

전과정 평가를 이용한 PET 공정의 환경성 분석 및 개선

임희진 · 이동엽 · 박선원
한국과학기술원 화학공학과

Environmental Analysis and Improvement of PET Production Systems Using Life Cycle Assessment

Heejin Lim · Dong-Yup Lee · Sunwon Park
Dept. of Chem. Eng., KAIST

ABSTRACT

PET(polyethylene terephthalate) resin is a polyester manufactured by the polycondensation reaction of terephthalic acid(TPA) and ethylene glycol(EG) or dimethyl terephthalate(DMT) and EG. The PET chips are used to produce polyester fiber, polyester films, PET bottle or engineering plastics.

Two different PET production systems are compared using life cycle assessment(LCA) and analyzed from the environmental point of view. The unit processes that have to be improved for a better production system have been identified.

Key Words : Life cycle assessment, PET process, Environmental analysis

요약문

테레프탈산(Terephthalic acid, TPA)과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, EG) 또는 디메틸테레프탈산(Dimethyl terephthalate, DMT)과 EG의 중합 반응에 의해 생기는 폴리에스테르인 PET(Polyethylene terephthalate) 수지는 폴리에스테르 섬유와 폴리에스테르 필름, 용기 제조용 PET 수지, 그리고 엔지니어링 플라스틱의 원료로 사용되며 주로 칩의 형태로 생산이 된다.

전과정 평가 기법을 이용하여 서로 다른 원료 물질을 이용하는 두 PET 공정의 환경 영향도를 비교, 평가하였으며, 공정 내의 환경 오염 유발 인자를 분석하여 환경 친화적인 공정을 만들기 위해 개선되어야 하는 단위 공정을 조사하였다.

주제어: Life cycle assessment, PET process, Environmental analysis

1. 서 론

PET(polyethylene terephthalate) 수지는 PET 용기의 개발과 함께 빠른 속도로 이용량이 증가해온 대표적인 고분자 합성 수지이다. PET 용기는 무독성, 투명성, 내약품성 등의 많은 장점으로 다양한 분야에서 이용되어왔다.

대상 제품으로 삼은 PET 칩은 PET 병과 필름을 만드는 전 단계 제품으로 terephthalic acid(TPA) 또는 dimethyl terephthalate(DMT)와 ethylene glycol(EG)의 중합 반응에 의해 생산되는 폴리에스테르 수지를 가공하여 생산된다.

지금까지는 PET 수지의 재활용과 사용후 처리에 대한 환경 영향 평가에 대해 많은 연구

가 되어 왔으나, PET 수지를 생산하는 공정 자체에 대한 환경성 분석은 이루어지지 않고 있었다[1-4]. 그러나 PET 생산 공정은 원료 물질에 따라 DMT를 이용하여 PET를 생산하는 공정과 TPA를 이용하는 공정의 두 가지가 있기 때문에, 이용되는 원료 물질과 공정 상의 차이에 의해 환경적으로 다른 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 전과정에 걸친 환경성을 고려하는 것이 PET수지의 환경 영향 평가에서 중요하다.

본 연구에서는 PET 생산에 이용되는 두 가지 공정과 원료 물질의 특성에 대해 알아본 후, 환경에 미치는 영향을 비교, 평가하여 PET 공정의 환경성을 개선할 수 있는 방안을 모색하여 보았다.

