

킬른 열분해 반응기로부터 생성된 고분자량 성분의 열적분해

오 세천¹⁾, 류 재훈²⁾, 곽 현³⁾, 배 성렬⁴⁾, 이 경환⁵⁾, 유 덕명⁶⁾

Thermal Degradation of High Molecular Components obtained from Kiln Pyrolysis Reactor

Sea Cheon Oh, Jae Hun Ryu, Hyun Kwak, Seong-Youl Bae, Kyung-Hwan Lee, David TM Liu

Key words : Kiln Pyrolysis Reactor(킬른 열분해 반응기), Thermal Degradation(열적분해), High Molecular Component(고분자량 성분), Waste Plastics(폐플라스틱)

Abstract : 킬른형 열분해 반응기를 이용하여 혼합폐플라스틱의 열분해로부터 얻어진 고분자성분의 열적분해 특성에 관한 연구를 TGA와 GC-MS를 이용하여 수행하였다. 열적분해의 속도론적 연구는 10~50°C/min 사이의 여러 가열속도에서 비등온 질량감소 기술을 이용하여 수행하였으며 활성화 에너지 및 반응 차수와 같은 속도 상수들에 대한 정보를 얻기 위하여 문헌에 제시된 여러 가지의 속도론 해석방법을 이용하여 질량감소곡선 및 그 미분 값을 해석하였다. 또한 회분식 열분해 반응기를 이용하여 반응온도에 따른 액상 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 GC-MS를 이용하여 액상 생성물의 반응온도 증가에 따른 특성연구를 수행하였다.

1. 서 론

폐플라스틱 열분해 기술의 개발은 폐기물로부터 에너지를 회수하기 위한 목적으로 1970년대에 시작되었으며 이후 유기성폐기물의 열분해에 대한 많은 연구가 진행되었다.¹⁻³⁾ 이러한 열분해 기술은 폐기물로부터 유용한 에너지 또는 탄화수소 화합물을 생산할 수 있다는 장점으로 인하여 폐기물의 처리기술 뿐만 아니라 대체에너지 기술로 인식되고 있음에도 불구하고 경제성 및 열분해 공정의 기술적인 문제점 등으로 인하여 아직 완전한 상용화에는 이르지 못하고 있는 실정에 있다. 그러나 최근 국제적인 에너지문제로 인하여 폐플라스틱의 열분해 공정에 대한 경제성 문제는 상당부분 해소된 상태에 있으며 기술적인 문제에 있어서 또한 꾸준한 연구개발을 통하여 많은 부분이 해소된 상태에 있다. 따라서 현재 일부 비정기적이기는 하나 폐플라스틱의 열분해 공정이 가동 중에 있으며 특히 킬른형 반응기를 이용한 열분해 공정의 경우 그 공정상의 특성으로 인하여 종말품 형태의 폐플라스틱을 전처리 공정을 최소화하여 열분해 처리할 수 있다는 장점으로 인하여 관심의 대상이 되고 있다.

그러나 이러한 킬른형 열분해 공정의 경우 다량의 이물질이 함유된 종말품 형태의 폐플라스틱을 대상으로 열분해 처리가 가능하다는 장점은 있으나 생성된 오일이 다량의 고비점 성분을 함유하고 있어 쉽게 응고되는 현상이 발생되어 생

성오일의 저장성 및 활용성 등의 제품특성에 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 산업체 연료유로 사용 가능한 오일을 생산하기 위해서는 생성 오일의 고급화 기술이 절실히 필요한 상황에 있다. 본 연구에서는 이러한 킬른형 열분해 공정의 상용화 개발을 위하여 실제 킬른형 열분해 반응기로부터 생성된 고비점 성분의 열적분해의 속도론적 연구를 수행하였으며 열분해 반응의 속도론적 해석에 있어서는 고비점 성분의 열분해 반응에 대한 자세한 메커니즘의 규명보다는 반응장치 설계 또는 최적 운전조건의 설정 등 엔지니어

