

## 회분식 미분반응기를 이용한 폴리에틸렌의 열분해특성 연구

차왕석, 김상훈

### Pyrolysis of Polyethylene using Batch Microreactor

Wang Seog Cha, Sang Hoon Kim

key word : 폴리에틸렌, 열분해, 열중량반응기(TC), GC-SIMDIS방법, 회분식 미분반응기

Abstract : Pyrolysis of polyethylene was carried out in the stainless steel reactor of internal volume of 40cm<sup>3</sup>. Pyrolysis reactions were performed at temperature 390~450°C and the pyrolysis product were collected separately as reaction products and gas products.

The molecular weight distributions(MWDs) of each liquid product were determined by GC-SIMDIS. Molecular weight of each product were decreased with increase of reaction temperature and time.

#### 1. 서론

물질 및 에너지회수 가능성이 큼에도 불구하고 상당량 폐기되고 있는 플라스틱을 열분해공정을 통해 연료유나 화학원료로서의 회수에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.<sup>(1,2)</sup> 열분해공정의 효율적인 운전 및 설계를 위해 열분해 kinetics와 다양한 반응조건에 따른 열분해 특성에 관한 연구가 선행되어야 하며 이러한 kinetics 및 열분해 특성연구에 대표적으로 사용되는 방법은 열중량분석법, 용융점측정법, 점도 측정법, 미분반응기를 이용한 GC-SIMDIS를 이용하는 방법 등이 있다.<sup>(3,4)</sup> 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 열중량분석법은 휘발성분의 감소 속도를 Mn(number-average molecular weight)에 대한 적절한 관계식으로 표현할 수 있는 정보를 제공하며, 미분반응기를 이용한 GC-SIMDIS 방법은 반응과정 중에 생성된 모든 고분자 물질의 분자량분포에 대한 자료를 제공함으로써 열분해 과

정 중의 동적 거동해석을 가능하게 해준다. 따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌계 플라스틱을 대상으로 열중량반응기를 이용한 열적분석, 회분식 미분반응기와 GC-SIMDIS 방법을 이용한 생성물 생성분율 및 분자량분포를 통해 열분해 반응의 kinetics와 열분해 특성을 파악하고자 한다.

#### 2. 실험장치 및 방법

##### 2.1 실험장치

폴리에틸렌계 플라스틱을 열분해할 수 있는 실험장치는 열분해 반응부, 가열 및 냉각부, 시료 가스 sampling부로 구성되어 있으며 제작된 장치의 개략도는 Fig 1과 같다. 열분해 반응부는 회분식 미분반응기, 반응물 혼합을 위한 구동장치

1) 군산대학교 토목환경공학부

E-mail : wscha@kunsan.ac.kr

Tel : (063) 469-4765 Fax : (063) 469-4964

로 이루어져 있으며 회분식 미분반응기는 관형으로 직경 25.4mm, 길이 155mm 이며 용량은 40ml이다. 재질은 sus 316이며 반응기의 상부로부터 53mm 지점에 시료가스 sampling을 위한 sampling port가 있다. 열분해 반응 중 반응물의 원활한 혼합을 위해 전후 수평식 왕복구동 장치를 설치하였으며 구동장치의 진폭과 회전수는 각각 60mm, 120rpm이었다.

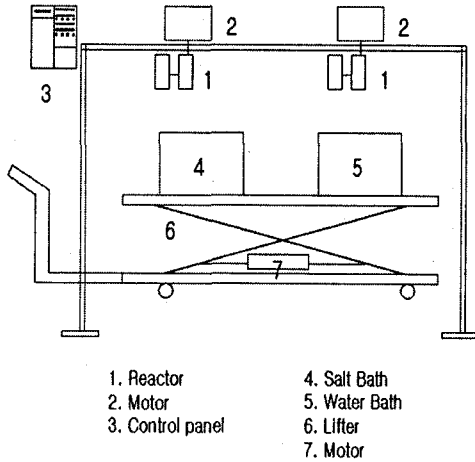


Fig. 1. Pyrolysis experimental unit.

