

Co 및 Mo 기반 촉매에 의한 폴리스티렌의 저온 열분해 특성에 관한 연구

박준규^{*,**} · 김재곤^{*} · 이봉희^{**,†}

^{*}한국석유관리원 석유기술연구소

^{**}충북대학교 공과대학 화학공학과

(2016년 9월 12일 접수; 2016년 10월 27일 수정; 2016년 12월 16일 채택)

The Study on Characteristics of Polystyrene by Low Temperature Pyrolysis by using Co and Mo Dispersed Catalysts

Jun-Gyu Park^{*,**} · Jae-Kon Kim^{*} · Bong-Hee Lee^{**,†}

^{*}Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea

^{**}Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungcheongbuk-do,
361-763, Korea

(Received September 12, 2016; Revised October 27, 2016; Accepted December 16, 2016)

요약 : 본 연구는 폴리스타렌(PS) 수지의 유화공정 효율성 향상을 위해 저온열분해 회분식 반응기를 이용하여, 단일 PS 수지와 Co 및 Mo 촉매를 각각 첨가한 PS 수지를 반응온도(425, 450, 475°C), 반응시간(20~80분, 15분 간격), 촉매 농도변화에 따른 PS수지의 액화생성물 전환율을 측정하였다. 최적의 열분해 조건은 반응온도 450°C, 반응시간 35분으로 판단되며, 전환된 액화생성물의 주요 성분은 GC/MS 분석결과 스티리렌 및 벤젠유도체가 대부분으로 나타났다. 생성물은 산업통상자원부에서 고시한 증류성상 온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하여 그 수율을 측정하였다. 그리고 450°C 반응온도에서 촉매 사용에 따른 전환율은 Co 촉매 > Mo 촉매 > 무촉매 순이었으며, 생성물 중 가스, 등유, 경유수율은 Mo 촉매, 가솔린은 무촉매, 중유는 Co 촉매에서 우수한 것으로 나타났다. Co 및 Mo 촉매 혼합 농도별 전환율 및 열분해 생성물 수율은 Co 촉매 100% 사용 시 가장 우수한 것으로 판단된다.

주제어 : 폴리스타이렌(PS), 열분해, 전환율, 수율, 촉매

Abstract : This study investigated the conversion of oil products from polystyrene by using dispersed Co and Mo catalyst on reaction time and concentration change for knowledging on characteristics at low temperature (425, 450 and 475°C) pyrolysis and reaction time(20~80 min, 15

[†]Corresponding author
(E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr)

min interval) in a batch reactor. It will be showed the conditions for optimum pyrolysis at reaction temperature 450°C and the reaction time 35min, and the main components of the converted liquid oil were styrene and benzene derivatives by GC/MS. The oil products formed during pyrolysis were classified into gas, gasoline, kero, diesel and heavy oil according to the domestic specification of petroleum products. The pyrolysis conversion rate was showed as Co catalyst > Mo catalyst > Thermal in all reaction time at reaction temperature 450°C. The yields rate of gas, kerosine, diesel were the most hight at Mo Catalyst, gasoline was at thermal and heavy oil was at Co catalyst. The conversion rate and yields of the pyrolysis products were the most height when Co catalyst ratio was 100%.

Keywords : polystyrene (PS), Pyrolysis, Conversion, Yield, catalyst

1. 서론

전세계적으로 에너지 시장은 경제성 관점 이외에 장기적 시각에서 에너지 안보, 에너지원 다양화 및 온실가스 감축 등의 목적으로 자국의 실정에서 수용 가능한 정부정책을 추진하고 있는 상황이다[1-4]. 특히나 자원빈국인 우리나라에서 이러한 정책의 일환으로 재활용 기술개발에 지속적인 투자와 관심이 요망된다.

재활용 용품 중 플라스틱은 일상생활 및 여러 산업분야 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으며, 생활수준에 비례하여 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 2010년 재활용 폐기물량(Polystyrene(PS), Polyethylene(PE), Polypropylene(PP), Polyethylene terephthalate(PET) 등)은 약 230만톤이었던 것이 매년 증가하여 2012년 약 600만톤, 2014년에는 약 420만톤에 이르고 있다. 제품별로는 PS의 경우 2010년 5,267톤, 2011년 15,213톤으로 급격히 증가 2012년 6,115톤, 2013년 4,437톤으로 감소, 2014년 6,543톤으로 다시 증가 추세에 있다. PE의 경우는 2010년 141,698톤, 2011년 205,002톤이었으나 이후 지속적으로 감소하여 2014년 10,453톤에 이르고 있다[5]. 폐플라스틱은 석유화학 원료로 단순 재자원화 하는 것도 가능하나, 열분해(pyrolysis) 기술을 이용하여 고분자 사슬을 끊어 고부가가치의 액상 및 기상 연료 생산이 가능함에 따라 친환경인 기술로도 주목 받고 있으며, 생성되는 액상, 고상 및 기상의 양이나 조성은 플라스틱의 종류, 반응온도, 반응시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[6-9].

