

혼합폐플라스틱 열분해 왁스오일의 고급화 연구

*이 경환¹⁾, 남 기윤²⁾, 송 광섭³⁾, 김극태⁴⁾, 최정길⁵⁾

A Study of Upgrading of Pyrolysis Wax Oil Obtained from Pyrolysis of Mixed Plastic Waste

*Kyong-Hwan Lee, Ki-Yun Nam, Kwang-Sup Song, Geug-Tae Kim, Jeong-Gil Choi

Abstract : Upgrading of pyrolysis wax oil has been conducted in a continuous fixed bed reactor at 450°C, 1hour, LHSV 3.5/h. The catalytic degradation using HZSM-5 catalyst are compared with the thermal degradation and also was studied with a function of experimental variables. The raw pyrolysis wax oil shows relatively high boiling point distribution ranging from around 300 °C to 550 °C, which has considerably higher boiling point distribution than that of commercial diesel. The product characteristic from thermal degradation shows a similar trend with that of raw pyrolysis wax oil. This means the thermal degradation of pyrolysis wax oil at high degradation temperature is not sufficiently occurred. On the other hand, the catalytic degradation using HZSM-5 catalyst relative to the thermal degradation shows the high conversion of pyrolysis wax oil to light hydrocarbons. This liquid product shows high gasoline range fraction as around 90% fraction and considerably high aromatic fraction in liquid product. Also, in the catalytic degradation the experimental variable such as catalyst amount and reaction temperature was studied.

Key words : Upgrading, Pyrolysis wax oil, Zeolite, Product distribution

subscrip

LHSV : liquid hourly space velocity (1/h)

K+D : kerosene + diesel

1. 서 론

다용도로 활용되는 플라스틱은 사용 후 폐기되어 발생하는 폐플라스틱 양이 급격히 증가하여 현재는 혼합 폐플라스틱 발생량이 약 400만 톤 정도로 예상하고 있으나, 그 양은 계속 증가하여 2010년에는 800만 톤에 이를 것으로 추정되고 있다⁽¹⁾. 이의 적절한 처리 방법은 친환경적인 처리와 자원의 재활용 측면에서 가스화, 유화 등의 방법이 주목을 받고 있다^(2,3). 하지만 가정이나 아파트 등에서 발생하는 생활계 혼합 폐플라스틱의 경우는 열분해시 생성되는 열분해유는 다양한 구조를 지닌 여러 플라스틱이 혼합된 상태로 열분해를 하기 때문에 생성되는 오일의 형태 또한 다양한 특징을 지니게 된다^(4,5). 특히 플라스틱 종류 중 PE의 경우 열분해 과정에서 왁스와 같은 고비점 물질을 많이 생성하기 때문에 공정 운전의 장애를 야기하며 최종제품의 질 저하를 초래하게 되어 대체 연료유

로 사용하기에 부적합하게 된다⁽⁶⁾. 따라서 본 연구는 상용 유화공정에서 열분해 후 생성되는 고비점 왁스를 고급화하기 위하여 기상 촉매 분해 반응을 실시하였다. 우선 촉매 효과를 확인하였고, 실험 조건을 달리하여 생성되는 생성물의 특성을 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1 반응원료와 촉매의 특성

2.1.1 반응 원료

- 1) 한국에너지기술연구원, 폐기물에너지연구센터
E-mail : khwanlee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3774 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원, 폐기물에너지연구센터
E-mail : battle38@hanmail.net
Tel : (042)860-3659 Fax : (042)860-3134
- 3) 한국에너지기술연구원, 반응분리소재센터
Tel : 042-860-3661
- 4) 한남대학교, 나노생명화학공학과
E-mail : gtkim@hnu.kr
Tel : 042-629-8837
- 5) 한남대학교, 나노생명화학공학과
E-mail : choi1002@hotmail.com
Tel : 042-629-8841

Table 1. 열분해 왁스 분석결과

시험항목	단위	시험결과	시험방법
유동점	℃	49.0	KS M 2016 : 2005
동점도(100℃)	mm ² /s	3.172	KS M 2014 : 2004
잔류탄소분	무게%	0.20	KS M ISO 10370
회분	무게%	0.020	KS M ISO 6245
밀도@15℃	kg/m ³	814.3	KS M 2002
물과 침전물	부피%	0.23	KS M ISO 3734
참발열량	J/g	42,270	KS M 2057
원소 분석	C	83.72	KS M 2418
	H	14.97	
	N	0.75미만	
금속 분	비소(As)	1미만	유도결합 플라즈마 발광광도법 (ICP)
	카드뮴(Cd)	불검출	
	크롬(Cr)	불검출	
	납(Pb)	1미만	
비중(60℃)	kg/l	810.5	KS M 2002