2. 공정의 특징

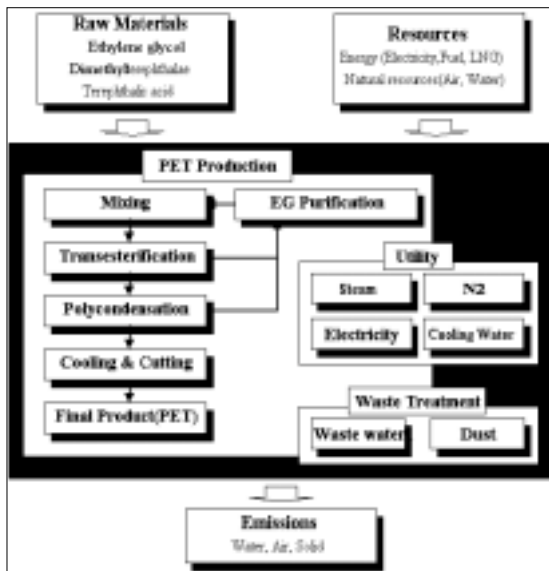


Fig. 1. PET production process diagram

2.1 PET 생산 공정

PET 칩 생산 공정은 제조 원료에 따라 DMT를 원료로 이용하거나 혹은 TPA를 이용하는 공정으로 분류할 수 있다. 이 두 공정은 운전 조건, 원료, 촉매는 약간씩 다르지만 전체적인 공정도는 비슷하다. 생산 공정은 크게 원료 혼합, 에스테르화 반응, 축중합 반응, 부산물로 나오는 EG 혼합물의 정제, 정제된 EG와 구입한 EG의 혼합, 냉각과 절삭(cutting)의 여섯 가지 단위 공정으로 나눌 수 있다.

PET를 생산하기 위한 중합 반응은 두 단계

로 이루어진다. 첫 단계로 DMT나 TPA를 EG와 반응시켜 에스테르화 반응을 통하여 Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalate(BHET)를 생성한 후, 다음 단계로 이 BHET를 촉매 상에서 가열을 하여 축중합 반응을 진행시킨다. 이 때 과량으로 투입되는 EG는 공정 내에서 배출, 회수되며, 축중합 반응의 부산물로 나오는 메탄올이나 물은 회수, 판매되거나 제거된다.

(1) DMT를 이용한 PET생산 공정

20세기 중반까지는 TPA의 정제 기술이 좋지 않았기 때문에 TPA를 에스테르화하여 DMT로 전환시킨 후 PET 생산에 이용하였다. 이 공정은 DMT와 EG를 1 : 2.5~4.5의 비율로 반응시켜 PET를 생산하며, 축중합 반응을 위해 300°C 이상의 고온이 필요하다. 이 경우 에스테르화 공정에서 Ca, Mg, Zn, Cd, Ti, Sb 등이 포함된 금속 화합물을 촉매로 이용한다. 이 반응은 Fig. 2와 과 같으며 부산물로 메탄올과 미반응 EG의 혼합물이 나온다[5].

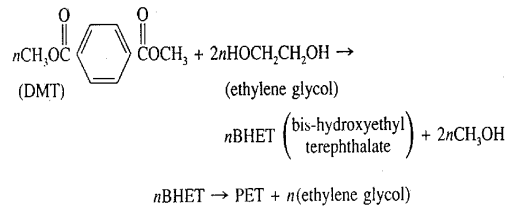


Fig. 2. Reaction of DMT and EG

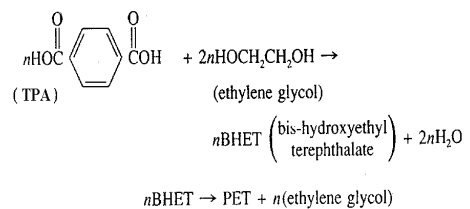


Fig. 3. Reaction of TPA and EG

(2) TPA를 이용한 PET 생산 공정

원료 물질로 TPA를 이용하는 공정은 DMT 공정보다 상대적으로 적은 양의 EG를 필요로 한다(TPA : EG=1 : 1.1~1.5). TPA는 DMT에 비해 EG와의 반응 속도가 빠르고 더 낮은 온도에서 반응이 진행되기 때문에 에스테르화 반응과 축중합 반응의 촉매가 덜 필요하다. 이 공정에서는 부산물로 물과 EG의 혼합

물이 나온다. 반응식은 Fig. 3과 같다[6].

2.2 원료 물질의 비교

DMT와 TPA의 두 원료물질 모두 p-xylene으로부터 생산할 수 있다. p-xylene의 액상 산화반응에 의해 TPA를 생산할 수 있으며, 이를 다시 에스테르화시키면 DMT를 얻을 수 있다. TPA는 Amoco process에 의해, DMT는 Nobel process에 의해 생산되어왔다[7].

