

## 이산화탄소 기반 플라스틱 열분해 수소 생산 공정: 지속가능한 폐어망 재활용

김유림<sup>\*\*\*</sup> · 이슬기<sup>\*\*\*\*</sup> · 정성엽<sup>\*\*\*\*</sup> · 이재원<sup>\*†</sup> · 조형태<sup>\*†</sup>

\*한국생산기술연구원 친환경재료공정연구그룹

44413 울산광역시 중구 중가로 55

\*\*연세대학교 화공생명공학과

03722 서울특별시 서대문구 연세로 50

\*\*\*한국기술교육대학교 응용화학공학과

31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600

\*\*\*\*경북대학교 환경공학과

41566 대구광역시 북구 대학로 80

(2023년 8월 25일 접수, 2023년 10월 13일 수정본 접수, 2023년 11월 29일 채택)

## Carbon Dioxide-based Plastic Pyrolysis for Hydrogen Production Process: Sustainable Recycling of Waste Fishing Nets

Yurim Kim<sup>\*\*\*</sup>, Seulgi Lee<sup>\*\*\*\*</sup>, Sungyup Jung<sup>\*\*\*\*</sup>, Jaewon Lee<sup>\*†</sup> and Hyungtae Cho<sup>\*†</sup>

\*Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 55, Jongga-ro, Ulsan, 44413, Korea

\*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seoul, 03722, Korea

\*\*\*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,

1600, Chungjeol-ro, Cheonan, Chungnam, 31253, Korea

\*\*\*\*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Daegu, 41566, Korea

(Received 25 August 2023; Received in revised form 13 October 2023; Accepted 29 November 2023)

### 요 약

폐어망은 해양 플라스틱 폐기물의 50% 이상을 차지하며, 해양생태계를 파괴하는 주요 원인으로 지목되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 폐어망은 소각, 매립, 기계적 재활용 등의 방법으로 처리되고 있으나, 부가가치가 낮은 제품으로 재활용되며, 오염 물질을 배출한다는 한계가 존재한다. 하지만 플라스틱 고분자로 구성된 폐어망은 열분해 방법을 통해 처리할 경우, 합성가스 및 열분해유와 같은 유용한 자원으로 재활용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 기반에서 폐어망을 촉매 열분해하여 고순도의 H<sub>2</sub>를 생산하는 공정을 제안하였다. 제안된 공정은 다음 3단계로 구성된다. 첫째, 전처리 된 폐어망을 CO<sub>2</sub> 기반 하 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매 열분해 반응을 통해 합성가스 및 열분해유를 생산한다. 둘째, 생성된 열분해유를 연소시켜 열분해 반응의 에너지원으로 재사용한다. 마지막으로, 합성가스를 WGS (Water-Gas-Shift) 및 PSA (Pressure Swing Adsorption)를 통해 고순도의 H<sub>2</sub>로 전환한다. 본 연구에서는 제안된 공정의 열분해 결과를 일 반적인 열분해 조건인 기존 N<sub>2</sub> 기반 열분해 결과와 비교하였다. 시뮬레이션 결과, 폐어망 500 kg/h을 열분해 시 N<sub>2</sub> 기반에서는 2.933 kmol/h의 고순도 H<sub>2</sub>를, CO<sub>2</sub> 기반에서는 3.605 kmol/h의 고순도 H<sub>2</sub>를 생산 가능했다. CO<sub>2</sub> 기반 폐어 망 열분해에서 CO 생산이 향상되어 최종적으로 H<sub>2</sub> 생산량이 증대된 결과가 도출되었다. 또한 폐어망 열분해 시 CO<sub>2</sub> 기반에서는 공정 운전 과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 포집 후 활용함으로써, N<sub>2</sub> 기반 열분해에 비해 CO<sub>2</sub> 배출량을 89.8% 줄일 수 있었다. 연구 결과를 바탕으로 CO<sub>2</sub> 기반에서의 제안 공정은 폐어망 재활용과 더불어 친환경적인 수소 연료 생산이라는 목표를 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract** – Fishing net waste (FNW) constitutes over half of all marine plastic waste and is a major contributor to the degradation of marine ecosystems. While current treatment options for FNW include incineration, landfilling, and mechanical recycling, these methods often result in low-value products and pollutant emissions. Importantly, FNWs, comprised of plastic polymers, can be converted into valuable resources like syngas and pyrolysis oil through pyrolysis. Thus, this study presents a process for generating high-purity hydrogen (H<sub>2</sub>) by catalytically pyrolyzing FNW in a CO<sub>2</sub>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: j.lee@kitech.re.kr, htcho@kitech.re.kr

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.

environment. The proposed process comprises of three stages: First, the pretreated FNW undergoes Ni/SiO<sub>2</sub> catalytic pyrolysis under CO<sub>2</sub> conditions to produce syngas and pyrolysis oil. Second, the produced pyrolysis oil is incinerated and repurposed as an energy source for the pyrolysis reaction. Lastly, the syngas is transformed into high-purity H<sub>2</sub> via the Water-Gas-Shift (WGS) reaction and Pressure Swing Adsorption (PSA). This study compares the results of the proposed process with those of traditional pyrolysis conducted under N<sub>2</sub> conditions. Simulation results show that pyrolyzing 500 kg/h of FNW produced 2.933 kmol/h of high-purity H<sub>2</sub> under N<sub>2</sub> conditions and 3.605 kmol/h of high-purity H<sub>2</sub> under CO<sub>2</sub> conditions. Furthermore, pyrolysis under CO<sub>2</sub> conditions improved CO production, increasing H<sub>2</sub> output. Additionally, the CO<sub>2</sub> emissions were reduced by 89.8% compared to N<sub>2</sub> conditions due to the capture and utilization of CO<sub>2</sub> released during the process. Therefore, the proposed process under CO<sub>2</sub> conditions can efficiently recycle FNW and generate eco-friendly hydrogen product.

