

0D 반응 모델을 활용한 PP와 PE의 비응축성 열분해 기체의 열화학적 전환에 대한 수치해석 연구

이은지^{1,2}, 양원^{1,2}, 이은도^{1,2}, 이영재^{2*}

¹과학기술연합대학원대학교 청정공정에너지시스템공학
34113 대전광역시 유성구 가정로 217

²한국생산기술연구원 지속가능기술연구소
31045 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(2023년 12월 19일 투고; 2024년 1월 22일 수정본 접수; 2024년 1월 22일 채택)

Numerical Study on Thermochemical Conversion of Non-Condensable Pyrolysis Gas of PP and PE Using 0D Reaction Model

Eunji Lee^{1,2}, Won Yang^{1,2}, Uendo Lee^{1,2}, and Youngjae Lee^{2*}

¹Affiliation Convergence Manufacturing System Engineering, University of Science and Technology
217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

²Research Institute of Sustainable Development Technology, Korea Institute of Industrial Technology
89, Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31045, Korea

(Received for review December 19, 2023; Revision received January 22, 2024; Accepted January 22, 2024)

요 약

전 세계적으로 플라스틱 폐기물로 인한 환경문제가 지속적으로 제기되었으며, 코로나19 이후 플라스틱 폐기물은 급증하는 추세이다. 특히 PP와 PE는 전체 플라스틱 생산량의 절반 이상을 차지하며 두 소재의 폐기물량은 심각한 수준이다. 이에 따라 국내외적으로 플라스틱 재자원화를 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있으며, 그중 열분해 기술은 한가지 대안이 될 수 있다. 본 연구에서는 PP와 PE의 열분해 생성 기체에 대한 화학 반응론적 거동을 예측하고자 비응축성 기체의 열분해 거동에 관한 수치해석 연구를 수행하였다. 기존의 열분해 문헌 조사를 통해 얻은 다양한 조성의 탄화수소 화학종을 기반으로 온도와 체류시간에 따라 생성물의 거동을 분석하였다. 수치해석 결과, 온도 및 체류시간이 증가함에 따라 비응축성 기체의 전환을 통해 H₂와 고분자 탄화수소의 생성이 증가하였고 동시에 CH₄와 C₆H₆ 화학종은 감소하여 반응에 참여하는 것을 알 수 있었다. 또한 생성물 분석을 통해 C₂H₄의 분해 반응이 H₂ 생성에 지배적인 반응임을 확인하였고, C₂H₄의 함량이 PP 대비 많은 PE에서 C₂H₄의 분해 반응을 통해 H₂ 생성량이 증가하는 경향을 나타냈다. 향후 수치해석 결과에서 도출된 여러 변수를 통해 플라스틱에서 H₂ 및 탄소의 전환율을 높이는 방법을 실험적으로 확인할 계획이다.

주제어 : 플라스틱, 열분해, 비응축성 기체, 열화학적 전환, 수치해석

Abstract : Environmental problems caused by plastic waste have been continuously growing around the world, and plastic waste is increasing even faster after COVID-19. In particular, PP and PE account for more than half of all plastic production, and the amount of waste from these two materials is at a serious level. As a result, researchers are searching for an alternative method to plastic recycling, and plastic pyrolysis is one such alternative. In this paper, a numerical study was conducted on the pyrolysis behavior of non-condensable gas to predict the chemical reaction behavior of the pyrolysis gas. Based on gas products estimated from preceding literature, the behavior of non-condensable gas was analyzed according to temperature and residence time. Numerical analysis showed that as the temperature and residence time increased, the production of H₂ and heavy hydrocarbons increased through the conversion of the non-condensable gas, and at the same time, the CH₄ and C₆H₆ species decreased by participating in the reaction. In addition, analysis of the production rate showed that the decomposition reaction of C₂H₄ was the dominant reaction for H₂ generation. Also, it was found that more H₂ was produced by PE with higher C₂H₄ contents. As a future work, an experiment is needed to confirm how to increase the conversion rate of H₂ and carbon in plastics through the various operating conditions derived from this study's numerical analysis results.

Keywords : Plastic, Pyrolysis, Non-condensable gas, Thermochemical conversion, Simulation

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leeyj@kitech.re.kr, Tel: +82-41-589-8464, Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.37 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

세계적으로 일회용품의 사용량이 급증함에 따라 플라스틱으로 인한 환경문제가 심각한 이슈로 부각되고 있다. 2022년 OECD 보고서[1]에 의하면, 플라스틱 분야의 온실가스 배출량은 2020년에 약 20억 톤에서 2050년에 약 54억 톤으로 전망하였다. 이러한 플라스틱 온실가스 발생 문제는 대규모 생산 및 소비 그리고 대량 폐기로부터 기인한다. 최근에는 이러한 선형 경제 시스템에서 벗어나 자원의 순환성을 강조하는 순환경제를 구축하기 위해 전 세계 각국이 노력을 기울이고 있다. 국내의 경우 폐플라스틱은 주로 소각과 매립으로 처리되고 있으며 물질 재활용을 통한 순환은 매우 제한적으로 이루어지고 있다. 정부는 2022년 ‘전 주기 탈 플라스틱 대책’[2]을 발표함으로써 소각형 재활용 방법에서 온실가스 배출이 적은 열분해 재활용으로의 전환을 강조하였다.

폐플라스틱의 재순환을 위해 대표적으로 활용되는 열화학적 기술은 열분해이다. 열분해 기술은 플라스틱을 포함하여 바이오매스, 폐기물 등 다양한 고형 원료로부터 고체상의 찻(char), 액체상의 오일, 그리고 기체상의 합성가스로의 전환이 가능하다. 하지만 고형 원료의 열화학적 전환 과정은 조건에 따라 다양한 생성물을 얻을 수 있기 때문에 이에 대한 예측 연구가 필요하다. 플라스틱 열분해 과정을 모사하기 위해서는 적절한 예측 모델을 선정하는 것이 중요하며 주요 생성물에 따라 수치해석 방법이 다양하다. 그 중, Choi et al.[3]은 1D 반응 모델을 이용한 해석을 수행하였다. 열분해 생성물을 왁스, 오일, 기체로 단순화된 집중 반응속도 모델(lumped kinetic model)을 적용하여 시간에 따른 HDPE, LDPE, 그리고 PP의 열분해 과정을 모사하였다. 집중 반응속도 모델은 열중량 분석법(thermogravimetric analysis, TGA)을 이용하여 반응 속도 상수를 도출하는 방법으로 열분해 과정을 단순하게 표현할 수 있는 장점이 있다. 해석 결과, 온도가 증가함에 따라 왁스 및 오일은 증가하였다가 감소하였으며 기체는 지속적으로 증가하는 특성을 보였다. LDPE의 열분해에서는 왁스가 많이 생성되었고, 열분해 시간은 HDPE와 PP에 비하여 많이 소요되는 특성을 보였다. Monika et al.[4]은 폐플라스틱의 함량이 높은 refuse derived fuel (RDF)을 기준으로 열분해 생성물의 분포를 예측하는 연구를 수행하였다. CRECK Modeling Group의 167개의 화학종과 4,656개의 화학 반응으로 구성된 상세 화학 반응 기구를 적용하여 0D 반응 모델을 이용한 수치해석을 수행하였다. 2 ~ 30 s의 체류시간에서 800 ~ 900 °C의 온도 조건을 적용하였고, 실험을 통해 예측 결과를 검증하였다. 수치해석을 통해 온도가 증가함에 따라 H₂와 CO₂는 증가하였고 그 외의 화학종은 감소하는 결과를 보였다. 또한 체류시간이 증가함에 따라 동일 조건에서 H₂ 분율이 증가하였다. 실험 결과와의 비교, 검증을 통해 실제 생성량은 예측 결과와 차이를 보였으나 운전 조건에 따른 생성물의 증가 및 감소 추세가 일치한 것