-
- 1) 공주대학교
E-mail : ohsec@kongju.ac.kr
Tel : (041)550-0394 Fax : (041)552-0380
 - 2) 한양대학교 화학공학과
Tel : (031)400-4093 Fax : (031)419-7203
 - 3) 한양대학교 화학공학과
E-mail : hkwak@hanyang.ac.kr
Tel : (031)400-4093 Fax : (031)419-7203
 - 4) 한양대학교 화학공학과
E-mail : bae5272@hanyang.ac.kr
Tel : (031)400-5272 Fax : (031)419-7203
 - 5) 한국에너지기술연구원 에너지전환연구부
E-mail : khwanlee@kier.re.kr
Tel : (041)860-3774 Fax : (041)861-6224
 - 6) 동명알피에프 주식회사
E-mail : tmliu@hanafos.com
Tel : (031)358-2548 Fax : (031)358-4031

링 측면의 활용을 위하여 활성화 에너지 및 반응 차수 그리고 pre-exponential 인자와 같은 속도 상수들에 대한 정보를 얻고자 기존의 문헌^{4,5)}에 제시된 여러 가지의 속도론 해석 방법을 이용하여 질량감소 곡선 및 그 미분값을 해석하여 비교 분석하였다. 또한 열적분해 생성물의 특성분석에 있어서는 회분식 열분해 반응기를 이용하여 반응 온도에 따른 액상 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 GC-MS를 이용한 액상 생성물의 정량 및 정성분석으로부터 반응온도의 변화에 따른 액상 생성물의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시료는 킬른형 열분해 반응기로부터 혼합페플라스트 종말품의 열분해 과정에서 생성된 고상의 왁스형태의 고분자성분으로 표 1에 공업분석과 원소분석 결과를 나타내었다.

Table 1. Proximate and elemental analysis

Analysis	Item	Weight fraction(%)
Proximate analysis	Initial moisture	1.80
	Volatile matter	98.16
	Fixed carbon	0.00
	Ash	0.04
Elemental analysis	Hydrogen	9.09
	Carbon	51.22
	Nitrogen	0.06
	Other	39.42
	Sulfur	0.02
	Chlorine	0.19

표 1의 공업분석 결과를 보면 거의 대부분 휘발성 물질로 이뤄져 있음을 알 수 있으며 매우 소량의 수분과 ash가 함유되어 있음을 알 수 있다. 이는 본 연구에 사용된 시료가 혼합페플라스트 종말품의 1차 열분해를 통하여 가스화 된 후 다시 냉각되는 과정에서 생성된 성분이기 때문으로 판단되며 원소분석 결과로부터 소량의 염소성분이 함유되어 있음을 알 수 있다. 시료의 분자량분포를 고찰하고자 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용한 분자량분포를 그림 1에 나타내었으며 그림 1로부터 분자량이 500g/mol 이상인 고분자 물질이 상당부분 함유되어 있음을 알 수 있었다. 회분식 반응기를 이용한 분해특성 실험에 앞서 속도론적 해석을 위하여 TGA(Thermogravimetric Analyzer)실험을 하였다. 이때 사용된 시료의 무게는 약 10~11mg으로 하였으며 20ml/min 유속의 질소분위기에서 10, 20, 30, 40 및 50°C/min으로 가열속도를 변화시키면서 상온에서 500°C까지 승온하였다. 열분해 반응실험에 있어서는 1ℓ 용량의 회분식 반응기를 이용하였으며 실험에 있어서는 먼저 반응기에 200g의 시료를 넣은 후 상온에서 미리 설정된 반응온도까지 가열시키며 응축기를 통하여 생성된 액상 생성물을 회수하여 분석하였다. 반응온도는 300, 375 및 400°C로 하였으며 회수된 액상 생성물의 정성 및 정량분석은 아세톤에 녹인 후 GC-MS

(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)을 이용하여 분석하였다.

