

회분식 미분반응기를 이용한 PE계 플라스틱의 열분해특성 연구

김상훈¹, 장현태², 차왕석^{1*}

Pyrolysis of PE plastics in the batch type microreactor

Sang-Hoon Kim¹, Hyun-Tae Jang² and Wang-Seog Cha¹

요약 HDPE와 LDPE에 대한 열분해실험을 반응기 크기가 40 cm³인 스테인레스 스틸 반응기에서 수행하였으며 이때 반응온도는 410~460℃이었다. 열분해생성물인 액상생성물과 기상생성물을 분리하여 채취하였고 각 생성물의 분자량분포는 HPLC-GPC와 GC분석을 통해 얻었다. 미분반응기에서 열분해온도와 시간이 증가할수록 액상생성물의 수율과 분자량 분포는 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 열분해반응에서 말단절단의 속도계수인 활성화에너지 값은 HDPE, 63.0kcal/mole, LDPE, 45.7kcal/mole 이었다.

Abstract Pyrolysis experiments of HDPE and LDPE were carried out in the stainless steel reactor of internal volume of 40 cm³. Pyrolysis reactions were performed at temperature 410~460℃ and the pyrolysis products were collected separately as liquid and gas products. The molecular weight distributions(MWDs) and composition of each product were determined by HPLC-GPC and GC analysis. It was represented that the yield and the molecular weight of liquid product were decreased with the increase of reaction temperature and time. The chain-end scission rate parameters, respectively, were determined to be 63.0kcal/mole of HDPE, 45.7kcal/mole of LDPE by the Arrhenius plot.

Key Words : HDPE, LDPE, pyrolysis, liquid product, chain-end scission

1. 서론

플라스틱은 가볍고 성형이 잘되며, 내부식성과 단열성이 우수하여 일반용 및 산업용으로 다양한 용도에 사용되고 있으며 이로 인해 플라스틱의 발생량도 매년 크게 늘어 최근에는 연간 약 4 백만톤 정도의 폐수지가 발생하는 것으로 추정된다. 여기서 폐플라스틱의 발생량을 종류별로 살펴보면 폴리에틸렌이 가장 많고 그 다음이 폴리프로필렌 순이며, 폴리스티렌의 경우도 연평균 10% 이상의 증가를 나타내고 있다. 발열량이 높은 폐플라스틱을 대체에너지로써 재활용화 하는 방법은 크게 직접연료화, 고형연료화(RDF)[1], 액체연료화[2], 가스연료화[3] 등으로 나눌 수 있으며, 여기서 액체연료화는 폐플라스틱, 페타이어, 페비닐, 폐유, 폐고무 등의 고분자 폐기물을 무산

소 조건하에서 열을 가하여(350~450℃) 고분자를 저분자로 만들어 고부가가치의 연료유나 화학물질로 변환시키는 기술로서 국내외적으로 활발히 연구가 진행되고 있다[4,5].

열분해공정의 효율적인 운전 및 설계를 위해 각 생성물별 수율을 포함한 열분해 특성과 kinetics에 관한 연구가 선행되어야 한다. 플라스틱 열분해반응은 결합의 절단과 일부의 재중합반응이 일어나는 라디칼 반응이며 이러한 반응은 다양한 분포를 갖는 혼합물이 생성된다는 것이 특징이다[6].

열분해 반응의 kinetics를 연구하는데 많이 이용되고 있는 열중량분석법은 휘발성분의 감소속도를 수평균분자량에 대한 적절한 관계식으로 표현할 수 있는 정보를 제공하나 이 정보는 적용되는 시료가 수 mg정도 밖에 되지 않아 라디칼반응에 의한 열분해반응의 메카니즘과 반응속도에 대한 제한적이고 기본적인 자료수준 밖에 되지 못한다는 단점이 있다[7].

HPLC-GPC방법은 제한성이 따르는 다른 방법과는 달리 반응과정 중 모든 고분자물질의 분자량분포에 대한 자료와 분자량분포로부터 구한 분자량분포, 평균분자량,

이 논문은 산자부의 표준화기술개발사업 연구비의 지원에 의하여 연구되었음

¹군산대학교 토목환경공학과

²한서대학교 화학공학과

*교신저자: 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

0차 모멘트, 1차 모멘트 등에 관한 정보를 제공함으로써 플라스틱 열분해에 대한 열분해 특성과 반응속도의 해석을 가능하게 해준다[8,9].

