인은 TPA에 기반하고 있기 때문에 DMT를 TPA로 전환하는 추가 가수분해 공정이 필요할 수 있다.

메탄올리시스 공법의 주요 개발 업체는 Loop Industries(캐나다), Eastman Chemical(미국), Jiaren(중국) 등이 있다.

(1) Loop Industries는 PET를 특정 용매를 사용하여 팽윤(swelling)시키고, 저온 해중합을 위한 최적화된 촉매 및 메탄올 용매하에서 상압 50~60 °C 조건에서 해중합을 진행하는 기술을 개발하였다. 그동안 알려졌던 고온고압 조건에서의 해중합 방법을 저온상압 방식으로 전환한 첫 사례로 해중합시 사용되는 에너지를 줄일 수 있다. Loop Industries는 2023년 SK지오센트릭(SKGC, 한국)과 합작법인(JV) 및 생산설비에 관한 합작투자계약(JVA)를 체결하였으며, 연간 70,000톤의 PET를 처리할 예정이다. 또한, 2024년 Ester Industries(인도)와

합자 투자 계약을 체결하였으며, 2027년부터 연간 70,000톤의 rDMT 및 23,000톤의 rMEG를 생산할 계획이라고 발표하였다.



Figure 7. SKGC의 울산 ARCO(어드밴스트 리사이클링 클러스터) 조성 계획도 (좌) 및 프랑스의 폐기 관리 기업 수에즈와 LOOP와 함께 2027년까지 프랑스 북동부 생타볼 지역에 완공할 플라스틱 재활용 협작공장 조감도 (우), 출처: 헤럴드경제 2023.04.08.

(2) Eastman Chemical은 250 °C로 PET를 먼저 용융시킨 후 고온으로 가열된 메탄올을 뿌려 해중합하는 초임계 방식[4]과 해중합 온도를 낮출 수 있는 최적의 촉매를 적용해 100~150 °C의 상대적으로 낮은 온도에서의 해중합 방식[5]을 공개하였다. Eastman Chemical은 미국 테네시 주 킹스포트에 2023년 4분기부터 연간 25,000톤의 PET를 처리할 수 있는 시설을 준비하였다고 발표하였다.



Figure 8. Eastman Chemical 해중합 시설, (출처: Eastman 홈페이지).

(3) Jiaren은 2023년 일본의 Teijin Frontier에서 해중합 기술을 이전받아 사업화를 진행 중이다. 이 기술은 기존 글리콜리시스(glycolysis) 해중합 방식에서의 BHET 정제 문제점을 개선하기 위해 우선 BHET로 해중합을 한 후 DMT로 전환하여 고순도화하고 이를 다시 BHET로 전환 후 재중합까지 진행하는 기술로,

글리콜리시스-메탄올리시스 하이브리드 방식이라 할 수 있으며 해중합에서 재중합까지의 턴키 방식이라 할 수 있다.

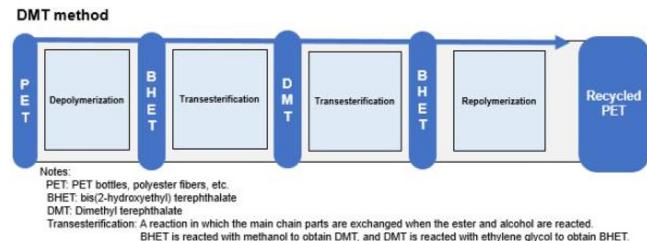


Figure 9. Jiaren의 해중합 기술.

메탄올리시스 공법은 유망한 화학적 재활용 방법이지만, 효율성과 산업적 확장 가능성을 높이기 위해 가장 먼저 연구되고 있는 것은 반응 속도와 수율을 높일 수 있는 고효율, 저비용의 촉매 개발이다. 특히, 재사용이 가능하고 환경 친화적인 촉매를 개발하는 것이 중요하다. 이러한 촉매 개발은 현재 문제시되는 고온고압 반응 조건을 완화시켜 에너지 효율성 개선에도 큰 도움이 될 것이다.