TPA 생산 공정의 경우 산화와 용매 정제 과정에서 발생하는 수계 배출물과 산화 과정에서 발생하는 대기 배출물이 전체 배출물의 대부분을 차지하며, 이 배출물들은 부피는 크지만 쉽게 처리가 가능하다. DMT 생산 공정의 경우 용매로 메탄올이 이용되는데, 중간의 증류 과정에서 대기 배출물로 메탄올이 많이 발생하게 된다. 두 물질 모두 피부, 눈, 호흡기에 대한 자극 이외의 인체 독성은 크지 않으나 DMT보다 TPA가 독성이 덜 한 것으로 알려져 있다[8].

3. PET 공정에 대한 전과정 평가

3.1 목적 및 범위 설정

(1) 목적

본 연구에서는 현재 우리 나라에서 PET 칩 생산에 이용되고 있는 대표적인 두 가지 생산 방법에 대한 주요 환경 영향 인자를 파악하여 비교, 평가하며, 전과정 평가 결과를 이용하여 각 공정 내에서의 환경 오염 유발 인자를 분석하여 환경 친화적인 공정을 만들기 위한 대안을 찾는 것에 목적을 둔다.

(2) 범위

① 기능, 기능 단위, 기준 흐름

- 기능: PET 병이나 필름을 제조하는 원료 물질
- 기능 단위: PET 필름을 제조하기 위한 PET chip 1Kg
- 기준 흐름: PET chip 1Kg

② 시스템 경계

본 연구에서는 원료 물질의 채취, 가공에서부터 PET 칩의 생산 단계까지 다루는 cradle-to-gate 접근 방법을 이용하였다. PET 생산에 이용되는 주원료인 EG, TPA, DMT와 보조 원료들의 채취에서 제품 출고 전까지를 제품 시스템에 포함시켰다. 전체 공정에서 이용되는 유틸리티와 환경설비는 각각 하나의 단

위 공정으로 이루어져 모든 PET 생산 설비의 환경배출물이 한꺼번에 처리되기 때문에, 단위 공정별로 유틸리티와 환경설비를 이용하는 질량비에 따라 할당하여 포함시켰다. 질소 생산의 경우 각 공정별 이용 비율을 알 수 없었으므로 하나의 단위 공정으로 나타내었다.

PET chip 제조 공정 중 DMT를 사용하는 공정에서는 축중합 과정의 부산물로 발생하는 메탄올이 회수 판매되기 때문에, 에스테르화 공정과 축중합 공정에서 메탄올과 생산물질을 질량 기준으로 할당하였다.

이용된 시스템 경계는 다음 그림과 같다.

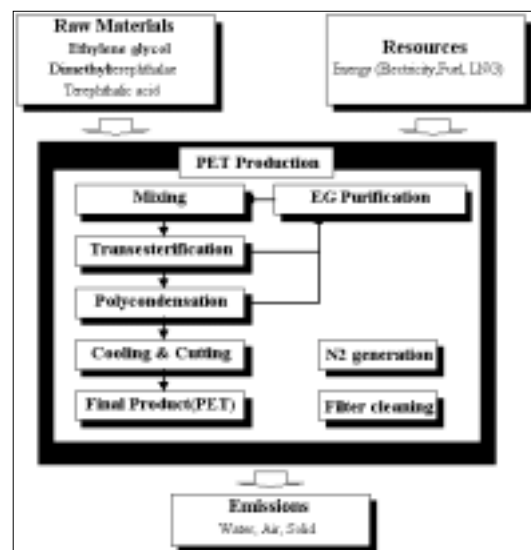


Fig. 4. System boundary

③ 데이터 분류 기준

수집된 데이터들은 다음의 기준으로 분류한 후 이용되었다.

- 에너지 유입, 원료 물질 유입, 다른 물리적 유입
- 생산물, 부산물
- 대기 배출물, 수계 배출물, 고형 배출물

④ 데이터 범위

- 시간적 범위: 1998년
- 지역적 범위: 한국
- 기술적 범위: 특정 산업의 현 기술

⑤ 투입물 분석

전체 제품 시스템에서의 누적기여도에 근거하여 투입물을 분석하였다. 이 때 원료물질의 채취, 생산 공정은 유럽과 같다고 가정하였으며, 원료 물질 생산 공장이 PET 생산라인의 인근에 있다고 가정하여 원료의 운송은 고려하

지 않았다.