따라서 본 연구에서는 HDPE와 LDPE를 대상으로 회분식 미분반응기를 사용하여 열분해 과정 중 생성되는 각 생성물의 수율, 조성, 분자량분포 등을 포함한 열분해 특성을 조사하였으며, 아울러 액상생성물과 기상생성물의 분포와 조성을 HPLC-GPC와 GC로 분석하여 이로부터 얻어지는 모멘트식을 이용하여 반응 kinetics를 해석하고자 하였다.

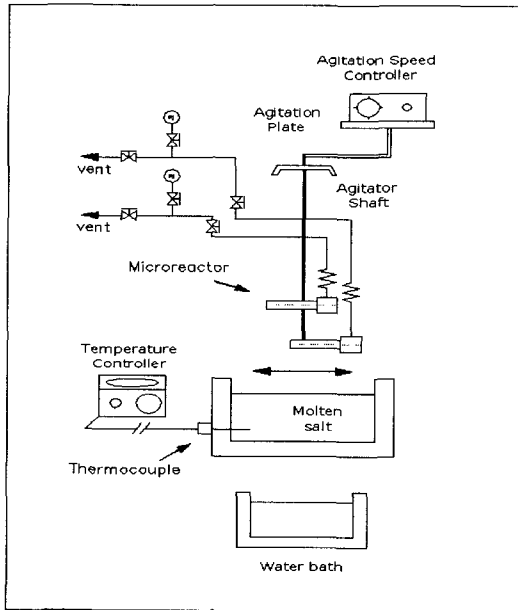


그림 1. 회분식 미분반응기 시험장치의 개략도

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

HDPE와 LDPE의 열적특성곡선은 열중량분석기를 (Seiko co., TG/DTA 6200)를 통해 얻었으며 열분해반응

중 생성된 각 생성물의 수율과 조성을 조사하는데 사용한 실험장치는 <그림 1>에 나타내었다. 장치는 회분식 미분반응기를 일정 반응온도까지 상승 및 냉각시켜주는 가열 및 냉각부, 주입된 플라스틱을 열분해시키는 열분해 반응부, 열분해반응 중 생성된 기상생성물을 반응기로부터 샘플링하는 시료가스 채취부, 반응부의 온도를 측정하여 일정온도로 유지시키고 각종 구동장치를 전기적으로 제어하기 위한 전기제어부로 구성되어 있다. 반응기의 온도는 용융염을 이용하여 원하는 반응온도까지 상승시켰으며 용융염은 질산칼륨과 질산칼슘을 무게비로 55.8, 44.2% 혼합하여 제조하였다. 사용한 용융염은 약 550℃의 온도에서 무해하며, 물질의 변환이 없어 저온열분해 반응실험에서 많이 사용되고 있다[10]. 회분식 미분반응기는 실린더형이며 크기는 직경 25.4cm, 길이 15.5cm이며 용량은 40ml이다. 액상생성물은 두 개의 GPC 컬럼 (Waters HR3)으로 구성된 HPLC-GPC(Waters)로 분석하였으며 기체생성물은 GC(Varian, CP-3800)을 이용하여 분석하였다.

2.2 실험방법

반응기에 시료 10g을 주입한 후 용융염이 원하는 온도에 도달하면 반응기를 용융염에 잠기게 하여 열분해실험을 실시하였으며 이때 용기의 온도는 410~470℃로 다양하게 변경하였다. 반응기는 반응기내 용융된 폴리에틸렌 고분자가 원활히 혼합될 수 있도록 왕복으로 분당 60회 전 시켰다. 반응기의 무게는 최종 반응기내 잔존한 고분자의 무게를 알기위해 각 실험마다 실험전후로 매번 측정하였으며 반응생성물은 HPLC급 THF(Fisher Scientific)에 녹인 후 HPLC-GPC로 분석하였다. 몰 분자량분포 (molar MWD)로부터 모멘트를 얻었으며 얻은 모멘트는 continuous distribution theory에 적용하여 열분해 kinetics를 해석하였다.

