

반 회분식 반응기에서 polypropylene의 등온 및 비등온 열분해반응 특성

김승수[†] · 박찬진* · 김성현**

동해대학교 환경공학과

*시립인천전문대학 환경공학과

**고려대학교 화학공학과

(2001년 2월 16일 접수, 2001년 8월 22일 채택)

Isothermal and Non-isothermal Pyrolysis Characteristics of Polypropylene in Stirred Batch Reactor

Seung-Soo Kim[†], Chan Jin Park* and Sung Hyun Kim**

Department of Environmental Engineering, Dong Hae University, 119, Jiheung-dong, Dong Hae, Kangwondo 240-713, Korea

*Department of Environmental Engineering, Incheon City College, 235, Dohwa-dong, Nam-gu, Incheon 402-060, Korea

**Department of Chemical Engineering, Korea University, 1, 5-Ka, Anam-dong, Seongbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

(Received 16 February 2001; accepted 22 August 2001)

요 약

열중량 분석법을 이용하여 반 회분식 반응기에서 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min로 변화시키면서 polypropylene의 열분해반응 속도실험을 수행하였다. 미분법을 이용하여 polypropylene의 열분해 전환율이 1%에서부터 100%일 때까지의 활성화에너지 및 반응차수를 구하였다. 반응이 급격하게 진행되는 구간에서 활성화에너지는 208-288 kJ/mol까지 점진적으로 증가하였으며 반응차수는 0.01이었다. 반 회분식 반응기에서 반응온도를 410-430 °C로 변화시키면서 60분 동안 열분해반응 실험을 수행한 결과 반응온도가 증가할수록 생성된 열분해 오일의 양은 증가하지만 생성물의 탄소수 분포는 거의 일정하게 나타났다. 특정한 탄화수소화합물에 대한 선택성은 나타나지 않았다.

Abstract – Kinetic tests on pyrolysis of polypropylene were carried out by thermo gravimetric technique heating the sample at the rates of 0.5, 1.0, 2.0 °C/min in a stirred batch reactor. The activation energy and the reaction order were determined at conversions from 1 to 100%. The activation energies increased slowly from 208 kJ/mol to 288 kJ/mol and the reaction order was 0.01. Polypropylene was thermally cracked in a semi-batch reactor at 410-430 °C for 60 minutes. As the reaction temperature increased, the yields of product oil increased. However, the selectivity of specific hydrocarbons was not observed.

Key words: Polypropylene, Pyrolysis, Thermogravimetric Technique, Stirred Batch Reactor, Carbon Number Distribution

1. 서 론

국내에서 생산된 범용플라스틱은 1998년 기준으로 762만톤이었으며[1], 1997년 국내 polypropylene(PP) 생산량은 208만톤이었고, 이중 대부분은 사용 후 폐기물로 처리된다. 폐플라스틱을 처리하기 위해 일반적으로 많이 이용되는 방법은 매립, 소각 및 재활용 등이 있다. 국토의 면적이 좁은 국내 현실과 지방자치제 실시이후 폐기물을 처리하기 위한 매립지의 확보는 매우 어려운 실정이다. 폐플라스틱이나 폐윤활유와 같은 고열량을 가진 폐기물을 처리할 때 환경오염이 없고, 폐기물을 자원화하는 기술개발이 요구되면서 국내·외에서 열분해에 관한 많은 연구가 수행되고 있다[2-14]. 폐플라스틱을 재활용하는 방법으로는 물질적 재활용(material recycle)과 화학적 재활용(chemical recycle) 등이 있다. 물

질적 재활용의 대상이 되는 것은 일반적으로 가열하여 용융·재성형이 가능한 열가소성 플라스틱이며, 열경화성 플라스틱의 경우에는 분쇄해서 충전제로 이용하는 방법이 있다[6]. 그러나 최근 국내의 경제규모가 커지고 국민들의 생활수준이 향상됨에 따라 한 번 사용했던 물건을 회수하여 재사용 하는 것에 대한 인식이 좋지 않기 때문에 재활용실적은 매우 낮을 뿐 아니라 물리적으로 2차, 3차적인 재활용을 할 경우 최종적으로는 재활용품의 물리적인 특성 저하로 폐기물이 되므로 이것은 적극적인 처리방법이라고 할 수 없다.

화학적 재활용은 폐플라스틱을 중합전의 단량체(monomer), 석유화학 원료 또는 연료로 이용하는 방법이다[6-9]. 일반적으로 고분자를 단량체로 전환하는 경우 수율은 PET, Nylon, Urethane 등의 ester결합을 가진 중축합형 플라스틱의 경우에는 비교적 높지만, polyethylene과 polypropylene 등은 단량체 수율이 낮아서 단량체 재활용 방법으로는 부적합한 것으로 알려져 있다. 폐플라스틱을 열분해하였을 때 가장 큰 장점은 플라스틱의 종류 및 분해조건에 따라 정도의 차이는 있지만 열을 가하면 쉽게