으로 나타났다. Malgorzata et al.[5]은 구성 물질이 서로 다른 여러 RDF를 기준으로 열분해 기체 생성물의 분포를 예측하는 연구를 수행하였다. CRECK Modeling Group의 화학 반응 기구와 0D 반응 모델을 적용하여 반응 온도 800 ~ 1,000 °C에서 체류시간 2 ~ 10 s까지 설정하여 수치해석을 수행하였다. 수치해석 결과, 운전 조건 중 RDF의 성분과 온도에 따라 열분해 기체 조성에 변화가 나타났으며 온도가 증가함에 따라 H₂ 생성이 증가하였고 CH₄는 감소하였다. Bengtsson[6]은 폴리에틸렌(polyethylene, PE)의 열분해 후 생성된 기체상에 대한 수치해석 연구를 수행하였다. 수치해석은 CRECK Modeling Group의 451개의 화학종과 17,848개의 화학 반응으로 이루어진 화학 반응 기구를 적용하였고, 가스화 조건에서 수행되었기 때문에 반응물에 증기(steam)가 포함되었다. 해석 결과 동일한 온도에서 체류시간이 증가함에 따라 C₄ 이하의 탄화수소 화합물은 감소하였고, 상대적으로 탄소수가 높은 화학종과 CH₄는 증가 추세를 보였다. Hamadi et al.[7]은 C₇H₁₆의 열분해를 통한 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) 형성 과정을 상세하게 모사하였다. 생성률(Rate of production) 분석을 통해 열분해 과정을 화학반응별로 상세하게 모사하였으며 C₇H₁₆의 농도에 따른 열분해 생성물의 차이를 분석하였다.

이와 같이 고형 원료의 열분해에 따른 생성물 예측을 위한 연구가 진행되고 있으며, 본 연구에서는 선행 연구 결과를 활용하여 폐플라스틱의 열분해를 통한 H₂ 및 탄소 생성 거동에 대한 예측 연구를 수행하고자 하였다. 특히, 본 연구의 목적은 기존의 폐플라스틱 열분해의 생성물 중 기체상의 합성가스로부터 추가적인 열화학적 전환을 통해 H₂와 고상의 탄소를 얻는 것이다. 이는 Jung et al.[8]의 연구에서 제시된 바와 같이, 열분해 기체의 체류시간의 감소에 따라 secondary cracking reaction이 줄어들어 기체의 수율이 감소하고, 오일의 수율이 증가하는 결과를 보여주었다. 그러므로 H₂ 생산량을 높이기 위해서는 기체 수율을 증가시켜야 하며, 이러한 이유로 추가적인 열화학적 전환이 필요하게 된다. 따라서, 폐플라스틱 사용량의 많은 비중을 차지하고 있는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)와 폴리에틸렌(polyethylene, PE)로부터 생성된 기체상의 비응축성 열분해 기체를 대상으로 상세 화학 반응 기구를 고려한 H₂ 및 탄소의 생성 거동을 예측하고, 이에 대해 분석하고자 하였다.

2. 수치해석 방법 및 조건

2.1 PP와 PE 비응축성 열분해 기체 조성

기존 폐플라스틱 열분해는 스크류식, 고정층 및 유동층 등 다양한 운영 기술을 바탕으로 연구 및 기술 개발이 수행되었다. 특히, 폐플라스틱의 종류, 체류시간, 승온율, 그리고 반응기 온도 등 운전 조건에 따라 폐플라스틱으로부터 생산되는 고상, 액상, 기상의 물질이 다양하다. 따라서 본 연구의 목적인

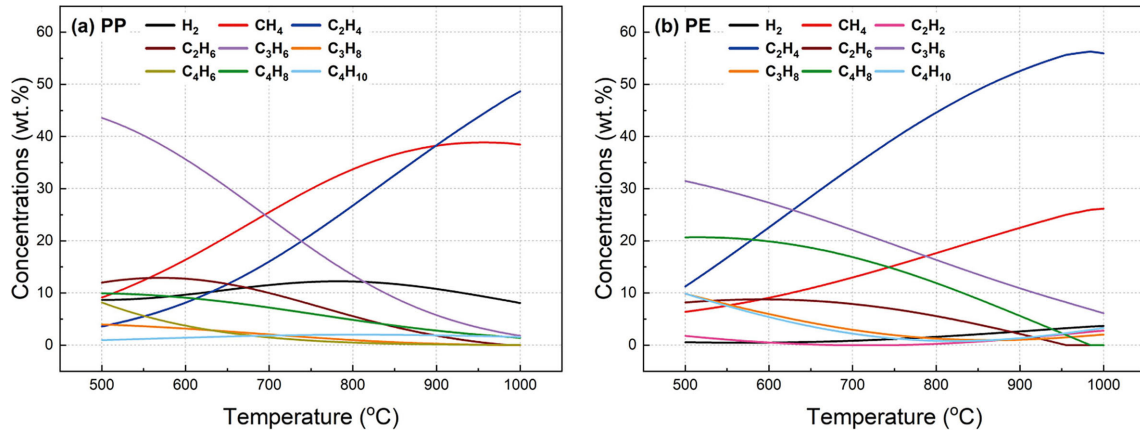


Figure 1. Statistical trends of non-condensable pyrolysis gas by reaction temperature for (a) PP and (b) PE.

PP와 PE의 비응축성 열분해 기체에 대한 H₂로의 전환 특성을 분석하기 위해서 폐플라스틱 열분해를 통해 생성된 비응축성 기체의 조성에 대한 생성 거동을 이해하고자 하였다. 앞서 언급된 바와 같이 폐플라스틱 원료 및 열분해 반응기 운영 조건에 따라 비응축성 열분해 기체 조성의 변동성이 크기 때문에 기존에 수행된 다양한 조건에서의 폐플라스틱 열분해 실험 결과에 대한 통계학적인 분석이 필요하다. 따라서, PP와 PE를 활용한 문헌 조사[8-15]를 통해 다양한 조건에서 수행된 실험 결과를 바탕으로 분석하여 비응축성 열분해 기체 조성을 도출하고자 하였다.

Figure 1은 문헌 조사를 통해 도출된 PP와 PE의 비응축성 열분해 기체 조성에 대한 반응 온도에 따른 생성 경향을 분석한 결과이다. 참고로 Figure 1에 제시된 추세선은 반응 온도를 기준으로 PP 계열과 PE 계열 원료로 단순화하여 접근하였으며, 반응기의 종류 및 체류시간은 기준에서 제외하였다. PP와 PE 모두 온도가 증가함에 따라 상대적으로 탄소함량이 높은 C₃와 C₄ 화학종은 감소하였고 H₂, CH₄, C₂H₄ 화학종은 증가하였다. 일반적인 플라스틱 열분해에서 기체 수율을 높이기 위해서는 800 °C 이상의 고온 열분해 환경을 필요로 한다. 이를 근거로

본 연구에서는 Figure 1에서 도출된 PP와 PE의 주요 비응축성 열분해 기체에 대한 추세선 결과를 기반으로 반응 온도 800 °C에서의 기체 조성을 해석 모델의 반응물로 선정하였으며, 구체적인 조성은 Table 1과 같다. 이어지는 내용부터 반응 온도 800 °C에서 생성된 비응축성 열분해 기체 조성을 PP와 PE로부터 유래한 반응물로 명명하였다. 반응 온도 800 °C에서의 기체 조성의 특징을 살펴보면 PP는 PE 대비 C₃H₆가 6.18% 많았고, PE는 PP 대비 C₂H₄가 14.64% 많았다. 이것은 폴리머의 구조적 차이로부터 비롯된 것으로, PP의 단량체인 C₃H₆와 PE의 단량체인 C₂H₄로 인해 기체 조성의 차이가 발생하는 것으로 판단된다.