3) Glycolysis PET 해중합

글리콜리시스는 PET 해중합 분해 방법 중 가장 간단하고 오래된 방법으로, 촉매와 과량의 EG를 첨가하여 180~240 °C 사이의 온도조건과 가압 하에서 올리고머를 포함한 BHET로 분해하는 기술이다. 해중합으로 생성된 crude BHET는 용융 여과 및 재결정 등을 이용하여 고순도화 시킨 후 중합 과정을 거쳐 새로운 PET 고분자로 제조할 수 있다.

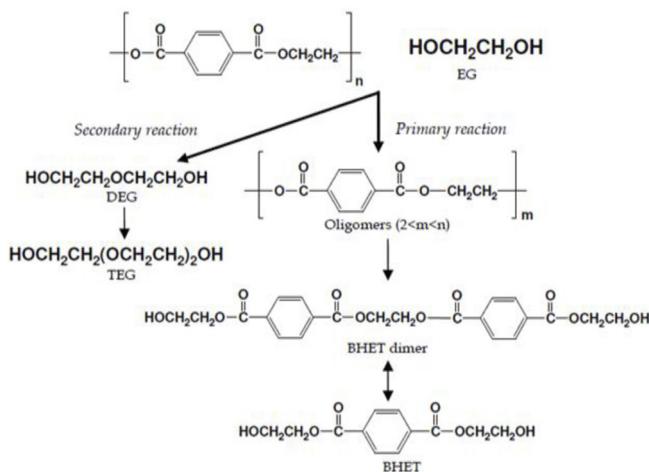
글리콜리시스 공정은 타 공정 대비 PET 생산라인과 쉽게 통합할 수 있어 회수된 BHET를 virgin BHET와 혼합할 수 있다는 장점이 있으나, 오염의 위험성이 높기 때문에 일괄된 품질을 확보하기 위해서는 feedstock의 색상 전처리 기술 또는 BHET를 정제하는 기술이 매우 중요하다.

PET 글리콜리시스 공정에서는 일반적으로 Zinc Acetate 촉매가 가장 널리 사용되며, 사용하는 촉매의 종류와 양은 반응온도와 압력, 속도에 큰 영향을 미친다. 그리고 EG가 PET에 확산, 침투되는 초기 반응 속도는 PET의 표면적과 비례하기 때문에 PET의 표면적을 최대한 넓게 분쇄 및 가공하여 투입하는 것이 유리하다.

해중합 완료 후 생성된 BHET는 용융 여과를 통해 미분해물 제거 후 물 또는 유기용매에서의 재결정화 반응 또는 고온 고압 증류를 통해 정제하게 된다. 정제 공정 과정에서는 PET 기인의 불순물, EG의 부반응물 또는 반응에 참여하고 잔류하는 금속 성분들 등이 제거되는데, 잔류 금속들은 BHET 품질뿐만

아니라 재중합 반응에도 영향을 미치기 때문에 후속 폴리머 제조를 위한 추가 중합이 이루어지기 전에 모노머 정제 과정에서 완벽하게 제거하는 것이 중요하다.

또한 정제 방식에 따라서 BHET의 품질과 회수율에 큰 영향을 주게 되는데, 가장 널리 알려진 방식 중 하나인 재결정 공정은 횟수를 거듭할수록 모노머의 순도가 개선되는 반면에 회수율이 감소하고, 결정 여액에서 EG, 올리고머, 촉매 등을 분리하는데 어려운 단점이 있기 때문에 feedstock 자체의 전처리 기술 또는 수율 손실을 최소화하면서 효율적인 모노머 정제법을 개발하는 것이 가장 핵심기술이 될 것이다.



(1) JEPLAN

대표적인 PET 글리콜리시스 화학재생 업체로는 대표적으로 JEPLAN, Ioniqa, SK shantou 등이 있으며 해당 업체의 핵심 기술 및 동향은 다음과 같다.