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ks7070@dreamwiz.com

분해가 가능하며, 이때 생성된 오일과 가스는 연료로 사용 가능하다. 또한 소각과정과 달리 산소가 없는 조건 혹은 산소가 희박한 조건에서 반응을 시킴으로 대기오염 유발물질 등과 같은 2차 폐기물을 생성시키지 않는다. 이와 같은 장점들 때문에 polypropylene(PP)에 대한 다수의 열분해반응 특성에 대한 연구 결과가 발표되었다. 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer; TGA)에서 미량의 실험시료를 사용하여 열중량변화 곡선으로부터 미분법 혹은 적분법을 이용하여 반응의 활성화에너지 및 반응차수를 구하고 반응 메커니즘 연구를 위해 사용된다. 그러나 상용화된 열중량 분석기의 경우 thermocouple의 위치가 반응이 직접 일어나는 반응물 내부나 혹은 반응물 표면에 설치되어 있지 않아 온도에 따른 반응 특성을 연구할 때 반응이 일어나는 실제온도와 측정온도는 다소 차이가 날 수 밖에 없다. 플라스틱의 열분해반응 메커니즘 연구를 위해 반응온도 및 시간에 대한 영향을 살펴보아야 하는데, 시료 및 장치의 특성상 등온실험이 용이하지 않다. 지금까지 발표된 PP의 열분해반응에서 생성물에 대한 정량적 성분분석이 거의 이루어져 있지 않다. 본 연구에서는 반 회분식 반응기를 열중량 분석의 원리로 PP의 열분해반응 특성실험을 수행하였으며, thermocouple도 반응이 실제로 일어나는 반응물의 내부에 설치하여 반응온도를 조절하였다. 또한 열분해 생성물을 수집하여 생성물의 탄소수 분포에 따라 정량적으로 분석하였다.

본 연구는 열분해를 이용한 PP의 재활용을 위한 기초연구로서 열중량 분석법으로 가열속도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로부터 미분법을 이용하여 전환율 변화에 대한 활성화에너지변화 및 반응차수를 구하였다. 또한 반응온도(410-430 °C)의 변화에 따라 생성된 오일의 성분을 탄소수 분포에 따라 분석하여 열분해반응 특성을 고찰하였다.

2. 열분해반응

2-1. Polypropylene의 분해 반응 기구

Polypropylene은 결합과 해지 에너지가 낮은 결합으로된 고분자이고 열에 의해 주사슬이 절단되어 반응이 개시될 때 라디칼 연쇄반응으로 설명이 가능하다. Fig. 1은 polyethylene과 polypropylene의 분해 반응이 진행되는 과정을 나타낸 것이다[7, 10, 15]. 고분자의 주사슬은 불규칙하게 절단되며 β위치의 C-C 결합이 주로 깨지게 된다. 따라서 에틸-, 프로필- 라디칼이 생성되고 수소원자의 분해에 의해 에틸렌과 프로필렌으로 안정화된다. 열분해에 의한 주사슬의 절단으로는 해중합(depolymerization)과 임의의 위치에서 탄소결합이 분해되는 경우가 있다. 해중합의 경우 주로 단량체(monomer)가 생성되고, 임의의 위치에서 탄소결합이 분해되는 경우에는 열분해 생성물의 탄소수 분포가 커진다. Polypropylene의 경우 임의의 위치에서 탄소결합의 분해에 의해 순차적으로 저분자화 되기 때문에 단량체의 회수율이 낮다. 열분해반응에 의해 진행된 라디칼은 작은 올레핀의 결합으로 열분해 생성물을 생성하며 특정한 물질에 대한 선택성이 매우 낮고, 주로 포화 탄화수소 화합물을 생성한다. 열분해반응 온도 700-800 °C 부근에서는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 1,3-부타디엔, 메탄 및 수소 등을 생성하게 된다[7]. 열분해반응 조건에 따라 Diels-Alder 반응에 의해 첨가고리화 반응(cycloaddition reaction), 응축 반응(condensation reaction) 등을 거쳐서 중간체인 C₅, C₆의 cyclo-olefin을 형성한다. 다시 수소원자의 이동, 탈수소 반응에 의해 보다 안정한

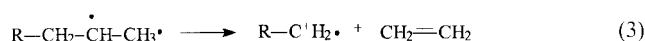
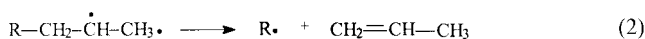
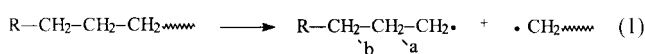


Fig. 1. Mechanism of depolymerization of polyethylene and polypropylene.

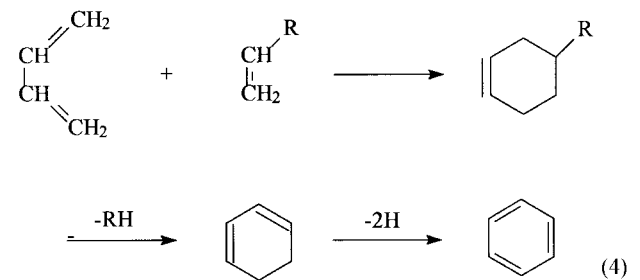


Fig. 2. Mechanism of Diels-Alder reaction.

