

필름형 혼합폐플라스틱의 열분해로부터 얻은 왁스오일의 고급화연구

- 촉매 양과 반응온도의 영향 -

*이 경환¹⁾, 송 광섭²⁾, 남 기윤³⁾

A Study of Upgrading Wax Oil Obtained from Pyrolysis of Mixed Plastic Waste with Film Type - The Influence of Catalyst Amount and Reaction Temperature

*Kyong-Hwan Lee, Kwang-Sup Song, Ki-Yun Nam,

Key words : Upgrading(고급화), Pyrolysis wax oil(열분해 왁스오일), ZSM-5(제올라이트 촉매), Experimental variable (실험변수), Product distribution (생성물 분포)

Abstract : Upgrading of pyrolysis wax oil using HZSM-5 catalyst has been conducted in a continuous fixed bed reactor at 450°C, 1hour, LHSV 3.5/h. The catalytic degradation was studied with a function of catalyst amount and reaction temperature. 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 catalytic degradation using HZSM-5 catalyst shows the high conversion of pyrolysis wax oil to light hydrocarbons. The liquid product obtained shows high gasoline range fraction as around 90% fraction and considerably high aromatic fraction in liquid product. Here, the experimental variable such as catalyst amount and reaction temperature was influenced on the product distribution.

subscrip

EPR :extended producer responsibility
PONA :paraffin, olefin, naphthene, aromatic
LHSV : liquid hourly space velocity

1. 서론

가정 및 아파트 등에서 발생하는 생활계 폐플라스틱은 각 지자체나 전문 수거 업체들에 의해 수거하여 다단 처리 공정을 거쳐 분류를 한다. 이 과정에서 질이 좋은 일부 품목은 물질 재활용을 하고, 사용이 불가능한 부분은 폐기하지만 필름유인 혼합된 폐플라스틱은 에너지 회수 등 재사용을 위해 노력하고 있다. 이 혼합 폐플라스틱인 EPR 종말품은 연간 수십만톤 발생되어 환경 문제를 해결하는 차원과 재활용에 의한 자원 확보라는 차원에서 정

부의 보조금 지급을 통한 적극적인 처리 노력을 기울이고 있다⁽¹⁾.

그래서 EPR 종말품을 친환경적이고 자원 확보 차원에서 재활용하는 방법으로 가스화와 유화 등이 주목을 받고 있다⁽²⁻⁶⁾. 하지만 가정이나 아파트 등에서 배출하는 생활계 폐플라스틱은 다양한 구조를 가진 여러 종류의 플라스틱이 혼합된 상태이다. 이를 열분해할 경우 오일 형태 또한 다양한 물리화학적 특징을 갖게 된다⁽⁷⁻⁸⁾. 특히 필름계 혼합 폐플라스틱에서 가장 많이 포함하고 있는 플라

- 1) 한국에너지기술연구원, 폐기물에너지연구센터
E-mail : khwanlee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3774 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원, 반응분리소재센터
Tel : 042-860-3661
- 3) 한국에너지기술연구원, 폐기물에너지연구센터
E-mail : battle38@hanmail.net
Tel : (042)860-3659 Fax : (042)860-3134

스틱 종류인 PE는 열분해 과정에서 활용도가 낮은 왁스와 같은 고비점 물질이 다량 생성된다. 이는 유화 공정의 운전 과정에서 라인, 펌프 등의 여러 부분에서 장애를 야기하기 때문에 열분해 반응기에서 나오는 왁스 오일은 산업체 등에 판매가 가능한 일반 열분해 오일과 구분하거나 저비점 고급유로 전환할 필요가 있다.

따라서 열분해유 중에 많은 부분을 차지하는 왁스나 고비점 생성유가 포함된 저급 열분해유는 고부가 가치화가 요구된다. 이를 위한 방법으로 분해 촉매를 이용한 고급화 연구가 다수 연구자들에 의해 연구되었다⁽⁹⁻¹⁰⁾. 이의 방법으로 촉매 공정은 고도의 기술이 요구되며, 추가 촉매 공정 및 촉매 비용 등에 의한 경제적인 단점을 지니고 있지만 쉽게 고부가 가치 물질로의 전환이 가능한 방법이기 때문에 정유 공정에 많이 적용하고 있다⁽¹¹⁻¹²⁾.

