



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0047034
(43) 공개일자 2023년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/72 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10J 3/723 (2013.01)
C10J 2300/0946 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0124964

(22) 출원일자 2022년09월30일

심사청구일자 2022년09월30일

(30) 우선권주장

1020210130031 2021년09월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김우재

서울특별시 강남구 도곡로 320, 105동 602호 (도곡동, 래미안도곡카운티)

서혜린

경상북도 구미시 인동36길 23-34, 707동 304호 (구평동, 7단지부영아파트)

정혜민

충청남도 천안시 서북구 한들3로 100, 110동 2503호 (백석동, 백석마을아이파크아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

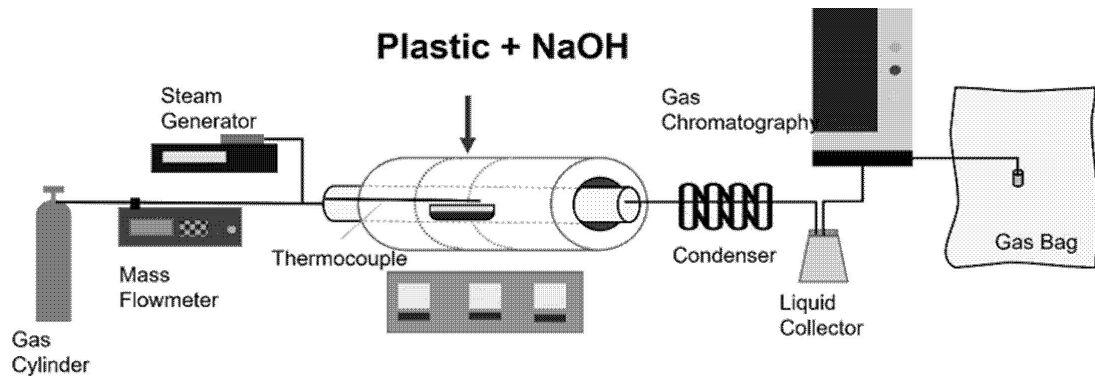
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 발생없이 폐플라스틱으로부터 고순도 수소 생성 방법**

(57) 요약

본원은 이산화탄소 발생없이 폐플라스틱으로부터 고순도 수소를 생성하는 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10J 2300/0976 (2013.01)

C10J 2300/0983 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711153463
과제번호	2022R1A2C2010744
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	재활용자원을 이용한 탄소제로 수소생산공정 및 소재기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158021
과제번호	2020R1A5A1019631
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산소를 포함하는 플라스틱을 수산화물 및 수증기와 열 처리 반응시켜 수소를 획득하는 것을 포함하며,
CO₂ 생성량은 전체 생성 가스에 대하여 10 mol% 이하인,
수소 생성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 수소 생성 방법은,
(a) 반응기에 상기 플라스틱 및 상기 수산화물을 제공하고; 및
(b) 상기 반응기에 상기 수증기를 투입하면서 열 처리 반응시켜 수소 및 카보네이트 생성물을 획득하는 것을 포함하는, 수소 생성 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 카보네이트 생성물은 카보네이트 또는 바이카보네이트인 것인, 수소 생성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 플라스틱은 아크릴 수지, PET, 및 에폭시 수지 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수소 생성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 수산화물은 KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ 및 NH₄OH 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수소 생성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 열 처리 반응은 100℃ 내지 600℃에서 수행되는 것인, 수소 생성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 열 처리 반응은 상압에서 수행되는 것인, 수소 생성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 플라스틱과 상기 수산화물의 질량비는 1 : 2 내지 1 : 5인 것인, 수소 생성 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 순도는 70% 이상인 것인, 수소 생성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 생성량은 플라스틱 1 g 당 5 mmol 이상인 것인, 수소 가스 생성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 이산화탄소 발생없이 폐플라스틱으로부터 고순도 수소를 생성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날, 대량으로 생산된 플라스틱은 적절한 재활용이나 처리 없이 무분별하게 폐기되면서 환경오염을 일으키고 있다. 폐플라스틱의 처리방법에는 소각, 열분해, 및 가스화의 방법이 있다. 그러나, 소각은 폐플라스틱의 연소 시 유해물질인 다이옥신 및 지구온난화의 요인이 되는 이산화탄소가 발생하고, 열분해(유화)의 경우 왁스, 올레핀 계열 고분자 및 모노머 회수가 용이하지만, 올레핀 계열 외 기름으로 적절하지 않은 폐플라스틱이 섞여 있을 시에는 회수가 어렵다는 단점이 있다. 따라서, 최근에는 혼합 폐플라스틱의 처리가 용이하고 대기오염 물질량이 적은 가스화 공정에 관한 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 가스화 공정 중 수증기 개질 반응은 탄화수소나 산소가 포함된 탄화수소 화합물을 수증기와 반응시켜 수소를 생성하는 것으로서, 공급 원료가 고온의 조건에서 물과 접촉하여 하기의 반응식에 따라 CO, CO₂ 및 H₂ 가스를 생성한다:

[0004] $C_nH_m + xH_2O \rightarrow (m/2+x)H_2 + yCO_2 + (n-y)CO,$

[0005] $C_xH_yO_z + (2x-z)H_2O \rightarrow (2x+y/2-z)H_2 + xCO_2.$

[0006] 수증기 개질 반응은 흡열 반응이므로 열을 필요로 하며, 반응을 일으키기 위해서는 높은 온도에서 공정을 수행해야 하므로 큰 비용이 발생하는 문제점이 있다. 또한, 반응 부산물로서 수소 이외의 CO 및 CO₂ 가스가 발생하므로, 반응물로부터 고순도의 수소를 분리하는 추가 공정이 필요한 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1218661호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은 이산화탄소 발생없이 폐플라스틱으로부터 고순도 수소를 생성하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원의 일 측면은 산소를 포함하는 플라스틱을 수산화물 및 수증기와 열 처리 반응시켜 수소를 수득하는 것을 포함하며, CO₂ 생성량은 전체 생성 가스에 대하여 약 10 mol% 이하인, 수소 생성 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 반응물로서 수산화물을 포함함으로써 수소의 생성량 및 순도가 증가하고, 적절한 수소 생성 속도에 도달할 수 있는 반응 온도가 낮아지며, 이산화탄소 생성량이 현저히 감소하는 특징이 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 산소를 포함하는 플라스틱을 열 처리 반응시킴으로써, 반응 중 일산화탄소가 형성되고 형성된 일산화탄소는 수증기와 함께 수소를 형성하므로 수소의 생성량이 증가하는 특징이 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 종래의 플라스틱 수증기 개질 공정과 비교하여 공정 온도 범위가 낮고, 수소 생성 속도가 높은 특징이 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 종래의 수증기 개질 공정과 비교하여 고순도의 수소가 생성되는 특징이 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 반응물에 포함된 탄소와 산소가 고체 형태의 카보네이트(carbonate) 또는 바이카보네이트(bicarbonate)로 포집됨으로써 이산화탄소 생성량이 현저히 낮은 특징이 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 수소 생성 방법은 폐플라스틱을 사용함으로써 원료 조달비가 거의 없거나 극히 낮으므로 수소를 경제적으로 생산할 수 있는 특징이 있다. 특히, 폐플라스틱으로서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)는 일상생활에서 가장 많이 사용되는 플라스틱으로서 대량으로 조달이 가능하고, 폴리메틸 메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA)는 건축, 자동차, 및 전자제품의 용도로 사용되므로 사용처가 특정되어 수집이 용이하여 경제성이 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 수소 생성 방법의 공정 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 알칼리열처리(alkaline thermal treatment; ATT)(실시예 1) 및 수증기 가스화 (steam gasification; SG) (비교예 1)를 통한 PMMA 및 PET 가스화 공정의 가스 생성량(플라스틱 1 g 당 생성 가스의 몰수)을 나타낸 그래프이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT(실시예 1) 및 SG(비교예 1)를 통한 PMMA 및 PET 가스화 공정의 반응 온도에 따른 수소 가스 생성속도를 나타낸 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT(실시예 1) 및 SG(비교예 1)를 통한 PMMA 및 PET 가스화 공정의 반응 온도에 따른 이산화탄소 가스 생성속도를 나타낸 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT를 통한 PMMA 및 PET 가스화 공정(실시예 1)과 ATT를 통한 PP(polypropylene) 및 PE(polyethylene) 가스화 공정(비교예 2)의 가스 생성량을 나타낸 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 플라스틱 원료의 입자 크기에 따른 가스 생성량을 나타낸 그래프이다.

