

폴리프로필렌 수지 이용 연료유 생성을 위한 열분해 반응에서 제올라이트계 촉매의 영향

박영철[†] · 최주홍 · 오세희

경상대학교 생명화학공학과/공학연구원
660-701 경남 진주시 가좌동 900
(2011년 12월 26일 접수, 2012년 3월 27일 채택)

The Effects of Zeolite-Type Catalysts on the Pyrolysis Reaction of PP to Produce Fuel-oil

Young-Cheol Bak[†], Joo-Hong Choi and Se-Hui Oh

Department of Chemical & Biological Engineering / Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea
(Received 26 December 2011; accepted 27 March 2012)

요 약

폐 플라스틱을 이용한 연료유 생산 공정을 위한 폴리프로필렌(PP) 수지에 대한 열분해 반응 실험을 하였다. 질소 분위기에서 상온에서 650 °C까지의 비등온 조건에서의 열분석기와 420 °C 등온에서의 Pyrolyser GC-mass 분석기, 420 °C의 배치형 반응기에서 무촉매반응과 천연제올라이트, 폐 FCC 촉매, ZSM-5 등의 제올라이트 계 촉매를 사용한 열분해 실험이 행하여졌다. TGA 실험에서 PP 수지의 열분해반응은 330 °C 부근에서 시작되어, 497 °C에서 완결되었다. 촉매반응에서 제올라이트 계열 촉매는 폐 FCC 촉매 > 천연제올라이트 > ZSM-5 > PP의 순으로 열분해 반응속도를 높이는 데 유효하였다. 열분해가 완료되는 온도도 폐 FCC 촉매 첨가 시 가장 낮게 나타났다. PY-GC. mass 실험에서 PP 수지만의 경우에서보다 촉매가 첨가됨에 따라 탄소 수가 낮은 생성물이 생성되는 것을 알 수 있었다. ZSM-5 촉매나 폐 FCC 촉매 첨가 시 특히 낮은 탄소 수의 생성물이 많이 생성되었다. 회분식 반응기에서 초기 오일생성율은 폐 FCC 촉매 첨가 시 가장 높지만, 최종 오일전환율은 천연제올라이트 첨가 시가 폐 FCC 촉매 첨가 시보다 2% 정도 높았다. 탄소분석에서도 폐 FCC 촉매 첨가가 경유 성분이 주성분으로 요구되는 연료유 제조에 우수 하였다.

Abstract – The effects of zeolite-type catalysts addition on the thermal decomposition of the PP resin have been studied in a thermal analyzer, a Pyrolyser GC-mass, and a small batch reactor. The zeolite type catalysts tested were natural zeolite, used FCC catalyst, and ZSM-5. As the results of TGA experiments, the pyrolysis starting temperature for PP varied in the range of 330~360 °C according to the heating rate. Addition of the zeolite type catalysts in the PP resin increased the pyrolysis rate in the order of used FCC catalyst > natural zeolite > ZSM-5 > PP resin. Adding the used FCC catalyst in the PP reduced most effectively the pyrolysis finishing temperature. In the PY-GC. mass experiments, addition of zeolite type catalysts decreased the molecular weight of pyrolyzed product. In the batch system experiments, the mixing of used FCC catalyst enhanced best the initial yield of fuel oil, but the final yield of fuel oil was 2% higher in the case of mixing of natural zeolite. Also in the carbon number analysis, used FCC catalyst was the most useful one in this experiments for fuel oil.

Key words: PP, Pyrolysis, Fuel Oil, Zeolite Type, TGA, PY-GC. Mass

1. 서 론

플라스틱 종류는 다양하나 상업적으로 대량 이용되는 플라스틱은 HDPE, LDPE, PP, PVC, PS, ABS, PET 등이다. 이들 수요량은 2000년 이전까지는 PP>HDPE>PVC>LDPE>PS>ABS>PET 순이었으나, 2006년 재활용품 중 플라스틱 세부발생 현황은 PET>HDPE>PS>

LDPE>PP>PVC>기타 순으로 PET 점유가 급속히 증가되는 것을 알 수 있다. 그러나 아직까지 PP 1인당 하루 배출량은 2.2(g/일/인)을 유지하고 있다[1]. 폐플라스틱은 원자재로 다시 재생하여 사용하거나, RPF 형태로 만들어 연소나 가스화 등 열에너지원으로 사용되고 있다. 폐플라스틱의 유회는 폐기물 처리와 대체연료의 생산이라는 두 가지 면에서 매우 바람직한 공정이라 할 수 있다. 폐플라스틱의 열분해 유회반응은 반응최종온도와 가열속도에 따라서 생성되는 오일의 성상이 달라진다. 즉 폐플라스틱의 열분해 온도는 동일한 종류의 수지 원료라도 사용 첨가제의 종류, 고분자화 정도 등에 따라 차이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

[‡]이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

를 보인다.

페비닐의 오일화 방법을 원리에 따라 구분하면 무촉매 열분해, 무촉매 열분해 후 생성물에 대한 촉매 접촉분해, 촉매접촉 열분해, 수소화분해, 수증기 개질(가스화), 산화분해 방법으로 구분된다. 페플라스틱을 무촉매 열분해하는 경우 열분해 생성물은 탄소수가 큰 파라핀, 올레핀 화합물이 생성되며 왁스 성분이 포함되므로 응축관을 막히게 하고 상온에서 고상을 나타낸다. 따라서 페플라스틱의 유화 열분해 반응에는 생성물 중 왁스 성분과 같이 탄소수가 큰 물질을 탄소수가 보다 적은 유분으로 경질화하기 위하여 촉매의 사용은 필수적이다.