시료의 특성을 조사하기 위하여 공업분석, 원소분석을 실시하였으며 분석자료는 <표 1>에 나타내었다. 표에서 보듯이 사용된 플라스틱은 거의 대부분 탄소와 수소로 구성된 휘발분으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

표 1. HDPE와 LDPE의 공업 및 원소분석

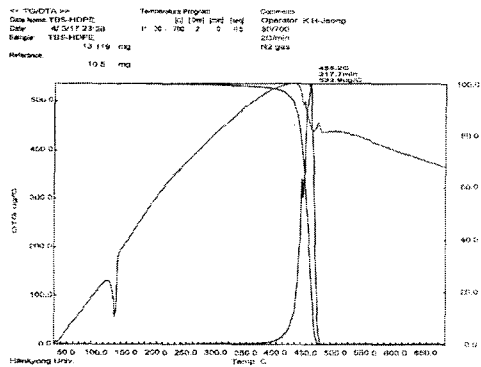
(단위:무게%)

	Proximate analysis				Ultimate analysis				
	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulphur
HDPE	0.04	99.86	0.00	0.10	85.71	10.52	0.02	3.746	0.004
LDPE	0.07	99.93	0.00	0.00	83.46	12.63	0.18	3.727	0.003

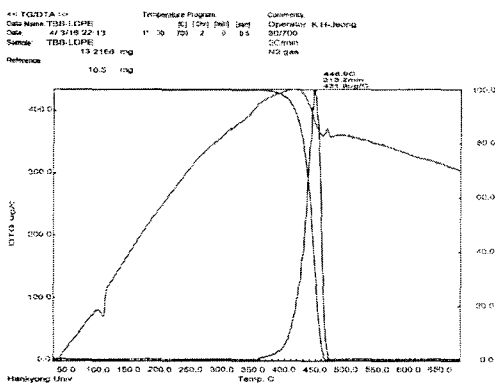
3. 결과 및 교찰

3.1 열중량분석기를 이용한 열분해

열중량분석기에서 승온온도 2°C/분으로 상온에서 70°C까지 상승시킨 후, 30분간 유지시키는 동안의 HDPE와 LDPE의 열분해에 의한 무게변화를 측정하여 <그림 2>에 나타내었다. 그림에서 HDPE와 LDPE의 열적특성 곡선의 형태는 두 경우 모두 비슷한 동적 열분해특성을 보여주고 있으며, 특징적인 형태는 약 350°C에서 열분해가 시작되어 400~460°C 온도범위에서 가장 활발한 열분해반응이 일어나며 480°C 부근에서 열분해 반응이 완료되어 모든 초기의 HDPE와 LDPE는 열분해로 인해 소멸됨을 알 수 있다. 상기와 같이 열중량분석기는 플라스틱 열분해반응에 중요한 공정변수인 열분해온도를 개략적으로 제시하여 준다. 그러나 열분해반응에 있어 다른 중요한 변수인 반응시간에 따른 주요 생성물의 수율 및 조성에 대한 정보는 제공해 주지 못하는 단점이 있다.



(a) HDPE



(b) LDPE

그림 2. HDPE와 LDPE의 동적 분해 특성곡선

3.2 회분식 미분반응기를 이용한 열분해

회분식 미분반응기를 이용하여 열분해반응에 가장 중요한 영향을 미치는 것으로 알려진 반응온도와 반응시간의 영향을 PE계 플라스틱을 대상으로 실험분석한 후 이를 토대로 각 반응조건별 고상, 액상, 기상생성물의 수율 등 열분해 특성을 조사하였다. 그리고 가장 가혹한 반응조건, 왁스생성 등으로 인해 플라스틱 열분해에 있어 가장 큰 어려움 중의 하나인 PE계 플라스틱 열분해에 적합한 공정조건을 제시하며 더 나아가 실증규모의 폐플라스틱 열분해 장치의 설계제작에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

<그림 3>은 반응온도에 대한 HDPE 열분해 고상잔류물의 수율변화를 반응시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 반응온도 450°C에서 열분해시킬 경우 전체적으로 반응시간 1시간 경과부터는 고상잔류물이 거의 소멸될 정도로 완전하게 열분해 되며, 반응온도가 약 20°C 낮은 430°C 반응온도에서는 반응시간이 1시간 이상 유지되어도 열분해반응이 제대로 일어나지 않아 거의 대부분 고상잔류물로 존재하나 반응시간을 2시간 이상 유지할 경우 열분해반응이 활발히 일어나 고상잔류물이 거의 대부분 분해됨을 알 수 있다. 그리고 450°C 열분해온도보다 약 40°C 낮은 410°C의 열분해 조건에서는 반응시간을 2시간정도 유지시켜도 반응기내에서 열분해반응이 거의 일어나지 않아 대부분 고상잔류물로 존재하며 반응시간을 3시간으로 유지할 경우 열분해반응이 만족할 만하게 일어나 반응기내에 고상잔류물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.