화합물인 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족(aromatic) 성분의 탄화수소 화합물로 전환된다. 열분해반응에 의한 방향족 성분의 생성 기구는 Wheeler와 Wood에 의해 Fig. 2와 같이 제안되었다[16]. 중간체로서 생성된 cyclo-olefin도 Diels-Alder 반응에 의해 라디칼로 다시 분해되기도 하지만 일반적으로 탈수소 반응에 비해 활성화에너지가 높아서 쉽게 일어나지 않는다. 생성된 벤젠과 같은 aromatic 성분은 열분해반응 조건하에서 계속 결합과 반응을 하여 Biphenyl과 같은 물질을 생성한다[7, 17].

2-2. 활성화에너지 계산

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 고분자물질의 열분해반응에서 반응생성물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량변화로부터 총괄 반응 속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. 열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 활성화에너지, 반응차수 및 반응 속도 상수를 구할 수 있다. 본 연구에서는 아래 식 (5)에서 (dX/dt)와 1/T의 관계를 이용하여 고정된 전환율에서 polypropylene의 열분해반응 활성화에너지와 반응차수를 구하였다[2, 5].

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A(1-X)^n] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

여기에서 A: 빈도인자(min⁻¹)

n: 반응차수

E: 활성화에너지(kJ/mol)

R: 기체상수(8.314 J/mol · K)

T: 온도(K)

t: 시간(min)

X: 전환율

3. 실험

3-1. 실험시료

PP는 대표적인 열가소성수지로서 propylene을 중합하여 합성하며, 메틸기가 주사슬의 한쪽 방향에만 있는 isotactic polypropylene과 주사슬을 중심으로 대칭적으로 있는 atactic polypropylene이 있다. PP는 합성수지, 합성섬유, 테이프, 필름 및 파이프 등의 제조에 사용된다.

실험에 사용된 PP의 물성치들을 Table 1에 나타내었으며, 원소 분석결과와 H/C비를 Table 2에 나타내었다. H/C비는 연료의 고부가가치를 나타내는 척도로 사용되며, 실험에 사용된 PP의 H/C비가 2.03이었다.

Table 1. Characteristics of polypropylene used in this study

	\bar{M}_w	\bar{M}_n	T_g [°C]	ΔC_p [J/g · °C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g · °C]
PP ^a	209,200	52,800	-	-	165.11 ^b	107.29 ^b

^aDaelim Poly Co., LTD[PP-137].

^bMeasured by DSC[PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System].

Table 2. Elemental analysis of polypropylene

	Element(wt%)				H/C ratio
	C	H	N	S	
Polypropylene	85.20	14.40	-	0.31	2.03

3-2. 열중량 실험 및 생성물 분석

실험에 사용된 시료의 열중량 곡선으로부터 열분해반응 속도를 측정하기 위해 제작된 실험장치는 Fig. 3과 같다. 실험장치는 반 회분식 열분해 반응기, 온도·압력 조절장치, 열분해반응으로 생성된 기체를 응축시킬 수 있는 응축기, 응축기에 냉각유체를 공급하는 순환기(RBC-10, JEIO TECH), 기체의 양을 측정하는 습식가스미터(W-NK-1A, SINAGAWA CORP), 생성된 오일의 무게를 측정하는 저울(GT410, OHAUS), 무게를 실시간으로 기록할 수 있는 데이터 저장 시스템 및 생성된 오일을 분석하는 Gas Chromatograph(M600D, Young-Lin)로 구성되어 있다.

열분해실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

- (1) 부피가 1,000 ml인 열분해 반응기에 300 g의 실험시료를 주입한다. 1회 실험에 주입된 시료의 양은 모든 실험에 동일하다.
- (2) N₂를 반응기에 넣어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨다.
- (3) 교반기로 반응물을 교반시키면서 반응기의 온도를 올린다. 열분해반응이 진행되지 않는 0-300 °C까지의 승온속도를 10 °C/min로 상승시켰으며 300-500 °C의 온도범위 내에서 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시키면서 증가시킨다.
- (4) 응축기를 순환하는 유체의 온도는 0 °C로 고정시켜 열분해 생성물을 응축시킨다.

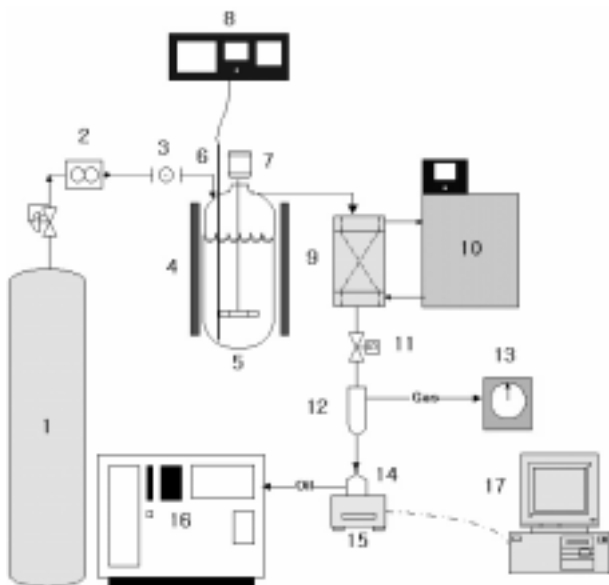


Fig. 3. Schematic diagram of pyrolysis reactor for thermogravimetric analysis.