촉매접촉 액상 분해공정에서는 촉매작용으로 반응온도가 상당히 낮아지나, 촉매가 녹은 고분자 물질로 둘러 싸여 있어 탄소 침적이 심하여 촉매가 빠르게 활성이 저하되므로 촉매를 일회 밖에 사용하지 못한다. 경제성을 지닌 촉매 개발을 위하여 실리카-알루미나계열 촉매, 석탄회를 이용한 촉매, 폐 FCC 촉매 등 촉매 이용에 대한 다양한 연구가 진행되었다. 여러 연구자들의 연구를 살펴보면 Vasile 등[2]은 스크류형반응기에 혼합플라스틱(HDPE 24%, LDPE 39%, PP 21.5%, PS 10%, ABS 4%, PET 1.5%)을 사용한 HZSM-5, PZSM-5 촉매 열분해 반응 실험에서 촉매반응의 경우 기체 생성물을 높였으나, 비촉매 반응 시의 600~700 °C 반응 수율을 400~450 °C 구간에서 얻을 수 있었다. Pinto 등[3]은 PE와 PP, PS을 단독이나 혼합한 시료를 회분식 반응기에서 실험한 결과 PE가 존재할 경우 alkane 함유량이 증가하고, PS의 경우 aromatic 성분이, PP는 alkene 성분이 증가하는 경향이 나타났다. Ucar 등[4]은 회분식반응기를 사용하여 vacuum gas oil (VGO)에 LDPE, PP, PVC/LDPE, PVC/PP를 시료로 하여 425~450 °C에서 HZSM-5, Co-Ac, DHC-8 촉매를 사용하여 실험을 하였다. Ishihara 등[5]은 PP와 실리카-알루미나를 사용한 유리관 반응기에서 180~300 °C 온도 조건에서 열분해 반응 후 반응기구에 대한 연구를 하였다. 국내의 경우에도 페플라스틱에 대하여 다양한 실험이 행하여졌다[6~9]. 이들 실험은 회분식 반응기 실험이 대부분으로 다양한 촉매 특성 분석을 위하여는 소량의 시료를 사용한 열분석기 실험이 유용하다. 따라서 본 연구에서는 PP 수지에 대한 무촉매 열분해 실험과 이들 수지에 제올라이트 계열 촉매를 첨가 하였을때의 열분해 특성과 연료유 특성 변화에 대하여 살펴보았다.

2. 실험 및 방법

2-1. 재료

본 연구에서는 페플라스틱 유화반응 특성을 파악하기 위하여 블록 PP 수지(삼성토탈, 밀도 0.91 g/cm³, 수평균분자량=85,200, 중량평균분자량=421,100)를 시료로 사용하였다. 제올라이트계열 촉매로는 포항 지역의 천연제올라이트, SKC 울산 정유공장의 FCC 공정에 사용된 후 수거되는 폐 FCC 촉매(USY 제올라이트가 30%정도, MFI 제올라이트가 5%정도 들어있고 나머지는 무정형 실리카-알루미나)와 Zeolyst 사의 ZSM-5 촉매가 사용되었다. 폐 FCC 촉매의 재생을 위하여는 염산(35 wt%)을 묽혀 1N-HCl로 만든 뒤 폐 FCC 촉매 15 g에 150CC를 혼합한 뒤 내부교반기가 달린 플라스크에서 60 °C 온도로 가열하면서 5시간 동안 반응시킨 후 3회 수세 후 100 °C에서 24시간 건조시킨 후 550 °C에서 6시간 동안 소성시켰다.

80 mesh (180 μm) 이하로 분쇄된 촉매는 원료 수지와 무게 비로 10% 비로 예비 혼합 후, 내부혼합기(internal mixer)에서 150 °C로 가

열 용융 시킨 후 15분 간 혼합하여, 촉매와 수지가 완전히 혼합 된 것을 시료로 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 실험 방법

열분해반응에서 소량의 시료를 사용하여 촉매의 영향을 신속하게 파악하기 위하여 열중량 분석기(TGA 2050, TA instrument)를 이용한 열중량 분석과 Pyrolyser GC-mass (Frontier Lab PY 2020iD, Agilent 5973))를 이용하여 열 분해와 동시에 생성물질의 성분 변화를 관찰하였다. 분위기 기체는 질소를 사용하였으며, 가스 내의 미량 수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 트랩을 설치하였다.

TGA 실험은 약 5 mg의 혼합 시료를 시료접시에 올려 놓고 30분 간 질소 기체를 100 cm³/min로 흘려 내부 공기를 치환시킨 뒤, 5~40 °C/min의 승온속도로 650 °C까지 비등온으로 가온하면서 시료의 중량변화를 측정하였다. Pyrolyser-GC mass 실험에서도 혼합 용 시료 약 3 mg 정도를 시료로 사용하였고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 질소와 교체하기 위하여 질소를 100 cm³/min 유속으로 30분 가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온속도 10 °C/min로 상온에서 420 °C까지 비등온으로 가온한 후 시료를 열분해부에 위치시키고 등온 420 °C에서 열분해하여 DB-5 컬럼을 거쳐 생성물의 분자량을 분석하였다.

