

LP-HTL 및 MSP 기반 폐 플라스틱 처리 공정 시스템을 통한 올레핀 생산

이세영^{a,b}, 이해정^{a,b}, 이재원^{a,†}, 조형태^{c,†}

^a한국생산기술연구원 친환경재료공정연구그룹, ^b연세대학교 화공생명공학과, ^c경희대학교 화학공학과
(j.lee@kitech.re.kr, htcho@khu.ac.kr)

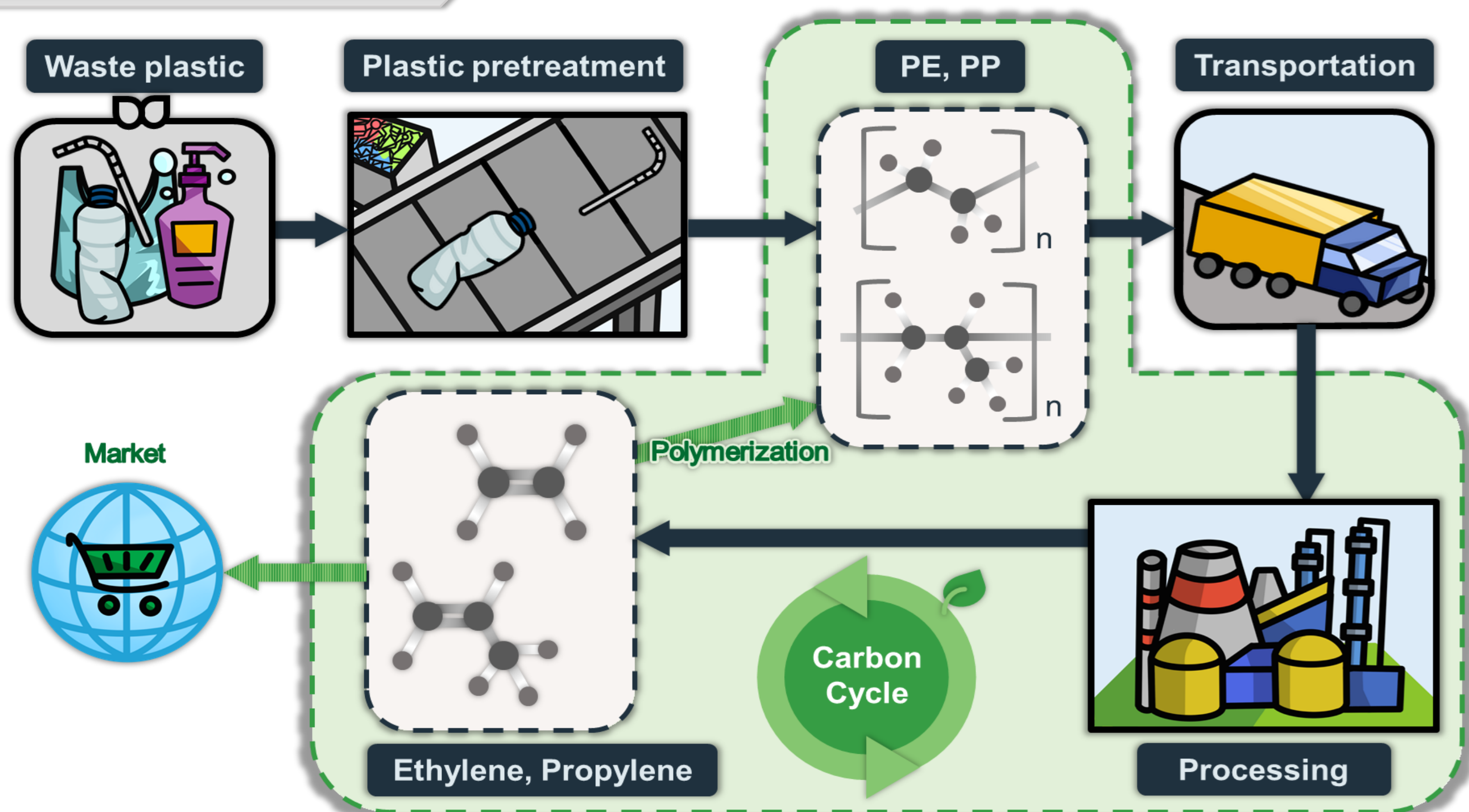


Abstract

전 세계적으로 플라스틱 사용량이 증가함에 따라 매립, 소각 등 다양한 방법으로 폐 플라스틱을 처리하고 있다. 하지만 기존의 방법들은 대기 오염과 같은 심각한 환경 오염 문제를 일으켜 이를 대체할 수 있는 방법들이 개발되고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐 PE와 PP를 통해 Low-pressure hydrothermal liquefaction (LP-HTL) 및 Microwave steam pyrolysis (MSP)를 사용하여 매립 및 소각으로 인해 발생하는 환경 오염을 해결하고 올레핀과 같은 유용한 화학 물질을 얻는 지속 가능한 공정을 제안하였다. 먼저, 폐 PE, PP는 LP-HTL 공정을 통해 함께 처리되어 가스 및 오일 형태로 얻어진다. 둘째, LP-HTL 공정을 통해 얻어진 오일은 MSP 공정을 통해 cracking되어 가스 형태의 에틸렌 및 프로필렌이 얻어진다. 마지막으로, 증류 공정을 통해 생성된 화합물들을 냉매로 활용하여 에너지 효율적으로 에틸렌과 프로필렌을 생산하였다. 연구 결과 39.75 wt.% 에틸렌, 13.32 wt.% 프로필렌을 생산하였다. 따라서 LP-HTL 및 MSP 공정을 활용하여 에틸렌과 프로필렌에 대한 높은 수율과 에너지 최적화를 이루어 환경 오염 문제에 대한 지속 가능한 대안을 달성하였다.

Keywords: Waste plastic, Low-pressure hydrothermal liquefaction (LP-HTL), Microwave steam pyrolysis (MSP), Ethylene, Propylene

