

Semi-batch reactor에서 폐HDPE의 제올라이트 촉매분해에 의한 오일 회수

이경환, 김상국, 신대현, 서영화*
한국에너지기술연구원 에너지환경연구부 폐기물연구팀
수원과학대 환경공학과*

Oil recovery from decomposition of waste HDPE over various zeolites, in a semi-batch reactor

Kyong-Hwan Lee, Sang-Kook Kim, Dae-Hyun Shin and Younghwa Seo*
Waste Research Team, Energy & Environment Research Department, KIER
Dept. of Environmental Engineering, Suwon Science College*

1. 서론

플라스틱은 실생활에 많이 이용되고 있어 이로부터 발생되는 폐플라스틱의 양은 해마다 증가함으로써 환경 문제로 크게 부각되고 있다. 주요 폐플라스틱은 열가소성 수지이며 5대 범용 수지인 LDPE, HDPE, PP, PS, PVC로 플라스틱 중에 80%이상 차지하지만 이의 재활용에 의한 회수율은 아주 낮다.

폐플라스틱의 처리 방법은 직접 소각, 건류 가스화, 고형화, 분체 연료화, 슬러리 연료화 그리고 열 및 촉매 분해 방법 등이 있다. 본 연구의 폐플라스틱 열분해 및 촉매 분해 방법은 가스 생성을 최소화 하여 환경 문제를 줄이고 고부가가치의 오일로 진화하는 장점이 있으나 불순물 제거를 위한 분리 기술이 필요하고 타 방법에 비해 연속 공정, 고효율 촉매개발 등의 전문적인 기술이 필요하다. 폐플라스틱의 열분해 오일화 기술은 선진국인 독일과 일본 등에서 많이 연구되어 소규모로 상업화하여 가동 중이거나 공정 개선 연구가 계속하고 있고 국내에서도 정부출연연구소 및 중소기업에서 공정개발 중에 있다. 열분해 반응은 넓은 분포의 탄화수소 생성물이 얻어지고 생성물이 경질유뿐 만 아니라 왁스가 많이 생성되어 운전상의 어려움과 생성물이 저급인 액체 연료로 사용 가치가 떨어진다. 따라서 열분해 뿐 만 아니라 촉매 분해에 의해 낮은 반응온도, 고부가 가치의 생성물 등의 경제적인 측면을 위해 촉매 분해가 더욱 요구된다.^[1] van Gricken et al.^[2]은 미세공을 가진 제올라이트와 활성탄 촉매와 중세공을 가진 실리카-알루미나와 MCM-41촉매상에서 폴리에틸렌의 분해반응을 실시하여 생성물이 촉매의 산 특성뿐 만 아니라 세공성에 많은 영향을 받았다. Marcilla et al.^[3]은 저밀도 폴리에틸렌의 분해를 촉매의 형태와 촉매의 양 등의 변수로 하여 중량감소를 연구하였다. 이의 결과는 무촉매보다는 촉매가 빠른 분해 반응이 일어났고 촉매 중에서도 중세공경을 가진 MCM-41이 효과적이었다.

본 연구는 폐플라스틱 중 열 분해시 생성물의 질이 낮고 분해온도가 높은 폐 HDPE로 부터 오일 회수를 위해 동일한 반응 조건에서 실시하였다. 실험은 무촉매 하에서 열 분해하여 얻은 데이터를 기준으로 다양한 형태의 촉매를 분해 반응하여 얻은 생성물인 기상, 액상 그리고 코크의 분포를 상호 비교 검토하였다.

