Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 3, June, 2008, pp. 540-544

회분식반응기에서의 혼합 플라스틱의 저온열분해 kinetics

차왕석† · 오명석 · 장현태* · 태범석**

군산대학교 토목환경공학부
573-701 전북 군산시 미룡동 산 68
*한서대학교 화학공학과
356-706 충남 서산시 해미면 대곡리 360
**한경대학교 화학공학과 화학기술연구소
456-749 경기도 안성시 석정동 67
(2008년 1월 21일 접수, 2008년 4월 3일 채택)

Kinetics of the Low-temperature Pyrolysis of Mixed Plastics in the Batch Reactor

Wang Seog Cha†, Myung Seog Oh, Hyun Tae Jang* and Beomseok Tae**

School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University, San 68, Miryong-dong, Kunsan, Jeonbuk 573-701, Korea
**Department of Chemical Engineering, Hanseo University, 360, Daegok-ri, Haemi-myon, Seosan, Chungnam 356-706, Korea*
***Department of Chemical Engineering (RCCT), Hankyong University, 67, Seokjung-dong, Anseong, Kyonggi 456-749, Korea*
(Received 21 January 2008; accepted 3 April 2008)

요 약

혼합플라스틱에 대한 열분해특성실험을 스테인레스 스틸의 회분식 미분반응기에서 수행하였으며, 혼합플라스틱의 혼합비율은 22 wt.% HDPE, 17 wt.% LDPE, 27 wt.% PP, 12 wt.% PS, 16 wt.% ABS, 6 wt.% PVC이었다. 열분해온도는 410~450 ℃ 이었으며 각 열분해생성물의 수율은 무게측정을 통해 얻었으며, 액상생성물의 분자량분포는 GC-SIMDIS 방법을 통해 측정하였다. 혼합플라스틱 열분해의 경우 반응온도와 시간이 증가할수록 고상잔류물의 수율증가와 액상생성물의 수율감소 그리고 액상생성물의 평균 분자량 감소가 두드러졌다. 혼합플라스틱에 포함된 PVC의 약 20%가 염소가스형태로 배출됨을 알 수 있었다. 혼합플라스틱 열분해에서 말단절단의 속도계수인 활성에너지 값은 50.2 kcal/mole 이었다.

Abstract – Pyrolytic characteristics of mixed plastics containing 22 wt.% HDPE, 17 wt.% LDPE, 27 wt.% PP, 12 wt.% PS, 16 wt.% ABS, 6 wt.% PVC have been studied in the batch-type microreactor of stainless steel. Thermal degradation experiments were performed at temperature of 410~450 ℃. The yield of each pyrolytic products were obtained by the weight measurement and molecular weight distribution of pyrolytic liquid products determined by the GC-SIMDIS method. It was shown that the yield and molecular weight of pyrolytic liquid product were decreased with the increase of reaction temperature and time. It was know that 20wt% of PVC composing of the mixed plastics was converted to the gas products of chloride during the pyrolysis process. The chain-end scission rate parameter was determined to be 50.2 kcal/mole of mixed plastics by the Arrhenius plot.

Key words: Mixed Plastics, Pyrolysis, Pyrolytic Liquid Product, Chain-end Scission, Gas Product

1. 서 론

국내 폐플라스틱 발생량은 2005년 기준 약 500만톤으로 집계되었으며 매년 약 10%내외로 꾸준히 증가하는 것으로 추정된다. 현재 발생 폐플라스틱의 약 20% 만이 물질재활용 등으로 이용되고 있으며 나머지 대부분은 매립과 소각방식으로 처리되고 있다[1]. 그러나 폐플라스틱 매립방법은 2003년부터 금지되어 있고, 정부의 생산자책임재활용제도(EPR : Extended Producer Responsibility)의 도입에 따라 폐플라스틱 재활용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

높은 비율을 차지하는 소각처리기술은 독성을 가진 다이옥신 발생 등에 의해 환경오염을 유발하기 때문에 점차 억제되고 있다. 그리고 현재 가장 많이 적용되고 있는 물질재활용기술은 비교적 용이하고 친환경적인 기술이라고 볼 수 있지만 재활용 적용대상 원료의 제한성이 크고, 재활용 비용 대비 부가가치가 낮으며, 물질 재활용된 제품이 다시 폐기물로 발생된다는 문제점이 있다[2].