**Key words:** Waste-to-energy, Fishing net waste, Pyrolysis, Carbon dioxide, Hydrogen

## 1. 서 론

폐어망은 미세플라스틱의 주요 공급원으로써 해양 생물들이 섭취하는 문제를 일으키며, 유령 어업으로 인해 해양생태계를 파괴하는 주요 원인으로 지목된다[1]. 폐어망은 바다에 버려진 쓰레기의 절반 이상을 차지하며, 2019년 기준 약 80만톤이 바다에 직접 버려지거나 유실되어 해양 환경의 주요 문제로 대두되고 있다. 따라서 해양생태계 및 해양 환경 보전을 위해 폐어망의 처리 대책이 필요하다[2].

최근 폐어망으로 인한 해양 환경오염 문제를 해결하기 위해 폐어망을 매립, 소각, 기계적 재활용의 방법으로 처리하고 있다[3]. 하지만 기존의 방법들은 고부가가치 제품을 생산하지 못하는 한계와 더불어 CO<sub>2</sub>나 다이옥신, 다환 방향족 탄화수소(PAHs)와 같은 환경오염 물질들을 배출한다는 문제가 있다[4]. 기존 방법들의 한계를 극복하기 위해, 최근 폐플라스틱을 화학적 반응을 통해 열분해유, 순수 재생원료, 또는 연료 등의 고부가가치 제품으로 전환시킬 수 있는 화학적 재활용 방법에 대한 관심이 높아지고 있다[5]. 다양한 화학적 재활용 방법 중, 400~600 °C의 고온 및 무산소 조건에서 진행되는 열분해는 재활용하기 어려운 혼합 또는 오염된 플라스틱을 처리할 수 있는 장점이 있어 효과적인 폐플라스틱 처리 방법으로 주목을 받고 있다[6,7].

최근 열분해에 대한 관심이 증가하는 동향에 따라, 폐플라스틱 열분해를 통해 다양한 고부가가치 물질을 생산하고자 하는 연구가 활발히 수행되고 있다. Hamid 등은 폐플라스틱을 N<sub>2</sub> 분위기에서 열분해하여 경질유, 중질유, 왁스와 같은 다양한 성분의 연료유를 생산하는 공정을 설계하였다[8]. 그 결과, 제안된 공정은 연간 480만 달러의 순이익을 낼 수 있었으며, 제안된 공정이 폐플라스틱 처리 문제 해결 및 폐플라스틱 자원화가 가능함을 보였다. Kabir 등은 생활 플라스틱 폐기물을 N<sub>2</sub> 분위기 하 열분해하는 실험을 통해 19.97 wt%의 열분해유, 40.83%의 차르(char), 29.77 wt%의 합성가스를 생산했다[9]. 또한 그들은 위 실험 데이터를 바탕으로 열분해 공정을 모사한 후, 온도, 수분함량, 입자크기 등의 작동 변수를 최적화하여 열분해유 생산을 극대화했다. 그러나, N<sub>2</sub> 분위기에서 플라스틱 폐기물을 열분해할 경우 벤젠 유도체(벤젠, 톨루엔, 페놀, 스티렌 등) 및 다환 방향족 탄화수소(나프탈렌, 플루오렌, 피렌, 벤조푸란 등)와 같은 유해한 화학물질이 방출되어[10], CO<sub>2</sub> 분위기 하 열분해 연구가 새롭게 수행되고 있다. Lee 등은 PVC 열분해 시, N<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 반응 분위기에 따른 생성물의 수율을 비교하는 연구를 진행하였다[11,12]. 그 결과, CO<sub>2</sub> 분위기에서 휘발성유기화합물(VOCs)의 열분해가 촉진되어, CO<sub>2</sub> 분위기에서 열분해 가스의 수율이 더 높았다. 열분해 가스의 수율은 N<sub>2</sub> 분위기에서 60.9 wt%, CO<sub>2</sub> 분

기에서 68.8 wt%으로 도출되었다. 또한, CO<sub>2</sub> 분위기에서 벤젠 유도체가 더 적게 생성됨을 확인하였다. Lee 등은 PET를 산의 생성을 줄이고자 열분해 반응 조건을 달리 하는 실험을 진행하였다[13]. CO<sub>2</sub> 분위기에서 열분해 시 벤젠 유도체의 함량은 65.1 wt%에서 59.3 wt%로, 산의 함량은 9.4 wt%에서 6.9 wt%까지 감소하였다. Kwon 등은 자동차 페타이어의 주요 성분인 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 CO<sub>2</sub> 반응 분위기 하 열분해하여 재활용하였다[14]. 기존 열분해 공정은 상당한 양의 벤젠 유도체와 PAHs를 생성한 반면, CO<sub>2</sub>분위기 열분해 공정은 PAHs의 생성을 50% 가까이 줄였다.

폐플라스틱을 열분해를 통해 자원화하기 위한 다양한 이전 연구에도 불구하고, 아직 해결해야 할 부분이 존재한다. 기존 N<sub>2</sub> 기반 열분해 방법의 경우 상대적으로 낮은 반응 효율과 촉매 비활성화로 인해 공정 설계 시 열분해 생성물의 높은 수율을 얻을 수 없다. 또한 기존 열분해 방법은 벤젠 유도체 및 다환 방향족 탄화수소와 같은 환경 오염물질을 발생시키는 문제가 있다. 그러나, CO<sub>2</sub> 기반 열분해 방법은 촉매 비활성화 및 환경 오염 물질 발생의 문제를 해결할 수 있으나[15], 현재 대부분 회분식 반응기 기반 실험 연구에 국한되어 상용화 공정 개발에 대한 연구가 부족한 한계가 있다.

따라서, 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>를 활용한 폐어망 열분해를 통해 고순도의 H<sub>2</sub>를 생산하는 공정을 제안하며 독창성은 다음과 같다.