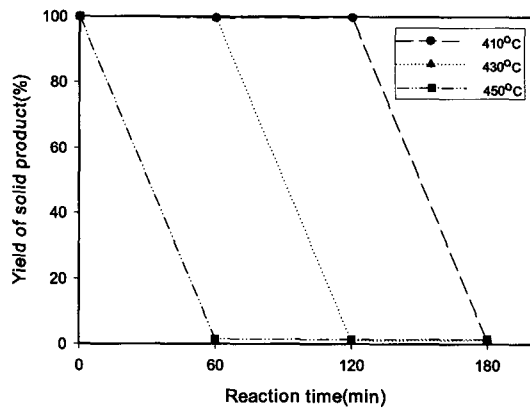


그림 3. 반응온도에 따른 HDPE의 고상생성물 수율

반응온도 및 시간에 대한 LDPE 열분해 고상잔류물의 수율변화를 <그림 4>에 나타내었다. 그림에서 열분해 반응온도 450°C의 경우 HDPE의 경우와 유사하게 1시간 이

상의 반응시간을 유지하면 거의 대부분 열분해되나, 열분해 반응온도 430°C와 410°C의 경우 HDPE의 경우와는 상당히 다른 열분해 특성을 보여주는데 열분해온도 410°C와 430°C 공히 반응시간을 1시간 이상 유지시키면 반응기내의 LDPE는 거의 대부분 열분해됨을 알 수 있다. PE계 플라스틱인 HDPE와 LDPE의 열분해특성 차이는 반응조건에 따른 액상생성물 수율변화 결과로부터 확인할 수 있다.

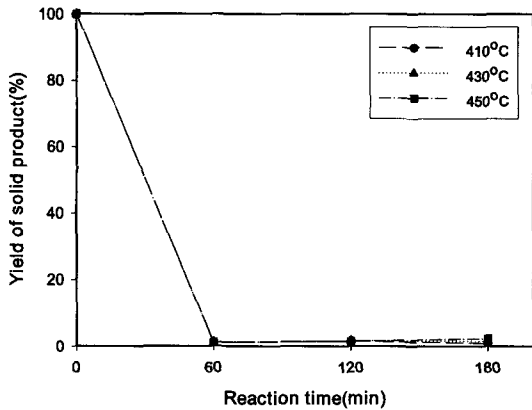


그림 4. 반응온도에 따른 LDPE의 고상생성물 수율

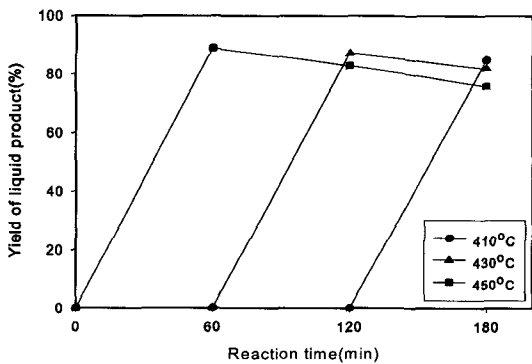


그림 5. 반응온도에 따른 HDPE의 액상생성물 수율

<그림 5>는 반응온도에 대한 HDPE 열분해 액상생성물의 수율변화를 반응시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 열분해조건에 따른 HDPE 고상잔류물 변화의 경향과 유사하게 반응온도 450°C의 경우 반응시간 1시간 경과 후부터, 반응온도 430°C의 경우 반응시간 2시간 경과 후부터, 반응온도 410°C의 경우 반응시간 3시간 경과 후부터 약 80%이상의 액상생성물이 얻어짐을 알 수 있다. 반응온도 450°C, 430°C 두 경우 공히 동일한 반응온도에서 반응시간이 증가할수록 액상생성물의 수율이 감소하

는 경향을 보여주고 있다. 이는 반응시간 증가에 따라 열분해반응이 보다 더 활성화되어 분자량이 적은 물질로의 진행이 촉진되기 때문이다. 대표적으로 450°C에서 1시간 열분해시킬 경우 약 89%의 액상생성물이 얻어지나 3시간 열분해시킬 경우 약 9% 감소된 80%의 액상생성물이 얻어졌다. 그리고 HDPE 열분해에 있어 각 열분해조건에서의 최대수율은 각 반응온도 공히 약 89% 수준이었으며, 최대수율이 얻어진 반응조건은 450°C의 경우 반응시간 1시간, 430°C의 경우 반응시간 2시간, 410°C의 경우 반응시간 3시간이었다.