질량 기준 99%이상을 cut-off level로 결정하고, 환경 연관성을 고려하여 유해 화학 물질까지 포함시킨 결과 다음 표에서 보는 바와 같이 전체 질량을 기준으로 DMT를 이용하는 공정은 99.57%, TPA를 이용하는 공정은 99.81%까지 포함한다.

Table. 1. Cumulative mass ratio for PET process using DMT

Material	Cumulative mass ratio(%)
Water	55.37
Dimethyl terephthalate	88.82
Ethylene glycol	99.57
중략	
Aluminium oxide	100.00
Titanium dioxide	100.00
Zinc acetate dihydrate	100.00

Table. 2. Cumulative mass ratio for PET process using TPA

Material	Cumulative mass ratio(%)
Water	58.33
Terephthalic acid	88.66
Ethylene glycol	99.81
중략	
Antimony trioxide	99.99
Trimethyl phosphate	100.00
Potassium acetate	100.00

3.2 목록 분석

각 PET 공정의 목록 분석에서는 현장 데이터가 사용되었다. 현장 데이터를 얻기 어려운 경우에는 유사 공정의 데이터, 또는 문헌 데이터를 활용하였다. PET 칩 생산 공정의 외부에서 들어오는 원료와 에너지원에 대해서는 전과정 평가용 소프트웨어(GaBi3, SimaPro 4.0)에 내장되어 있는 데이터베이스(BUWAL, BERGH, FR, NL 등)와 기타 국내 데이터베이스를 이용하였다.

DMT를 이용한 생산 공정에서는 부산물 메탄올이 생산되므로 질량 기준에 의한 할당 방법을 이용하였다.

3.3 영향 평가 및 해석

여러 가지 환경 영향 범주가 있으나, 본 연구에서는 다음과 같이 4가지 환경 영향 범주를 선정하여 비교하였다.

- Human toxicity (HTP)
- Aquatic Ecotoxicity (AEP)
- Global Warming in 20 years (GWP20)

· Ozone Depletion (ODP)

위의 환경 영향 범주에 대해 Eco-Indicator95를 이용하여 특성화하여 각 범주별 환경 영향값을 산출하였다.

(1) 범주별 전과정 환경 영향도 비교

서로 다른 환경 영향 범주간의 비교는 불가능하므로, 각 범주별로 DMT를 원료로 하는 공정의 환경 영향값들을 100으로 하여 TPA를 원료로 하는 생산 공정의 상대적인 환경 부하를 비교하여 보았다.

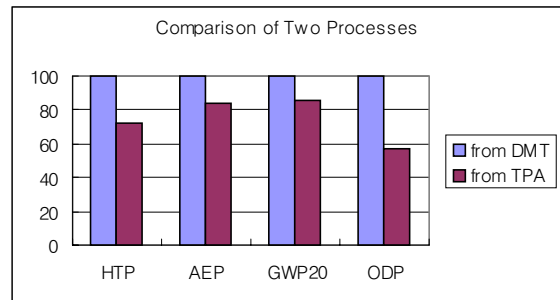


Fig 5. Environmental potential comparison between two PET production process

비교 결과 DMT를 사용하는 공정이 상대적으로 더 많은 환경 부하가 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 차이의 원인을 규명하기 위하여 PET 생산 공정 내에서의 환경 부하 요인을 알아본 후, PET의 전과정에 걸친 환경 영향 요인을 분석하였다.