- 본 연구는 열분해 시 CO<sub>2</sub>기반에서 비활성화 문제가 최소화된 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매를 활용하여 열분해 공정을 설계함으로써, 기존 열분해 방법과 달리 촉매의 비활성화 문제를 최소화할 수 있다.
- 열분해 과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 포집 후 열분해의 퍼지가스로 재활용하는 공정을 설계하여, 환경 오염 물질 발생을 최소화시킬 수 있다.
- 상용화 공정을 설계하여 기존 실험 기반 연구와 달리 많은 양의 폐어망을 재활용 가능하며, 열분해 과정에서 생산된 열분해유를 열원으로 사용하여 기존 연구에 비해 공정 운전을 위한 외부 에너지 소비량을 줄일 수 있다.
- 본 연구에서 제안하는 공정은 플라스틱 폐기물인 폐어망을 CO<sub>2</sub>를 활용한 열분해를 통해 고순도 H<sub>2</sub>를 생산하므로, 해양생태계 파괴 및 탄소 배출 문제를 해결하는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

## 2. 공정 개요

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해를 통한 H<sub>2</sub> 생산 공정의 이점을 확인하기 위해, 퍼지가스로 N<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>를 활용하는 두 가지 공정을 제안한다. Fig. 1은 N<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해를 통한 H<sub>2</sub> 생



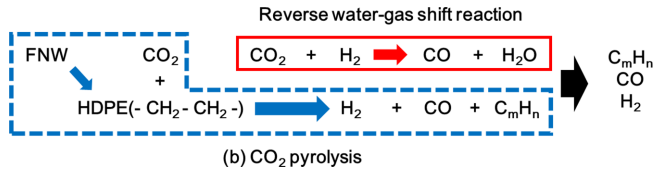


Fig. 4. FNW pyrolysis mechanisms under CO<sub>2</sub> condition.

반응을 진행하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 WGS 단계 중 저온 전이 반응 (low temperature shift, LTS)이 적용되었으며, 반응식은 다음과 같다(1) [18].



WGS 단계(LTS-300) 이후 PSA (pressure swing adsorption) 장치 (PSA-400)를 통해 H<sub>2</sub>가 고순도로 분리(Stream No. 404)되며, 남은 off-gas (Stream No. 405)는 연료로 재활용된다.

Fig. 3은 CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해를 통한 H<sub>2</sub> 생산 공정의 개략도를 나타낸다. CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 N<sub>2</sub> 기반과 달리 폐지 가스로 CO<sub>2</sub>가 활용되며, 폐지 가스 외부 투입량을 최소화하기 위해 열분해 연소 과정 및 WGS 단계 이후 CO<sub>2</sub>를 포집하고(Sep-400, Sep-500) 재사용하는 과정이 추가된다. 또한 CO<sub>2</sub> 기반 촉매 열분해

반응기 내에서는 N<sub>2</sub> 기반 조건과 동일한 메커니즘에 따라 열분해유 및 열분해 가스가 생성된다. 하지만 N<sub>2</sub> 기반과 달리, 폐어망 분해로 생산된 H<sub>2</sub> 일부가 주입된 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CO로 전환되는 RWGS (Reverse water-gas shift) 반응이 일어난다(Fig. 4) [17]. 이를 제외하고, CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 N<sub>2</sub> 기반과 같은 조건으로 운전된다.

### 3. 모델 개발

#### 3-1. 가정사항

본 연구에서는 제안된 공정을 모사하기 위해 상용 소프트웨어로 Aspen Plus V11.0를 사용했다. 열역학 방정식으로는 고온, 고압에서 기상-액상 시스템의 상거동을 예측하는데 적합한 Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식을 통해 구성 요소의 모든 물리적 특성을 추정하는 데 활용하였다[9,19]. 또한, 폐어망에 대해 선택된 엔탈피 및 밀도 모델은 HCOALGEN과 DCOALIGT를 활용하였으며[9], 공정 모사를 위해 다음과 같은 가정사항이 고려되었다.

- 전체 공정은 정상상태이다.
- 모든 반응기는 연속 반응기이며, 반응기의 내부 온도는 균일하다. 또한 모든 반응기는 등온 조건에서 작동한다.
- 폐어망은 HDPE 100%로 구성된다.

