

## Ni/sand를 이용한 폴리프로필렌 촉매 열분해 연구

김수현<sup>1,2</sup>, 이루세<sup>1</sup>, 손정민<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 자원·에너지공학과

54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567 전북대학교

<sup>2</sup>한국환경연구원 지속가능전략연구본부

30147 세종특별자치시 시청대로 370 세종국책연구단지 B동

(2021년 8월 10일 접수; 2021년 8월 26일 수정본 접수; 2021년 8월 27일 채택)

## A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Ni/sand

Soo Hyun Kim<sup>1,2</sup>, Roosee Lee<sup>1</sup>, and Jung Min Sohn<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Mineral Resources and Energy engineering, Jeonbuk National University

567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Korea

<sup>2</sup>Sustainability Strategy Research Group, Korea Environment Institute

Bldg B, 370 Sicheong-daero, Sejong, 30147, Korea

(Received for review August 10, 2021; Revision received August 26, 2021; Accepted August 27, 2021)

### 요 약

본 연구는 ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’이라는 새로운 시스템 개발을 위해 열분해 실험을 수행하기 전에 공정 모사를 위한 기본 데이터를 얻기 위하여 수행되었다. 기초 열분해 실험에서는 폐플라스틱 대신 폴리프로필렌(PP)을 모델 물질로 선택하였고, ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’에서 열전달 매체로 활용되는 유동사(이하 sand로 표기)를 사용하였다. Ni은 촉매 열분해를 촉진하기 위해 모래에 활성 촉매로 담지하였다. 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 PP의 기본 물성을 분석하고, N<sub>2</sub> 분위기 600 °C에서 열분해하여 액상 오일을 생산하였다. 촉매 열분해 반응을 통해 생성된 액상 오일은 GC/MS를 이용하여 탄소 수 분포를 분석하였다. 이번 연구에서는 열분해 공간 속도와 촉매량의 변화가 열분해 후 생성되는 액상 오일 수율과 액체 연료의 탄소수 분포에 미치는 영향을 조사하였다. Ni/sand를 이용하면 열분해 오일 수율은 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 10 wt% Ni/sand 하나의 조건을 제외하고 오일 수율이 증가하였고, C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>사이의 탄화수소의 비율은 증가하였다. 공간속도가 증가하면 더 높은 열분해 오일 수율을 얻었으나, C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>사이의 탄화수소의 비율은 감소하였다. 1 wt% Ni/sand를 이용한 경우, 10 wt% Ni/sand를 사용할 때 보다 액상 오일 수율은 더 높았다. 결론적으로 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 1 wt% Ni/sand를 이용하였을 경우 오일 수율은 60.99 wt%이고, 42.06 area%의 가장 높은 C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> 탄화수소의 비율이 나타났다.

주제어 : 촉매 열분해, 폴리프로필렌, Ni, 공간속도

**Abstract :** In order to develop a novel system named “thermal medium and gas circulation type pyrolysis system,” this study was conducted to obtain basic data for process simulation before performing the pyrolysis experiment. Polypropylene (PP) was chosen as model material in the basic pyrolysis experiment instead of waste plastic and fluidized sand (hereinafter referred to as “sand”), and it was used as a heat transfer material in the “thermal medium and gas circulation type pyrolysis system.” Ni was impregnated as an active catalyst on the sand to promote catalytic pyrolysis. The basic physical properties of PP were analyzed using a thermogravimetric analyzer, and pyrolysis was performed at 600 °C in an N<sub>2</sub> atmosphere to produce liquid oil. The distribution of the carbon number of the liquid oil generated through the catalytic pyrolysis reaction was analyzed using GC/MS. We investigated the effects of varying the pyrolysis space velocity and catalyst amount on the yield of liquid oil and the carbon number distribution of the liquid oil. Using Ni/sand, the yield of liquid oil was increased except with the pyrolysis condition of 10 wt% Ni/sand at a space velocity of 30,000 h<sup>-1</sup>, and the composition of C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> hydrocarbons increased. With increases in the

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmsohn@jbnu.ac.kr; Tel: +82-63-270-2361; Fax: +82-63-270-2366

doi: 10.7464/ksct.2021.27.3.232 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

space velocity, higher yields of liquid oil were obtained, but the composition of  $C_6 \sim C_{12}$  hydrocarbons was reduced. With 1 wt% Ni/sand, the oil yield obtained was greater than that obtained with 10 wt% Ni/sand. In summary, when 1 wt% Ni/sand was used at a space velocity of  $10,000 \text{ h}^{-1}$ , the oil yield was 60.99 wt% and the composition of  $C_6 \sim C_{12}$  hydrocarbons was highest at 42.06 area%.

**Keywords** : Catalytic Pyrolysis, Polypropylene, Ni, Space velocity

## 1. 서론

전 세계 플라스틱의 생산량은 해마다 증가하고 있으며, 플라스틱의 폐기물의 발생량 또한 증가하였다[2,3]. 플라스틱은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등 다양한 종류를 가지고 있어서 재활용이 어려우며, 전 세계에서 2015년 기준 한 해 발생한 폐플라스틱의 양은 약 63억 톤으로 이 중 9%만이 재활용되며 약 12%가 소각되며, 약 79%가 그대로 버려진다고 보고되었다[4-6]. 우리나라의 경우 2015년 기준 폐플라스틱류는 약 690만 톤이 발생하였으며, 약 60%가 재활용되었으며, 35%가 소각되었다고 보고되었다[7]. 폐플라스틱 소각의 경우 가연성 폐기물들과 같이 소각로에서 태우고 있으며 이때 다이옥신, 푸란, 납, 수은, 산성 가스, 입자 물질 등의 독성 물질을 방출된다. 또한 매립할 경우에 폐플라스틱은 자연적으로 분해하기까지 긴 시간이 필요하며, 지속적으로 매립지에 처분한다면 심각한 환경 문제가 발생할 수 있다[5].