회분식 열분해 실험 장치는 250 cm³ 삼구 플라스크를 이용하여 외부 가열 히터를 사용하여 Fig. 1과 같이 구성하였다. 내부에는 회전 교반기를 설치하였고, 질소유입구를 설치하여 내부를 질소로 치환시켰으며, 온도계를 설치하여 내부온도를 조절하였다. 열분해 가스를 응축하기 위하여 응축기를 2개 설치하고 최종 가스메타를 통하여 미응축 생성가스를 측정하였다. 실험은 회분식 반응기 안에 PP 수지나 촉매와 용융 혼합 시료 100 g을 넣고 산소의 유입을 막고 발생하는 가스를 운반하기 위해 질소를 100 cm³/min 흘려주며 420 °C에서 열분해 유화반응 실험을 하였다.

반응기 내부의 수지가 용융되면 교반기를 이용하여 200 rpm의 속도로 교반 시켜주었다. 반응기에서 나오는 가스는 응축기를 거치면서 액체 상태로 전환되는데, 이때 PP를 분해할 때 나오는 왁스가 응축기 내부에서 축적되지 않도록 하기 위하여 1차 응축기는 실온으로 유지하였고 2차 응축기는 미응축 가스가 발생되지 않도록 순환항온수조(RBC-10, JEIO TECH)를 이용하여 2 °C의 냉각수가 흐르도록 하였다. 실험이 진행되는 동안 2차 응축기를 통과한 미응축 가스들은 습식 가스 유량계(Human & Nature Technology)에서 누적량이 측정되었다. 각 시간 별로 응축된 액체 생성물은 무게를 달아 액체 수율 변화를 구하였다. 실험이 완료되면 분해되지 않고 남아있는 고체물질의 무게를 달아 잔존 고체 수율을 구하였다.

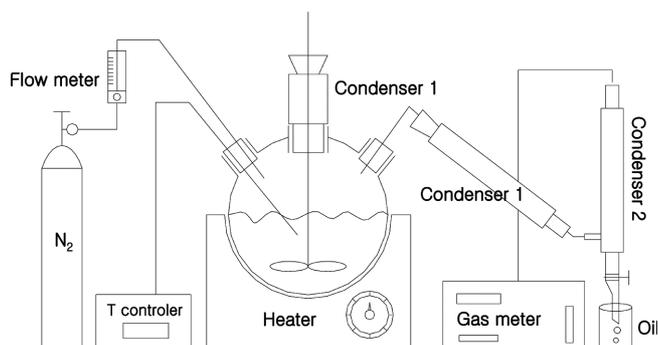


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Analysis conditions of G.C.

Contents	Condition
Injection	split 10: 1, 360 °C, 1 μL
Carrier gas	He, constant flow 2.2 mL/min
Oven program	40 °C to 340 °C at 5 °C/min, 340 °C for 10 min
Detector	FID, 340 °C
Sample	1% in CS ₂

생성 연료유의 탄소수를 분석하기 위하여 G.C. (HP 6890)가 사용되었다. 사용 컬럼은 zebtron ZB-1 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)이며 분석 조건은 Table 1과 같다. 표준물질로는 RESTEK D 2887 calibration mix (C₆~C₄₄)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분석 반응

PP 수지 만을 사용하여 가열속도변화에 따른 550 °C 까지의 비등 온 열 중량 분석 결과가 Fig. 2에 있다. 전체 열분해반응은 330 °C 부근에서 시작되어, 450 °C에서 시료변화량은 5 °C/min 승온속도에서 85.6%, 10 °C/min에서는 45%, 15 °C/min에서는 25.5%, 40 °C/min에서는 22.7%로 나타났고, 497 °C 근처에서 전체적인 열분해 반응이 완결되었다. 열분해 완료온도도 5 °C/min에서는 472 °C, 10 °C/min에서는 482 °C, 15 °C/min에서는 492 °C, 40 °C/min에서는 497 °C로 나타나, 가열속도가 증가할수록 열분해 시작온도와 완료온도가 상승되는 것을 알 수 있다. DTG (derivative thermogravimetry) 결과에서도 최대반응속도를 나타내는 온도(T_{max}) 값과 최대반응속도값은 가열속도 5 °C/min에서는 442 °C, 14.9%/min, 가열속도 10 °C/min에서는 460 °C, 26.1%/min, 가열속도 15 °C/min에서는 472 °C, 47.2%/min, 가열속도 40 °C/min에서는 477 °C, 95.3%/min로 가열속도에 따라 점점 지연 되는 것으로 나타났다. LDPE 수지를 사용한 경우[10], 가열속도를 5~40 °C/min 범위에서 변화 시킬 때 열분해 개시 온도는 370~385 °C로 변화되었고, 전체적으로 500 °C 이내에서 열분해가 완료되는 것과 비교하면 PP 수지의 경우가 열분해 개시 온도도 낮고, 열분해 완료온도도 낮은 것으로 나타나 유화 반응에 소요되는 가열 에너지가 적게 소요될 것으로 예상된다.

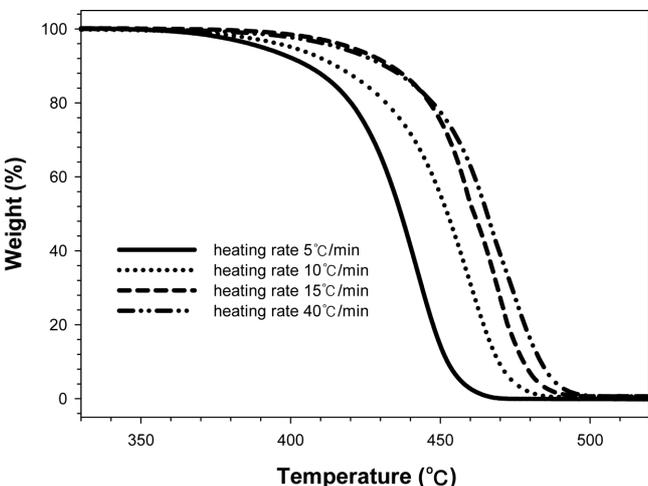


Fig. 2. TGA curves for PP resin at various heating rates.