반응온도 및 시간에 대한 LDPE의 열분해 액상생성물 수율변화를 <그림 6>에 나타내었다. 반응조건에 따른 LDPE의 고상잔류물 변화경향과 동일하게 각 열분해온도에서 반응시간을 1시간 이상 유지시키면 LDPE는 거의 대부분 열분해되며, 열분해 액상생성물의 수율은 반응시간이 증가할수록 감소하며 감소되는 정도는 반응온도가 증가할수록 더욱 두드러짐을 알 수 있다. 대표적으로 410°C에서 2시간 열분해시킬 경우 액상생성물 수율은 약 93% 수준이나 450°C에서 3시간 열분해시킬 경우 약 75% 수준으로 감소하였다. 그리고 LDPE 열분해 액상생성물의 최대수율은 반응온도 410°C 반응시간 1시간일 때 얻어졌다.

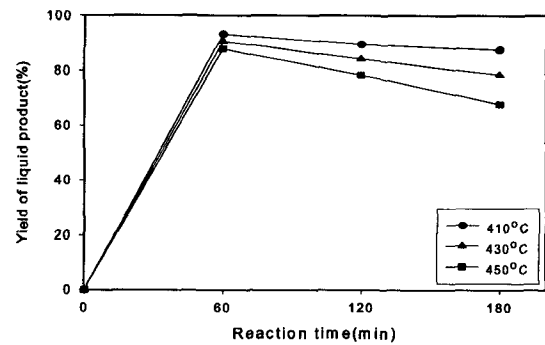


그림 6. 반응온도에 따른 LDPE의 액상생성물 수율

반응온도 및 시간에 따른 HDPE와 LDPE의 열분해 기상생성물의 수율변화를 <그림 7>과 <그림 8>에 나타내었다. 먼저 HDPE 기상생성물의 수율변화를 나타낸 <그림 7>을 살펴보면 고상잔류물 수율변화를 설명한 <그림 3>에서처럼 열분해온도 450°C의 경우 반응초기부터, 430°C의 경우 반응시간 1시간 경과 후부터, 410°C의 경우 반응시간 2시간 경과 후부터 기상생성물의 생성됨을 알 수 있다. 그리고 기상생성물의 생성율은 열분해온도와 시간이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 반응시간 및 온도의 증가에 따라 액상생성

물이 보다 더 활발히 기상생성물로 전환되기 때문이다.

LDPE 기상생성물의 수율변화를 나타낸 <그림 8>에서는 HDPE의 경우와는 달리 실험한 모든 열분해온도에서 반응초기부터 기상생성물이 생성되며 기상생성물의 생성 수율은 열분해 온도와 시간이 증가할수록 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 상기의 결과는 회분식 미분반응기에서 열분해 반응온도와 시간이 증가할수록 고분자로부터 저분자로의 열분해반응이 보다 더 촉진되기 때문이다[6].

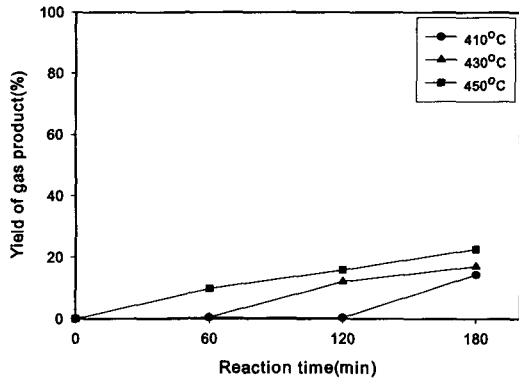


그림 7. 반응온도에 따른 HDPE의 기상생성물 수율

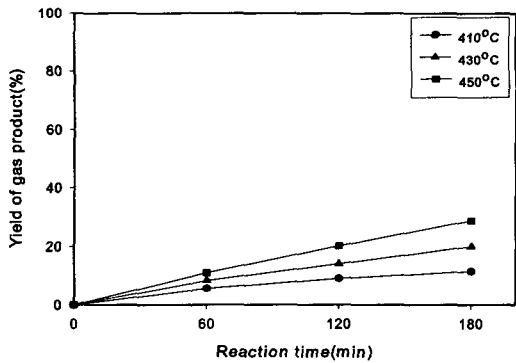


그림 8. 반응온도에 따른 LDPE의 기상생성물 수율

<표 2>는 열분해반응 중에 생성된 HDPE와 LDPE의 기상생성물 조성을 나타낸 표이다.