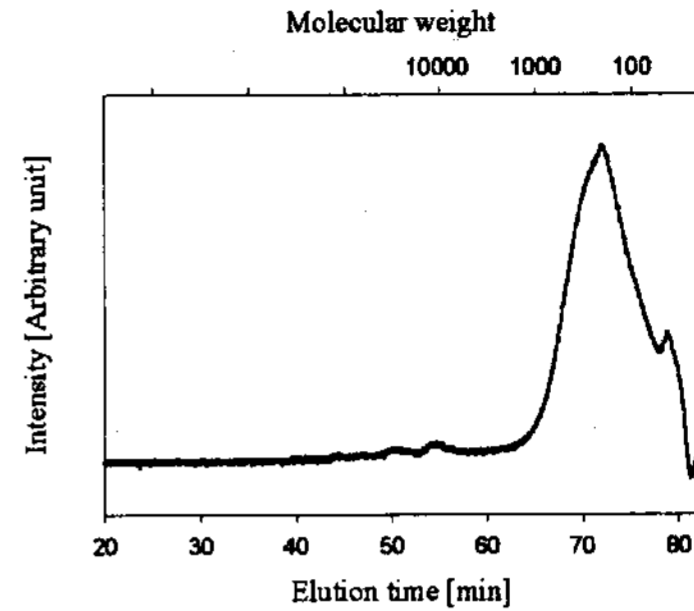


Fig. 1 Molecular weight distribution obtained from GPC

3. 결과 및 고찰

그림 2에 본 연구에 사용된 시료의 TGA 및 DTG 분석결과를 나타내었다. 그림 2로부터 가열속도가 증가함에 따라 열분해 속도가 지연됨을 알 수 있으며 또한 400°C 이전에 거의 모두 분해됨을 알 수 있다.