2. 실험

페플라스틱으로부터 오일을 회수하기 위한 회분식 열분해 반응 실험은 semi-batch 반응기에서 실시하였다. 반응실험은 반응기를 열고 반응물질을 주입한 후 연결부분을 조립하였다. 내부에 존재하는 산소를 제거하고 생성물의 이동을 원활하게 하기 위해 질소가스를 20cc/min.로 흐르면서 가열 속도 5-8℃/min.로 반응기의 온도 450℃까지 상승시킨 후 교반기를 회전하면서 상압 반응을 실시하고 반응이 종결되면 반응기의 온도를 떨어뜨렸다. 반응 조건인 반응기의 가열 속도, 가열 시간 그리고 교반기의 회전 속도 등을 모든 실험에서 동일하게 실시하였다. 반응 후 생성된 액상 생성물은 삼각 플라스크를 사용하여 상온 상태에서 포집한 후 무게를 측정하여 주입된 반응물에 대한 액상 생성물의 무게로 수율을 구하였고 액상 생성물은 SIMDIS로 분석하였다. 분석 방법은 HP 5890 GC를 이용한 ASTM D2887방법인 SIMDIS로 비등점 분포로부터 얻어진 탄소수 분포의 함수로 하여 생성물의 무게 분포를 구하였다. 코크의 양은 촉매의 반응전과 후의 무게 차이와 반응기 내부 표면에 생성된 코크의 양의 합으로 계산하였다. 또한 생성된 가스량은 반응물의 양에서 생성된 액상 생성물의 양과 코크의 양을 제외한 값으로 구하였다.

Fig. 1은 반응기에 일정량의 폐HDPE를 넣고 질소를 100cc/min.의 유속으로 흘리면서 승온속도 10℃/min.로 1200℃까지 상승하면서 TG(thermogram)을 분석하여 얻은 결과를 나타내고 있다. 폐HDPE의 열분해는 400℃부터 서서히 나타나 10%중량 감소가 450℃정도, 50%의 중량 감소인 T₅₀은 480℃정도였으며 100%의 열분해는 500℃에서 이루어졌다. 여기에서 보면 폐 HDPE의 열분해의 주요 온도는 450℃에서 500℃의 범위이었다.

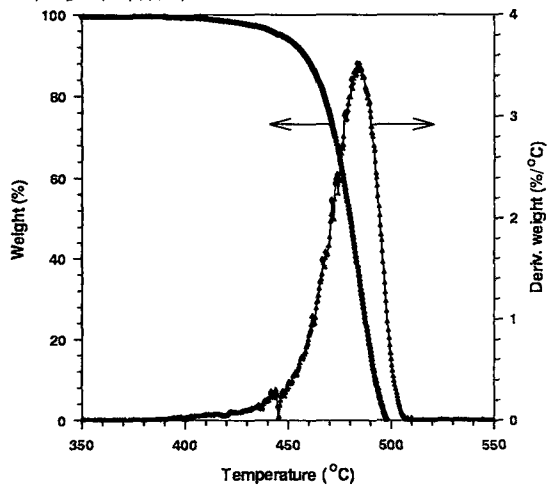


Fig. 1. Thermogram and differential thermogram of waste HDPE at a heating rate 10℃/min.

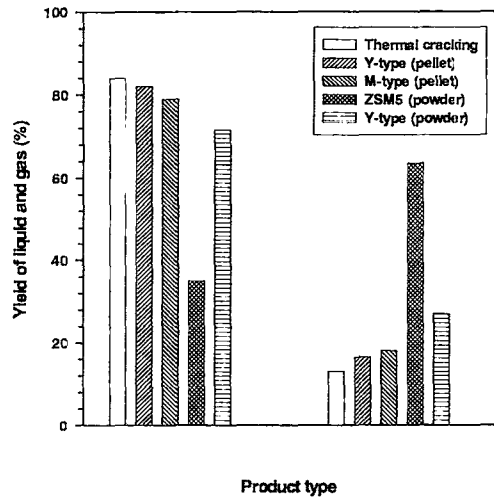


Fig. 2. Yield of liquid and gas after decomposition of waste HDPE over various zeolites at 450℃.