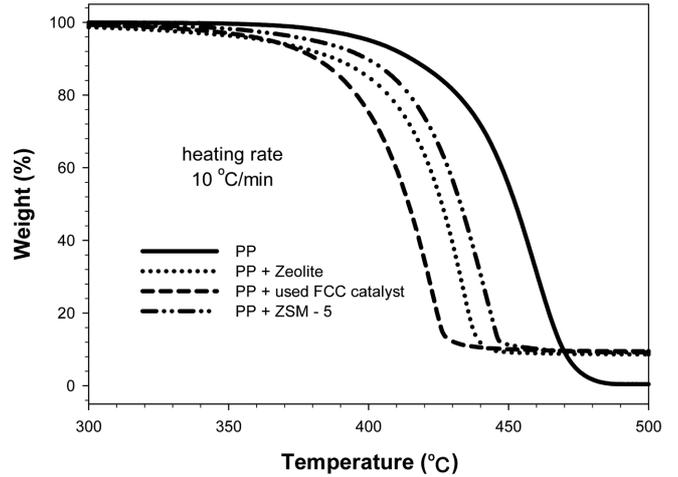


Fig. 3. Effects of zeolite type catalysts on the pyrolysis reaction of PP in TGA.

PP 시료에 대한 가열속도 10 °C/min에서의 제올라이트 계열 촉매 첨가 시의 열분해 특성 변화가 Fig. 3에 있다. 전체적으로 열분해반응은 약 320 °C 정도에서 시작되었다. 400 °C에서의 전환율을 보면, PP 만에 대해서는 4.9%, 제올라이트 첨가 시 15.2%, FCC 촉매 첨가 시 25%, ZSM-5 촉매 첨가 시 10.3%로 나타났다. 열분해가 완료되는 온도도 PP 만의 경우 482 °C, 제올라이트 첨가 시 442 °C, FCC 촉매 첨가 시 428 °C, ZSM-5 첨가 시 448 °C로 나타나 FCC 촉매가 실험 촉매 중 가장 효과가 높은 것을 알 수 있다.

Marcilla 등[11]은 PP와 MCM-41, ZSM-5 촉매를 사용한 TGA 실험에서 무촉매 열분해 시 보다 ZSM-5 촉매를 15% 첨가한 경우 반응온도를 40 °C 낮출 수 있었다.

LDPE에 제올라이트 계열 촉매를 10% 첨가 하였을 때의 경우[10], 400 °C에서의 열분해량은 LDPE 수지의 경우 3%, 천연제올라이트 10% 함유 시는 3.8%, FCC 촉매의 경우 31%였고, 450 °C에서는 LDPE는 26.7%, 천연제올라이트는 40%, FCC 촉매 첨가의 경우 98.2%로 나타나 FCC 촉매의 경우 PP, LDPE 수지에 공통적으로 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

PY-GC. mass 실험에는 PP 수지와 내부혼합기를 사용하여 촉매와 완전 혼합된 시료 2~3 mg이 사용되었다. 420 °C 등온 조건에서 PP 수지 만에 대한 분석 결과 피크를 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 8분의 경과 시간을 거친 후 초기 피크가 나타났고, 경과 시간 20~30 분 사이에 많은 생성물이 나타나는 것을 볼 수 있다. PP 수지와 촉매 첨가 시의 생성물에 대한 분자량 분포를 Table 2에 나타내었다. 분자량 만을 기준으로 하여 data-base에서 추정된 화합물 명도 함께 나타내었다. GC의 분석컬럼이 DB-5 이므로 C₁~C₆까지의 저분자량의 생성물은 검출되지 않았다. PP 수지만의 경우 Octene이 최초 생성물로 나왔으나, 촉매가 첨가됨에 따라 3-Methyl-1-Hexene과 같은 탄소수가 낮은 생성물이 생성되는 것을 알 수 있다. ZSM-5 촉매 첨가 시 특히 낮은 탄소 수의 생성물이 많이 생성되는 것을 알 수 있고, 페 FCC 촉매의 경우도 탄소 수가 낮은 생성물의 함량이 높은 것을 알 수 있다. 등온 PY-GC. mass의 경우 미소량의 시료를 사용하므로 급속열분해 조건의 열분해 생성물이 생성되지만, 촉매 특성을 파악하는 목적으로는 내부 혼합기를 사용하여 촉매와 시료를 완전히 용융 혼합한 후 PY-GC. mass를 사용하는 실험 방법도 유효하였다.