본 연구에서도 촉매 분해 공정을 고려하였고, 사용하는 촉매는 좁은 탄소수 분포인 방향족 생성유를 상대적으로 용이하게 생성할 수 있는 HZSM-5 촉매에 대해 연구를 실시하였다⁽¹³⁾. 이를 기반으로 한 기상 촉매 분해 반응에서 촉매의 양과 반응온도의 영향을 중점적으로 연구하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 반응 원료와 촉매

반응에 사용한 원료는 (주)동명RPF의 상용규모 로터리 킴형 열분해 공정에서 열분해하여 생성된 열분해유 중에 처리가 어렵고 활용가치가 떨어지며 연속운전시 장애를 유발시키는 고비점 왁스를 사용하였다.

실험에 사용한 촉매는 상용촉매인 HZSM-5이고 상온에서 450℃까지 60분 동안 승온시킨 후 450℃에서 1시간 동안의 소성 과정을 거친 후 실험에 사용되었다. 실험에 사용한 촉매는 Table 1에 나타난 것처럼 실리카/알루미나 비가 30이고, Na₂O함량이 낮은 0.05무게%이며 비표면적은 344m²/g를 보였다.

Table 1. Physical properties of catalyst

촉매명	상용명	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol%)	Na ₂ O (wt%)	Surface area (m ² /g)
HZSM-5	CBV3024E	30	0.05	344

2.2 실험장치 및 방법

본 연구의 반응 실험 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 고비점 시료의 원활한 주입을 위해 실린

지 펌프부터 반응기까지 라인을 가열해 주었고 열전도계를 설치하여 온도를 확인하였다. 또한 반응 온도는 반응기 내부에 설치된 온도계로 실시간으로 확인하여 조절하였고, 반응기로부터 생성되는 생성물은 액상상태로 포집하기 위하여 포집기 외부에 얼음 온도로 유지하면서 생성물을 포집하였다. 실험 방법은 전처리한 촉매를 반응기에 넣어준 후, 그 위에 울을 넣어주어 반응기로 들어오는 시료가 촉매와 고르게 접촉할 수 있도록 해주었다. 그리고 반응기를 장치에 연결 설치하였고 고온 전기로의 온도를 반응온도까지 올려 안정화시킨 후에 실린지 펌프로 원료의 주입비 0.5cc/min로 60분간 동안 주입하였다.

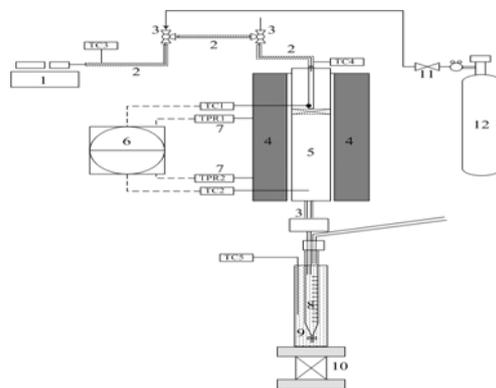


Fig. 1 Experimental apparatus of gas-phase catalytic degradation.

2.3. 분석

실험 후 얻어지는 액상생성물은 GC와 MASS를 이용하여 정성, 정량분석한 후 각 액상생성물의 탄소수 분포와 PONA 분포를 통해 액상생성물의 특성을 알아보았다. 분석에 사용된 GC는 Agilent사의 6890N모델이며 Mass는 5890 모델이다.

3. 결과 및 토의

본 연구는 생활계 혼합 폐플라스틱을 열분해하여 얻은 고비점 열분해 왁스 오일을 고급화하기 위한 연구결과이다. 이를 위해 우선 원료의 특성을 확인하였고, 기상 촉매 분해에서 실험 조건인 촉매의 양과 반응온도에 따른 생성물의 특성을 확인하였다.

3.1 원료의 특성

Table 2는 상용 유화공정에서 생성된 열분해 왁스의 여러 특성을 나타내고 있다. 유동점 49°C와 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 42,270 J/g 으로 높은 값을 보이고 있고, 환경에 영향을 주는 4대 중금속 성분 함량이 기준치 이내인 1mg/L이하 값을 보이고 있다. 또한 Fig. 2에 나타난 종류 분포를 보면 상용 제품 중에 고비점인 디젤보다도 월등히 높은 끓는점 분포를 보이고 있는 고비점 성분으로 구성하고 있는 것을 알 수 있다.

