

Semi-batch형 반응기에서 혼합 폐플라스틱의 열분해로부터 얻은 오일 생성물의 특성
-반응 경과 시간의 효과-

이경환*. 전상구. 김광호. 신대현
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
(khwanlee@kier.re.kr*)

Characteristic of oil product for thermal degradation of mixed waste plastic
using a semi-batch reactor
-Effect of lapse time of reaction-

Kyong-Hwan Lee*. Sang-Gu Jeon. Kwang-Ho Kim. Dae-Hyun Shin
Clean Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research
(khwanlee@kier.re.kr*)

서론

폐플라스틱은 최근에 연간 400만톤이상 발생되는 것으로 보고 되고 있고, 이중에 소량만이 물질 재활용 등으로 재사용되고 있다. 나머지 대부분은 소각, 매립 등에 의해 처리됨으로써 환경 문제와 경제적 손실을 야기하기 때문에 효과적인 처리를 위해 정부 및 관련 기관에서 많은 노력을 기울이고 있다. 폐플라스틱 중 대부분을 차지하는 열가소성 플라스틱은 최근에 각광을 받고 있는 유화 공정에 적용이 용이하여 많이 연구되고 있다 [1,2]. 이를 위해서는 원료에 철, 유리, 흙 등의 이물질이 포함되지 않도록 분리 등의 전처리가 잘 이루어져야 하고, 유화가 어려운 PVC와 PET 또한 원료에 가능한 포함되지 않아야 한다. 대상 원료인 혼합 폐플라스틱은 아주 광범위하고 다양한 형태로 다량 발생되기 때문에 저 비용 공정인 동시에 고급화된 기술이 개발된다면, 타 공정에 비해 유화 공정이 상당히 경제성이 있는 것으로 판단된다.

플라스틱의 분해는 고분자 물질이 작은 중간 입자로 깨지고 중간체들은 직접 작은 탄화수소 물질로 생성되거나 다시 반응하여 새로운 작은 탄화수소로 전환되는 반응 메커니즘이 된다. 폐플라스틱 분해에 의한 오일 생산 공정은 가스 생성을 최소화하고 고부가가치 오일을 주로 생산한다는 점에서 타 공정에 비해 환경적, 경제적인 면에서 장점을 가지고 있다.

원료인 혼합 폐플라스틱은 물리화학적인 특성이 다른 여러 플라스틱이 혼합된 상태로 분해하기 때문에 플라스틱의 형태에 따라 생성 오일의 질이 결정되어진다[3-4]. 본 연구에서는 회전형 semi-batch 반응기에서 혼합 폐플라스틱의 열분해로부터 생성되는 오일의 특성을 반응의 경과 시간에 따라 변화되는 것을 비교, 검토하였다.

실 험

본 실험은 교반기가 설치된 semi-batch 원통형 반응기에서 실시하였고, 상압에서 질소를 흘리면서 반응온도를 원하는 온도까지 올리고 이 온도에서 일정 시간 동안 반응을 실시한다. 반응 과정에서 생성되는 액상 생성물은 일정한 시간 간격으로 포집하여 생성물의 양을 측정하였고, 생성물 중 기상 물질은 5°C가 유지되는 응축기에서 응축 후 배출하였다. 액체 생성물의 정성 및 정량 분석은 GC-MASS로 확인하였다.

결과 및 고찰

혼합 폐플라스틱의 열분해로부터 얻은 액상 생성물의 특징은 물리화학적인 특성이 상이한 각종 순수한 폐플라스틱의 액상 생성물 특징으로부터 쉽게 접근할 수 있다. 따라서 Table 1은 각종 순수한 폐플라스틱에 대해 열분해하여 얻은 액상 생성물의 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족의 분율을 나타내고 있다. 폴리에틸렌의 경우는 random-chain scission 메카니즘에 의해 분해된 일차 생성물인 파라핀과 올레핀이 주 생성물이고, 이들 중간체의 2차 반응인 환화 반응에 의해 생성된 나프텐의 경우도 15-20%로 많이 생성되었다. 그러나 미세공 구조를 가진 촉매의 형상 선택성에 의해 많이 생성되는 방향족은 거의 생성되지 않았다. 한편 같은 폴리올레핀계이지만 다른 형태인 PP의 경우는 대부분의 액상 생성물이 올레핀인 반면에 파라핀은 소량 생성된 것으로 폴리에틸렌의 분해 반응과 상이한 반응 메카니즘임을 알 수 있다. 또한 벤젠링 구조를 가진 PS는 주로 end-chain scission 메카니즘에 의해 모노머가 주 생성물인 액상 방향족이 98%이상이었다.