폐플라스틱의 유화 처리기술 중 하나인 열분해

는 촉매 사용의 유무에 따라 무촉매 열분해와 촉매 열분해로 나누어진다. 무촉매 열분해반응은 폐플라스틱 주쇄 및 측쇄가 불규칙하게 열분해되어 다양한 종류의 라디칼 생성, 결합의 절단, 생성물간의 재 중합 등이 복합적으로 일어나는 라디칼 반응이 주를 이룬다. 이러한 라디칼 반응은 단량체로 분해되어 회수될 수 있는 고분자물질이 몇 종류로 제한되며, 고분자 물질의 종류에 따라 단량체로 분해되어 회수되는 양(yields)이 크게 달라서 대체적으로 경제성이 낮다[10]. 그리고 열분해 온도에 따라 저온열분해(450~500°C)공정과 고온열분해(700°C이상)공정으로 나누어지며, 고온일수록 가스 생성물이 증가하기 때문에 저장, 운송이 용이한 액상제품 생산량을 늘리기 위해 저온 열분해기술을 이용한 연구가 지속적으로 관심을 받고 있다[11-12]. William 등[13]은 High Density Polyethylene, Low Density Polyethylene, Polypropylene을 550°C의 유동층반응기를 이용하여 열분해 시킨 결과 29.9, 35.4, 38.2 wt%의 중유성분을 얻었으며, Kaminsky 등[14]은 Polyethylene를 760°C의 유동층반응기를 이용하여 열분해 시켜 55.8 wt%의 가스분이 생성된다고 보고하였고 Polypropylene을 열분해 결과 35 wt%의 프로필렌(propylene)이 생성됨을 확인하였다.

무촉매 열분해보다 낮은 반응온도에서 반응시키고 특정 성분의 생성물 수율을 높이기 위해 다양한 촉매를 사용한 촉매열분해도 활발히 연구되고 있다[15]. Kargoz 등[16]은 폐플라스틱과 Vacuum Gas Oil(VGO)의 혼합 열분해를 위해 활성탄에 담지된 제올라이트 및 코발트 촉매가 열분해 액상생성물의 수율과 품질 측면에서 가장

좋다는 것을 보고하였다. Pinto 등[17]은 페플라 스틱의 열분해 공정에서 생성물 수율에 대한 촉매의 영향을 보고하였다. 통상적인 도시 페플라 스틱(PE(68%), PP(16%), PS(16%))을 Co-Mo, Ni-Mo, ZnCl₂ 및 Fe₂O₃ 촉매를 이용하여 열분해한 결과 무촉매 열분해공정과 별다른 차이를 발견하지 못하였다. Park, Lee 등[18]은 폴리프로필렌(PP) 수지의 Co와 Mo 촉매에 의한 반응시간과 농도변화에 따른 저온 열분해 액화특성 연구에서 Co와 MO의 촉매가 각각 50% 혼합 시 좋은 우수한 성능을 보여 주었다.

플라스틱 유화공정 효율을 높이기 위한 방안으로서 본 연구에서는 기존 PS수지의 저온열분해에 의한 액화특성 연구 등[11]과는 달리 Co 및 Mo 분산촉매 반응시간과 loading 변화에 따른 Polystyrene의 저온열분해 특성을 파악하고자 하였다. 우선 최적의 반응 조건을 규명하고자 특정 온도에서의 전환율을 조사하고, 생성오일의 주성분을 파악하고자 GC/MS를 통해 정량정성 분석하였으며, 최적 조건하에서의 반응시간 및 촉매농도별 분해 생성물의 전환율과 기상, 액상 생성물의 수율변화를 측정하여 비교·분석함으로써 촉매 loading에 따른 영향을 알아보려고 하였다. 액상 생성물의 특성을 파악하기 위해 증류온도에 따라 가솔린 성상, 등유 성상, 경유 성상, 중유 성상으로 분류하였으며, 자세한 기준은(산업통상자원부 고시 제2014-9호(2014.1.13.) 「석유제품의 품질 기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」)[19] Table 1에 제시하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 플라스틱 원료는 PS수지를 선정하였으며, micro reactor의 크기를 고려하여 직경이 약 3.0 mm 정도의 Pellet 형태 제품을 사용하였다. 촉매는 폐기물 열분해 공정의 특성을 고려하여 금속에 대한 피독이 거의 없고 값이 저렴하며 별도의 회수공정이 필요 없는 분산형 Co와 Mo 촉매를 선택하였고, 이를 일정비율로 혼합하여 사용하였다. 실험에 사용된 시료의 세부 사항은 Table 2에 나타내었다. 그리고 PS에 대한 열적 특성을 파악하고자 TGA 데이터를 Fig. 1에 나타내었다.

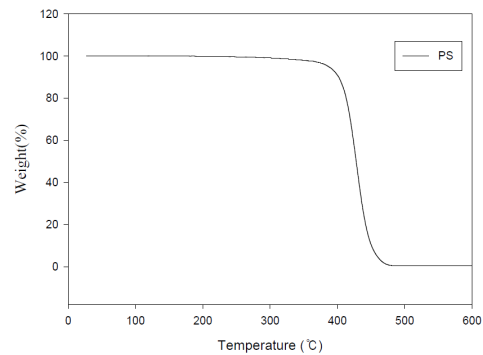


Fig. 1. Representative thermogram of the PS sample from 20 to 600 °C at the heating rate of 10 °C/min.