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Nitrogen bomb | 9. Condenser |
| 2. Flowmeter | 10. Circulator |
| 3. Ball valve | 11. Solenoid valve |
| 4. Heater | 12. Cylinder |
| 5. Pyrolysis reactor | 13. Wet gas meter |
| 6. Thermocouple | 14. Reservoir |
| 7. Stirrer | 15. Balance |
| 8. Temperature, pressure and rpm controller | 16. GC |
| | 17. Computer |

(5) 응축된 오일은 저울 위에 있는 용기에 수집되며 누적되는 오일의 무게는 저울에서 나오는 RS-232C 신호를 컴퓨터와 연결하여 10초 간격으로 무게변화를 저장하였다. PP 열분해반응으로 생성되는 오일의 전환율(X)은 다음 식 (6)과 같이 정의하였다.

$$X = \frac{W}{W_0 - W_\infty} \quad (6)$$

여기서 W₀, W와 W_∞는 실험에 사용된 PP의 무게, 열분해반응으로 생성된 오일의 무게 및 PP를 500 °C까지 열분해하였을 때 반응기에 남아 있는 미반응물의 무게이다.

(6) PP를 열분해하여 생성된 오일성분과 탄소수 분포는 비등점분포를 이용하여 결정하였다. 분석에는 Gas Chromatograph(GC)를 사용하였으며 ASTM D 2887방법을 이용한 모사 증류를 통해 끓는점의 분포를 측정한다. 다음 Hewlett-Packard에서 제공하는 탄소수와 끓는점간의 자료 [18, 19]를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다.

3-3. Polypropylene 열분해 속도

Polypropylene(PP)은 고분자를 구성하는 단량체에 메틸기를 하나씩 포함하고있다. 본 연구에 사용된 시료의 질량평균분자량은 209,200이고 수평균분자량은 52,800이다.

반응압력 1기압하에서 열분해반응이 일어나는 300-500 °C의 온도구간에서 열분해반응기의 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시켰을 때 PP의 열중량 변화 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 열분해가 급격하게 진행되는 온도범위에서 승온속도가 작을수록 오일의 전환율이 급격하게 증가하였다.

PP의 단량체 탄소수는 C₃이며 열분해 가스 중에서 냉각기의 온도를 0 °C로 조절했을 때 응축되지 않는 가스의 양은 습식가스미터로 측정하였다. 냉각기를 통과한 가스의 양은 측정되지 않았다. 이것은 500 °C 이하의 저온 열분해반응에서 반 회분식 반응기를 사용하여 PP를 열분해할 경우 탄소수 C₄ 이하인 탄화수소 화합물로는 분해되지 않는 것을 의미한다. PP의 열분해반응은 승온속도가 0.5 °C/min일 때 387 °C에서 진행되기 시작하였으며 395-445 °C 온도범위에서 급격하게 일어났다. 본 연구를 수행하기 전에 자동차용 폐윤활유와 polystyrene에 대해 반 회분식 반응기를 사용하여 동일한 실험조건에서 열중량 실험을 수행하였다 [4, 5]. 승온속도를 0.5, 1.0과 2.0 °C/min로 유지했을 때 폐윤활유의 경우 열분해반응은 380 °C이상에서 진행되기 시작하였으며 400-460 °C 온도구간에서 급격하게 일어났다. PS는 360 °C에서 시작되었으며 365 °C 이상의 온도에서 분해반응이 급격하게 진행되었다. Fig. 4에서와 같이

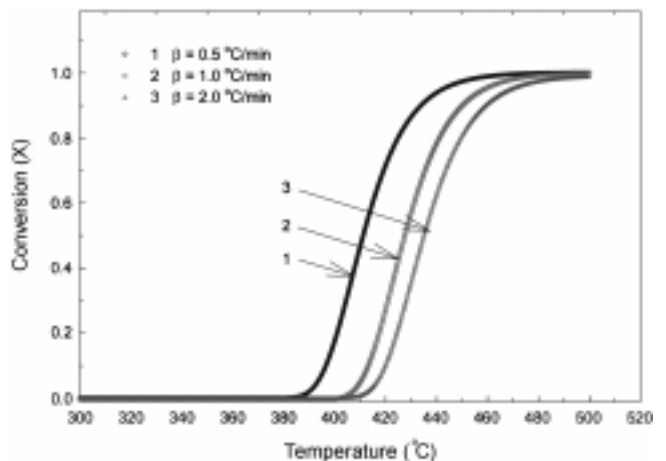


Fig. 4. Effect of different heating rates on the conversion for pyrolysis rate of polypropylene.

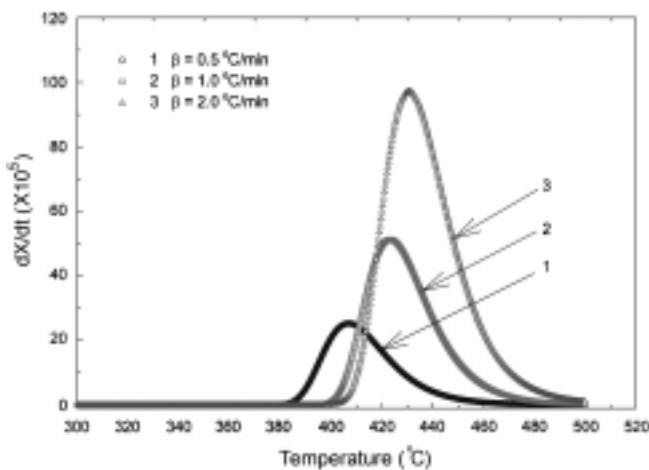


Fig. 5. Variation of the instantaneous reaction rate with temperature at different heating rates for pyrolysis of polypropylene.

