

LDPE 반회분식 촉매열분해에서 조업조건이 반응 특성에 미치는 영향

나 정걸¹⁾, 임 철현¹⁾, 최 휘경¹⁾, 정 수현¹⁾

Effects of Reaction Conditions on the Performance of Catalytic Pyrolysis of LDPE in a Semi-Batch Reactor

Jeong-Geol Na, Chel-Hyen Leem, Hwi Kyoung Choi, Soo Hyun Chung

Key words : LDPE(저밀도 폴리에틸렌), catalytic pyrolysis(촉매 열분해), oil recovery(오일 회수), semi-batch reactor(반회분식 반응기)

Abstract : Fueled by ballooning oil prices, waste plastics are now regarded as being cheap and abundant renewable sources, removing their stigma of dirty wastes. Catalytic pyrolysis of plastics in liquid phase allows recovery of light fuel oil as well as green treatment of polymerics wastes, and therefore significant efforts have been devoted to this research field. In this study, catalytic pyrolysis of LDPE was carried out in semi-batch reactor which equipped a unit of separation and recirculation. The effect of reaction conditions were examined by analyzing liquid oil yield and carbon number distribution of products.

Nomenclature

LDPE: Low density polyethylene
FSA :Fly ash-derived catalyst
SA: Silica-alumina catalyst

1. 서론

자원확보에 대한 노력이 날로 치열해지는 가운데, 한정된 자원의 효율적 이용과 재활용이 세계적인 관심사가 되고 있다¹⁾. 이러한 상황에서 폐플라스틱은 고열량의 소중한 신재생에너지 자원으로 받아들여지고 있으며 현재 다양한 폐플라스틱 재활용 방법이 개발된 바 있다.

플라스틱의 재활용 방법은 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법 그리고 열처리에 의한 재활용 방법이 있는데 이 중 열분해에 의한 플라스틱 재활용은 고분자 폐기물을 2차 오염 없이 환경친화적으로 처리할 수 있고 액체 연료의 회수가 가능하다는 장점이 있어 최근 집중적인 연구의 대

상이 되고 있다.

플라스틱의 열분해는 촉매 사용 여부에 따라 무촉매 열분해와 촉매 열분해의 두가지로 나눌 수 있으며 촉매 열분해는 무촉매 열분해보다 반응온도가 낮아 공정에 투입되는 에너지를 절감시킬 수 있고 경질유를 회수할 수 있어 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다^{2,3)}.

본 연구에서는 석탄화력발전소에서 폐기물로 발생하는 석탄비산재로부터 폐플라스틱 열분해 공정에 사용할 수 있는 저가 촉매를 합성하였다^{4,5,6)}. 또한, 촉매 열분해 공정의 성능을 향상시키기 고자 시료 투입장치와 생성유 분리장치가 연결된 반회분식 공정을 개발하였고 이를 LDPE 촉매 열분해에 적용하였다. 반응 시간별로 생성유의 수율과 비점분포를 살펴봄으로써 조업조건이 촉매 열분해 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

1) 한국에너지기술연구원 연료공정연구센터
E-mail : narosu@kier.re.kr
Tel : (042)860-3423 Fax : (042)860-3134

2. 실험 및 방법

2.1 절 석탄비산재 촉매 합성

본 연구에 사용된 석탄비산재는 수입산 역청탄을 원료로 하는 충남 보령 화력발전소에서 발생한 것으로 다양한 직경을 갖는 구형입자들로 이루어져 있다. 석탄비산재의 화학적 구성 성분은 실리카와 알루미늄이 대부분으로 본 연구에서는 석탄비산재를 NaOH와 일정량 혼합하여 소성로에서 용합 전처리함으로써 촉매 합성에 필요한 원료 물질로 사용하였다.

석탄비산재 촉매는 크게 용합, 침전, 세척, 소성 단계를 거치면서 합성하였다. 용합 단계에서 NaOH와 석탄비산재를 1.2:1의 비율로 균일하게 혼합하고 600℃에서 소성하였다. 소성이 끝난 후 용합물을 일정량의 증류수를 첨가하여 8시간 동안 활성성분을 공침시켰다. 침전이 끝난 시료를 1M의 염화암모늄 용액으로 3회 세척하고 500℃에서 4시간 동안 소성하여 연구에 사용된 촉매를 수득하였다.

2.2 절 LDPE 촉매 열분해 실험

열분해 실험은 Fig. 1과 같은 실험실 규모의 반응기에 합성 촉매를 10g 장입하고 정해진 온도까지 승온한 후 온도를 유지하며 진행하였다.

반응기 내부의 온도는 전기 히터와 PID 제어를 이용하여 조절하였으며, 반응기와 저비점 오일 회수를 위한 응축기 사이에 자체 제작한 분리장치를 장착하여 wax 형태의 중질유분을 따로 회수하였다. 비응축성 가스는 대기 중에 배출시키고 경질유분을 cold trap에서 집유하였다. 열분해 반응이 진행되는 동안 질소가스를 공급하여 생성되는 기상 및 액상 생성물이 원활히 이동할 수 있도록 하였다. LDPE 샘플의 연속적인 공급을 위하여 microextruder에 LDPE를 장입시키고 평균 8g/min의 속도로 열분해 반응기에 공급하였다.