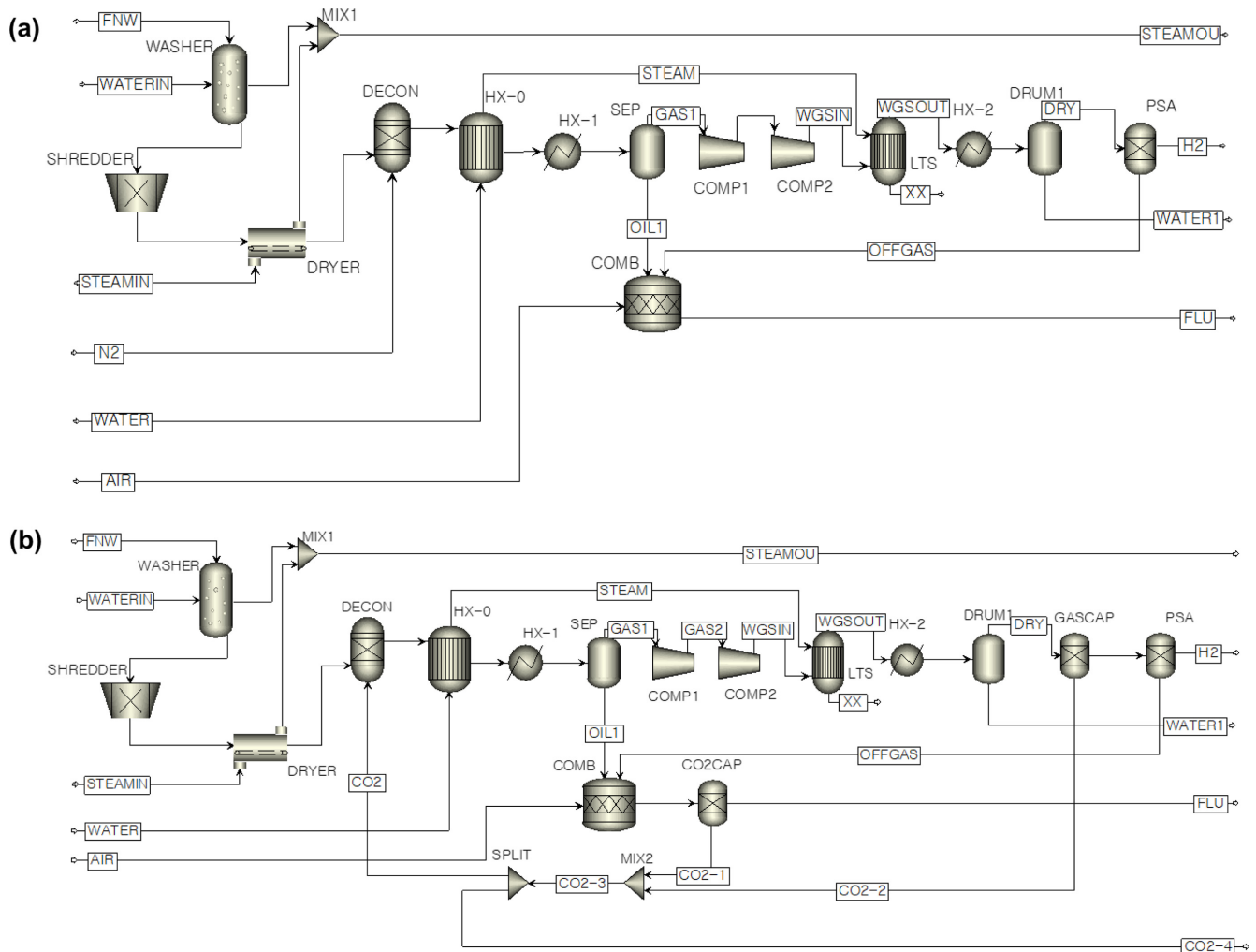


Fig. 5. Process model of the fishing net waste pyrolysis-based H<sub>2</sub> production process Aspen Plus V11.0; (a) under N<sub>2</sub> condition; (b) under CO<sub>2</sub> condition.

- 폐어망 열분해 결과는 액체 및 기체 상으로만 이뤄진다. 액체 상 성분은 C8~C40으로, 기체 상 성분은 CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>으로만 구성된다[15].
- CO<sub>2</sub> 포집 장치의 포집률은 90%이다[20].

### 3-2. 공정 모델링

Fig. 5는 Aspen PlusV11.0을 사용하여 모델링한 폐어망 열분해 공정 흐름도이다. 먼저 폐어망의 전처리 단계는 세척, 분쇄, 건조 순으로 진행된다. 세척 과정은 SWash모델을 사용했으며, 운전조건은 1atm, 35 °C로 설정하였다. 수거된 폐어망과 물을 질량 비율 1:1로 세척하였으며, 세척된 물의 5%가 폐어망 내 수분으로 포함됨을 고려하였다. 분쇄 과정에서는 세척된 폐어망을 Crusher 모델을 통해 지름 3 mm 이하의 작은 조각으로 분쇄하였다[8]. 이후 폐어망 건조 과정에서 Dryer 모델을 사용했으며, 폐어망 내 수분을 완벽하게 제거하기 위해 과열증기 1atm, 140 °C를 사용하였다[21]. 이에 따라 전처리 된 폐어망의 조성은 Table 1과 같으며, 유량은 500 kg/h이다.

전처리 이후 폐어망의 열분해 단계는 RYield 모델을 통해 모사하였으며, 이의 운전조건은 1atm, 600 °C로 설정하였다[15]. 여기서, RYield 모델은 실험 결과가 나와있는 경우 실험 데이터를 참고하여 공정을 모사할 때 사용된다. 또한, 열분해 단계에 주입되는 퍼지가스(N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)의 양은 모두 600 m<sup>3</sup>/h로 동일하게 설정하였다. 열분해 결과 합성가스의 조성은 Jung 등[15]의 실험 결과를 참고하여 Table 2와 같이 설정하였다.

전체 공정에 에너지 공급을 위한 열분해유 연소 단계(combustor)는 RStoic 모델을 사용하였으며, 운전 조건은 1atm, 600 °C로 설정하였다. 본 연구에서는 RStoic 모델을 C8~C40의 열분해 오일이 산소와 모두 반응하는 완전연소 반응을 모사하기 위해 사용하였다. 완전 연소를 위해 combustor에 주입되는 공기의 유량을 1.2의 AFR (Air to Fuel Ratio)로 설정하였다.

열분해 반응 이후 WGS 단계는 REquil 모델을 사용했으며, 운전 조건은 7.7barg, 210 °C로 설정하였다[18]. REquil 모델은 (1)의 열역학적 평형을 고려하여 추가 H<sub>2</sub>를 생산하고자 사용되었다. LTS 반응을 위해 주입되는 steam의 유량은 S/CO (Steam/CO) ratio를 기준으

**Table 1. Proximate, ultimate analysis of the pretreated FNW**

Parameter	Value	Unit
Proximate	Moisture	0.0 %
	Fixed Carbon	0.3 %
	Volatile Matter	99.7 %
	Ash	0.0 %
Ultimate	Carbon	85.7 %
	Hydrogen	14.3 %
	Nitrogen	0.0 %
	Oxygen	0.0 %

**Table 2. Composition of the syngas under N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> conditions**

Component	Pyrolysis gas under N <sub>2</sub> (mmol/h)	Pyrolysis gas under CO <sub>2</sub> (mmol/h)
H <sub>2</sub>	77.15	38.50
CO	0.55	57.85
CH <sub>4</sub>	9.40	8.95
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20.20	18.40
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.65	6.40

**Table 3. Model design parameters of the proposed models**

Equipment	Description	Aspen model
Washer	Temp 35 °C	Swash
	Pressure 1.013bar	
	Water to FNW ratio 1:1	
	Liquid-to-solid mass ratio 0.05	
Shredder	Temp 35 °C	Crusher
	Pressure 1.013bar	
	Reduce the size of FNW to less than 3mm	
Dryer	Pressure 1.013bar	Dryer
	Superheat 40 °C	
Pyrolysis	Temp 600°C	RYield (Reactor)
	Pressure 1.013bar	
	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> FNW pyrolysis	
Combustor	Temp 600 °C	RStoic (Reactor)
	Pressure 1.013bar	
	AFR ratio : 1.2	
LTS	Temp 210 °C	REquil (Reactor)
	Pressure 8.7bar	
	Steam-to-CO ratio : 3.0	
Purge gas capture	Temp 40 °C	Separator
	Pressure 8.7bar	
	Capture efficiency : 90%	
PSA	Temp 40 °C	Separator
	Pressure 8.7bar	
	H <sub>2</sub> purity : 99.999%	
	H <sub>2</sub> recovery : 79%	

로 설정하였다. S/CO ratio란 반응에 사용되는 steam의 양과 CO의 양의 비율로, 일반적으로 2~4로 설정한다. 이 기준에 따라, 본 연구에서는 LTS 반응에 사용되는 steam의 유량을 3의 S/CO ratio로 설정하였다.