따라서 이러한 문제점을 극복하고자 부가가치가 높은 생산물을 얻을 수 있는 액체연료화기술에 대해 국내외적으로 활발히 연구가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wscha@kunsan.ac.kr
‡이 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

진행되고 있다[3-5]. 액체연료화는 폐플라스틱, 폐비닐, 폐타이어 등의 고분자 폐기물을 불활성분위기에서 저온열분해시켜 사용가능한 저분자의 연료유로 변환시키는 기술이다.

플라스틱 열분해반응은 플라스틱 주쇄 및 측쇄가 불규칙하게 열분해되어 다양한 종류의 라디칼 생성, 결합의 절단, 생성물간의 재중합 등이 복합적으로 일어나는 라디칼 반응이며 이러한 라디칼반응은 다양한 조성 및 분자량 분포를 갖는 생성물이 얻어진다는 것이 특징이다[6].

열분해반응의 속도론적 연구에 주로 적용되는 방법은 용융점측정법, 질량감소측정법, 분자량분포곡선을 이용하는 방법 등[7-9]이 있으나, 질량감소측정법은 사용시료가 극히 미량이어서 열분해반응 중의 메카니즘 해석에 필요한 각 생성물의 수율, 조성 등에 관한 자료를 제공하지 못하는 단점이 있다[5].

GC-SIMDIS 방법과 미분반응기를 사용하는 분자량분포곡선을 이용하는 방법은 반응과정 중 모든 생성물의 수율, 분자량, 분자량분포에 대한 자료와 분자량 분포로부터 얻은 0차 모멘트, 1차 모멘트 등에 관한 정보를 제공함으로써 열분해 특성과 kinetics해석을 가능하게 해준다[10].

본 연구에서는 5대범용 플라스틱의 국내 생산량비율로 혼합 제조한 혼합플라스틱을 사용하여 회분식 미분반응기에서 열분해반응에서 중요한 공정변수인 반응온도와 시간에 대한 영향을 조사하였다. 각 생성물의 무게측정과 GC-SIMDIS 방법을 이용하여 열분해반응조건별 수율과 생성물 분포를 얻었으며 이러한 자료를 연속분포속도식에 적용하여 열분해반응의 속도론적 연구도 수행하였다.