도 7의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 사용된 PET 원료의 사진으로서, 각각, 지름 2 mm 펠렛 형태 (a) 및 지름 200 μm 의 파우더 형태 (b)이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT를 통한 에폭시 수지 가스화 공정(실시예 2)의 가스 생성량을 나타낸 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT를 통한 에폭시 수지 가스화 공정(실시예 2)의 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 그래프이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용한 ATT를 통한 PET 가스화 공정(실시예 3)의 가스 생성량을 나타낸 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용한 ATT를 통한 PET 가스화 공정(실시예 3)의 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, SG를 통한 PET 가스화 공정의 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 그래프이다.

도 13의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, ATT를 통한 PMMA 가스화 공정(실시예 4)의 PMMA : NaOH 질량비에 따른 가스 생성량 (a); 및 ATT를 통한 PET 가스화 공정(실시예 4)의 PET : NaOH 질량비에 따른 가스 생성량 (b)을 나타낸 것이다.

도 14의 a 내지 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT를 통한 PMMA 가스화 공정(실시예 4)의 PMMA : NaOH 질량비 별 반응온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 것이다.

도 15의 a 내지 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, ATT를 통한 PET 가스화 공정(실시예 4)의 PET : NaOH 질량비 별 반응온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0027] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 측면은 산소를 포함하는 플라스틱을 수산화물 및 수증기와 열 처리 반응시켜 수소를 수득하는 것을 포함하며, CO₂ 생성량은 전체 생성 가스에 대하여 약 10 mol% 이하인, 수소 생성 방법을 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에서 CO₂ 생성량은 전체 생성 가스에 대하여 약 10 mol% 이하, 약 9 mol% 이하, 약 8 mol% 이하, 약 7 mol% 이하, 약 6 mol% 이하, 약 5 mol% 이하, 약 4 mol% 이하, 또는 약 3 mol% 이하일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법은, (a) 반응기에 상기 플라스틱 및 상기 수산화물을 제공하고; 및 (b) 상기 반응기에 상기 수증기를 투입하면서 열 처리 반응시켜 수소 및 카보네이트 생성물을 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 반응기에 물을 제공하는 것을 추가 포함할 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카보네이트 생성물은 카보네이트 또는 바이카보네이트인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카보네이트 생성물은 Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃ 및 (NH₄)₂CO₃ 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스틱은 아크릴 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 및 에폭시 수지 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아크릴 수지는 알킬 메타크릴레이트(alkyl methacrylate) 및 알킬 아크릴레이트(alkyl acrylate) 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 중합하여 만들어지는 중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 단량체는 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 프로필 아크릴레이트(propyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate), 프로필 메타크릴레이트(propyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 및 이소부틸 메타크릴레이트(isobutyl methacrylate) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아크릴 수지는 폴리메틸 메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA)일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스틱은 PMMA 및 PET 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화물은 KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ 및 NH₄OH 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 처리 반응은 약 100℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 처리 반응은 약 100℃ 내지 약 600℃, 약 150℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 250℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 100℃ 내지 약 550℃, 약 150℃ 내지 약 550℃, 약 200℃ 내지 약 550℃, 약 250℃ 내지 약 550℃, 약 300℃ 내지 약 550℃, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 500℃, 또는 약 300℃ 내지 약 500℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 처리 반응은 약 300℃ 내지 약 500℃에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 처리 반응의 온도 범위는 수소 생성 효율이 높은 온도 범위일 수 있고, 상기 플라스틱의 종류 및 상기 수산화물의 종류에 따라 최적의 온도 범위는 달라질 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 처리 반응은 상압에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스틱과 상기 수산화물의 질량비는 약 1 : 2 내지 약 1 : 5인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라스틱과 상기 수산화물의 질량비는 약 1 : 2 내지 약 1 : 5, 약 1 : 3 내지 약 1 : 5, 약 1 : 3.5 내지 약 1 : 5, 약 1 : 2 내지 약 1 : 4.5, 약 1 : 3 내지 약 1 : 4.5, 또는 약 1 : 3.5 내지 약 1 : 4.5인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의

일 구현예에 있어서, 상기 플라스틱과 상기 수산화물의 질량비는 약 1 : 4인 것일 수 있다.

- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 순도는 약 70% 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 순도는 약 70% 이상, 약 73% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 또는 약 89% 이상인 것일 수 있다. 상기 수소의 순도는 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 총 생성물에 대한 수소의 비율(단위: 몰)을 나타내는 것일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 생성량은 플라스틱 1 g 당 약 5 mmol 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 수소의 생성량은 플라스틱 1 g 당 약 5 mmol 이상, 약 8 mmol 이상, 약 10 mmol 이상, 약 15 mmol 이상, 약 20 mmol 이상, 약 22 mmol 이상, 약 24 mmol 이상, 약 26 mmol 이상, 또는 약 28 mmol 이상인 것일 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 이산화탄소의 생성량은 플라스틱 1 g 당 약 1.2 mmol 미만인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 생성 방법에 의해 수득되는 이산화탄소의 생성량은 플라스틱 1 g 당 약 1.2 mmol 미만, 약 1 mmol 미만, 또는 약 0.7 mmol 미만인 것일 수 있다.
- [0042] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] [실시예]
- [0045] <실시예 1: 알칼리열처리(alkaline thermal treatment ATT)를 통한 플라스틱 (PET 및 PMMA) 가스화 공정>
- [0046] 1 기압 조건에서, 세라믹 보트 반응기에 플라스틱 (PET 또는 PMMA) 0.05 g, NaOH 0.2 g, 및 물(H₂O) 0.2 g을 넣은 후, 수증기 7.59 mL (유속: 23 μ L/분)를 공급하면서 100℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 반응을 수행하였다. 캐리어 가스로 질소 (유속: 50 mL/분)를 사용하였으며, 반응 후 생성된 기체는 냉각기를 지나 가스백에 포집한 후, 실시간으로 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다 (도 1).
- [0047] 반응 중 PMMA 또는 PET, NaOH, 및 물의 반응식은 하기와 같다:
- [0048] $[C_5O_2H_8]_n + 10NaOH + 3H_2O \rightarrow CO_3 + 12H_2$ (PMMA),
- [0049] $[C_{10}H_8O_4]_n + 20NaOH + 6H_2O \rightarrow CO_3 + 20H_2$ (PET).
- [0051] <비교예 1: 수증기 가스화(steam gasification, SG)를 통한 플라스틱 가스화 공정>
- [0052] 상기 실시예 1의 반응 조건과 동일한 조건에서 반응을 수행하되, 염기 (NaOH)를 첨가하지 않고 플라스틱과 물을 세라믹 보트에 넣고 수증기 개질 반응을 수행하였다. 구체적으로, 세라믹 보트 반응기에 플라스틱 (PET 또는 PMMA) 0.05 g 및 물 0.15 g을 넣은 후, 수증기 7.59 mL (유속: 23 μ L/분)를 공급하면서 100℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 반응을 수행하였다.
- [0054] <비교예 2: 플라스틱의 종류별 ATT를 통한 플라스틱 가스화 공정>
- [0055] 상기 실시예 1의 반응 조건과 동일한 조건에서 반응을 수행하되, 플라스틱의 종류를 폴리프로필렌 (polypropylene, PP) 및 폴리에틸렌 (polyethylene, PE)으로 하여 반응을 수행하였다. 구체적으로, 세라믹 보트 반응기에 플라스틱 (PP 또는 PE) 0.05 g, NaOH 0.3 g 및 물 0.3 g을 넣은 후, 수증기 4.14 mL (유속: 23 μ L/분)를 공급하면서 100℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 반응을 수행하였다.
- [0056] 반응 중 PP 또는 PE, NaOH, 및 물의 반응식은 하기와 같다:
- [0057] $[C_3H_6]_n + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 9Na_2CO_3 + 3H_2$ (PP),

[0058] $[C_2H_4]_n + 4NaOH + 2H_2O \rightarrow 6Na_2CO_3 + 2H_2$ (PE).

[0060] <실험예 1: 실시예 1 및 비교예 1의 비교>

[0061] 1) 상기 실시예 1 및 비교예 1에서, 반응 온도 100℃ 내지 600℃에서 생성된 가스를 가스 크로마토그래피로 분석하여, 생성 가스의 종류 및 생성량 (플라스틱 1 g 당 생성 가스의 몰수)을 조사하였다 (도 2). 비교예 1에서 PMMA 및 PET로부터 생성된 수소 가스의 순도는, 각각, 12.79% 및 10.82%였으나, NaOH를 첨가하여 알칼리 열 화학 반응을 수행한 실시예 1의 경우, PMMA 및 PET로부터 생성된 수소 가스의 순도는, 각각, 73.49% 및 94.47%로 현저히 증가하였음을 확인하였다. PMMA로부터 생성된 수소 생성량은, 비교예 1에서 0.4327 mmol H₂/g-PMMA였고, 실시예 1에서 28.1 mmol H₂/g-PMMA로 약 65 배 증가하였다. PET로부터 생성된 수소 생성량은, 비교예 1에서 1.382 mmol H₂/g-PET였고, 실시예 1에서 23.39 mmol H₂/g-PET로 약 17 배 증가하였다. 이에, 플라스틱 열 화학 반응에서 염기(NaOH)를 추가함으로써, 생성 기체 중 수소의 순도는 증가하고 이산화탄소의 농도는 감소하며, 총 수소 생성량은 증가한다는 것을 확인하였다.

[0062] 2) 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 반응 온도 (100℃ 내지 600℃)에 따른 수소 생성 속도를 조사하였다 (도 3). 비교예 1에서는 전 온도 범위(100℃ 내지 600℃)에서 수소가 거의 생성되지 않았다. 실시예 1에서는 PMMA는 441℃에서, PET는 335℃에서 가장 높은 수소 생성량을 나타냈으며, PMMA의 최적 반응온도 범위는 약 350℃ 내지 약 500℃이고, PET의 최적 반응온도 범위는 약 250℃ 내지 약 400℃인 것을 확인하였다. 이에, 플라스틱 열 화학 반응에서 염기(NaOH)를 추가함으로써, 일정 속도의 수소 가스 생성 속도를 달성하는데 중요한 반응 온도가 낮아질 수 있음을 확인하였다.

[0063] 3) 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 반응 온도 (100℃ 내지 600℃)에 따른 이산화탄소 생성 속도를 조사하였다 (도 4). 비교예 1에서는 456℃ 부근에서 PMMA 및 PET 두 원료 모두 이산화탄소 생성이 가장 빨라지며, PMMA의 경우 이산화탄소가 전체 가스 생성량의 81.84%인 2.769 mmol/g-PMMA 생성되며, PET의 경우 이산화탄소가 전체 가스 생성량의 84.17%인 10.75 mmol/g-PET 생성되었다. 실시예 1에서는 PMMA 및 PET 모두 이산화탄소가 전체 가스 생성량의 3% 내외로 생성되었으며, 각각, 1.165 mmol/g-PMMA 및 0.5265 mmol/g-PET로 생성되었다. 이에, 플라스틱 열 화학 반응에서 염기(NaOH)의 존재는 이산화탄소 생성을 감소시키는 것을 확인하였다.

[0065] <실험예 2: 실시예 1 및 비교예 2의 비교>

[0066] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 100℃ 내지 600℃의 반응 온도에서 생성된 생성 가스의 종류 및 생성량 (플라스틱 1 g 당 생성 가스의 몰수)을 조사하였다 (도 5). 비교예 2에서 PP 및 PE은, 각각, 0.857 mmol H₂/g-PP, 및 0.6943 mmol H₂/g-PE의 수소가 생성된 것에 비하여, 실시예 1의 PET 및 PMMA는, 약 20 배 내지 약 40 배인 28.1 mmol H₂/g-PMMA 및 23.39 mmol H₂/g-PET의 수소가 생성되었다. 이는, 산소가 포함된 고분자는 반응 중 일산화탄소를 생성하고, 일산화탄소는 반응 중 가해진 H₂O(수증기)와 함께 수소를 형성하며, NaOH는 CO₂를 포집하여 Na₂CO₃를 형성하기 때문이다. 이에, 산소를 포함하는 PMMA 및 PET가 수소를 생성하기에 탁월한 플라스틱 소재인 것을 확인하였다.