가열 및 냉각부는 반응온도 550℃까지 가열할 수 있는 용융염조와 반응기를 신속히 냉각할 수 있는 수조로 이루어져 있으며 용융염조는 하부에 5kw의 히팅코일을 설치하였다. 용융염은 질산칼륨과 질산칼슘을 무게비로 55.8, 44.2% 혼합하여 제조하였다.

## 2.2 실험방법

약 10g 내외의 시료를 취해 정확히 무게를 측정 한 후 반응기에 주입하며 시료가 주입된 반응기를 구동 시스템이 있는 열분해장치에 장착한 후 질소가스를 이용하여 반응기를 2회 정도 purge시킨 다음 진공펌프를 이용하여 반응기내의 질소가스를 제거시킨다. 그다음 반응기를 원하는 온도까지 상승된 용융염조에 투입하여 정해진 반응시간까지 반응시킨 후 신속하게 lifter를 이용하여 용융염조로부터 냉각수로 이동시켜 냉각시킨다.

반응 중 반응물의 원활한 혼합을 위해 반응기는 구동장치를 이용하여 진폭 60mm, 120rpm으로 전후방향으로 진탕시켰다. micro valve를 이용하여 기체생성물을 gas sampling bag에 주입시킨 후 채취된 시료는 GC를 이용하여 분석하였다. gas sampling이 끝나면 반응기를 분해하여 액상생성물과 고체생성물을 채취하여 정확한 무게를 측정하였으며 액체생성물은 HPLC-GPC와 GC의 SIMDIS 방법을 이용하여 생성물의 종류를 파악하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열중량반응기를 이용한 폴리에틸렌계 플라스틱의 열적특성 분석

Fig 2와 3은 질소분위기에서 2℃/min의 승온속도로 온도 주사한 HDPE, LDPE의 동적 열분해 실험결과를 나타낸 그림이다.

전체적인 형태는 두 경우 모두 비슷한 동적 열분해 특성을 보여주고 있는데 약 350℃에서 열분해되기 시작하여 400℃부터는 급격한 무게감소가 일어나고 480℃부근에서 열분해는 완료되며, 모든 초기의 HDPE와 LDPE 시료는 열분해로 인해 소멸됨을 알 수 있다.

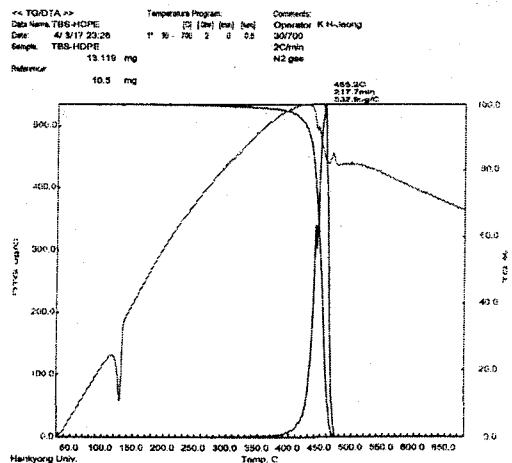


Fig. 2. TG profile of HDPE.

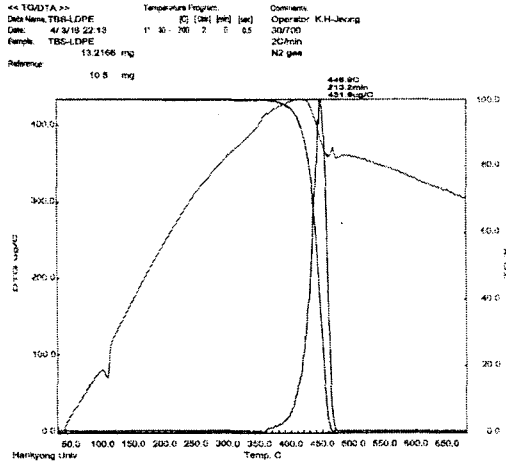


Fig. 3. TG profile of LDPE.