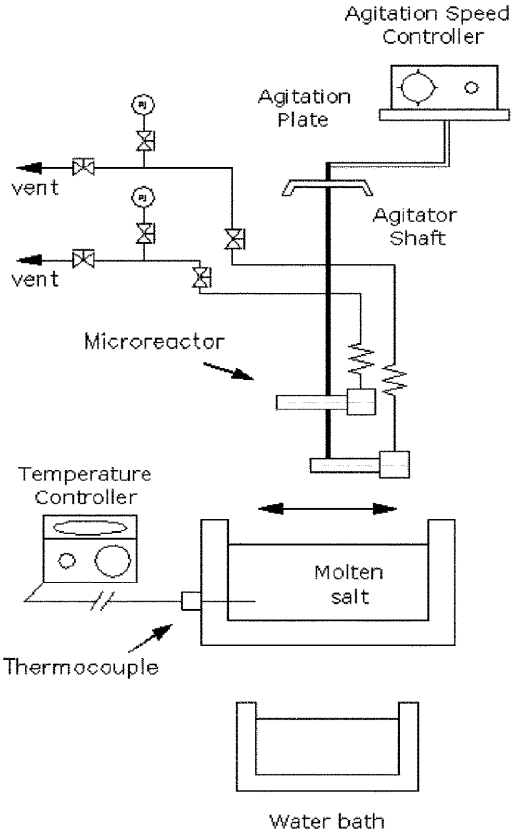

Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

혼합플라스틱의 열분해반응 중 생성된 각 생성물의 수율과 조성을 조사하는데 사용한 회분식 미분반응기의 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 미분반응기를 열분해온도까지 상승 및 냉각시켜주는 가열 및 냉각부, 혼합플라스틱을 열분해시키는 열분해반응부, 열분해반응 중 배출되는 기상생성물을 반응기로부터 채취하는 시료가스 채취부, 열분해반응부의 온도를 PID 온도조절기로 측정하여 일정 열분해온도로 유지시키고 각종 구동장치를 전기적으로 제어하기 위한 전기제어부로 구성되어 있다. 미분반응기의 온도는 용융염을 이용하여 원하는 열분해온도까지 상승시켰으며 용융염은 질산칼륨과 질산칼슘을 무게비로 55.8, 44.2% 혼합하여 제조하였다. 사용한 용융염은 약 550 ºC의 온도에서 무해하며, 물질의 변환이 없어 저온열분해 반응실험에서 많이 사용되고 있다[11]. 회분식 미분반응기는 실린더형이며 크기는 직경 2.54 cm, 길이 15.5 cm이며 용량은 40 ml이다. 열분해반응의 주 생성물인 액상생성물의 탄소수 분포는 비등점 분포를 이용하여 측정하였으며 상기의 방법은 HP5890 GC를 이용한 ASTM D2887방법에 의거 모사증류하여 끓는점의 분포를 측정한 다음 HP사에서 제공하는 탄소수와 끓는점간의 자료를 이용하여 액상 생성물의 탄소수분포를 측정하였다. 기상 생성물은 기체크로마토그래프(Varian, CP-3800, HP-1 column, FID)을 이용하여 분석하였다.

2-2. 실험방법

미분반응기에 혼합플라스틱 시료 10 g을 주입한 후 용융염이 원하는 열분해온도에 도달하면 미분반응기를 용융염에 잠기게 하여 열분해실험을 실시하였으며 열분해온도는 410~460 ºC로 다양하게 변경하였다. 반응기는 반응기내 용융된 혼합플라스틱이 원활히 혼합될 수 있도록 분당 60회 왕복회전시켰다. 반응기의 무게는 최종 반응기내 잔존한 고분자의 무게를 알기위해 각 실험마다 실험전후로 매번 측정하였다. 주 생성물인 액상생성물의 수율과 분자량분포를 측정하기 위해 n-hexane을 추출용매로 사용하여 추출하였으며, 추출장치는 Millipore사의 압력여과장치(Cat. No.: YT30 142 HW)로써 필터직경이 142 mm이고 기공직경은 0.45 μm이었다. 액상 및 기상생성물의 분자량분포로부터 모멘트를 얻었으며 모멘트는 연속분포이론에 적용하여 열분해반응속도를 해석하였다.

실험에 사용한 혼합플라스틱의 혼합비율은 현재 수집되는 폐플라스틱의 구성비에 따라 혼합하여야 하나 국내 5대 범용 플라스틱의 각 제품별 발생 및 처리현황에 대한 기본통계자료는 사용처 및 유통경로의 복잡성, 플라스틱의 복합재질화 등으로 인해 한국환경자원공사, 환경부 등 유관기관에서 1995년 이후 더 이상 발표하지 않고 있는 실정이다. 따라서 상기와 같은 여건을 고려하여 플라스틱 혼합폐기물 표준은 2002년 플라스틱 생산량을 기준으로 정하였다. 기준으로 정한 플라스틱 혼합폐기물의 구성비는 다음과 같다. HDPE 22 wt.%, LDPE 17 wt.%, PP 27 wt.%, PS 12 wt.%, ABS 16 wt.%, PVC 6 wt.%이다.