플라스틱은 일반적으로 높은 발열량을 가지고 있기 때문에 이를 이용하여 에너지를 생산할 수 있는 연료로 전환시키는 기술인 plastic-to-fuel (PTF) 또는 waste-to-energy (WTE)가 개발되고 있다[8-10]. 폐플라스틱을 연료로 전환시키는 기술 중 하나인 열분해는 산소가 없는 조건에서 플라스틱이 열에 의해 분해되는 것을 말하며, 열분해 생성물인 액상오일 회수에 적합한 기술이다[9]. 열분해는 폐플라스틱의 전처리 공정의 감소와 배기가스의 감소, 처리 가능한 폐플라스틱의 광범위성 등의 화학적 재활용의 장점을 가지고 있다[11,12]. 플라스틱의 종류에 따라 발열량이 다르며, 그 중 PP의 발열량은 약 46 MJ/kg이다[13]. PP (polypropylene)의 액상 연료 전환률은 높으며, 오일 분석 결과  $C_9$ 의 탄화수소가 가장 많이 검출되는 것을 선행 논문을 통하여 알 수 있었다[4,14-16]. 촉매를 이용한 촉매 열분해의 경우에는 비촉매 열분해에 비하여 탄소 수가 작은 탄화수소로 분해하여 가솔린이나 디젤과 같은 연료로 오일의 품질을 향상시킬 수 있다[4,11,14]. 또한, Ni를 촉매로 이용하여 연구를 진행한 연구 중 Fengwen et al. [17]과 Shouyun et al. [18]은 고체생성물이 감소하고 열분해 오일과 열분해 가스가 증가하는 효과를 나타냈다. Kazuhisa et al. [19]에서 열분해 오일이 증가하는 효과를 보였다고 보고하였다.

2020년 특허등록된 등록번호 10-2177810 공정은 열분해 반응기와 산화반응기가 연결되어있는 형태의 새로운 열분해 시스템 ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’으로, 이 시스템은 열분해 반응기 내 열매체인 sand와 열분해 생성 가스를 순환시켜 플라스틱 등을 열분해하는 공정으로 열분해에 필요한 열은 연소로 혹은 가스화로부터 열매체를 가열하고 이를 sand 열분

해 반응기로 이송하여 열분해에 필요한 열에너지를 공급하는 장치로 열에너지 효율을 향상 시키는 신규 시스템이다[1]. 본 연구에서는 ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’에서 폐플라스틱의 열분해 성능을 평가하기 위한 기초연구로 폴리프로필렌과 열매체 sand를 혼합한 무촉매 열분해 반응과 전이금속 Ni를 sand에 담지한 촉매 열분해를 수행하여 결과를 비교하였다. 냉각기에서 냉각된 액상 생성물을 열분해 오일이라 명명하였으며, 응축되지 않고 배출되는 가스를 열분해 가스, 열분해 후 남은 char와 중합반응에 의해 생성된 wax성분들을 잔여물이라 명명하였다. 일반적으로 휘발유는  $C_4 \sim C_{12}$ 사이의 탄화수소를 의미하며, 경유는  $C_8 \sim C_{21}$  사이의 탄화수소를 의미하는데[20], 본 연구에서는 휘발유 성분  $C_4 \sim C_{12}$  중 가장 많은 비율을 차지하는  $C_6 \sim C_9$ 와, 경유 성분 중 높은 비율을 차지하는  $C_{10} \sim C_{12}$  사이의 탄화수소를 중점을 두어 열분해 오일의 분석결과를 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

#### 2.1.1. 대상 시료

본 연구에서는 열분해 플라스틱으로 폴리프로필렌(Sigma Aldrich, CAS : 9003-07-0, density :  $0.9 \text{ g mL}^{-1}$ )을 이용하였다. 폴리프로필렌의 열적 거동을 확인하기 위하여 열중량분석기를 이용하였다. 폴리프로필렌 30 mg을  $N_2$  분위기에서  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지  $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 승온하며 무게 변화를 측정하였으며, 이를 통해 열분해 온도와 PP의 질량 감소 속도를 확인하였다.

#### 2.1.2. Ni/sand 촉매

실험에 사용된 촉매는 유동층 반응기에서 사용되는 열매체인 sand에 Ni를 1, 10 wt%로 담지하였다. sand는 sieve를 이용하여 입자 크기별로 분리하였으며, 입자크기  $300 \sim 425 \text{ }\mu\text{m}$ 인 sand를 이용하였다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

촉매로 사용한 Ni/sand의 표면적을 확인하기 위하여 입자 및 동공 크기 분석장치(particle and pore size analysis system, UPA-150)를 이용하였다. 질소 흡·탈착법을 이용하여 BET 분석을 실행하였다. 표면적은 BET (Brunaure-Emmett-Teller)방법을 이용하였으며, 기공 크기 측정은 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 계산하였다.

담지된 촉매의 결정 구조를 확인하기 위하여 X선 회절분석

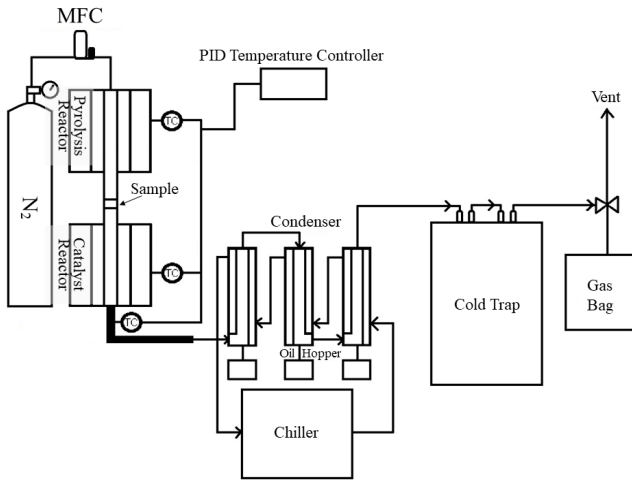


Figure 1. Schematic diagram of pyrolysis process.