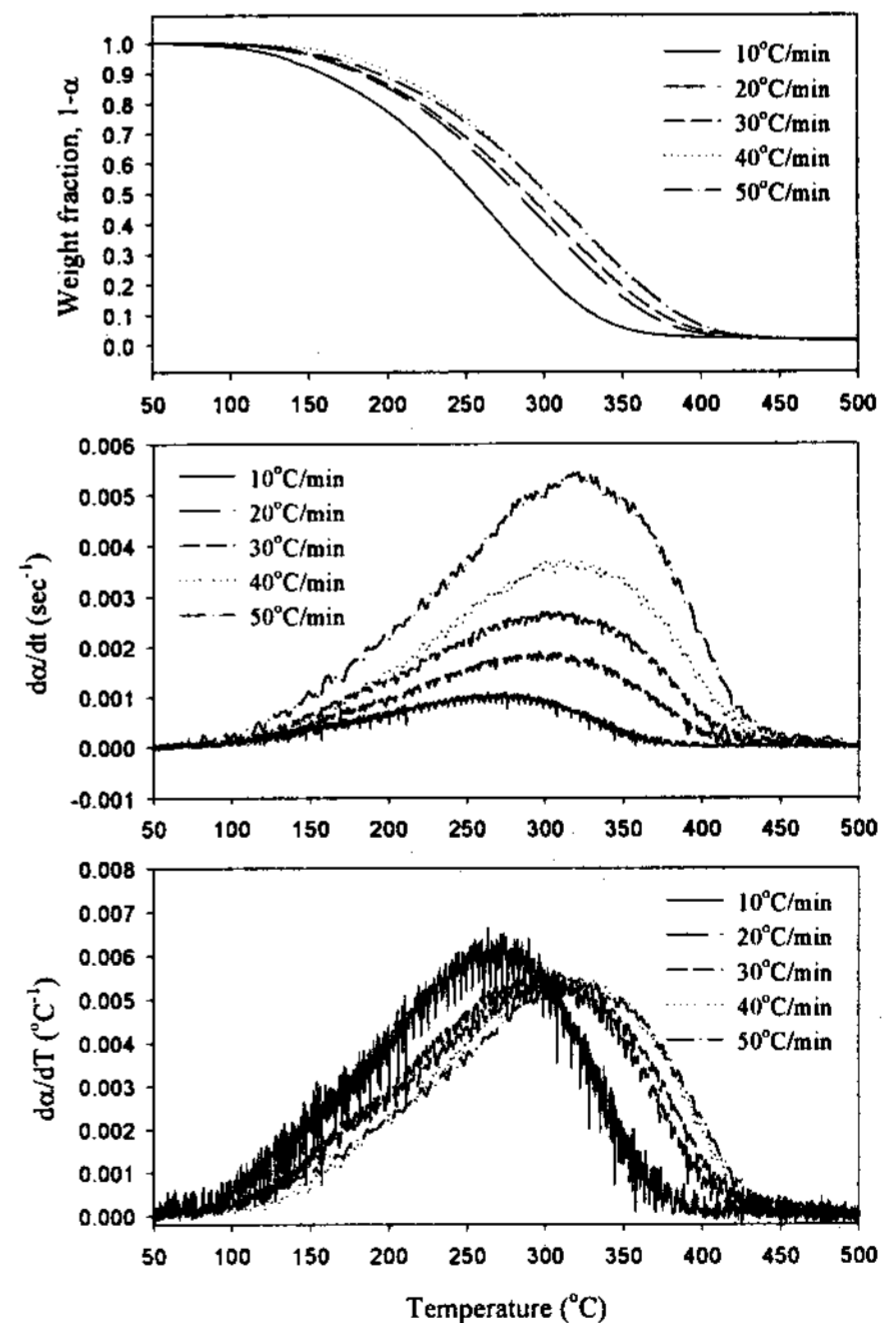


Fig. 2 TG and DTG curves for various heating rate in nitrogen atmosphere

이는 표 1의 공업분석결과로부터 알 수 있듯이 시료의 대부분이 휘발성 물질로 이루어져 있기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 그림 2의 TG

data를 이용하여 본 시료의 열적분해의 속도론적 연구를 수행하였다. Freeman-Carroll방법으로부터 반응차수는 일반적인 고상 페플라스틱의 반응차수와 유사한 0.75~0.83 임을 알 수 있으나 활성화 에너지 값의 경우 페플라스틱이나 액상 페운활유의 열분해 활성화 에너지의 값보다 낮은 28.2~31.5kJ/mol임을 알 수 있다. 이는 본 연구에 사용된 시료자체가 페플라스틱의 열분해로부터 생성된 고상의 왁스성분이라 할지라도 고분자량 성분뿐만 아니라 저분자량의 성분 또한 시료에 적지 않은 양이 함유되었을 것으로 보이며 따라서 이러한 성분이 초기 승온과정에서 열분해보다는 단순 증류작용에 의하여 중량감소를 가져왔기 때문으로 판단된다. 또한 Coats-Redfern방법으로부터 Freeman-Carroll방법의 경우와 매우 유사한 0.75~1.0의 반응차수와 28.7~35.0 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었다.

그림 3에는 Friedman 및 Ozawa방법으로부터 구한 전환율에 따른 활성화 에너지의 값을 각각 나타내었다.