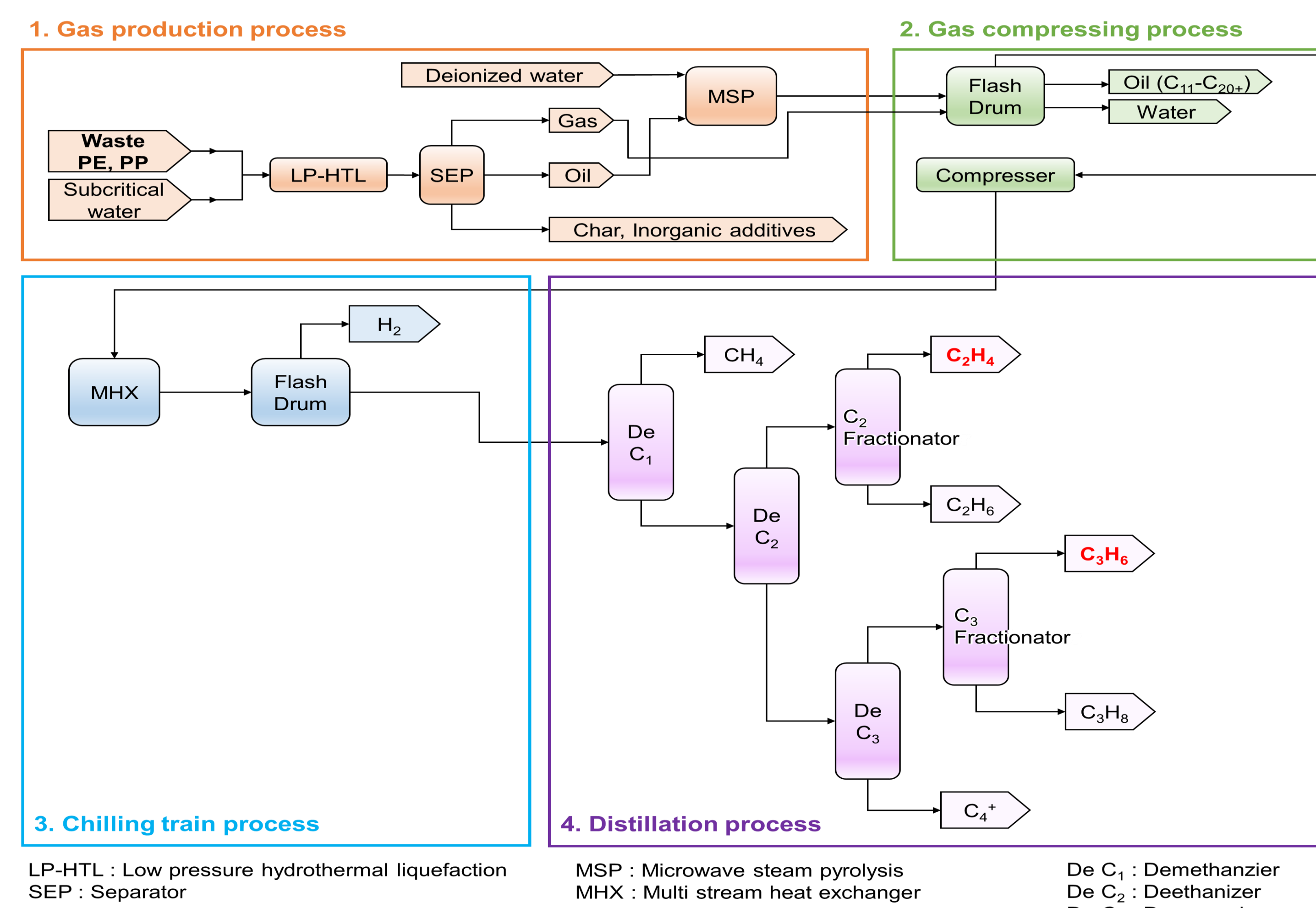
Introduction



[Fig. Sustainable chemical recycling of waste plastics into olefins]

- 본 연구는 혼합 플라스틱을 이용해 올레핀 회수율을 높이고 공정의 에너지 수요를 줄이고자 하였다.
- 플라스틱 공정을 통해 플라스틱에 대한 모너머를 회수함으로써 탄소 순환 경제를 달성하고자 하였다.

Process description



[Fig. Schematic diagram of the total plastic recycling process through LP-HTL and MSP]

1. Gas production process

- 폐 PE와 PP는 Subcritical water를 사용하여 LP-HTL을 거친다. 이를 통해 생성된 오일은 Deionized water와 함께 MSP를 거친다. MSP 과정에서 오일은 분해되어 가스와 경질 탄화수소를 생성한다. MSP를 통해 생성된 물질은 LP-HTL을 통해 생산된 가스와 함께 가스 압축 공정으로 이동한다.

2. Gas compressing process

- 생산된 가스와 경질 탄화수소는 가스, 오일(C₁₁-C₂₀⁺), 물로 분리된다. 분리된 가스는 냉각 및 다단 압축 과정을 거친 후 고압으로 배출된다.

3. Chilling train process

- 앞서 분리한 고압 가스에서 수소 분리를 위해서는 극저온 분리가 필요하다. 따라서 수소는 처음에 Multi-heat exchanger(MHX)를 통해 증류를 통해 생성된 물질과 냉각수를 사용하여 분리된다.

4. Distillation process

- 증류 컬럼을 사용하여 CH₄, C₂H₄ 및 C₃H₆을 증류한다. 증류를 통해 탄소 수별로 분리된 물질은 분별 컬럼을 사용하여 C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ 및 C₃H₈을 추가로 분리하여 분리한다. 증류 공정에서는 순도 95%의 CH₄와 순도 99%의 C₂H₄ 및 C₃H₆이 생성된다.

Methodology

[Table. Conditions for the LP-HTL and HTL processes]

Reactor	Reaction temperature (°C)	Reaction pressure (bar)	Oil yield (wt.%)
LP-HTL	450	15.5	87%
HTL	450	230	97%

- LP-HTL은 압력이 높은 기존 HTL 공정에 비해 낮은 압력을 사용해 79.3%의 에너지 효율성을 보였다.