[0068] <실험예 3: 입자 크기에 따른 수소 생성 비교>

[0069] 상기 실시예 1에서 100℃ 내지 600℃의 반응 온도에서 원료의 입자 크기에 따른 가스 생성량을 조사하였다 (도 6, 도 7a 및 도 8b). 원료의 입자 표면적 외에 모두 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 도 7a는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich) 사의 PET로서 지름 약 2 mm, 높이 약 4 mm의 원기둥 형태의 펠렛이며, 도 8은 상기 펠렛 형태의 PET를 분쇄기에 25000 rpm으로 2 분간 갈아 지름 200 μm 미만의 파우더 형태로 만든 것이다. 가스백에 포집된 생성가스를 가스크로마토그래피로 분석하여 실험에 사용한 플라스틱 1g 당(raw mass) 생성 가능한 가스의 몰수로 나타내었다. 펠렛 형태의 PET 원료는 9.381 mmol/g-PET의 수소만 생성된 반면, 분쇄된 200 μm 미만의 파우더 형태의 PET 원료는 23.39/g-PET의 수소를 생성한 것으로부터, NaOH와 H₂O와 반응하는 원료 플라스틱의 표면적이 넓어질수록 수소 생성량이 증가하는 것을 확인하였다.

[0071] <비교예 3>

[0072] 하기 표 1의 조성을 갖는, 양면이 구리로 덮인 글라스 섬유 강화 에폭시 기판(히타치 화성사제, MCL-E-67), 즉, 금속 등을 포함하는 폐전자부품을 구현한 샘플을 한 번 5 mm의 정방형으로 절단한 시료 10 g 및 탄산칼륨 100 g를 1000 cm³의 반응기로 넣어 질소 가스를 160 cm³/분으로 흘려주며 온도를 상승시켰다. 반응기의 온도가 대략 100℃에 이른 직후 수증기를 1.0 g/분으로 투입하고, 정해진 온도까지 약 20 분 간격으로 온도를 상승시켰다. 반응기 내부의 온도가 625℃ 또는 675℃에 도달한 후 60 분간 유지하고, 그 후 냉각하고 생성물을 꺼냈다. 반응 중에 반응기로부터 유출하는 모든 생성물을 빙수로 담긴 스테인리스관을 통함으로써 실온까지 냉각한 후, 물과 타르상 물질과 가스 생성물로 분리하고, 가스 생성물을 가스백으로 포집했다. 하기 표 2는 에폭시 기판의 열분해 생성물의 수율로서, 생성물로서 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소, 타르상 물질, 및 탄소 찌꺼기를 확인하였다. 탄소 찌꺼기는 반응 후에 반응기 내로 남은 고체 생성물을 물로 세정함으로써 탄산칼륨을 제거해 회수된 구리나 글라스 섬유로 부착하고 있는 중질인 유기물로서, 탄소 찌꺼기의 수율은 1.8%이었다.

표 1

C	H	N	O(diff)	Br	Cu	glass
21.7	2.2	0.5	5.1	7.4	14.9	48.2

표 2

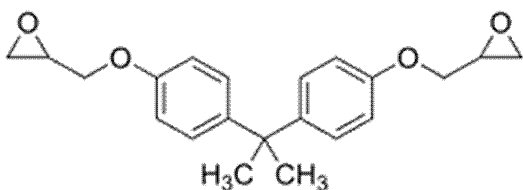
반응온도 (℃)	625				675			
탄산칼륨 첨가량 (g)	0.0	5.0	10.0	20.0	0.0	5.0	20.1	100.2
수소	1.9	3.0	5.6	8.3	2.5	5.0	7.3	11.1
일산화탄소	7.7	3.7	6.0	16.1	10.4	7.8	11.4	13.8
메탄	0.4	0.5	0.3	0.7	0.4	0.8	0.7	0.9
이산화탄소	28.7	18.7	35.2	104.6	13.1	73.7	75.0	150.0
탄소찌꺼기	5.2	3.3	4.3	1.7	6.6	3.1	2.4	1.8

[0075] 실시예 1 및 비교예 3(반응온도: 675℃, 탄산칼륨 첨가량: 100.2 g)의 생성물의 생성량을 비교하면, 실시예 1로부터 생성된 생성물 중 수소 조성은, 각각, 73.49% (PMMA) 및 94.47% (PET)인 반면, 비교예 3의 생성된 생성물 중 수소의 조성은 6%(수율: 11.1%)인 것으로 나타났다. 또한, 실시예 1은 반응 중 NaOH를 포함함으로써 이산화탄소가 카보네이트로서 포집되므로 이산화탄소 조성이 3.05% (PMMA) 및 2.13% (PET)로 현저히 낮은 반면, 비교예 3은 이산화탄소의 조성이 84%(수율: 150%)로 매우 높은 것을 확인하였다.

[0077] <실시예 2: 알칼리열처리(alkaline thermal treatment ATT)를 통한 플라스틱 (에폭시 수지) 가스화 공정>

[0078] 1 기압 조건에서, 세라믹 보트 반응기에 플라스틱 (에폭시 수지(C₂₁H₂₄O₄)) 0.1 g, NaOH 0.5 g, 및 H₂O 0.5 g을 넣은 후, 수증기를 유속 23 μL/분으로 공급하면서 100℃ 내지 950℃의 온도 범위 (승온 속도: 2℃/분)에서 반응을 수행하였다. 캐리어 가스로서 질소 가스(유속: 50 mL/분)를 사용하였다. 상기 사용된 에폭시 수지(C₂₁H₂₄O₄)의 구조식은 하기 화학식 1과 같다:

[0079] [화학식 1]

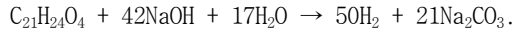


[0080]

[0081] 반응 중 에폭시 수지(C₂₁H₂₄O₄), NaOH, 및 H₂O의 반응식은 하기와 같으며, 반응물의 질량비는 C₂₁H₂₄O₄ : NaOH :

$H_2O = 1 : 4.94 : 0.9$ 이다:

[0082]



[0083]

그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 생성된 기체를 분석하였으며, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타냈다. 도 8 및 도 9는, 각각, 에폭시 수지($C_{21}H_{24}O_4$)로부터 생성된 가스 생성량 및 반응 온도에 따른 가스 생성 속도를 나타낸 것으로서, 700℃까지 승온하여 반응시킬 때 수소의 생성량은 66.21 mmol H_2 /g이고 수소 순도는 80.67%인 것으로부터 에폭시 수지($C_{21}H_{24}O_4$)의 알칼리열처리를 통한 수소 생성을 확인하였다.

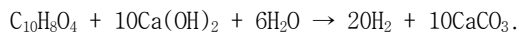
[0085]

<실시예 3: $Ca(OH)_2$ 를 이용한 ATT를 통한 플라스틱 (PET) 가스화 공정>

[0086]

1 기압 조건에서, 세라믹 보트 반응기에 플라스틱 (PET) 0.1 g, $Ca(OH)_2$ 0.4 g, 및 H_2O 0.4 g을 넣은 후, 수증기를 유속 23 μ L/분으로 공급하면서 100℃ 내지 600℃의 온도 범위 (승온 속도: 2℃/분)에서 반응을 수행하였다. 캐리어 가스로 질소 (유속: 50 mL/분)를 사용하였다. 반응 중 PET ($C_{10}H_8O_4$), $Ca(OH)_2$, 및 H_2O 의 반응식은 하기와 같으며, 반응물의 질량비는 $C_{10}H_8O_4 : Ca(OH)_2 : H_2O = 1 : 3.86 : 0.56$ 이다:

[0087]



[0088]

그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 생성된 기체를 분석하였으며, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타냈다.