기(X'pert Pro Powder, PANalytical)를 이용하였다. 2 theta ( $\theta$ )는 5~100°의 영역에서 분석을 진행하였다. 분석 프로그램은 JCPDS database를 이용하였다.

촉매의 환원 특성을 조사하기 위하여 열전도도 검출기(TCD)가 장착되어 있는 화학흡착분석기(TPR, BELCAT-M, BEL Japan, Inc.)을 이용하였다. 5% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 이용하여 분석을 진행하였으며, 100 °C에서 800 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 분석하였다. 수소의 환원량과 환원 피크(peak)의 온도를 분석 프로그램(Chemmaster, BELCAT-M)을 이용하여 계산하였다.

2.3. 실험 방법

Figure 1에서 보는 것과 같이 열분해 반응기는 수직으로 설치하였으며, 반응기가 상·하로 움직일 수 있게 하여 반응기 온도가 열분해 온도에 도달하면 반응기의 위치를 움직여 시료가 담겨있는 부분으로 이동하는 방식으로 설계되었다.

촉매 열분해 실험에서 촉매의 공간속도를 고려하여 촉매의 양에 변화를 주었는데, 공간속도는 각각 10,000 h<sup>-1</sup>, 30,000 h<sup>-1</sup>으로 정하였다. 공간속도 식을 이용하여 촉매의 부피에 변화를 주었으며, 공간속도 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$Space\ velocity\ (h^{-1}) = \frac{Q}{V} \tag{1}$$

여기서 Q는 운반기체(carrier gas)의 유량(flow rate)(mL min<sup>-1</sup>), V는 촉매의 부피(mL)를 나타낸다.

반응기 내에 폴리프로필렌 4 g과 각각 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>, 30,000 h<sup>-1</sup>에 해당하는 양의 촉매를 같이 담고, 600 °C에서 N<sub>2</sub> 분위기에서 촉매 열분해 실험을 수행하였다. 열분해 가스는 응축기를 지나면서 냉각되어 열분해 오일을 분리하였으며, 분리된 열분해 오일은 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

2.4. 열분해 오일 분석 분석

열분해 반응의 생성물인 오일의 특성을 확인하기 위하여 기체 크로마토그래피 질량분석법(GS/MS, GCMS QP2010 plus,

Shimadzu Co.)을 이용하여 분석하였다. 오일은 injector에서 기화되어 column (Rxi-5 ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, RESTEK Co.)으로 이동하여 분리된 후, MS를 통해 검출되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 특성분석

PP의 열적거동을 확인하기 위하여 TGA분석을 실시하였다. TGA 분석 결과는 전환율을 이용하여 Figure 2, 3에 나타냈다. 전환율의 식은 다음과 같이 나타내었다.

$$X = \frac{W_i - W_t}{W_i - W_f} \tag{2}$$

여기서 X는 전환율을 뜻하며, W<sub>i</sub>는 초기 시료의 무게, W<sub>t</sub>는 t 초에의 시료의 무게, W<sub>f</sub>는 시료의 최종 무게를 의미한다.

Figure 2는 폴리프로필렌의 열분해 구간 온도를 나타낸 TGA곡선과 DTG곡선 그래프이다. PP의 경우에는 대부분이 휘발성 물질로 열분해 되어, char가 거의 생성되지 않는 것을 볼 수 있었다. 승온속도 40 °C min<sup>-1</sup>으로 TGA 분석을 진행하였을 경우 PP의 열중량 감소 구간은 450 ~ 500 °C이며, 폴리프로필렌