2.2 수치해석 방법 및 조건

본 연구는 PP와 PE를 대상으로 폐플라스틱 열분해를 통해 생산되는 탄화수소계 비응축성 기체의 열화학적 전환에 대한 특성을 해석하고 연료에 따른 생성물의 거동을 예측하기 위해 수행되었다. 본 연구에서는 단순하지만 열분해 특성에 대한 반응론적인 측면에서의 기초적인 해석이 가능한 CHEMKIN II의 완전 혼합 반응기(perfectly stirred reactor, PSR) 모델[16,17]을 적용하였다. 본 해석 모델은 다양한 화학종과 화학 반응에 대한 고려가 가능하기 때문에 화학종의 생성, 분해, 그리고 화학종들간의 상호 작용에 대한 과정을 분석할 수 있어 본 연구 목적에 적절한 해석 모델로써 고려되었다.

탄화수소계 기체의 열분해 모사를 위해 CRECK Modeling Group에 의해 제안된 상세 화학 반응 기구를 적용하였으며, 368개의 화학종과 11,462개의 화학 반응으로 구성된 “C1 ~ C16 high temperature” 반응 기구[18-20]를 적용하였다. 본 탄화수소 상세 화학 반응 기구는 탄화수소의 산화 반응을 포함하고 있다. 열분해 과정은 이론적으로 산화 반응이 배제되기 때문에 본 연구의 목적에 부합되면서 수치해석 과정에서의 계산적 부하를 줄이기 위해 산화 반응과 관련된 화학 반응을 제외하여 총 163개의 화학종과 3,381개의 화학 반응으로 축소하여 적용하였다. 이에 따라 축소된 화학 반응 기구의 예측 신

Table 1. Reactant compositions at 800 °C

Feed	PP		PE	
	wt.%	vol.%	wt.%	vol.%
H ₂	0.98	12.20	1.59	19.08
CH ₄	21.58	33.72	17.65	26.62
C ₂ H ₂	0	0	0.25	0.21
C ₂ H ₄	29.95	26.77	44.59	35.87
C ₂ H ₆	6.67	5.56	5.57	3.2
C ₃ H ₆	22.53	13.42	16.35	8.97
C ₃ H ₈	1.71	0.97	1.26	0.56
C ₄ H ₆	1.07	0.50	0	0
C ₄ H ₈	10.86	4.85	11.90	5.13
C ₄ H ₁₀	4.65	2.01	0.83	0.35

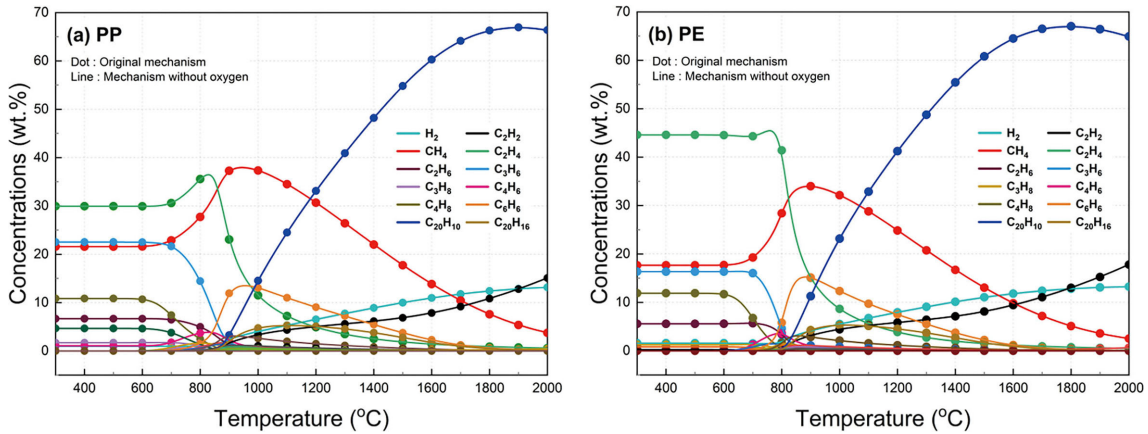


Figure 2. Comparison between detailed and skeletal chemical mechanisms.

Table 2. Calculated conditions

Parameter	Unit	Value
Flow rate	kg/s	1
Pressure	atm	1
Temperature	°C	300 ~ 2000
Residence time	s	1 ~ 30

되도 검토를 위해 PP와 PE로부터 유래한 반응물을 기반으로 PSR 모델을 활용하여 압력 1 atm, 체류시간 1 s의 동일한 조건에서 온도에 따른 생성물 거동을 기존 상세 화학 반응 기구와 비교하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 도시된 바와 같이 주요 화학종에 대한 거동 예측에서 기존 상세 화학 반응 기구와 축소된 화학 반응 기구는 거의 유사하였기에 축소된 화학 반응 기구 적용에 대한 신뢰성을 확보하였다.

Table 2는 본 연구에서 적용된 해석 조건을 나타낸 것이며, 모든 조건은 단일 상태를 가정하였다. 본 연구의 대상인 PP와 PE의 비응축성 열분해 기체 조성은 Table 1에 나타난 바와 같이 반응 온도 800 °C를 기준으로 선정하였으며, 반응물의 조성은 Table 1의 질량 분율을 기준으로 적용하였다. 또한, 모든 해석 조건에서 반응물 유량은 1 kg/s로 고정하였으며, 반응 압력은 상압을 고려하였다. 반응 온도는 300 °C부터 25 °C씩 증가하여 최대 2,000 °C까지 계산을 수행하였으며, 체류시간이 1 ~ 30 s 사이로 선정하여, 열분해의 주요 운전 조건인 반응 온도와 체류시간에 대한 예측 연구를 수행하였으며, 이에 따른 PP와 PE의 비응축성 열분해 기체의 열분해 거동을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정상 상태 해석

Figure 3은 반응 온도 및 체류 시간 변화에 대해 PP와 PE로부터 유래한 반응물의 열분해에 따른 생성물의 질량 분율 변화를 예측한 결과이다. PP와 PE의 비응축성 열분해 기체 모두 반응 온도가 증가함에 따라 반응물의 열분해가 촉진되며, 이에 따라

H₂ 및 고분자 탄화수소의 생성이 증가한다. 또한 체류시간이 증가함에 따라 생성물의 최댓값이 더 앞당겨지는 거동을 보인다. 또한 반응 온도 900 °C 이전에서는 생성물의 민감도가 높게 나타나지만, 고온으로 갈수록 민감도가 감소하는 거동을 보인다.

PP와 PE로부터 유래한 반응물 모두 열분해 생성물은 동일하지만, 생성 거동에서 차이를 보인다. 공통적으로 반응 온도가 900 °C일 때, 반응물 중 H₂, CH₄, C₂H₂를 제외한 나머지 화학종들은 분해 거동을 보였으며, 특히 C₂H₄와 C₄H₆ 화학종은 반응 온도 900 °C 이하에서 증가 후 감소하는 경향을 보였다. 반응 온도 900 °C 이상에서는 CH₄가 점차 감소하고 생성된 C₂H₆ 역시 감소하였으나, H₂와 C₂H₂, 그리고 상대적으로 높은 탄소수를 가진 방향족 화합물인 C₂₀H₁₀은 증가하는 경향을 보인다. 이를 통해 반응 온도 900 °C 이상의 고온 영역에서는 비응축성 기체가 H₂와 높은 방향족을 갖는 탄화수소 화합물로 전환되며, 방향족 탄화수소 화합물이 생성되는 과정에서 CH₄와 C₆H₆가 생성 반응에 참여하여 점차 감소하는 것으로 판단된다.