그리고 기상생성물 중의 HCN은 약 1.25 M NaOH 용액에 녹여 용액 내의 CN^- 농도를 이온 크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며, HCl 함량은 초순수물에 염소를 녹여 이온 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합플라스틱의 열분해 특성

여러종류의 플라스틱이 포함되어 있는 경우 상당히 경제적인 방법인 저온 열분해 공정의 반응특성에 대해 회분식 미분형 반응기를 이용하여 연구하였다. 먼저 5대범용 플라스틱을 일정비율로 혼합한 혼합플라스틱을 사용하여 저온 열분해반응에서 중요한 공정변수인 반응온도와 시간의 영향에 관해 5대 범용플라스틱 중 저온열분해공정에서 가장 열분해가 어려운 HDPE의 경우[11]와 비교고찰하였으며, 각 반응조건에서 생성된 고상, 액상, 기생생성물의 수율, 조성 그리고 탄소수분포의 측정을 통해 얻어진 자료를 이용하여 열분해특성을 해석하고자 하였다.

Fig. 2는 반응온도에 대한 혼합플라스틱의 열분해 고상잔류물 수율변화를 430 ℃에서 열분해한 HDPE의 경우와 비교한 그림이다.

HDPE의 경우 반응온도 430 ℃에서는 반응시간 2시간 이상, 410 ℃에서는 반응시간 3시간 이상유지시켜야 열분해반응이 만족할 만하게 일어나 반응기내 고상잔류물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.

HDPE 함량이 22 wt.%인 혼합플라스틱의 경우 반응온도 450 ℃에서는 순수 HDPE를 열분해시킨 경우와 유사하게 1시간 이상의 반응시간을 유지하면 거의 대부분 열분해되나[11], 열분해 반응온도 430 ℃와 410 ℃의 경우 HDPE의 경우와는 상당히 다른 열분해특성을 보여주는데, 열분해온도 430 ℃에서는 1시간, 410 ℃에서는 2시간 이상 유지시키면 반응기내 혼합플라스틱은 거의 대부분 열분해됨을 보여준다.

그리고 혼합플라스틱 열분해의 주요 특징 중의 하나가 반응온도와 시간이 증가할수록 거의 대부분 코크로 추정되는 고상잔류물의 증가가 두드러짐을 알 수 있다. 이러한 코크생성증가의 원인은 혼합플라스틱에 포함된 PVC와 ABS가 열분해 과정 중에 축중합 및 부반응 등을 일으켜 코크 생성을 촉진하기 때문이다[12].

혼합플라스틱과 HDPE의 열분해 특성 차이는 반응조건에 따른 액상생성물 수율변화 결과로부터 확인할 수 있다. Fig. 3은 반응온도에 대한 HDPE와 혼합플라스틱 열분해 액상생성물의 수율변화를 반응시간에 따라 나타낸 그림이다.

그림에서 HDPE의 경우 반응조건에 따른 HDPE 고상생성물의

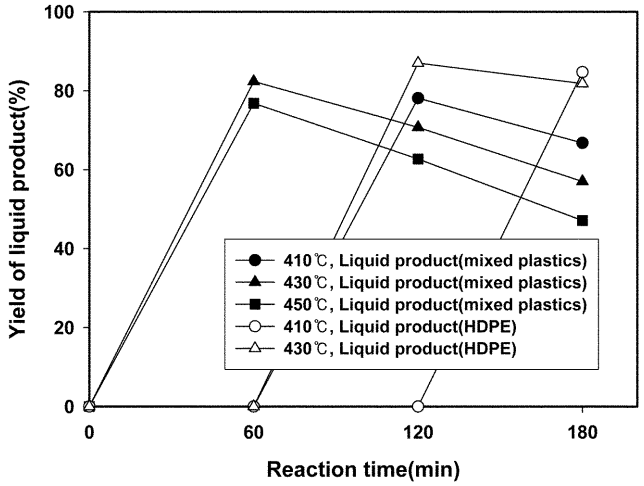

Fig. 3. Yield of liquid products of mixed plastics with reaction temperature and time.

