

고체 산촉매에서 폐플라스틱의 분해 반응

이경환 · 전상구 · 김광호 · 노남선 · 신대현 · *서영화
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부 폐기물열분해연구센터
*수원과학대학 환경공학과

Catalytic degradation of waste plastics over solid acid catalysts

Kyong-Hwan Lee · Sang-Gu Jeon · Kwang-Ho Kim · Nam-Seon
Noh · Dae-Hyun Shin · Younghwa Seo
Waste Pyrolysis Research Center,
Clean Energy Research Department, KIER
*Dept. of Environmental Engineering, Suwon Science College

I. 서론

폐 플라스틱은 석유 물질인 탄화수소로 구성하고 있지만 효과적으로 재 활용되지 못하고 대부분 매립, 소각 등의 방법으로 처리하고 있다.¹⁾ 플라스틱은 다양한 용도로 사용되기 때문에 플라스틱의 이용과 소비의 증가는 필연적이다. 예로 미국 가정의 폐 플라스틱은 63% 폴리에틸렌, 11% 폴리프로필렌, 11% 폴리스타이렌, 7% PET 그리고 7% PVC가 발생되는데 이들 화합물 구조가 포화탄화수소형이기 때문에 70% 정도가 방향족 화합물인 석탄에 비해 수소첨가 반응이 요구되지 않는다.²⁾

폐 플라스틱의 처리 방법은 소각, 가스화, 고형화 그리고 연료화 방법 등이 있다. 이들 방법 중 많이 사용되고 있는 소각은 에너지 환경 문제를 야기하고 있다. 즉 폐 플라스틱에 포함된 염소성분이 분해됨으로써 다이옥신과 염소 혼합물이 생성되고 폴리아마이드는 열분해 시 질소 산화물을 유발시킨다.³⁾ 그러나 폐 플라스틱의 열분해 및 촉매 분해 방법은 유해 가스 생성을 최소화 하고 고부가가치의 오일로 전환하는 장점을 가지고 있다. 하지만 폐 플라스틱에 포함된 불순물 제거를 위한 전처리인 분리 기술이 필요하고 타 방법에 비해 연속 공정, 고효율 촉매 개발 등의 전문적인 기술이 요구된다.

폐 플라스틱의 열분해에서 촉매의 부가 효과는 열분해 온도가 급격히 줄어들고 반응 속도가 빨라진다. 예로 폴리프로필렌에 대한 초기 반응속도가 무촉매 열분해보다 촉매 분해가 4배 빨라졌다.⁴⁾ 또한 생성물 중에 높은 옥탄가를 가진 이소-알칸과 방향족 물질이 더욱 많이 생성된다. Marcilla et

al⁵⁾은 저밀도 폴리에틸렌의 분해에 대해 촉매의 형태와 촉매의 양 등을 변수로 실험하여 무촉매 반응보다는 촉매반응이 빠른 분해 반응이 일어났고 촉매 중에서도 중세공경을 가진 MCM-41이 효과적임을 알아냈다.

본 연구는 세공 구조가 다른 고체산 촉매를 이용하여 폐플라스틱 중에 왁스 생성이 용이한 폐 HDPE의 분해 반응하여 촉매의 활성과 생성물의 분포를 비교 검토하였다.

II. 실험

반응용 시료는 규칙적인 pellet형태 입자인 폐 HDPE이고 촉매는 다른 세공 구조를 가진 고체산 촉매로 실리카-알루미나, 제올라이트 Y 그리고 FCC촉매이다.

촉매의 물리적 특징인 BET 비표면적과 미세공 및 중세공 표면적을 알아보기 위해 액체질소 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선을 얻었다. 이 등온선으로부터 비표면적 산출은 상대압 0.2 범위 내에서 BET식으로 산출하였으며 미세공 표면적은 T-plot으로부터 구하였다. 또한 촉매의 산 특성은 염기인 암모니아를 흡착한 후 승온 탈착하여 나타난 G.C. 스펙트라로부터 조사하였다. 촉매는 상온에서 암모니아를 2시간 흡착하고 100℃에서 물리 흡착된 암모니아를 제거하기 위해 1시간 동안 헬륨을 흘려보낸 후 8℃/min. 정도로 800℃까지 승온시켜 탈착되는 암모니아를 TCD 감지기로 측정하였다.

회분식 분해반응 실험은 반응기 용적이 1.1ℓ인 semi-batch형 반응기에서 실시하였다.⁶⁾ 반응은 반응기에 시료를 주입하고 상압에서 질소를 흘리면서 반응온도를 450℃까지 승온시킨 후 약 30분 동안 유지하였고 교반기는 200rpm으로 회전시켰다. 반응 조건을 일정하게 하기 위해 반응기의 가열속도, 가열시간 그리고 교반기의 회전속도를 모든 실험에서 동일하게 유지하였다. 포집된 액상 생성물의 수율은 총 포집기 무게에서 빈 포집기의 무게를 제외한 무게에 대해 반응물의 무게로 나눈 값으로 구하였고 코크의 무게는 촉매의 반응전과 후의 무게 차이와 반응기 내부 표면에 생성된 코크의 무게 합으로 계산하였다. 또한 생성된 가스 무게는 반응물의 무게에서 생성된 액상 생성물의 무게와 코크의 무게를 제외한 값으로 구하였다. 액체 생성물의 정성 및 정량 분석은 GC-MASS로 각 피크를 확인하여 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 아로마틱으로 구분하였고 각각의 표준물질로 보정하여 생성물의 각 성분을 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매의 특성

촉매는 세공 구조가 상이한 제올라이트 Y, 실리카-알루미나(SA) 그리고 제올라이트 Y와 실리카-알루미나가 혼합된 FCC촉매로 이들의 물리적인 특성을 Table 1에 나타냈다. BET 표면적은 제올라이트 Y가 870 m²/g정도로 가장 컸고 다음은 실리카-알루미나로 500 m²/g정도를 보이고 있으며 FCC 촉매는 200 m²/g정도로 가장 낮았다. 여기에서 중세공 표면적은 BET 표면적에서 미세공 표면적을 뺀 값으로 구하였다. 세공구조는 제올라이트 Y의 경우 BET 표면적이 가장 크지만 미세공 구조를 보이고 있고 BET 표면적이 중간인 실리카-알루미나는 중세공 구조를 보이고 있으며 BET 표면적이 작은 FCC촉매는 미세공과 중세공으로 이루어짐을 알 수 있다.