Table 2. Analysis results of pyrolysis wax oil

시험항목	단위	시험결과	시험방법
유동점	°C	49.0	KS M 2016 : 2005
동점도(100°C)	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°C	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	무게%	83.72
	H	무게%	14.97
	N	무게%	0.75미만
금속 분	비소(As)	mg/L	1미만
	카드뮴(Cd)	mg/L	불검출
	크롬(Cr)	mg/L	불검출
	납(Pb)	mg/L	1미만
비중(60°C)	kg/l	810.5	KS M 2002

*한국석유 품질 관리원 분석 결과

3.2 실험변수의 영향

3.2.1 촉매량의 영향

고비점 왁스를 기상 촉매 분해에 의해 얻어진 각종 생성물의 분포를 촉매 양의 함수로 하여 Table 3에 나타내고 있다. 촉매의 함량이 증가함에 따라 촉매의 분해 효과에 의해 액상 생성물의 분율 값은 감소하고 상대적으로 기상 생성물의 분율은 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 3은 각기 다른 촉매 함량에 따라 분해 실험을 실시하여

얻은 액상 생성물의 GC분석 피크와 탄소수 분포이다. 촉매 함량이 작은 경우는 가솔린 범위의 생성물도 많이 생성되지만 분해 활성이 낮아 고비점인 탄소수 20개 이상의 성분도 보이고 있고, 점차 촉매 함량이 많아짐에 따라 고비점 성분은 줄어들고 저비점인 탄소수가 10개 이내인 가솔린 성분이 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다.

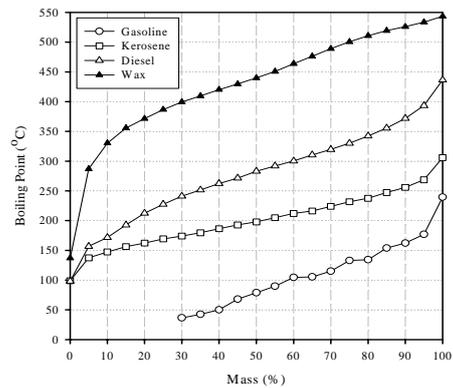


Fig. 2 SIMDIST analyses of raw wax oil and commercial oils.

Table 3. Effect of catalyst amount on product distribution

	2g	3g	4g	5g
Liquid	64.36	54.32	52.46	50.17
Gas	35.07	44.75	46.32	47.18
Cokes	0.56	0.93	0.56	1.96

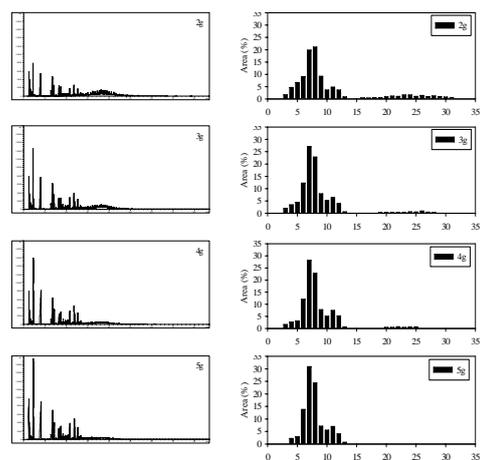


Fig. 3 Effect of catalyst amount on GC peaks and carbon number distributions of product oils.

이와 같은 경향은 Fig. 4의 가솔린, 등유+경유

그리고 중질유의 분포에서 알 수 있다. 촉매 함량이 증가함에 따라 가솔린의 분율은 증가한 반면에, 등유+경유보다는 큰 분자인 중질유 분율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 촉매 분해에 의해 중질유가 분해하여 저분자인 가솔린으로 더욱 분해됨을 알 수 있다. 하지만 액상 생성물 중에 주요 성분은 촉매 양에 관계없이 가솔린 범위인 탄소수 10 정도 범위 이내의 성분임을 알 수 있었다.

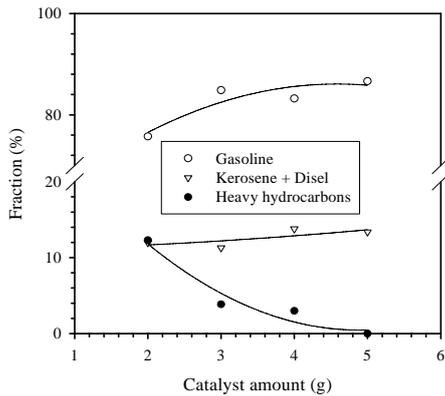


Fig. 4 Gasoline, kerosene+diesel and heavy hydrocarbons range fraction of product oils as a function of catalysts amount.