[0089]

도 10을 참조하여 설명하면, $Ca(OH)_2$ 를 사용하였을 때 수소 생성량은 8.11 mmol/g이고 수소 순도는 83.66%이며 CO_2 생성량은 0.8039 mmol/g (CO_2 생성 비율: 8.29%)인 것을 확인하였으며, 이로부터 $Ca(OH)_2$ 를 사용하여 ATT 공정을 통하여 수소를 생성할 수 있는 것을 확인하였다. 도 11은 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타내는 것으로서, 550℃에서 가장 높은 수소 생성량을 나타냈으며, 최적 반응 온도 범위는 약 350℃ 내지 약 600℃인 것을 확인하였다. 또한, 도면에는 나타나지 않았으나 약 600℃ 이상 온도 범위에서 CaO_3 염의 열분해로 인하여 CO_2 생성량이 증가하는 것을 확인하였다. 알칼리로서 NaOH를 사용하였을 때도 약 750℃ 이상 온도 범위에서 Na_2CO_3 염의 분해로 인하여 CO_2 생성량이 증가하는 것을 확인한 바 있다. 이는, 알칼리 열처리 반응에 의하여 CO_2 가 발생하는 것이 아니며, 카보네이트 또는 바이카보네이트로 포집된 CO_2 가 열분해에 의해 재방출되는 것이다. 도 12는 SG를 통한 PET 가스화 공정의 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 그래프로서, 약 600℃ 내지 800℃의 고온에서 수소 가스가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0091]

<실시예 4: 플라스틱 및 알칼리 (NaOH) 질량비에 따른 ATT를 통한 플라스틱(PET 및 PMMA) 가스화 공정>

[0092]

1 기압 조건에서, PET 및 PMMA의 질량을 0.1 g으로 고정하고, NaOH의 질량과 H_2O 의 질량을 각각 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 및 0.5 g으로 변화시킴으로써 플라스틱(PET 및 PMMA)과 알칼리의 질량비를 1 : 1, 2, 3, 4, 및 5로 조절하여 반응을 수행하였다. 또한, 동일한 조건에서 알칼리를 첨가하지 않고 수증기 가스화(steam gasification, SG) 반응을 수행하였다. 이외의 반응 조건은, 수증기를 유속 23 μ L/분으로 공급하면서 100℃ 내지 700℃의 온도 범위 (승온 속도: 2℃/분)에서 반응을 수행하였으며, 캐리어 가스로 질소 (유속: 50 mL/분)를 사용하였다.

[0093]

그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 생성된 기체를 분석하였으며, 그 결과를 도 13 내지 도 15에 나타냈다. 도 13의 a를 참조하여 설명하면, PMMA는 NaOH의 질량이 증가할수록 수소 생성량이 다소 증가하였다. 도 13의 b를 참조하여 설명하면, PET는 PET : NaOH = 1 : 4에서 가장 높은 수소 생성량을 나타냈다. 도 14 및 도 15는, 각각, PMMA : NaOH 질량비 및 PET : NaOH 질량비에 따라 반응 온도에 따른 가스 생성속도를 나타낸 것으로서, PMMA 및 PET 모두 1 : 2 내지 1 : 5의 질량비에서, 질량비에 따라 온도별 생성량이 약간 변화하였으나 H_2 가 생성되는 반응 온도는 유사한 것을 확인하였다. 또한, 도 15의 a 및 b를 참조하여 설명하면, PET는 SG 반응 조건 및 PET : NaOH = 1 : 1 질량비의 ATT 조건에서, H_2 가 약 700℃ 이상의 고온에서 생성되는 것으로 나타나 수소 가스화 효율이 떨어지는 것을 확인하였다. 이는, 도 15의 c 내지 f의 나머지 PET : NaOH 질량비 조건의 수소 생

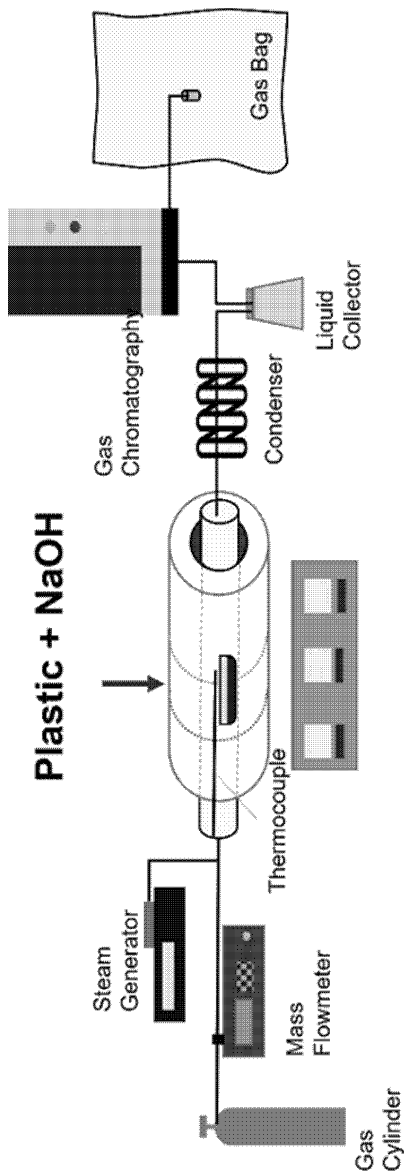
성 반응온도 범위(약 300℃ 내지 약 450℃) 보다 현저히 높은 값이다.

[0095] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

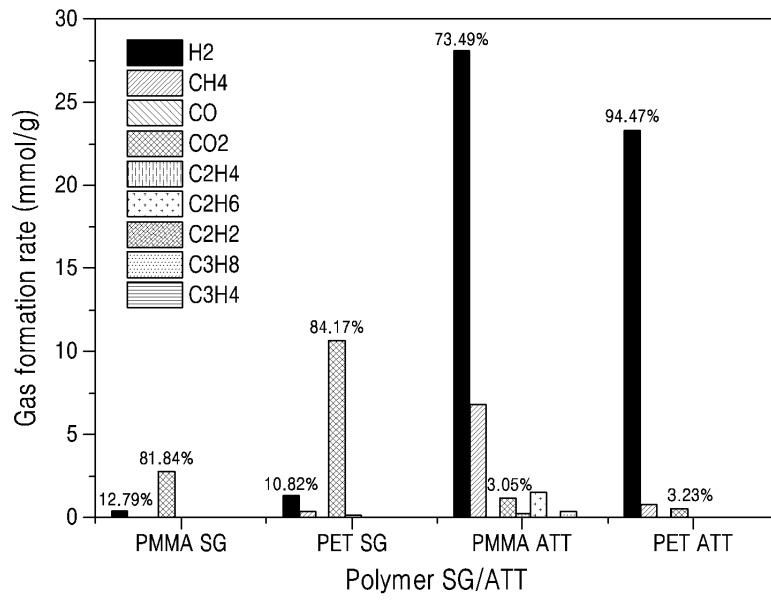
[0096] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