Table 1. Classification of pyrolytic products

Products	Gasoline	Kerosine	Diesel	Heavy oil
Distillation Temp (°C)	ambient ~ 175	~ 265	~ 360	~ 450

Table 2. Specification of Sample

Item	PS	Co Catalyst	Mo Catalyst
Manufacturer	LG Chem. Ltd.	Strem Chemicals, Inc., USA	Junsei Chemical Co. Ltd
Produce name	HIPS501S	Co-naphthenate (6 wt% Co)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
Diameter(mm)	2.7~2.8	-	-
Weight(mg)	19~21	-	-

Table 3. Operation conditions of GC

Part Name	Condition
Model	Agilent 6890GC/5973i MSD
Column	Agilent HP-5MS 0.25mm×30m×0.25um
Mode	Split
Scan range	45~500 m/z
Acq. Mode	Scan
Solvent delay	3.5min
Injection Temp.	270°C
Injection Volume	1 μl
Split Flow	120mL/min
Detector Temp.	280°C
Carrier gas	N ₂
Oven program	45°C(1min) → 10°C/min → 280°C(15min)

2.2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 2, 3에 도시한 바와 같이 미분반응기, 염욕조, 수조, 진동기 및 응축기 등으로 구성하였다. 염욕조는 S.S. 316 재질로 직경 400 mm, 높이 400 mm의 용량으로 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열손실을 방지하였고, 내부 온도 조절을 위한 제어기를 부착하였다. Fig. 4에서와 같이 응축기는 총 4개를 설치하였으며, 응축기 1은 360°C로 유지되는 염욕조에 내에 위치시키고, 온도변화에 따른 미분반응기로부터 열분해된 기체를 유입·응축시킨 생성물을 중유분으로 하였다. 응축기 2는 265°C 염욕조에 설치하여 응축기 1의 미 응축 기체를 포집·응축하여 경유분으로 분리하였고, 응축기 3은 175°C 실리콘 오일조에 설치하여 응축기 2의 미 응축 기체를 포집·응축하여 등유분으로 분리하였으며, 응축기 4는 35°C 수조에 설치하여 응축기 3의 미 응축 기체를 포집·응축하여 가솔린분으로 분리하였다. 각각의 응축기를 연결하는 튜브는 전연테이프를 설치하여 이동과정에서 응축되는 것을 방지하도록 하였다. 열분해반응 시 진동기는 시료 및 촉매 간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도구배를 최소화하기 1500 rpm으로 일정하게 유지하였다.

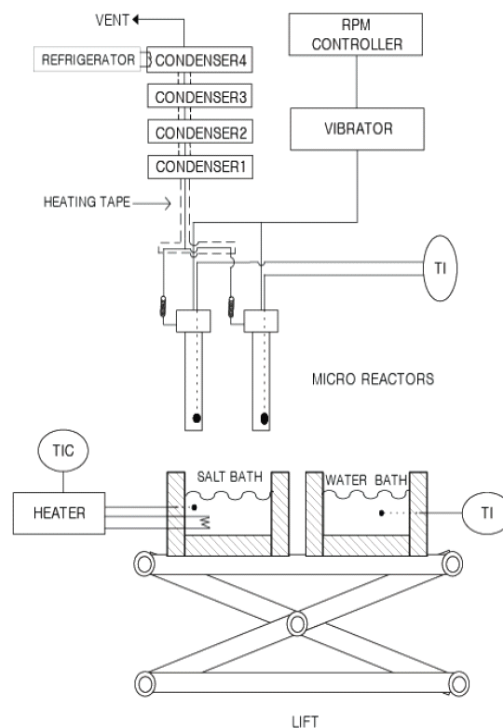


Fig. 2. Overall experimental scheme used for pyrolyzing PS.

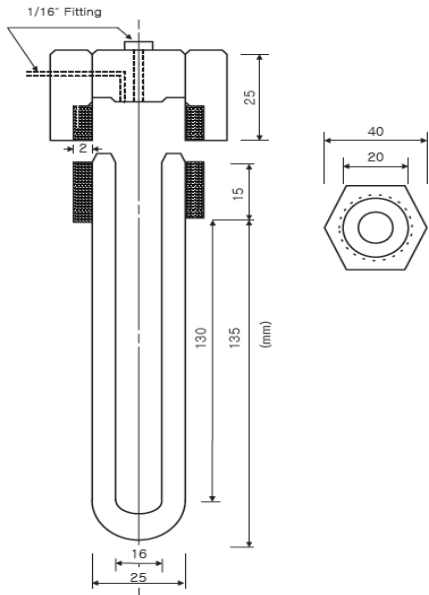


Fig. 3. Detail layout of a batch-type micro-reactor.

