

국 가지 정 연 구 실 사 업

National Reserch Laboratory Project

고분자 폐기물의 환경친화적인 처리를 위한 열분해 요소기술 연구

A Study on the Elemental Technologies for the Enveronmental
Friendly Treatment of Polymer Waste

한국에너지기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “국가지정연구실사업”과제 (세부과제 “고분자 폐기물의 환경친화적인 처리를 위한 열분해 요소기술 개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2003 . 9 .

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구원

주관연구책임자 : 정 수 현

연 구 원 : 김 상 국

” : 김 성 수

” : 김 동 찬

” : 문 승 현

” : 우 제 경

위 축 연 구 원 : 김 승 문

” : 남 윤 미

위탁연구기관명 : 포항공과대학교

위탁연구책임자 : 이 재 성

연 구 원 : 이 창 훈

여 백

보고서 초록

과제관리번호	M1-0104-00-0171	해당단계 연구기간	2001. 7. 11- 2003. 7. 10	단계 구분	1단계 / 2단계
연구사업명	중 사업명	국가지정연구실 사업			
	세부사업명	국가지정연구실 사업			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	고분자 폐기물의 환경친화적인 처리를 위한 열분해 요소기술개발			
연구책임자	정수현	해당단계 참여연구원수	총 : 11 명 내부 : 9 명 외부 : 2 명	해당단계 연구비	정부: 725,648 천원 기업: - 천원 계: 725,648 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국에너지기술연구원/ 폐기물열분해연구센터		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 : 포항공과대학교		연구책임자 : 이재성		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>고분자 폐기물을 환경친화적으로 처리하기 위해서는 기존의 소각에 의한 에너지 이용기술에 대한 개선이 필요하며 그 대안으로 열분해하여 대체 연료유를 생산하거나 화학적인 물질을 회수할 수 있는 열분해 기술의 개발이 필요하다.</p> <p>열분해 기술을 산업화기술로 적용하기 위해서는 현재 산업화 장애요인으로 되어 있는 주요 요소기술의 개발이 불가피하며 구체적으로 다음과 같은 분야의 기술개발이 필수적이다.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 혼합 폐플라스틱으로부터 염소제거 기술 1차, 2차 Screw 반응기를 이용하여 탈염효율을 90% 이상 달성하였으며 화학적인 탈염을 실시할 경우 생성유 중의 염소분 함량을 0.02%정도로 저감 2) 석탄회재 및 천연제올라이트를 이용한 저가촉매 제조기술개발 석탄회재 및 천연제올라이트를 알칼리 처리하여 촉매화하였으며 올레핀계인 PP의 완전열분해 유효가 가능하였고 PE의 경우 경유의 80% 수준에 해당됨. 3) 코킹제어기술 개발 열분해 과정에서 생성되는 코킹을 저감할 수 있는 금속표면 처리기술을 개발하여 80% 이상의 코킹 저감효과를 확인하였음. 4) 열경화성 수지 오일화 기술 열경화성 수지인 페놀수지 및 요소수지를 경유 및 PP를 수소 공여제로 하여 열분해하여 오일화 하였으며 페놀 수지의 분해율은 50% 정도임. 					
색인어 (각 5개 이상)	한글	고분자 폐기물, 열분해, 열분해촉매, 열경화성 수지, 코킹, 탈염			
	영어	Waste Polymer, Pyrolysis, Cracking Catalyst, Thermosetting Polymer, Coking, Dechlorination			

여 백

요 약 문

I. 제 목

고분자 폐기물의 환경친화적인 처리를 위한 열분해 요소기술 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 1) 최적의 염소 제거공정 개발 및 조업조건 선정(염소제거율 90% 이상)
- 2) 석탄회재를 이용한 올레핀계 열분해 촉매제조기술(\$5/kg 이하)확보
- 3) Coking 제어를 위한 반응기 표면개질 조건분석 및 분위기 가스 조절기술개발
- 4) 용제별 열경화성수지(FRP, Phenol, 요소,ABS 수지)의 오일화 조건 분석(오일화 수율 : 80% 이상)
- 5) 열경화성 수지 오일화를 위한 적정 열분해 시스템 개발

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 1) 염소 회수율 향상을 위한 반응기 제작 및 회수실험 (오일중 잔류염소 0.05% 이하)
- 2) 석탄회재의 촉매화 및 열분해 적용실험 (생성 열분해유 규격 : 경유수준)
- 3) Coking 제어를 위한 열분해 반응기 표면 개질 및 분위기 가스 조절실험(48시간 연속운전)
- 4) 열경화성 수지의 종류별 오일화를 위한 처리조건 도출

IV. 연구개발결과

1. 1차 및 2차 Screw 반응기(Counter Fow)를 이용하여 물리적 탈염실험을 실시한 결과 일반적인 운전조건에서 (2차 Screw 온도 290℃이상) 탈염율은 약 95% 이상임.

2. 탈염율에 영향을 미치는 주요인자는 온도와 점도로서 상호 의존적이며 운전온도가 낮거나 또는 대상 폴리머의 분자량 높아 점도가 증가하면 탈염율이 비례적으로 감소함.
3. 석탄회재 제올라이트를 합성후 양이온 교환하여 열분해 촉매(HFAZ)를 개발하고 MSB 또는 SIMDIS를 이용하여 제조 성능을 평가함.
4. HFAZ와 HNZ를 사용시 열분해가 무촉매 반응보다 90°C이상 낮은 온도에서 시작되었으며 비점분포가 LDPE의 경우 경유성분의 85%, PP의 경우 100%에 도달함.
5. 코팅물질로 CrN이 가장 효과적이었으며 코킹 생성량은 일반 SUS304에 비하여 80% 이상 감소하는 효과를 보였음.
6. 페놀수지를 450°C로 열분해 하였을 때 수소공여제로 경유와 PP를 사용하였을 때 분해율은 각각 49.6%와 33%로 나타났으며 경유를 공여제로 사용한 요소수지의 경우 38.6%로 나타났음.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 물리적인 탈염기술의 고분자 폐기물의 에너지화 시설(시멘트공장) 현장적용 연구추진
2. 물리적 및 화학적 연속 탈염장치의 운전조건 도출(염소분 농도 :0.02% 목표)
3. 경유 상당의 생성유 확보를 위한 PE 열분해용 석탄회재 및 천연제올라이트의 완전 촉매화 기술개발
4. 코킹제어를 위한 열분해 조업조건의 Data Base화
5. 모델형 회분식 코킹제어용 반응기 제작 및 적용실험
6. 분해율 향상을 위한 저가 수소 공여제에 의한 경화성 수지별 분해조건의 Data Base화

S U M M A R Y

I. Title

A Study on the Elemental Technologies for the Environmental Friendly Treatment of Polymer Waste

II. Objectives and Significance

1. Development of optimum dechlorination process and the selection of operating conditions(dechlorination efficiency : over 90%)
2. Security of preparation technologies of cracking catalysts using coal fly ash for the pyrolysis of olefinic polymer waste(cost : below \$5/kg)
3. Condition analyses of surface improvement and technology development for controlling carrier gas in the reactor for coking control
4. Condition analyses for oil recovery from thermosetting polymer(FRP, phenol, urea, ABS) according to hydrogen donor solvents(oil yield : over 80%)
5. Developments of optimum pyrolysis system for recovering oil from thermosetting polymer.

III. Contents and Scope of Project

1. Reactor preparation and recovery tests for increasing dechlorination rate (chlorine residue in pyrolysis oil : below 0.05%)
- 2) Synthesis of cracking catalysts using coal fly ash and its pyrolysis application tests (level specification of pyrolysis oil : commercial diesel grade)
- 3) Tests for surface improvement and technology development for controlling carrier gas in the reactor for coking control (Continuous operation time : 48 hrs)
- 4) Acquirement of treatment conditions for pyrolyzing various thermosetting polymer

IV. Results

1. As a result of physical dechlorination experiment using the 1st and the 2nd screw reactors with counter current type, the dechlorination rate was more than 95% under the condition of over 290°C in the 2nd reactor.
2. The main factors affecting the dechlorination rate were temperature and viscosity which have the interdependent relationship. When the operating temperature is low and the molecular weight of sample polymer is high, the viscosity goes up consequently and on the other hand, the dechlorination rate comes down.
3. The synthesized catalysts were developed as a cracking catalyst for the pyrolysis of waste plastics by cation exchange after the synthesis of zeolite from the coal fly ash. The performance test of those catalysts were done by the magnetic suspension balance(MSB) and the simulated distillation gas chromatograph(SIMDIS).
4. The cracking beginning point of most synthesized catalysts was low by more than 90°C in case of no catalyst. On the basis of boiling point distribution of pyrolysis oil prepared by synthesized catalysts, the pyrolysis oil from LDPE corresponds to the level of 85% and that from PP to the level of 100% of diesel oil.
5. For the coating material for controlling coking, CrN was more effective than any other materials. The coking formation weight was low by 80% when compared with SUS 304.
6. The cracking rates of phenol resin, thermosetting plastic were 49.6% and 33% respectively when they were pyrolyzed at 450°C in case of using diesel and PP as a hydrogen donor. That of urea resin was 38.6% when diesel was used as a hydrogen donor.

V. Recommendations

1. Promotion of Industrial Application of physical dechlorination technologies to energy utilization facilities(portland cement factory) of waste polymer
2. Acquirement of operating conditions for continuous physical and chemical

dechlorination apparatus (target of residue chlorine concentration : 0.02%)

3. Accomplishment of synthetic zeolites from coal fly ash and natural zeolite to be able to pyrolyze PE and to make the pyrolysis oil with diesel grade
4. Acquirement of data base of pyrolysis operating conditions for coking control
5. Manufacture and application tests of model reactor for coking control
6. Acquirement of data base of pyrolysis conditions for increasing the cracking yield of thermosetting plastics by using low price hydrogen donor.

C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction	1
Section 1 Outline of Pyrolysis of Waste Plastics	1
1. Outline	1
2. Tendencies of Technical Development in Foreign Countries	5
2-1 Germany	5
2-2. Japan	6
Section 2 Reaction Mechanism for Pyrolysis	10
1. Reaction Mechanism for the Pyrolysis of Waste Plastics	10
1-1. Pyrolysis of Olefinic Waste Plastics	10
1-2. Pyrolysis of Waste Plastics Including Aromatic Compounds	13
1) Pyrolysis of PS	13
2) Pyrolysis of ABS	13
1-3. Pyrolysis of PMMA	14
1-4. Pyrolysis of PVC	14
Chapter 2 Dechlorination Technologies from Waste Plastics Including PVC	15
Section 1 Objectives	15
Section 2 Experiments	17
Section 3 Results and Discussions	19
Chapter 3 Development of Low Price Cracking Catalysts	24
Section 1 Objectives	24
Section 2 Introduction	24
Section 3 Results and Discussions	25
1. Samples	25
1-1. Fly Ash	25
1-2. Natural Zeolite (NZ)	25
1-3. Commercial Zeolite	25
2. Synthesis and Physical Properties of Zeolite	26
2-1. Synthesis of Zeolite	26
1) Zeolite of Fly Ash Types	26
2) HNZ	28
2-2. Physical Properties of Synthesized Zeolite	28

3. Pyrolysis Experiments	28
Section 4 Results and Discussions	29
1. Characterization Results of Synthesized Zeolite	29
1-1. Fly Ash-Derived Zeolite Synthesized by Hydro-thermal Reaction	29
2-2. Fly Ash-Derived Zeolite Synthesized by Fusion/Hydro-thermal Reaction	32
1-3. NZ and HNZ	38
2. Results of Pyrolysis Experiments	41
2-1. Pyrolysis Properties of LDPE by Commercial Solid-acid Catalysts	41
2-2. Pyrolysis Properties of Synthesized Fly Ash Derived Zeolite	42
2-3. Pyrolysis Properties of Synthesized Fly Ash Derived Zeolite by Fusion/ Hydro-thermal Reaction	44
2-4. Pyrolysis Properties of NZ and HNZ	46
Section 5 Analysis on the Preparation Cost for Fly Ash and Natural Zeolite Derived Cracking Catalysts	48
Section 6 Summary of Results	49
 Chapter 4 Technologies for Coking Control	 50
Section 1 Objectives	50
Section 2 Introduction	50
Section 3 Experiments	51
Section 4 Results and Discussions	52
1. Quantitative Analysis on Coking Formation	52
 Chapter 5 Technology Developments for Pyrolysis of Thermosetting Plastics	 54
Section 1 Objectives	54
Section 2 Contents of Results	54
Section 3 Results and Discussions	56
1. Decomposition Rates and Yields	56
1-1. Phenol Resin	56
1-2. Urea Resin	56
2. Product Distributions	56
2-1. Phenol Resin	57
2-2. Urea Resin	58
3. Boiling Point Distributions of Liquid Products	58
4. BET Surface Area	59

Chapter 6 Study on Performance Enhancement of Cracking Catalysts for Pyrolysis ..	60
Section 1 Characterization Analyses on Natural and Synthesized Zeolites	60
Section 2 Characterization Analyses of Alumina with Nano-structures	63
References	68

그 립 목 차

[그림 1-1] 폐플라스틱의 처리 및 재활용 방법	1
[그림 1-2] 폐플라스틱 열분해 오일의 탄소수 분포	5
[그림 1-3] 생성오일의 종류특성	10
[그림 2-1] 물리적인 탈염공정	16
[그림 2-2] Screw반응기 사진	18
[그림 2-3] 가스처리 장치 사진	18
[그림 2-5] 연질 PVC DTG Curve	19
[그림 2-4] 연질 PVC Thermograms	19
[그림 2-6] 1차반응기 온도에 따른 탈염율	20
[그림 2-7] 2차반응기 온도에 따른 탈염율	20
[그림 2-8] 접도가 탈염율에 미치는 영향	21
[그림 2-9] 분별깔대기에서 가성소다용액과 오일이 층분리된 사진	22
[그림 2-10] 화학적탈염실험 (0.1N 가성소다용액, 교반시간 10분)	22
[그림 2-11] 화학적탈염실험 (0.1N 가성소다용액, 교반시간 30분)	22
[그림 2-12] 화학적탈염실험(0.5N 가성소다용액, 교반시간 30분)	22
[그림 3-1] Zeolite 합성반응을 위한 1ℓ 규모 가압 수열 반응장치(오토클레이브)	27
[그림 3-2] 회분식 폐플라스틱 열분해 장치	29
[그림 3-3] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 XRD 분석결과	31
[그림 3-4] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 반응시 간에 따른 결정구조 변화	32
[그림 3-5] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 SEM 사진	33
[그림 3-6] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 합성된 Fused Fly Ash의 XRD 분석 결과	34
[그림 3-7] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 XRD 분석결과	35
[그림 3-8] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 SEM 사진	37
[그림 3-9] 여러 Zeolite 시료의 TPD Spectra	38
[그림 3-10] NZ와 여러 조건에서 처리된 HNZ의 XRD 분석결과	39
[그림 3-11] NZ와 HNZ의 SEM 사진	40
[그림 3-12] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 수율 및 비점분포에 미치는 영향	41
[그림 3-13] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 탄소수 분포에 미치는 영향	42
[그림 3-14] 여러 조건에서의 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 열분	

해촉매로 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포	43
[그림 3-15] Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 촉매로 사용한 열분해 실험결과: 열분해 오일의 (a) 수율변화, (b) 비점분포	45
[그림 3-16] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH ₄ Cl 농도 : 1M)	47
[그림 3-17] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH ₄ Cl 농도 : 2M)	47
[그림 4-1] 열분해공정에서의 Coking 형성 메카니즘	51
[그림 4-2] Coking이 형성된 반응기 내부	51
[그림 4-3] 코킹제어 기술개발용 Sampler 구조	52
[그림 4-4] SUS 304시편	53
[그림 4-5] Cr 코팅시편	53
[그림 4-6] CrN 코팅시편	53
[그림 4-7] TiN 코팅시편	53
[그림 4-8] 코팅물질 코킹 생성량 비교	53
[그림 5-1] 페놀수지 열분해시 수소공여제 첨가에 따른 분해 메카니즘변화	55
[그림 5-2] 열경화성 수지 열분해 장치	55
[그림 5-3] 열경화성 수지의 분해율 및 압력변화	57
[그림 5-4] 열경화성수지의 생성물 분포	57
[그림 5-5] 열경화성 수지 열분해유 비점분포	58
[그림 5-6] 열분해 잔류물의 비표면적 변화	59
[그림 6-1] XRD Patterns of Natural and Synthetic Zeolites	61
[그림 6-2] NH ₃ -TPD of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites	61
[그림 6-3] FT-IR Spectra of Pyridine-chemisorbed of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites	62

표 목 차

<표 1-1> 폐플라스틱의 열분해 특성	4
<표 1-2> 플라스틱의 분해열	4
<표 1-3> 일본의 폐플라스틱 열분해 기술 개발회사 및 기술의 특징	7
<표 1-4> 폐플라스틱의 오일화 열분해 공정	9
<표 1-5> 폐플라스틱의 오일화 파일럿 플랜트 실험결과	9
<표 3-1> Fly Ash 성분분석 결과	25
<표 3-2> 천연 제올라이트 성분분석 결과	26
<표 3-3> 상용 제올라이트의 특성	26
<표 3-4> FAZ와 HFAZ의 N ₂ BET 비표면적	38
<표 3-5> Fly Ash계 Zeolite 제조비용 분석결과	48
<표 6-1> Physicochemical properties of HNCLI and HSCLI.	60