마지막으로, 고순도 H<sub>2</sub> 분리를 위한 PSA 단계는 Separator 모델을 사용했으며, PSA를 통한 H<sub>2</sub> 회수율은 79%로 설정하였다[18]. 반응이 끝난 off-gas는 combustor로 들어가 연료로 사용되도록 공정을 모사했다. 또한 CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정 모델의 경우, 열분해유 연소 및 WGS 단계에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 포집하는 장치는 Separator 모델을 사용하였으며, 포집률은 90%로 설정하였다[18]. 개발한 공정 모델의 상세 조건은 Table 3과 같다.

## 4. 결과 및 분석

퍼지가스 종류에 따라 폐어망의 열분해 결과(조성, 수율 등)가 달라지기 때문에 앞서 제안한 두 모델을 활용하여 퍼지가스 종류에 따른 사례연구를 진행하였다. 퍼지가스 종류에 따라 첫 번째 사례는 퍼지가스를 N<sub>2</sub>로, 두 번째 사례는 CO<sub>2</sub>로 각각 설정하였다. 그리고 두 가지 사례연구를 진행하여 퍼지가스 종류에 따른 H<sub>2</sub> 생산량을 비교하였다.

### 4-1. 사례 1: N<sub>2</sub> 기반 결과

폐어망을 N<sub>2</sub> 기반에서 열분해할 경우, 합성가스 14.6% (CO 0.027 kmol/h, CH<sub>4</sub> 0.452 kmol/h, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.973 kmol/h, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0.368 kmol/h, H<sub>2</sub> 3.693 kmol/h), 열분해유 85.4%의 결과가 도출되었다. 또한, 생성된 열분해유의 연소 단계에서 3,876.9 kW의 열에너지를 얻을 수 있었다. 이때, 폐어망 열분해 과정에서 415.9 kW의 열에너지가 필요해, 열분해유 연소 단계에서 얻은 열에너지를 폐어망 열분

**Table 4. Specifications of the streams in the proposed process under N<sub>2</sub> condition (case 1)**

Stream	Fishing net waste (101)	Purge gas (N <sub>2</sub> ) (201)	Pyrolysis gas (204)	Pyrolysis oil (205)	WGS in (305)	WGS out (306)	PSA (402)	Off-gas (404)	Air (501)	Combust out (502)
T (°C)	35	35	600	35	35	210	40	40	35	600
P (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	8.7	8.7	8.7	1.013	1.013
Flow rate (kg/h)	500	664.9	1,164.9	418.8	717.9	727.9	5.8	723.0	7674.2	8,105.7
Component (wt%)										
CH <sub>4</sub>	-	-	0.43	-	1.00	1.00	-	1.00	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	1.56	-	3.74	3.74	-	3.77	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	0.58	-	1.51	1.52	-	1.53	-	-
H <sub>2</sub>	-	-	0.23	-	1.02	1.02	100	0.22	-	-
CO	-	-	4.32	-	0.09	0.02	-	0.03	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0.11	-	0.12	-	16.58
N <sub>2</sub>	-	100	57.88	0.02	92.64	92.58	-	93.19	76.7	72.60
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0.00	23.3	3.71
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0.01	-	0.15	-	7.11
Oil	-	-	37.52	99.98	-	-	-	-	-	-

해 과정에 충분히 공급할 수 있었다. 이후 생성된 합성가스 중 CO를 활용해 추가적으로 H<sub>2</sub>를 생산하는 WGS 단계에서, N<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해에서 CO가 소량 생성되어 WGS 단계를 통한 추가 H<sub>2</sub> 생산이 미미하였다. 그 결과, N<sub>2</sub> 기반에서의 제안한 모델을 적용할 경우 폐어망 열분해를 통해 총 2.933 kmol/h의 H<sub>2</sub>를 생산할 수 있었다. Table 4는 N<sub>2</sub> 기반에서의 폐어망 열분해 공정 내 흐름들의 조성을 나타낸다.

#### 4.2. 사례 2: CO<sub>2</sub> 기반 결과

CO<sub>2</sub> 기반에서 열분해 결과 합성가스 22.7 wt% (CO 2.783 kmol/h, CH<sub>4</sub> 0.429 kmol/h, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.884 kmol/h, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0.307 kmol/h, H<sub>2</sub> 1.838 kmol/h), 열분해유 77.3 wt%가 생성되었다. 열분해의 생성물을 첫 번째 사례와 비교하였을 때, CO<sub>2</sub> 기반에서 CO의 수율은 0.027 kmol/h에서 2.783 kmol/h으로 100배 이상 증가하였다. 이는 퍼지가 스로 주입한 CO<sub>2</sub>가 열분해 반응에 참여하여 Fig. 4의 RWGS (Reverse Water Gas Shift) 반응을 우세하게 겪어 추가적인 CO를 생산했기 때문이다. 또한, 생성된 열분해유의 연소 단계에서 3,681.8 kW의 열에너지를 얻을 수 있었다. 폐어망 열분해 과정에서는 371.4