일본의 JEPLAN은 일반적인 Zinc 촉매 대신 Sodium hydroxide 또는 Sodium methoxide를 촉매로 사용하여 220 °C에서 PET glycolysis 반응을 진행한다. 해중합을 완료한 후에는 50~60 °C의 용융상태에서 이온교환수지로 정제하고, 1차적으로 냉각하여 결정상태로 crude BHET와 EG 혼합물을 석출한다. 이후 분자 종류 시스템을 통해 135~150 °C 범위에서 감압하여 EG와 비등점이 낮은 불순물들을 분리하고, 200 °C까지 승온 감압하여 정제된 BHET 모노머를 회수하여 PET 재중합에 투입한다.

분자 종류 시스템은 JEPLAN의 독자적인 기술로 일반적인 저온 재결정 방식의 BHET 회수가 아닌 1차 냉각 후 다단계의 분자 종류 방식을 통해 시스템으로 기존에 정제하기 어려웠던 BHET를 고순도로 회수하는 동시에 회수율이 높은 강점을 가지고 있다.

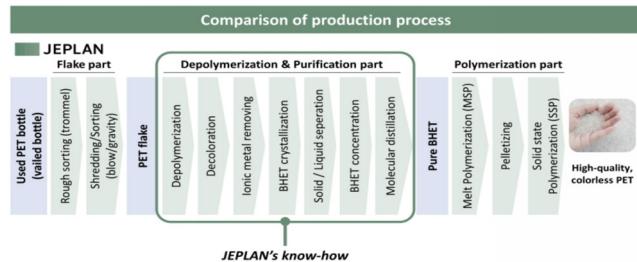


Figure 10. JEPLAN의 화학재생 공정. (출처: JEPLAN 홈페이지)

JEPLAN은 현재 연 22,000 톤 규모의 KHP(Kitakushu Hibikinada Pilot) 실증 설비를 보유하고 있으며 Muji, Starbucks, North Face와 파트너를 맺고 있다. 2023년 말에는 프랑스의 IFPEN(Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles), Axens 두 업체와 파트너십을 맺고 프랑스 환경에너지 관리청의 지원을 받아 JEPLAN의 기존 KHP Pilot 플랜트를 수정 및 확장하여 “Rewind PET” semi-industrial unit의 건설과 시운전을 진행하고 있다. 이 “Rewind PET” 프로젝트는 3사 협력아래 다양한 유형의 불투명, 유색 폐 PET의 화학재생 기술을 개발하여 재활용 PET의 생산과 재활용 시설의 통합을 목표로 두고 있다.

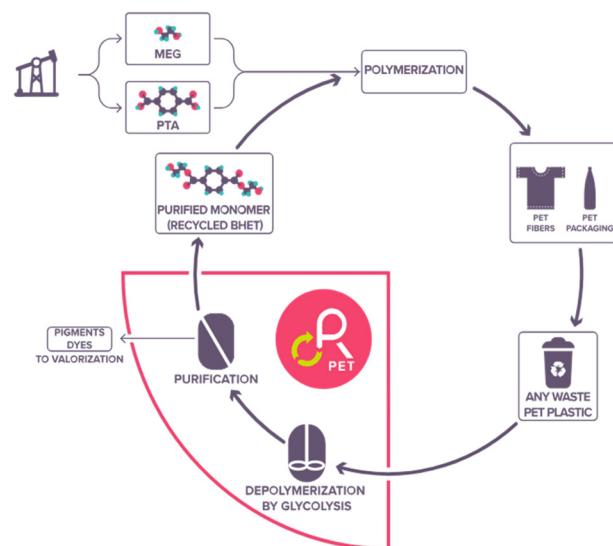


Figure 11. Rewind PET project – PET 화학재생 공정도. (출처: www.axens.net/markets/plastic-recycling)

(2) Ioniqa

네덜란드의 Ioniqa는 자성 촉매 기술을 활용한 글리콜리시스 업체로서 독자적으로 개발한 자성 촉매를 핵심 기술로 활용하여 180~190 °C 하에서 저온 해중합을 가능하게 하고, 회수하여 재활용할 수 있는 기술을 보유하고 있다.