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 페플라스틱 열분해 개요	1
1. 개요	1
2. 외국의 기술개발 동향	5
가. 독 일	5
나. 일 본	6
제 2 절 열분해 반응 메카니즘	10
1. 페플라스틱의 열분해 반응 메카니즘	10
가. 올레핀 계열의 페플라스틱의 열분해	10
나. 방향족 화합물이 함유된 페플라스틱의 열분해	13
1) PS의 열분해	13
2) ABS의 열분해	13
다. PMMA의 열분해	14
라. PVC의 열분해	14
제 2 장 PVC 함유 혼합 페플라스틱으로부터 탈염소기술	15
제 1 절 연구목적	15
제 2 절 실험방법	17
제 3 절 연구수행 결과	19
제 3 장 저가 열분해 촉매 개발	24
제 1 절 연구목적	24
제 2 절 서론	24
제 3 절 연구수행 내용	25
1. 시료	25
가. Fly Ash	25
나. 천연 제올라이트 (NZ)	25
다. 상용 제올라이트	25
2. 제올라이트의 합성 및 물리적 특성조사	26
가. 제올라이트 합성	26
1) Fly Ash계 제올라이트	26
2) HNZ	28

나. 합성된 제올라이트의 물리적 특성조사	28
3. 열분해 실험	28
제 4 절 연구수행 결과	29
1. 합성된 제올라이트 특성조사 결과	29
가. 수열반응으로 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite	29
나. Fusion/수열반응으로 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite	32
다. NZ 및 HNZ	38
2. 열분해 실험결과	41
가. 상용 고체산 촉매의 LDPE 열분해 특성 조사	41
나. 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 열분해 특성조사	42
다. Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 열분해 특성조사 ..	44
라. NZ 및 HNZ의 열분해 특성조사	46
제 5 절 Fly Ash 및 천연 Zeolite를 원료로 하는 촉매의 제조비용 분석	48
제 6 절 결과 요약	49
제 4 장 코킹제어기술 개발	50
제 1 절 연구목적	50
제 2 절 서론	50
제 3 절 실험방법	51
제 4 절 연구수행 결과	52
1. 코킹생성량 측정실험	52
제 5 장 열경화성 수지의 오일화 기술개발	54
제 1 절 연구목적	54
제 2 절 연구수행 내용	54
제 3 절 연구수행 결과	56
1. 분해율 및 수율	56
가. 페놀수지	56
나. 요소수지	56
2. 생성물 분포	56
가. 페놀수지	57
나. 요소수지:	58
3. 액상 생성물의 비점분포	58
4. 비표면적 변화	59
제 6 장 페플라스틱 크래킹의 촉매성능 향상연구	60

제 1 절 천연 및 합성제올라이트의 특성분석	60
제 2 절 나노 구조를 가지는 알루미나의 특성분석	63
참 고 문 헌	68

그 립 목 차

[그림 1-1] 폐플라스틱의 처리 및 재활용 방법	1
[그림 1-2] 폐플라스틱 열분해 오일의 탄소수 분포	5
[그림 1-3] 생성오일의 종류특성	10
[그림 2-1] 물리적인 탈염공정	16
[그림 2-2] Screw반응기 사진	18
[그림 2-3] 가스처리 장치 사진	18
[그림 2-5] 연질 PVC DTG Curve	19
[그림 2-4] 연질 PVC Thermograms	19
[그림 2-6] 1차반응기 온도에 따른 탈염율	20
[그림 2-7] 2차반응기 온도에 따른 탈염율	20
[그림 2-8] 점도가 탈염율에 미치는 영향	21
[그림 2-9] 분별깔대기에서 가성소다용액과 오일이 층분리된 사진	22
[그림 2-10] 화학적탈염실험 (0.1N 가성소다용액, 교반시간 10분)	22
[그림 2-11] 화학적탈염실험 (0.1N 가성소다용액, 교반시간 30분)	22
[그림 2-12] 화학적탈염실험(0.5N 가성소다용액, 교반시간 30분)	22
[그림 3-1] Zeolite 합성반응을 위한 1ℓ 규모 가압 수열 반응장치(오토클레이브)	27
[그림 3-2] 회분식 폐플라스틱 열분해 장치	29
[그림 3-3] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 XRD 분석결과	31
[그림 3-4] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 반응시간에 따른 결정구조 변화	32
[그림 3-5] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 SEM 사진	33
[그림 3-6] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 합성된 Fused Fly Ash의 XRD 분석결과	34
[그림 3-7] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 XRD 분석결과	35
[그림 3-8] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 SEM 사진	37

[그림 3-9] 여러 Zeolite 시료의 TPD Spectra	38
[그림 3-10] NZ와 여러 조건에서 처리된 HNZ의 XRD 분석결과	39
[그림 3-11] NZ와 HNZ의 SEM 사진	40
[그림 3-12] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 수율 및 비점분포에 미치는 영향	41
[그림 3-13] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 탄소수 분포에 미치는 영향	42
[그림 3-14] 여러 조건에서의 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 열분 해촉매로 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포	43
[그림 3-15] Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 촉매로 사용한 열분해 실험결과: 열분해 오일의 (a) 수율변화, (b) 비점분포	45
[그림 3-16] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH ₄ Cl 농도 : 1M)	47
[그림 3-17] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH ₄ Cl 농도 : 2M)	47
[그림 4-1] 열분해공정에서의 Coking 형성 메카니즘	51
[그림 4-2] Coking이 형성된 반응기 내부	51
[그림 4-3] 코킹제어 기술개발용 Sampler 구조	52
[그림 4-4] SUS 304시편	53
[그림 4-5] Cr 코팅시편	53
[그림 4-6] CrN 코팅시편	53
[그림 4-7] TiN 코팅시편	53
[그림 4-8] 코팅물질 코킹 생성량 비교	53
[그림 5-1] 폐놀수지 열분해시 수소공여제 첨가에 따른 분해 메카니즘변화	55
[그림 5-2] 열경화성 수지 열분해 장치	55
[그림 5-3] 열경화성 수지의 분해율 및 압력변화	57
[그림 5-4] 열경화성수지의 생성물 분포	57
[그림 5-5] 열경화성 수지 열분해유 비점분포	58
[그림 5-6] 열분해 잔류물의 비표면적 변화	59
[그림 6-1] XRD Patterns of Natural and Synthetic Zeolites	61
[그림 6-2] NH ₃ -TPD of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites	61
[그림 6-3] FT-IR Spectra of Pyridine-chemisorbed of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites	62

표 목 차

<표 1-1> 폐플라스틱의 열분해 특성	4
<표 1-2> 플라스틱의 분해열	4

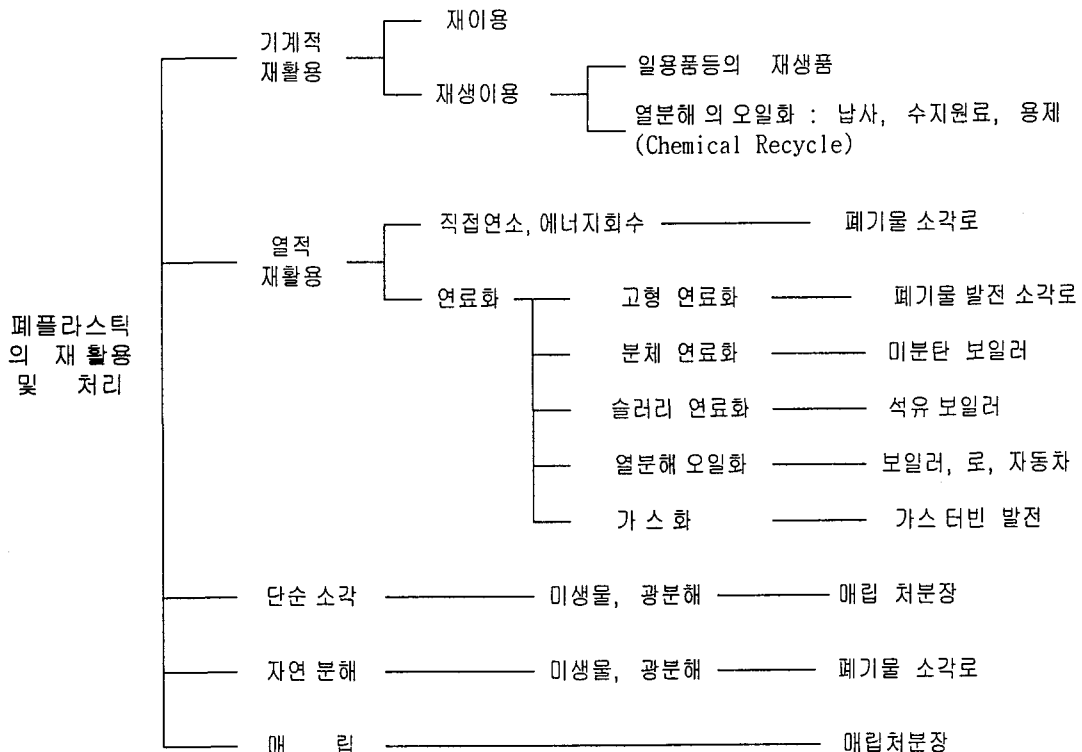
<표 1-3> 일본의 폐플라스틱 열분해 기술 개발회사 및 기술의 특징	7
<표 1-4> 폐플라스틱의 오일화 열분해 공정	9
<표 1-5> 폐플라스틱의 오일화 파일럿 플랜트 실험결과	9
<표 3-1> Fly Ash 성분분석 결과	25
<표 3-2> 천연 제올라이트 성분분석 결과	26
<표 3-3> 상용 제올라이트의 특성	26
<표 3-4> FAZ와 HFAZ의 N ₂ BET 비표면적	38
<표 3-5> Fly Ash계 Zeolite 제조비용 분석결과	48
<표 6-1> Physicochemical properties of HNCLI and HSCLI.	60

제 1 장 서론

제 1 절 폐플라스틱 열분해 개요

1. 개요

폐플라스틱의 재활용을 비롯한 처리 방법을 분류하면 [그림 1-1]과 같이 표시되며 재활용 기술은 Material Recycle, Chemical Recycle, Thermal Recycle로 구분된다. Material Recycle은 원형 그대로 또는 가공하여 재활용하는 것으로서 반복 사용에 의한 품질저하가 따르고 Chemical Recycle은 수지원료를 회수하는 것으로서 기술적 경제적 한계성이 크다. 따라서 Material Recycle나 Chemical Recycle에 의한 폐플라스틱의 처리는 양적으로 제한되며 대량 처리를 위해서는 Thermal Recycle방법이 범용적이라 할 수 있다.



[그림 1-1] 폐플라스틱의 처리 및 재활용 방법

Thermal Recycle 기술을 분류하면 직접연소(소각)하여 에너지를 회수하는 방법, 건류가스화 방법, 가공하여 연료화 하는 방법 그리고 열분해 오일화하는 방법으로 분류되며 가공하여 연료화 하는 방법은 고품화연료(RDF), 분체연료화, 슬러리 연료화등의 기술로 구분된다.

폐플라스틱을 직접 소각하는 경우 비교적 쉽게 대량처리가 가능하나 용융에 의한 연소장애 및 소각로의 손상, 염화비닐 혼재시의 부식 문제 그리고 배가스처리 시설의 복잡성 등의 문제점이 있고, 건류소각은 폐플라스틱을 부분산화(연소)하여 그 연소열에 의해 폐플라스틱을 열분해 시킨 후 생성가스를 연소하는 것으로서 열분해시 생성되는 가스, 액상 물질중에는 타르분이 다량 포함되어 저장이나 펌핑이 어렵고 아직은 회분식에 의한 소형의 처리 기법만이 적용되고 있다. 고품화연료 (RDF)는 폐플라스틱을 포함한 가연성 폐기물을 용융, 압착등의 과정을 거쳐 일정한 형태로 고품화한 것으로서 연소시설이나 건류장치에 연속공급이 편리하고 대량 처리가 가능한 이점이 있으나 고품화 연료를 연소(소각) 또는 건류하기 위해서는 별도의 기술이 따라야 한다. 분체연료화 방법은 폐플라스틱을 분쇄하여 오일보일러에 혼소 또는 미분탄 보일러에 사용하는 기술이며, 슬러리 연료화 방법은 폐플라스틱을 미분쇄하여 B-C유와 혼합, 슬러리상으로 만들어 오일보일러에 연소하는 것으로서 COM이나 CWM과 유사한 기술이라 할 수 있다.

폐플라스틱의 오일화 방법은 폐플라스틱을 열분해 및 촉매에 의한 접촉 분해에 의해 오일이나 가스 연료를 얻는 것으로서^{1~3)} 부가가치를 높여 사용할 수 있고 사용상의 환경 문제점을 최소화 할 수 있는 장점이 있으나 타의 방법에 비하여 전문적인 기술이 따라야 하고 그렇지 않을 경우 경제성이 떨어질 수도 있다. 폐플라스틱의 열분해 오일화 기술의 공업화 달성을 위해서는 타의 재활용기술과 같이 전처리 기술로서 분리기술이 선행되어야 하고 열분해 반응 촉매 및 가열방법에 대한 기술개발과^{4~6)} 연속공정으로서의 구성, 장치의 성능 및 구조등의 기술개발이 복합적으로 이루어져야 한다.

폐플라스틱을 열분해 오일화 하는 경우 PE나 PP를 열분해 하면 경질유와 더불어 Wax분이 상당량 생성되므로 응축기에서 고화되어 막히는 현상이 발생하고, 상온에서 액체 연료로 사용할 수 없는 문제점이 있다. 또한 PS나 ABS의 경우는 원료물질인 Styrene 모노머를 회수하는 기술개발이 관건이며^{7,8)} 일반적으로 촉매를 사용하지 않은 경우보다 BaO나 ZnO와 같은 금속산화물 촉매를 사용하는 것이 효과적인 것으로 알려

져 있다. 따라서 촉매를 사용하는 주된 목적은 분해시간의 단축이나 분해 반응온도를 낮추는 역할보다는 열분해 생성물중 Wax분과 같이 탄소수가 큰 물질을 촉매에 의해 탄소수가 보다 적은 유분으로 경질화하는 데 있다. 이와 함께 일부 폐플라스틱의 경우 원료물질이 회수율을 향상시키는 목적도 중요하다.

폐플라스틱의 열분해 온도는 동일한 종류의 폐플라스틱이라도 사용 첨가제의 종류, 고분자화 정도 등에 따라 50℃ 정도의 차이를 보이는 예가 있다. 폐플라스틱의 열분해 반응은 흡열반응으로서 폐플라스틱의 승온, 용융, 분해하는데 필요로 하는 열량은 약 300kcal/kg이 소요되는데 이는 폐플라스틱 발열량의 약 3%이내 정도가 분해열량으로 소요되며 그 결과는 <표 1-1>, <표 1-2>와 같다. 반응열은 비중이 적고 장치를 가열하는데 공급되어야할 열량이 대부분을 차지하게 된다.

일정조건에서의 폐플라스틱의 열분해 시간을 페타이어와 비교하면 폐플라스틱은 페타이어 보다 열분해 시간이 길게 소요되므로 그만큼 에너지 소모가 크며 이에 따라 열분해반응기의 가열방식도 중요하다. 열분해 시간은 플라스틱의 종류에 따라서도 크게 차이를 보여 PS의 열분해 시간은 PE의 절반정도 밖에 걸리지 않음을 나타낸다. 폐플라스틱의 열분해시 생성물의 분자량 분포를 보면 분해온도가 높을 경우 열분해 생성물은 고분자의 생성물로 분해되고 온도를 낮출 경우 저분자량측으로 이동한다. 또한 고온에서는 열분해 생성물중의 방향족 수율이 높아지며 Coke의 석출이 증가한다. 그리고 분해압력을 높이면 저분자량 측으로 이동하고 낮추면 생성물은 고분자량 측으로 이동하는 경향을 보인다.

폐플라스틱의 오일화 방법을 원리에 따라 구분하면 열분해, 열분해 + 접촉분해, 접촉분해, 수소화분해, 수증기 개질(가스화), 산화분해 방법으로 구분되며, 오일화 하는데는 열분해+접촉분해 방식의 적용이 보편적이다.

폐플라스틱을 열분해만 하는 경우의 열분해 생성물은, PE나 PP는 탄소수가 큰 파라핀, 오레핀 화합물이 생성되며 Wax분이 포함되므로 응축관을 막히게 하고 상온에서 고상을 나타낸다. 즉 PE, PP를 열분해 하는 경우 열분해 오일은 1)탄소수가 4에서부터 50정도로 분포폭이 넓은 다성분 혼합물로 구성되고, 2) 직쇄형 탄화수소가 많은 반면 분기형 탄화수소와 방향족 성분이 적으며, 3) 직쇄형 탄화수소는 대부분 1-올레핀으로 되어있는 특징을 지닌다.