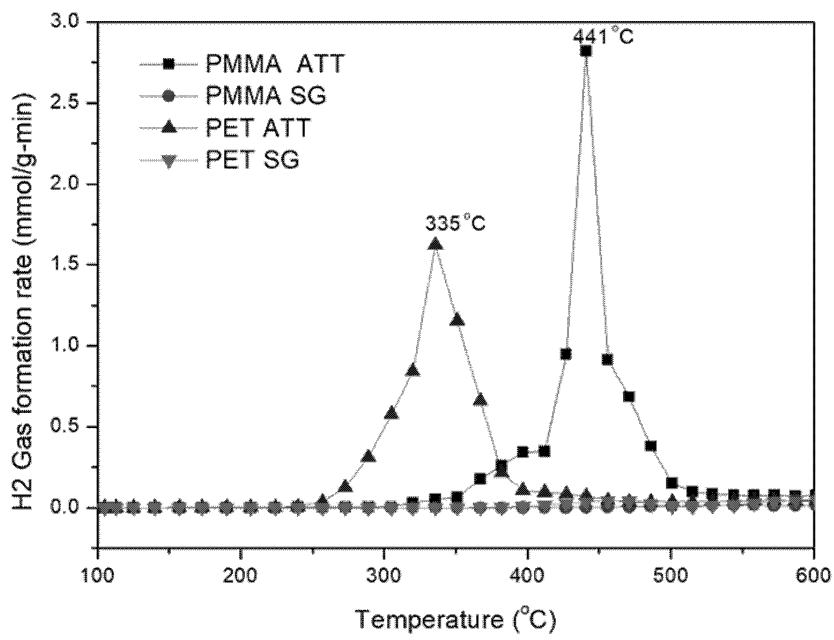
도면1



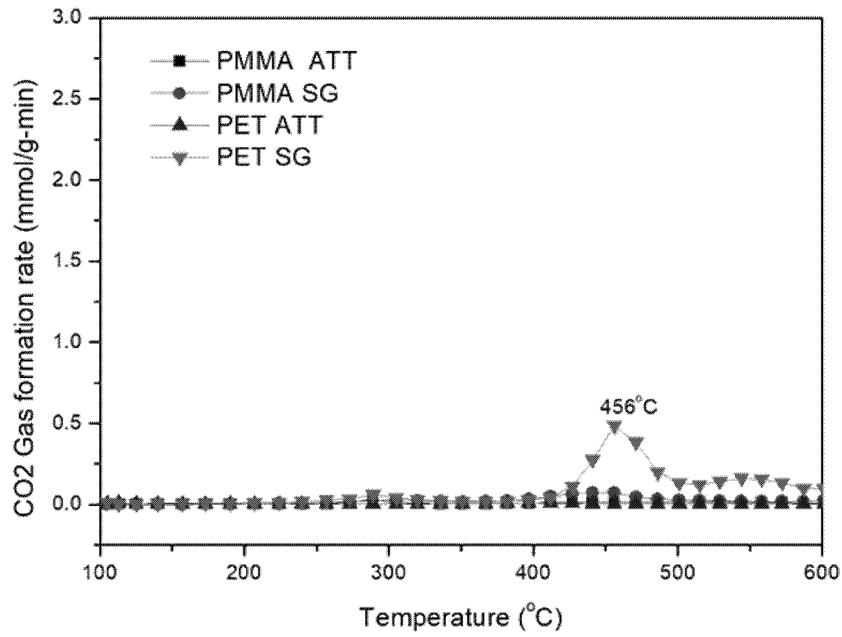
도면2



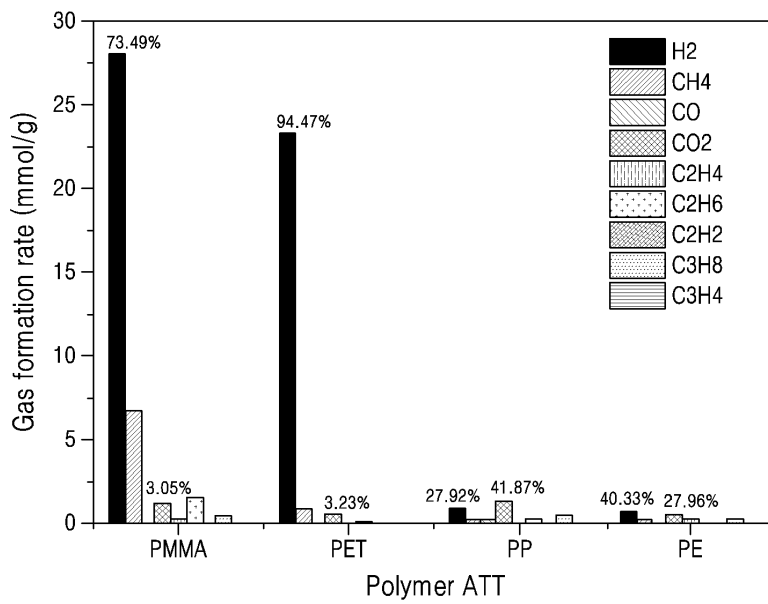
도면3



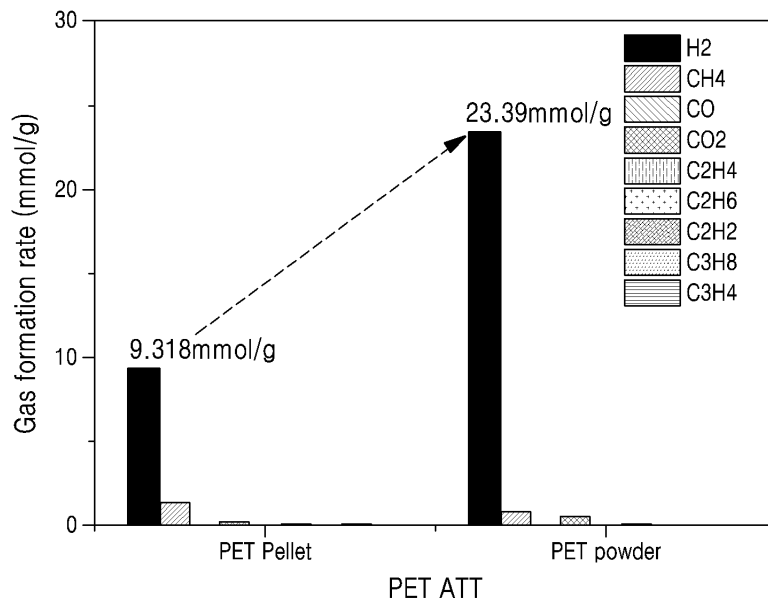
도면4