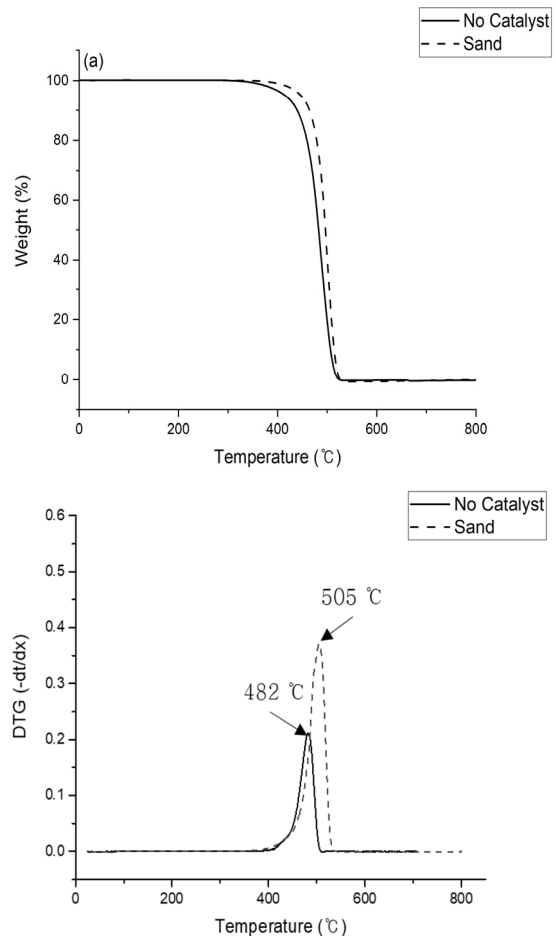
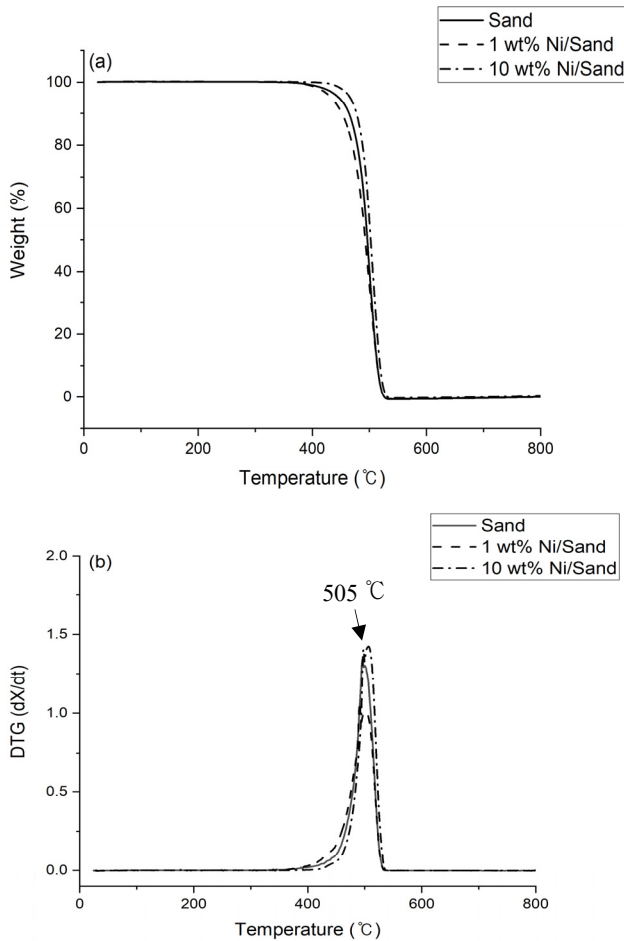


Figure 2. TGA curve and DTG curve graph showing the temperature of the pyrolysis section of polypropylene.



**Figure 3.** Thermogravimetric analysis result of mixing polypropylene and Ni/sand.

과 sand를 혼합하여 측정된 경우 열중량 감소 구간은 460 ~ 510 °C로 나타났다. DTG 그래프를 보면 PP의 최고 분해 온도는 482 °C로 폴리프로필렌과 sand 혼합물의 최고 분해 온도(505 °C) 보다 낮은 온도에서 나타났다. 폴리프로필렌과 sand 혼합물의 경우에는 sand가 열전달률이 높아 분해 속도가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 sand가 폴리프로필렌에 열을 전달하기 위해서는 어느 정도의 온도에 도달해야 되는 것으로 나타났다.

Figure 3는 폴리프로필렌과 Ni/sand를 혼합하여 열중량 분석한 결과를 보여준다. 폴리프로필렌과 sand 단독 혼합물과 비교하면 1 wt% Ni/sand 혼합물의 경우에는 열중량 감소 구간이 460 ~ 510 °C로 나타났으며, 10 wt% Ni/sand 혼합물의 경우에는 열중량 감소는 앞의 두 혼합물보다 높은 온도인 470 °C에서 시작되었다. DTG 그래프 결과, 모든 혼합물의 최고 분해 온도는 505 °C이며, 분해속도는 폴리프로필렌과 Ni/sand 혼합하였을 경우에 증가하였다.

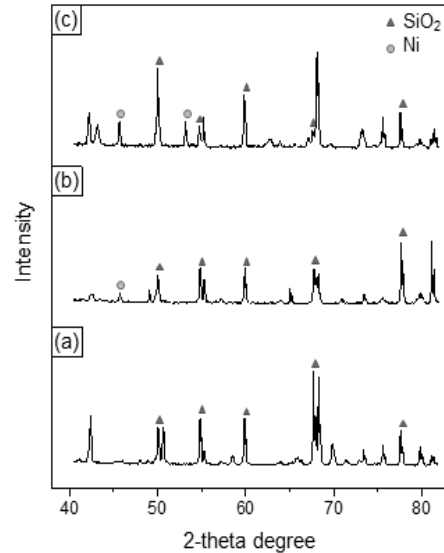
### 3.2. 촉매 특성 분석

#### 3.2.1. 비표면적 특성분석

촉매의 비표면적 분석 결과를 Table 1에 나타냈다. 폴리프로필렌과 sand 혼합물에 비하여 1 wt% Ni/sand 혼합물의 경우,

**Table 1.** Properties of Ni/sand catalysts.

Catalyst	BET Surface Area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Total Pore Volume [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore Size [nm]
sand	1.14	0.0018	6.27
1 wt% Ni/sand	1.08	0.0022	8.24
10 wt% Ni/sand	1.56	0.0027	6.98



**Figure 4.** XRD patterns of Ni/sand: (a) sand, (b) 1 wt% Ni/sand, (c) 10 wt% Ni/sand.

비표면적이 5.26% 감소하였으며 10 wt% Ni/sand 혼합물의 경우에는 36.84% 증가한 것을 알 수 있었다. Ni/sand의 경우에는 Ni의 담지된 양에 따라 비표면적과 기공 크기는 일정한 경향성을 보이지 않았다.

#### 3.2.2. X선 회절 분석

담지된 촉매의 성분을 확인하기 위하여 X선 회절분석(XRD)을 실시하였으며, 결과는 Figure 4에 나타났다. Figure 4은 sand와 Ni를 담지한 1 wt% Ni/sand, 10 wt% Ni/sand의 XRD pattern을 나타내었으며, Ni는 45.5°와 53.0°에서 입방체(cubic)구조가 관찰되었다. Ni 산화물인 NiO는 37.3°와 43.3°, 62.9°에서 관찰되었다.