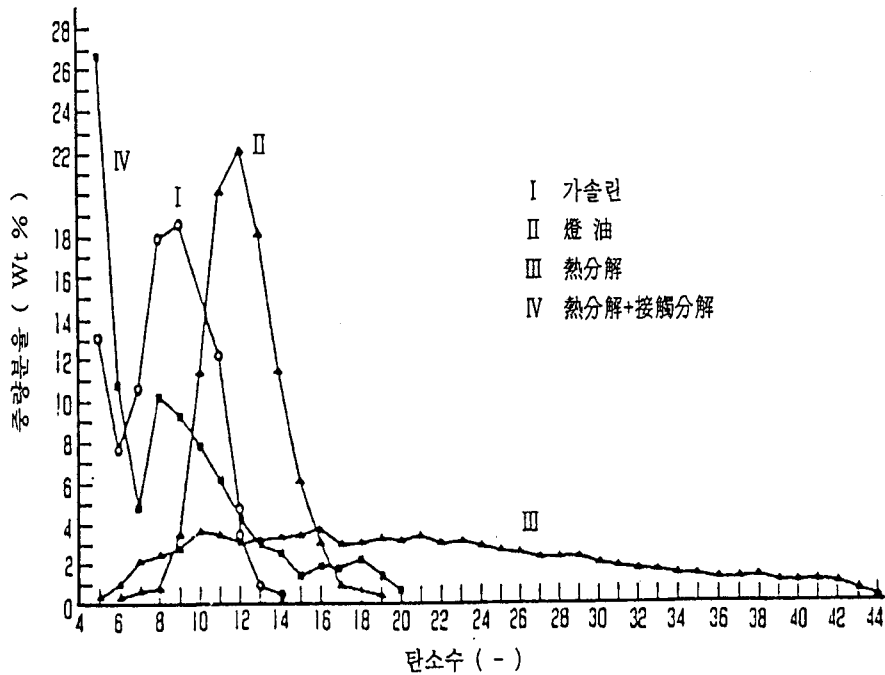
<표 1-1> 페플라스틱의 열분해 특성

구 분	PE	PP	PS	PVC
비 중	0.91-0.97	0.90-0.91	1.04-1.1	1.3-1.4
분자 구조	$[-CH_2-CH_2-]_n$	$-CH_2-CH-CH_3$ n	$-CH_2-CH-$ n	$-CH_2-CH-Cl$ n
열분해 패턴	random분해 radical 전이	random분해 radical 전이	해중합형	환화축중합
열분해 온도	430℃	400℃	370℃	1차:230℃ 2차:400℃
발열량 (kcal/kg)	11,040	11,040	9,680	4,230
열분해 생성물	탄소수가 큰 Paraffin, Olefin	Paraffin, Olefin	Monomer, Dimer, Trimer	HCl, 방향족

<표 1-2> 플라스틱의 분해열

플라스틱의 종류	비열 (cal/g℃)	융점(℃)	융해열 (cal/g)	분해온도 (℃)	분해열 (cal/g)	승온·융해·분해열 (cal/g)
PE	0.55	137	38	335-450	78	353 (450℃)
PP	0.46	176	57	328-410	76	312 (410℃)
PS	0.32	-	0	300-400	101	223 (400℃)
PVC	0.2-0.5	-	-	200-300	50	106-199 (300℃)

[그림 1-2]는 열분해 오일의 탄소수 분포를 비교한 것인데 축매의 접촉없이 열분해만을 하는 경우의 오일은 탄소수가 4-44정도로 분포 폭이 넓음을 표시하고 있으며, 이를 축매에 의한 접촉분해를 할 경우 탄소수가 4-20정도로 경질화 되어 등유분과 가솔린의 혼합물 상태를 나타낸다. 일반적으로 페플라스틱을 단지 열분해만 하는 경우의 생성오일은 분자량 분포폭이 넓고 Wax상으로 되는 것을 특징으로 하며, 오일의 양과 질은 페플라스틱의 종류, 분해온도, 압력, 체류시간, 반응기 형식에 따라 차이가 생긴다.



[그림 1-2] 폐플라스틱 열분해 오일의 탄소수 분포

플라스틱 종류별 열분해 생성오일의 특징을 보면, PE는 Wax상의 오일이 다량 발생하고 PP, PS는 잔사도 적고 유질도 양호하며 PVC는 생성물의 절반이 염소분이고 ABS는 잔사량이 많이 나타난다. 이와 같은 차이를 보이는 것은 열분해에 의한 고분자 쇄의 절단이 고분자의 구조, 중합의 형식, 분자량등에 따라 다르게 나타나는데 기인되는 것으로 설명된다.

2. 외국의 기술개발 동향

일본, 독일 등 외국에서의 폐플라스틱의 열분해 오일화 기술은 개발단계 또는 상업화 규모의 플랜트 실험(실증플랜트 실험)단계라 할 수 있으며 국내에 적용을 위해서는 일본의 방식이 근접한 것으로 평가되므로 일본에서의 기술개발 현황을 중점으로 살펴본다.

가. 독일

독일에서 발생하는 폐플라스틱은 DSD(Dual System Deutschland GmbH)에 의해 수

집하여 다시 플라스틱 종류별로 분리, 절단, 성형 등의 전처리 과정을 거쳐 폐플라스틱 재생업체에 공급되므로써 재생업체에서 각각의 처리 장치를 갖추지 않아도 되도록 시스템이 잘 갖추어져 있다. Bottrop사는 원래 석탄 액화를 하던 기반기술 하에서 폐플라스틱의 열분해에 의한 오일화 기술개발을 이룩하였고 1차 열분해 물질(Depolymerization)에 수소첨가 반응(Hydrogenation)을 하여 Synclude를 만드는 공정으로서 폐플라스틱 처리 규모 50,000Ton/년의 플랜트를 운영하고 있다. 그리고 BASF사는 1996년에 300,000Ton/년 처리 규모의 열분해 플랜트를 건설계획이었으나 중단했고, 함부르크 대학에서는 유동층 열분해 방식(반응온도 : 650-810℃)을 택하여 기초적인 연구부터 시스템 연구까지 수행한 결과를 가지고 500Ton/년 처리 규모의 실증플랜트를 건설, 실험하여 목적하는 바의 결과를 얻었으나 경제성이 낮아 상업화까지는 달성하지 못한 것으로 알려지고 있다. 국내의 LG기술원에서는 함부르크대학의 기술을 도입하여 소규모 파일럿 플랜트를 건설, 실험한 바 있으며 본 공정은 반응온도가 일반적인 열분해 방식보다 높으므로 분해속도는 빠르나 가스의 생성율이 높고, 오일 수율은 떨어지는 특징을 지닌다.

나. 일 본

폐플라스틱의 오일화를 위한 연구는 1973년 석유파동 이후 본격화되어 최근 Fuji Recycle(주)에서는 연간 5,000톤 처리 규모의 플랜트를 건설하여 운전하고 있는 상황이며, 폐플라스틱의 오일화 기술개발에 직접 참여하고 있는 회사는 <표 1-3>에서 보는 바와 같이 상당수가 있다. 그리고 상용화 플랜트에까지 달성하였다해도 공정의 개선이나 요소기술 개발을 위하여 별도의 실험장치를 갖추어 실험을 추진하는 등 연구개발이 계속되고 있는 상황이다. <표 1-4>에서 폐플라스틱의 오일화 기술개발에 참여하고 있는 주요회사와 각각의 특징을 보면 사용하는 폐플라스틱의 종류, 반응조의 특성, 사용촉매, 사용온도 등을 알 수 있으며 각 공정에서 생성되는 오일의 성상을 알 수 있다.

여기에서 보면 대부분 열가소성 수지에 대하여 열분해하고 있으며 PVC를 제외하고 있는 경우가 많음을 알 수 있다. 촉매사용 여부에 대해서는 각 공정이 다르게 나타나고 있으나 촉매를 사용하는 경우는 대부분 제오라이트나 금속촉매를 사용하고 있으며 촉매를 사용하지 않는 경우도 있는 것으로 나타나고 있다.

<표 1-3> 일본의 폐플라스틱 열분해 기술 개발회사 및 기술의 특징

개발회사	개발주체	규모	가격 (만엔/톤)	대상 플라스틱	기술의 특징						비고
					방식	촉매	분해 온도 (℃)	압력	수율 (%)	생성유	
Fuji Recycle	모빌석유 복해도 시험원	5,000 톤/월	0.8	PE,PP, PS	접촉열 분해	ZSM -5	분해조 390 촉매조 310	상압	80~ 90	가솔린, 경유	PET,N분을 포함한 수지 는 부적합
		400 톤/월	2.0	PE,PP,PS,PET ,PVC(PVC 15% 이하)							
(주)USS	자체개발	250kg /월	0.3	PE,PP,PS, PET,FRP	회분식 (교반)	Al,Ni, Cu	400	상압	80~ 90	C ₉ 정도 (연료유)	PVC제외
마쓰다	자체개발	2kg/ Batch	-	PE,PP,PVC,PU ,ABS	접촉열 분해	금속촉 매	분해조 600 촉매조 400~ 500	상압	60	가솔린, 등유	PVC, N분 함유분은 제외
日本理化学 研究所	자체개발	25톤/ 일	0.72	열가소성수지 (내용불명)	2단 반응	Cu,Ni, Al의2 종	内容 不明	内容 不明	内容 不明	등유, 경유	기술적으로 비공개됨.
三和加工 (주)	교토대와 공동개발	0.5톤/ 일	1.0	PE	반응조	Y형 Zeolite	300~ 420	상압	"	가솔린	고옥탄가의 경질유
(주)北條	자체개발	50~ 500 kg/hr	0.88	PE, PP, PS (PVC 제외)	회분식	알루미 나계	400	상압	"	内容不明	소형화가능 (50kg/월)
(주)ガン ネツ	자체개발	50 kg/hr	0.75	PE, PP, PS	열분해	자체개 발촉매	250~ 500	상압	"	경유	유도전기가 열방식
和光産業 (주)	기술제휴	0.3~3 톤/일	0.6~ 0.9	열가소성수지 (PVC 포함)	2단 열 분해	不明	600	不明	不明	A 중 유, 경유, 등유	PVC30%까 지 가능
(주)エク アール	공동개발	70 톤/월	-	PE, PP, PS (PVC 제외)	회분식 (1단)	무촉매	380~ 400	變化	80	A 중 유 상당 乾 溜燃料油	
(주)道前 築爐工業	자체개발	2톤/ 년	-	PE, PP, PS (PVC 제외)	건류와 열분해 겸용	무촉매	600	상압	不明	不明	
小山 工業所	자체개발	0.6톤/ 일	-	염소계 제외	무교반 縦型反 應器	무촉매	300~ 420	상압	不明	不明	
(주)上業	자체개발	4.8톤/ 일	-	열가소성수지	2단 반 응	금속촉 매	不明	不明	不明	열분해유	
山隔ワリ エート	자체개발	0.8톤/ 일	-	발포 PS	2단 열 분해식	금속촉 매	360	상압	불명	A중유	
TPK	자체개발	0.6톤/ 일	-	열가소성수지	열분해	무촉매	350~ 450	상압	80~ 85	가솔린~ 중유	일부 도시바 와 공동연구

그리고 열분해 반응기 운전 압력은 표에 나타난 바와 같이 거의 대부분이 상압을 채택하고 있음을 볼 수 있는데, 가압으로 장치를 구성하면 안전상의 문제가 따르고 가스의 Leaking 문제가 있으며 장치비가 크게 증가하는 등의 단점이 따른다.

폐플라스틱의 오일화 기술개발 현황에 대하여 보면 <표 1-4>에는 열분해 공정을 중심으로 나타내었다. <표 1-4>에서 열분해 공정 즉 열분해 반응기의 형태는 분해조, 유동층, 고주파 방법으로 크게 구분되며, 열분해 반응은 어느 공정에서나 연화. 용융 → Wax생성 → 중질유생성 → 경질유. 가스생성 → 탄화의 순으로 에너지의 출입을 동반하면서 진행한다. 열분해 반응기 내로 폐플라스틱의 공급은 파쇄상태, 고행, 용융의 형태로 공급되고 용융온도는 250℃ - 350℃정도가 된다. 그리고 열분해 반응기에서의 분해온도는 400℃ - 550℃로 되어 있고 생성오일의 수율은 68%에서부터 95%에 이르며 이와 같이 생성오일의 수율에 차이가 나는 것은 각 사의 반응기의 형식에 따른 차이보다는 폐플라스틱의 종류에 따른 차이에 기인된다 할 수 있다. 한편 고주파 분해 방식의 경우엔 다른 분해 방식에 비하여 가스 생성량이 많고 오일 생성량이 상대적으로 적으며 잔사량이 많은 것이 특징이다.

한편 히다찌조선의 파일럿 플랜트 실험결과를 <표 1-5>에 나타내었는데 여기에서 보면 폐플라스틱을 열분해하여 생성된 오일량은 PP, PE계 플라스틱의 경우 투입량의 약 80%가 생성됨을 알 수 있다. 생성오일은 1차 응축기에서 70%, 2차 응축기에서 30% 정도가 나오고 있으며 각각의 유질은 [그림 1-3]에 나타난 바와 같이 1차 응축기에서 포집된 것은 경유에 가깝고 2차 응축기에서 생성된 것은 등유와 휘발유의 중간 유질을 나타낸다.

플랜트 건설비를 보면 <표 1-3>에 나타난 바와 같이 폐플라스틱의 1일 1톤 처리를 기준하여 0.3억엔/톤-일~2.0억엔/톤-일 으로서 평균 0.8억엔/톤-일이 되며 이는 일반 폐기물 처리 소각로 가격의 수배 이상의 가격에 상당한다 할 수 있다. 플랜트 건설비에 영향을 미치는 주요 인자로는 처리용량외에 전처리 장치(파쇄, 선별, 건조등)의 포함여부, 대상 폐플라스틱 중 PVC의 처리 가능여부 그리고 연속식 회분식에 따라 플랜트 가격에 차이가 크게 나타나는데 소형의 경우에는 연속식에 비하여 오히려 회분식의 가격이 저렴할 수 있는 것을 분석된다. 또한 촉매 비용을 보면, 가장 잘 알려진 합성 Zeolite(ZSM-5)의 경우 폐플라스틱 5,000톤/년 처리규모 플랜트에서 연간 약 1톤(약 1천만엔)이 소요되는 것으로 알려지고 있다.

시료 폐플라스틱은 LDPE, HDPE, PS, ABS, PMMA를 택하였고 올레핀 계열의 열분해촉매는 Silica-Alumina, HY, Mordenite를 사용하였고 PS, ABS, PMMA 분해를 위해서는 BaO, CaO, ZnO 촉매 등을 사용하여 분해특성을 비교, 분석하였다.

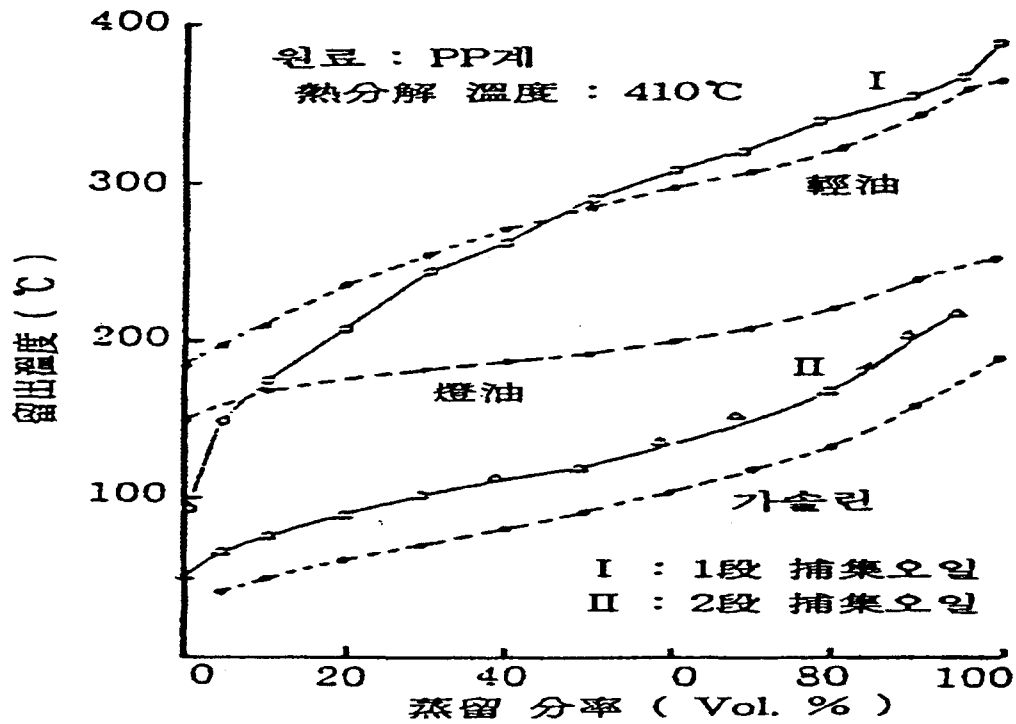
본 실험에서 촉매의 접촉 방식은 반응기에 폐플라스틱과 촉매를 넣고 혼합, 교반하여 가열하는 방법과 반응기에서 생성된 가스를 충전층(후단)에서 촉매와 접촉시키는 방법을 택하여 비교 실험하였고, 생성오일의 성상은 오일의 비점분포 측정장치(SIMDIS)에 의해 분석되었다.

