

流動層 急速熱分解에 의한 廢 Polypropylene fraction으로부터 BTEX-aromatics의 回收[†]

曹珉煥 · 鄭秀和 · [‡]金周植

서울市立大學校 環境工學部

Recovery of BTEX-aromatics from Post-consumer Polypropylene Fraction by Pyrolysis Using a Fluidized Bed[†]

Min-Hwan Cho, Soo-Hwa Jeong and [‡]Joo-Sik Kim

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Jeonnong-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Korea

요 약

Post-consumed 플라스틱 중 폐 polypropylene fraction으로 분리된 재료를 이용하여 열분해 실험을 수행하였다. 본 연구의 목적은 열분해 생성오일 중 용제로 사용이 가능한 BTEX -aromatics 수율이 반응온도에 따라 어떤 영향을 받는지 고찰하는 것이었다. 이를 위하여 열전달이 우수한 유동층 반응기를 이용하여 650°C에서 700°C 사이의 반응온도에서 열분해 실험을 진행하였다. 본 실험에서는 오일생성 극대화를 위해 열분해 반응 중 생성되는 가스를 유동화 가스로 사용하였으며, 유동화 가스의 유량과 시료 투입율은 실험 중에 일정하게 유지하였다. 실험결과 gas, oil 및 char가 반응 생성물로 얻어졌다. 생성 가스는 GCs(TCD, FID)를 사용하여 정량 분석하였고 정성적 분석을 위해서는 GC-MS 시스템을 이용하였다. 정확한 분석을 위해서 생성오일은 진공 증류하여 distillation residue를 분리하였으며, 증류한 oil은 GC-MS 통해 정성 및 정량적 분석을 수행하였다. 반응온도가 높아질수록 distillation oil 중의 BTEX-aromatics의 함량은 증가하였으며 695°C에서 약 30% 정도의 함량을 나타내었다. 생성 가스는 대부분 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₄H₁₀로 구성되어 있었으며, 고위 발열량은 약 45 MJ/kg로서 열분해 공정 에너지원이나 기타 연료용 에너지원으로 사용가능할 것으로 평가되었다.

주제어 : 폴리프로필렌, 열분해, 유동층, BTEX-아로마틱스

Abstract

A polypropylene fraction collected from the stream of post-consumer plastics was pyrolyzed. The aim of this study is to observe the dependence of yield of BTEX-aromatics normally used as solvent on the reaction temperature. To reach the goal, three experiments were carried out at different temperature between 650 and 700°C, using a fluidized bed reactor that shows an excellent heat transfer. In the experiments, product gases were used as a fluidizing medium to maximize the amount of BTEX-aromatics at fixed flow rate and feed rate during the pyrolysis. Oil, gas and char were obtained as product fractions. Product gases were analyzed with GCs(TCD, FID) and with a GC-MS system for qualitative analysis. For an accurate analysis of product oil, the product oil was distilled under vacuum, and separated the distillation residues from oil fractions that were actually analyzed with a GC-MS system. As the reaction temperature went higher, the content of BTEX-aromatics increased. The maximal yield of BTEX-aromatics was obtained at 695°C with a value of about 30%. The main compounds of product gas were CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₄H₁₀, and the product gas had a higher heating value about 45MJ/kg. It could be used as a heat source for a pyrolysis plant or for other fuel applications.