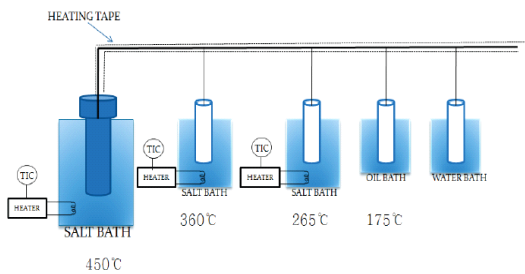


Fig. 4. Overall scheme for fractionating the pyrolytic products

2.3. 실험방법

Fig. 1의 thermogram을 토대로 PS 수지의 최적 열분해 반응온도를 425, 450, 475°C로 설정하고, 다양한 반응시간의 영향도를 분석하기 위하여 반응시간은 각각 20, 35, 50, 65, 80분으로 설정하였다. 반응기에는 시료 10 g, Co 및 Mo 촉매는 금속분기준 1000 ppm으로 설정하였다. 또한, 전이금속 촉매전구체인 Cobalt naphthenate, Hexaammonium heptamolybdate tetrahydrate가 분해되면 실제 활성화 상태인 화합물의 Co₉S₈, MoS₂로 전환시키기 위해 촉매전구체와 더불어 양론적으로 요구되는 3배의 황 성분을 첨가하였

다. 실험은 반응온도별 열분해 완료 후 각 응축기 액체성분의 질량을 측정하고, 미분반응기내의 잔류물을 측정하여, 전환율과 가스수율 및 각 액체성분(휘발유, 등유, 경유, 중유) 수율을 계산하였다. 이를 통해 Co 및 Mo 촉매에 따른 최적의 열분해 특성 조건을 규명하고, Co 및 Mo 분산 촉매 농도비에 따른 전환율 및 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

PS 수지의 열분해에 따른 생성오일의 주요성분을 파악하고자 Table 3 가스크로마토그래피 조건에 따른 분석결과를 Fig. 5에 나타내었고, 검출된 주요 peak의 매스 분석결과를 Table 4에 정리하였다. PS수지의 주요생성 성분은 Styrene이 66.42%로 가장 높았으며, 방향족 유도체인 Methyl ethyl Benzen(12.27%), Ethylbenzen(8.92%), Diphenylpropane(9.39%) 성분이 주 생성물이었다. Cho 등의 연구 분석 사례[11]와 거의 일치하는 결과였다. Co 및 Mo 촉매에 의한 PS 수지의 최적의 열분해 특성을 파악하기 위하여, 단일 PS 수지와 Co 촉매와 Mo 촉매를 각각 첨가하여 반응온도를 425, 450, 475°C로 설정하고, 반응시간은 각각 20, 35, 50, 65, 80분으로 등온 열분해하여 전환율(가스 및 액화 생성물)을 분석하였다.

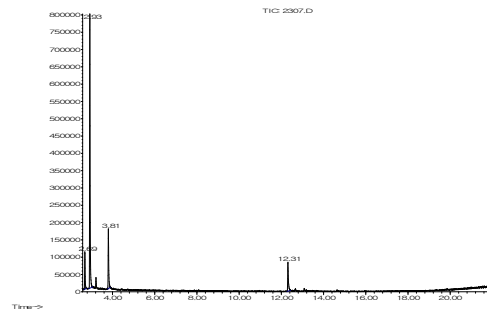


Fig. 5. GC Spectrum of pyrolysis oil for PS

Fig. 6에서 반응온도 425°C에서 반응시간이 증가함에 따라 Co 촉매 > Mo 촉매 > 무촉매 순으로 전환율이 지속적으로 증가하는 경향이 나타났으나, 촉매에 대한 효과는 미비한 것으로 판단되며, 80분 이후에도 최종 열분해가 종료되지 않음

Table 4. Main Components of Pyrolysis Oil for PS from GC/MS

Retention Time(min)	Qualitative analysis	Quantitative analysis
2.693	C ₈ H ₁₀ (ethylbenzen)	8.92%
2.927	C ₈ H ₈ (Styrene)	66.42%
3.804	C ₉ H ₁₀ (methylethyl benzen)	12.27%
12.313	C ₁₅ H ₁₆ (Diphenylpropane)	9.39%

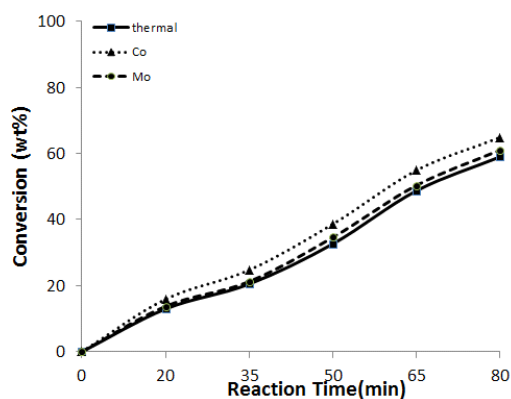


Fig. 6. Conversion profiles of the pyrolytic products of PS under various reaction times with/without catalyst loading at 425°C.

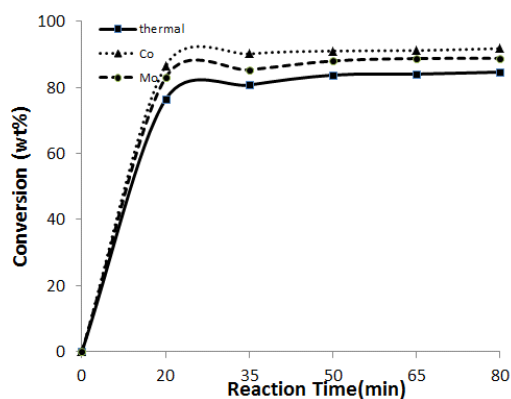


Fig. 7. Conversion profiles of the pyrolytic products of PS under various reaction times with/without catalyst loading at 450°C.