<표 1-4> 폐플라스틱의 오일화 열분해 공정

공정 (개발회사)	회수공정 미쓰비시(중)	가와사키 (중) 공정	고주파 (삼양전기)	유동층 (주우중기)	유동층 (일회)	분해로 (삼정조선)
원료	PP(100)	PE(90) PVC(10)	PE(50) PP(25) PS(25)	PE(50) PP(25) PS(25)	PS(100)	LP(100) (PE)
공급방법	300-350℃	고형	마이크로파 용융 (250-270℃)	파쇄물	파쇄물	펌프 (100℃~)
분해온도(℃)	550	400-450	510-560	450	480	-
처리량(kg/hr)	170	200	128	103	200	100
노의 크기	-	-	-	-	120cm	-
가스(wt%)	4.4	13.3 HCl 5.1	14.4	-	-	-
생성유(wt%)	95.1	79.0	68.3	74.0	75.3	85.0
비중	0.77	-	0.80-0.83	0.811	0.91	0.77-0.79
발열량(kcal/kg)	11,170	-	11,000	10,050	9,500	11,000
잔사(wt%)	0.5	2.6	17.3	-	-	-

<표 1-5> 폐플라스틱의 오일화 파일럿 플랜트 실험결과

사용 폐플라스틱	PP계 폐플라스틱 ; PP(84), PE(10), 충전물(6)
열분해온도	390℃ - 410℃
1일 운전시간	7시간(승온 2시간, 정상운전 5시간)
투입량	308kg
오일량	300ℓ (1단 210ℓ, 2단 90ℓ)
가스발생량	36kg
연료사용량	112ℓ (승온 32ℓ, 정상운전 80ℓ)
잔사배출량	65kg(회분 26.1%)



[그림 1-3] 생성오일의 증류특성

2차년도에는 1차 연도의 예비실험에 이어 적정 촉매의 선택실험과 생성오일의 수율향상 및 생성오일의 성상 분석 실험이 지속되었고 촉매의 반복사용효과 실험과 생성오일 중에 함유된 모노머 회수 실험이 수행되었다.

구체적으로는 ABS와 PS 열분해 생성오일 중에 함유된 Styrene 모노머 회수실험이 증류장치를 이용하여 추진되었다. 또한 연속식 장치를 이용하여 혼합 페플라스틱의 열분해 실험이 진행되었으며 이를 기초로 3차년도의 연속식 실험 및 Pilot 규모의 페플라스틱 분해장치 설계를 위한 자료로 활용할 예정이다.

제 2 절 열분해 반응 메카니즘

1. 페플라스틱의 열분해 반응 메카니즘

가. 올레핀 계열의 페플라스틱의 열분해

Polymer의 주쇄가 불규칙하게 순차적으로 열분해되어 에틸 또는 프로필기의 라디칼이 생성되어 고분자화되므로 왁스상의 물질이 생성되기 쉽다. 구체적으로 다음과 같은 분해

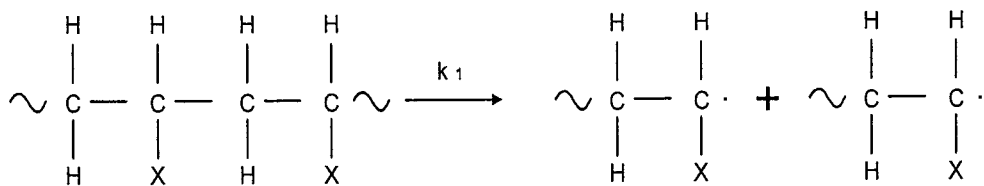
반응단계를 거쳐 열분해가 이루어지는 것으로 알려져 있다.

축쇄형의 결합구조를 가진 PE나 PP는 열에 의하여 다음과 같은 4단계의 분해과정을 거치게 된다. 먼저 1) 개시(Initiation)반응이 진행되고 이 때 절단된 라디칼이 생성된 후 다시 결합, 2)성장(Propagation)과정을 거치고 이중결합을 가진 단량체와 단위 라디칼을 생성하게 된다. 다음으로 3) Chain이 끊어지는 절쇄의 과정을 거치게 되는데 먼저 분해된 단량체 라디칼이 분해되지 않은 고분자와 결합하여 하나의 분리된 고분자와 또 다른 적은 단위의 라디칼을 생성하는 과정을 거치거나 거대 라디칼이 형성되었다가 수소전이가 일어난 후 단량체 라디칼과 안정화된 올레핀 화합물을 형성하는 과정을 거친다.

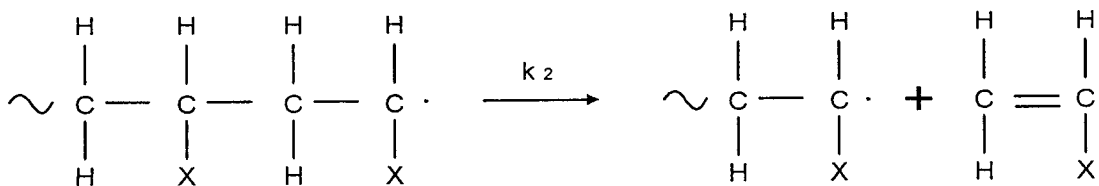
최종적으로 4) 불균일화 및 재결합에 의한 라디칼의 안정화에 의하여 정지반응이 일어난다. 그러므로 PE나 PP 같은 올레핀 계열의 분해반응은 단순한 열에 의해서는 라디칼 형성으로 인하여 저분자화 하기가 어려워 열분해 생성물이 왁스상으로 얻어진다. 따라서 축쇄에 의한 분해를 통하여 일정한 크기의 분자로 절단하고 거대한 라디칼의 생성을 억제하는 것이 효과적이라고 볼 수 있다.

PE의 경우 열분해에 의해 방향족 성분이 생성되는 것은 Wheeler 와 Wood에 의해 제안된 Diels-Alder 반응, 축합에 의한 경우가 있을 수 있다. 이는 순차적으로 저분자화되는 과정에서 고리형의 화합물로 전환되는 Back-biting현상에 의한 것으로 이는 PE의 열분해 생성물이 고분자화되는 원인이 된다.

1) Initiation

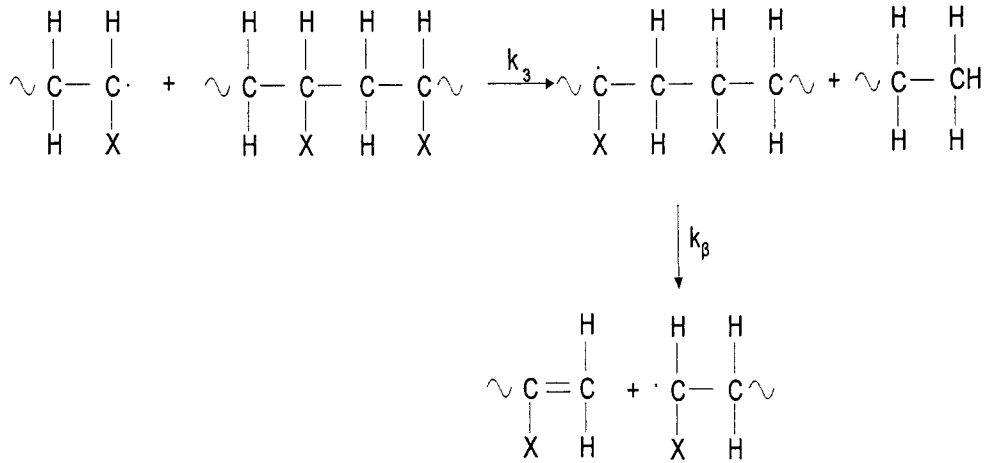


2) Propagation

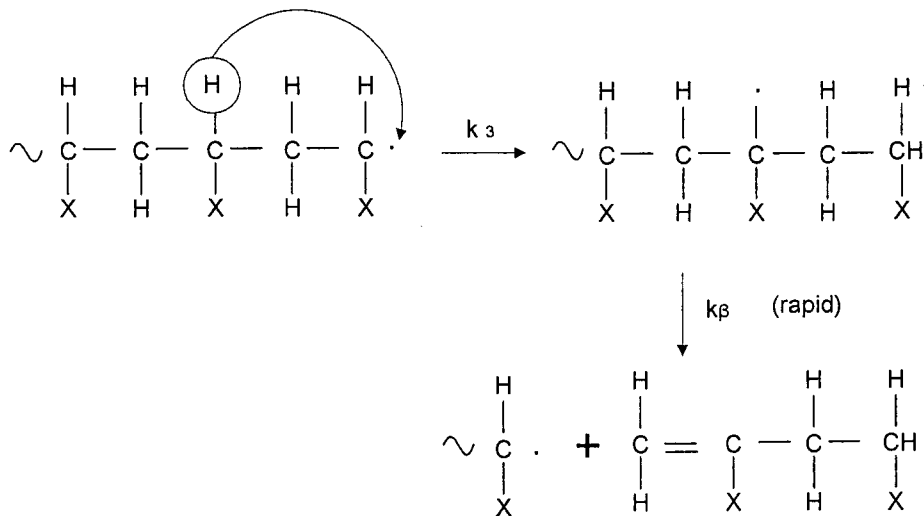


3) β -scission에 의한 Transfer의 2개의 부 그룹

가)

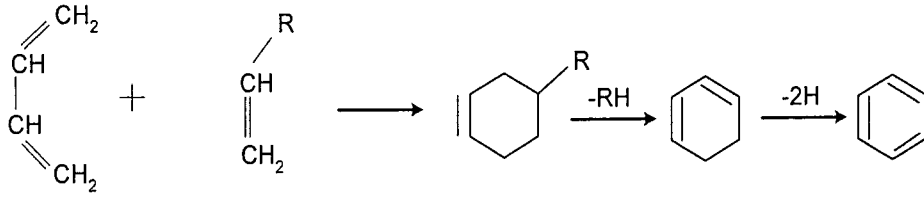


나)



4) 불균화(disproportionation) 및 재결합(coupling) 의한 정지 반응

특히 PE의 경우는 순차적으로 저분자화되기 때문에 모노머로서 회수율이 낮고 거대한 라디칼의 고리형의 화합물로 전환되는 Back-biting현상에 의하여 고분자화되는 경향이 높아 열분해 생성물이 왁스상으로 얻어지기 쉽다.

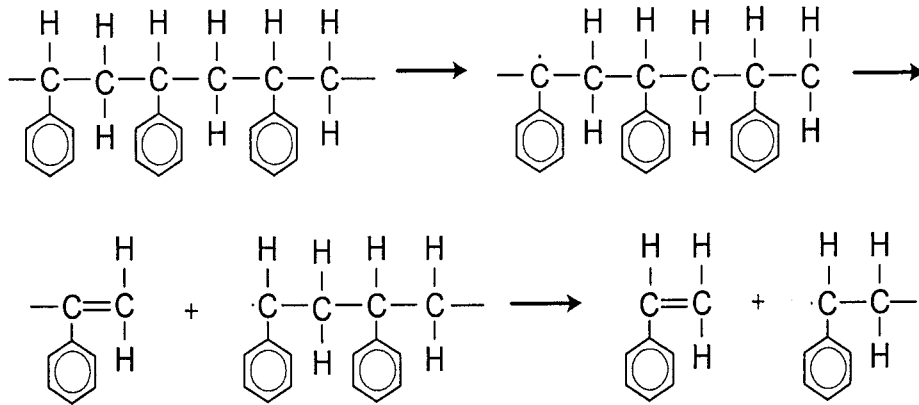


Polyethylene의 방향족화 반응기구

나. 방향족 화합물이 함유된 폐플라스틱의 열분해

1) PS의 열분해

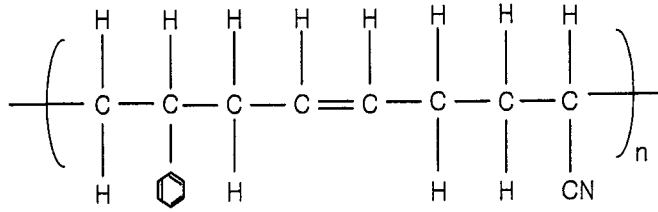
PP 및 PE와 같은 올레핀 계열의 폐플라스틱은 열분해할 경우 불규칙하게 열분해되어 라디칼이 형성되어 왁스상으로 얻어지는 반면에 PS 및 ABS 등과 같이 방향족이 함유된 폐플라스틱의 경우는 아래와 같이 해중합에 의한 분해가 쉽게 일어나 오일화가 쉽다. 따라서 오일중에는 Styrene 모노머가 상당량 혼입되는 경우가 많은데 Styrene의 경우는 70% 정도까지 함유하며 ABS의 경우는 35% 정도까지 함유하는 경우가 있다.



Polystyrene의 분해 반응기구

2) ABS의 열분해

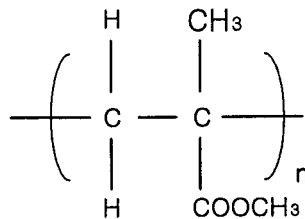
ABS는 아래와 같이 Acrylonitrile-Butadiene-Styrene의 공중합체로서 분해반응기구는 PS와 같이 해중합의 단계를 거치는 것으로 알려져 있으며 Styrene, Styrene-Butadiene, Styrene-Acrylonitrile 등의 단량체 형태로 분해가 이루어지는 것으로 판단된다. ABS 열분해 생성오일의 비점분석에서도 비점분포곡선이 계단식으로 상승하는 현상을 보이기 때문에 이러한 가능성을 뒷받침해준다.



ABS 공중합체의 구조

다. PMMA의 열분해

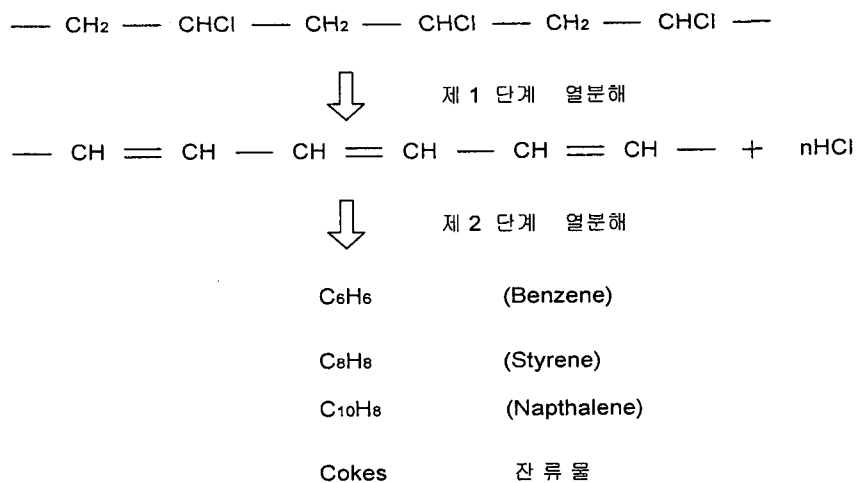
PMMA는 Methyl methacrylate의 중합체로서 방향족 화합물은 포함되어 있지 않지만 열분해에 의하여 단량체 형태로 해중합이 이루어져 분해가 이루어지며 열분해시 생성오일 중에 함유된 모노머의 함량도 가장 높은 것으로 보고되어 있다.



PMMA 분자식

라. PVC의 열분해

PVC의 열분해는 2단계의 분해과정을 거치는데 먼저 1차로 230℃에서 HCl가스가 배출되고 2차로 400℃에서 환화 축중합이 일어나면서 방향족 화합물이 생성된다.



PVC의 열분해 경로

제 2 장 PVC 함유 혼합 폐플라스틱으로부터 탈염소기술

제 1 절 연구목적

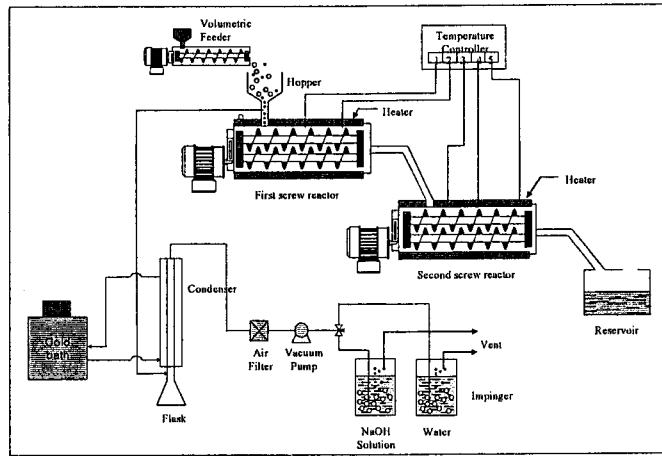
PVC는 열가소성수지이며 Vinyl Chloride로부터 라디칼중합반응에 의하여 생산된다. PVC는 화학구조상 폴리머 Chain과 염소분자가 느슨한 분자결합을 하고있기 때문에 가공시 염소분자가 쉽게 떨어져 나가는 단점이 있었으나 안정제를 개발하여 이를 해결하였으며 또한 가소제(Plasticizer)와 혼합하여 상온에서 탄성을 지닐 수 있도록 하였다. PVC는 우수한 물성을 가지고 있기 때문에 다양한 제품의 원료로 사용되고 있지만 폐기할 때 각종 문제를 야기한다. PVC중 염소함량은 부피로 약 56%를 차지하고 있기 때문에 합성가스나 모노머로 회수, 연료유로의 회수, 직접연소하는 경우 염소성분으로 인하여 재활용이 제한되어왔다. 따라서 PVC를 포함한 폐플라스틱을 재활용시 탈염소기술은 전처리공정으로 필수적이다. 폐플라스틱의 열분해반응은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1-a)^n$$

여기에서 a는 전환율, k_0 는 빈도상수, E는 활성화에너지, n은 반응 차수를 나타낸다. 실험결과는 PVC는 기타 열가소성플라스틱(PP, PE, PS등)에 비하여 빈도상수 및 활성화에너지가 낮은 것으로 나타났다. 이는 라디칼 체인반응에 의한 PVC로부터의 탈 염소반응이 기타 플라스틱의 열분해 반응보다 낮은 온도에서 일어난다는 것을 의미한다. 따라서 PVC를 포함한 혼합폐플라스틱을 처리 시 반응기의 온도를 조절함으로써 PVC로부터 탈염소반응과 기타 플라스틱의 열분해 반응을 다른 온도 영역에서 일어나게 함으로써 구별할 수가 있게된다. 일반적으로 PVC의 열분해 반응의 다음의 2단계로 일어난다. 섭씨 327도 이하에서는 주반응은 자유유리기가 포함된 탈염소화 반응으로 카본간의 이중결합이 형성되면서 HCl이 발생하며 이때 아주 소량의 벤젠, 톨루엔등이 발생한다. 섭씨 327도 이상에서는 탈염소화된 폴리머의 분해반응이 일어나면서 Linear 또는 cyclic구조를 가진 저분자량의 탄화수소로 전환된다. PVC로부터 탈염소화반응은 섭씨 350도 일 때 거의 완결되는 것으로 알려져 있다.