체류시간이 증가함에 따라 PE로부터 유래한 반응물에서는 C₂H₄ 화학종이 증가하지 않고 바로 분해가 되며 H₂가 생성되기 시작하는 온도가 점차 낮아지는 것을 알 수 있다. PP로부터 유래한 반응물에서는 C₂H₄의 증가 폭이 점차 낮아지면서 체류시간이 30 s일 때 C₂H₄의 증가 없이 바로 분해되는 거동을 보인다. PP와 PE로부터 유래한 반응물의 분해 거동은 체류시간이 증가함에 따라 더 가파르게 나타나며 생성물도 급격하게 증가하는 경향을 보인다. 특히 CH₄와 C₆H₆ 화학종의 경우 체류시간이 증가함에 따라 증가 폭이 커졌다가 감소하는 거동을 보이는데, 이를 통해 체류시간이 길어질수록 C₂H₄의 전환이 감소하고 CH₄와 C₆H₆으로의 전환이 증가하게 되어 이후 온도가 증가함에 따라 상대적으로 높은 탄화수소 화합물의 형성이 증가하면서 H₂의 생성도 증가하는 경향을 보인다. 따라서 체류시간이 길어짐에 따라 동일한 온도에서 H₂의 생성이 증가하는 것을 확인하였다.

Figure 3에서 PP와 PE로부터 유래한 반응물 모두 체류 시간에 상관없이 반응 온도 900 °C 이상에서 유의미한 수준의

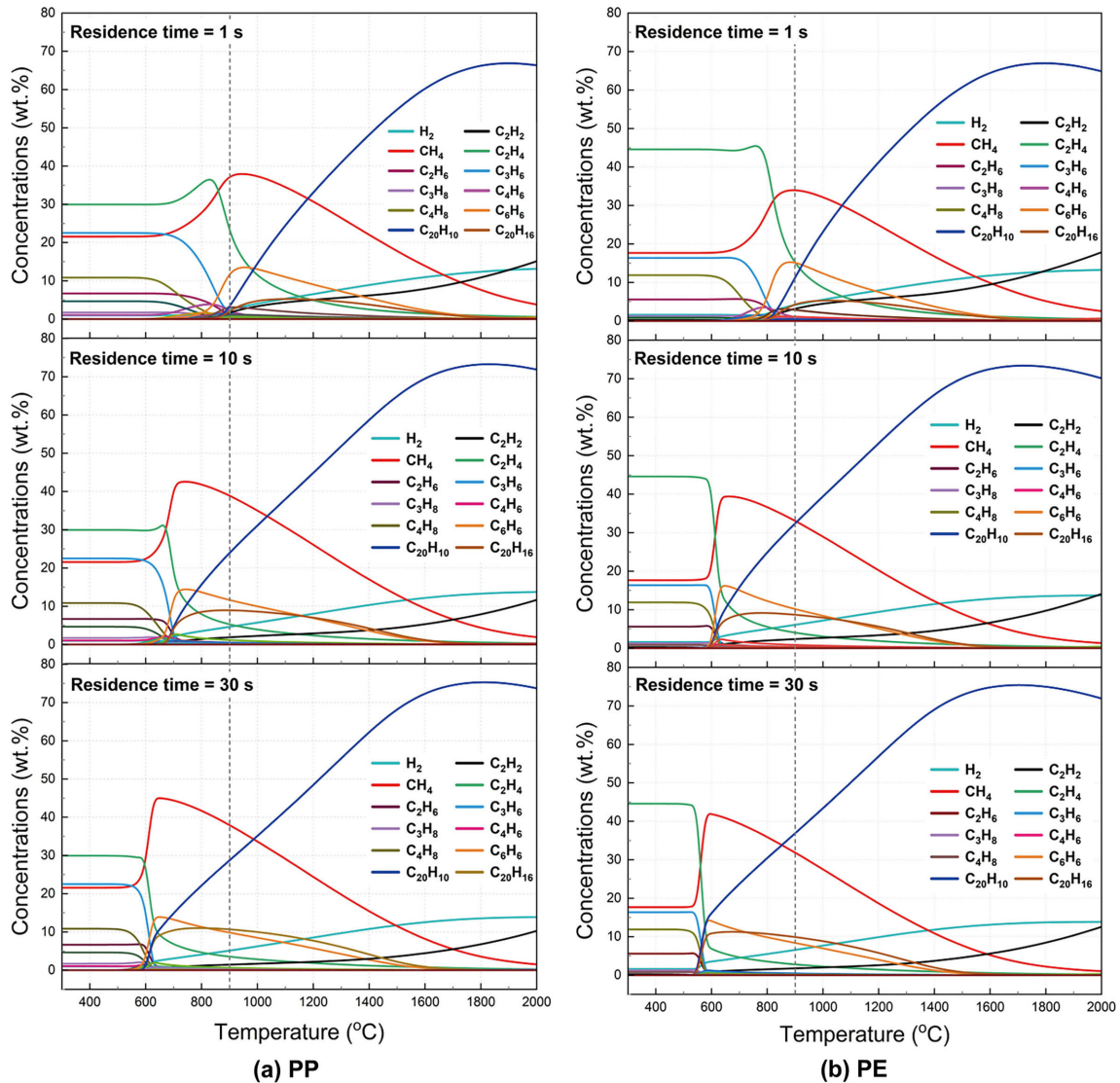


Figure 3. Concentrations of pyrolysis gases with respect to reaction temperature and residence time for (a) PP and (b) PE at 1 atm.

H₂ 생성량을 나타내었다. 이에 따라 반응 온도 900 °C를 기준으로 체류 시간에 대해 반응물의 열분해에 따른 생성물의 질량 분율을 아래 Figure 4에 나타내었다. PP와 PE로부터 유래한 반응물 모두 체류시간이 증가함에 따라 H₂, C₂₀H₁₆, 그리고 C₂₀H₁₀ 화학종은 증가하였다. 반대로 C₂H₄, C₆H₆, 그리고 나머지 화학종(etc.)은 감소하였다. 또한 CH₄는 모든 체류시간에서 생성량이 유사하였는데 앞서 분석한 Figure 3을 통해 증가하였다가 감소하는 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 이를 통해 체류 시간이 증가함에 따라 상대적으로 고분자 탄화수소인 C₂₀H₁₆ 과 C₂₀H₁₀의 생성이 증가하면서 동시에 H₂도 증가하는 반응으로 예측할 수 있고, 이때 감소하는 화학종인 CH₄, C₂H₄, 그리고 C₆H₆가 반응에 참여하는 것으로 판단된다. 이때 급격하게 감소하는 화학종인 C₂H₄를 통해 H₂ 및 고분자 탄화수소의 생성에 지배적인 영향을 주는 화학종은 C₂H₄임으로 판단하였다.

지금까지 PP와 PE로부터 생성된 비응축성 열분해 기체를 기반으로 열화학적 전환을 통해 H₂와 탄소로 분리하는 과정에

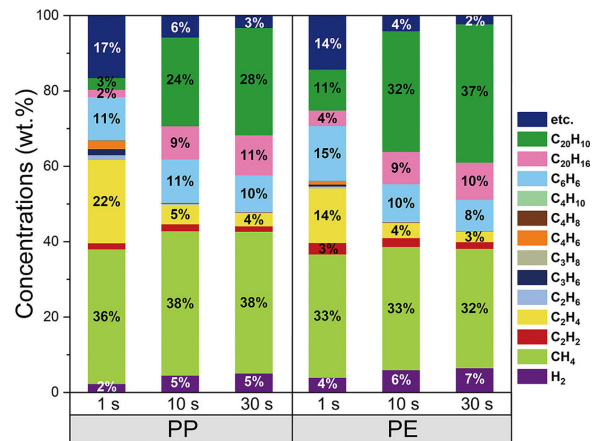


Figure 4. Concentrations of pyrolysis gases with respect to residence times for (a) PP and (b) PE at 900 °C.