을 알 수 있다. 이는 PP 수지의 열분해에 따른 전환율과 같은 경향을 나타내지만, 반응시간이 증가함에 따라 Mo 촉매 > Co 촉매 > 무촉매 순의 전환율과는 다르게 나타났다. Fig. 7(반응온도 450°C)의 결과에서는 20분 열분해 경과 시 무촉매, Mo촉매, Co촉매 사용에 따른 전환율은 76%, 83%, 86%로 급속적으로 증가 하였다. 35분 열분해 경과 시 전환율은 81%, 85%, 90%로 열분해 증가속도가 감소하였으며, 50분 열분해 경과 시에는 전환율이 84%, 89%, 91%를 보였고, 65분에서는 84%, 89%, 91%, 80분에서는 85%, 89%, 92%로 나타난 것으로 보아 30분 이후에서 촉매사용에 따른 전환율 향상이 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 8(반응온도 475°C)에서의 결과에서는 35분 열분해 경과 시 무촉매, Mo 촉매, Co 촉매 사용에 따른 전환율이 89%, 91%, 91%로 나타났으며, 50분 이후의 전환율은 거의 오차범위(±3%) 내에 있어 열분해가 종료됨을 알 수 있었다. 최종 전환율에 있어 Co 촉매, Mo 촉매 사용에 따른 전환율은 93%(무촉

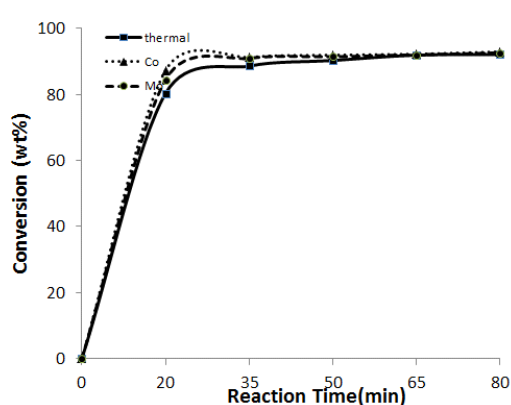


Fig. 8. Conversion profiles of the pyrolytic products of PS under various reaction times with/without catalyst loading at 475°C.

매 시 최종 전환율(92%) 나타난 것으로 보아 Pinto 등[17]의 연구결과와 일치한다. 또한 PP 수

지의 열분해에 따른 전환율이 99%(무촉매 시 98%)인 것에 비해 낮아졌는데, 이는 PS 수지의 방향족 화합물이 더 이상 열분해되지 않고 주로 생성되는 것이 많았기 때문이다. Fig. 6~8에서 촉매 사용에 따른 전환율의 높은 증가가 미비했던 것은 열분해 시 라디칼 반응에 비해 고분자 사슬의 ionic fission 반응 효과가 작았던 것으로 보이며, 전환율 및 생성물의 수율을 고려할 때 Co 및 Mo 촉매 사용에 따른 PS 수지의 최적 열분해 조건은 반응온도 450°C, 반응시간은 35min으로 판단된다.

전환된 Pyrolytic liquids의 정상 및 연료로서의 가치를 산정하기 위하여, Fig. 9~13은 반응온도 450°C에서 PS 수지의 열분해에 있어 무촉매, Co 및 Mo 촉매 조건에서 반응시간에 따른 생성물(가스성분, 가솔린성분, 등유성분, 경유성분, 중유성분) 수율 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 각 생성물은 20분대까지 수율이 증가하다 거의 일정해 지는 경향이 있으며 이는 Fig. 7의 실험결과와 유사성을 보였다. 즉, 이는 반응초기에 열분해에 의해 생성된 액상 생성물의 2차 열분해(자유라디칼 반응)가 활발히 일어나 수율 증가 후 일정 반응시간이 경과하면 반응 초기에 주로 생성된 가스 생성물 간의 상호 반응 또는 미반응 잔유물과의 반응으로 수율의 변화가 거의 일정해진다[20].

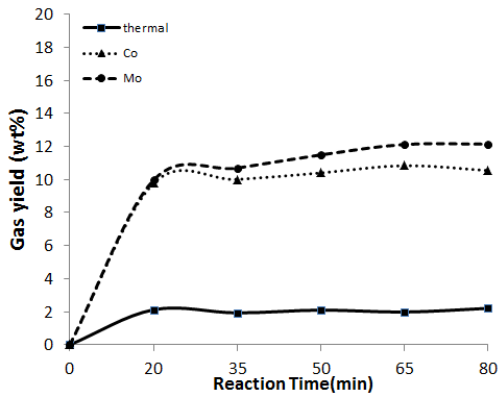


Fig. 9. Gas yields as a function of the reaction time based on the pyrolytic liquid of PS with/without Co and Mo catalyst at 450°C.

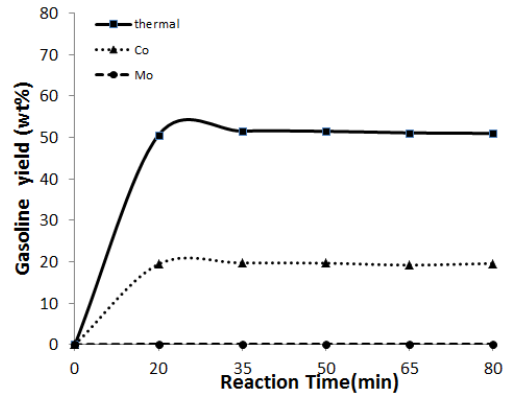


Fig. 10. Gasoline yields as a function of the reaction time based on the pyrolytic liquid of PS with/without Co and Mo catalyst at 450°C.