전술한 바와 같이 PVC의 열분해 특성상 염소분해반응은 섭씨 350도 이하에서 일어나

며 섭씨 400도이상에서 카본사이의 결합이 끊어지는 열분해반응이 일어난다. 따라서 PVC가 혼합된 폐플라스틱을 섭씨 270-350도로 가열하여 다른 플라스틱을 분해하지 않고 염소를 제거하는 것이 이론적으로 가능하다. 하지만 실제 탈염소반응에서 장치화하여 해결하여야 할 문제점이있다. 첫째는 PVC가 탈염반응하는 동안 폴리엔이 생성되어 경화되는 경향이 있다. 이 때문에 열분해과정에서 탈염반응이 진행됨에 따라 바깥쪽이 굳어지고 내측의 탈염소반응이 늦어지기 때문에 내부까지 균일하게 가열하고 혼합하는 기술이 필요하다. 둘째는 PVC에는 전술한 바와 같이 가소제와 안정제 등 각종 첨가물이 포함되어 있으므로 탈염소 시 가소제의 분해가스가 발생하고 결정이 석출되므로 이들 가스와 분해물이 회수하여야 한다. 폐플라스틱으로부터의 탈염소실험장치 공정도는 [그림 2-1]과 같다.



[그림 2-1] 물리적인 탈염공정

폐플라스틱은 Volumetric Feeder로부터 탈염반응기 호퍼로 공급된다. 경질 PVC는 분말형태이므로 Feeder 2로부터 공급이 되며 기타 플라스틱은 Chip상태로 Feeder 1로부터 공급된다. 공급량은 screw의 회전속도를 변화시켜 조절한다. 탈염반응기는 2축 Counter Rotating방식의 별도의 2개 반응기로 구성된다. 플라스틱을 교반 및 이송하는 축을 회전시키는 모타는 30:1의 감속기와 연결되어 저속에서 강한 힘을 발휘하도록 하였다. 반응기는 혼합플라스틱으로부터 염화수소가스를 분리시키기 위하여 필요한 온도까지 가열할 수있는 전기히터와 체류시간을 임의로 조절할수 있는 회전수제어기능과 고점도의 용융플라스틱을 반송할 수 있는 능력을 가지고있다. 반응기 1에서 호퍼와 연결되는 부분

은 공급된 플라스틱이 열에 의하여 일부 녹아 호파로부터 공급구를 막을 염려가 있으므로 반응기 외부에 Water Jacket을 설치하여 냉각수가 순환되도록 하였다. 반응기 나머지 부분은 별도의 전기히터 2개를 반응기 외부에 설치하여 각각 설정된 온도에서 운전이 가능하도록 하였다. 반응기 1에서 용융된 플라스틱은 출구를 통하여 반응기 2로 이송되며 Non-newtonian 흐름특성인 Normal Stress가 존재하기 때문에 용융된 플라스틱은 이송관을 채우면서 반응기 2로 공급된다. 반응기 1은 운전 온도가 반응기 2에 비하여 낮지만 소량의 가스 특히 염소가스가 발생할수 있다. 발생한 가스는 출구가 막혀있는 상태이므로 역류하여 호파를 통하여 외부에 배출된다. 이를 해결하기 위하여 그림에서 보는 바와 같이 호파하부에 공급흡입구를 설치하여 공기펌프에 의하여 발생가스가 Impinger를 통과하게 하여 염소가스가 물에 용해하도록 하였다. 반응기 2는 3개의 별도로 조절되는 전기 히터를 외부에 설치하여 각 Zone에 따라 온도설정이 가능하도록 하였다. 본 반응기에서 주로 탈염반응이 일어나므로 발생한 가스가 반응기에 설치된 4개의 Vent Gas Port를 통하여 외부로 배출되도록 하였다. 발생한 가스는 염소와 함께 연질 PVC에 포함되어있는 가소제분해물인 무수프탈산이 석출되면 배관을 막히게 하므로 염소가스 흡수조 앞에 프탈산 회수조를 설치하였다. 발생한 염소가스를 흡인하기 위한 진공도를 조절하기 위하여 가스라인에 밸브를 설치하였다.

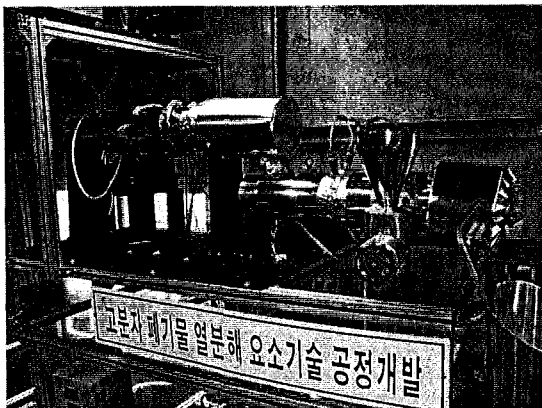
탈염도를 측정하기 위하여 자동연속관식 염화수소 시험기와 자동적정장치를 설치하였다. 염화수소 시험기의 모델명 QS-AB1 이며, 실험방법은 JIS K-2541을 따르고 최대온도는 섭씨 1,100도이다. 용도는 플라스틱을 일정온도로 승온시키면서 발생하는 HCl가스를 포집한다. 포집한 가스는 자동적정장치(모델명 : AUT-501)를 이용하여 전기전도도에 의하여 농도를 산출하였다.

제 2 절 실험방법

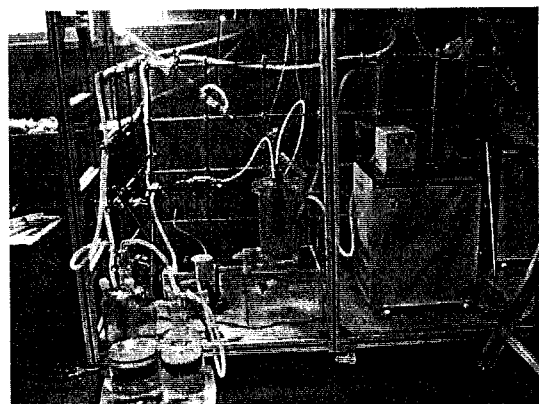
PVC는 열분해시 탈염소반응이 섭씨 350도 이하에서 일어나며 섭씨 400도 이상에서는 폴리머 Chain에서의 카본결합이 끊어지는 열분해반응이 일어난다. PVC를 포함한 혼합플라스틱으로부터 염소를 제거하기 위한 공정은 열분해전처리공정으로 구성하였으며 물리적인 탈염과 화학적인 탈염방법을 사용하였다. 물리적인 탈염방법은 1차, 2차 Screw 반응기로 구성된 열분해전처리공정으로 섭씨 320도 이하에서 가열과 교반에 의하여 염소성

분이 제거된다. 전처리된 플라스틱은 용융조에서 완전하게 용융된후 열분해반응기에서 가스로 전환되고 응축기에서 오일로 회수한다. 응축기에서 탄소수가 낮은 일부 비응축성 가스를 배출후 회수된 오일에는 물리적인 탈염 후 잔존하는 소량의 염소성분이 남아있다. 이를 제거하기 위하여 화학적인 탈염을 한다. 회수된 열분해오일은 가성소다 용액과 교반조에서 격렬하게 교반한후 분리조로 이송한다. 분리조에서는 물리적인 비중차로 인하여 가성소다 용액과 오일이 층분리가된다. 가성소다내 Na이온은 오일내 Cl이온과 당량비로 결합을 하며 염을 형성하며 가성소다용액중 Na이온의 당량비가 오일중 Cl이온의 당량비보다 높기 때문에 반복 사용이 가능하며 결과적으로 배출되는 폐수의 양을 최소화한다.

물리적인 탈염소방법인 전처리 공정도는 [그림 2-1]과 같다. Volumetric Feeder에서 PVC가 포함된 혼합플라스틱은 호파를 통하여 일정량 1차 Screw반응기로 공급된다. 1차 및 2차 Screw반응기는 공히 2축 Counter-Rotating방식으로 모터에 감속기를 부착하여 낮은 RPM에서 강력한 회전력을 갖도록 하였으며 전기식 3 Zone Heater에 의하여 가열된다. 1차 Screw반응기에서 일부 용융된 플라스틱은 2차 Screw반응기로의 연결관을 채우면서 이송되기 때문에 1차 반응기에서 발생한 가스는 호파방향으로 역류된다. 호파와 1차반응기 연결관에 가스배출공을 마련하였으며 여기에서 발생된 가스는 진공펌프에 의하여 흡인되어 응축기에서 염소 및 극소량의 오일성분이 응축되고 Impinger에서 잔류성분을 완전히 제거한 다음 배기하였다. 2차 Screw 반응기에서 발생된 가스는 용융조 상부를 통하여 외부로 배기된다. [그림 2-2]와 [그림 2-3]은 각각 1,2차 screw반응기와 반응기에서 발생한 가스를 처리하는 장치 사진이다.



[그림 2-2] Screw반응기 사진

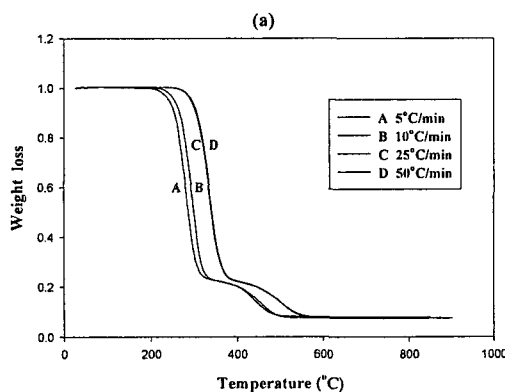


[그림 2-3] 가스처리 장치 사진

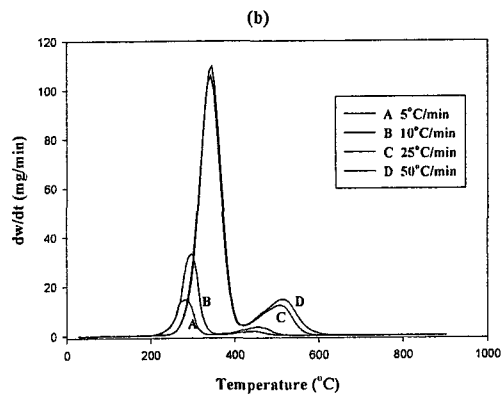
2차 screw반응기 출구에서 배출된 플라스틱 용융물에서 시료를 채취하여 Sulfur dioxide analyzer (Yoshida QS-AB1)의 sample port에 넣고 전기히터로 가열하면서 일정량의 산소를 주입하면 시료는 완전히 연소되며 발생된 가스는 0.1N 가성소다용액이 채워진 impinger에서 흡수된다. Impinger내 용액에서 분석용 시료용액을 취하여 시험관에 넣고 발색단 시약으로 methyl alcohol, ammonium iron(III) sulfate solution, mercury(II) thiocyanate을 가하여 흔들어 섞은 후 spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 구함으로 Cl농도를 분석한다.

제 3 절 연구수행 결과

상업용 연질 PVC를 염소원으로 설정하고 ThermoCahn TG-2171 열중량분석기를 이용하여 열분해특성을 조사하였으며 이때 운전조건은 질소유량이 90ml/min, 초기온도가 상온 그리고 최종온도가 섭씨 900도이며, 승온속도는 5-10-25-50[°C/min]이다. [그림 2-4]는 Thermograms, [그림 2-5]는 Derivative Thermogravimetry Curve를 보여준다.



[그림 2-4] 연질 PVC Thermograms



[그림 2-5] 연질 PVC DTG Curve

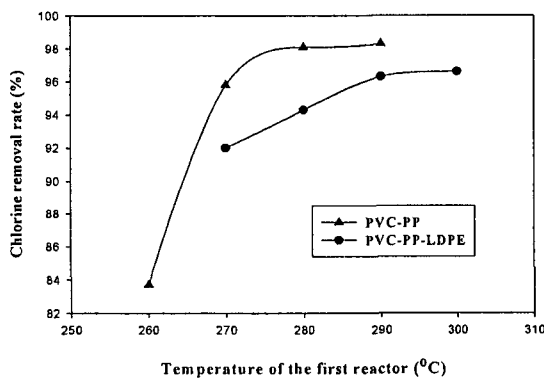
상기 그림은 PVC가 2단 열분해과정을 거쳐 분해되는 것을 분명히 보여주고 있으며 PVC 열분해과정인 1단계 반응에서 승온속도에 무관하게 열분해되는 양이 일정함을 나타낸다. 또한 TGA 결과(경질 PVC)를 이용하여 Spectrophotometer를 이용한 염소분석결과를 확인하는 목적으로도 사용하였다.

물리적인 탈염실험은 온도, 공급량, 혼합플라스틱내 PVC함량, 그리고 교반강도를 변화시키면서 실험하였으며 시료는 연질PVC, PP(polypropylene), LDPE(Low Density

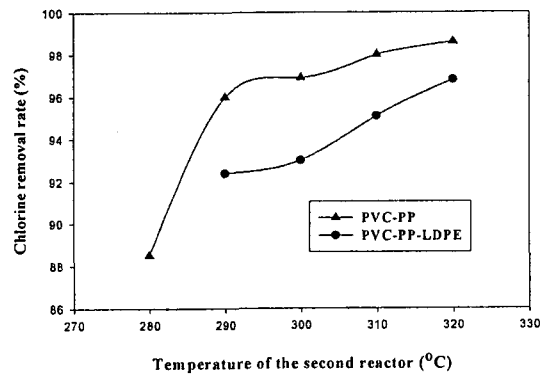
Polyethylene)을 사용하였다. 염소제거율은 다음과 같이 정의하였다 : ((원료의 염소농도 - 샘플 염소농도)/ 원료의 염소농도) x 100, 여기에서 샘플은 2차반응기 출구로부터 구하였다.

온도에 따른 탈염율 변화를 조사하였으며 이때 운전조건은 1차 및 2차 반응기 회전속도가 각각 8, 16rpm, 공급량이 800[g/hr]이었다. 시료 Polymer A의 조성은 중량비로 PVC 8%, PP 92%이고, Polymer B는 PVC 8%, PP 60%, LDPE 32%이며 [그림 2-6]은 2차반응기 온도를 섭씨 290도로 고정하고 1차 반응기 온도에 따른 탈염율을 나타내었으며 [그림 2-7]은 1차반응기 온도를 섭씨 270도로 고정하고 2차반응기 온도를 변화시킴에 따른 탈염율 변화를 조사하였다. 탈염율은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 [그림 2-6]에서 1차반응기 온도가 섭씨 270도일 때 Polymer A,B의 탈염율은 각각 98.3%, 96.3%이었으며 [그림 2-7]에서 2차반응기 온도가 섭씨 320도일 때 Polymer A,B의 탈염율은 각각 98.6%, 96.8%이었다. 용융된 Polymer B의 점도가 Polymer A의 점도보다 높음을 고려할 때 [그림 2-6], [그림 2-7]의 실험결과는 탈염율의 점도의존성을 보여준다. 1차 및 2차 반응기온도를 각각 섭씨 270도와 300도로 고정시키고 연질 PVC 함량 8%로 한 다음, LDPE와 PP의 혼합비를 변화시켜 이로부터 야기되는 점도변화가 탈염율에 미치는 영향을 조사하였으며 결과는 [그림 2-8]과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 염소잔류율(100 - Chlorine Removal Rate)과 점도는 대체적으로 비례하는 경향을 나타내었다.