Table 1은 상용 유화공정에서 생성된 열분해 왁스의 여러 특성을 나타내고 있다. 유동점 49℃와 동점도 약 3.2를 보면 낮은 유동성을 보이고 있으나, 회분 0.2%와 물과 침전물 0.23%를 보면 산업체에서 활용할 수 있는 기준값 이하를 나타내고 있다. 더욱이 발열량이 4,000 칼로리 이상인 높은 값을 보이고 있고, 환경에 영향을 주는 4대 중금속 성분 함량이 기준치 이내인 1mg/L이하 값을 보이고 있다. 또한 Fig. 1에 나타난 증류 분포를 보면 상용 제품 중에 고비점인 디젤보다도 월등히 높은 끓는점 분포를 보이고 있는 고비점 성분으로 구성하고 있는 것을 알 수 있다.

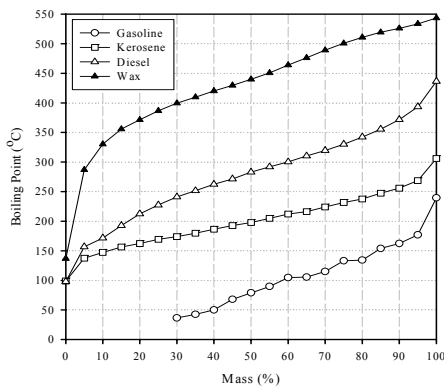


Fig. 1. 원료인 열분해 왁스의 SIMDIST 분석결과

2.1.2 촉매

실험에 사용한 촉매는 BET 비표면적이 400m²/g인 ZSM-5에 대해 분해 실험을 실시하였다. 촉매는 450℃에서 1시간 동안 공기 분위기에서 소성한 후 사용하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

본 연구의 반응 실험 장치도가 Fig. 2에 나타내었다. 고비점 시료를 주입하기 위해 실린저를 가열하였고, 실린저부터 반응기까지의 연결라인에도 가열하였다. 반응 온도를 확인하기 위해 반응기 내부에 열전도계를 설치하여 온도를 체크하였다. 반응기로부터 생성되는 가스 생성물을 액상상태로 포집하기 위하여 포집기 외부에 얼음 온도의 냉각수로 일정하게 유지하였다.

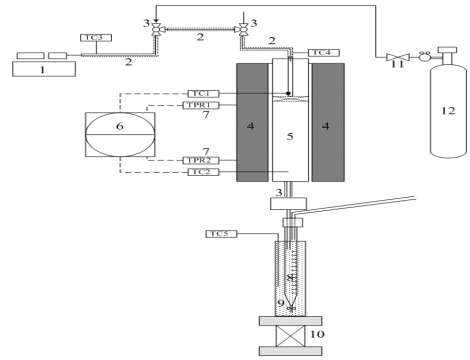


Fig. 2. 촉매분해 실험 장치도

3. 결과 및 토의

본 연구는 생활계 혼합 페플라스틱을 열분해하여 얻은 열분해 왁스 오일을 고급화하기 위한 연구 결과이다. 이를 위해 단순 열분해를 실시하였고, 이를 기준한 산촉매를 사용한 촉매분해 결과를 비교 분석하였다. 촉매 분해에서 실험 조건에 따른 생성물의 특성을 확인하였다.

3.1 열분해와 촉매분해 비교

반응원료인 열분해 왁스를 고온인 450℃에서 단순 분해 반응과 제올라이트 촉매를 사용한 촉매 분해 반응을 실시하여 생성물의 분포를 Table 2에 나타냈다. 단순 열분해의 경우는 액상 원료가 저분

자인 가스 생성물의 전환되는 분율 값이 10%정도로 열분해가 잘 이루어지지 않았다. 그러나 제올라이트 촉매분해의 경우는 반 정도인 51%가 가스 생성물로 전환되어 높은 분해 활성을 보였고, 상용 공정에서 크게 문제가 되는 코크 양도 2%이하로 많이 생성되지 않았다.