PP는 PS 보다 약 20 °C 높은 온도에서 분해가 시작되었으며 폐유허유와는 비슷한 온도에서 분해 반응이 시작되었다. 그러나 PP와 PS는 분해반응은 급격하게 증가하는 경향을 나타냈지만 폐유허유의 열분해반응은 시작온도에서 점진적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 열중량 곡선에서 기울기 값은 온도 변화에 따른 생성 오일의 변화량을 나타낸다. 폐유허유, PS와 PP를 비교했을 때 각각의 승온속도에서 PS, PP와 폐유허유 순서로 큰 기울기 값을 나타냈다. 이것은 PS의 분해반응이 PP와 폐유허유 보다 더 좁은 온도범위에서 급격하게 진행된다는 것을 의미한다. 결과적으로 열분해반응에서 벤젠핵을 가진 PS가 메틸기를 가진 PP보다 낮은 온도에서 더 급격한 열분해반응을 일으켰다. Westerhout 등[20]의 연구에 의하면 열분해반응에서 곁사슬을 가진 고분자물질이 곁사슬을 가지고 있지 않은 것보다 낮은 온도에서 분해반응이 더 잘 진행된다고 발표하였다. 곁사슬을 가진 고분자물질 중에서도 분자량이 큰 곁사슬을 가진 고분자물질의 열분해반응이 더 낮은 온도에서 빠르게 진행되는 것을 실험결과로부터 확인할 수 있다.

Fig. 5는 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min였을 때 전환율 변화속도를 온도증가에 따라서 나타낸 것이다. 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 407, 423과 431 °C였으며, 이 값은 PS보다 약 30 °C 정도 높고 폐유허유보다 조금 낮은 온도이다[4, 5]. 이때 생성된 평균 오일의 양은 약 38%였다. 또한 실험결과로부터 PP의 열분해반응은 전환율이 5% 이상일 때 급격하게 진행되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 PP와 같은 고분자물질이 녹는점 이상의 온도에서 액상으로 존재하다가 열분해온도까지 도달하면 주사슬의 분해가 급속하게 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 각각의 승온속도에서 일정한 전환율일 때의 전환율 변화속도 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 로부터 계산된 활성화에너지를 나타낸 것이다. 활성화에너지는 열분해반응이 시작될 때부터 미소하게 증가하는 경향을 나타내며 전환율 변화에 따라 207.79-288.45 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. 이것은 폐유허유와 PS의 열분해반응과 마찬가지로 PP도 열분해반응이 진행될 때 비교적 분자량이 다양한 다성분으로 분해되고, 반응온도가 증가할수록 주사슬의 C-C결합이 활발하게 분해되는 것을 의미한다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 이유는 PP가 용융된 상태로 존재하다가 분해가 시작되면서 반응초기에는 비교적 탄소 길이가 짧은 탄화수소 화합물이 분해되고 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬에서 길이가 긴 탄화수소 화합물이 분해되고, 분해되는 양도 증가하기 때문이다. 그러나 PP의 활성화에너지 변화 폭은 PS와 폐유허유보다 적은 것을 확인할 수 있다. 활성화에너지는 식 (5)로부터 계

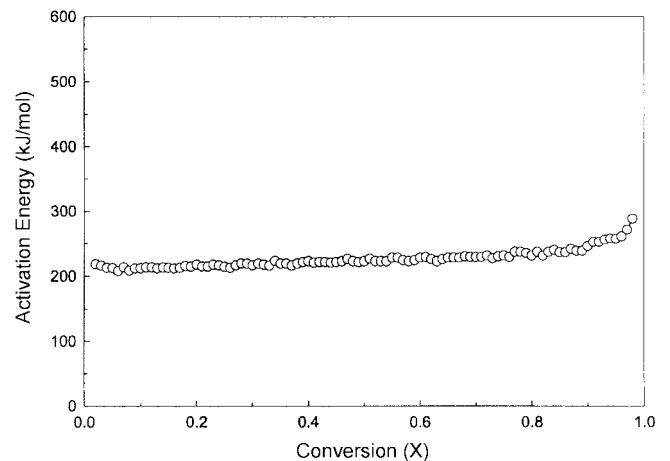


Fig. 6. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis of polypropylene.

산되는데 식의 물리적인 의미를 살펴보면 활성화에너지의 변화 폭이 작다는 것은 일정한 승온속도로 고정된 온도까지 올릴 때 PP이 분해가 시작된 시점 이후 온도가 증가해도 분해되는 양의 폭이 크게 증가하지 않는다는 것을 의미한다. 생성물의 성분을 GC로 분석한 결과 생성물은 특정한 탄화수소에 대해 선택성을 가지고 있지 않았으며 propylene 단량체들이 반복적으로 결합된 형태의 탄소수 분포를 나타냈다. 열분해 생성물의 분석결과 및 이에 대한 특성은 3-4절에 나타내었다.