Ioniqa의 촉매는 일반적으로 산화철(Fe_2O_3) 또는 기타 자성 철 기반에 bride 첨가제의 화합물로 구성되며, 촉매에 자기 특성을 부여하게 되어 해중합 공정 후 자석을 사용하여 액체 혼합물에서 쉽게 분리해 낼 수 있는 큰 장점이 있다. 따라서 기존에 사용 후 폐기되었던 해중합 촉매 대비 회수 후 여러 번 재사용할 수 있어 비용이 절감될 수 있다.

Ioniqa는 해당 기술을 바탕으로 2019년에 10,000 톤 규모의 글리콜리시스 해중합 파일럿 설비를 구축 및 가동하였으며, 현재 Unilever와 Indorama Ventures와 파트너십을 맺고 있다. 2022년에는 자사의 독자적인 PET catalytic upcycling 기술을 상업화로 확장하기 위한 목적으로 산업 전반의 첨단 기술과 솔루션을 전문적으로 제공해주는 업체인 KTS(Koch Technology solutions)와 협력 관계를 맺어 사업 확장에 주력하고 있다.

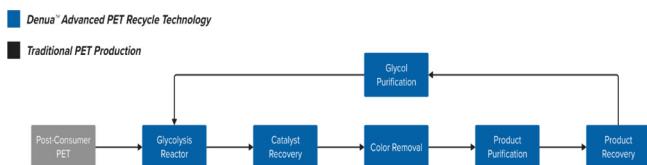


Figure 12. Ioniqa와 KTS의 협력 기술 “Denua technology” 공정도.
(출처: kochtechsolutions 사이트)

(3) SK Shantou

중국의 shuye를 지난해 3월 SK Chemical이 화학적 재활용 원료 생산 기술과 화학적 재활용 PET 사업관련 자산을 1300 억 원에 인수하였으며, 5~7만 톤 규모의 BHET 생산 능력을 보유하고 있고 추가적인 증설을 고려하고 있다. 현재 상업화된 공장규모로는 가장 큰 규모를 가지고 있으며, 국내외 r-chip 판매를 본격화하고 있다.

이외에도 이탈리아의 Garbo, 네덜란드의 CuRe, 스웨덴의 Syre, 영국의 Poseidon Plastic, 인도의 Revalyu 등 다양한 해외 업체에서 PET 글리콜리시스 연구 및 상업화를 위한 활동을 활발히 진행중이다. 글리콜리시스 업체는 공통적으로 bottle를 원료로하여 해중합하는 기술로 알려져 있으나, 점차 섬유를 원료로하는 해중합까지 넓히기 위해 기술개발을 지속적으로 하

고 있다. 현재는 고순도의 BHET를 높은 수율로 회수하는 기술 또는 촉매를 재활용하는 기술들이 중점적으로 개발되어 온 것을 알 수 있다.

4. 맺음말

플라스틱은 현대 사회에서 없어서는 안될 재료로 자리잡았지만, 그 사용량의 급증으로 인해 심각한 환경 문제가 대두되고 있다. 특히, PET는 음료병, 섬유, 포장재 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며, 그 결과 매년 수백만 톤의 PET 폐기물이 발생하고 있다. 대부분의 PET 폐기물은 매립되거나 소각되고 있으며, 일부는 해양으로 유입되어 해양 생태계를 위협하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 기존의 플라스틱 사용량을 줄이는 것뿐만 아니라, 효과적인 재활용 기술의 개발이 시급하다. 현재는 물리적 재활용이 주를 이루고 있지만 모든 플라스틱, 특히 PET 폐기물의 화학적 재활용 기술 개발 및 상업화가 필수적이다.

PET 해중합 공법에 있어서 glycolysis 해중합은 공정이 간단하여 상업화가 가장 먼저 진행되었지만, 불순물이 많은 폐PET로부터는 순도가 낮은 제품이 생산되는 단점을 가지고 있어서 음료병과 같은 비교적 깨끗한 폐PET을 원료로 하고 있다. 또한 methanolysis 해중합은 일부 대형 화학기업들이 상업화를 진행하였으며 높은 순도의 재생 원료를 생산할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 높은 온도와 압력의 공정으로 공정 비용이 높다는 점에서 경제성에 대한 해결이 필요하다. 마지막으로 hydrolysis 해중합은 기술업체들의 독자적인 핵심기술 연구 개발로 상업화를 위한 pilot 시범 운영을 진행하고 있다. 고순도의 TPA를 생산할 수 있으며, 화학적으로 안정된 원료를 얻을 수 있다는 것과 기존의 PET 종합 infra를 그대로 모두 활용할 수 있다는 장점으로 지속적인 연구와 개발을 통해 상업화가 된다면 hydrolysis PET 해중합 공법은 혁신적인 플라스틱 폐기물 문제 해결에 중요한 역할을 할 것이다.