Key word : Polypropylene, Pyrolysis, fluidized bed, BTEX-aromatics

[†] 2008년 9월 3일 접수, 2008년 10월 23일 수리

[‡] E-mail: joosik@uos.ac.kr

1. 서 론

오늘날 전 세계적으로 플라스틱의 사용량은 매년 증가하고 있다. 이에 따라 폐기물로 발생하는 플라스틱의 양도 증가하여 폐플라스틱의 처리 방법에 대한 관심이 집중되고 있다. 과거 폐플라스틱은 주로 소각에 의해 처리되었으나 미래 사회구조가 지속 가능한 발전 구조로 재편함에 따라 폐플라스틱의 재활용에 대한 필요성이 증대되고 있다. 이에 따라 폐플라스틱을 연료유나 유용한 화학원료로 전환할 수 있는 다양한 기술들이 계속해서 개발되고 있다.^{1,2)} 이러한 새로운 기술 중 폐플라스틱의 열분해는 높은 오일 수율 및 연료로 사용 가능한 고발열량의 가스 생산으로 인하여 관심이 높아지고 있으며, 고유가 시대의 에너지 문제 해결을 위한 유망한 방법 중 하나로 대두되고 있다.³⁾ 폐플라스틱 열분해 경우 국내에서는 주로 연료유 생산을 목적으로 많은 연구가 진행되어 왔으나, 이들 연구에서는 열분해 생성유내의 왁스나 염소 등 불순물의 함유로 인한 열분해유의 활용에 많은 장애가 있음이 나타나고 있다.⁴⁾ 이러한 문제는 열분해에 있어서는 고전적 문제로서 이를 해결하기 위해 독일 등지에서는 연료유가 아닌 화학물질의 생산에 폐플라스틱 열분해의 초점을 맞추고 있는 실정이다. 폐플라스틱으로부터의 화학물질 회수에 관한 연구 영역에서는 폴리올레핀계열에서의 BTX-aromatics의 회수, wax의 회수, ethene 및 propene 등의 모노머 회수 등의 연구가 진행되어왔고, polystyrene 및 PMMA에서의 styrene 및 MMA모노머 회수 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁵⁾ 폐플라스틱 열분해에서 주로 많이 이용되어지는 반응기로서는 유동층, rotary kiln 및 CSTR 등을 들 수 있는 데, 특히 유동층 반응기는 열전달이 매우 우수하여 열분해 도중 반응기 전체를 비교적 일정한 온도로 유지시켜 반응생성물의 특성을 균일

화할 수 있는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 폐플라스틱중 물질재활용을 하기위해 분류된 PP fraction을 대상으로 열전달이 우수한 유동층을 이용하여 비교적 고온인 650°C에서 700°C사이에서 열분해시켜 오일을 생성하고, 이들 오일 성분 중 BTEX-aromatics 생성에 미치는 온도의 영향을 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

본 실험에서는 플라스틱 재활용 업체로부터 폐 polypropylene을 pellet 형태로 공급받아 시료로 사용하였으며, 원활한 시료 투입을 위하여 표준체를 이용하여 2-4.75 mm 크기의 시료를 분리한 후 실험을 실시하였다. 실험 전 공업 분석, 원소 분석, 중금속 분석을 수행하였다. 공업 분석 결과 휘발성 물질이 약 95%로 대부분을 차지하였으며 재는 약 4%로 나타났다. 원소 분석 결과 시료는 대부분 탄소와 수소로 구성되어 있었으며, 그 외 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 열중량 분석실험 (TGA)

유동층 공정 열분해 실험에 들어가기 전 TGA(Thermogravimetric Analysis) 실험을 실시하였다. 본 실험은 각 온도별로 시료의 무게감률이 어떻게 일어나는지를 살펴보기 위한 실험이며 승온속도를 5, 10, 20°C/min으로 각각 설정하여 800°C까지 수행하였다. Fig. 1 및 2에 TGA 그래프와 DTG 그래프가 나타나 있다. 그래프에서 알 수 있듯이 급격한 질량 감소, 즉 주된 열분해는 약 400-500°C 온도 범위에서 나타나며 700°C 이상의 온도범위에서는 약 3~4%의 재가 남아있었다. TGA 실험에서의 재의 양은 공업 분석 결과와 일치하는 것을 볼 수 있었다.