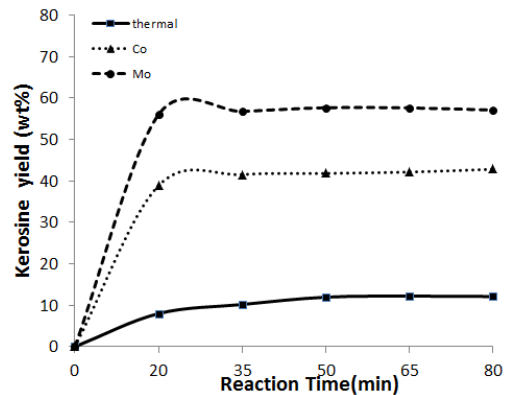


Fig. 11. Kerosine yields as a function of the reaction time based on the pyrolytic liquid of PS with/without Co and Mo catalyst at 450°C.

Fig. 9 그래프에서 볼 수 있듯이 무촉매 열분해 시 가스수율은 지속적으로 증가하여 20분에서 2%, 이 후 반응시간인 35분, 50분, 60분, 80분에서도 2%로 일정하게 나타났으며, Co, Mo 촉매의 경우에는 20분 반응시간까지 10%로 증가하였고, 35분 이후에서는 각각 11%, 12%로 일정하게 나타났다. 이는 PP 수지의 열분해 시 가스수율이 $25\% \pm 3\%$ 것에 비해 낮게 생성됨[18]에 따라 열분해 목적이 액상 생성물의 증가(가스수율 감소)인 점을 고려할 때 효과적인 것으로 판단된다. Fig. 10는 가솔린의 수율을 나타낸 것으로 20분 반응시간 이 후의 가솔린 수율 선택도는 무촉

매 > Co 촉매 > Mo 촉매 순으로 나타났다. 무촉매, Co 및 Mo 촉매 열분해인 경우 20분 반응시간 까지 51%, 20%, 1%미만으로 증가·유지되었는데, 이는 PP 수지의 열분해 시 가솔린 수율의 선택도와 같은 경향이 나타났지만, Mo 촉매 사용 시 가솔린 수율(PP 수지 : 13% → PS 수지 : 1% 미만)에서 가장 큰 차이를 보였다[18]. 이러한 결과는 앞에서 언급한 2차 열분해(라디칼 반응) 및 ionic fission 반응에 의한 것으로 판단된다. Fig. 11은 등유의 수율을 나타낸 것으로 20분 반응시간 이후의 등유수율 선택도는 Mo 촉매 > Co 촉매 > 무촉매 순으로 나타났다. 그래프에서 볼 수 있듯이 20분 반응시간에서 무촉매 수율 8%, Co 촉매의 수율은 39%, Mo 촉매의 수율은 56%로 큰 차이를 보이고 있는데, 이는 PP 수지의 열분해 등유 수율의 선택도(Mo 촉매 > Co 촉매 > 무촉매 순)와 같은 경향이었다[18]. 이러한 결과는 중질유분에서의 금속 황화물 형태의 촉매활성도가 Mo > Co > Ni~Ru > V > Fe 순인 것과 Mo 촉매의 경우 다른 금속촉매에 비해 반응속도가 빠르며 특히, 고도로 분산된 미세 입자의 화합물촉매는 중질유의 수첨분해반응에 있어 활성이 뛰어난 것으로 알려져 있는 것[21]과 일치한다. Fig. 12는 경유의 수율을 나타낸 것으로 20분 반응시간 이후의 경유 수율은 Mo, Co촉매에서 약 57%, 42%, 무촉매에서는 12%로 큰 차이를 보였으며, 선택도는 Mo 촉매 > 무촉매 > Co촉매 순으로 나타났다. 이는 등유 선택도와 마찬가지로 Mo 촉매의 활성도 우수성 및 생성된 가스가 서로 라디칼 중합반응 또는 촉매 상에 흡착하여 이온중합반응을 하여 탄소수가 일정해진 것으로 추측된다. Fig. 13은 중유의 수율을 나타낸 것으로 전체 반응시간에서 중유 수율 선택도는 Co 촉매 > 무촉매 > Mo 촉매 순으로 나타났다. 20분 반응시간에서 Co 촉매, 무촉매, Mo 촉매의 각 중유 수율이 13%, 9%, 8%로 순으로 나타났다. Mo 촉매에 의한 수율이 감소한 것은 앞에서 언급한 바와 같이 Mo 촉매의 활성도 우수성 및 열분해로 생성된 가스가 라디칼 중합반응 또는 촉매상의 이온중합반응을 통해 등유 및 경유의 수율 증가에 따라 상대적으로 감소한 것으로 추측된다. 그리고 같은 조건(반응온도 450°C)에서 촉매 농도 변화에 따른 전환율 및 생성물의 수율변화를 측정하였다. 촉매 농도 변화(2000ppm 기준)는 Co 100%, Co:Mo=80:20, Co:Mo=50:50, Co:Mo=20:80, Mo 100%로 하