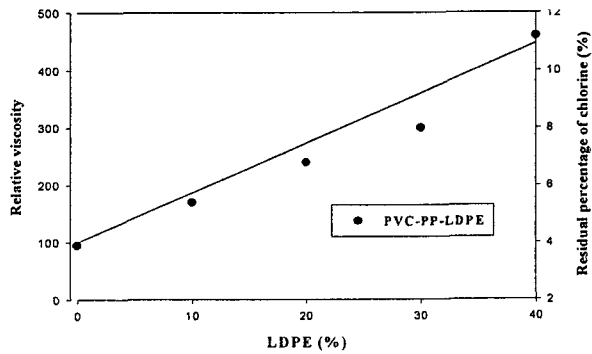
급량 및 교반도가 탈염에 미치는 영향은 공급량이 증가함에 따라 탈염율은 약간 감소하는 경향을 나타내었으며 교반도가 증가함에 따라 탈염율은 증가하는 경향을 보였다. 전술한 바와 같이 전처리공정으로 물리적인 탈염공정을 거쳐 열분해를 하여도 생성된 오일에는 미량의 염소성분이 존재하기 때문에 이를 거의 완전하게 제거할 목적으로 화학탈염



[그림 2-6] 1차반응기 온도에 따른 탈염율



[그림 2-7] 2차반응기 온도에 따른 탈염율

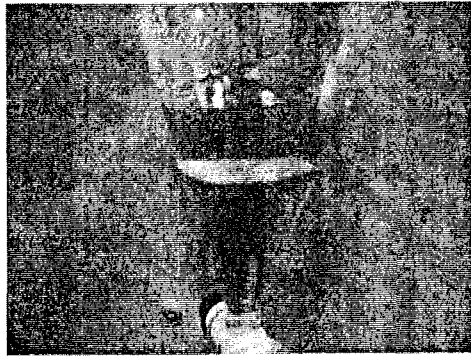


[그림 2-8] 점도가 탈염율에 미치는 영향

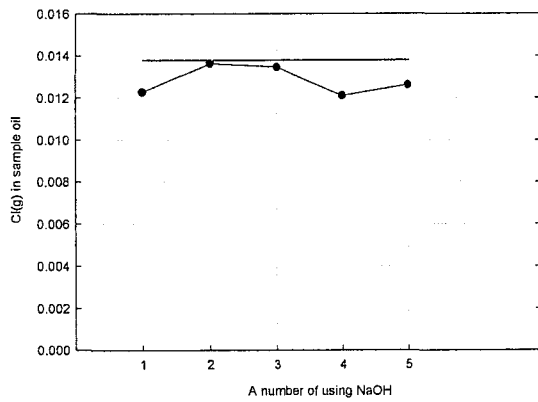
실험을 수행하였다. 화학탈염실험을 위한 오일을 제조하기 위하여 촉매(Silica Alumina) 존재하에서 중량비로 PVC 1.5%와 PP 98.5%로 혼합된 플라스틱을 열분해하였다. 생성된 오일내 염소성분을 중화반응을 이용하여 제거하기 위하여 가성소다 용액 25g을 비이커에 넣고 여기에 열분해오일 25g을 넣은 다음 교반기로 일정시간동안 교반하였다. 교반이 종료되면 혼합용액을 분별깔대기에 넣고 일정시간동안 정치하여 오일과 가성소다용액이 층분리가 되도록 하였으며 이때 층분리된 사진은 [그림 2-9]와 같다. 가성소다내 Na농도가 당량비로 오일중 Cl보다 높게 제조하였으므로 분리하여 회수한 가성소다용액은 계속적으로 오일중 염소성분을 제거할 목적으로 반복적으로 사용하여 폐수배출량의 최소화하였다.

[그림 2-10]과 [그림 2-11]은 각각 0.1N 가성소다용액을 사용하여 화학적 탈염실험한 결과이다. 열분해오일 25g내 Cl량은 0.0138g이므로 농도로 환산하면 0.055%이다. 중화액으로 사용한 0.1N 가성소다용액 25g중 Na량은 0.0575g이다. Na와 Cl이 당량비로 반응한다고 보았을 때 가성소다용액을 5회 반복사용시 당량비로 중화할 수 있는 Cl량은 0.0888g이므로 25g의 열분해오일을 5회 중화시 오일내 Cl성분 총량인 0.0689g을 초과하므로 반복사용횟수를 5회로 하였다.

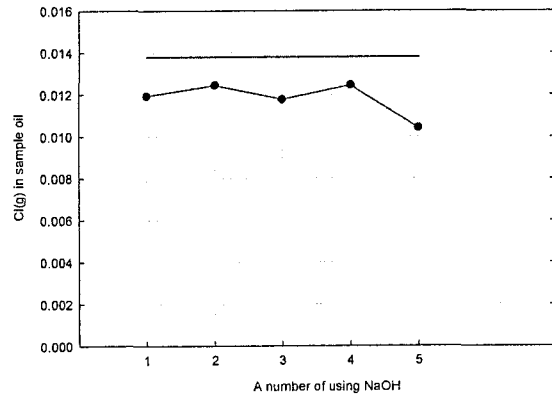
[그림 2-10]과 [그림 2-11]은 동일한 조건에서 교반시간을 각각 10분과 30분으로 하였을 때 탈염결과이다. 그래프에 직선으로 표시한 선은 오일내 염소농도를 나타낸다. 오일의 탈염율이 비교적 낮으므로 가성소다용액 반복사용횟수에 따른 오일내 염소농도의 변화는 적었으며 교반시간이 증가함에 따라 탈염율이 증가하는 것으로보아 효과적인 교반이 중요한 인자임을 알 수 있다. 탈염율을 증가하기 위한 방법중 하나는 가성소다농도를 증가하여 오일과 교반함으로써 중화반응의 driving force를 증가시키는 방법이다.



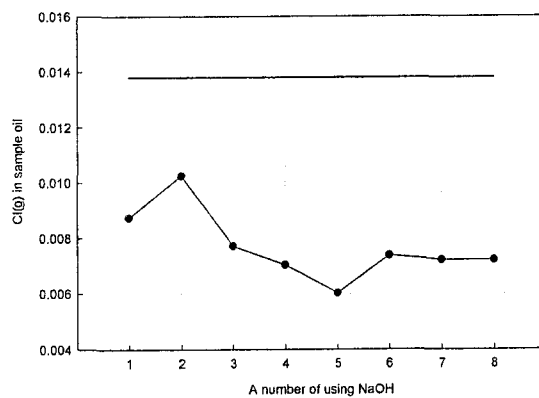
[그림 2-9] 분별깔대기에서 가성소
다용액과 오일이 층분리된 사진



[그림 2-10] 화학적탈염실험 (0.1N
가성소다용액, 교반시간 10분)



[그림 2-11] 화학적탈염실험 (0.1N 가성소
다용액, 교반시간 30분)



[그림 2-12] 화학적탈염실험(0.5N 가성소
다용액, 교반시간 30분)

이를 위하여 전과 같은 조건에서 오직 가성소다농도를 0.5N로 증가시켜 탈염율을 조사하여 보았으며 결과는 [그림 2-12]와 같다.

그림에서 보는바와 같이 농도차가 증가함에 따라 탈염율이 급격히 상승하였으며 이는 탈염효과를 높일 수 있을 뿐 아니라 가성소다 용액 반복사용횟수가 증가함에 따라 폐수발생량이 감소하는 결과를 가져온다.

제 3 장 저가 열분해 촉매 개발

제 1 절 연구목적

고분자 폐기물의 발생량 가운데 올레핀계인 PE와 PP계 폐플라스틱이 차지하는 비율은 60% 이상이기 때문에 폐플라스틱을 열분해 오일화하기 위해서는 올레핀계의 오일화가 관건이며 산업화 공정으로 발전할 경우 올레핀계를 오일화할 수 있는 저가 촉매의 개발 없이는 경제성을 제고할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 Fly Ash(석탄회재) 또는 천연 Zeolite로부터 저가의 경제성 있는 올레핀계 열분해촉매를 개발하여 열분해 공정의 산업화를 위한 촉매로서 활용할 수 있도록 하고자 한다.

제 2 절 서론

열분해는 촉매분해[1-8] 또는 무촉매[9-12] 방식으로 수행된다. 무촉매 방식에 대한 촉매 열분해 방식의 장점은 반응온도를 낮출수 있으며 열분해 오일의 분자량 분포가 상대적으로 좁다는 것이다[5, 13]. 여러 열분해 촉매중에서 가장 많이 사용되는 것은 Zeolite 인데 Zeolite는 산성도와 생성물의 반응선택성이 높다는 장점이 있지만[14, 15], 가격이 비싸고 수명이 짧아 자주 교체하여야 하는 것이 단점이 있기 때문에 이러한 단점이 극복된 Zeolite를 개발하기 위한 많은 연구가 전세계적으로 많이 수행되어 왔다[1-8].

Fly Ash-Derived Zeolite는 1) 알칼리 용액중에서의 수열반응[16-21] 2) 알칼리 Fusion 반응후 Aging과 수열반응[21-24]에 의하여 합성된다. 알칼리 Fusion 방법이 Silicate와 Aluminosilicates를 더 많이 용해시키기 때문에 수열반응 방법보다 더 많은 Zeolite가 합성되는 것으로 알려져 있다[22,23]. NaOH를 알칼리 공급원으로 사용시 Fusion 조건(NaOH/Fly Ash 무게비)과 수열반응 조건(NaOH 농도, 반응온도, 반응시간)에 따라 다양한 Zeolite 구조가 얻어진다: Analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hydroxysodalite ($\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$), hydroxycancrinite ($\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), herschelite ($\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$), NaPl ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), faujasite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$) and zeolite A ($\text{NaAlSi}_{1.1}\text{O}_{4.2} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$)[16-23].

Fly Ash-Derived Zeolite를 열분해 촉매로 사용한 예는 아직 보고되어 있지 않으나 이

온교환으로 천연 Zeolite를 개질하여 사용한 예는 문헌에 보고되어 있다 [25-26].

제 3 절 연구수행 내용

1. 시료

가. Fly Ash

본 연구에서 사용된 Fly Ash는 보령화력 발전소에서 수집된 유연탄 Fly Ash이며 <표 3-1>은 그 성분분석 결과를 보여준다. 사용된 Fly ash는 대부분 SiO_2 와 Al_2O_3 로 구성되어 있으며 Fe와 Ca의 함량은 상대적으로 낮았다. SiO_2 와 Al_2O_3 의 무게비는 1.93:1이었다.

나. 천연 제올라이트 (NZ)

사용된 천연 제올라이트(NZ)는 영일만 지역으로부터 수집된 제품으로 <표 3-2>는 NZ의 성분분석 결과를 보여준다. NZ도 Fly ash와 같이 대부분 SiO_2 와 Al_2O_3 로 구성되어 있으며 Fe와 Ca의 함량은 상대적으로 낮았다. SiO_2 와 Al_2O_3 의 무게비는 4.1:1이었다.

다. 상용 제올라이트

합성된 Fly Ash-Derived Zeolite 또는 NZ의 열분해 특성과 비교를 위하여 상용 고체산 촉매인 ZSM-5, Y-Zeolite, Mordenite, SA(silica-alumina), HZSM-5, HY-Zeolite를 기상촉매로 사용하여 열분해 특성을 조사하였다. <표 3-3>은 사용된 여러 상용 촉매의 특성을 보여준다.

<표 3-1> Fly Ash 성분분석 결과

Component	Weight(%)
SiO_2	53.6
Al_2O_3	27.7
Fe_2O_3	5.5
MgO	0.9
CaO	4.5
K_2O	0.9
Na_2O	0.4
Ig.loss	5.9

<표 3-2> 천연 제올라이트 성분분석 결과

Component	Weight(%)
SiO ₂	65.1
Al ₂ O ₃	15.8
Fe ₂ O ₃	1.8
MgO	0.2
CaO	2.2
K ₂ O	2.5
Na ₂ O	3.0
Ig.loss	9.1

<표 3-3> 상용 제올라이트의 특성

촉 매	구 조	세공 크기(A)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 몰비
ZSM-5(30)	MFI	5.3×5.6, 5.1×5.5	30
ZSM-5(51)	MFI	5.3×5.6, 5.1×5.5	51
Y Zeolite	FAU	7.4	30
mordenite	MOR	6.5×7.0, 2.6×5.7	28
SA	Amorphous	60~100	6.5

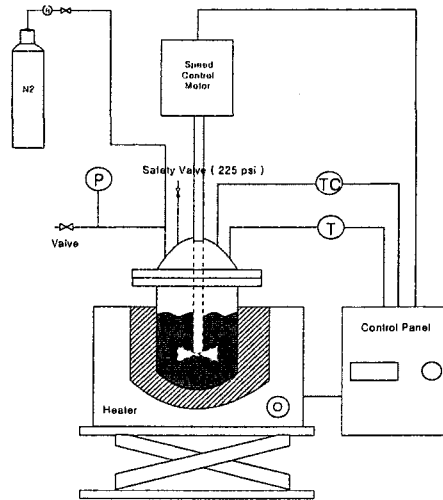
2. 제올라이트의 합성 및 물리적 특성조사

가. 제올라이트 합성

1) Fly Ash계 제올라이트

Fly Ash-Derived Zeolite는 Fly Ash를 직접 수열반응시키는 수열반응법 또는 Fly Ash를 Fusion 시켜 수열반응시키는 Fusion/수열반응법에 의하여 합성되었다.

수열반응법에서는 70g의 Fly Ash를 농도가 1~5 M인 350 mL의 NaOH 용액과 혼합하였다. Fly Ash/NaOH 혼합물을 Autoclave를 사용하여 130°C에서 수열반응시켰다. 반응시간은 12~36 시간이었다. 수열반응후 Fly Ash/NaOH 혼합물을 여과시키고 미반응된 Na⁺ 이온을 제거하기 위하여 증류수로 수차례 씻어준후 원심분리기로 고체물질만 회수하여 110°C에서 24시간 건조시켜 수열반응된 Fly Ash계 제올라이트를 얻었다.



[그림 3-1] Zeolite 합성반응을 위한 1ℓ 규모 가압 수열 반응장치(오토클레이브)

Fusion/수열반응법에서는 100g의 Fly Ash가 NaOH 분말과 섞여(NaOH/Fly Ash 무게 비=0.7, 1.2, 1.7) 24 r.p.m.으로 회전하는 볼밀에서 직경 5 mm 세라믹 볼을 사용하여 24 시간동안 분쇄되었다. 분쇄된 Fly Ash/NaOH 혼합물은 600°C에서 1시간 30분 동안 Fusion 되었으며(Fused Fly Ash), Fuse된 Fly Ash/NaOH 혼합물은 다시 24시간동안 분쇄되었고 100g의 Fuse된 Fly Ash/NaOH 혼합물이 500g의 물과 혼합되어 25°C에서 8시간동안 숙성된 후 100°C에서 10시간 동안 수열반응 되었다. 수열반응후 여과액의 pH가 10~11에 이를 때까지 증류수로 되풀이하여 여과시켰고 60°C에서 12시간동안 건조되어 Fusion/수열반응에 의한 Fly Ash-Derived Zeolite가 얻어졌다. Fusion/수열반응에 의한 Fly Ash-Derived Zeolite(Crystallized Fly Ash)는 여러 가지 형태의 제올라이트와 미반응된 Fly Ash의 혼합물인데 FAZ (Fly Ash-Derived Zeolite)로 명명되었고 사용된 NaOH/Fly Ash 무게비에 따라 FAZ(0.7), FAZ(1.2), FAZ(1.7)로 표시되었다. FAZ는 양이온 교환시켜 산성도를 향상시키기 위하여 상온에서 1 M NH₄Cl 용액과 20시간 동안 반응되었고 양이온 교환된 FAZ를 HFAZ(H⁺-exchanged Fly Ash-Derived Zeolite)로 명명되었다. HFAZ도 사용된 NaOH/Fly Ash 무게비에 따라 HFAZ(0.7), HFAZ(1.2), HFAZ(1.7)로 표시되었다.

2) HNZ

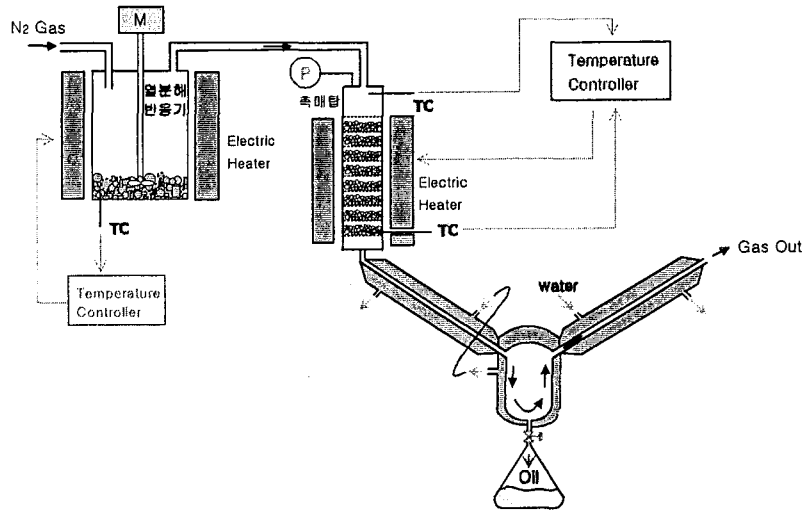
50g의 NZ를 1 또는 2N NH₄Cl 용액 500ml를 80℃에서 3~24시간 반응시킨 후 증류수로 세척하여 24시간 동안 110℃에서 건조시켜 NH₄-type 개질 NZ를 제조하였다. 이를 500℃에서 4시간동안 열처리하여 H-type 개질 NZ를 제조하여 HNZ로 명명하였다.

나. 합성된 제올라이트의 물리적 특성조사

합성된 Zeolite는 XRD, SEM, NH₃-TPD, BET 비표면적 등을 분석하여 물리화학적 특성을 조사하였다.

3. 열분해 실험

[그림 3-2]는 합성되는 열분해 촉매의 반응성 평가를 위한 실험실 규모 회분식 폐플라스틱 열분해 장치를 보여준다(반응용기 내부용적 : 1.5ℓ). 투입되는 PP 또는 LDPE의 양은 100g이었다. 액상 반응시는 촉매/플라스틱 비를 0.05 또는 0.1로 하여 반응기로 직접 투입하였고 기상 반응시는 후단 촉매탑의 내부에 분말상태의 촉매 10g과 직경 0.5 mm인 glass bead 120g의 혼합물로 이루어진 촉매층을 설치하였다. 합성된 Fly Ash계 Zeolite 또는 Dealumination 등 가공된 천연 Zeolite(NZ)의 열분해 특성과 비교를 위하여 상용 고체산 촉매인 ZSM-5, Y-Zeolite, mordenite, SA(silica-alumina), HZSM-5, HY-Zeolite도 촉매로 사용하였다. 열분해 오일은 SIMDIS(Simulated Boiling Point Distribution) 방법에 의하여 비점을 분석하였다.