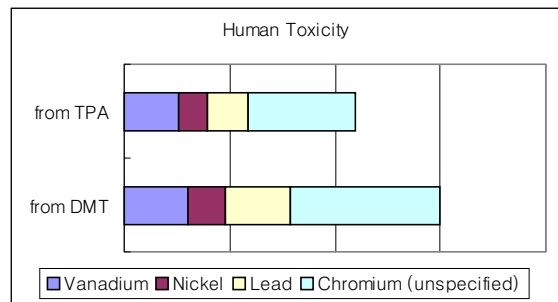


Fig 6. Human toxicity for each process

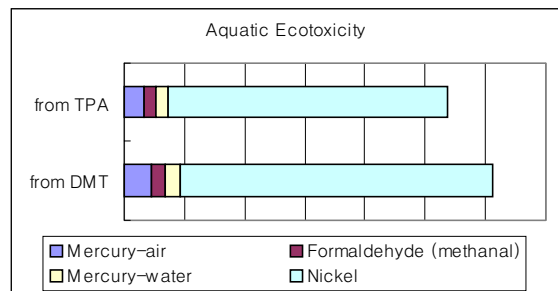


Fig 7. Aquatic ecotoxicity for each process

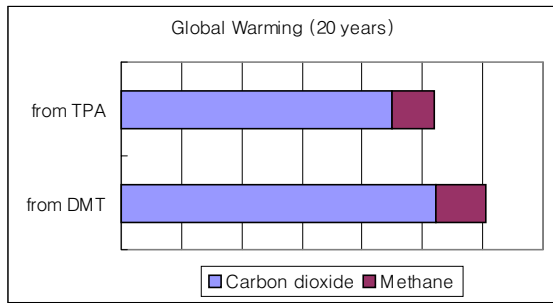


Fig 8. Global warming (20 years) for each process

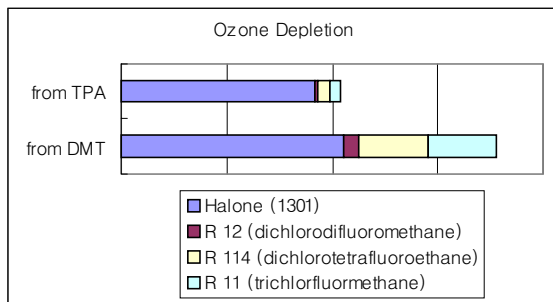


Fig 9. Ozone depletion for each process

(2) 범주별 환경 부하 요인 분석

단위 공정들의 환경 영향 차이를 만드는 물질들을 알아보기 위하여 각 범주별로 환경 배출물이 차지하는 비중을 알아보았다.

인간 독성의 경우 대기 배출물 중에서 vanadium, nickel, lead, cadmium에 의해, 수질 독성에서는 mercury, nickel이, 지구 온난화의 범주에서는 carbon dioxide에 의해, 오존층 파괴는 halone, dichlorotetrafluorethane과 trichlorfluormethane 때문에 DMT를 이용하는 공정의 환경 부하가 더 큰 것으로 나타났다.

(3) PET 공정 내의 환경 영향 요인 분석

PET를 생산하는 단위 공정 내에서의 환경 영향 요인을 알아보기 위하여 범주별로 각 단위 공정의 환경 영향도를 비교하여 보았다.

앞의 분석에서 볼 수 있는 차이의 원인을 알아보기 위하여 단위 공정에 따른 에너지 사용량을 알아보았다.

구체적인 에너지 사용량을 구하기 위하여 PET 생산 공정에 투입되는 모든 에너지원(전기, 경유, LNG)은 MJ단위로 환산하여 비교하였다. EG Purify 공정의 경우 비슷한 환경 영향값을 가지나, 기타 다른 단위 공정에서는 약 2~4배의 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 에스 테르화 공정, 축중합 공정과 냉각 및 절삭 공

정의 환경 부하 차이는 에너지 이용량의 비교로 설명이 가능하나, 혼합 공정과 재순환 EG 정제 공정에서 DMT를 이용하는 공정이 환경 부하가 더 큰 이유를 설명할 수가 없는 것을 볼 수 있다.

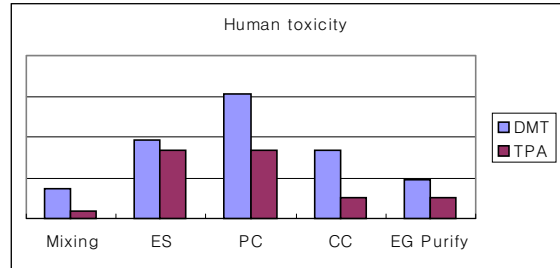


Fig 10. Human toxicity for unit process

MIXING - raw material mixing; ES - esterification;

PC - polycondensation; CC - cooling and cutting;