kW의 열에너지가 필요하였다. 다음으로, 열분해유 연소 및 WGS 단계 이후 총 2,318.4 kg/h의 CO<sub>2</sub>가 배출되었다. 최근 가장 흔히 사용되는 아민 용액을 활용한 흡수 기반 CO<sub>2</sub> 포집 과정은 4.11 MJ/kgCO<sub>2</sub>의 에너지를 소비한다[22]. 따라서 배출된 CO<sub>2</sub>를 포집하는 과정에 총 2,638.2 kW의 열에너지가 필요하였으므로[23], 열분해유 연소 단계에서 얻은 열에너지를 폐어망 열분해 및 CO<sub>2</sub> 포집 과정에 충분히 공급할 수 있었다. 이후 생성된 합성가스 내 CO를 WGS 반응을 통해 96%의 전환율로 H<sub>2</sub>를 추가적으로 생산 가능했으며, 그 결과 제안된 공정을 통해 3.605 kmol/h의 H<sub>2</sub>를 생산할 수 있었다. 또한, 제안된 공정에서 포집한 CO<sub>2</sub>는 2,318.4 kg/h임에 반해 폐어망 열분해에 필요한 CO<sub>2</sub>는 1,049.6 kg/h로, 추가적인 CO<sub>2</sub> 투입 없이 공정이 운전 가능함을 확인하였다. Table 5는 CO<sub>2</sub> 기반에서의 폐어망 열분해 공정 내 흐름들의 조성을 나타낸다.

#### 4.3. 사례 1 및 2(N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) 결과 비교 분석

각 사례의 WGS단계 전후 합성가스 조성 결과는 Fig. 6과 같다. WGS 단계 전 폐어망 열분해를 통한 H<sub>2</sub>, CO의 생산량은 N<sub>2</sub> 기반에서 H<sub>2</sub> 3.693 kmol/h, CO 0.027 kmol/h, CO<sub>2</sub> 기반에서 H<sub>2</sub> 1.838 kmol/h,

**Table 5. Specifications of the streams in the proposed process under CO<sub>2</sub> condition (case 2)**

Stream	Fishing net waste (101)	Purge gas (CO <sub>2</sub> ) (201)	Pyrolysis gas (204)	Pyrolysis oil (205)	WGS in (305)	WGS out (306)	CO <sub>2</sub> capture (404)	PSA (406)	Combust out (502)	CO <sub>2</sub> capture (503)	Captured CO <sub>2</sub> (505)
T (°C)	35	35	600	35	282	210	40	40	600	600	358
P (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	8.7	8.7	8.7	8.7	1.013	1.013	1.013
Flow (kg/h)	500	1,049.0	1,549.0	416.5	1,330.4	1,330.4	175.6	7.3	7,832.4	6,580.4	2,318.4
Component (wt%)											
CH <sub>4</sub>	-	-	0.44	-	0.52	0.52	3.92	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	1.58	-	1.86	1.86	14.10	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	0.59	-	0.69	0.69	5.25	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	-	-	0.24	-	0.28	0.68	5.17	100	-	-	-
CO	-	-	4.98	-	5.86	0.24	1.81	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	100	65.28	0.20	79.60	88.43	66.99	-	17.76	2.11	100
N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	71.46	85.05	-
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	3.44	4.09	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	11.19	7.58	2.74	-	7.35	8.75	-
Oil	-	-	26.89	99.80	-	-	-	-	-	-	-



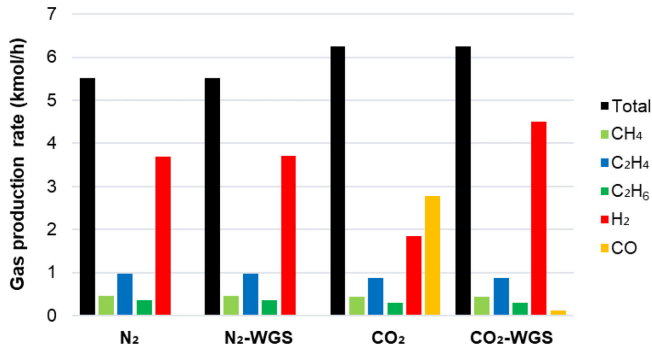


Fig. 6. Production rates of the gaseous effluents from pyrolysis and WGS process.

CO 2.783 kmol/h으로, CO<sub>2</sub> 기반에서 폐어망 열분해 시 더 많은 CO를 생산했다. CO<sub>2</sub> 기반 열분해 반응에서 1) RWGS로 인하여 CO가 더 많이 발생하였으며, 2) 캐리어가스로 사용된 CO<sub>2</sub>가 C<sub>3+</sub> 탄화수소 가스와 반응하며 환원되어 CO로 전환되었기 때문이었다 [15]. 이후 WGS 단계를 통한 추가 H<sub>2</sub> 생산에 있어, N<sub>2</sub> 기반에서 H<sub>2</sub> 3.713 kmol/h, CO 0.007 kmol/h, CO<sub>2</sub> 기반에서 H<sub>2</sub> 4.507 kmol/h, CO 0.113 kmol/h의 결과가 도출되었다. N<sub>2</sub> 기반과 달리, CO<sub>2</sub> 기반에서는 RWGS 반응으로 인해 추가적으로 생성된 CO가 WGS 단계를 통해 H<sub>2</sub>로 전환되었기 때문이었다.

각 사례의 CO<sub>2</sub> 배출량은 Fig. 7과 같다. N<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 외부로부터 N<sub>2</sub>를 지속적으로 주입할 뿐, 추가적인 CO<sub>2</sub> 포집 과정이 없었으므로 단위 수소생산 당 CO<sub>2</sub> 배출량이 188.6 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>이었다. 하지만, CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 외부 CO<sub>2</sub> 줄이기 위해 CO<sub>2</sub> 포집 및 활용 과정을 추가하여, 단위 수소생산 당 CO<sub>2</sub> 배출량이 15.4 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>로 N<sub>2</sub> 기반에 비해 89.8% 적었다. 또한, 포집한 CO<sub>2</sub>의 양이 폐어망 열분해에 필요한 양보다 1,268.8 kg/h 초과하여, 추가적인 CO<sub>2</sub> 공급 없이 공정 운전이 가능했을 뿐 아니라, 남은 고순도의 CO<sub>2</sub>를 추후 판매까지 할 수 있었다.