Table 1. Main characteristics of waste polypropylene

Proximate analysis	Values(wt.%)	Metal element	Values(ppm)
Moisture	0.15	Al	537.6
Volatile matter	95.08	Ba	153.4
Fixed carbon	1.22	Ca	12900
Ash	3.55	Cr	14.43
Ultimate analysis		Zn	1871.7
Carbon	84.41	Pb	35.41
Hydrogen	13.85		
Oxygen	1.74		

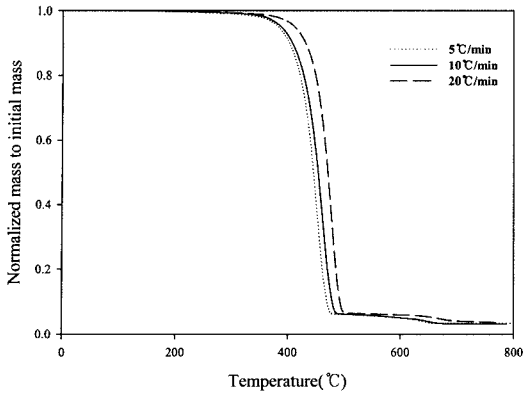


Fig. 1. TGA curves of waste polypropylene at 5, 10, 20°C/min.

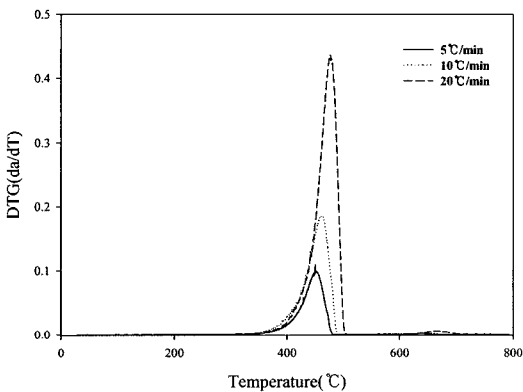


Fig. 2. DTG curves of waste polypropylene at 5, 10, 20°C/min.

2.3. 실험장치

유동층을 근본으로 하는 실험 장치는 연속적으로 시료를 열분해 할 수 있도록 제작하였다. 반응기 내부로 시료를 원활히 공급하기 위하여 두 개의 screw feeder를 사용하였으며 반응기는 SUS-306 스테인레스로 제작하였다. 반응기 내부직경은 80 mm이며 높이는 300 mm이다. 반응기 내부로 유동화 가스가 균일하게 공급될 수 있도록 반응기 하부에 hook 형의 분산판을 설치하였다. 열분해 후 반응기로부터 유출되는 가스에는 미세한 유동층 모래입자, coke, dust 등이 포함되어 있으며 이러한 입자들을 제거하기 위하여 cyclone과 hot filter를 사용하였다. Cyclone에서는 약 10 μm 이상의 입자를 제거하도록 설계하였으며, hot filter에서는 1 μm 의 입자까지 제거하도록 설계하였다. Hot filter는 800°C 이상의 고온에서도 손상되지 않는 필터를 사용하였으며, 열분해 가스 중에 포함되어 있는 액상 성분이 filter를 통과하면서 응축되지 않도록 열분해하는 동안 400°C 이상을 유지하였다. 액상 생성물을 회수하기 위하여 4개의 condenser를 설치하였으며, 냉각수를 사용한 첫 번째 condenser에서는 boiling point가 높은 휘발성 열분해 생성물이 분리되고 나머지 응축 가능한 액상 생성물은 에탄올을 순환시킨 -25°C이하의 condenser에서 회수하였다. 또한, E.P(electrostatic precipitator)를 설치하여 에어로졸 형태의 액상 생성물을 회수하였다. 생성 가스의 대부분은 유동층의 유동화를 위하여 재순환되며 compressor를 통해 pre-heater를 거쳐 예열되어 반응기