서의 생성되는 화학종을 반응 온도와 체류 시간에 대해 분석하였다. 플라스틱 열분해 과정은 다양한 화학종들 간의 상호

작용이 혼재되어 있어 화학종의 생성과 분해 거동의 명확한 이해를 높이기 위해 화학 반응 경로 분석이 필요하다. 하지만 화학 반응 경로는 반응 온도 및 체류 시간에 따라 화학종 간의 상호 기여도가 달라질 수 있다. 따라서 다양한 생성과 반응물 사이의 관계를 파악하기 위해 본 연구에서 실제 열분해 시스템 환경 및 H₂ 생성 예측 결과를 바탕으로 반응 온도 900 °C, 체류시간 1 s 조건에 대해 질량 기준 생성률(rate of production, ROP) 분석을 통해 주요 화학종들의 생성 경로를 분석하였다.

3.2 PP 기반 비응축성 열분해 기체의 열화학적 전환 경로 분석

Figure 5는 PP 기준 비응축성 열분해 기체의 열화학적 전환 과정에 대한 반응 경로를 도시한 것이다. 반응물 중 반응 온도 900 °C에서 생성되는 주요 생성물인 H₂, CH₄, C₂H₂를 제외한 나머지 반응물들의 분해 거동에 초점을 두어 분석하였다. 참고로 빨간색으로 표기된 %는 화학종의 전체 전환율이고 파란색으로 표기된 %는 각 반응 과정에서의 전환율을 의미한다. 이

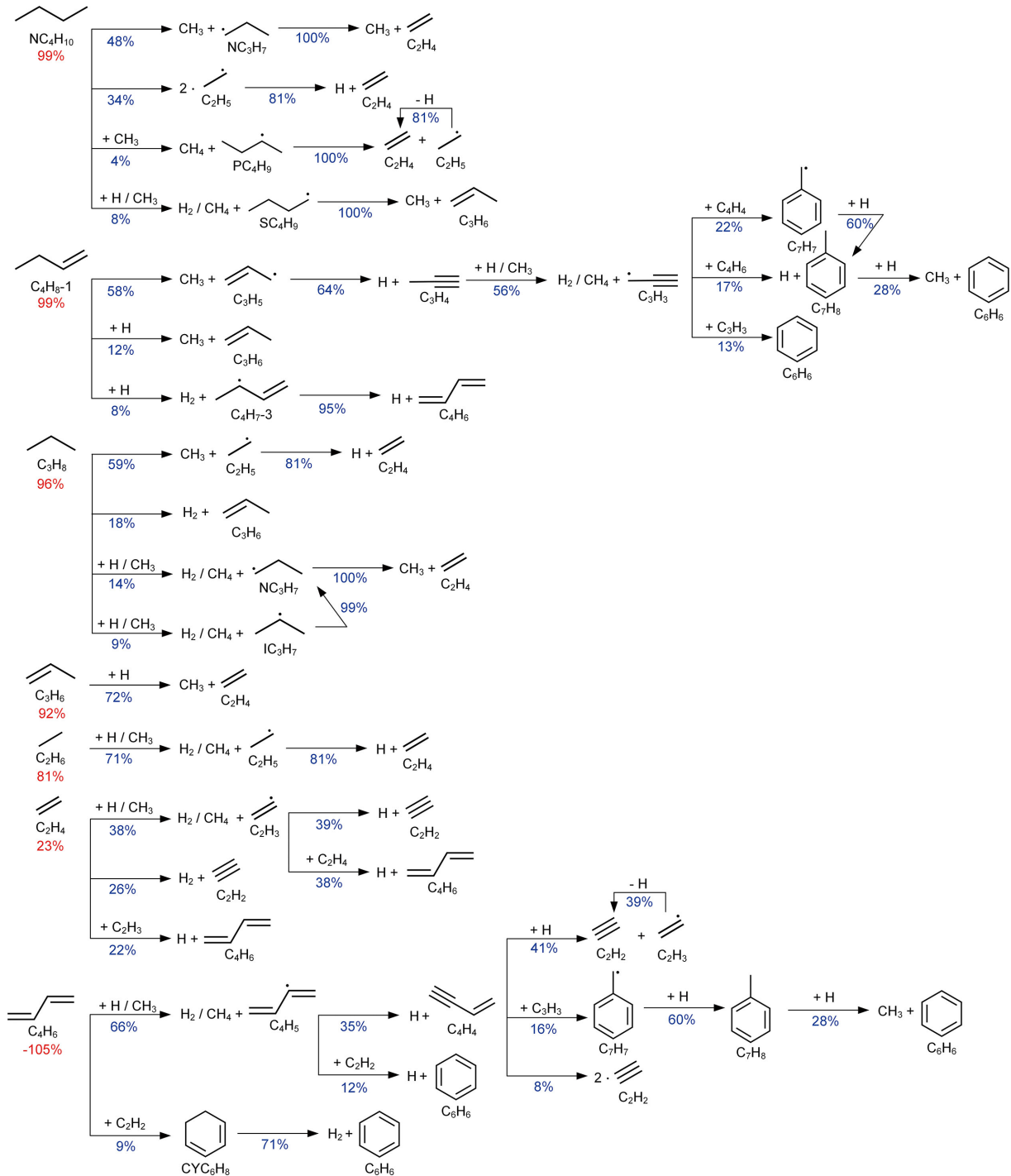


Figure 5. Reaction pathways of NC₄H₁₀, C₄H₈-1, C₄H₆, C₃H₈, C₃H₆, C₂H₆, and C₂H₄ for PP.

때 C₄H₆는 전환율이 -105%로 반응 온도 900 °C에서는 생성됨을 의미한다.

주요 반응물의 분해 경로를 살펴보면, C₄H₁₀과 C₄H₈의 경우 반응 온도 900 °C에서 99%의 전환율을 보였고, 라디칼과 결합하여 C₂H₄와 C₃H₆로 전환되는 특성을 보인다. C₄H₈의 경우 여러 종류의 라디칼, C₄H₄, 그리고 C₄H₆ 화학종과 결합을 통해 다양한 조성의 방향족 화합물을 형성함과 동시에 C₃H₆와 C₄H₆으로 전환되는 특성을 보인다. C₃H₈의 경우 전환율 96%를 보였으며, C₂H₄와 C₃H₆으로 전환되는 특성을 보인다. C₃H₆의 경우 전환율 92%로 그중 72% 이상이 C₂H₄로 전환되었다. 또한, C₂H₆의 경우 전환율 81%로 C₂H₄로 전환되는 특성을 보인다. C₂H₄의 경우 C₂H₂와 C₄H₆으로 전환되었으나, C₂H₆, C₃와 C₄ 화학종의 분해에 따른 C₂H₄의 추가 생성으로 인해 상대적으로 낮은 전환율 23%를 나타낸다. 또한 C₄H₆도 유사하게 C₄H₈과 C₂H₄의 분해에 따른 생성과 함께, C₂H₂, C₆H₆ 그리고 다양한 방향족 화합물로 전환되는 거동을 보였다.

Figure 6은 C₆H₆의 분해 경로를 나타낸 그림이다. C₆H₆의 경우 Figure 3에서 나타낸 것처럼 PP와 PE로부터 유래한 반응물의 열화학적 전환을 통해 생성된 화학종 중에서 가장 높은 질량 분율을 나타냈으며, 반응 온도 900 °C에서 PE는 15.1 wt%, PP는 11.9 wt%로 예측되었다. C₆H₆은 라디칼과 반응하여 C₆H₅ 라디칼과 H₂, CH₄, C₂H₂로 95% 전환되고 생성된 C₆H₅ 라디칼

은 더 높은 탄소수의 방향족 화합물을 형성한다. C₂H₄는 C₆H₅ 라디칼과 반응하여 C₆H₅C₂H₃ (Styrene)을 형성하고 C₆H₅C₂H₃은 H 또는 CH₃ 라디칼과 반응하여 C₆H₅C₂H (Phenylacetylene)로 전환되는 반응이 지배적이다. 그리고 C₂H₂와 C₆H₅ 라디칼이 반응하여 C₆H₅C₂H를 형성한다. 최종적으로 비응축성 열분해 기체의 열화학적 전환을 통해 생성된 C₆H₆은 C₆H₅C₂H로 전환되는 반응이 우세한 것으로 분석되었다. 생성된 C₆H₅C₂H는 H 또는 CH₃ 라디칼과 반응하여 C₉H₈, C₁₀H₇ 라디칼, 그리고 C₁₀H₁₁ 라디칼을 형성하고 C₂H₂와 반응하여 C₁₀H₈을 형성한다. 따라서 C₆H₅C₂H는 탄소 나노 튜브와 같은 고분자의 카본을 형성하는 데 중요한 화학종으로 판단된다. 또한 C₆H₅C₂H의 카본화 합성에 관한 다양한 연구[21-23]가 활발히 진행되고 있다.