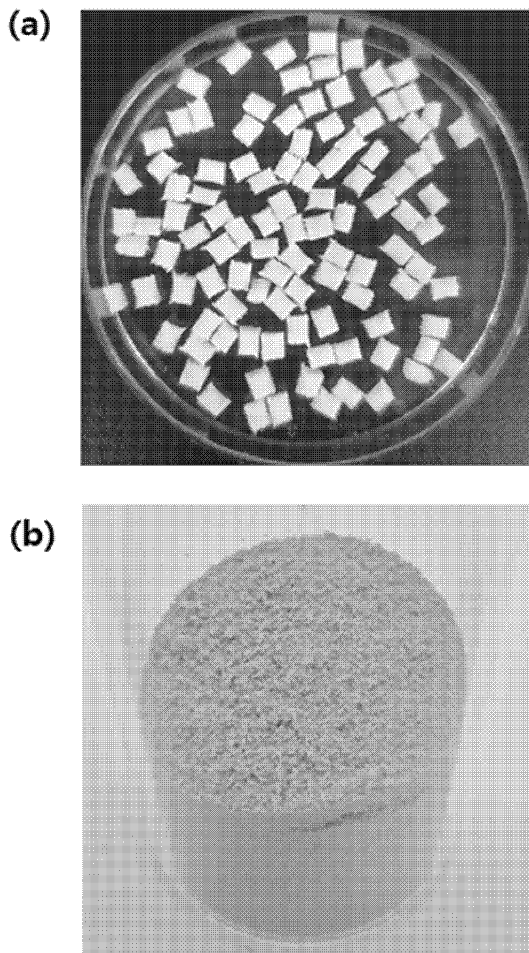
도면5



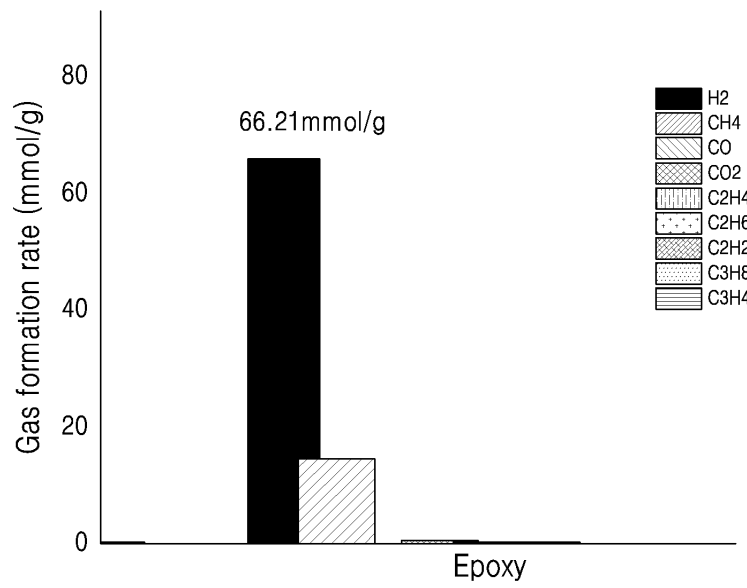
도면6



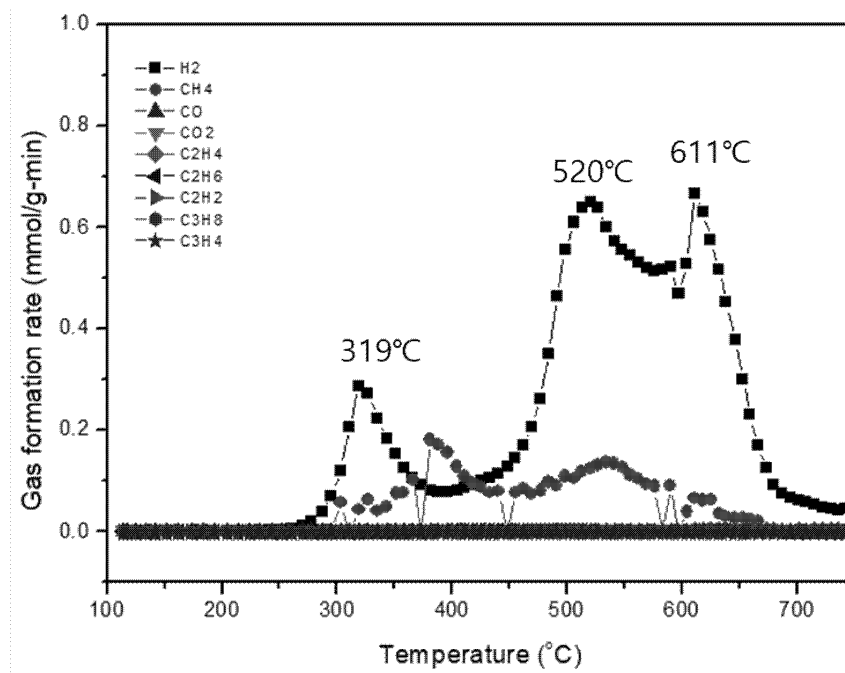
도면7



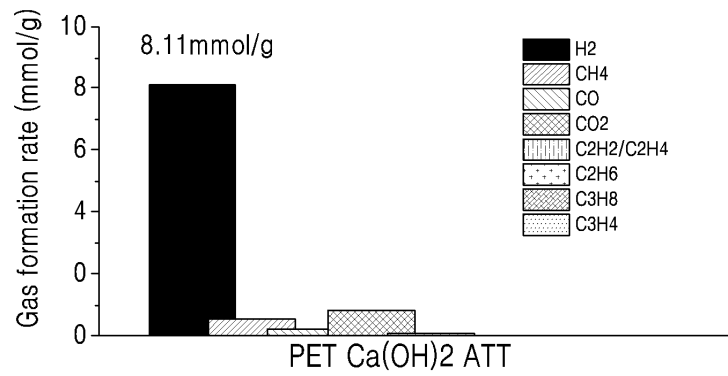
도면8