표 2. HDPE와 LDPE의 열분해 기상생성물의 조성

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	total
HDPE	23.6%	24.6%	31.5%	14.2%	6.1%	100%
LDPE	28.9%	21.1%	33.1%	12.1%	4.8%	100%

표에서 HDPE의 경우 생성된 기체성분은 약 77%가 메탄, 에탄, 프로판이었으며 이 중에서 프로판이 다소 높은 30.1 부피%를 차지함을 알 수 있다. LDPE의 경우 HDPE의 경우와 유사하나 메탄과 에탄의 생성비율이 3~5 부피% 정도 더 높은 경향을 보이고 있다. 그러나 HDPE와 LDPE 공히 반응조건별 생성가스의 조성에 대한 뚜렷한 연관성은 발견할 수 없었다.

따라서 상기의 결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 열중량반응기를 이용한 HDPE와 LDPE의 열분해특성 해석에서 반응온도에 따른 특성곡선 변화형태가 두 경우 상당히 유사하였으며 이러한 결과를 바탕으로 HDPE와 LDPE의 경우 열분해온도와 시간 등에 관한 반응조건이 매우 유사한 것으로 추정하였다.

그러나 회분식 미분반응기를 이용한 열분해특성 해석에서는 HDPE와 LDPE의 경우 열분해 반응온도와 시간에 따라 각 생성물의 수율을 비롯한 열분해 특성이 상당히 다름을 알 수 있었다. 그래서 실제적으로 미지의 폐플라스틱을 열분해시키고자 할 때 열중량반응기를 이용한 열분해 특성자료는 단지 개략적인 열분해 조건만을 제공해주며 보다 정확하고 실제적인 공정조건을 확립하고자 할 때는 액상, 고상, 기상생성물을 얻을 수 있는 미분반응기 등을 이용한 열분해 특성실험이 병행되어야 함을 알 수 있다.

3.3 액상생성물 특성분석 및 열분해 kinetics

HDPE와 LDPE의 각 반응조건별 열분해생성물을 HPLC-GPC로 분석하여 분자량 분포곡선을 얻은 후 이를 반응온도와 시간에 따라 정리하여 <표 3>에 나타내었다.

표 3. 반응조건별 액상생성물의 탄소수 변화

	Reaction temperature(°C)	Reaction time(min)		
		60	120	180
HDPE	450	C ₁₂₁ - C ₆	C ₅₄ - C ₆	C ₄₂ - C ₆
	430	-	C ₂₀₄ - C ₆	C ₁₄₃ - C ₆
LDPE	450	C ₉₇ - C ₆	C ₅₃ - C ₆	C ₄₂ - C ₆
	430	C ₁₈₀ - C ₆	C ₁₇₂ - C ₆	C ₁₄₆ - C ₆

<표 3>에서 HDPE의 경우 반응온도 450°C에서 반응 시간이 증가할수록 액상생성물의 탄소수가 급격하게 감소하는 경향을 보이나, 반응온도가 450°C에서 430°C로 낮아지면 액상생성물의 탄소수는 동일한 반응온도에서 2~4배가량 증가함을 보여주고 있다. 이는 열분해 반응 온도와 시간이 증가할수록 열분해 반응이 보다 더 촉진되어 저분자량 생성물의 생성이 증가하기 때문이다. 그리고 LDPE의 경우 HDPE 변화경향과 유사하게 반응온도

와 시간이 증가할수록 고분자물질의 열분해반응이 촉진되어 액상생성물의 탄소수가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다.

<그림 9>는 열분해반응에서 물질수지식과 continuous moment balance식으로부터 얻은 다음의 식[6]을 이용하여 말단절단 속도계수 k_s 를 얻은 후 이를 Arrhenius plot 한 그림이다.

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

그림의 기울기로부터 HDPE와 LDPE의 활성화에너지를 얻을 수 있었으며 각각의 값은 63.0, 45.7kcal/mole 이었다.