Figure 7은 900 °C에서 생성되는 화학종 중 가장 높은 탄소 수를 가진 C₂₀H₁₀ (Corannulene)의 생성 경로를 분석한 그림이다. 높은 방향족 화합물의 형성 과정은 PAH 생성 과정과 유사하다. PAH 형성 과정은 다양한 화학종과 화학 반응 기구가 연구되었기 때문에 모든 반응 과정에 대한 분석을 진행하는 것에 한계가 있다. PAH 생성 반응을 규명하기 위한 다양한 방법론이 제안되었으며, 그 중 Reizer et al.[24]은 방향족 화합물과 반응물에 따라 총 세 가지로 분류하였다. C₂H₂가 반응물인 HACA (hydrogen abstraction acetylene addition mechanism) 반응, C₄H₄가 반응물인 HAVA (hydrogen

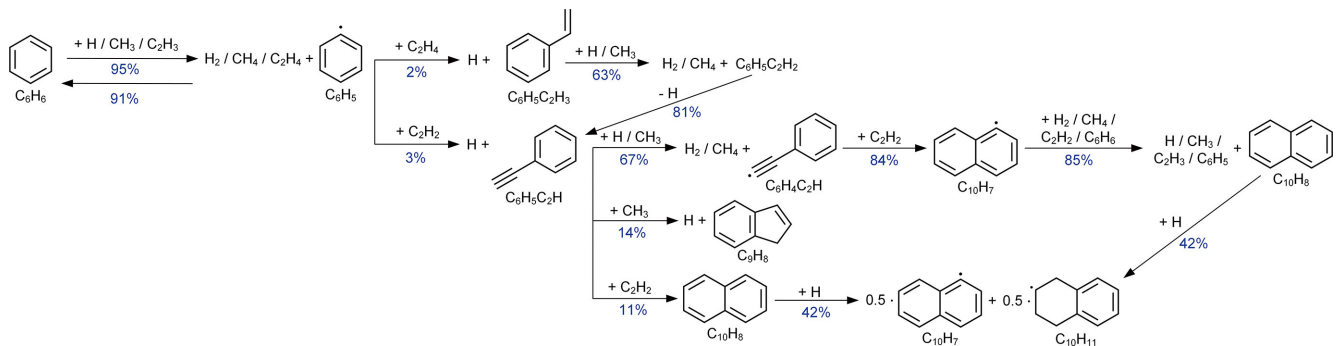


Figure 6. Reaction pathways of C₆H₆ for PP.

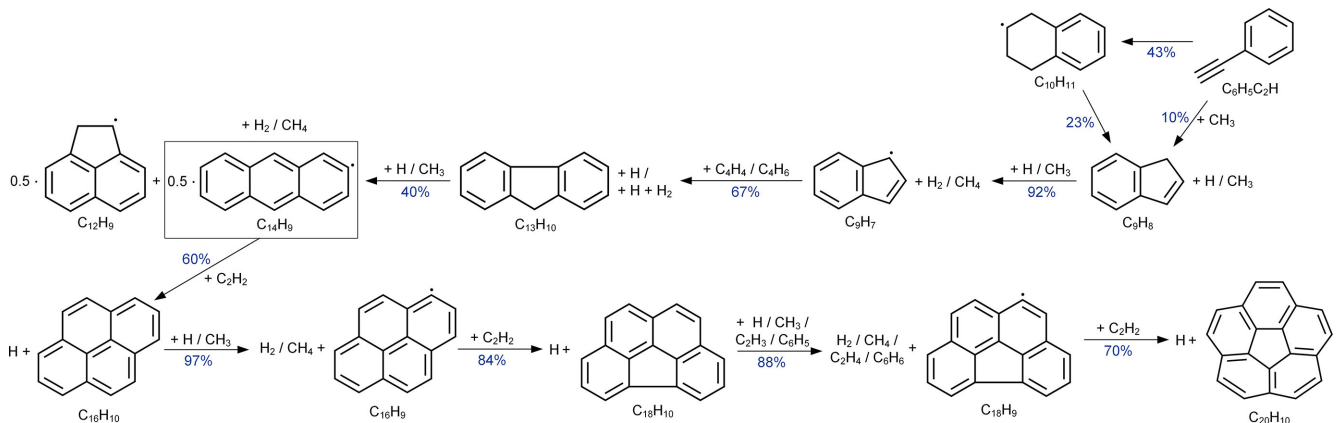


Figure 7. Reaction pathways of C₂₀H₁₀ for PP.

abstraction vinylacetylene addition mechanism) 반응, 그리고 여러 라디칼(CH₃, C₂H, C₂H₃, C₆H₅)과의 반응이 있다. 앞서 언급된 바와 같이, 본 연구에서 모든 반응 경로를 규명하는 것에 한계가 있어, C₂₀H₁₀의 생성 반응 중 가장 높은 비중을 차지하는 반응만을 고려하여 분석을 진행하였다. Figure 7에 나타난 바와 같이 가장 비중이 높은 반응을 고려하였음에도 불구하고 그 기여도가 50% 이하로 분석된 것으로 보아 C₂₀H₁₀의 형성 과정은 다양한 화학종들이 복합적으로 관여된 결과임을 간접적으로 확인할 수 있다. Figure 7의 C₂₀H₁₀의 생성 과정을 분석한 결과, C₆H₅C₂H와 C₆H₅C₂H로부터 형성된 C₁₀H₁₁은 C₉H₈을 형성하며, 라디칼 첨가 반응을 통해 H₂와 CH₄를 형성한다. 반응이 진행됨에 따라 높은 탄소수의 방향족화 탄화수소로 전환되며, C₁₆H₁₀부터 라디칼 혹은 C₂H₂와의 반응에 의해 C₂₀H₁₀이 형성되는 것으로 분석되었다. 이를 통해 C₂₀H₁₀ 형성에 있어 주요 화학종은 C₆H₅C₂H임을 다시 한번 확인하였고, C₂₀H₁₀ 형성 과

정에서 다양한 라디칼과 C₂H₂가 참여하는 것을 알 수 있다.