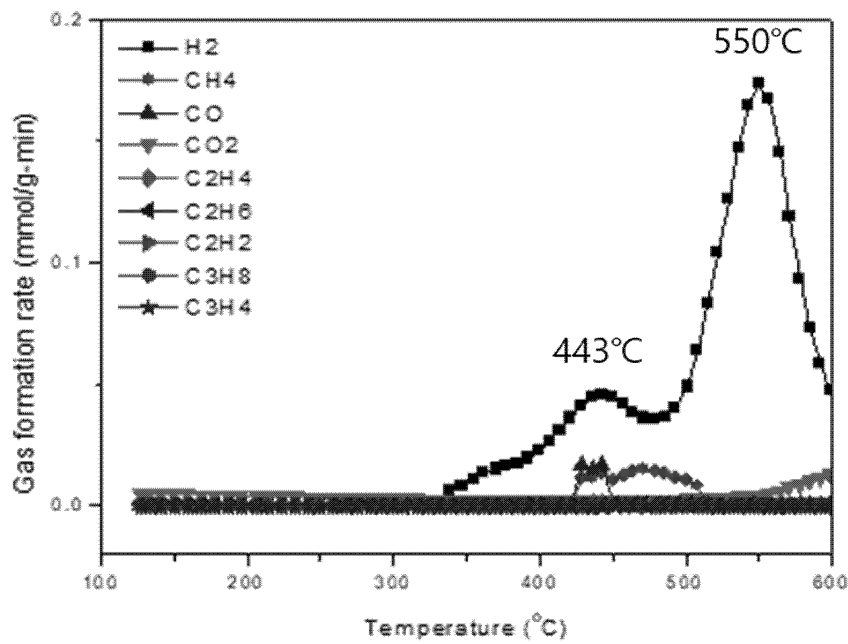
도면9



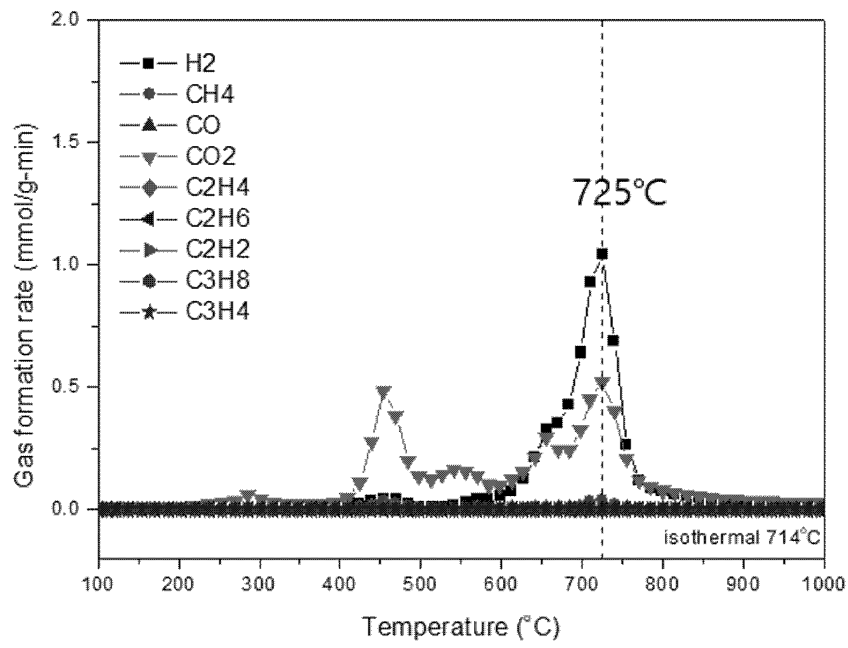
도면10



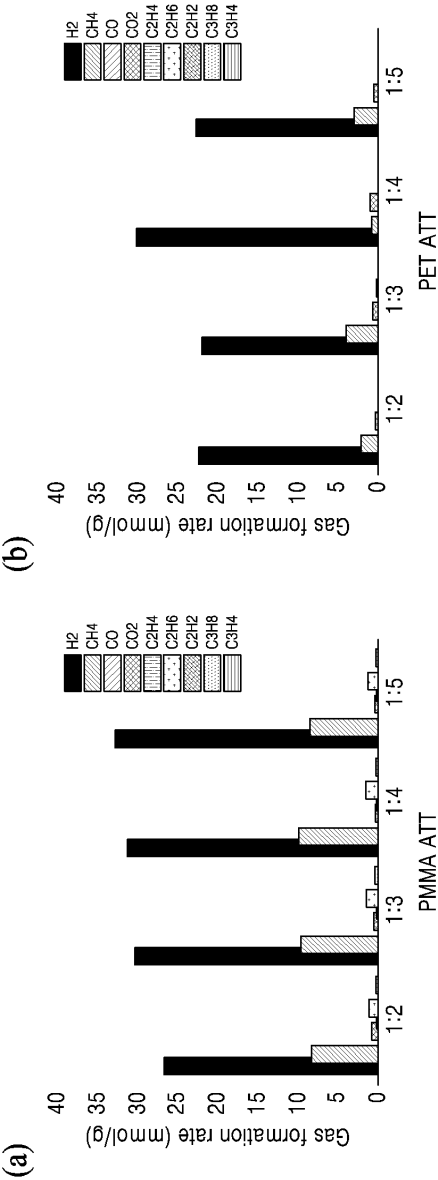
도면11



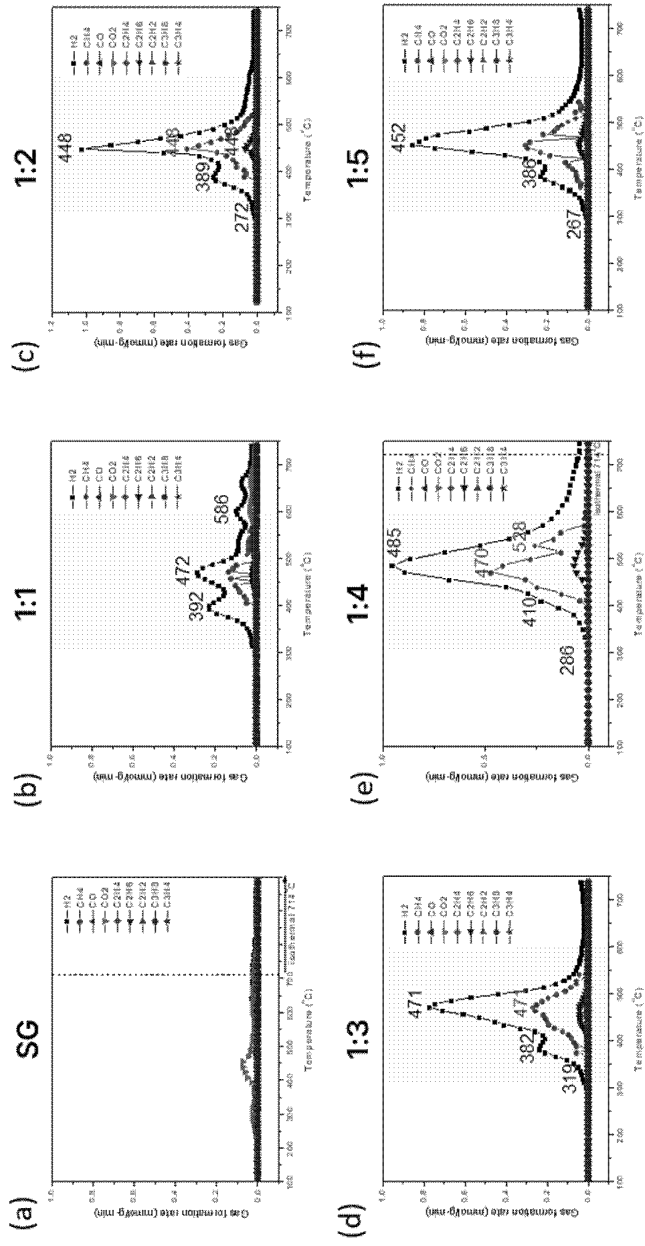
도면12



도면13



도면14



도면15