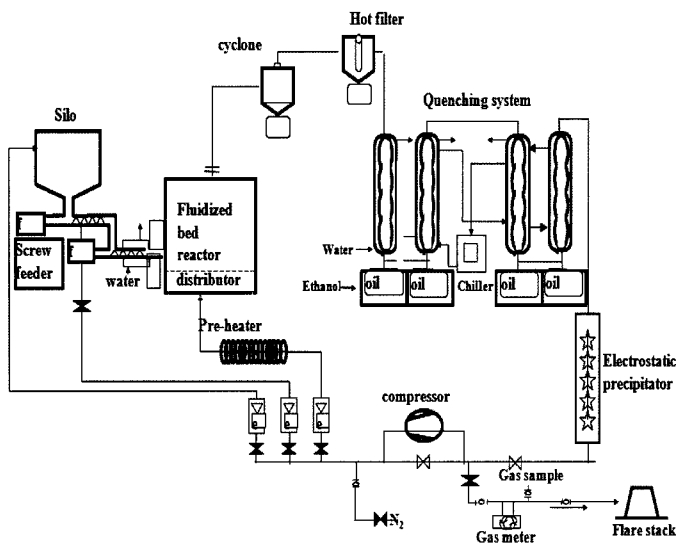


Fig. 3. Schematic diagram of simplified pyrolysis system.

하부로 공급되었다. 공정 중 압력을 일정하게 유지하기 위하여 생성가스의 일부는 vent 시켜 분젠버너에 의해 연소되었다. 또한 vent 되는 가스의 일부를 가스 분석을 위하여 설치된 별도의 장치에 의해 sampling 하였다.

2.4. 실험방법 및 조건

시료의 투입량은 500 g으로 하였으며 반응 중 생성되는 가스를 유동화 가스로 사용하였다. 유량은 반응온도를 감안하여 일정하게 유지하였다. 유동화 물질로서는 평균 입경 0.4 mm 모래 1.5 kg을 사용하였으며, 그 외 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. 가스의 분석은 GC를 사용하였으며 검출기는 TCD, FID를 사용하여 정량 분석을 하였다. 컬럼은 Carboxen 1000(TCD)와 HP-plot Al₂O₃/KCl(FID)를 사용하였다. 열분해 후 생성된 오일은 130mbar에서 210°C의 조건에서 진공 증류하였다. 이러한 증류 조건은 상온 비점 300°C 이상의 성분과 이하의 성분을 분리하는 것으로서 GC상 분석에서 정확한 결과를 유도하기 위함이다. 상온 비점 300°C 이상의 성분들은 검은색의 고점도의 물질이었고, 이를 distillation residue라고 지칭하였다. 상온 비점이 300°C 이하의 성분들은 노란색을 띠었는데 이 오일들은 HP-5MS 컬럼을 장착한 GC-MS에 의하여 정성, 정량적 분석이 되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mass balance

열분해 실험에서 생성물의 분포는 반응 온도, 시료투입속도, 유동화 가스등 다양한 요인들에 의해서 달라진다. 본 실험에서는 생성물에 가장 중요한 요인인 반응온도 변화에 따른 생성물의 분포 특성을 보고자 하였다. 각 실험의 mass balance를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 gas의 수율은 증가하였으며 oil의 수율은 감소하였다. 그 외 char와 distillation residue의 양은 반응온도에 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 최대 oil 생성량은 654°C에서 약 38%로 나타났다. 반응 온도가 높아질

Table 2. Reaction conditions for pyrolysis of waste polypropylene

	Run 1	Run 2	Run 3
Reaction temperature(°C)	654	676	695
Size of feed material(mm)	2~4.75	2~4.75	2~4.75
Flow rate(Nm ³ /hr)	1.8	1.7	1.6
Feed rate(g/min)	2.6	2.7	2.7

수록 가스의 양이 증가하는 것은 저온에서 오일성분들이 고온에서 secondary cracking에 의해 열역학적으로 비교적 안정된 메탄 등의 가스 생성으로 유도되기 때문이다.