3.3 PE 기반 비응축성 열분해 기체의 열화학적 전환 경로 분석

Figure 8은 PE 기준 비응축성 열분해 생성 기체의 열화학적 전환 과정에 대한 반응 경로를 도시한 것이다. PP 기준의 비응축성 열분해 생성 기체 조성에서의 반응 경로와 비교한 결과 주요 반응물의 전환율이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 또한, Figure 8에서 각 반응 과정에서의 전환율은 차이가 있었으나 전체적인 반응 과정은 Figure 5와 일치하였다. 앞서 설명한 Figure 4에서 확인한 바와 같이 동일 조건에서 PE의 H₂ 생성량이 PP 대비 약 1% 이상 높게 예측되었다. PP와 PE 모두 H₂를 생성하는 가장 지배적인 반응은 R25로 나타났으며 R25는 C₂H₄와 H와 반응하여 H₂와 C₂H₃로 전환되는 화학반응이다. PP의 경우 R25는 H₂를 생성하는 441개 반응 중 15%의 비중을

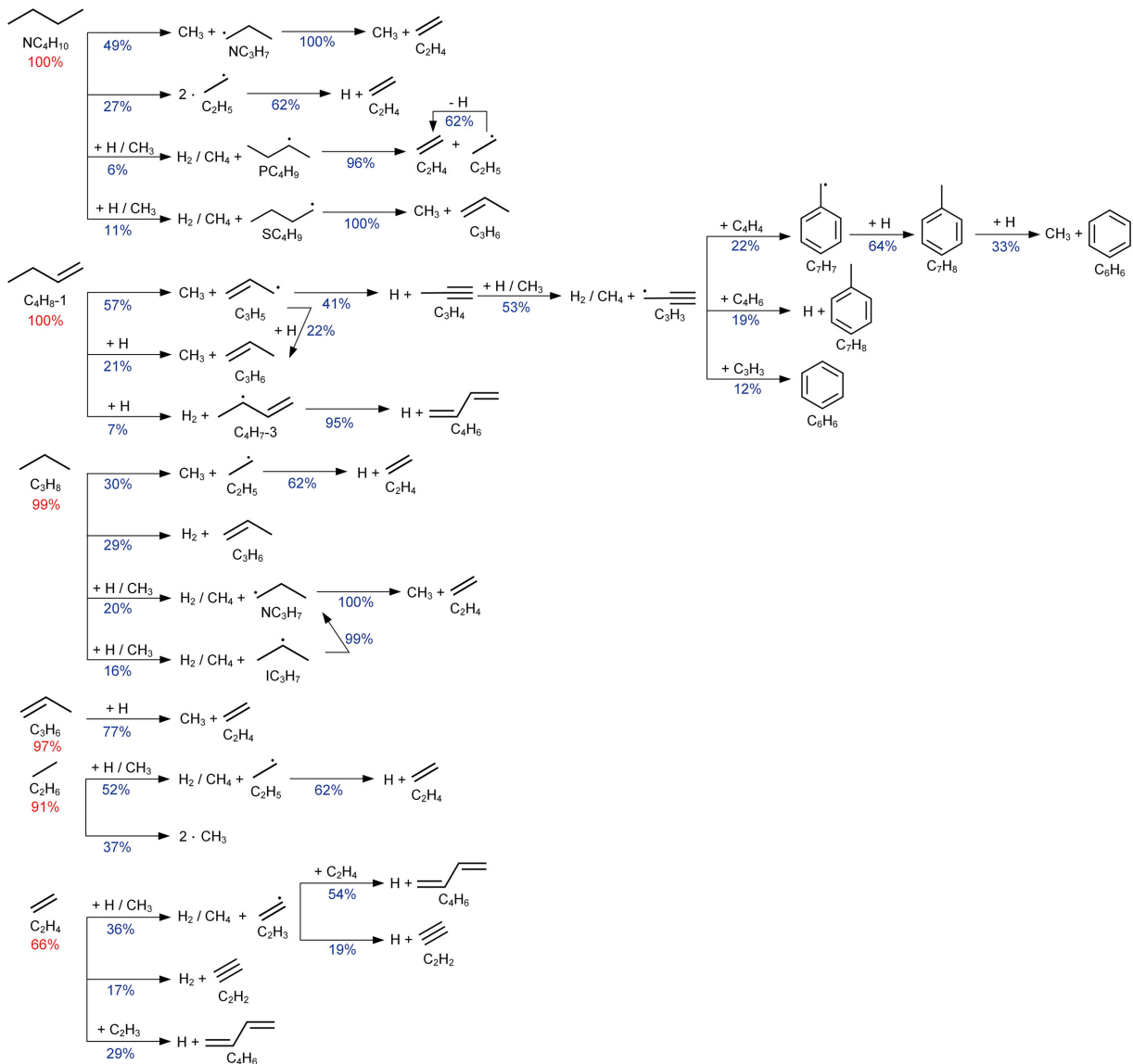


Figure 8. Reaction pathways of NC₄H₁₀, C₄H₈-1, C₃H₈, C₃H₆, C₂H₆, and C₂H₄ for PE.

차지하고, PE의 경우 H₂를 생성하는 435개 반응 중 12%의 비중을 차지한다. 또한 C₂H₄가 분해되어 H₂와 C₂H₂를 생성하는 반응인 R24도 각각 PP에서 8%, PE에서 7%를 차지하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 H₂ 생성에 지배적인 영향을 주는 화학종은 C₂H₄임을 확인하였다.



C₂H₄의 생성에 지배적인 영향을 미치는 화학종을 파악하기 위해 C₂H₄의 생성률을 분석하였다. 분석 결과, PP에서는 247개의 C₂H₄ 생성 반응 중 R83 반응이 69%의 비중을 차지하였고, PE에서는 236개의 C₂H₄ 생성 반응 중 R83 반응이 70%를 차지하였다. 따라서 C₂H₄의 생성에 가장 높은 기여도를 갖는 화학종은 C₃H₆임을 확인하였다.



위의 반응들을 통해 PP와 PE로부터 유래한 반응물에 따른 열분해 거동의 차이를 분석하면, 앞서 설명한 Figure 3에서 볼 수 있듯이 체류시간 1 s일 때, 900 °C 이전의 반응 온도 구간에서 C₂H₄의 증가량이 PP에서 약 7%, PE에서 약 1%로 PP에서 생성량이 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 C₂H₄의 분해 시작 온도는 PP에서 825 °C, PE에서 775 °C로 차이를 보인다. 이는 Table 1에 제시된 바와 같이 PP로부터 유래한 반응물 중 C₃H₆는 PE 대비 약 6% 높았으며, C₂H₄의 생성 반응에 기여도가 가장 높은 C₃H₆의 분해 반응으로 인해 반응 온도 900 °C에서 PE에 비해 PP에서 C₂H₄의 질량 분율이 높은 것으로 해석된다. PE의 경우 PP보다 C₃H₆의 함량이 낮아 C₂H₄의 생성 반응이 PP 대비 낮게 나타나며 Table 1에 제시된 바와 같이 PE로부터 유래한 반응물 중 C₂H₄가 PP 대비 약 15% 함량이 높다. 이를 통해 PE에서는 C₂H₄의 분해 반응이 지배적임을 알 수 있다. C₂H₄의 분해 반응을 통해 H₂로의 전환이 증가하고, 동일한 조건에서 PE의 H₂ 생성량은 4% 수준으로 PP의 2%에 비하여 높은 H₂ 생성량을 보인다. 따라서 PE와 PP의 분해 및 생성의 시작 온도가 다른 원인은 C₂H₄의 생성에 따라 좌우되고 C₂H₄를 생성하는 화학종인 C₃H₆가 높은 PP에서 C₂H₄ 생성량이 증가하고 더 높은 온도에서 C₂H₄가 분해된다. 또한 C₂H₄가 분해될 때 H₂ 생성이 눈에 띄게 증가하고 C₂H₄의 함량이 많은 PE가 PP보다 H₂ 생성량이 높은 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 0D 모델을 이용하여 온도 및 체류시간에 따른 PP와 PE의 비응축성 기체의 열분해 거동을 규명하고자 하였다. 기존의 선행 연구들을 통해 다양한 조건에서 수행된 실험 결과를 바탕으로 PP와 PE의 열분해 비응축성 기체에 대한 조성을 도출하였다. 도출된 결과를 바탕으로 800 °C 조건에서

의 기체조성을 기준 반응물로 선정하여 해석을 수행하였다. CRECK Modeling Group에서 제안된 상세 화학 반응 기구를 적용하여 PP와 PE의 비응축성 기체의 열분해 과정을 모사하였으며 결론은 다음과 같다.