EGpurify - purification of recycled EG

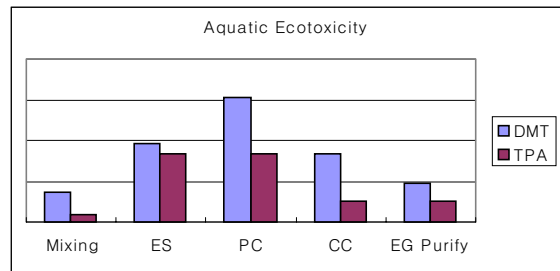


Fig 11. Aquatic ecotoxicity for unit process

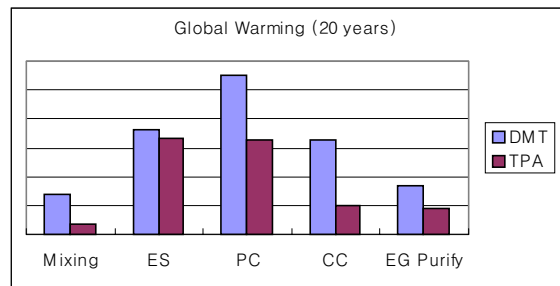


Fig 12. Global warming (20 years) for unit process

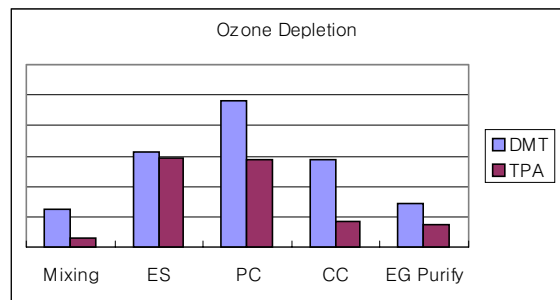


Fig 13. Ozone depletion for unit process

두 공정에서 결과적으로 나타나는 환경 영향 값 차이의 요인을 알아보기 위하여 각 공정 별로 유틸리티 공정의 사용 비율을 알아보았다.

일부 단위 공정에서 TPA를 이용하는 공정이 더 많은 양의 냉각수를 사용하는 것으로 나타났으나, 전체적인 사용량에서는 비슷하기 때문에 냉각수의 제조, 사용에 의한 환경부하가 두 공정의 환경 영향 차이의 원인이 된다고 볼 수는 없다.

스팀 사용에서는 DMT를 이용하는 공정에서의 사용량이 월등히 컸기 때문에 결과적으로 DMT를 원료로 하는 공정에서의 환경 부하가 커진 것을 알 수 있다.

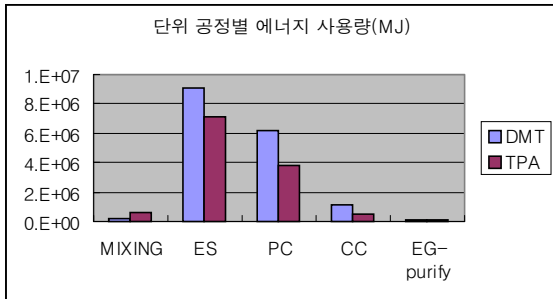


Fig. 14. Energy usage for unit process (MJ)

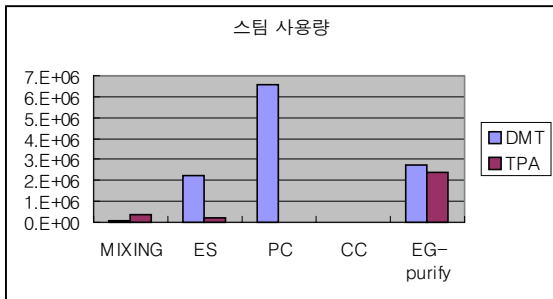


Fig. 15. Steam usage for unit process (RT)

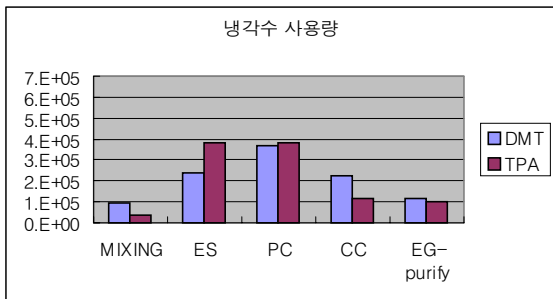


Fig. 16. Cooling water usage for unit process (Kg)

(4) 전과정에 걸친 환경 영향도 비교
PET를 생산하는 데 있어서 전과정을 볼 때

공정 자체가 어느 정도의 환경 부하를 가지며, 전과정에 걸쳐서 환경적으로 중요하게 고려되어야 할 부분을 알아보기 위하여 원료 물질, 에너지, PET 생산 공정에 대한 환경 영향도를 비교하였다. 본 연구에서는 가정으로 원료 물질 생산 공장이 PET 생산 공장과 매우 가깝다고 가정하였으므로 운송에 관련된 내용은 고려하지 않았다.