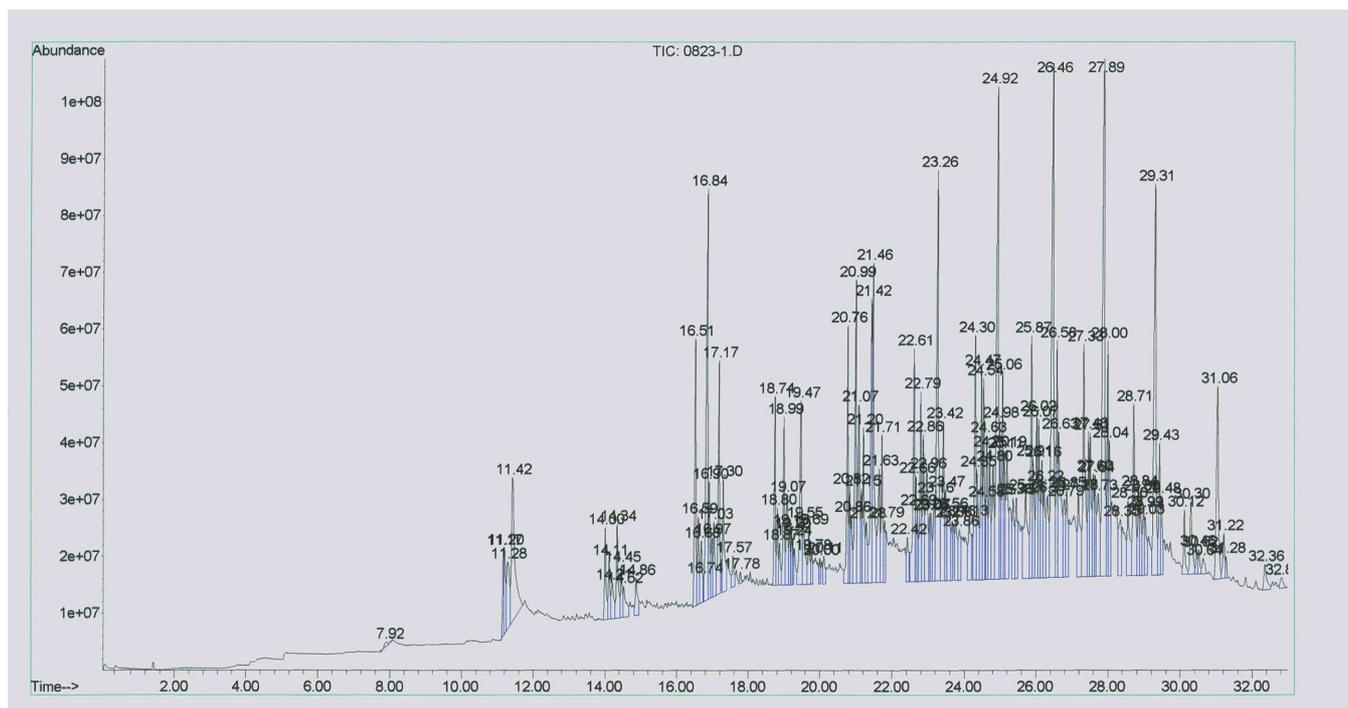


Fig. 4. Output curves of PY-G.C. mass for PP.

Table 2. Composition of degradation products over various catalysts in PY-G.C. mass

No.	ID	PP	PP+zeolite	Area%		Formula	M. W.
				PP+used FCC	PP+ZSM-5		
1	3-Methyl-1-Hexene	-	-	0.41	15.71	C ₇ H ₁₄	98
2	Tetrahydro-2-Methoxy-2H-Pyran	-	-	-	0.34	C ₆ H ₁₂ O ₂	116
3	1-Nonanol	-	-	-	0.68	C ₉ H ₂₀ O	144
4	Octylester-2-Propenoic acid	-	-	0.22	-	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184
5	3-Octyl acetate	-	-	0.26	-	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172
6	1-Heptene	-	-	-	4.06	C ₇ H ₁₄	98
7	4-Nonene	-	1.51	-	-	C ₉ H ₁₈	126
8	Methyl-Cyclooctane	-	-	8.06	2.37	C ₉ H ₁₈	126
9	3-Penten-1-ol	-	-	-	12	C ₅ H ₁₀ O	86
10	1-(1-Ethoxyethoxy)-1-Propene	-	-	-	1.20	C ₇ H ₁₄ O ₂	130
11	2-Octene	-	-	-	0.22	C ₈ H ₁₆	112
12	1,2-Dimethyl-Benzene	-	-	-	8.44	C ₈ H ₁₀	106
13	Butyl-Cyclopentane	-	-	3.08	-	C ₉ H ₁₈	126
14	p-Xylene	-	-	-	3.38	C ₈ H ₁₀	106
15	1,3-Dimethyl-Benzene	-	-	-	3.59	C ₈ H ₁₀	106
16	4-Nonene	-	-	1.13	-	C ₉ H ₁₈	126
17	2-Pentyn-1-ol	-	-	-	0.36	C ₅ H ₈ O	84
18	3-Undecene	-	0.89	-	-	C ₁₁ H ₂₂	154
19	5-Undecene	-	-	0.54	-	C ₁₁ H ₂₂	154
20	1-Octene	0.03	-	4.98	-	C ₈ H ₁₆	112
21	1-Tetradecene	-	0.34	-	-	C ₁₄ H ₂₈	196
22	2,2-Dimethyl-3-decene	-	-	-	3.95	C ₁₂ H ₂₄	168
23	6-Tetradecene	-	0.46	-	-	C ₁₄ H ₂₈	196
24	1-Octadecanol	-	-	-	8.21	C ₁₈ H ₃₈ O	270
25	7-Methyl-2-Decene	0.84	6.51	-	-	C ₁₁ H ₂₂	154
26	7-Tetradecene	-	-	13.36	-	C ₁₄ H ₂₈	196
27	1,2,3-Trimethyl-Cyclohexane	1.86	-	-	-	C ₉ H ₁₈	126
28	Tridecanol	-	2.4	7.87	-	C ₁₃ H ₂₈ O	200
29	2,7-dimethyl-Naphthalene	-	-	-	2.94	C ₁₂ H ₁₂	156
30	9-Octadecene	-	-	-	1.45	C ₁₈ H ₃₆	252