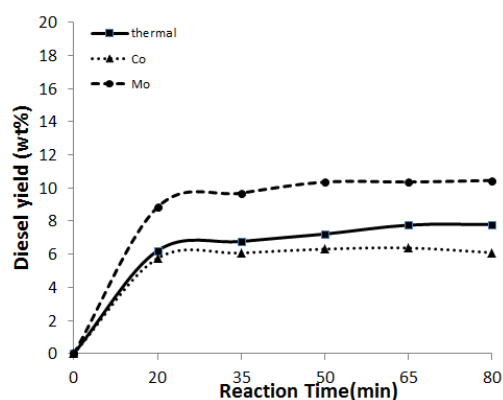


Fig. 12. Diesel yields as a function of the reaction time based on the pyrolytic liquid of PS with/without Co and Mo catalyst at 450°C.

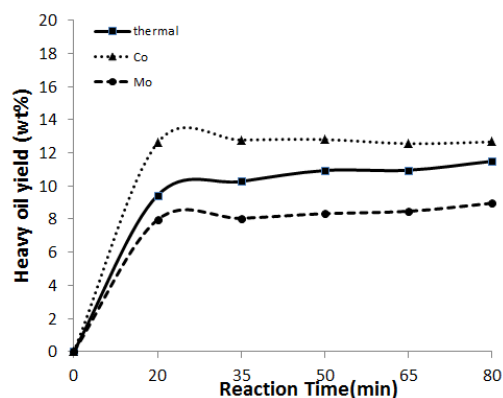


Fig. 13. Heavy oil yields as a function of the reaction time based on the pyrolytic liquid of PS with/without Co and Mo catalyst at 450°C.

였으며 이에 따른 전환율 및 생성물 수율을 Fig. 14, 15에 나타내었다. Fig. 14에서 알 수 있듯이 전환율은 Co 100% 사용 시 92%, Co:Mo=80:20 혼합 시 89%, Co:Mo=50:50 혼합 시 89%, Co:Mo=20:80 혼합 시 88%, Mo 100% 사용 시 89%로 나타났다. 이를 통해 Co 100% 사용 시 전환율 선택도가 가장 우수하였으나, 그 영향은 크지 않은 것으로 판단된다. Fig. 15에서는 촉매 loading 변화에 따른 생성물의 수율을 비교한 것이다. 본 그래프에서 알 수 있듯이 가스 수율은 Co:Mo=50:50 혼합 시 21%로 가장 낮았고, 가스 수율은 촉매별 농도에 상관없이 11

~12%로 나타났으며, 가솔린은 Co 100% 사용 시 20%로 가장 높게 나타났다. 등유 수율은 Co 100% 사용 시 43%, 그 외의 촉매별 농도 구간에서는 약 57~59%로 나타났다. 경유 수율은 전 촉매별 농도 구간에서 6~10%로 나타났으며, 중유 수율은 Co 100% 사용 시 13%로 가장 높게 나타났다. 100% 미 전환 이유는 탄화에 따른 Char가 생성되었기 때문이다. 이를 종합하면 얻고자 하는 목적 생성물 회수율에 따라 촉매 농도 변화를 달리 적용할 수 있으나, 전환율을 고려할 때 최적의 조건은 Co 100% 사용 시 가장 우수한 것으로 판단된다.

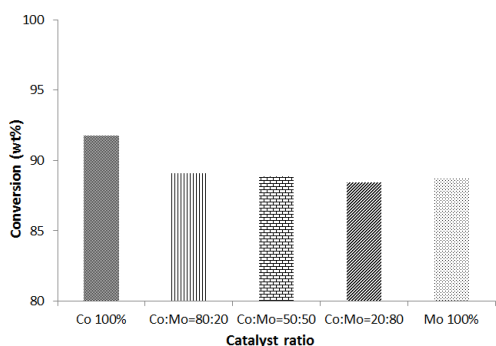


Fig. 14. Comparison of the pyrolytic liquid conversion of PS at various reaction time at 450°C.

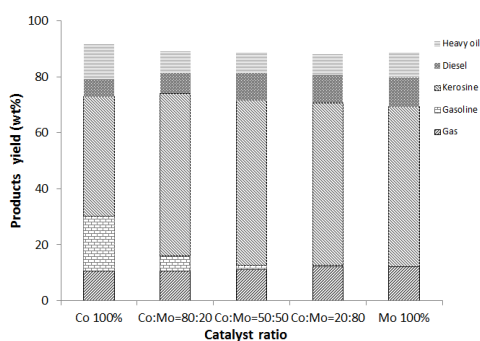


Fig. 15. Comparison of mass balance based on the pyrolytic products of PS at 450°C.