변화경향과 유사하게 액상생성물은 반응온도 430 ℃에서 2시간 이상, 410 ℃에서 3시간 이상 열분해시켜야 최대수율이 얻어짐을 알 수 있다. HDPE의 경우 430 ℃에서 2시간 열분해시킬 경우 약 89 wt.%의 액상생성물이 얻어지며, 반응시간이 3시간으로 증가할 경우 액상생성물의 수율은 약 85 wt.% 수준으로 감소하였다. 혼합플라스틱에서는 반응온도 410 ℃의 경우 2시간 이상, 반응온도 430, 450 ℃의 경우 1시간 이상 열분해시켜야 각 열분해온도조건에서 최대수율의 액상생성물이 얻어지며, 전체적으로 반응온도와 시간이 증가할수록 액상생성물의 수율은 감소하였다. 특히 450 ℃에서 3시간 열분해시킬 경우 약 47 wt.% 액상생성물, 27 wt.% 고상잔류물이 얻어질 정도로 액상생성물의 수율이 급감함을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응온도와 시간에 따른 혼합플라스틱의 열분해 기상생성물의 수율변화를 HDPE의 경우와 비교한 그림이다.

HDPE의 경우 고상 및 액상생성물 변화경향과 유사하게 열분해온도 430 ℃의 경우 반응시간 1시간, 410 ℃의 경우 반응시간 2시간 경과 후부터 기상생성물이 생성됨을 알 수 있다. 혼합플라스틱의 경우 HDPE 경우와는 달리 열분해온도 430, 450 ℃에서는 반응초기부터, 410 ℃에서는 반응시간 1시간경과 후부터 기상생성물

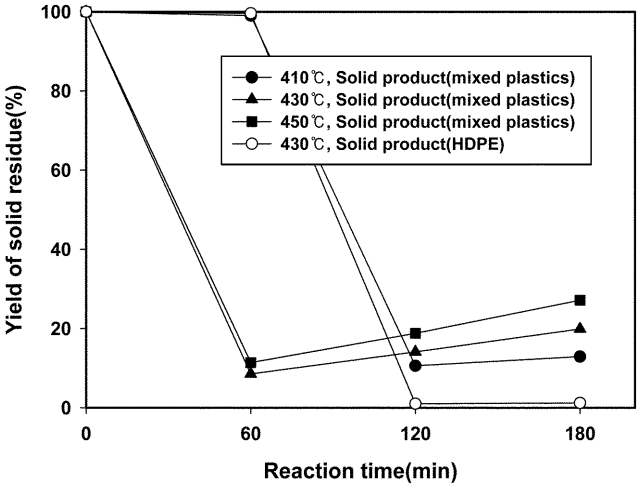

Fig. 2. Yield of solid residue of mixed plastics with reaction temperature and time.

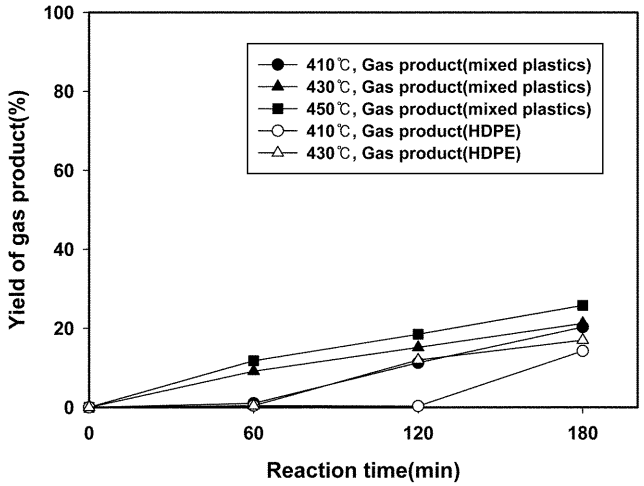

Fig. 4. Yield of gas products of mixed plastics with reaction temperature and time.