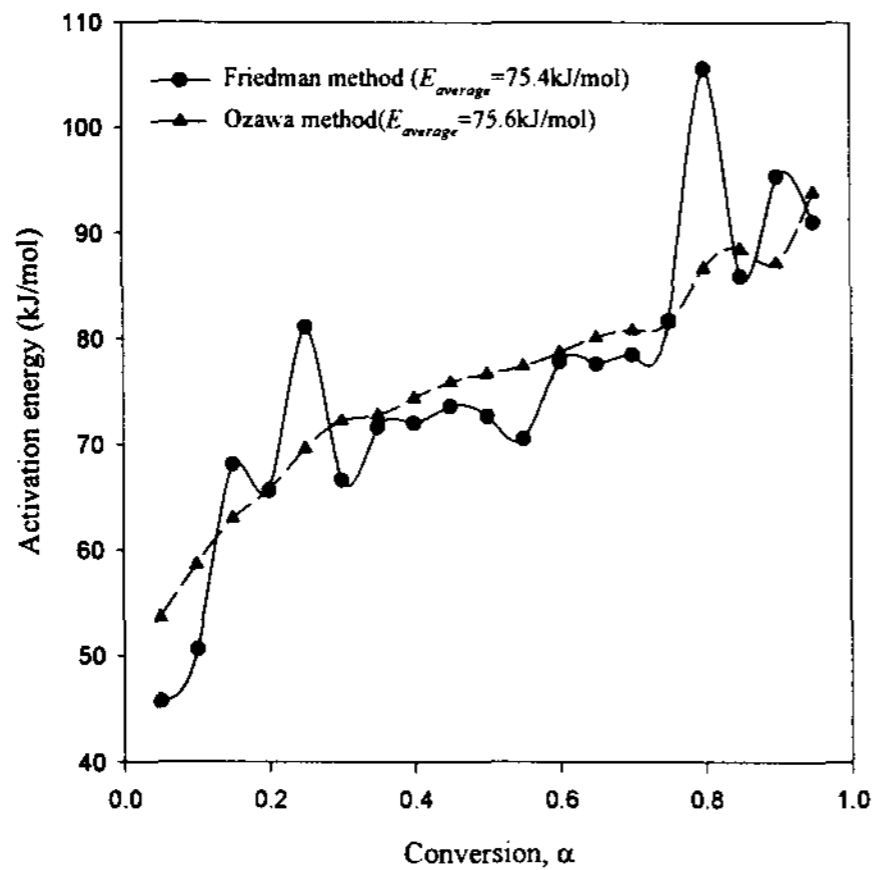


Fig. 3 TG and DTG curves for various heating rate in nitrogen atmosphere

Friedman 및 Ozawa방법의 경우 다른 방법과는 달리 전환율에 따른 활성화 에너지 값의 변화를 고찰할 수 있는 장점이 있으며 따라서 그림 3으로부터 전환율이 증가함에 따라 활성화 에너지의 값 또한 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 초기 전환율의 경우 저분자량 성분의 단순 증류작용에 의한 중량감소로 인하여 활성화 에너지의 값이 낮게 나타나며 이후 고분자량 성분의 열분해에 의한 중량감소로 인하여 활성화 에너지의 값이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 그림 3으로부터 전체 전환율에서의 평균 활성화 에너지 값의 경우 Freeman-Carroll 및 Coats-Redfern방법의 경우 보다 모두 높게 나타났으나 일반적인 고상 페플라스틱이나 액상 페운활유의 열분해 활성화 에너지의 값보다 낮음을 확인할 수 있었다.

회분식 열분해 반응기를 이용한 반응시간에

따른 반응온도의 변화 및 액상 생성물의 수율결과를 그림 4에 나타내었다. 먼저 반응온도를 350°C로 설정한 경우 23분 만에 상온에서 반응온도인 350°C에 도달하였으며 반응온도를 375°C로 설정한 경우에는 28분 만에 그리고 400°C인 경우에는 30분 만에 각각 반응온도에 도달하였다. 또한 각 설정온도에 도달한 후 150분 동안 반응온도를 유지시키며 열분해 반응 실험을 수행하였다. 그림 4로부터 각각의 경우 모두 대부분의 액상 생성물이 승온과정에서 회수됨을 알 수 있으며 설정된 반응온도에 도달된 이후 액상 생성물의 수율이 매우 낮음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 승온과정의 경우 저분자량 성분의 단순 증류작용에 의하여 상당량의 액상 생성물이 회수되기 때문이며 반응온도에 도달한 이후 매우 낮은 분해속도로 열적분해가 일어나기 때문으로 판단된다.