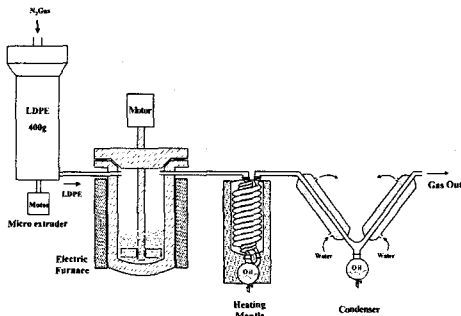


Fig. 1 Equipment for LDPE pyrolysis

반응 후 얻어진 액상 생성물의 비점분포를 확인함으로써 열분해 성능을 평가하고자 SIMDIS (ASTM D2887) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 절 LDPE 회분식 촉매열분해

촉매 열분해 시 생성유 회수율을 살펴보기 위하여 회분식 반응기에서 420℃ 열분해를 수행하였다. 비교를 위하여 상용촉매인 HY와 SA촉매를 사용하여 촉매 열분해를 수행하였으며 각 조건에서 30분간 반응을 수행한 후의 생성유 회수율과 경질유/중질유 비율을 Table 1에 정리하였다.

석탄비산재촉매(FSA)와 SA촉매는 비슷한 오일 회수율을 나타내었으나 HY 촉매의 경우 30분의 반응 후에도 오일 회수율이 50%에 미치지 못하였다. 이는 Y형 제올라이트의 경우 촉매 기공입구에 코크가 침적되어 반응 도중 촉매 활성이 급격히 떨어졌기 때문으로 추측된다.

Table 1 Yield of liquid product in LDPE pyrolysis at 420℃

Catalyst	Liquid products yield (wt%)	Liquid ratio (wt%)	
		Light	Heavy
FSA	81.3	67.8	32.2
SA	81.9	80.7	19.3
HY	46.1	87.2	12.8

경질유/중질유 비율의 경우 분자체 효과가 우월한 HY촉매를 사용하였을 때 경질유 회수율이 가장 높았고, FSA 촉매의 경우 중질유분이 상당수 포함되어 있음을 알 수 있다. 그러나, FSA 촉매의 경우 저가에서 합성이 가능하므로 경질유 수득율을 높이기 위하여 장입량을 늘려주더라도 공정 경제성에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

3.2 절 LDPE 반회분식 촉매열분해

Microextruder에 LDPE 400g을 장입하고 각 온도별로 반회분식 촉매 열분해를 수행한 결과를 Table 2에 정리하였다.

Table 2 Yield of liquid product in LDPE semi-batch pyrolysis

Reaction Temp (°C)	Reaction time (min)	Liquid products yield (wt%)	Liquid ratio (wt%)	
			Light	Heavy
420	98	90.8	66.5	33.5
450	66	85.7	72.5	27.5
480	58	75.6	87.2	12.8

반회분식 조업에서는 400g의 LDPE를 98분만에 처리할 수 있었으나 회분식 조업의 경우 50g을 처리하는데 30분이 소요되며 전체적인 오일 회수율에 있어서도 반회분식 조업이 90.8%로 회분식 조업의 81.3%에 비해 높은 수치를 나타내었다. 승온구간이 없어지고, 일정한 양의 LDPE 공급 및 분해가 가능해짐에 따라 공정 효율을 훨씬 높일

수 있음을 알 수 있다.

반응온도가 높아질 경우 반응시간을 보다 단축할 수 있으며 경질유분 회수율을 높일 수 있으나 전체적인 오일 회수율이 작아짐을 알 수 있다. 따라서 원하는 조건에 맞추어 적절한 온도 조절이 필요할 것으로 사료된다.

각 온도 조건에서 반응 시간에 따라 경질유/중질유의 누적 수율을 Fig. 2에 비교도시하였다.

반응온도에 관계없이 약 5분째부터 오일이 생성되기 시작하였으며 누적수율이 선형적으로 증가하는 것으로 미루어 오일 생성 속도가 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

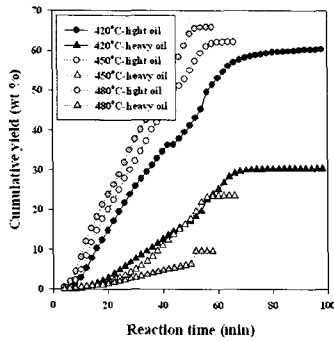


Fig. 2 Liquid product yield with temperature in LDPE degradation over FSA

Fig. 3은 각 온도 조건에서 회수한 경질유와 중질유에 대한 비점분포를 도시한 그래프이다. 중질유분의 경우 반응온도가 높아질수록 높은 비점분포를 나타내었고, 경질유분의 경우 대체적으로 유사한 비점을 나타내었으나 450°C와 480°C 열분해의 경우 경질유분 내에 일부 중질유가 포함되어 있음을 알 수 있다. 이는 고온에서 열분해가 이루어질 경우 오일이 급격히 다량 생성됨에 따라 분리장치에서 미처 분리되지 못한 중질유가 경질유 회수장치에서 응축되기 때문으로 생각된다.