Table 2. Continued

No.	ID	Area%				Formula	M. W.
		PP	PP+zeolite	PP+used FCC	PP+ZSM-5		
31	1-Octadecene	-	5.9	5.50	-	C ₁₈ H ₃₆	252
32	2-(1-methylethyl)-Naphthalene	-	-	-	1.87	C ₁₃ H ₁₄	170
33	(cis)-2-Nonadecene	-	1.42	-	0.64	C ₁₉ H ₃₈	266
34	7-methyl-1-Undecene	2.5	-	-	-	C ₁₂ H ₂₄	168
35	1-Pentyl-2-Propyl-Cyclopentane	1.08	11.64	3.22	2.22	C ₁₃ H ₂₆	182
36	1-Tridecanol	-	7.22	9.85	1.08	C ₁₃ H ₂₈ O	200
37	3,7,11,15-Tetramethyl-1-Hexadecanol	-	-	3.68	-	C ₂₀ H ₄₂ O	298
38	3-Heptadecene	-	0.51	-	-	C ₁₇ H ₃₄	238
39	3-Tetradecene	-	-	10.02	-	C ₁₄ H ₂₈	196
40	2,2,5,5-Tetramethyl-3-Hexene	-	-	-	2.57	C ₁₀ H ₂₀	140
41	9-Eicosene	-	-	-	1.64	C ₃₁ H ₃₂ N ₂ O ₄	496
42	2-Nonenal	-	-	-	2.69	C ₉ H ₁₆ O	140
43	(2-Hexyloctyl)-Cyclopentane	-	-	-	1.93	C ₁₉ H ₃₈	266
44	Bacchotricuneatin	3.63	-	-	-		
45	1-Butyl-2-Propyl-Cyclopentane	-	2.91	5.27	-	C ₁₂ H ₂₄	168
46	2-Methyl-1-Hexadecanol	1.5	7.06	-	-	C ₁₇ H ₃₆ O	256
47	1,2,4-Trimethyl-Cyclohexane	10.09	-	-	-	C ₉ H ₁₈	126
48	1-Ethyl-2-Propyl-Cyclohexane	1.93	-	-	-	C ₁₁ H ₂₂	154
49	10-Heneicosene	-	-	-	0.96	C ₂₁ H ₄₂	294
50	3-Eicosene	-	2	-	-	C ₂₀ H ₄₀	280
51	1-Hexadecanol	-	1.33	-	-	C ₁₆ H ₃₄ O	242
52	1-Docosene	-	0.47	-	2.55	C ₂₂ H ₄₄	308
54	1-Tricosene	0.36	2.66	1.29	-	C ₂₃ H ₄₆	322
55	1-Heptadecene	-	0.31	-	1.05	C ₁₇ H ₃₄	238
56	1-Heneicosanol	-	3.25	-	-	C ₂₁ H ₄₄ O	312
57	1,2-Diethyl-Cyclooctane	-	-	-	0.98	C ₁₂ H ₂₄	168
58	2-Hexyl-1-Decanol,	-	-	-	1.21	C ₁₆ H ₃₄ O	242
59	Tetrahydro-4-methyl-2-2H-Pyran	0.81	-	-	-	C ₁₀ H ₁₈ O	154
60	1-Nonadecene	-	3.73	-	-	C ₁₉ H ₃₈	266
61	Cyclooctacosane	-	1.06	-	-	C ₂₈ H ₅₆	392
63	2-(Octadecyloxy)-Ethanol	-	-	0.75	-	C ₂₀ H ₄₂ O ₂	314
64	1-Hexadecene	-	1.02	-	-	C ₁₆ H ₃₂	224
65	4-Methyl-Octadecane,	1.87	-	-	-	C ₁₉ H ₄₀	268
66	1-Butyl-2-Pentyl-Cyclopentane	-	4.36	-	-		
67	13-Cyclohexyl-Pentacosane	-	1.19	-	-	C ₃₁ H ₆₂	434
68	1-Pentacosanol	0.59	-	-	-	C ₂₅ H ₅₂ O	368
69	3-Cyclohexyl-Decane	2.90	-	-	-	C ₁₆ H ₃₂	224
70	Tetrone-1,2-Binaphthalene	2.17	-	-	-	C ₂₂ H ₁₄ O ₆	374
71	Cyclopentyl-Dodecane	2.69	-	-	-	C ₂₅ H ₄₈	348
72	Docosane	3.34	0.57	-	-	C ₂₂ H ₄₆	310
73	1-Docosanol	0.16	-	-	-	C ₂₂ H ₄₆ O	326
74	5,14-di-n-Butyloctadecane	2.11	-	-	-	C ₂₆ H ₅₄	366
75	1-Hexacosene	0.78	-	-	-	C ₂₆ H ₅₂	364
76	17-Pentatriacontene	3.48	1.31	-	-	C ₃₅ H ₇₀	490
77	9-Octylheptadecane	3.14	-	-	-	C ₆₃ H ₇₆ O ₅	352

3-2. 회분식 열분해 반응

PP 시료에 대한 420 °C 배치실험에서의 제올라이트 계열 촉매 특성을 나타내는 결과가 Fig. 5에 있다. 30분 경과 시 오일생성율은 PP의 경우 27%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 31.2%, ZSM-5 촉매 첨가 시 15.8%, 천연 제올라이트 첨가 시 22%로 나타났다. 최종 오일전환율은 PP 83.4%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 83.2%, ZSM-5 촉매 첨가 시 47.2%, 천연 제올라이트 첨가 시 85.8%로 나타났다. 여기서 오일이란 열분해