Table 1. Composition of pyrolytic gas products of mixed plastics

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	HCN	HCl	Total
Mixed plastics	24.2%	22.2%	32.9%	13.8%	5.6%	8ppm	1.3%	100%

이 생성되었다. 그리고 전체적으로 반응시간과 온도가 증가할수록 기상생성물의 생성수율은 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

Table 1은 열분해반응 중에 생성된 혼합플라스틱의 기상생성물 조성을 나타낸 표이다.

표에서 열분해가스는 전체의 약 79부피 %가 C1, C2, C3로 이루어져 있으며 이 중에서 C3가 32.9 vol.%로 가장 높은 농도를 보이고 있다.

열분해가스 중 중요한 유해가스인 HCN과 HCl가스가 발생되며 HCl의 경우 PVC함유량이 6.5 wt.%일 때 약 1.3 vo.l%의 HCl가스가 발생되는 것으로 나타났다.

ABS의 경우 저온 열분해시 질소성분의 유해가스로의 전환은 매우 미미한 수준이나, PVC의 경우 PVC함량의 약 20%가량이 염소가스 형태로 전환됨을 알 수 있다.

이러한 가스조성결과를 통해 혼합플라스틱(생활계플라스틱)을 이용하여 열분해유를 생산하는 열분해 유화업체에서는 열분해 중에 발생한 기상생성물을 열분해 반응기 가열용 열원으로 사용하고 있는데 기상생성물을 가열용 열원으로 사용할 때 필수적으로 HCl 가스를 제거할 수 있는 흡수탑 또는 중화탑으로 처리한 후 가열용 열원으로 사용함이 바람직한 것으로 판단된다.

3-2. 열분해생성물 생성특성 및 kinetics

Fig. 5와 6은 열분해반응에서 중요한 반응변수인 반응온도와 반응시간에 대한 액상생성물의 조성변화를 나타내었다.

450 ºC의 동일한 열분해 온도에서 반응시간을 1시간, 2시간, 3시간으로 변화시켰을 때 혼합플라스틱 액상생성물의 탄소수에 따른 질량분포를 Fig. 5에 나타내었다.

동일한 온도에서 반응시간을 증가시킬 경우 상대적으로 탄소수가 적은 액상물질 생성이 증가하는 경향을 보였다. 450 ºC에서 1시간 열분해시킬 경우 탄소수 40개를 가진 물질을 포함하여 탄소수가 큰 물질이 폭넓게 생성되나, 반응시간이 2시간, 그리고 3시간으로 증가할수록 탄소수가 큰 물질의 생성은 두드러지게 감소함을

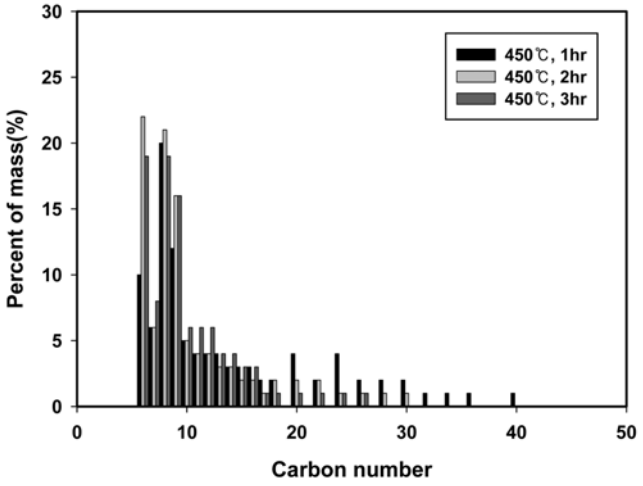

Fig. 5. Mass distribution of mixed plastics for the reaction time with carbon number.