### 3.2 회분식 미분반응기에서의 폴리에틸렌계 플라스틱의 열분해 특성

HDPE에 대한 반응온도와 체류시간의 영향을 Fig 4에 나타내었다. 450°C에서 열분해 시킬 경우 고품잔류물이 거의 소멸될 정도로 완전하게 열분해되며 일정 반응시간 경과 후부터는 반응시간이 짧아수록 액상생성물의 수율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 450°C, 1시간 열분해시킬 경우 액상생성물 수율이 89% 수준에 이를 수 있다. 그리고 430°C에서 1시간 열분해시킬 경우 열분해가 제대로 일어나지 않아 거의 대부분 고품잔재물로 존재하나, 2 시간가량 열분해 시킬 경우 약 87%의 액상생성물이 생성될 정도로 열분해가 비교적 잘 일어남을 보여주고 있다. 410°C에서 열분해 시킬 경우 3시간가량 충분한 체류시간이 유지되어야 열분해가 일어남을 보여주며, 이때 액상생성물의 수율은 약 85% 수준이다. 따라서 HDPE의 경우 410°C이상의 온도에서 열분해가 일어날 수 있는 충분한 반응시간이 경과하여야 만족할 만한 액상생성물 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그리고 HDPE 열분해 반응시 생성된 기체성분은 약 77%가 메탄, 에탄, 프로판이었으며 이 중에서 프로판이 다소 높은 30.1 vol%를 차지함을 알 수 있었다.

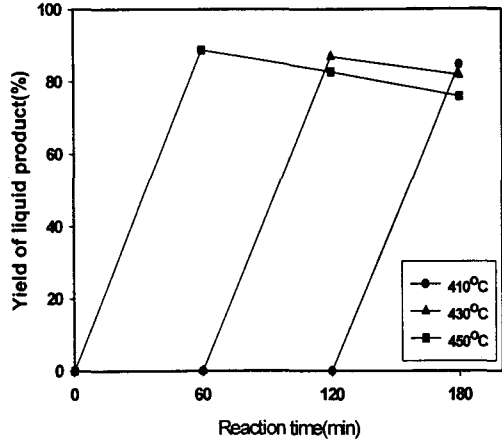


Fig. 4. Yield of liquid product of HDPE with reaction time.

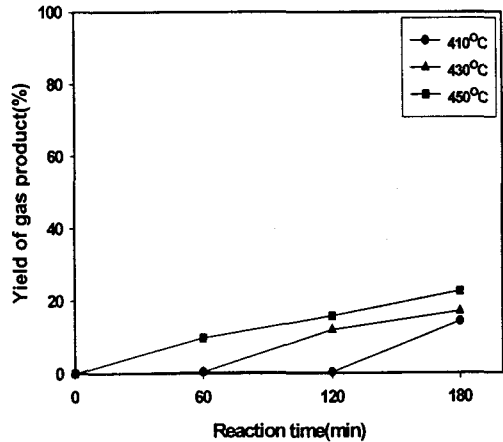


Fig. 5. Yield of gas product of HDPE with reaction time.

## 4. 결론

- 1) 열분해에 필요한 최소한의 반응온도와 기본적인 kinetics 자료를 열중량 반응기의 열적특성 분석 자료를 통해 얻을 수 있었다.
- 2) 회분식 미분반응기를 이용한 폴리에틸렌계 플라스틱의 열분해 반응에 있어 액상 생성물의 수율은 반응온도에 따라 상이하게 얻어지지만 410~450°C 범위에서 대략 67~93%의 수율을 얻을

수 있었다.

3) 열분해 과정 중에 생성된 기상생성물은 주로 메탄, 에탄, 프로판이었으며 그 비율은 77% 이상이었다.

### 사사

본 연구는 산업자원부의 표준화연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

### Reference

1. Williams, EA. and Williams, PT. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997;21:9-20
2. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익. 고분자 폐기물의 열분해 처리. 화학공업과 기술. 1994;4:238-248
3. Schneider, HA. Survey and critique of thermo-analytical methods and results. Degradation and stabilization of polymers volume 1, Jellinek HHG.(Eds.), Elsevier Science Publishing Co., New York, 1983:506-526
4. Westerhout, RWJ, Qaanders, J, Kuipers, JAM. and van Swaaij, WPM. 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. 1997;36:1955-1964