반응에서 기체화 후 2 °C 온도의 냉각수로 냉각된 액상물질을 말하는 것이다. 고체 생성물은 열분해 반응 후의 미반응 코크스 등의 잔류물을 의미하며 Fig. 2와 Fig. 3에서처럼 PP의 경우 고체생성물은 0.5~1.5% 정도로 측정되었다. 오일과 고체 잔여물을 뺀 부분은 기체 성분이다. ZSM-5 촉매 첨가 시 오일 전환율이 낮은 것은 기상 성분이 다량 생성되므로 오일전환율은 낮게 나타난 것이다. Sakata 등[12]도 실리카-알루미나와 ZSM-5 촉매와 mesoporous silica 촉매를 사용

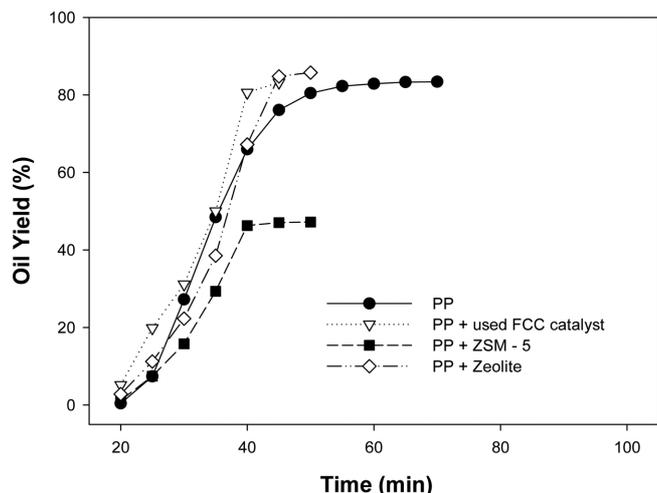


Fig. 5. Effects of zeolite type catalysts on the oil yield of batch reaction of PP.

하여 380 °C에서 PP에 대한 촉매 특성 실험을 한 결과 무촉매에서는 액상 수율이 80.1%였으나, ZSM-5 촉매 첨가 시 액상 수율은 47.1%를 나타내었다. 또한 미세공 촉매 반응의 경우 세공 구조가 생성물에 큰 영향을 미치는 것을 밝혔다. Gobin과 Manos[13]도 USY와 상업용 zeolite 계열 촉매, clay 등을 사용한 실험에서 USY와 zeolite 계열 촉매의 경우 산도가 높아 과잉으로 분해가 되어 분자량이 작은 기체 성분이 많이 생성되므로 액체 수율은 50% 이내로 낮게 나타나는 결과를 얻었다. Hwang 등[14]도 PP 시료에 ZSM-5 촉매를 사용한 실험에서 400 °C에서 액상성분 수율은 무촉매 반응의 경우 75.3%, 촉매 첨가 시는 26%의 낮은 수율을 얻었다.

본 실험의 경우 천연 제올라이트, 폐 FCC, ZSM-5 촉매를 사용하므로 중세공을 가진 천연 제올라이트와 미세공과 중세공(USY 제올라이트가 30%정도, MFI 제올라이트가 5% 정도 들어있고 나머지는 무정형 실리카-알루미나)을 가진 폐 FCC의 경우 액상 오일 생성률이 높은 것으로 설명된다. 이것은 Table 2에서도 나타난 것과 같이 열분해 반응은 체인형의 긴 탄화수소 고분자가 random-chain scission에 의하여 분자량 80~500 사이의 저분자화 과정이고, 이 범

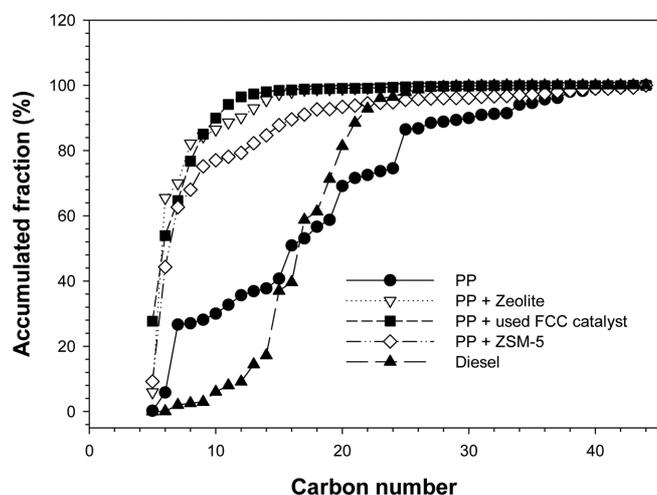


Fig. 6. Effects of zeolite type catalysts on the carbon number of fuel oil obtained from PP pyrolysis in batch reactor.

위의 오일을 생성하기 위하여는 적절한 열분해 온도와 가열속도, 촉매 선정이 중요하다는 것을 말한다.

PP 시료에 대한 천연 제올라이트, 폐 FCC, ZSM-5 촉매를 첨가하여 제조한 연료유에 대한 탄소 수 분석 결과가 Fig. 6에 있다. 탄소 수 12 이하의 경우 PP는 35.6%, 천연 제올라이트 첨가 시 90.2%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 96.5%, ZSM-5 첨가 시 79.3%로 나타났다. 탄소 수 23 이하의 경우 PP는 72.6%, 천연 제올라이트 첨가 시 99.4%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 99.3%, ZSM-5 첨가 시 94.7%로 나타나 PP의 경우 제올라이트 계열 촉매를 첨가하여 열분해반응을 하면 대부분 탄소 수 23 이하의 경유 성분을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. Onu 등[15]도 HZSM-5, PZSM-5 등의 zeolite 계열 촉매를 사용한 PP의 열분해 실험 결과 생성 오일은 탄소 수 12 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성되었다.