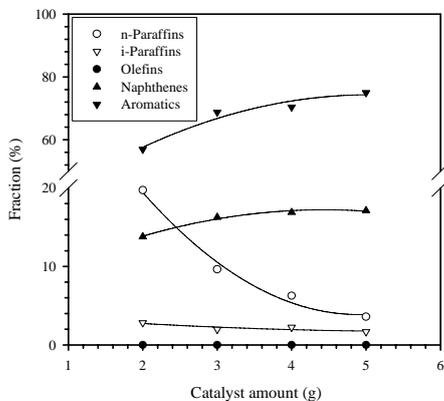


Fig. 5 Paraffin, olefin, naphthene and aromatic distribution of product oils as a function of catalysts amount.

한편, 촉매의 함량에 따른 생성유의 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족(PONA)의 분포 변화를 Fig. 5에 나타내고 있다. 여기에서 보면, 촉매 함량이 증가함에 따라 환형 구조인 나프텐과 방향족 생성물의 분율이 증가한 반면에, 포화 탄화수소인 파라핀 중에 선형 구조인 노말-파라핀 생성물의 분율이 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 ZSM-5촉매가 세공 형상 선택성에 의해 환형 구조인 방향족 생성물의 생성을 양호하게 하는 것

을 알 수 있다. 이는 Fig. 6의 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족 생성물의 탄소수 분포에서 알 수 있다. 대부분이 가솔린 범위의 생성물이 얻어지고 있지만 이중에서도 탄소수가 6개에서 9개 사이의 벤젠링 하나인 방향족이 주도적으로 생성됨을 알 수 있다. 한편, 나프텐 생성물은 탄소수 11개부터 13개까지 주로 생성되었고, 파라핀 성분은 촉매 분해에 의해 저분자 성분들이 주로 얻어졌다.

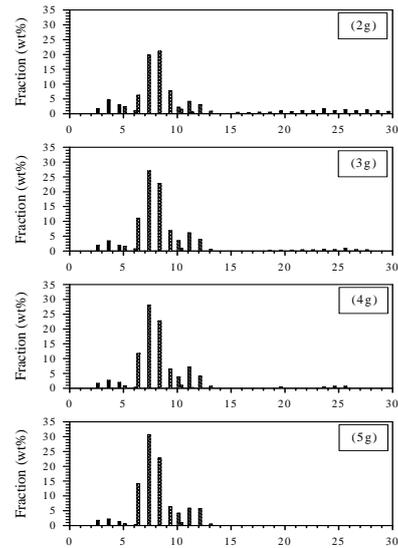


Fig 6. Effect of catalyst amount on carbon number distribution of paraffin, olefin, naphthene and aromatic components of product oils (■ Paraffin, ▨ Olefin, ▩ Naphthene, ▤ Aromatic).

3.2.2 반응온도의 영향

ZSM-5촉매상에서 각기 다른 반응온도에서 기상 촉매 분해에 의해 얻어진 생성물의 분율 값을 Table 4에 나타내고 있다. 3g의 경우 반응온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 분율은 감소하고 가스 생성물의 분율은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 촉매 함량이 5g의 경우에도 유사하게 나타나고 있는데 5g의 경우 촉매의 분해활성이 반응 온도의 효과가 크게 나타나지 않았다.

Table 4. Effect of reaction temperature on product distribution (HZSM-5, 3g and 5g)

		350°C	370°C	400°C	450°C
3g	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
5g	Liquid	58.63	54.02	50.17	47.18
	Gas	39.41	43.97	47.87	51.04
	Cokes	1.79	2.01	1.96	1.78

한편, 각 반응온도에서 분해 반응을 실시하여 얻어진 액상 생성물의 GC peak와 탄소수 분포를 아래 Fig.7에 나타내고 있다. 반응온도가 낮은 350°C에서 얻어진 생성물의 탄소수는 주로 4개에서 12개 사이에 주로 분포하고 있지만 그 외에도 20개 이상의 중질유 성분도 일부 생성된다. 이와 같은 경향은 모든 반응온도에서 나타나지만, 반응온도가 높아짐에 따라 중질유 성분이 점차 없어지고 가솔린 범위의 성분이 많아지는 것으로 점차 높은 분해 성능을 보이고 있다.