3.2. Product gas

생성가스를 GC로 분석한 결과 반응온도에 따라 성분의 차이를 나타냈으며 가스 분포는 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 H₂, CH₄, C₂H₄와 같은 저분자 가스는 증가하였으며 C₃H₆, C₄H₁₀과 같은 가스는 감소하는 경향을 나타내었다. 가스성분 중 주목이 가는 성분은 ethene 및 propene 이다. Polypropylene의 열분해에서의 가스상의 propene의 함량은 polyethylene의 열분해에서보다 많게 된다. 이는 polypropylene의 열분해 반응기구가 보다 안정한 tertially radical을 생성시키는 방향으로 진행되기 때문이다. Polypropylene 열분해 시 생성가스 중 ethene 및 propene 함량은 실험이 어떠한 상황에서 수행되었는가의 지표로 활용되기도 한다. 즉 ethene 및 propene 함량이 생성가스의 반응기내 체류시간이 긴 slow pyrolysis와 체류시간이 매우 짧은 fast pyrolysis에서는 확연히 다르게 나타나기 때문이다. 일반적으로 700°C부근에서 slow pyrolysis는 ethene과 propene의 생성량이 거의 비슷하지만 fast pyrolysis에서는 확연히 ethene의 생성량이 많게 된다.^{6,7)} 본 실험에서도 700°C 부근에서 ethene의 생성량이 많은 것으로 나타나 본 실험이 fast pyrolysis 하에서 성공적으로 수행되었음을 증명해 주었다. Ethene 및 propene 이외에도 반응온도 상승에 의한 methane 가스의 함량증가가 눈에 띄었다. 생성가스의 발열량은 약 45 MJ/kg로서 고발열량을 나타내어 가스의 공정 내 열원이나 연료용으로서의 사용가능성을 제시하였다.

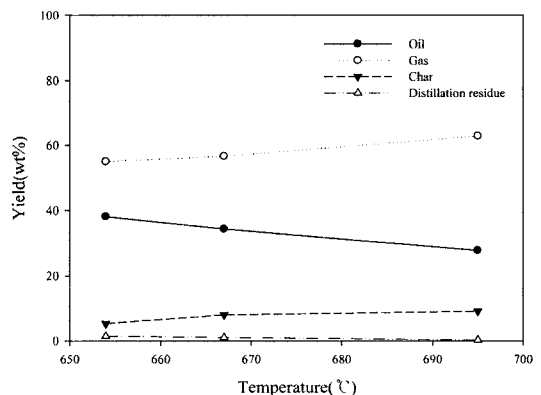


Fig. 4. Mass balance after pyrolysis of waste polypropylene.

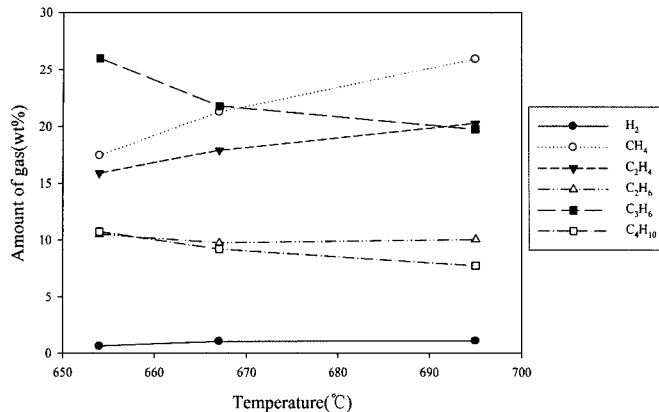


Fig. 5. Main gas production as a function of reaction temperature.

3.3. Product oil

진공 증류하여 회수한 노란색의 저비점 오일을 GC-MS를 이용하여 oil 중의 BTEX-aromatics의 함량을 측정하였다. Polyolefin에서 BTEX-aromatics의 생성은 secondary 반응의 한 종류인 Diels-Alder 반응과 연이은 dehydrogenation에 의해 생성된다고 보고하고 있다.⁸⁾ 이들 반응은 주로 600°C 이상에서 활발히 진행되어 진다.⁹⁾ 분석된 오일의 주요 성분 및 함량은 Table 3에 나타나 있다. 반응온도가 높아질수록 oil 중의 BTEX aromatics의 함량은 증가하였으며 695°C에서 약 30% 정도의 함량을 나타내었다. 이는 고온에서 훨씬 더 aromatics를 생성시키는 반응이 원활히 진행됨을 의미한다. Aromatic 성분 이외의 polypropylene의 열분해유의 특성을 살펴보면 paraffins 보다는 olefins 생성이 많은 것을 알 수 있다. 이는 Rice-Kossiakoff cracking 반응기구에 따른 tertiary carbon sites에서의 분열반응과 chain transfer 및 beta-scission에 따른 결과이다.¹⁰⁾