이와 같이 CO<sub>2</sub>기반에서 플라스틱 열분해를 진행할 경우 CO 수율 향상으로 인해 H<sub>2</sub> 생산량이 증대하여 상당한 이점이 있음을 확인했다. 또한, 지구온난화의 주원인 CO<sub>2</sub>를 폐어망 열분해에 사용함으로써, 최근 많은 주목을 받는 친환경적인 H<sub>2</sub> 생산에 도움이 될 것으로 기대된다. 본 공정은 폐어망 재활용과 더불어 환경 트렌드에 적합한 H<sub>2</sub> 연료 생산이라는 목표를 달성할 수 있을 것이다.

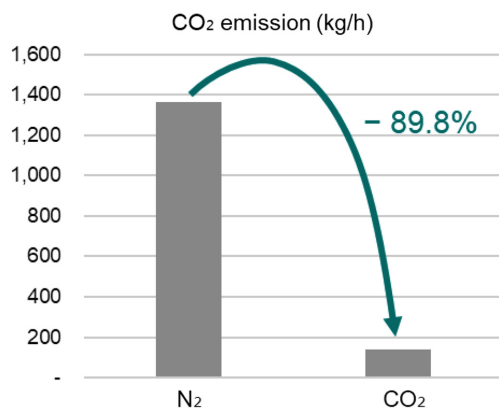


Fig. 7. Production rates of the gaseous effluents from pyrolysis and WGS process.

하지만 제안된 CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 투입된 폐어망이 500 kg/h임에 비해 H<sub>2</sub>를 9.014 kg/h 밖에 생산하지 못해, H<sub>2</sub> 수율이 1.80%에 불과하다. 버려지는 폐어망을 재활용할 수 있음에 환경적 의의가 있지만, 상용화를 위해선 철저한 경제성 평가를 수행해 폐어망으로 생산한 H<sub>2</sub>의 경제성을 높이는 과정이 필요하다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 플라스틱 폐기물인 폐어망과 CO<sub>2</sub>를 활용하여 고순도의 H<sub>2</sub>를 생산하는 공정을 제안하였다. 제안된 공정은 먼저 전처리 된 폐어망을 CO<sub>2</sub> 조건 하 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매 열분해 반응을 통해 합성가스 및 열분해유를 생산한 후, 생성된 열분해유를 연소시켜 열분해 반응의 에너지원으로 재사용하여 외부 에너지 소비량을 줄였다. 또한, 생산된 합성가스를 WGS (Water-Gas-Shift) 및 PSA (Pressure Swing Adsorption)를 통해 고순도의 H<sub>2</sub> 생산량을 증대시켰다. 그 결과, 본 연구에서는 폐어망 500 kg/h를 CO<sub>2</sub> 기반에서 열분해하여 3.605 kmol/h의 고순도 H<sub>2</sub>를 생산하였다. 기존 N<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정과 H<sub>2</sub>의 최종 생산 수율을 비교하였을 때 22.9% 향상된 결과가 도출되었다. 이는 CO<sub>2</sub> 기반 열분해에서는 CO<sub>2</sub>가 산화제로 작용하여 RWGS 반응을 통해 추가 CO를 생산했으며, 생산된 추가 CO가 WGS를 통해 추가 H<sub>2</sub>로 전환되었기 때문이다. 또한, 열분해유를 제안된 공정의 열원으로 재사용함으로써, 열분해유 연소로 생산한 열 3,681.8 kW를 폐어망 열분해 과정 및 CO<sub>2</sub> 포집 및 재활용에 필요한 열 3,009.6 kW에 충분히 공급 가능했다. 마지막으로, CO<sub>2</sub> 기반 열분해에서는 공정 운전 과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 포집 후 활용함으로써 N<sub>2</sub> 기반 열분해에 비해 CO<sub>2</sub> 배출량을 89.8% 줄일 수 있었다.

위 연구 결과는 플라스틱 폐기물인 폐어망과 CO<sub>2</sub>를 열분해에 사용하여 고부가가치 제품인 H<sub>2</sub>를 생산할 수 있는 경로를 제시해준다. 또한, 열분해유를 연소 공정에 사용하여 외부 에너지 소비를 최소화한 친환경 H<sub>2</sub> 생산 가능성을 제시한다. 이를 통해 CO<sub>2</sub> 기반에서의 제안 공정은 폐어망 재활용과 더불어 친환경적인 수소 연료 생산이라는 목표를 달성할 수 있을 것으로 기대된다. 하지만 제안된 CO<sub>2</sub> 기반 폐어망 열분해 공정은 현재 랩스케일 데이터를 기반으로 수행되었기 때문에 H<sub>2</sub> 수율이 1.80%에 불과하다. 상용화를 위해선 철저한 경제성 평가와 스케일업 연구를 추가적으로 수행해 폐어망으로 생산한 H<sub>2</sub>의 경제성을 높이는 과정이 필수적이다.

## 감 사

본 논문은 한국생산기술연구원 “화학산업 연속 제조공정 플랜트 레벨 지능화 플랫폼 기술개발(JH-23-0002)”의 지원으로 수행한 연구이며, 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(탄소배출 데이터베이스 및 예측모델 기반 탄소중립 엔지니어링 플랫폼 개발 및 적용 기술혁신사업, 00144098).