본 연구에서 PP를 열분해했을 때 전환율 변화에 따라서 구한 활성화에너지의 평균값은 226.05 kJ/mol이었다. 이 값은 Wu 등[20]이 질소분위기에서 367-487 °C의 온도범위에서 계산한 값 184 kJ/mol 보다 조금 높은 값이고, Westerhout[20]이 400-440 °C의 온도범위에서 열분해반응 전환율이 70-90%일 때 계산한 값 244 kJ/mol보다 조금 낮은 값을 나타냈으며 Bockhorn 등[20]이 200-600 °C에서 전환율이 0-100%일 때 계산한 값 224 kJ/mol과 비슷한 값을 나타냈다.

식 (5)를 이용하여 미분법으로 활성화에너지, 반응차수 및 빈도인자를 구하는 방법은 여러 연구자들에 의해 시도되었다. 본 연구에서는 반 회분식 반응기를 이용한 여러 개의 열중량 변화 곡선으로부터 미분법을 이용하여 전환율이 일정할 때의 $\ln(dX/dt)$ vs. $1/T$ 의 관계를 이용하여 활성화에너지를 구하였다. 이때 식 (5)의 절편값인 $\ln[(1-X)^n]$ 로부터 Fig. 7을 그려서, 기울기로부터 반응차수(n)과 절편으로부터 빈도인자를 구하

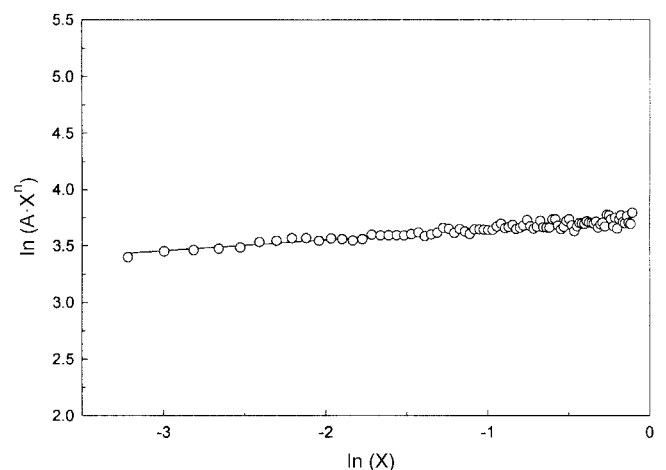


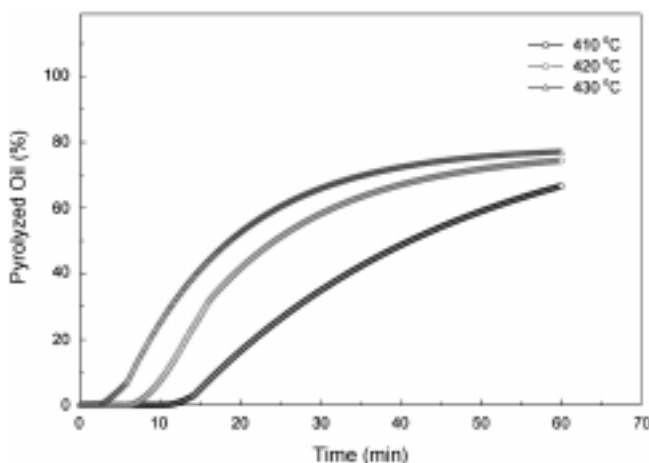
Fig. 7. Overall reaction order for pyrolysis of polypropylene.

Table 3. Kinetic parameters reported in literature for the pyrolysis of polypropylene[20]

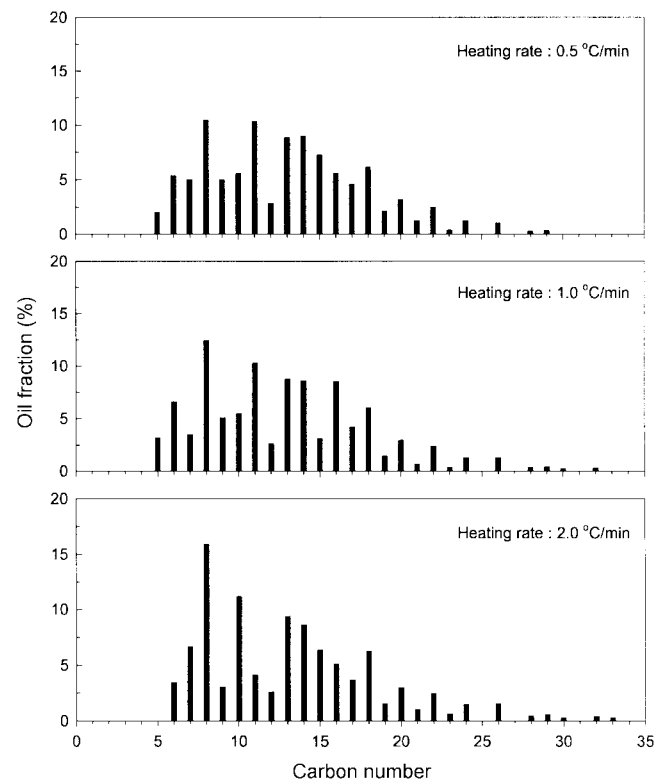
Authors	T(°C)	ζ (wt%)	n(-)	k_0	E_{act} (kJ/mol)
Bockhourn et al.	200-600	0-100	0.78	8.6×10^{11}	224
Wu et al.	367-487	-	0.90	6.3×10^{10}	184
Westerhout et al.	400-440	70-90	1	3.2×10^{15}	244
This study \bar{M}_w 209,200	300-500	0-100	0.01	42.08	208-288 avg. 221