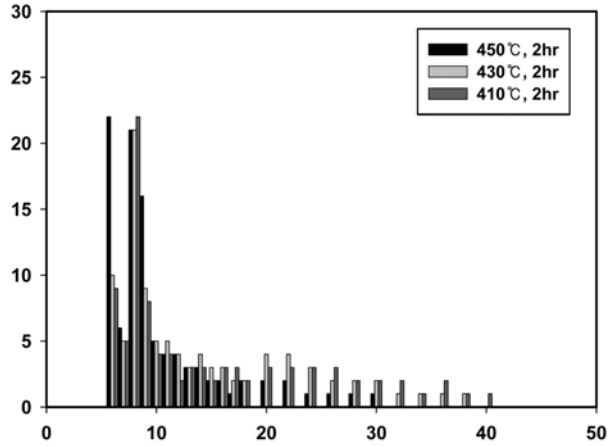

Fig. 6. Mass distribution of mixed plastics for the reaction temperature with carbon number.

알 수 있다. 특히 450 ºC에서 3시간 열분해시킬 경우 탄소수 25개 이상을 갖는 물질은 거의 생성되지 않았다.

Fig. 6은 반응온도에 대한 혼합플라스틱의 액상생성물 질량분포 변화를 나타낸 그림이며 반응시간은 공히 2시간이었다.

410 ºC에서 2시간 열분해시킬 경우 비교적 탄소수가 큰 탄소수 25개 이상을 갖는 물질이 넓은 탄소수 범위에서 생성되나, 450 ºC에서 2시간 열분해시킬 경우 경유수준의 액상생상물질인 탄소수 20이하의 물질이 뚜렷하게 증가함을 보이고 있다.

따라서 상기의 결과로부터 반응온도와 반응시간이 증가할수록 액상생성물의 수율은 감소하나 고분자물질이 저분자물질로 전환되며, 이로 인해 액상생성물의 품질이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 Naime 등[5]이 열분해 반응 중 말단절단반응, 물질수지식, 그리고 연속모멘트수지식으로부터 구한 식, 즉 액상물질의 1차 모멘트의 변화율은 액상물질의 1차모멘트에 거의 좌우됨을 나타내는 다음의 식을 이용하여 혼합플라스틱 열분해에 대한 말단절단 속

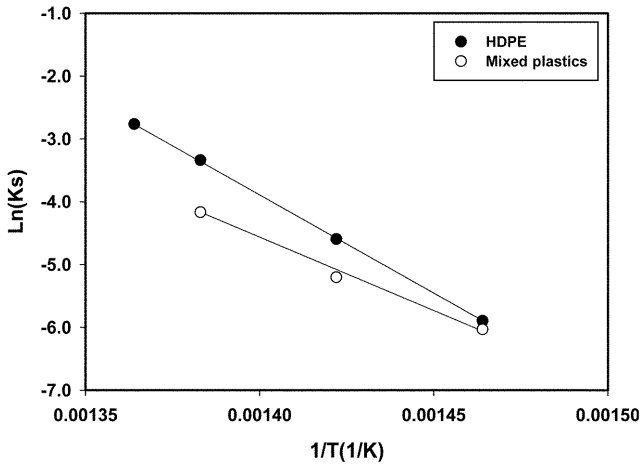

Fig. 7. Arrhenius plot of mixed plastics and HDPE.

도계수 ks를 얻은 후 이를 Arrhenius plot한 그림이다.

$$dP_m^{(1)}/dt \cong -k_s P_m^{(1)}$$

혼합플라스틱과 HDPE 열분해에 대한 활성화에너지를 직선의 기울기로부터 얻었으며 활성화에너지 값은 혼합플라스틱의 경우 50.2 kcal/mole이었으며, HDPE의 경우 63 kcal/mole[11]이었다. 혼합플라스틱의 활성화에너지 값은 Wu 등[13]이 HDPE를 대상으로 구한 활성화에너지 값 60.2 kcal/mole보다 낮고, LDPE를 대상으로 구한 값 41.2 kcal/mole보다 높게 나타났다.