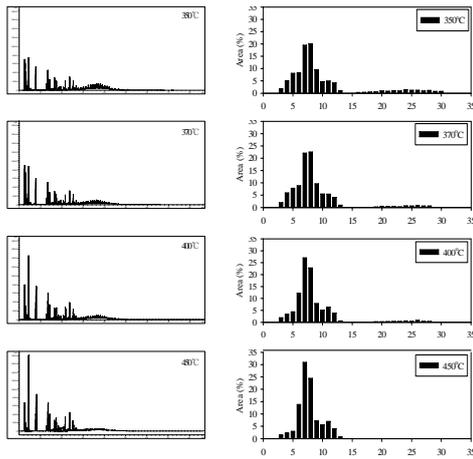


Fig. 7 Effect of reaction temperature on GC peaks and carbon number distributions of product oils (3g).

이와 같은 경향은 Fig. 8 에서 나타난 생성유에 대한 가솔린, 등유+경유 그리고 중질유 범위로 나누어 나타난 결과에서도 알 수 있다. 반응온도가 높아짐에 따라 중간 탄소수 값을 가진 경유+등유의 분율 값 변화는 크지 않지만, 큰 분자인 중질유 분율은 감소하고, 저분자인 가솔린 분율은 확연히 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, 반응온도의 증가에 따른 액상 생성물의 특성인 PONA 분포를 Fig. 9에 나타내고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 환형 구조인 나프텐 성분의 분율 값은 별 변화가 없지만, 주 생성물인 방향족 생성물의 분율은 증가하는 경향을 보이고 있다. 역으로 파

라핀 생성물 중에 이소-파라핀보다는 노르말-파라핀이 반응온도 증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 HZSM-5촉매 상에서 반응온도 증가에 따라 반응 메커니즘이 어떻게 변화됨을 알 수 있었다. 생성물 중에 올레핀 성분은 모든 반응온도 범위에서 아주 작은 양이 생성되었다. 이들 결과는 Fig. 10에 나타난 각 반응온도에서 얻은 파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족 생성물의 탄소수 분포에서 알 수 있다. 생성물 중에 주 생성물인 방향족 생성물은 탄소수가 6개부터 9개 사이가 많이 생성되었고, 다음으로 많은 나프텐은 탄소수 10개부터 13개 사이가 많았으며, 파라핀은 아주 작은 탄소수 생성유이거나 아주 큰 탄소수 생성유가 구성하고 있었다. 여기에서 탄소수가 큰 생성유는 반응온도가 낮은 경우 생성되는 것으로 촉매 분해 효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

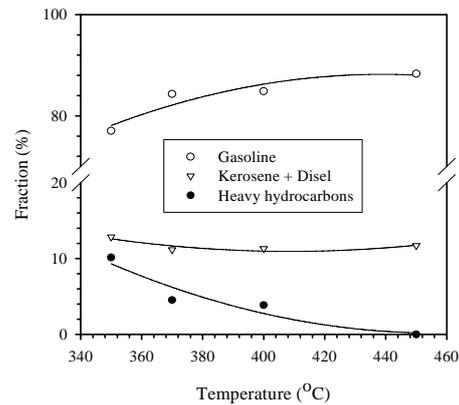


Fig. 8 Gasoline, kerosene+dieasel and heavy hydrocarbons range fraction of product oils as a function of reaction temperature (3g).

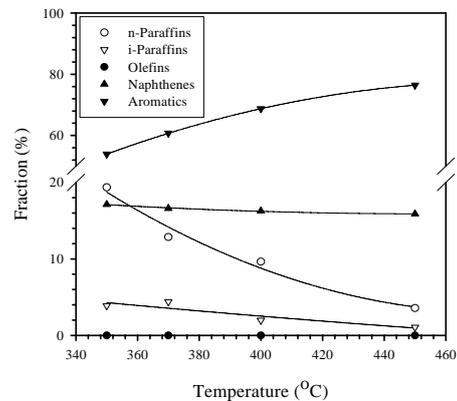


Fig. 9 Paraffin, olefin, naphthene and aromatic distribution of product oils as a function of reaction temperature (3g).