였다. 이와같은 방법으로 열분해반응이 일어나는 전구간에서 활성화에너지 및 반응차수를 구한 연구는 시도되어진 바가 없다. Wu 등[20]이 질소분위기에서 367-487 °C의 온도범위에서 계산한 값이 0.90이었고, Westerhout [20]이 400-440 °C의 온도범위에서 열분해반응 전환율이 70-90%일 때 계산한 값 1이었고, Bockhorn 등[20]이 200-600 °C에서 전환율이 0-100%일 때 계산한 값 0.78 보다 낮은 값을 나타냈다. 본 연구에서 PP이 열분해될 때 생성된 오일의 전환율로부터 계산한 반응차수는 0.01이었으며 다른 연구자들과 다소 차이를 나타냈다. 이런 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 실험결과를 분석하는 방법에서 발생한 것으로 판단된다. 열중량 분석법으로부터 구한 반응차수 0.01은 polypropylene의 열분해반응이 0 차인 것을 의미한다. 이런 결과를 근거로 반응속도식을 유도하고 미분 반응기에서 반응온도와 시간을 변화시켜서 생성된 물질을 lumping하여 비교한 결과 반응속도식과 실험결과가 매우 잘 일치하였다[2]. 각각의 실험조건에 PP를 열분해했을 때 다른 연구자들이 구한 반응차수, 활성화에너지 및 빈도인자를 Table 3에 나타내었다.

온도변화에 따른 PP의 열분해 특성을 파악하기 위해 반응온도를 고정하고 후 생성되는 오일의 무게를 측정하고 생성물의 조성을 분석하였다. Fig. 8은 설정온도를 410, 420 및 430 °C로 고정하고 승온속도를 10 °C/min로 유지하여 각각의 온도에 도달한 후 시간 변화에 따른 PP의 열중량 곡선을 나타낸 것이다. DSC로 분석한 PP의 용융온도(T_m)는 165.11 °C이며, 용융온도 보다 더 온도를 올리면 PP는 액상으로 존재하다가 주사슬이 분해되기 시작한다. 설정된 열분해온도가 410 °C와 420 °C에서는 10분과 6분 후부터 열분해반응이 시작되었는데, 이것은 설정온도에 도달할 때까지 공급된 열량이 PP의 주사슬을 분해할 수 있을 정도로 충분히 공급되지 않기 때문이다. 열분해 온도 410 °C와 420 °C에서의 시간 지연은 이와 같은 이유 때문에 발생한 것으로 생각되며 430 °C에서는 설정온도에 도달했을 때부터 열분해반응이 진행되었다. 각각의 열분해 온도에서 1시간 동안 유지하였을 때 오일의 전환율은 66.62, 74.35 및 86.87%였다. 이때 생성된 오일의 탄소수 분석결과는 Table 4에 나타내었다.

**Fig. 8. Effect of temperature on the pyrolysis rate of polypropylene.****Table 4. Analysis of product oil for the pyrolysis of polypropylene - effect of temperature(410-430 °C)**

Temperature (°C)	Conversion (%)	C ₅ -C ₁₁ (%)	C ₁₂ -C ₂₅ (%)	>C ₂₅ (%)
410	66.62	41.10	57.34	1.56
420	74.35	40.91	56.15	2.94
430	86.87	42.16	54.18	3.66

**Fig. 9. Carbon number distribution of polypropylene upon heating rate change.**

3-4. Polypropylene 열분해 생성물의 성분 분석

Polypropylene(PP)의 열분해가 일어나는 300-500 °C 구간을 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰을 때 열분해반응 과정에서 생성된 오일의 성분을 Fig. 9에 나타내었다. PP의 열분해 생성물은 특정한 탄화수소 화합물에 대한 선택성을 갖지 않는 탄소수 분포를 나타내고있다. 본 연구에서 사용된 반 회분식 반응기에서 반응물이 열분해 온도에 도달한 시점부터 분해된 탄화수소 화합물은 반응기 밖으로 배출되고 분해되지 않은 반응물은 분해가 될 때까지 반응기내에 계속 존재하면서 온도가 올라가면 주사슬의 임의의 위치에서 분해가 된다. 따라서 승온속도가 낮을수록 동일한 온도에 도달하는 시간이 늦기 때문에 반응물이 반응기내에서 체류하는 시간이 길어지며 분해할 때 공급되는 열량도 증가하기 때문에 탄소수가 더 작은 탄화수소 화합물로

분해된다. 폐윤활유와 PS의 경우 위에서 설명한 내용과 같이 승온속도가 낮을수록 탄소수가 더 작은 탄화수소 화합물이 증가하는 경향을 뚜렷하게 나타냈다[2, 4, 5]. 그러나 PP는 Fig. 9에서의 결과와 같이 열분해 생성물이 체류시간에 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 반회분식 반응기에서 PP 열분해 생성물은 특정 탄화수소의 선택성이 거의 없고 분해생성물은 체류시간이 증가하여도 탄소수가 작은 탄화수소 화합물이 미소하게 증가하였다.