Fig. 2는 semi-batch 반응기에서 폐HDPE 반응물의 양 200g과 촉매의 양 10g에 대해 반응온도 450℃에서 촉매의 종류를 달리하여 얻은 생성물인 액상과 가스상의 수율을 나타내고 있다. 액상 수율은 촉매의 형태가 입자보다는 분말이 낮았고 분말 형태의 제올라이트 촉매 중에서도 ZSM-5촉매가 가장 낮았다. 그러나 가스 수율은 액상 수율과 역관계로 제올라이트 촉매 중에서 분말 상태인 ZSM-5촉매가 가장 높았다. 촉매의 형태가 입자보다는 분말 상태에서 용해된 반응물이 촉매의 넓은 외표면적

에서 쉽게 분해반응이 일어나 우수한 분해 활성을 보였다. 이는 Fig. 3에 나타난 다양한 촉매에 대한 액상 생성물의 끓는점 분포를 비교함으로써 뚜렷이 알 수 있다. Fig. 3의 액상 생성물에 대한 끓는점 분포 특징은 Fig. 2의 액상 생성물의 수율 분포와 관련되어진다. 즉 Fig. 2에서 액상 수율이 가장 높은 열분해 반응은 분해 활성이 작아 큰 분자 생성물이 많이 생성되어 Fig. 3에 나타난 생성물의 끓는점 분포 곡선이 위에 나타나고 있고 다음으로 액상 수율이 높은 입자 형태의 촉매는 액상 생성물의 끓는점 분포가 중간에 위치한다. 하지만 액상의 수율이 가장 낮은 분말 ZSM-5촉매는 분해 활성이 더욱 커 저분자 생성물이 많이 얻어져 액상 생성물의 끓는점 분포가 아래에 나타나고 있다. 더욱 더 분말 제올라이트 Y는 분말 상태인 ZSM-5촉매보다 끓는점 곡선이 더욱 아래에 위치한 경우로 분해 활성이 가장 우수하였다. 그러나 Fig. 2에 나타난 액상 생성물의 수율 분포를 보면 분말 제올라이트 Y가 입자 형태의 제올라이트들보다는 조금 작지만 ZSM-5촉매보다 월등히 높은 액상 수율을 얻었다. 이는 분말 제올라이트 Y가 반응물질을 저분자로의 분해능이 우수할 뿐만 아니라 분해된 생성물 중에서도 분말 ZSM-5촉매의 주 생성물인 가스보다는 가솔린 정도의 액상 생성물로 분해하는 성능이 우수함을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 생성물의 끓는점 분포를 가솔린 범위인 탄소수 12개 이하와 등유+경유 범위인 탄소수 13개에서 23개까지 그리고 탄소수 24개 이상으로 구분하여 Fig. 4에 나타냈다. 열분해 반응은 탄소수 12개 이하의 생성물 분율이 20%정도 얻고 등유와 경유의 분율은 50%정도로 높은 분율을 얻지만 촉매 분해는 탄소수 12개 이하의 생성물 분율이 증가하고 상대적으로 탄소수가 24개 이상인 큰 분자의 생성물 분율은 감소하였다. 즉 가솔린 범위인 탄소수가 12개 이하인 생성물이 ZSM-5는 65%정도이고 제올라이트 Y는 80%가까운 아주 높은 분율을 가졌으나 큰분자인 탄소수가 24개 이상의 분율은 ZSM-5가 10%정도이고 제올라이트 Y는 5%이하로 아주 낮았다.

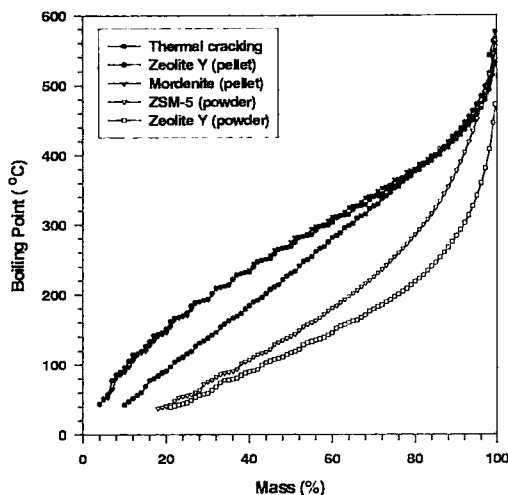


Fig. 3. Boiling point distribution of liquid product after decomposition of waste HDPE over various zeolites at 450 °C.