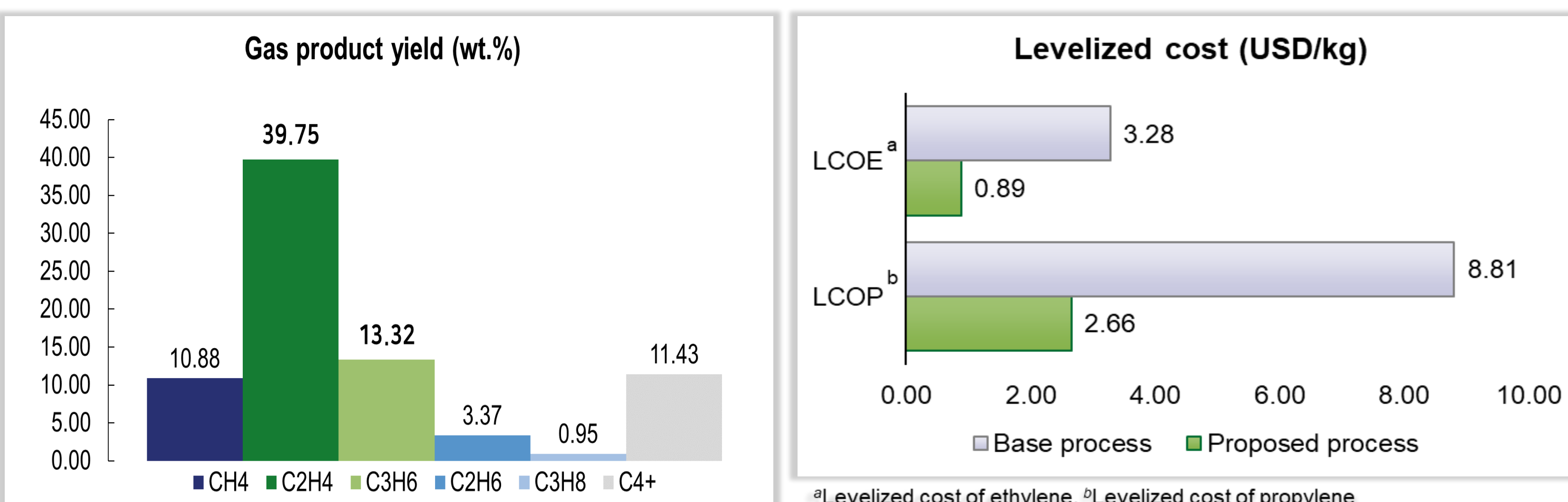
[Table. Conditions for the MSP process]

Reactor	Reaction temperature (°C)		Reaction pressure (bar)	S/F ^a
MSP	Zone I	Zone II	1	2.37
	1000	550		