PET 해중합 기술이 상업적으로 성공하기 위해서는 몇 가지 해결해야 할 과제가 남아 있다. 첫째, 경제성 확보가 중요한 문제이다. 에너지와 비용을 절감할 수 있는 공정 개선이 필요하며, 이를 통해 PET 산업에서 경쟁력 있는 가격으로 원료를 생산할 수 있어야 한다. 둘째, 폐PET의 수거 및 분류 시스템의 개선도 중요하다. 다양한 형태와 오염 상태의 PET 폐기물을 효율적으로 수거하고, 이를 해중합 공정에 적합한 상태로 정제하는 과정이 필요하다. 마지막으로, 규제와 정책 지원도 상업화의 중요한 요소이다. 각국 정부가 플라스틱 재활용에 대

한 강력한 정책적 지원과 규제를 통해, 화학적 재활용 기술의 도입을 촉진할 필요가 있다. 이를 통해 PET 해중합 기술이 널리 상용화되어 플라스틱 자원의 지속 가능한 순환이 이루어질 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 폐자원 순환경제 정책 기술 분석-폐기물산업/폐플라스틱/폐배터리, R&D 정보센터, 지식산업정보원, 2022. ISBN, 9791158622169.
2. Europe Petcore “2023 PET Chemical Recycling: Depolymerization Forum”
3. <https://gr3n-recycling.com>
4. <https://www.rittec.eu>
5. <https://www.deploy.co>
6. <https://www.carbios.com>
7. J. Scheirs, Polymer Recycling: Science, Technology, and Applications, Wiley, Hoboken, NY, USA, 1998.
8. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, Egyptian Journal of Petroleum (2015).
9. Terephthalic acid esters formation, US202984916A1.
10. Process of receiving components from scrap polyester, US5298530A.
11. Method for separating and recovering DMT and EG from Polyester Waste, US6706843B1.
12. 민기훈, “폴리에스터 화학적 재활용 기술 동향”, 섬유기술과 산업, 2023, 27(3), 128-135.
13. “돈 되는 쓰레기에 미래 걸었다” 고물상까지 뒤지는 SK ‘օ’ 기업’ 아시나요, 헤럴드 경제 [그 회사 어때?], 김은희, 2023. 04. 08.
14. <https://www.eastman.com/en/sustainability/environmental/circularity/circular-solutions/polyester-renewal>
15. Teijin Frontier Develops New Chemical Recycling Technology for Polyester Fibers | TEIJIN FRONTIER CO., LTD. (teijin-frontier.com).
16. E. Mendiburu-Valor, G. Mondragon, N. González, G. Kortaberria, A. Eceiza, and C. Peña-Rodriguez, “Improving the Efficiency for the Production of Bis-(2-Hydroxyethyl) Terephthalate (BHET) from the Glycolysis Reaction of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) in a Pressure Reactor”, *Polymers*, 2021, 13, 1461.
17. Polymer degradation, WO2014-209117A1.
18. Polymer degradation, WO2016-105200A1.
19. 고순도 비스-β-하이드록시에틸렌프탈레이트의 제조방법, KR10-0666883B1.
20. 비스-β-하이드록시에틸렌프탈레이트, KR10-0722161B1.
21. www.axens.net/markets/plastic-recycling
22. JEPLAN, Bring everyone into the circular economy December 2023, https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1862993/000110465923125825/tm2320708d12_425.htm
23. SK케미칼 “지속사능 소재로 폐기물 문제 해결할 것”, 뉴스펭귄, 이한, 2024. 04. 29.
24. <https://www.denuatech.com/#technology>