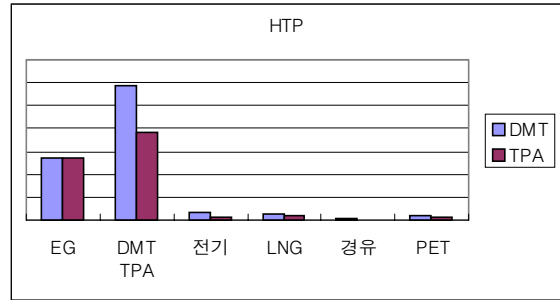


Fig. 17. Human toxicity of whole life cycle

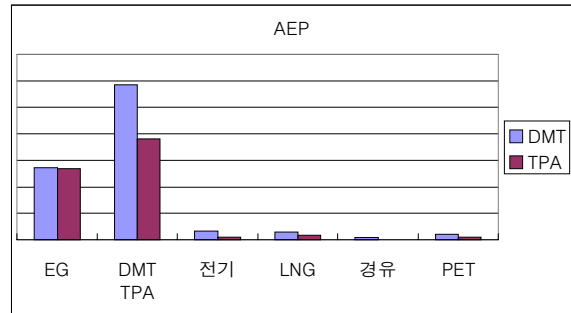


Fig. 18. Aquatic ecotoxicity of whole life cycle

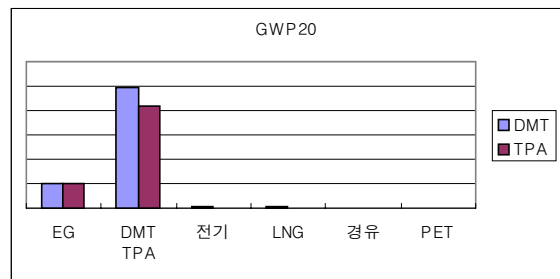


Fig. 19. Global warming of whole life cycle

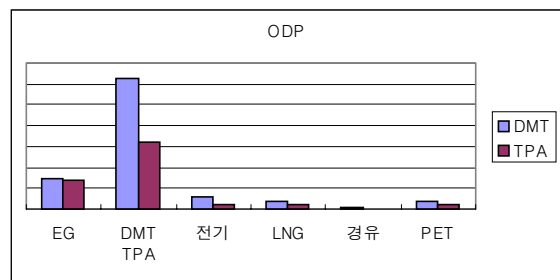


Fig. 20. Ozone depletion of whole life cycle

PET 생산에 관련하여 전과정을 살펴보면, 전기 등 에너지원과 PET 생산 공정 자체에서의 환경 부하 차이도 있지만, 주 원료물질인 DMT와 TPA의 생산 과정에서 발생하는 환경 부하의 차이가 매우 커 전체 환경 영향값에 대하여 많은 차이를 주는 것을 알 수 있다. 그러나, 본 논문에서 이용된 원료 물질에 대한 LCI 자료 중 TPA와 같은 것은 SimaPro 4.0에서 생산 단계의 환경 배출물을 고려하지 않은 weak data이기 때문에 자료의 quality 면에 있어서 상대적으로 낮다고 볼 수 있다. 두 공정의 정확한 환경성 비교를 위해서는 원료 물질에 대해 질적 보완이 더 필요할 것으로 보인다.