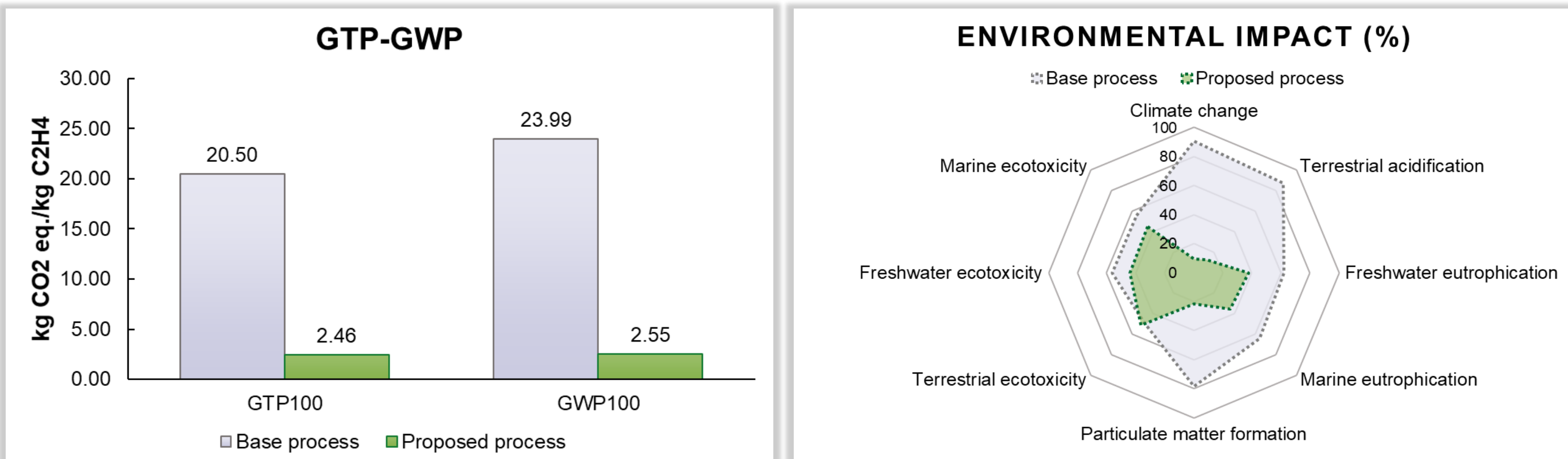
^aSteam/Feedstock

- 본 연구의 MSP 공정은 빠른 가열과 반응 시간 단축을 위해 Hybrid heating mode를 사용하였다.
- Steam은 희석제 및 운반체 역할로서 반응 온도의 급격한 저하를 방지하고 물질 전환율을 향상시킨다.

Results



- 회수된 C₂H₄와 C₃H₆은 순도가 99%로 시장 판매 및 중합 기준을 충족한다. CH₄는 순도가 95%로 LNG 연료로 판매 및 활용이 가능하다.
- C₂H₆, C₃H₈은 MSP 공정의 연료로서 재활용되어 열 에너지 활용과 수율 유지에 도움을 준다.
- Base process^[3]는 Flash pyrolysis 공정을 통해 폐 PE를 사용하여 가벼운 탄화수소를 생산한다.
- 본 연구에서 C₂H₄, C₃H₆은 기존 공정과 생산량에서 큰 차이를 보이지 않았지만 에너지 최적화로 인해 운영비용을 낮추었다.



- Base process^[3]는 Flash pyrolysis 공정을 통해 폐 PE를 사용하여 가벼운 탄화수소를 생산한다.
- GTP100은 온도 상승, GWP100은 기후 영향에 초점을 맞춘 지표로 각각 89.46%, 89.37%의 감소를 이루었다.
- Climate change에서 89.4%의 감소를 이루었지만 Terrestrial ecotoxicity에서 5.7%의 증가를 보였다.

Conclusion

- 폐 PE와 PP를 LP-HTL과 MSP 공정을 이용해 C₂H₄ 39.75 wt.%, C₃H₆ 13.32 wt.%의 높은 수율을 얻을 수 있었다.
- 제안된 공정의 LCOE는 0.89달러/kg C₂H₄로, 기존 공정에 비해 72.86% 절감된 것으로 나타났다.
- LCA 결과, GTP100 및 GWP100은 각각 2.46 및 2.55 kg CO₂ eq/kg C₂H₄로 기존 공정 대비 약 90% 낮은 수치를 나타냈다.
- 향후 탄소 순환 경제를 목표로 하는 플라스틱 해중합 공정에 대한 지침이 될 수 있을 것으로 기대된다.

Reference

- Jin, Kai, et al. "Low-pressure hydrothermal processing of mixed polyolefin wastes into clean fuels." Fuel 294 (2021): 120505.
- Jing, Xiaodong, et al. "High olefin yield in pyrolysis of heavier hydrocarbon liquids using microwave as heat supplier." Energy & Fuels 31.2 (2017): 2052-2062.
- Somoza-Tornos, Ana, et al. "Realizing the potential high benefits of circular economy in the chemical industry: ethylene monomer recovery via polyethylene pyrolysis." ACS sustainable chemistry & engineering 8.9 (2020): 3561-3572.