Table 1. BET surface area and pore volume over various commercial catalysts

Cat. type	Silica-alumina	Zeolite Y	Fresh FCC
BET surface area (m ² /g)	509	873	216
Micropore area (m ² /g)	0	769	96
Mesopore area (m ² /g)	509	104	120

2. 생성물의 수율

Fig. 1은 다른 세공 구조를 가진 세 촉매에 대해 폐 HDPE의 분해 반응을 semi-batch형 반응기에서 4.8% 촉매량과 반응온도 450℃로 실험을 실시하였다. 이로부터 얻은 가스, 액체 그리고 고체 생성물의 수율을 Fig. 1에 나타냈다. 모든 경우에서 액체 생성물의 수율은 70%이상이었다. 더욱이 연료로 사용할 수 있는 기체와 액체 생성물의 수율은 95%이상이었다. 이들 촉매로부터 얻은 액체 생성물의 수율 순서는 FCC촉매 > SA촉매 > 제올라이트 Y 순이었다. 미세공 구조를 가진 제올라이트 Y는 촉매 중에 가장 높은 가스 수율을 보였으며 가장 낮은 액체 수율을 보였다. 한편 중세공을 가진 실리카-알루미나 촉매는 제올라이트 Y보다 가스 수율은 줄었고 액체 수율은 증가하였다. 특히 미세공과 중세공을 가진 FCC촉매는 세 촉매 중에 가장 높은 액체 수율을 보였다. 이들 결과로부터 촉매의 세공 구조가 고분자 분해 반응에서 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

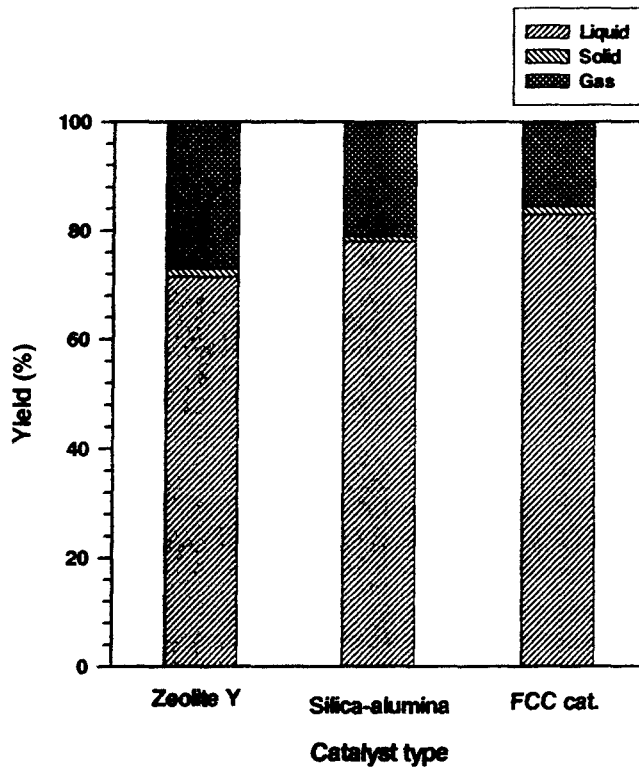


Fig. 1. Yields of liquid, solid and gas obtained from catalytic degradation of waste HDPE over the catalysts at 450 °C

IV. 결 론

상이한 세공 구조를 가진 세 촉매에 대해 폐 HDPE를 semi-batch형 반응기에서 액상 분해 반응을 비교하였다. 연료유로 사용되는 기체와 액체 생성물의 수율이 95%이상이었다. 세 촉매에 대해 각 상의 수율 분포를 비교하면 촉매의 형상 선택성이 많은 영향을 주고 있었다. 미세공과 중세공 구조를 가진 FCC촉매가 가장 높은 액상 수율을 보였다. 즉 고분자가 촉매의 세공 내에 위치한 활성점에서 단계적인 분해 반응이 일어남을 알 수 있었다.

사 사

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

References

1. Smith, R. : Overview of Feedstock Recycling of Commingled Waste Plastics, Presentation at the Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, 9th Annual Meeting, Pipestem, WV, August (1995)
2. Erwin, L., and Healy Jr, L. H. : Packing and Solid Waste Management Strategy, American Management Association, New York, (1990)
3. Kaminsky, A. : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, A21, 57 (1992)
4. Buekens, A. G., and Huang, H. : Catalytic Plastic Cracking for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons from Municipal Plastic Wastes. Resources, Conversion and Recycling. Vol. 23, No 3, pp. 163-181 (1998)
5. Marcilla, A., et al. : Catalytic Addition in Polyethylene Pyrolysis Thermogravimetric Study. J. of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 58-59, pp. 117-126 (2001)
6. K.-H. Lee, N.-S. Noh, D.-H. Shin, Y.-H. Seo, Polym. Degrad. Stab. Vol. 78, pp. 539-544 (2002)