PSR 모델을 활용한 정상 상태 해석에서 반응 온도가 증가함에 따라 PP와 PE의 비응축성 기체 모두 열분해가 촉진되며 이로 인해 H₂ 및 고분자 탄화수소의 생성이 증가하였다. 동시에 감소하는 화학종인 CH₄와 C₆H₆가 반응에 참여하는 것을 알 수 있다. 체류시간이 증가함에 따라 낮은 반응 온도에서 생성물의 최댓값을 보였으며, 반응 온도가 증가함에 따라 체류시간의 민감도가 감소하는 경향을 보였다. 반응 온도가 증가할수록 PP와 PE의 반응물은 H₂와 방향족 탄화수소로의 전환이 활성화되었으며, C₂H₄와 C₆H₆의 반응 관여도가 높아졌다. 또한 C₂H₄의 분해 반응은 H₂ 및 고분자 탄화수소의 생성에 지배적인 영향을 주는 것으로 판단되었다.

열화학적 전환 경로 분석을 통해 반응 과정에서의 전환율은 차이가 있었으나 PP와 PE 모두 정성적인 반응 과정은 동일하였다. 비응축성 기체의 열분해 경로는 크게 C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆ 그리고 C₆H₆로의 전환 과정이었으며, 그 과정에서 H₂, CH₄, 그리고 다양한 라디칼 화학종이 생성되는 것을 알 수 있었다. 생성된 C₆H₆은 분자량이 높은 화학종인 C₆H₅C₂H로 합성되는 반응이 우세한 것으로 예측되었다. C₆H₅C₂H 반응이 진행됨에 따라 높은 탄소수의 방향족화 탄화수소로 합성이 되며 C₁₆H₁₀ 화학종부터 라디칼 혹은 C₂H₂와의 반응 경로에 의해 가장 높은 탄소수를 가진 화학종인 C₂₀H₁₀으로 합성되는 것으로 분석되었다.

PP와 PE의 비응축성 열분해 기체 조성 차이에 따른 분해 및 생성 거동의 차이를 분석하였다. 생성률 분석을 통해 H₂ 생성에 기여도가 높은 반응은 C₂H₄의 분해 반응이었고, C₂H₄의 생성에 기여도가 높은 반응은 C₃H₆의 분해 반응을 확인하였다. 따라서 PP에서는 C₃H₆의 함량이 PE 대비 약 6% 많아 C₃H₆ 분해 반응을 통해 C₂H₄가 생성되었고, PE에서는 C₂H₄의 함량이 PP 대비 약 15% 많기 때문에 C₂H₄의 분해 반응을 통해 H₂ 생성량이 증가하는 경향을 나타냈다.

감 사

이 논문은 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-석유대체 친환경 화학기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022M3J5A1051728).

References

1. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), "Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060," <https://www.oecd.org/environment/global-plastics-outlook-aa1edf33-en.htm> (accessed June 2022).

- Ministry of Environment, "Pre-Cycling Anti-Plastic Initiative," https://me.go.kr/skin/doc.html?fn=20221020183734.pdf&rs=/upload_private/preview/ (accessed October 2022).
- Choi, S., Choi, Y., Jeong, Y., Han, S., and Nguyen, Q., "Analysis on the Pyrolysis Characteristics of Waste Plastics Using Plug Flow Reactor Model," *New Renew. Energy*, **18**(4), 12-21 (2022).
- Zajemska, M., Magdziarz, A., Iwaszko, J., Skrzyaniarz, M., and Poskart, A., "Numerical and Experimental Analysis of Pyrolysis Process of RDF Containing a High Percentage of Plastic Waste," *Fuel*, **320**, 123981 (2022).
- Sieradzka, M., Rajca, P., Zajemska, M., Mlonka-Mędrala, A., and Magdziarz, A., "Prediction of Gaseous Products from Refuse Derived Fuel Pyrolysis Using Chemical Modelling Software-Ansys Chemkin-Pro," *J. Cleaner Prod.*, **248**, 119277 (2020).
- Bengtsson, H., "Kinetic Modelling of Gas-Phase Reactions of Polyethylene-Derived Pyrolysis Products in Steam Gasification," Master's thesis, Chalmers University of Technology, Sweden (2018).
- Hamadi, A., Piton Carneiro, L., Cano Ardila, F.-E., Abid, S., Chaumeix, N., and Comandini, A., "Probing PAH Formation from Heptane Pyrolysis in a Single-Pulse Shock Tube," *Combust. Sci. Technol.*, **195**(7), 1526-1542 (2023).
- Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., and Kim, J.-S., "Pyrolysis of a Fraction of Waste Polypropylene and Polyethylene for the Recovery of BTX Aromatics Using a Fluidized Bed Reactor," *Fuel Process. Technol.*, **91**(3), 277-284 (2010).
- Honus, S., Kumagai, S., Molnár, V., Fedorko, G., and Yoshioka, T., "Pyrolysis Gases Produced from Individual and Mixed PE, PP, PS, PVC, and PET — Part II: Fuel Characteristics," *Fuel*, **221**, 361-373 (2018).
- Campuzano, F., Brown, R. C., and Martínez, J. D., "Auger Reactors for Pyrolysis of Biomass and Wastes," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **102**, 372-409 (2019).
- Park, K.-B., Jeong, Y.-S., and Kim, J.-S., "Activator-Assisted Pyrolysis of Polypropylene," *Appl. Energy*, **253**, 113558 (2019).
- Mastral, F., Esperanza, E., Garcia, P., and Juste, M., "Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**(1), 1-15 (2002).
- Williams, P. T. and Williams, E. A., "Fluidised Bed Pyrolysis of Low Density Polyethylene to Produce Petrochemical Feedstock," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**(1-2), 107-126 (1999).
- Williams, P. T. and Williams, E. A., "Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis," *Energy & Fuels*, **13**(1), 188-196 (1999).
- Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M., and Kaminsky, W., "Cracking Catalysts used as Fluidized Bed Material in the Hamburg Pyrolysis Process," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**(1-2), 87-95 (1999).
- Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J. A., "Chemkin-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics," SAND89-8009 (1989).
- Lee, B., Kim, H., Park, J., Lee, M., and Park, W., "A Study on NOx Formation Pathway of Methane-Air Lean Premixed Combustion by Using PSR Model," *Transactions of KSAE*, **17**(5), 46-52 (2009).
- Ranzi, E., Frassoldati, A., Stagni, A., Pelucchi, M., Cuoci, A., and Faravelli, T., "Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels," *Int. J. Chem. Kinet.*, **46**(9), 512-542 (2014).
- Ranzi, E., Cavallotti, C., Cuoci, A., Frassoldati, A., Pelucchi, M., and Faravelli, T., "New Reaction Classes in the Kinetic Modeling of Low Temperature Oxidation of n-Alkanes," *Combust. Flame*, **162**(5), 1679-1691 (2015).
- Ranzi, E., Frassoldati, A., Grana, R., Cuoci, A., Faravelli, T., Kelley, A. P., and Law, C. K., "Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling of Laminar Flame Speeds of Hydrocarbon and Oxygenated Fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**(4), 468-501 (2012).
- Sengeh, J. V., Agboola, O. D., Li, H., Zhu, W., and Chung, T. M., "Investigation of Poly (Phenylacetylene) Derivatives for Carbon Precursor with High Carbon Yield and Good Solubility," *Eur. Polym. J.*, **147**, 110289 (2021).
- Echizen, K., Taniguchi, T., Nishimura, T., and Maeda, K., "Well-Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes in Water: Synthesis of Water-Soluble Stereoregular Telechelic Poly (Phenylacetylene)s," *Angew. Chem.*, **134**(26), e202202676 (2022).
- Jin, H., Ye, L., Yang, J., Jiang, Y., Zhao, L., and Farooq, A., "Inception of Carbonaceous Nanostructures via Hydrogen-Abstraction Phenylacetylene-Addition Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, **143**(49), 20710-20716 (2021).
- Reizer, E., Viskolcz, B., and Fiser, B., "Formation and Growth Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Mini-Review," *Chemosphere*, **291**, 132793 (2022).