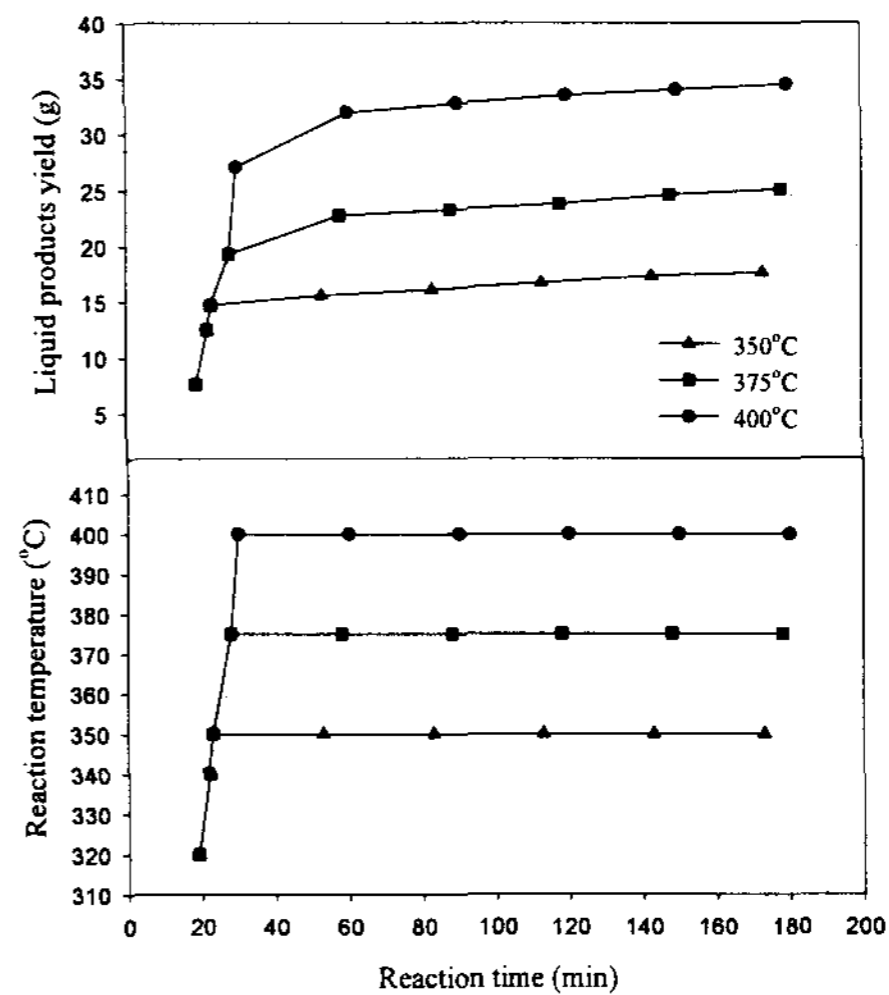


Fig. 4 Liquid products yield and reaction temperature with reaction time

또한 그림 2의 TG data와 비교하여 보면 그림 2의 경우 400°C 이전에 거의 모든 시료가 분해됨을 알 수 있으나 그림 4의 회분식 반응기 실험 결과의 경우 설정된 반응온도에 도달한 이후 상당한 반응시간을 유지함에도 불구하고 열분해 생성물의 수율이 매우 낮아 상당량이 반응기 내에 잔류하고 있음을 알 수 있다. 이는 TGA의 경우 매우 소량의 시료를 사용하여 분석하는 반면에 그림 4의 회분식 반응기 실험의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 200g의 초기 시료를 사용함에 따라 반응기의 전열면적을 통한 열전달이 열적분해에 필요한 열량을 충분히 전달하지 못하기 때문으로 판단된다. 따라서 실제 혼합페플라스틱 종말품으로부터 생성되는 고상의 왁스형태의 고분자량 성분을 추가로 열분해하고자 하는 경우 열전달 효율을 증가시키기 위한 반응기의 구조에 대한 검토가 충분히 이루어져야 할 것으로 판단된다.