Polypropylene의 열분해에서는 polyethylene보다는 훨씬 열분해가 활발히 진행되어 휘발성이 큰 성분들이 많이 발생하는 데, 이는 polypropylene의 열분해 반응이 분자들 사이의 radical 이동보다는 한 분자 내에서의 radical 이동이 더 많이 발생하는 특이성 때문이다. 이러한 특성이 이번 실험에서도 생성 오일 속에서의 고분자량의 왁스가 현저히 적게 발생하는 것으로 나타났다.

오일의 활용에는 오일의 순도가 매우 중요한데 특히 폐 플라스틱의 열분해유에서는 염소함량과 중금속함량이 중요하다. 원 시료의 성분분석 결과 염소함량은 없었으므로 본 실험에서는 열분해유의 중금속함량을 측정하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었는데 oil 내 중금속함량은 매우 적었다. 이는 공정 중 고체입자를 제거하기 위해 설치된

cyclone과 hot filter에 의해 금속이 흡착되어있는 고체 생성물의 분리가 완벽하게 이루어 졌음을 의미하고 있다.

3.4. Char와 distillation residue

Table 5에 char의 원소분석 결과를 나타내었다. 실험에서 얻어진 char는 대부분이 탄소와 수소로 구성되어져 있었으며 탄소와 수소의 비는 6을 상회하여 polyaromatic 성질을 보여주었다. 이는 고온에서의 열분해 char가 aromatic ring의 형성을 통해 생성된다는 char 생성의 일반적 반응기구와 일치함을 보여준다.

투입물에 존재했던 대부분의 금속 성분은 char 및 distillation residue에서 발견되었다. 이는 대부분의 금속 성분들이 생성된 char에 흡착되어 존재함을 의미한다. 본 공정의 cyclone 과 hot filter가 char 제거에 효과적인 것은 생성오일 내의 중금속 함량에서도 살펴보았는데 일부 제거되지 못한 미량의 char는 증류 시 남아있는 residue에 포함되어 있어 distillation residue에서도 금속 성분이 발견되는 것으로 보인다. Char와 distillation residue의 금속 함량은 Table 7에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 polypropylene의 유동층 열분해를 통하여 oil 중의 BTEX-aromatics 생성량이 반응온도에 의해 어떠한 영향을 받는지 고찰하였다. 열분해 실험 결과 반응온도가 증가할수록 BTEX-aromatics가 증가하는 것을 알 수 있었다. 반응온도 695°C에서 BTEX-aromatics의 생성량은 전체 오일 중 약 30% 정도에 달했다. BTEX-aromatics 이외에도 styrene 등 다양한 aromatics들이 생성되었으며, 비 aromatics 성분으로서는 olefin compounds

Table 3. GC-MS analysis of oil

Compound (wt.%)	Run 1	Run 2	Run 3
Benzene	4.51	8.05	7.91
Toluene	6.02	12.08	13.21
Ethyl benzene	0.82	1.37	1.98
Xylene	2.62	5.78	5.41
Styrene	2.01	2.01	5.59
(E)-1,3-Pentadiene	3.66	-	-
2-Methyl-1-pentene	1.66	1.20	-
4-Methyl-1,3-pentadiene	1.53	-	-
(E)-2-Methyl-1,3-pentadiene	3.77	-	1.26
4-Methylcyclopentene	2.71	-	2.52
2-Methyl-1,5-hexadiene	1.66	-	-
5-Methyl-1,4-hexadiene	2.37	-	1.67
1,2-Dimethylcyclopentadiene	1.48	2.62	0.49
1-Methyl-1,4-cyclohexadiene	1.28	1.42	4.06
(E)-4-Methyl-2-heptene	1.14	-	0.04
2,4-Dimethyl-1-heptene	3.89	-	0.99
1-Decene	1.19	1.29	0.12
Dimethyldicyclopentadiene	1.02	2.46	0.67
Cyclohexene	-	1.09	1.09
4,4-Dimethylcyclopentene	-	2.89	0.42
Indene	-	1.35	2.35
2-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene	-	2.80	-
1,3-Cyclopentadiene	-	-	6.26
1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	-	-	5.47
1,5-Hexadiyne	-	-	7.91
3-Methylenecyclopentene	-	-	1.57
1,3-Cycloheptadiene	0.51	0.53	1.91
1-Ethenyl-4-methyl-Benzene	-	0.37	2.47
Naphthalene	0.35	0.95	1.22
Other compounds	49.91	49.21	28.31
unknown compounds	6.40	5.88	5.82