#### 3.2.3. H<sub>2</sub>-승온환원 분석

촉매의 환원성을 알아보기 위하여 5% H<sub>2</sub>/Ar을 이용하여 TPR분석을 진행하였다. Figure 5은 Ni/sand 혼합물들의 환원성을 나타내었다. 1 wt% Ni/sand 혼합물의 경우에는 437 °C에서 환원 피크(peak)가 나타났다. 10 wt% Ni/sand 혼합물의 경우에는 375 °C, 426 °C에서 환원 피크(peak)가 나타났으며, 이는 NiO의 환원 피크(peak)가 발견된 것을 확인할 수 있었다 [21]. Ni를 담지 할 경우 낮은 온도에서 나타났으며, Ni를 담지한 양이 증가할수록 환원량이 증가하였다.

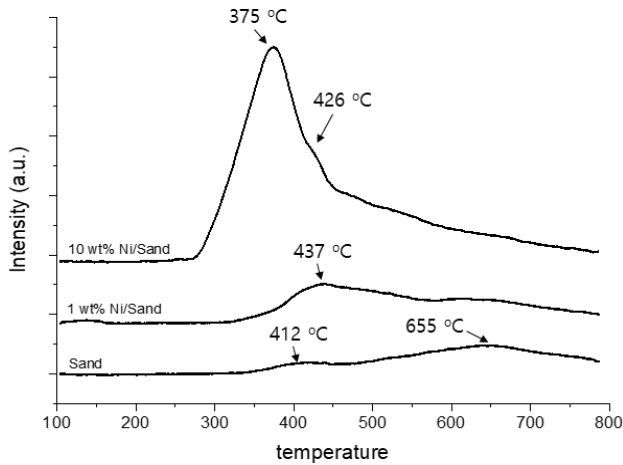


Figure 5. TPR analysis using Ni/sand mixture 5% H<sub>2</sub>/Ar.

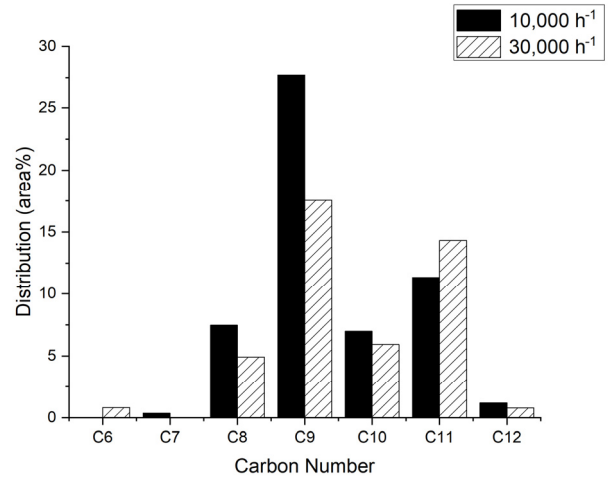


Figure 7. Oil components over sand as space velocity.

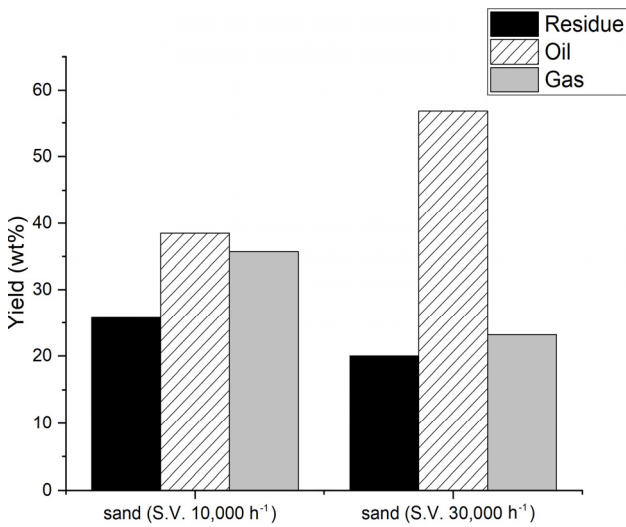


Figure 6. The yields of products over sand as space velocity.

### 3.3. 촉매 열분해 반응

#### 3.3.1. 폴리프로필렌 + sand 혼합 시료

공간속도의 변화에 따른 폴리프로필렌과 sand 혼합물 이용한 열분해 생산 수율을 Figure 6에 도시하였다. 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 열분해 가스 35.74 wt%, 잔여물 25.75 wt%로 매우 높으며, 열분해 오일 수율은 38.50 wt%로 가장 낮은 생산량을 보였다. 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 열분해 오일의 수율은 56.78 wt%로 나타났으며, 열분해 가스 및 잔여물의 수율은 각각 23.19 wt%, 5.74 wt%로 감소하였다. 이는 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup> 조건이 30,000 h<sup>-1</sup>와 비교하여 N<sub>2</sub>의 체류시간이 길어지고, 이에 sand에 의한 열전달률이 증가하여 PP 열분해 성능이 높아졌기 때문이다. 낮은 공간속도에서 열분해 할 경우, 조건이 상대적으로 많은 양의 열분해 가스를 발생시키고, 높은 열전달로 인해 중합반응이 발생하여 wax와 같은 잔여물이 증가한 것은 Park et al. [22]과 Kawamoto et al. [23]도 보고하였다.