반응온도의 변화에 따른 액상 생성물의 성분 변화를 고찰하고자 그림 5에 350°C의 설정 반응

온도까지 승온과정에서 회수된 액상 생성물의 GC-MS chromatogram을 대표적으로 나타내었다.

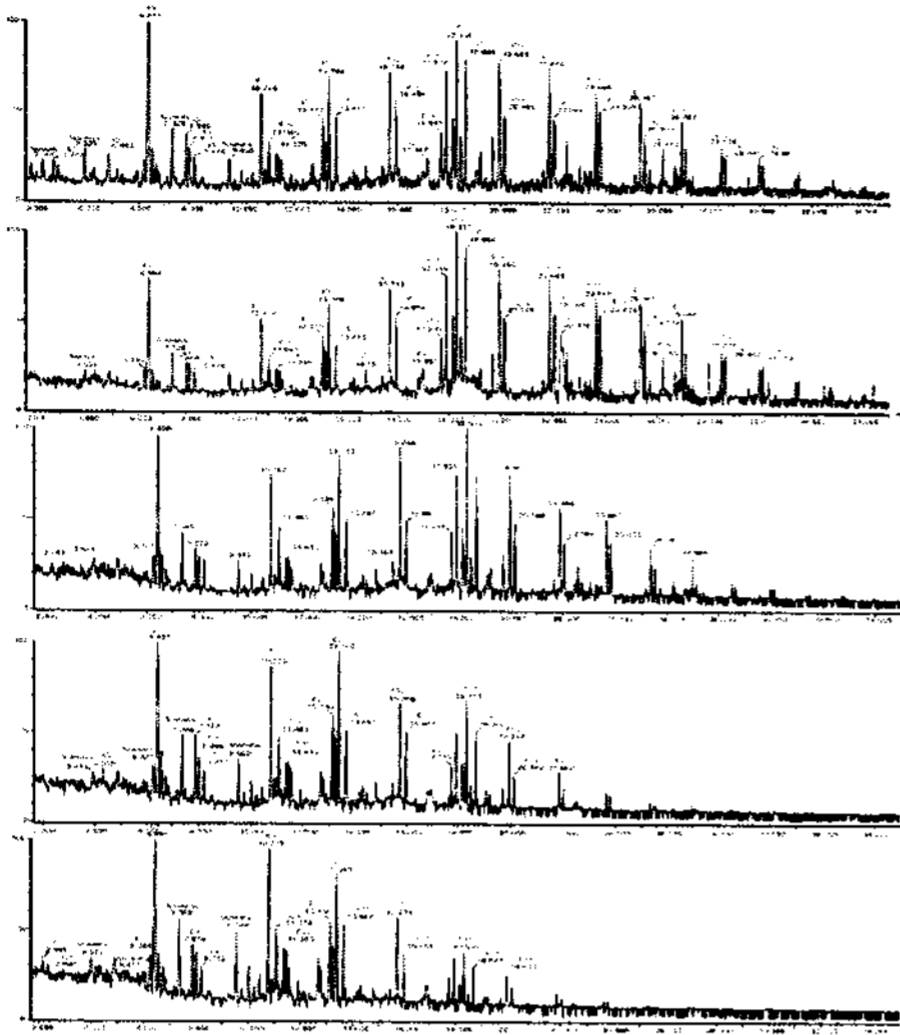


Fig. 5 GC-MS spectrum of liquid products at 500°C

그림 5의 실험결과를 보면 상온에서 320°C까지의 승온과정에서 회수된 성분과 320°C에서 340°C까지의 승온과정에서 회수된 성분이 거의 유사함을 알 수 있으나 이후 350°C의 승온과정에서 생성된 성분은 다소 분자량이 감소하는 현상이 나타났다. 또한 350°C의 일정한 반응온도에서 생성된 성분의 경우 반응시간에 따라 다소 분자량이 감소하는 현상을 보이기는 하나 거의 유사한 성분의 생성물이 회수됨을 알 수 있으며 승온과정에서 생성된 성분과 비교하여 볼 때 350°C에서 생성된 성분의 분자량이 작음을 알 수 있다. 따라서 시료 중 함유되어 있던 저분자량 성분의 대부분은 승온과정에서의 증류 작용에 의하여 회수된다고 볼 때 350°C에서 생성된 성분들의 경우 증류보다는 열분해에 의하여 형성되었다고 판단된다. 이와 같이 본 연구에 사용된 시료가 폐플라스틱의 1차 열분해를 통하여 회수된 왁스성분임에도 불구하고 열분해 회수량이 적은 것은 킬른형 반응기에서 일차적으로 분해된 후 시간이 지남에 따라 일부 성분이 다시 열적으로 안정한 성분으로 변형됨에 따라 승온과정 및 일정한 반응온도에서의 초기 반응 시 분해가 쉽게 일어나는 성분이 거의 모두 분해된 후 잔류된 물질의 열적 안정성에 의하여 이후 반응시간에 있어서는 낮은 분해속도로 분해가 일어나기 때문으로 판단된다. 따라서 고비점 성분의 2차 열분해를 위한 기술을 실제 현장에 적용하기 위해서는 열전달 효율의 증가와 더불어 보다 촉매 등과 같은 열분해속도를 증가시킬 수 있는 방안이 검토되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TGA분석결과로부터 시료의 대부분이 400°C이내에서 분해가 일어남을 확인할 수 있었으며 열분해의 속도론 연구로부터 Freeman-Carroll 및 Coats-Redfern방법의 경우 0.75~1.0의 반응차수와 28.2~35.0kJ/mol의 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었다. 또한 Friedman 및 Ozawa방법의 경우 전체 전환율에서 75.4kJ/mol과 75.6 kJ/mol의 평균 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었다.