Table 4는 반응온도 410, 420 및 430 °C에서 1시간 동안 PP를 열분해했을 때 생성오일을 C₅-C₁₁, C₁₂-C₂₅와 >C₂₅로 구분하여 성분별 함량을 나타낸 것이다. 생성된 오일의 탄소수 분석결과에서 온도가 증가할수록 C₅-C₁₁의 함량은 미소하게 증가했지만 실험 및 분석오차를 감안한다면 그 차이는 무시할 수 있을 정도의 값을 나타냈다. 온도가 증가할수록 탄소수 C₁₂-C₂₅는 약간 감소하였고 C₂₅ 이상은 증가하였지만 절대량은 큰 차이가 없다. 폐윤활유와 PS의 경우 생성된 오일의 전환율과 C₅-C₁₁, C₁₁-C₂₅ 및 C₂₅ 이상으로 각각의 성분을 묶어서 탄소수를 고려했을 때 온도가 증가할수록 열분해속도가 빨라져 탄소수가 작은 탄화수소화합물로 분해될 수 있는 충분한 체류시간이 부족해서 C₅-C₁₁의 함량이 줄어드는 경향을 나타냈으나 PP 열분해 생성물은 이와 같은 경향을 나타내지 않았다[2, 4, 5]. 또한 PS의 경우에는 열분해 생성물 중에서 styrene 단량체나 이량체의 선택성이 매우 높은 특성을 나타냈다. 그러나 PP의 경우 온도나 체류시간 변화에 대해 특정물질의 선택성이 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

Polypropylene의 열중량 변화 특성을 파악하기 위하여 반 회분식 반응기에서 승온속도와 온도를 변화시키면서 열분해를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 반 회분식 반응기에서 승온속도를 변화시키면서 polypropylene의 열분해반응 실험을 수행하여 각각의 전환율에서 황성화에너지를 계산하였으며 황성화에너지는 전환율 변화에 따라 208-288 kJ/mol의 범위 내에 분포하였다. 황성화에너지는 전환율이 증가할수록 점진적으로 증가하였다. 실험값을 이용하여 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)는 0.01이었다.

(2) Polypropylene의 승온속도 변화에 대한 열중량 실험으로부터 생성된 오일의 탄소수 분석 결과 특정한 탄화수소화합물에 대한 선택성은 없었다.

(3) 반 회분식 반응기의 온도를 410 °C, 420 °C와 430 °C로 고정하여 열분해 실험을 수행하였을 때 각각의 온도에서 생성된 오일의 전환율은 66.62%, 74.35%와 86.87%였다. 생성된 오일의 전환율과 탄소수 분

석 결과를 고려했을 때 430 °C에서 C₅-C₁₁ 탄화수소 화합물의 함량이 가장 큰 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. Register of Korean Plastic Industries, Plastics Information(1999).
2. Kim, S.-S.: "Pyrolysis Characteristics of Waste Lubricating Oil, Plastics, and their Mixtures," Ph.D Thesis, Korea University(2000).
3. Kim, S.-S., Kim, S. H.: *FUEL*, **79**, 1943(2000).
4. Kim, S.-S., Yoon, W. L. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 828 (1999).
5. Kim, S.-S., Chun, B.-H., Park, C. J., Yoon, W. L. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 732(2000).
6. Kim, H. T., Song, B. S., Park, C. H. and Park, Y. H.: "A Study on The Generation and The New Technologies for the Recycling of The Commingled Plastics Waste," Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation(1996).
7. Choi, J. W.: *Polymer Technology*, **36**, September, 38(1996).
8. Brandrup, J.: "Recycling and Recovery of Plastics," Hanser Publishers(1996).
9. Scheirs, J.: "Polymer Recycling," JOHN WILEY & SONS(1998).
10. Liebman, S. A. and Levy, E. J.: "Pyrolysis and GC in Polymer Analysis," MARCEL DEKKER, INC(1984).
11. Hong, S. J., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 515(1999).
12. Park, Y.-G., Choi, B.-S., Oh, J.-J., Lee, S.-W. and Yi, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 103(2000).
13. Kong, S. N. and Bae, H.-K.: *HWAHAK KONGHAK*, **5**, 179(1967).
14. Kim, Y. S., Hwang, G. C., Bae, S. Y. and Yi, S. C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 161(1999).
15. 三方信行: 省エネルギー, **46**(4), 50(1994).
16. Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S.: "Organic Chemistry," 5th Ed.(1993).
17. 西尾末廣, 上野晃史, 大北博宣, 角田範義: 觸媒(Japan), **36**(5), 342 (1994).
18. ASTM D 2887, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography"
19. Lintelmann, K. A.: "Heavy Oils(Natural and Refined)," *Analytical Chemistry*, **67**(12), 327(1995).
20. Westerhout, R.: "Recycling of Plastic Waste by High Temperature Pyrolysis," Ph.D Thesis(1998).