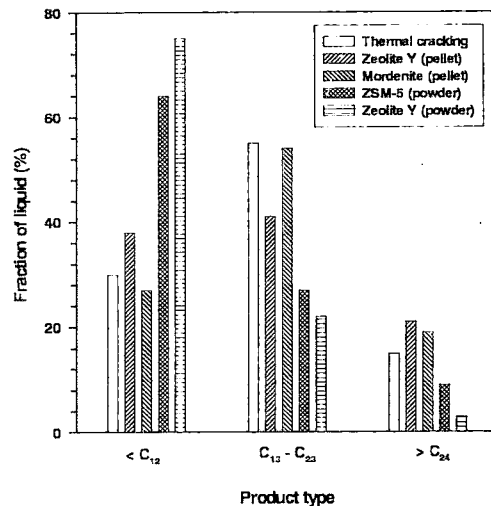


Fig. 4. Fraction of $<C_{12}$, $C_{13}-C_{23}$ and $>C_{24}$ products after decomposition over various zeolites at 450 °C.

Table 1은 semi-batch 반응기에서 폐 HDPE 반응물에 대해 반응물/촉매의 무게 비가 20에 대해 반응온도 450°C에서 촉매의 종류를 달리하여 실험한 후 생성된 코크의 무게%를 나타내고 있다. 열분해 반응한 경우가 코크의 양이 3%로 높았고 촉매

반응 중에서는 입자형태인 HM촉매가 3%로 높았으나 나머지 촉매는 1.5%로 상대적으로 낮았다. 제올라이트 촉매 중 HM촉매는 일차원 세공 구조를 가져 다른 제올라이트 촉매에 비해 세공 입구에서 쉽게 코크가 생성되어 세공 막힘에 의한 낮은 활성을 가질 뿐 아니라 높은 코크 양을 갖는 것으로 생각된다^{[4][5]} 상대적으로 높은 활성을 보이지만 낮은 코크 양을 가진 분말형 HZSM-5와 HY는 3차원 세공 구조로 표면에서 분해된 생성물이 세공 내부로 확산이 용이하여 코크의 생성이 미약한 것으로 판단된다.

Table 1. Coke amount after decomposition of waste HDPE at 450°C.

Cat. type	Thermal cracking	HY (pellet type)	HM (pellet type)	HZSM-5 (powder type)	HY (powder type)
Coke amount (wt.%)	3%	1.5%	3%	1.5%	1.5%

3. 결론

높은 열분해 온도와 많은 왁스를 유발시키는 폐 HDPE를 semi-batch 반응기에서 반응온도 450°C, 반응물/촉매의 무게비가 20인 조건에서 열분해 뿐 만 아니라 촉매의 형태를 달리한 촉매분해를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

촉매분해 반응에서 촉매의 입자크기가 작은 분말인 경우가 큰 분자량을 가진 반응물질이 촉매의 넓은 외표면에서 용이하게 분해반응이 일어나 우수한 분해 활성을 가졌다. 이 외표면에서 분해된 생성물은 제올라이트 세공내로 확산하여 다시 분해되는데 작은 세공경을 가진 ZSM-5촉매는 저분자인 가스 생성물을 많이 생성하였으나 좀 더 큰 세공경을 가진 제올라이트 Y는 액상 생성물 중에 가솔린 범위의 생성물을 많이 생성하였다. 코크의 생성은 단순한 열분해와 촉매중 세공성이 좋지 않은 HM촉매가 많이 발생하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 김동찬 외 : "폐기물의 에너지화 기술 개발 연구 (Ⅲ)" 한국에너지기술 연구소 연구 보고서 KIER-992407, (1999).
2. van Grieken, R., Serrano, D.P., Aguado, J., Garcia, R. and Rojo, C.: J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 58-59, 127 (2001).
3. Marcilla, A., Beltran, M. and Conesa, J. A.: J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 58-59, 117 (2001).
4. Lee, K. H. and Ha, B. H. : Microporous and Mesoporous Materials, 23, 211 (1998).
5. Monteiro, J. L. F., Bentes, A.M.Jr., Henriques, C.A., Magnoux, P. and Guisnet, M.: Applied Catalysis A. 166(2), 301 (1998).