2. 회분식 열분해 반응기를 이용한 열분해 실험으로부터 승온과정에서의 단순 증류작용에 의하여 대부분의 액상 생성물이 승온과정에서 회수됨을 알 수 있었으며 설정된 반응온도에 도달된 이후 저분자량 성분으로 열분해가 일어남을 확인할 수 있었으나 분해속도가 매우 낮아 액상 생성물의 수율이 매우 낮음을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 혼합폐플라스틱 종말품으로부터 생성되는 고상의 왁스형태의 고분자량 성분을 추가로 열분해하고자 하는 경우 열전달 효율을 증가시키기 위한 반응기의 구조에 대한 검토와 함께 열분해속도를 증가시킬 수 있는 촉매의 사용과 같은 방안에 대하여 충분한 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 에너지관리공단의 신재생에너지 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Masuda, T., Miwa, Y., Tamagawa, A., Mukai, S. R., Hashimoto, K. and Ikeda, Y., 1997, "Degradation of Waste Poly (ethylene terephthalate) in a Steam Atmosphere to Recover Terephthalic Acid and to Minimize Carbonaceous Residue," *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 58, pp. 315-320.
- [2] Yang, X., Itaya, Y., Hatano, S., Yamazaki, R. and Mori, S., 2001, "Pyrolysis Behavior of Refuse Derived Fuel," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 34, pp. 91-94.
- [3] Uemura, Y., Azeura, M., Ohzuno, Y. and Hatate, Y., 2001, "Flash-Pyrolyzed Product Distribution of Major Plastics in a Batch Reactor," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 34, pp. 1293-1299.
- [4] Cooney, J. D., Day, M. and Wiles, D. M., 1983, "Thermal Degradation of Poly (ethylene Terephthalate) : A Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 28, pp. 2887-2902.
- [5] Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T. and Yoo, K. O., 1999, "Kinetics of Nonisothermal Thermal Degradation of Styrene-Butadiene Rubber," *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 16, pp. 543-547.