폴리프로필렌과 sand 혼합물을 열분해하여 얻어진 열분해 오일의 GC/MS 분석 결과를 Figure 7에 도시하였다. 휘발유의 주요 구성 성분인 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>의 탄화수소의 비율이 공간속도

10,000 h<sup>-1</sup>에서 35.55 area%로 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>의 23.27 area%보다 높은 값을 보였다. 반면 경유의 주성분인 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>의 탄화수소는 10,000 h<sup>-1</sup>에서 19.52 area%, 30,000 h<sup>-1</sup>에서 21.01 area%로 30,000 h<sup>-1</sup> 조건에서 더 높은 값을 보였다. 생산된 열분해 오일 수율 대비 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>과 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>의 탄화수소의 양을 비교하여도 10,000 h<sup>-1</sup> 조건의 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>는 13.69 area%, 30,000 h<sup>-1</sup> 조건의 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>는 13.21 area%였고, 10,000 h<sup>-1</sup> 조건에서 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>는 7.52 area%, 30,000 h<sup>-1</sup> 조건에서 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>는 11.93 area%로 sand 단독 혼합물의 경우 휘발유 주성분 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>는 10,000 h<sup>-1</sup> 조건에서 더 많은 양이 생산되었고, 30,000 h<sup>-1</sup> 조건이 경유 주성분 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub> 탄화수소를 생산하는데 우수했다. 또한, 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 sand 단독 혼합물을 열분해 하였을 때, Figure 7에서 나타냈듯이 열분해 오일 수율은 56.78 wt%로 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에 비하여 높게 나타났으나 GC/MS 분석 결과 C<sub>13</sub> 이상의 heavy oil이 48.84 area%로 가장 많은 양이 검출되었다. 이는 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 상대적으로 N<sub>2</sub>의 체류시간이 짧아지며 폴리프로필렌의 열분해가 충분히 이루어지지 않았다고 판단된다.

#### 3.3.2. 폴리프로필렌 + Ni/sand 혼합 시료

공간속도를 변화시키며 수행한 폴리프로필렌과 Ni/sand 혼합물 열분해 실험의 결과를 Figure 8에 나타냈다. Figure 8(a)는 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 촉매 열분해 반응 후 생산된 수율을 비교 도시한 것으로 1 wt% Ni/sand 혼합물과 10 wt% Ni/sand 혼합물을 이용하였을 경우 sand 단독 혼합물을 이용한 열분해 오일 수율 38.50 wt%에 비하여, 생산수율이 각각 60.99 wt%, 49.93 wt%로 증가하였으며, 잔여물 수율은 sand를 단독으로 사용하였을 경우 25.75 wt%에 비하여 11.75 wt%, 16.73 wt%로 감소하였다. 1 wt% Ni/sand 혼합물을 이용하였을 경우에 열분해 가스 수율이 27.26 wt%로 sand 단독 혼합물의 생산량 35.74 wt%에 비하여 감소하였다. sand를 단독으로 혼합한 것에 비하여 Ni를 sand와 함께 담지하면 열분해 오일 수율이 증가하고, 잔여물의 비율은 감소하였다. 하지만 Ni과 sand를 함께 담지

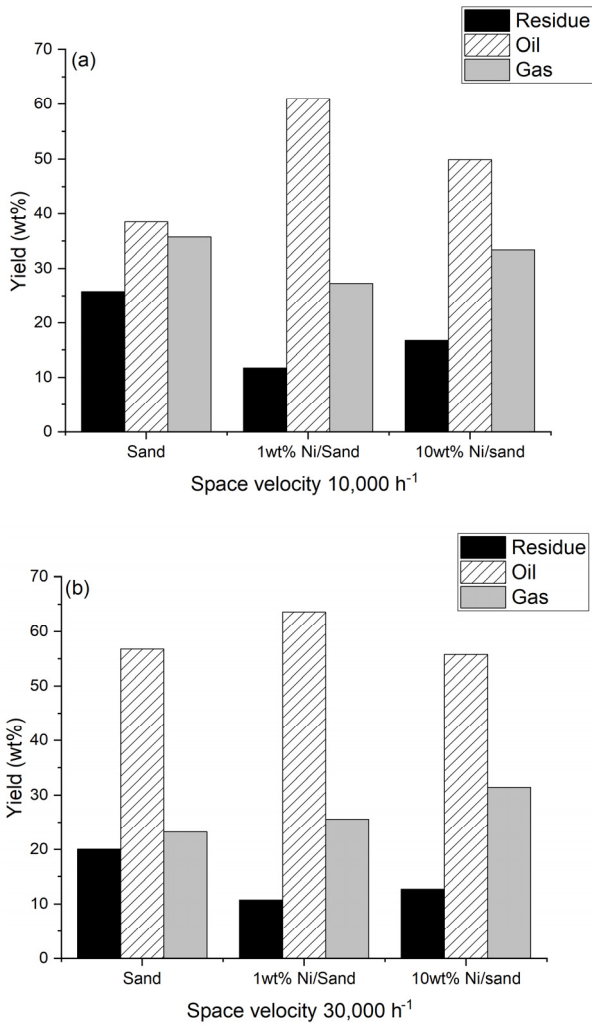


Figure 8. The yield of products as Ni/sand catalysts type and space velocity: (a) 10,000 h<sup>-1</sup>, (b) 30,000 h<sup>-1</sup>.

할 경우, Ni의 함량이 증가할수록 열분해 오일 수율은 감소하고, 잔여물 수율은 증가하였다.