[그림 3-2] 회분식 폐플라스틱 열분해 장치

제 4 절 연구수행 결과

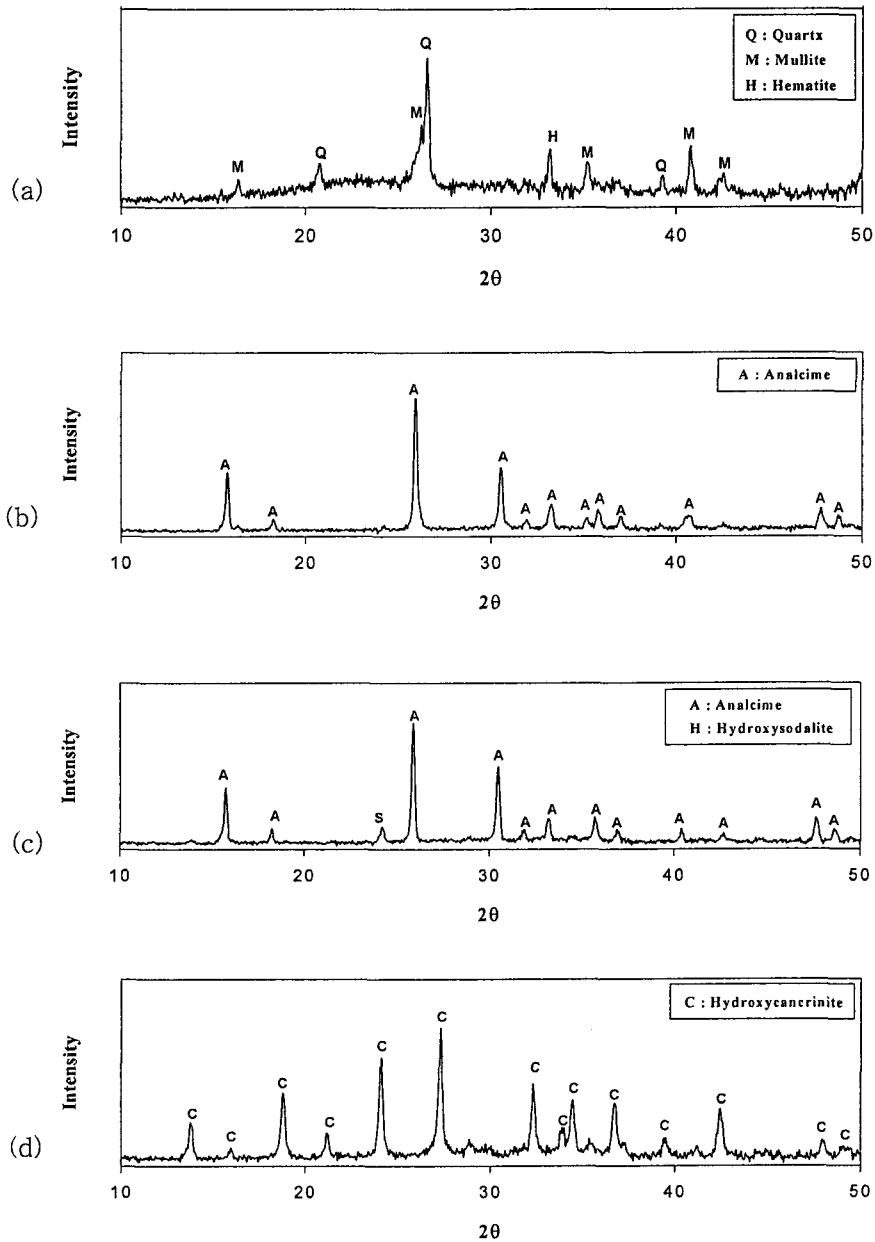
1. 합성된 제올라이트 특성조사 결과

가. 수열반응으로 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite

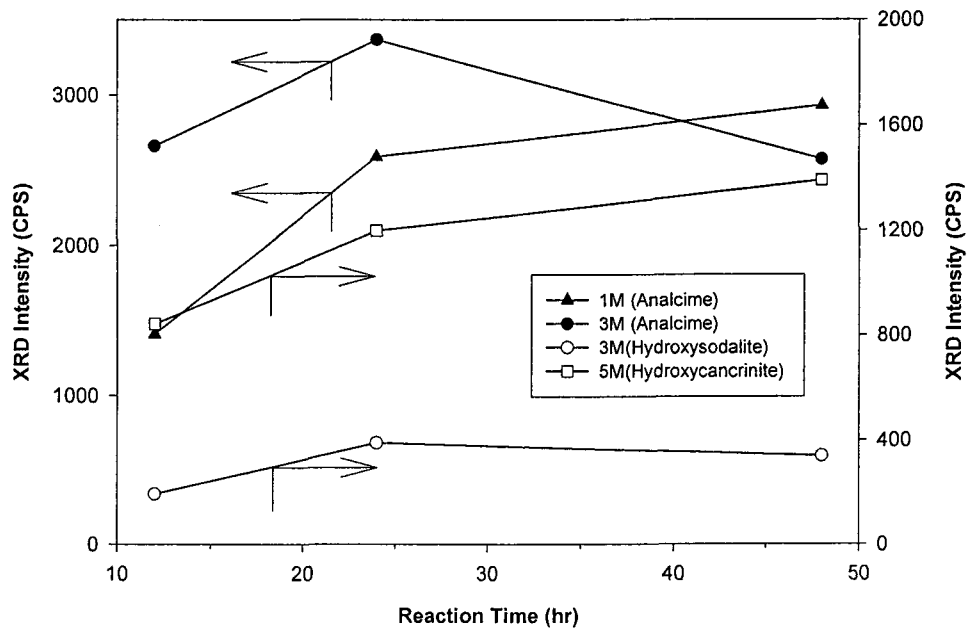
[그림 3-3]은 Fly Ash와 여러 NaOH 농도를 사용하여 130°C에서 24시간 동안 수열반응시켜 얻어진 Fly Ash-Derived Zeolite의 XRD 분석결과를 보여준다. [그림 3-3]-(a)에서 볼 수 있듯이, Fly Ash는 Quartz(SiO_2), Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Hematite (Fe_2O_3)가 주요 결정성 물질이다. [그림 3-3]-(b)에서 볼 수 있듯이, [그림 3-3]-(a)의 Quartz와 Mullite의 Peak는 1M의 NaOH 농도에서 사라지고 Analcime의 Peak가 나타났으며 [그림 3-3]-(c)에서 볼 수 있듯이 NaOH 농도가 3M로 증가하였을 때 Hydroxysodalite Peak가 Analcime Peak와 공존하였다. [그림 3-3]-(d)에서 볼 수 있듯이, NaOH 농도가 5 M로 증가하였을 때 Analcime과 Hydroxysodalite의 Peak는 사라지고 Hydroxycancrinite의 Peak만 존재하였다. 따라서 [그림 3-3]의 XRD 분석결과는 130°C에서 24시간동안 수열반응시킬 때, NaOH 농도가 1M에서 5M로 증가함에 따라 Zeolite의 결정구조가 Analcime에서 Hydroxysodalite를 거쳐 Hydroxycancrinite로 전환되는 것을 보여준다.

[그림 3-4]는 여러 NaOH 농도에서 수열반응으로 Fly Ash계 Zeolite를 합성할 때 반응

시간의 변화에 따른 Zeolite의 결정구조 변화를 보여준다. NaOH 농도가 1M일때는 반응 시간이 증가함에 따라 Analcime의 Peak Intensity가 증가하나, NaOH 농도가 3M일때는 최고점을 통과하였으며 Hydroxysodalite의 Intensity도 역시 최고점을 통과하였다. 반면에 NaOH 농도가 5M일때는 반응시간이 증가함에 따라 NaOH 농도가 높을때만 발견되는 Hydroxycancrinite의 Intensity가 증가하였다. 이러한 현상들은 NaOH 농도가 3M보다 높을때는 반응시간이 길 때 Analcime과 Hydroxysodalite가 Hydroxycancrinite와 같은 다른 결정구조의 Zeolite로 변환되었으나, 반면에 Hydroxycancrinite는 다른 결정구조로 변환되지 않았음을 나타낸다. Querol 등[27]의 연구결과에 따르면 반응시간이 Zeolite 결정구조에 미치는 영향은 Aluminosilicate, Quartz, Mullite의 반응속도가 틀리기 때문으로 보인다. Querol 등[27]은 그들의 실험에서 Aluminosilicate Glass로부터 처음에는 Analcime이 생성되고 계속하여 Analcime이 SiO₂와 반응하여 Phillipsite를 생성하였음을 보고하였다.



[그림 3-3] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 XRD 분석결과 (24 시간, 130°C): (a) Fly Ash, (b) 1 M NaOH, (c) 3 M NaOH, (d) 5 M NaOH



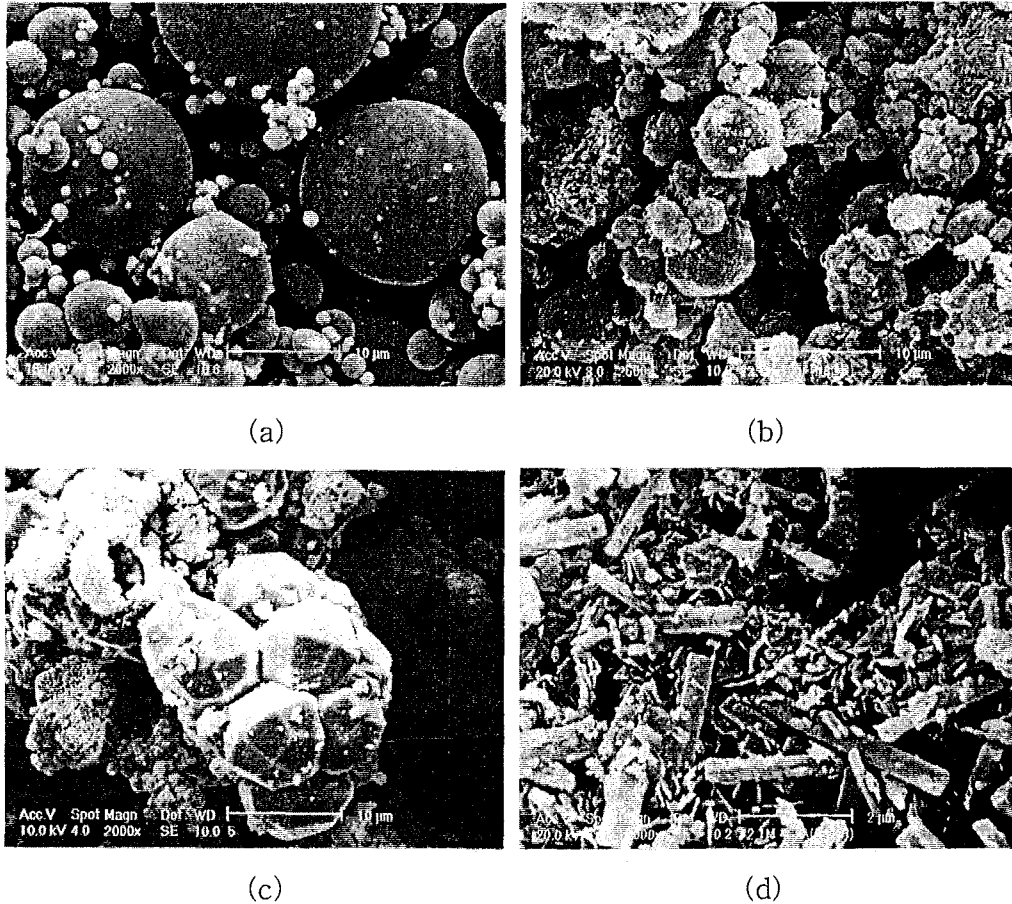
[그림 3-4] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 반응시간에 따른 결정구조 변화(130°C)

[그림 3-5]는 Fly Ash와 여러 NaOH 농도를 사용하여 130°C에서 24시간 동안 수열반응시켜 얻어진 Fly Ash계 Zeolite의 SEM 사진을 보여준다. [그림 3-5]-(a)에서 볼 수 있듯이, Fly Ash는 구형이며 NaOH 용액 중에서의 수열반응후 이 구형은 사라지고 결정성 구조가 생성되었다. [그림 3-5]-(a)에서와 같이, NaOH 농도가 1M일 때 결정성 구조가 생기기 시작하였으며, NaOH 농도가 3M일 때 결정성 구조가 완전히 생성되었다. [그림 3-5]-(b),(c)와 [그림 3-3]-(b),(c)를 비교하여 보면 이 결정성 구조는 Analcime인 것으로 보인다. [그림 3-5]-(d)와 같이 NaOH 농도가 5M로 증가하면 NaOH 농도가 1M 또는 3M일때와는 다른 얇은 막대구조의 결정이 생성되었으며 [그림 3-5]-(d)를 [그림 3-3]-(d)와 비교하면 이 막대구조의 결정은 Hydroxycancrinite로 보인다.

나. Fusion/수열반응으로 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite

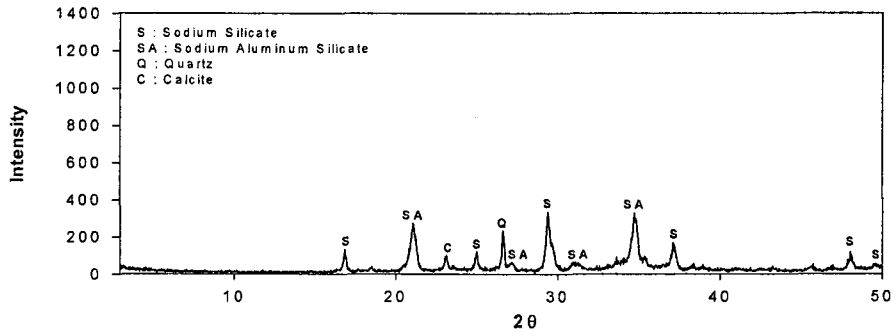
[그림 3-6]은 NaOH/Fly Ash 무게비가 0.7, 1.2, 1.7일 때 얻어진 Fused Fly Ash의 XRD 분석결과를 보여준다. NaOH Fusion에 의하여 상당한 양의 Sodium Silicate와

Sodium Aluminum Silicate가 생성되었음을 알 수 있으며 이러한 현상은 NaOH Fusion 이 Fly Ash로부터 Silicate와 Aluminosilicate를 용해시키는데 상당히 효과적임을 나타낸다. 미반응된 SiO₂의 양도 NaOH/Fly Ash 무게비가 낮을때(0.7)보다 높을때(1.2, 1.7)일 때 훨씬 더 적음을 볼 수 있다.

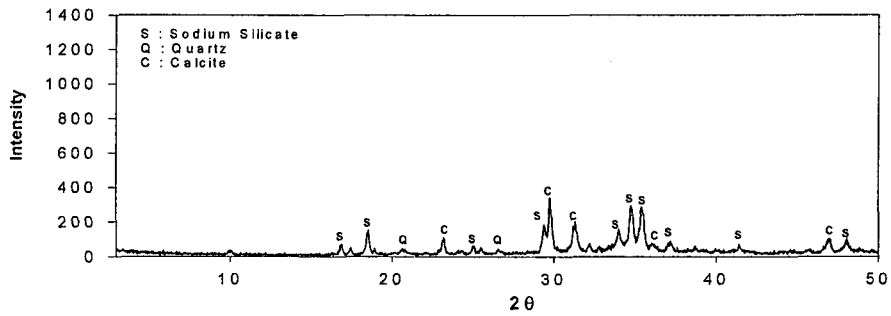


[그림 3-5] 여러 NaOH 농도에서 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 SEM 사진(24 시간, 130°C): (a) Fly Ash, (b) 1 M NaOH, (c) 3 M NaOH, (d) 5 M NaOH

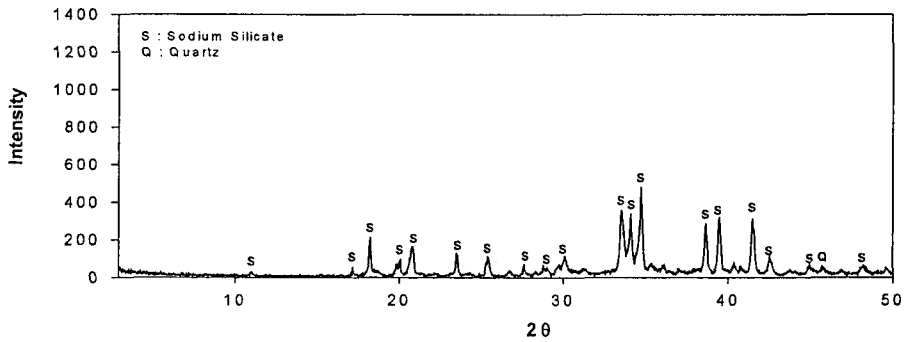
[그림 3-7]은 Crystallized Fly Ash의 XRD 분석결과를 보여준다. [그림 3-7]-(a)에서 볼 수 있듯이, FAZ(0.7)에 포함된 Zeolite 물질은 NaP1뿐이며, 이외 Aluminum Sodium Silicate와 미반응된 SiO₂가 남아 있었다. [그림 3-7]-(b)에서 볼 수 있듯이, FAZ(1.2)의 경우 NaP1의 Intensity는 현저히 낮았으며 Faujasite가 발견되었다.