4. 결 론

페플라스틱의 원료인 PP 수지에 제올라이트 계열의 촉매가 첨가될 경우 유화 반응에 미치는 영향을 열분석기와 회분식 반응기에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TGA 실험에서 전체 열분해반응은 330 °C 부근에서 시작되어, 497 °C에서 완결되었다. 열분해 완료온도도 5 °C/min에서는 472 °C, 10 °C/min에서는 482 °C, 15 °C/min에서는 492 °C, 40 °C/min에서는 497 °C로 나타나, 가열속도가 증가할수록 열분해 시작온도와 완료온도가 상승되는 것을 알 수 있었다. PP에서 제올라이트 계열 촉매는 폐 FCC 촉매 > 천연 제올라이트 > ZSM-5 > PP의 순으로 열분해 반응온도를 낮추는데 유효하였다.

(2) PY-GC. mass 실험에서 PP 수지 만의 경우에서보다 촉매가 첨가됨에 따라 탄소수가 낮은 생성물이 생성되는 것을 알 수 있었다. ZSM-5 촉매 첨가 시 특히 낮은 탄소수의 생성물이 많이 생성되는 것을 알 수 있었고, 폐 FCC 촉매의 경우도 탄소 수가 낮은 생성물의 함유가 높게 나타났다.

(3) 회분식 반응기에서 30분 경과 시 오일생성율은 PP의 경우 27%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 31.2%, ZSM-5 촉매 첨가 시 15.8%, 천연 제올라이트 첨가 시 22%로 나타났다. 최종 오일전환율은 PP 83.4%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 83.2%, ZSM-5 촉매 첨가 시 47.2%, 천연 제올라이트 첨가 시 85.8%로 나타났다.

(4) 탄소분석에서는 휘발유 기준인 C₁₂ 이하의 성분을 살펴보면 PP는 35.6%, 천연 제올라이트 첨가 시 90.2%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 96.5%, ZSM-5 첨가 시 79.3%로 나타났다. 경유 기준인 탄소 수 23 이하의 경우 PP는 72.6%, 천연 제올라이트 첨가 시 99.4%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 99.3%, ZSM-5 첨가 시 94.7%로 나타났다.

감 사

손재익 교수님의 정년퇴임을 축하드리며 건강을 기원합니다.

참고문헌

1. 2010 Wastes Industry Overview, Korea Industry Information center, p. 46(2010).

2. Vasile, C., Pakdel, H., Mihai, B., Onu, P., Darie, H. and Ciocalteu, S., "Thermal and catalytic Decomposition of Mixed Plastics;" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 287-303(2001).
3. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., "Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield;" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 39-55(1999).
4. Ucar, S., Karagoz, S., Karayildirim, T. and Yanik, J., "Conversion of Polymers to Fuels in a Refinery Stream;" *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 161-171(2002).
5. Ishihara, Y., Nanbu, H., Saido, K., Ikemura, T., Takesue, T. and Kuroki, T., "Mechanism of Gas Formation in Catalytic Decomposition of Polypropylene;" *Fuel*, **72**, 1115-1119(1993).
6. Park, D. W., "Catalysts for Pyrolysis of Waste Plastic and Pyrolysis Method;" Korea Patent, 2000-0043100(2000).
7. Lee, K. H. and Shin, D. H., "Influence of Plastic Type and Pyrolysis of Waste Thermoplastics into Oil Recovery;" *J. Korea Society of Waste Management*, **21**(6), 646-661(2004).
8. Kim, D. C. and Woo, J. K., "Effect of Thermal and Catalytic Decomposition Condition on Decomposition Lapse Time and Oil Quality in Plastic Wastes into Fuel Oil;" *J. of KSEE*, **26**(11), 1232-1237(2004).
9. Kim, D. C., Woo, J. K. and Nho, N. S., "Evaluation of Oil Quality in Thermal and Catalytic Decomposition of Waste Plastics into Fuel Oil;" *J. Korea Society of Waste Management*, **22**(8), 765-773(2005).
10. Bak, Y. C., Choi, J. H. and Cho, T. H., "The Effects of Zeolite-Type Catalysts on the Pyrolysis Reaction of Raw Material Resin to Produce Fuel-Oil from Waste Vinyl;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(3), 303-309(2009).
11. Marcilla, A., Gomez, A., Reyes-Labarta, J. A. and Giner, A., "Catalytic Pyrolysis of Polypropylene using MCM-41: Kinetic model;" *Polym. Degrad. Stabil.*, **80**, 233-240(2003).
12. Sakata, Y., Uddin, M. A. and Muto, A., "Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by using Solid Acid and Non-acid Catalysts;" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 135-155(1999).
13. Gobin, K. and Manos, G., "Polymer Degradation to Fuels over Microporous Catalysts as a Novel Tertiary Plastic Recycling Method;" *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 267-279(2004).
14. Hwang, E. Y., Choi, J. K., Kim, D. H., Park, D. W. and Woo, H. C., "Catalytic Degradation of Polypropylene 1. Screening of Catalysts;" *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 434-438(1998).
15. Onu, P., Vasile, C., Ciociltan, S., Iojoiu, E. and Darie, H., "Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene;" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 145-153(1999).