Figure 8(b)는 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 Ni/sand 혼합물을 이용한 열분해 반응 후 생산된 열분해 생산물의 수율을 도시하였다. Ni/sand 혼합물을 이용해 생성된 잔여물의 수율이 1 wt% Ni/sand와 10 wt% Ni/sand를 사용할 때, 각각 10.77 wt%, 12.75 wt%로 sand 단독 혼합물을 이용해 생성된 잔여물 수율 20.01 wt%에 비해 감소하였다. 열분해 오일의 수율은 1 wt% Ni/sand 혼합물을 이용하여 생성된 열분해 오일 수율 63.63 wt%로 sand 단독 혼합물 열분해 오일 수율 56.78 wt%에 비해 6.84 wt% 증가하였다. 다만, 10 wt%/Ni 혼합물의 경우 열분해 오일의 수율은 55.77 wt%로 감소하여 sand 단독 혼합물 열분해 오일 수율보다 낮아졌다. 이는 촉매 역할을 하는 Ni의 양이 증가하여 열분해 능력을 향상 시킨 것으로 판단된다.

동일 촉매를 기준으로 공간속도가 증가하면 열분해 오일의 수율이 증가하며 동시에 잔여물의 수율은 감소하였다. 또한, 동일한 공간 속도에서 Ni을 sand와 혼합하면 잔여물의 수율은 감소하였으며, 30,000 h<sup>-1</sup>에서 열분해 오일 수율을 제외하고는

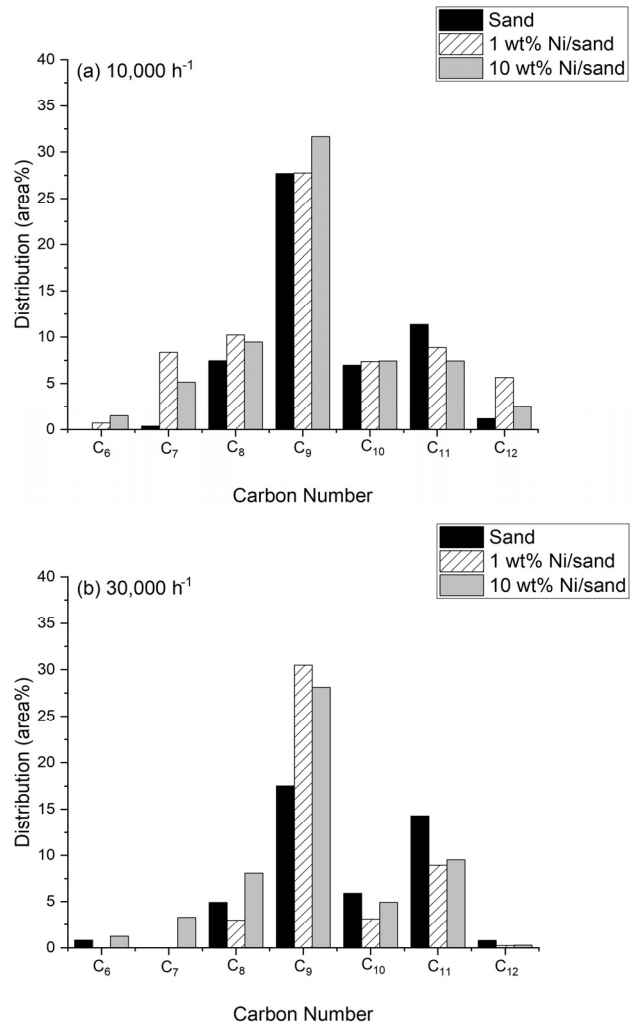


Figure 9. Oil components over Ni/sand as space velocity: (a) 10,000 h<sup>-1</sup>, (b) 30,000 h<sup>-1</sup>.

열분해 오일 수율 또한 Ni을 담지한 경우, 수율이 증가 하였다. Ni의 함량이 1 wt%일 때, 더 높은 수율의 열분해 오일을 생산하였고, 잔여물의 수율은 감소하였다.

폴리프로필렌과 Ni/sand 혼합물을 열분해하여 얻어진 열분해 오일을 GC/MS로 분석한 결과를 Figure 9에 나타냈다. 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup> 조건에서 10 wt% Ni/sand 혼합물을 열분해 후 생산된 열분해 오일은 휘발유의 주요 구성성분인 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>사이의 탄화수소가 47.75 area%로 가장 많이 검출되었으며, 탄소수 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>의 탄화수소는 1 wt% Ni/sand 혼합물을 이용하였을 경우에 21.94 area%로 가장 많이 검출되었다. 그러나, 열분해 오일 수율 대비 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>사이의 탄화수소와 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>사이의 탄화수소 값을 각각 비교한 결과 1 wt% Ni/sand 혼합물을 이용하였을 경우에 휘발유의 주 구성 성분인 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>사이의 탄화수소가 28.68 area%, 경유의 주성분 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>사이의 탄화수소가 13.38 area%로 가장 많이 검출되었다. 따라서 열분해 오일 수율과 구성 성분을 고려하여 비교하면 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 1 wt% Ni/sand 혼합물을 사용하여 열분해 반응을 수행하여 얻어진 열분해 오일이 이 연구 목적에 적합하다고

판단하였다.

#### 4. 결론

플라스틱의 촉매 열분해를 진행하기 위하여 플라스틱의 한 종류인 폴리프로필렌을 이용하였다. TGA 분석 결과, 폴리프로필렌의 경우에는 폴리프로필렌과 sand 혼합물에 비하여 분해 속도가 느렸으며, 이는 sand가 열전달률을 높여 폴리프로필렌과 비하여 분해속도가 증가하였다고 판단된다. TPR 분석 결과 sand에 Ni를 담지하면서 Ni 산화물인 NiO 상태임을 확인하였고 Ni의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 환원되는 것을 관찰하였다.