Table 1. Liquid PONA distribution from pyrolysis of pure waste plastics at 400°C

Plastic type	Liquid PONA fraction (wt%)			
	Paraffin	Olefin	Naphtbene	Aromatic
LDPE	36.46	41.81	21.70	0.04
HDPE	51.72	33.38	14.58	0.32
PP	4.98	72.45	22.40	0.17
PS	1.23	0.16	0.22	98.39

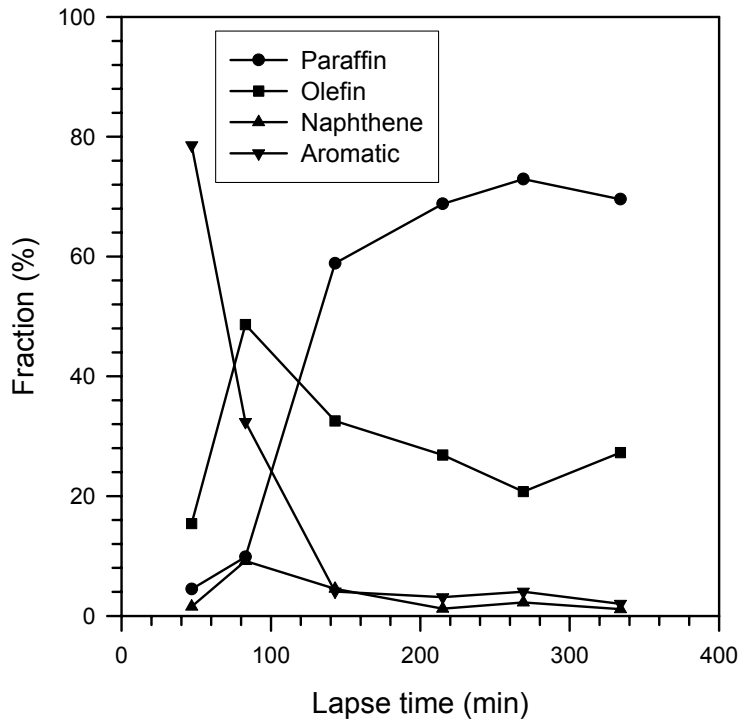


Fig. 1. Liquid paraffin, olefin, naphthene and aromatic product distribution as a function of lapse time for thermal degradation of mixed thermoplastics at 400°C

Fig. 1은 국내 발생되는 열가소성 폐플라스틱의 비율로 혼합 제조한 폐플라스틱 (HDPE:LDPE:PP:PS = 3:2:3:1)을 semi-batch형 반응기에서 400°C로 열분해하여 얻은 액상 생성물의 특성을 나타내고 있다. 이 액상 생성물은 일정한 반응 경과 시간에 따라 포집하여 GC-MASS로 분석한 후 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족(PONA)으로 구분하여 비율로 나타내고 있다. 액상 PONA생성물의 비율은 반응 경과 시간에 따라 상당히 변화됨을 알 수 있다. 초기 반응시간에서는 혼합 폐플라스틱 중에 PS로부터 얻어지는 방향족 생성물이 대부분 얻어지고 있다. 반응 시간이 경과함에 따라 Table 1에서 알 수 있듯이 PP의 열분해로부터 생성되는 올레핀이 많아져 반응 경과 시간 80분 정도에서 최대 생성되고 있고, 이 시간 이후부터는 감소한 반면에 PE의 열분해에서 주로 생성되는 파라핀은 반응 경과 시간 80분 이후에 급격히 증가하여 반응 경과 시간 140분 정도 이후부터는 60%이상의 최대 비율을 보이고 있다. 결론적으로 동일 분해 온도에서 혼합 폐플라스틱의 열분해로부터 얻은 액상 생성물의 PONA분포는 혼합 플라스틱에 포함된 플라스틱의 종류에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

사 사

이 논문은 과학기술부의 21C Frontier 연구개발 사업으로 산업 폐기물 재활용 기술개발 사업단의 지원(과제번호: 2A-A-1-1)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sakata, Y., Uddin, M. A., and Muto A., "Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by Using Solid Acid and Non-acid Catalysts", J. of Analytical and Applied Pyrolysis. **51**, 135-155, (1999).
2. Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H., and Hashimoto, K., "Test to Screen Catalysts for Reforming Heavy Oil from Waste Plastics", Applied Catal., B, **2**, 153-164, (1993).
3. Lee, K.-H., Noh, N.-S., Shin, D.-H., and Seo, Y.-H. : Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst, Polym. Degrad. and Stab., Vol. 78, pp. 539-544, (2002).
4. Lee, K.-H., Shin, D.-H., and Seo, Y.-H. : Liquid-Phase Catalytic Degradation of Mixtures of Waste High-density Polyethylene and Polystyrene over FCC catalyst. Effect of Mixing Proportions of Reactants, Polym. Degrad. and Stab., Vol. 84, pp. 123-127, (2004).