한편, 생성 오일의 가솔린, 등유+ 경유 그리고 중질유의 분포를 Table 3에 나타냈다. 여기에서도 고온 반응온도에서 단순 열분해하는 경우는 저분자인 가솔린의 분율이 5%이하로 낮게 나타났고, 중질유의 분율은 70%이상으로 원료인 왁스 성분의 분율과 큰 변화를 보이지 않아 왁스에 대한 열분해는 오일 고급화에 적절하지 않는 것을 알 수 있다. 하지만 제올라이트 촉매를 사용한 촉매분해의 경우는 생성물의 분포가 대부분 가솔린 범위로 좋은 결과를 얻었다.

Table 2. 열분해와 촉매분해에서의 생성물 수율변화 (HZSM-5, 450°C)

Item	Liquid (%)	Gas (%)	Coke (%)
Thermal degradation	89.55	10.45	-
Catalytic degradation	47.18	51.04	1.78

Table 3. 열분해와 촉매분해의 가솔린, 등유+ 경유 그리고 중질유의 분율 분포 (HZSM-5, 450°C)

Item	Gasoline (wt%) (C ₅ -C ₁₀)	K+D (wt%) (C ₁₁ -C ₂₀)	Heavy (wt%) (>C ₂₁)
Raw wax	2.72	19.84	77.44
Thermal	4.20	22.46	73.34
Catalytic(3g)	88.30	11.70	-
Catalytic(5g)	86.22	13.78	-

3.2 촉매분해

앞의 연구 결과에서 제올라이트 촉매 분해 결과가 우수하여 실험 조건인 반응온도 그리고 촉매 함량 그리고 촉매 형태를 달리한 실험을 실시하여 얻은 결과를 아래에 나타내고 있다.

3.2.1 반응 온도의 영향

ZSM-5촉매 분해에 의해 얻어지는 생성물 분포

는 Table 4에 나타내고 있다. 앞의 실험 결과인 450°C보다 낮은 온도 범위에서 실시한 결과로, 온도 증가에 따라 액상 생성물의 분율은 선형적으로 감소하고, 가스 생성물이 선형적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 여기에서 반응온도가 400°C 이하에서도 가스 분율이 상당히 높은 값을 보이는 것으로 열분해보다 상당히 낮은 온도에서 반응실험을 실시하여됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 대해 좀 더 구체적으로 알아보기 위해 액상 생성물에 대한 가솔린, 등유+ 경유 그리고 중질유로 구분하여 Fig. 3에 나타내고 있다. 여기에서도 가장 낮은 반응온도인 350°C에서도 가솔린의 분율이 80% 가까운 값을 보이는 아주 높은 저비점 생성물 분포를 보이고 있다.

Table 4. 반응온도 변화에 따른 생성물 수율변화 (HZSM-5, 3g, LHSV 0.6/h)

	350°C	370°C	400°C	450°C
Liquid	71.36	64.12	54.32	49.90
Gas	26.94	35.10	44.75	47.81
Cokes	1.43	0.78	0.93	2.30

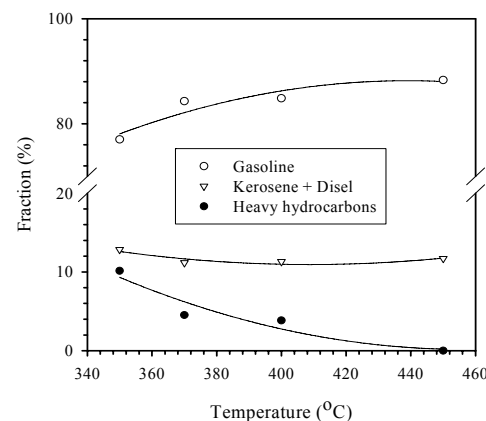


Fig. 3. 반응온도 변화에 따른 액상생성물 분포 (HZSM-5, 3g)

각 반응온도별로 얻어지는 액상 생성물의 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족 분율 값을 Table 5에 나타내고 있다. 액상 생성물의 분포는 전체적으로 환형 구조인 방향족 생성물과 나프텐 생성물이 주 생성물이었고, 이 중에서도 촉매의 형상 선택성에 의해 방향족 생성물이 많이 생성되었다. 이 방향족 생성물은 Fig. 3에서 알 수 있듯이 가솔린 범위로 벤젠링 하나의 환형 물질이다. 하지

만 반응온도가 낮은 350°C에서는 원료인 왁스가 주로 선형 구조인 파라핀으로 이를 충분히 분해 반응 후 환화 반응이 일어나지 않아 상대적으로 높은 약 20%의 파라핀 분율을 보이고 있다.