공간속도 30,000 h<sup>-1</sup>에서 10 wt% Ni/sand를 이용하여 열분해 조건을 제외한 모든 Ni/유동사 혼합물들은 sand를 단독혼합물과 비교하여 열분해 오일의 수율이 증가하였고, 이 중 공간속도 30,000 h<sup>-1</sup> 1 wt% Ni/sand 혼합물이 63.62 wt%로 가장 높은 열분해 오일 수율을 보였다. 하지만 GC/MS 분석 값과 열분해 오일 수율을 비교해본 결과, 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 1 wt% Ni/sand 혼합물을 이용한 열분해 결과가 일상생활에서 사용되는 경유 주성분 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 탄화수소 13.38 area%와 휘발유 주성분 C<sub>10</sub>~C<sub>12</sub> 탄화수소 28.68 area%로 가장 많이 포함하였다. 따라서 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>에서 1 wt% Ni/sand의 혼합물을 사용하여 열분해를 수행하는 것이 높은 수율 및 고품질의 열분해 오일을 생산하는데 적합하다.

#### References

- Kim, J.-S., Bang, B. Y., Koo, B.-J., and Ryu, T. U., "Thermochemical Conversion System by Recirculation of Heat Carrier and Gases Thereby," KR. Patent No. 10-2711810 (2020).
- Sriningsih, W., Saerodji, M. G., Trisunaryanti, W., Triyono, Armunanato, R., and Falah, I. I., "Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co-Mo Metals," *Procedia Environ. Sci.*, **20**, 215-224 (2014).
- Park, K.-B., Jeong, Y.-S., and Kim, J.-S., "Activator-assisted Pyrolysis of Polypropylene," *Appl. Energ.*, **253**, 113558 (2019).
- Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., and Aroua, M. K., "A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes," *Energy Conv. Manag.*, **115**, 308-326 (2016).
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., and Yoshikawa, K., "Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors," *Energy Procedia*, **47**, 180-188 (2014).
- Geyer, R., Jambeck, J. R., and Law, K. L., "Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made," *Science Advances*, **3**(7) e1700782 (2017).
- Lee, H. S., "Korean Social Trends 2018 - Generation and Recycling of Waste Plastics," Statistical Research Institut, (2018).
- Kiran, N., Ekinci, E., and Snape, C. E., "Recycling of Plastic Wastes Via Pyrolysis," *Resour. Conserv. Recycl.*, **29**(4), 273-283 (2000).
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., and Nizami, A. S., "Effect of Plastic Waste Types on Pyrolysis Liquid Oil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **119**, 239-252 (2017).
- Piao, G., Aono, S., Kondoh, M., Yamazaki, R., and Mori, S., "Combustion Test of Refuse Derived Fuel in Fluidized Bed," *Waste Manage.*, **20**(5-6), 443-447 (2000).
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., and Rehan, M., Nizami, A. S., "Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review," *Process Saf. Environ. Protect.*, **102**, 822-838 (2016).
- You, Y.-S., Kim, M.-K., Park, M.-J., and Choi, S.-W., "Development of Oxy-biodegradable Bio-plastics Film Using Agricultural By-product such as Corn Husk, Soybean Husk, Rice Husk and Wheat Husk," *Clean Technol.*, **20**(3), 205-211 (2014).
- Gug, J., Cacciola, D., and Sobkowicz, M. J., "Processing and Properties of a Solid Energy Fuel From Municipal Solid Waste (MSW) and Recycled Plastics," *Waste Manage.*, **35**, 283-292 (2015).
- Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M. I., Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpour, A., and Nizami, A.-S., "Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries," *Frontiers in Energy Research*, **7**, 27 (2019).
- Kim, Y.-M., Lee, B., Han, T. U., Kim, S., Yu, T.-U., Bang, B. Y., Kim, J.-S., and Park, Y.-K., "Research on Pyrolysis Properties of Waste Plastic Films," *Appl. Chem. Eng.*, **28**(1), 23-28 (2017).
- Dawood, A., and Miura, K., "Catalytic Pyrolysis of  $\gamma$ -irradiated Polypropylene (PP) over HY-zeolite for Enhancing the Reactivity and the Product Selectivity," *Polym. Degrad. Stabil.*, **76**(1), 45-52 (2002).
- Yu, F., Gao, L., Wang, W., Zhang, G., and Ji, J., "Bio-fuel Production from the Catalytic Pyrolysis of Soybean Oil over Me-Al-MCM-41 (Me=La, Ni or Fe) Mesoporous Materials," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **104**, 325-329 (2013).
- Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Muthukumarappan, K., and Khare, R. P., "Upgrading Pyrolysis Bio-oil to Hydrocarbon Enriched Biofuel Overbifunctional Fe-Ni/HZSM-5 Catalyst in Supercritical Methanol," *Fuel Process. Technol.*, **167**, 117-126 (2017).
- Murata, K., Kreethawate, L., Larpiattaworn, S., and Inaba, M., "Evaluation of Ni-based Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Jatropha Residues," *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **118**, 308-316 (2016).
- Pitz, W. J., Cernansky, N. P., Dryer, F. L., Egolfopoulos, F.

- N., Farrell, J. T., Friend, D. G., and Pitsch, H., "Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels," *SAE Tech. Pap. Ser.*, 195-216, (2007).
21. Wang, L., Li, D., Koike, M., Watanabe, H., Xu, Y., Nakagawa, Y., and Tomishige, K., "Catalytic Performance and Characterization of Ni-Co Catalysts for the Steam Reforming of Biomass Tar to Synthesis Gas," *Fuel*, **112**, 654-661 (2013).
22. Park, J. Y., and DOE, J.-W., "Utilization and Quality Standard of Fast Pyrolysis Bio-Oil," *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **31**(2), 223-233 (2020).
23. Kawamoto, H., Murayama, M., and Saka, S., "Pyrolysis Behavior of Levoglucosan as an Intermediate in Cellulose Pyrolysis: Polymerization into Polysaccharide as a Key Reaction to Carbonizedproduct Formation," *J. Wood Sci.*, **49**, 469-473 (2003).