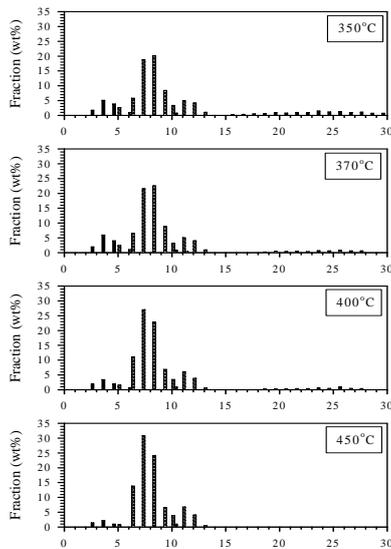


Fig. 10 Effect of reaction temperature on carbon number distribution of paraffin, olefin, naphthene and aromatic components of product oils (■ Paraffin, ▨ Olefin, ▩ Naphthene, ▤ Aromatic)

4. 결론

생활계 혼합 폐플라스틱을 열분해하여 얻은 고비점 왁스 오일을 고급화하기 위해 HZSM-5 촉매를 사용한 기상 촉매분해에서 촉매 양과 반응온도의 효과를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합 폐플라스틱을 열분해하여 얻은 고비점 열분해 왁스 오일은 유동점이 상당히 높고 고비점인 중질유가 대부분 포함되어 있어 활용 가치가 낮고 유화 공정의 라인 및 장치의 장애 요인을 발생하기 때문에 저비점 고급유로 전환할 필요가 있었다.

2. 고비점 왁스 오일의 고급화를 위한 촉매로 HZSM-5 촉매는 가솔린 범위의 저비점 생성유와 액상 생성유 중에 방향족 생성물을 많이 생성하게 하는 효과적인 촉매이었다.

3. 생성물의 분포는 촉매 양과 반응온도에 많은 영향을 받았고, 실제 촉매반응 운전에서 본 연구 결과가 좋은 기초 자료로 제공하게 된다.

후기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지 연구 사업의 일환으로 수행되었습니다.

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, pp. 159-166.
- [2] Kwan, M. K., Young, S. K., Seong, U. J., and Sung H. K., 2002, "Characteristics of Deposited Carbon on the Batch Reactor Wall from the Pyrolysis of Waste Lubrication Oil", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 6, pp. 583-587.
- [3] Mohammad, N. S., and Halim, H. R., 2009, "Pyrolysis of Mixed Plastic for the Recovery of Useful Products", *Fuel Proc. Tech.*, Vol. 90, pp. 545-552
- [4] 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, pp. 163-181.
- [5] Demirbas, A., 2004, "Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol. 72, pp. 97-102.
- [6] Miranda, R., Pakdel, H., Roy, C., and Vasile, C., 2001, "Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC II. Product Analysis," *Polym. Deg. Stab.*, Vol. 73, pp. 47-67.
- [7] 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*, pp. 129-160, John Wiley & Sons, UK.
- [8] 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. Cat.*, Vol. 69, pp. 145-153.
- [9] Arandes, J. M., Azkoiti, M. J., Torre, I., Olazar, M., and Castano, P., 2007, "Effect of HZSM-5 Catalyst Addition on the Cracking of Polyolefin Pyrolysis Waxes under FCC Conditions", *J. Chem. Eng.*, Vol. 132, pp.17-26.
- [10] Miskolczi, N., Bartha, L., and Deak, G., 2006. "Thermal Degradation of Polyethylene and Polystyrene from the packaging Industry over Different Catalysts into Fuel-like Feed Stocks.", *Polym. Deg. Stab.*, Vol. 91, pp. 517-526.
- [11] Lin, Y. H., and Yang, M. H., 2007, "Catalytic Pyrolysis of Polyolefin Waste into Valuable Hydrocarbon over Reused Catalyst from Refinery FCC Units", *Appl. Cat.*, Vol. 328, pp. 132-139

- [12] Aguado, J., Serrano, D. P., Miguel, G. S., Castro, M. C., and Madrid, S., 2007, "Feedstock Recycling of Polyethylene in a Two-step Thermo-catalytic Reaction System", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol. 79, pp. 415-423.
- [13] Park, J. S., Yoon, W. L., Ko, S. H., and Kim, S. H., 1999, "Catalytic Cracking of Pyrolysed Waste Lube-oil Into High Quality Fuel Oils Over Solid Acid Catalysts.", *J. Ener. Eng.*, Vol. 8, No.2, pp. 248-255.