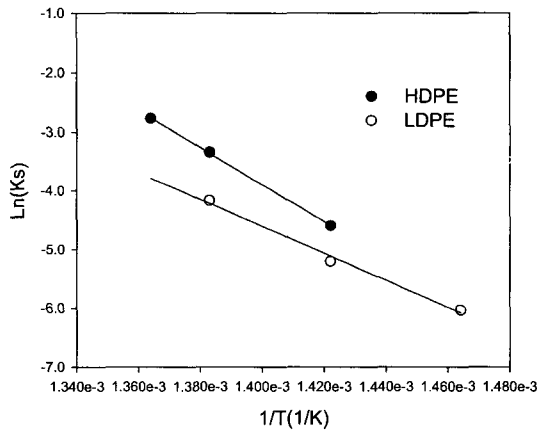


그림 9. 열분해반응에 대한 HDPE와 LDPE의 Arrhenius plot

4. 결론

1. 미분반응기 실험에서 열분해온도와 시간이 증가할수록 열분해반응이 보다 더 활성화되어 적은 분자량을 갖는 물질로의 전환이 촉진되어 기상생성물의 수율은 증가하나 액상생성물의 생성량은 감소하였다.
2. 액상생성물 조성변화에서 열분해온도와 시간이 증가할수록 액상생성물의 분자량분포는 전체적으로 감소하는 경향을 보였다.
3. 열중량분석기로부터 얻은 열적특성자료는 개략적인 열분해 조건만을 제공해 주며 보다 정확하고 실제적인 공정조건을 확립하고자 할 때는 각 생성물의 수율과 조성을 얻을 수 있는 미분반응기를 이용한 열분해 특성실험이 병행되어야 함을 알 수 있었다.

4. HDPE와 LDPE의 Arrhenius plot으로부터 얻은 활성화에너지(Ea)는 각각 63.0, 45.7kcal/mole이었다.

사용부호

k_s : chain-end scission rate coefficient

P_m : MW moment of polymer melt

E_a : activation energy, kcal/mol

참고문헌

- [1] E. Jannelli and M. Minutillo, "Simulation of the flue gas cleaning system of RDF incineration power plant", Waste Management, 27, pp. 684-690, 2007.
- [2] K. Lee and D. Shin, "Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperature", Waste Management, 27, pp. 168-176, 2007.
- [3] C. Borgianni, P. D. Filippis, F. Pochetti and M. Paolucci, "Gasification process of waste containing PVC", Fuel, 81, pp. 1827-1833, 2002.
- [4] 김사중·이찬기·송평섭·윤종성·강용·김준식·최명재, "페플리스티렌의 열분해 및 연소반응 특성", 공업화학, 14, pp. 634-640, 2003.
- [5] Y. Kodera and B. J. McCoy, "Distribution kinetics of plastics decomposition", J. Jpn. Petro. Inst, 46, pp. 155-165, 2003.
- [6] A. S. Naime, W. S. Cha, J. M. Smith and B. J. McCoy, "Polyethylene pyrolysis: theory and experiments for Molecular-Weight-Distribution kinetics", Ind. Eng. Chem. Res., 37, pp. 2582-2591, 1998.
- [7] R. W. J. Westerhout, J. Qaanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. van Swaaij, "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, pp. 1955-1964, 1997.
- [8] M. Wang, J. M. Smith and B. J. McCoy, "Continuous kinetics for thermal degradation of polymer in solution", AIChE J., 41, pp. 1521-1533, 1995.
- [9] B. J. McCoy, and G. Madras, "Degradation kinetics of polymers in solution: dynamics of molecular weight distributions", AIChE J., 43, pp. 802-812, 1997.
- [10] 차왕석·장현태, "유동층반응기를 이용한 폴리에틸렌의 촉매열분해", 대한환경공학회지, 21, pp. 941-950, 1999.

장 현 태(Hyun-Tae Jang)

[정회원]

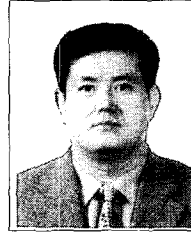


- 1986년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 부교수

<관심분야>
흡착, 유동층반응

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해

김 상 훈(Sang-Hoon Kim)

[정회원]



- 1986년 2월 : 호원대학교 경제학과 (경제학사)
- 2004년 2월 : 군산대학교 토목공학과 (공학석사)
- 2006년 2월 : 군산대학교 환경공학과 박사과정수료
- 1985년 3월 ~ 현재 : 정환 건설 대표이사

<관심분야>
폐기물처리, 소규모 하수처리