## Reference

- Kim, S., Kim, Y. T., Oh, L. S., Kim, H. J. and Lee, J., “Marine Waste Upcycling—recovery of Nylon Monomers from Fishing Net Waste Using Seashell Waste-derived Catalysts in a CO<sub>2</sub>-mediated Thermocatalytic Process,” *J. Mater. Chem. A*, **10**, 20024-

- 20034(2022).
2. [WAP] World Animal Protection, Ghosts Beneath the Waves, 76, (2018).
  3. Xu, D., Xiong, Y., Zhang, S. and Su, Y., "The Synergistic Mechanism Between Coke Depositions and Gas for H<sub>2</sub> Production From Co-pyrolysis of Biomass and Plastic Wastes via Char Supported Catalyst," *Waste Manag.* **121**, 23-32(2021).
  4. Cudjoe, D. and Wang, H., "Plasma Gasification Versus Incineration of Plastic Waste: Energy, Economic and Environmental Analysis," *Fuel Process. Technol.* **237**, 107470(2022).
  5. Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L. and Fraternali, F., "Recycling of Plastic Solid Waste: A State of Art Review and Future Applications," *Compos. Part B Eng.* **115**, 409-422(2017).
  6. Belden, E. R., Rando, M., Ferrara, O. G., Himebaugh, E. T., Skangos, C. A., Kazantzis, N. K., Paffenroth, R. C. and Timko, M. T., "Machine Learning Predictions of Oil Yields Obtained by Plastic Pyrolysis and Application to Thermodynamic Analysis," *ACS Eng. Au.* **3**, 91-101(2023).
  7. Jung, S., Lee, S., Dou, X. and Kwon, E. E., "Valorization of Disposable COVID-19 Mask Through the Thermo-chemical Process," *Chem. Eng. J.* **405**, 126658(2021).
  8. Hamid, K., Sabir, R., Hameed, K., Waheed, A. and Ansari, M. U., "Economic Analysis of Fuel Oil Production from Pyrolysis of Waste Plastic," *Austin Environ. Sci.* **6**, 1-8(2021).
  9. Kabir, M. J., Chowdhury, A. A. and Rasul, M. G., "Pyrolysis of Municipal Green Waste: A Modelling, Simulation and Experimental Analysis," *Energies*, **8**, 7522-7541(2015).
  10. Kwon, E. E., Kim, S. and Lee, J., "Pyrolysis of Waste Feedstocks in CO<sub>2</sub> for Effective Energy Recovery and Waste Treatment," *J. CO<sub>2</sub> Util.* **31**, 173-180(2019).
  11. Lee, T., Lee, J., Ok, Y. S., Oh, J. I., Lee, S. R., Rinklebe, J., Kwon, E. E., "Utilizing CO<sub>2</sub> to Suppress the Generation of Harmful Chemicals from Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride," *J. Clean. Prod.* **162**, 1465-1471(2017).
  12. Lee, T., Oh, J. I., T. Kim, Tsang, D. C. W., Kim, K. H., Lee, J. and Kwon, E. E., "Controlling Generation of Benzenes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Thermolysis of Polyvinyl Chloride in CO<sub>2</sub>," *Energy Convers. Manag.* **164**, 453-459(2018).
  13. Lee, J., Lee, T., Tsang, Y. F., Oh, J. I. and Kwon, E. E., "Enhanced Energy Recovery from Polyethylene Terephthalate via Pyrolysis in CO<sub>2</sub> Atmosphere While Suppressing Acidic Chemical Species," *Energy Convers. Manag.* **148**, 456-460(2017).
  14. Kwon, E. E., Yi, H. and Castaldi, M. J., Utilizing Carbon Dioxide as a Reaction Medium to Mitigate Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Thermal Decomposition of Styrene Butadiene Rubber, (2012).
  15. Jung, S., Choi, D., Park, Y.-K., Tsang, Y. F., Klinghoffer, N. B., Kim, K.-H. and Kwon, E. E., "Functional use of CO<sub>2</sub> for Environmentally Benign Production of Hydrogen Through Catalytic Pyrolysis of Polymeric Waste," *Chem. Eng. J.* **399**, 125889(2020).
  16. Weißbach, G., Gerke, G., Stolte, A. and Schneider, F., "Material Studies for the Recycling of Abandoned, Lost or Otherwise Discarded Fishing Gear (ALDFG)," *Waste Manag. Res.* **40**, 1039-1046(2021).
  17. Westerhout, R. W. J., Kuipers, J. A. M., Van Swaaij, W. P. M., "Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethylene and Polypropylene. Influence of Reaction Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 841-847(1998).
  18. Hong, S., Lee, J., Cho, H., Kim, M., Moon, I. and Kim, J., "Multi-objective Optimization of CO<sub>2</sub> Emission and Thermal Efficiency for On-site Steam Methane Reforming Hydrogen Production Process Using Machine Learning," *J. Clean. Prod.* **359**, 132133(2022).
  19. Ramzan, N., Ashraf, A., Naveed, S. and Malik, A., "Simulation of Hybrid Biomass Gasification Using Aspen plus: A Comparative Performance Analysis for Food, Municipal Solid and Poultry Waste," *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3962-3969(2011).
  20. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J. and Ramshaw, C., "Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review," *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 1609-1624(2011).
  21. Almohamadi, H., Alamoudi, M., Ahmed, U., Shamsuddin, R. and Smith, K., "Producing Hydrocarbon Fuel From the Plastic Waste: Techno-economic Analysis," *Korean J. Chem. Eng.* **38**, 2208-2216(2021).
  22. Kim, Y., Lee, J., Cho, H. and Kim, J., "Novel Cryogenic Carbon Dioxide Capture and Storage Process Using LNG Cold Energy in a Natural Gas Combined Cycle Power Plant," *Chem. Eng. J.* **456**, 140980(2023).
  23. Bao, J., Zhang, L., Song, C., Zhang, N., Guo, M. and Zhang, X., "Reduction of Efficiency Penalty for a Natural Gas Combined Cycle Power Plant with Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture: Integration of Liquid Natural Gas Cold Energy," *Energy Convers. Manag.* **198**, 111852(2019).

## Authors

**Yurim Kim:** Graduate student (Master degree), Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 04620, Korea; kyr0602@yonsei.ac.kr

**Seulgi Lee:** Undergraduate student, Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Seoul 03722, Korea; kwl9808@naver.com

**Sungyup Jung:** Assistant professor, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea; sjung001@knu.ac.kr

**Jaewon Lee:** Ph.D., Senior researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; j.lee@kitech.re.kr

**Hyungtae Cho:** Ph.D., Senior researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; htcho@kitech.re.kr