Table 5. 반응온도 변화에 따른액상 생성물의 PONA 분포 (HZSM-5, 450°C)

		350°C	370°C	400°C	450°C
Paraffins (%)	n-	19.63	12.85	9.64	3.57
	iso	3.88	4.40	1.98	1.07
Olefins (%)	n-	-	-	-	-
	iso	-	-	-	-
Naphthenes(%)		17.13	16.61	16.27	15.89
Aromatics(%)		53.89	60.73	68.74	76.42

3.2.2 촉매 함량의 영향

촉매 분해 반응에서도 촉매의 함량에 따른 생성물의 분포는 Table 6과 Fig. 4에 나타내고 있다. 액상 생성물과 기상 생성물의 분율 값의 변화는 촉매의 함량이 증가함에 따라 서로 역으로 변화되는 것을 알 수 있다. 여기에서 촉매의 함량이 가장 낮은 2g(LHSV 8.7/h)의 경우에서도 가스 분율이 약 35%정도로 높은 전환율을 보이고 있고, 액상 생성물에서 가솔린 분율이 80%가까운 값을 보이고 있다.

Table 6. 촉매량 변화에 따른 생성물 분율 변화 (HZSM-5, 400°C)

	2g	3g	4g	5g
Liquid	64.36	54.32	52.46	50.17
Gas	35.07	44.75	46.32	47.87
Cokes	0.56	0.93	0.56	1.96

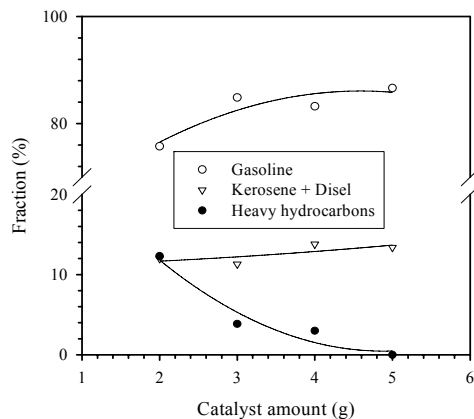


Fig. 4. 촉매량 변화에 따른 액상생성물의 상용오일 분포 (HZSM-5, 400°C)

4. 결론

열분해 왁스오일의 고급화를 위해 단순 열분해와 ZSM-5촉매를 사용한 분해 반응을 실시하였고, 촉매 분해에서 반응온도와 촉매량 효과를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

열분해 왁스 오일은 탄소수가 15개 이상인 디젤보다 월등히 높은 끓는점 분포를 보인 고비점 물질이다. 고온인 450°C에서 단순 열분해를 할 경우 생성물의 특성은 반응 원료와 큰 변화를 보이지 않아 열분해의 효과가 미미했다.

반면에, ZSM-5촉매를 사용한 분해 반응은 저분자로의 높은 전환율과 촉매의 형상 선택성에 의해 환형 생성물, 특히 벤젠링 하나인 방향족 생성물이 많이 생성되었다. 더욱이 반응온도가 높거나 촉매 함량이 높을수록 저분자 생성물인 방향족 생성물의 분율이 높았다.

후기

본 연구는 지식경제부의 신재생에너지 연구 사업을 수행한 연구 결과의 일부이다.

References

1. Phae, C.-G., Kim, Y.-S., Jo, C.-H., and Pyoun, U.-S., 2005, "Assessment of Practical Use of Recycling Oil from the Pyrolysis of Mixed Waste Plastics," *J. Ener. Eng.*, Vol 14, No. 2, 159-166.
2. Buekens, A. G., and Huang, H., 1998, "Catalytic Plastics Cracking for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons from Municipal Plastic Wastes," *Resour. Conserv. Recy.*, Vol 23, 163-181.
3. Demirbas, A., 2004, "Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol 72, 97-102.
4. Lee, K.-H., 2006, "Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE," in Scheirs, J., and Kaminsky, W., Eds., *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, 129-160, John Wiley & Sons, UK.
5. Lin, Y.-H., and Yang, M.-H., 2007, "Catalytic Conversion of Commingled Polymer Waste into Chemicals and Fuels over Spent FCC Commercial Catalyst in a Fluidised-bed Reactor," *Appl. Catal.*, Vol 69, 145-153.
6. Miranda, R., Pakdel, H., Roy, C., and Vasile, C., 2001, "Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC II. Product Analysis," *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol 73, 47-67.