4. 결 론

(1) 회분식 미분형 반응기를 이용한 혼합플라스틱 열분해 반응기에서 반응시간과 온도가 증가할수록 고상잔류물과 기체생성물의 수율은 증가하나 액상생성물의 수율은 감소하였으며 열분해반응 중 생성된 고상잔류물은 거의 대부분 코크이었다.

(2) 열분해시간과 온도가 증가할수록 액상생성물 중 고분자물질이 저분자로 전환되어 액상생성물의 품질이 향상됨을 알 수 있었다.

(3) 혼합플라스틱에 포함된 PVC의 경우 PVC 함량의 약 20%가량이 열분해과정 중에 염소가스 형태로 전환됨을 알 수 있다.

(4) Arrhenius plot으로부터 얻은 혼합플라스틱 열분해의 활성화에너지는 50.2 kcal/mole이었다.

감 사

본 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 세심한 지도로 완성되었으며, 이에 저자들은 무한한 감사를 표합니다.

사용부호

ks : Chain-end scission rate coefficient
Pm : MW moment of polymer melt
Ea : Activation energy [kcal/mol]

참고문헌

1. Environmental Statistics Yearbook, Ministry of Environment (2006).
2. Nho, N., Shin, D., Park, S., Lee, K., Kim, K., Jeon, S. and Cho, B., "Process Development of Pyrolysis Liquefaction for Waste Plastics," *New & Renewable Energy*, **2**(2), 118-124(2006).
3. Kim, S., Lee, C., Song, P., Yun, J., Kang, Y., Kim, J. and Choi, M., "Characteristics of Pyrolysis and Combustion Reaction of Waste Polystyrene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **14**(5), 634-640 (2003).
4. Westerhout, R. W. J., Qaanders, J., Kuipers J. A. M. and Swaaij, W. P. M., "Kinetics of the Low-temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1955-1964(1997).
5. Naime, A. S., Cha, W. S., Smith, J. M. and McCoy, B. J., "Polyethylene Pyrolysis: Theory and Experiments for Molecular-Weight-Distribution Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2582-2591(1998).
6. Kodera, Y. and McCoy, B. J., "Distribution Kinetics of Plastics Decomposition," *J. Jpn. Petrol. Inst.,* **46**, 155-165(2003).
7. Schneider, H. A., "Survey and Critique of Thermo-analytical Methods and Results," *Degradation and Stabilization of Polymers*, Vol. 1, Jellinek H. H. G.(Eds.), Elsevier Science Publishing Co., New York, 506-526(1983).
8. Madras, G., Smith, J. M. and McCoy, B. J., "Degradation of Poly-(methyl methacrylate) in Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1795-1804(1996).
9. Ishihara, Y., Nanbu, H., Ikemura, T. and Takesue, T., "Catalytic Decomposition of Polyethylene Using a Tubular Flow Reactor System," *Fuel*, **69**, 978-988(1990).
10. Wang, M., Smith, J. M. and McCoy, B. J., "Continuous Kinetics for Thermal Degradation of Polymer in Solution," *AIChE J.*, **41**, 1521-1533(1995).
11. Kim, S., Jang, H. and Cha, W., "Pyrolysis of PE Plastics in the Batch Type Microreactor," *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **8**(3), 632-638(2007).
12. Brebu, M., Bhaskar, T., Murai, K., Muto, A., Sakata, Y. and Uddin, M. A., "The Effect of PVC and/or PET on Thermal Degradation of Polymer Mixtures Containing Brominated ABS," *Fuel*, **83**, 2021-2028(2004).
13. Wu, C., Chang, C., Hor, J., Shih, S., Chen, L. and Chang, F., "On the Thermal Treatment of Plastic Mixtures of MSW : Pyrolysis Kinetics," *Waste Manage*, **13**, 221-235(1993).