4. 결론

본 연구는 플라스틱 유화공정 효율을 높이기 위한 방안으로서 단일 PS수지의 Co 및 Mo 촉매

에 의한 반응시간과 농도변화에 따른 저온 열분해 액화특성을 파악하였다. 1차적으로 반응온도 425, 450, 475°C 및 반응시간 20, 35, 50, 65, 80분을 설정하여 전환율을 측정하였다. 생성된 오일성분은 GC/MS로 주요 생성성분을 분석한 결과 스타이렌과 방향족 유도체임을 확인할 수 있었다. 이 후 전환율 및 생성물의 수율을 고려하여 최적의 열분해 조건(450°C)에서 무촉매, Co 및 Mo 촉매 별로 반응시간에 따라 목적 생성물(휘발유, 등유, 경유, 중유)을 산업통상자원부 석유제품 품질기준 고시의 증류성상 비점별로 분류하였다. 또한 Co 및 Mo 촉매 농도별 전환율 및 목적 생성물 수율을 측정함으로써 최적의 혼합 비율을 발견하고자 하였다. 촉매 사용 시 모든 반응시간에 있어 Co 촉매 > Mo 촉매 > 무촉매 순으로 전환율이 증가하는 것으로 나타났으나 그 효과는 미비하였다. 특정 반응온도(450°C) 조건 하에서 가솔린 성상은 전체 반응시간에서 무촉매 > Co 촉매 > Mo 촉매 순의 수율을 보였으며, 등유 성상은 전 반응시간에서 Mo 촉매 > Co 촉매 > 무촉매 순으로 수율을 보였다. 경유 성상은 전 반응시간에서 Mo 촉매 > 무촉매 > Co촉매 순의 전환율을 보였으며, 중유 성상은 전 반응시간에서 Co 촉매 > 무촉매 > Mo 촉매 순의 수율을 보였다. 이는 앞에서 언급했듯이 Mo 촉매 화합물의 활성도가 Co 촉매 화합물보다 뛰어나고, 반응속도가 빠른 것에 따른 것으로 판단된다. Co 및 Mo 촉매 농도별 전환율에 있어서는 목적 생성물의 요구에 따라 다르지만, Co 촉매 100% 사용 시 전환율 있어서 가장 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2015학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 수행하였으며, 이에 감사합니다.

References

1. IEA, World Energy Outlook, International Energy Agency, OECD/Paris(2009).
2. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim, C. S. Jung, S. B. Lee, Y. J. Lee and M. J.

- Kang, A study on fuel quality characteristics of F-T diesel for production of BTL diesel, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 29, 450 (2012).
3. Hart's Global Biofuel Center, *Global Biofuels Outlook 2010-2020*, Houston, USA(2010).
 4. J. -K. Kim, E. S. Yim, C-. S. Jung, Study on comparison of global biofuels mandates policy in transport sector, *New & Renewable Energy*, 7, 18 (2011).
 5. http://stat.recycling-info.or.kr/keco_web/?sub_num=12&state=view&stc_cd=009&info=pdf&stcNo=1.
 6. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE), *Polym. Degrad. Stail.*, 61, 421 (1998).
 7. N. Nho, D. Shin, S. Park, K. Lee, K. Kim, S. Jeon, and B. Cho, Process Development of Pyrolysis Liquefaction for Waste Plastics, *New & Renewable Energy*, 2(2), 118 (2006).
 8. Y. Kodera, and B. J. McCoy, Distribution Kinetics of Plastics Decomposition, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 46, 155 (2003).
 9. D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, and A. G. Radlwin, Fast pyrolysis of plastic wastes, *Energy & Fuels*, 4, 407 (1990).
 10. J. A. Consa, R. Front, A. Marcilla, and A. N. Garcia, Pyrolysis of polyethylene in fluidized Bed Reactor, *Energ. Fuel* 8(6), 1238 (1994).
 11. S. H. Cho, C. H. Kim, S. H. Kim, and B. H. Lee, Liquefaction Characteristics of Polypropylene-Polystyrene Mixture by Pyrolysis at Low Temperature, *Clean Technology*, 16(1) 26 (2010).
 12. H. J. Choi, S. M. Jeong, and B. H. Lee, Study on the liquefaction characteristics of ABS resin in a low-temperature pyrolysis, *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(4), 417 (2011).
 13. P. t. Williams, *Waste treatment and disposal*, Wiley, Chichester, 1998.
 14. W. Kaminsky, Bark, A., and Arndt, M., New polymer by homogeneous zirconocene/aluminoxane catalysts, *Markomol. Chem., Markmol. Symp.*, 47, 83 (1991).
 15. S. H. Cho, S. M. Jeong, and B. H. Lee, Low Temperature Pyrolysis of Polypropylene by Using Co and Mo Dispersed Catalysts, *Jurnal of Industrial Science and Technology Institute*, 27(2), 65 (2013)
 16. S. Karagoz, T. Karayildirim, S. Ucar, M. Yuksel, and J. Yanik, Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalyst, *Fuel*, 82, 415 (2003).
 17. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, Pyrolysis of plastic waste; 2. Effect of catalyst on product yield, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 51, 57 (1999).
 18. J. G. Park, and B. H. Lee, Liquefaction Characteristics of Polypropylene by Low-Temperature Pyrolysis by using Co and Mo Dispersed Catalysts under time and loading Variations, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 32(2), 277 (2015).
 19. http://www.kpetro.or.kr/sub.jsp?MenuID=m2as401_01
 20. I. C. McNeil, *Thermal Degradation*, Pergamon Press, Oxford, 55 (1989).
 21. Y. Iwata, K. Sato, R. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada, Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods, *Catal*, 45, 353 (1998).