Table 4. Content of heavy metals in oil obtained at 654°C

Element	Values(ppm)	Element	Values(ppm)
Al	5	Zn	0.2
Ba	3	Pb	N.D ^a
Ca	3	Cr	3

^a not detected

Table 5. Elemental analysis of char obtained at 654°C

Element ^a	Values(wt.%)
Carbon	98.7
Hydrogen	1.3
C/H	6.3

^a ash free

Table 7. Content of metal elements in char and distillation residue obtained at 654°C

Metal element	Metal content in char (ppm)	Metal content in distillation residue (ppm)
Al	30690	1003
Ba	2480	125.3
Ca	15310	7224
Cr	964.8	3
Zn	7924.6	995.4
Pb	633.8	107.9

의 생성이 두드러졌다. 증류 후 얻은 오일은 금속 성분 함량이 매우 적어 공정에 활용되어진 cyclone과 hot filter 의 char 제거능이 매우 우수한 것으로 나타났다.

본 실험에서 얻어진 BTEX-aromatics는 증류 후 용제 등의 화학물질로의 이용이 가능하였으며, 또한, 기타 성분은 화학원료나 연료유로서 사용이 가능할 것으로 여겨졌다. 오일 이외에 생성된 가스는 대부분 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₄H₁₀과 같은 hydrocarbon류 이었으며, 고위 발열량은 약 45 MJ/kg에 달해 공정 내 열원으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 에너지관리공단 신재생에너지기술개발사업 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mohammad Ishaq *et al.*, 2006 : Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures, *Energy Conversion & Management*, **47**, pp. 3216-3223.
2. W. Kaminsky, M. Predel, and A. Sadiki, 2004 : Feed stock of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, *Polymer Degradation and Stability*, **85**, pp. 1045-1050.
3. Andrs Angyal *et al.*, 2007 : Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**, pp. 409-414.
4. 이경환 등, 2004 : 혼합페플라스틱의 열분해에 대한 1톤/일 규모의 연속식 Pilot Plant의 성능 연구 -공정으로부터 얻은 생성물의 평가, *한국폐기물학회지*, **21**(6), pp. 579-587.
5. J. S. Kim, Ph. D. Thesis, University of Hamburg 1997.
6. E. A. Williams and P. T. Williams, 1997 : *J. Chem. Tech. Biotech*, **70**, pp. 9-20.
7. J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli, and G. Menges. editors, 1996 : *Recycling and Recovery of Plastics*, Munich: Hansen, pp. 434-443.
8. C. M. Simon, Diplomarbeit, University of Hamburg 1993.
9. J. S. Kim, W. Kaminsky, and B. Schlesselmann, 1997 : Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, pp. 365-372.
10. J. K. Y. Kiang, P. C. Uden, and J. C. W. Chien, 1980 : *Polymer Reactions. 7. Thermal pyrolysis of polypropylene*, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. **2**, pp. 113-127.



曹 珉 煥

- 현재 서울시립대학교 환경공학과 석사과정



鄭 秀 和

- 서울시립대학교 환경공학과 석사 졸업



金 周 植

- 서울대학교 섬유공학과 학사
- 서울대학교 섬유공학과 석사
- 독일 Hamburg 대학교 화학과 박사
- 현 서울시립대학교 부교수