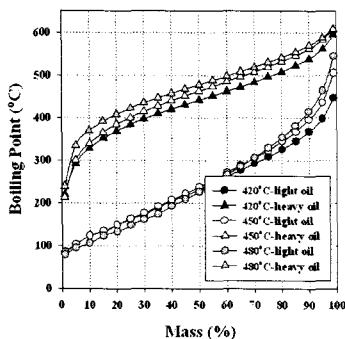


Fig. 3 Boiling point distribution of liquid products obtained from LDPE degradation over FSA

3.3 절 LDPE 재순환 반회분식 촉매열분해

반회분식 열분해 과정에서 발생하는 중질유분만을 재크래킹하여 활용 경제성이 우수한 경질유만을 회수하고자 하였다. 450°C에서 200g의 LDPE에 대하여 재순환 반회분식 촉매열분해를 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

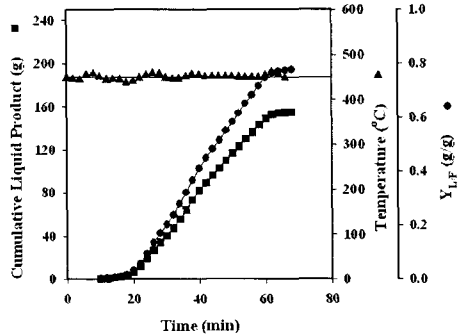


Fig. 4 Liquid product yield in LDPE recirculating semi-batch pyrolysis over FSA

Fig. 4에서 알 수 있듯이 중질유분의 재크래킹에 의하여 경질유만을 선택적으로 회수할 수 있었다.

각 조업모드에 따른 열분해 특성을 Table 3에 정리하였다.

Table 3 Yield of liquid product in LDPE semi-batch pyrolysis

Reaction mode	Liquid products yield (wt%)	Liquid ratio (wt%)	
		Light	Heavy
Batch	82.6	56.6	26.0
Semi-Batch	85.7	72.5	27.5
Recirculating Semi-Batch	77.6	77.6	-

재순환 반회분식 촉매 열분해는 오일 생산량은 물론 경질유 회수율을 높일 수 있어 고분자 폐기물로부터 고급 연료유를 대량으로 회수하는데 효과적으로 이용할 수 있음을 알 수 있다. 단, 비응축성 가스의 생산량이 늘어나고, 반응시간이 길어지는 문제가 발생하므로 추후 연구를 통해 분리장치의 온도나 재순환율 등의 조업 변수를 조절함으로써 이러한 문제점을 해결해야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

석탄비산재로부터 합성한 촉매를 사용하여 회

분식/반회분식 반응기에서 LDPE 촉매열분해를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 석탄화력발전소의 부산물인 석탄비산재를 사용하여 저가의 열분해 촉매를 합성하였다.
- 2) Microextruder를 열분해 반응기에 도입하여 연속식 열분해가 가능하였으며 대량의 LDPE를 단시간 내에 처리할 수 있었다.
- 3) 반응온도를 달리하여 촉매열분해를 실시한 결과, 반응온도가 증가함에 따라 경질유의 회수율이 증가하고, 반응시간도 단축할 수 있으나 전체 오일 회수량은 줄어들었다.
- 4) 열분해 반응 동안 오일 생성속도는 일정하게 유지되었다.
- 5) 공정도중 발생하는 중질유분에 대하여 재순환시켜 재크래킹을 시도함으로써 경질유 회수율을 극대화할 수 있었다.
- 6) 이상의 연구결과로부터 본 연구에서 개발한 저가 석탄비산재 촉매와 반회분식 열분해 공정을 폐플라스틱 열분해 오일화 공정에 효과적으로 사용할 수 있으리라 판단할 수 있다.

References

- [1] 최명재, 이상봉, 조병구, 2002. "고분자폐기물 원료화", 고분자과학기술, 13(3), 229-306
- [2] W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun, and S. Nishimoto, 1996. "Effect of zeolite on the pyrolysis of polypropylene", Polymer Degradation Stability, 53, 129-135
- [3] D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, and H. C. Woo, 2003. "Catalytic Degradation of polyethylene over solid acid catalyst", Polymer Degradation Stability, 65, 193-198
- [4] S. S. Kim, J. H. Kim, and S. H. Chung, 2003. "A study on the application of fly ash-derived zeolite materials for pyrolysis of polypropylene", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 9, 287-293
- [5] Y. M. Nam, S. M. Kim, J. H. Lee, S. J. Kim, and S. H. Chung, 2004. "A study on the application of fly ash-derived zeolite materials for pyrolysis of polypropylene (II)", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10, 788-793
- [6] J.-G. Na, B. H. Jeong, S. H. Chung, and S. S. Kim, 2006. "Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from fly ash", Journal of Material Cycles and Waste Managements, 8, 126-132