앞서 살펴본 두 PET 분석 결과를 보면, 생산 공정만을 살펴볼 때 상대적으로 TPA를 이용하여 PET를 생산하는 공정에서의 환경 부하가 더 적은 것을 볼 수 있다. DMT를 이용하는 공정을 환경적으로 개선하기 위해서는 반응 공정(에스테르화와 축중합 반응)에서의 스팀 사용량(Fig. 15. 참조)을 감소시키는 것이 가장 시급한 문제이다. TPA를 이용하는 공정에서도 에스테르화 반응 공정에서의 냉각수 사용량(Fig. 16. 참조)을 감소시킴으로서 공정의 환경성을 더 높일 수 있겠다. 그러나 PET 생산의 전과정을 살펴볼 때 가장 문제가 되는 것은 바로 원료 물질 생산에 있어서의 환경 부하이다. Fig.17. ~20.에서 보는 바와 같이 원료 생산에서의 환경 배출물이 PET 생산에 있어서의 환경 배출물의 대부분을 차지하고 있기 때문에 PET의 환경성을 좋게 하기 위해서는 원료 물질 생산에서의 환경 배출물 감소가 중요한 요소가 되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

지금까지는 PET의 환경성을 개선하기 위하여 PET 수지의 재활용에 대한 것만이 연구되어 왔으나, 본 연구에서는 서로 다른 원료를 이용하여 생산하는 두 공정의 전과정에 걸친 환경 부하를 고려하여 환경성이 더 좋은 공정을 알아보았으며, 환경성을 개선하기 위해 고려되어야 할 공정을 분석하여 보았다.

PET 생산 공정 자체만을 비교한 결과, DMT를 원료로 사용할 경우 축중합 반응기와

냉각 공정에서의 스팀 사용량이 매우 크기 때문에 TPA를 이용하는 공정이 DMT를 이용하는 공정보다 환경 영향도가 더 낮은 것을 알 수 있었다. 분석 결과 DMT를 이용하는 공정의 경우, 스팀 사용량을 감소시킴으로써 많은 환경적 이득을 볼 수 있을 것으로 예상된다.

그러나, PET 생산에 관련한 전과정에 걸친 환경 영향도에서는 원료 물질인 DMT와 TPA의 환경 영향값이 매우 큰 것을 알 수 있었으며, DMT를 생산할 때의 환경 부하가 매우 크기 때문에 TPA를 이용하는 공정에서의 환경성이 더 좋은 것을 알 수 있었다. 그러나 원료 물질 자료의 quality가 결과에 미치는 영향이 매우 크기 때문에, 원료 물질 부분에서의 관련 LCI 자료를 좀 더 보완한 후 고려되어야 할 것이다.

본 연구를 통하여, PET 공정에서의 전과정 환경 부하를 개선하기 위해서는 우선적으로 원료 물질 생산 공정의 환경 부하를 줄이는 노력이 필요한 것을 알 수 있었다. 또한, PET 공정 자체에서는 유틸리티, 특히 스팀의 이용량을 감소시킬 수 있는 공정 개선 방안을 모색함으로써 공정의 환경성을 개선할 수 있을 것이다.

V. 감사

환경부의 국가기반산업/기초소재별 국가표준환경성 정보(LCI INFRA D/B) 구축 사업의 재정적 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Terazono, A., Hibiki, A., "Environmental Loading and Cost Charge concerning Recycling of PET Bottles", *The Third International Conference on Ecobalance - Progress in LCA for a Sustainable Society, Japan, Tsukuba, pp. 483-487(1998)*
2. Yoda, N., "Corporate management in the age of global environmental awareness: a case study of PET-bottle-recycling issues in Japan", *POLYMER INTERNATIONAL, 48(10), 944~951(1999)*
3. Song, H. S., Hyun, J. C., "A study on the comparison of the various waste

management scenarios for PET bottles using the life-cycle assessment (LCA) methodology", RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING, 27(3) 267~284(1999)

4. Song, H. S., Moon, K. S., Hyun, J. C., "A life-cycle assessment (LCA) study on the various recycle routes of PET bottles". *KOREAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 16(2) 202~207(1999)*

5. McKetta, J. J., *Chemical processing handbook, Marcel Dekker, Inc.(1993)*

6. Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Kaudy, L., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A10, VCH Verlagsgesellschaft(1987)*

7. Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., *Encyclopedia of chemical technology, 4th ed., Vol. 18, John Wiley & Sons., Inc.(1996)*

8. Elvers, B., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A26, VCH Verlagsgesellschaft(1995)*