(a)



(b)

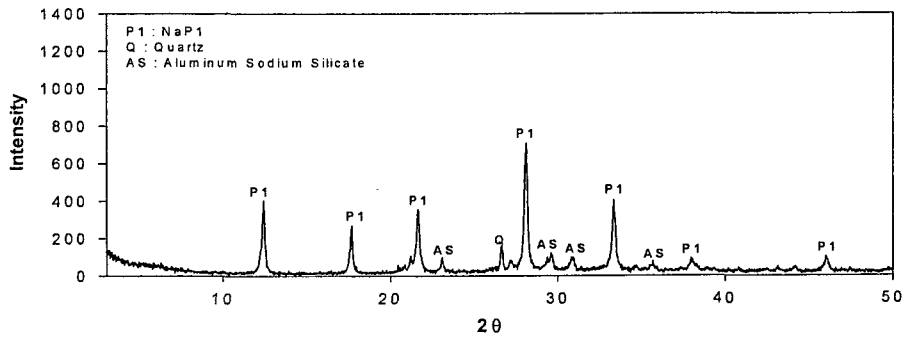


(c)

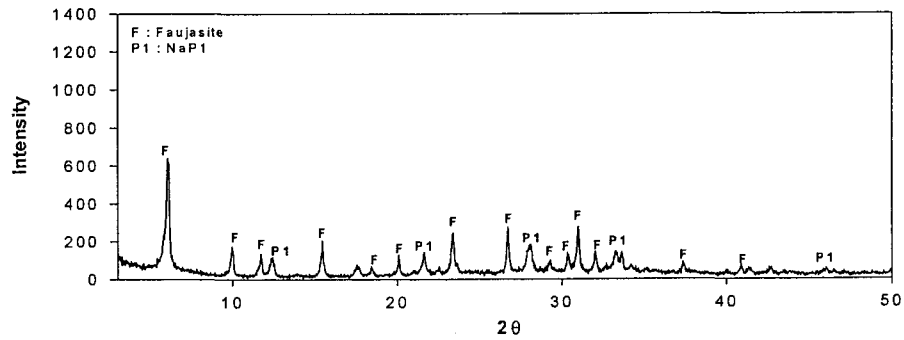
[그림 3-6] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 합성된 Fused Fly Ash의 XRD 분석결과 : (a) 0.7, (b) 1.2, (c) 1.7

이러한 현상은 NaOH/Fly Ash 무게비가 증가됨에 따라 NaPl의 일부가 Faujasite로 전환되었을 가능성을 나타낸다. Querol 등[21]의 연구결과에 따르면, Faujasite(7.3 Å)는 NaPl(4.6 Å)보다 직경이 큰 기공을 갖는다. [그림 3-6]-(c)에서 볼 수 있듯이, FAZ(1.7)

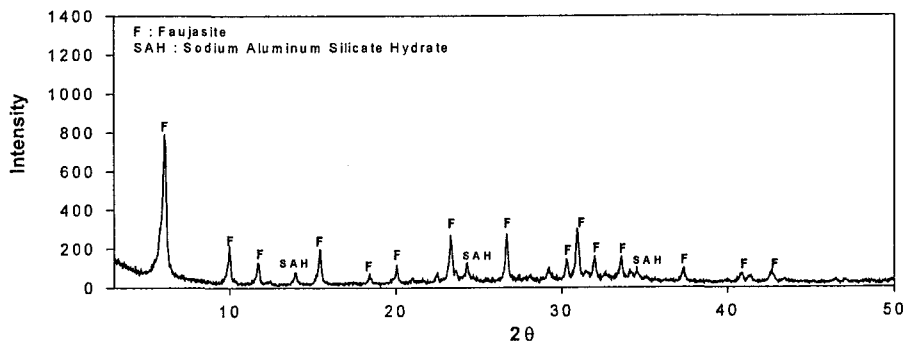
에는 더 이상의 NaP1이 발견되지 않았으며 Faujasite만이 유일한 Zeolite 결정이었다. Faujasite 외에 다른 이름이 알려지지 않은 Sodium Aluminum Silicate Hydrate가 발견되었다. NaOH/Fly Ash 무게비가 1.2에서 1.7로 증가할 때 Faujasite의 Intensity는 증가하지 않는 것으로 보인다.



(a)



(b)



(c)

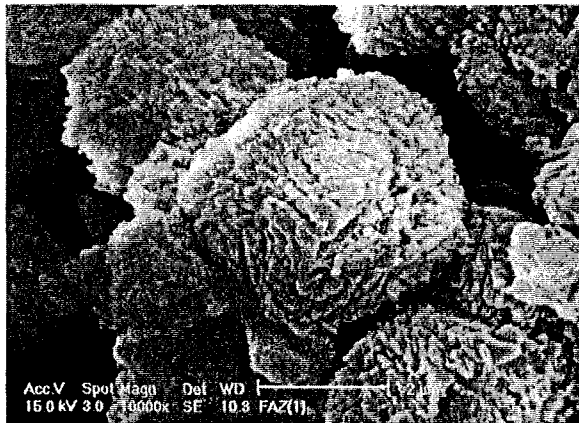
[그림 3-7] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 XRD 분석결과 : (a) 0.7, (b) 1.2, (c) 1.7

Shigemoto 외[22]와 Rayalu 외[24]가 보고한 바에 따르면 Faujasite 생성을 위한 최적의 NaOH/Fly Ash 무게비는 1.2였으며 NaOH/Fly Ash 무게비가 너무 높은 경우 Faujasite는 다른 Zeolite 결정으로 변환되었다. [그림 3-8]-(a),(b),(c)는 Zeolite, Silicate, 미반응 Fly Ash 등의 혼합물인 Crystallized Fly Ash의 SEM 사진을 보여준다.

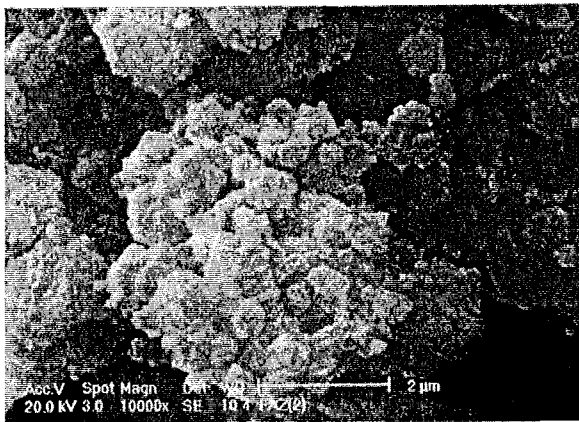
이 그림들은 각기 [그림 3-7]-(a),(b),(c)에 대응한다. [그림 3-8]-(a)에서 볼 수 있듯이, NaOH/Fly Ash 무게비가 작을 때(0.7) FAZ(0.7)은 미세한 얇은 조각의 모임 형태를 보이며, NaOH/Fly Ash 무게비가 중간일 때(1.2) FAZ(1.2)는 상대적으로 뚜렷한 결정구조를 보였다. NaOH/Fly Ash 무게비가 클 때(1.7) FAZ(1.7)도 결정구조를 가졌으나, 결정구조를 가진 물질들이 약간 미세하여진 것처럼 보였으며 이러한 현상은 Zeolite 결정구조의 변화 때문으로 보인다.

<표 3-4>는 FAZ와 HFAZ 시료의 BET 비표면적을 보여준다. FAZ중에서는 FAZ(1.7)이 가장 큰 비표면적을 가졌고 그 다음 FAZ(1.2), FAZ(0.7)이었다. 이러한 현상은 NaOH/Fly Ash 무게비가 증가함에 따라 제올라이트를 포함하는 다공성 또는 결정성 물질의 생성이 증가하였기 때문으로 보인다. <표 3-4>에서 FAZ중 가장 큰 비표면적을 가진 FAZ(1.7)이 [그림 3-8]에서는 FAZ(1.2) 보다 미세하게 보이는 것은 특이할만한 현상이다. <표 3-4>에서 FAZ(1.7)의 비표면적 $169 \text{ m}^2/\text{g}$ 은 상업용 NaY Zeolite의 일반적인 비표면적인 $400\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 훨씬 작는데 그 이유는 본 연구에서 합성된 FAZ(1.7)은 실제로 순수한 Zeolite라기보다 여러 Zeolite와 미반응된 Fly Ash의 혼합물이기 때문이다. <표 3-4>에서 HFAZ의 비표면적은 FAZ의 비표면적 보다 약간 더 컸는데 그 이유는 FAZ의 NH_4Cl 처리시 Na 및 다른 광물질이 용해되었기 때문으로 보인다.

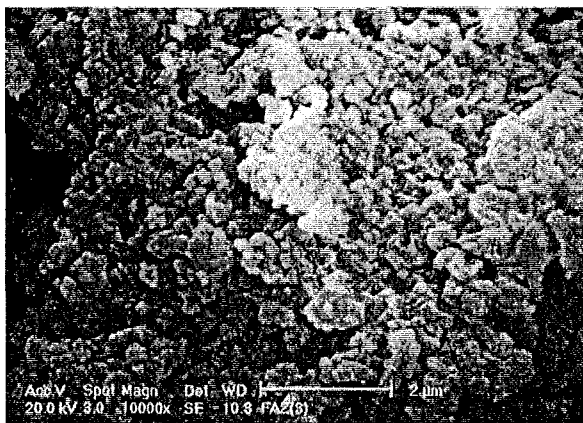
[그림 3-9]는 H^+ 교환된 HFAZ와 상업용 NaY와 HY Zeolite의 NH_3 -TPD Spectra를 보여준다. $300\sim 500^\circ\text{C}$ 온도범위에서 NaY의 TPD 곡선 아래 면적은 거의 무시할만 하였으며 이러한 현상은 NaY Zeolite는 약산점만 가지고 있음을 나타낸다. 반면에 동일 온도 범위에서 HFAZ(1.2)와 HFAZ(1.7)의 TPD 곡선 아래면적은 NaY의 경우 보다 훨씬 더 컸으며 HY Zeolite의 경우와 비슷하여 H^+ 교환된 HFAZ가 훨씬 더 큰 산성도를 가짐을 알 수 있다.



(a)



(b)

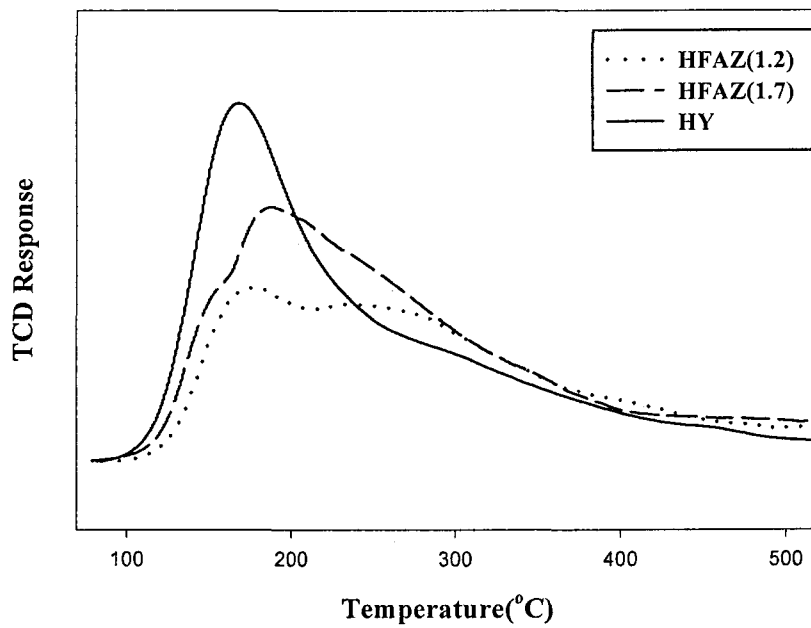


(c)

[그림 3-8] 여러 NaOH/Fly Ash 무게비를 사용하여 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 제올라이트의 SEM 사진 : (a) 0.7, (b) 1.2, (c) 1.7

<표 3-4> FAZ와 HFAZ의 N₂ BET 비표면적

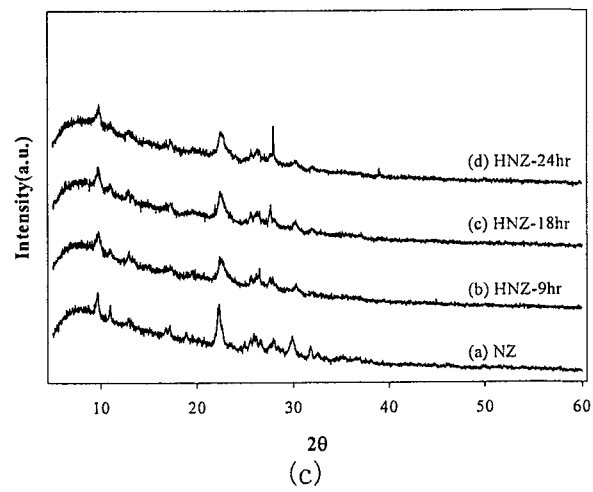
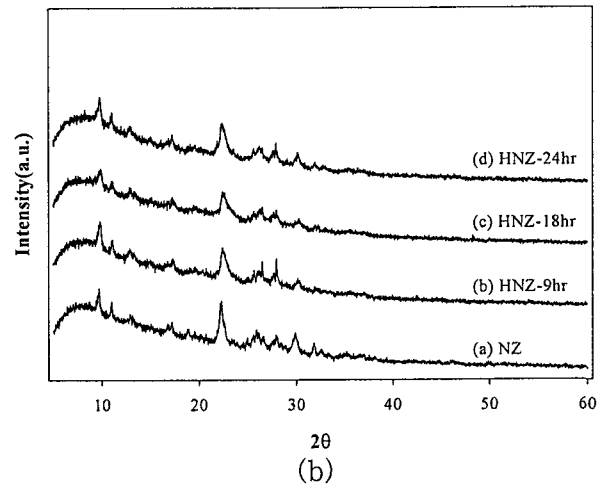
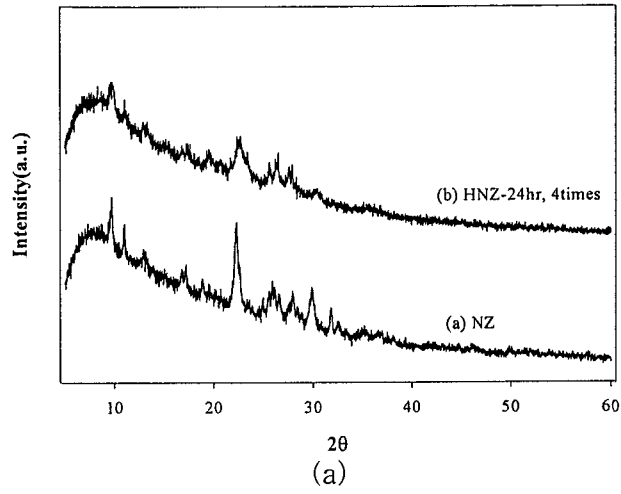
Sample	BET Specific Surface Area(m ² /g)
FAZ(0.7)	23.2
FAZ(1.2)	74.4
FAZ(1.7)	169.0
HFAZ(0.7)	89.8
HFAZ(1.2)	187.4
HFAZ(1.7)	249.7



[그림 3-9] 여러 Zeolite 시료의 TPD Spectra

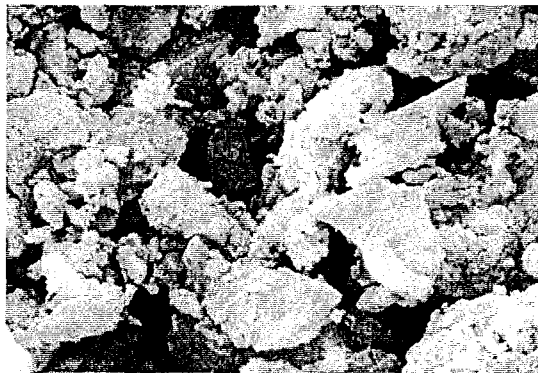
다. NZ 및 HNZ

[그림 3-10]은 처리조건에 따른 NZ와 HNZ의 XRD 분석결과를 보여준다. 천연제올라이트의 NH₄Cl 처리시간 및 농도에 따른 영향은 확연하게 나타나지는 않았지만, 그림 [그림 3-10]-(a)를 보면 천연제올라이트의 주피크가 2θ 22.80에서 관찰되어 Clinoptilolite형 제올라이트임을 알 수 있었으며, [그림 3-10]-(b), (c), (d)에서 NH₄Cl의 처리시간 및 농

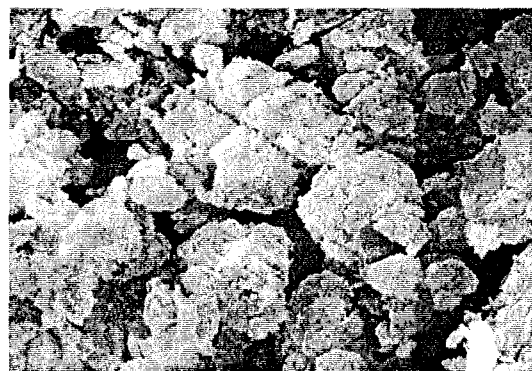


[그림 3-10] NZ와 여러 조건에서 처리된 HNZ의 XRD 분석결과: (a) 1M NH₄Cl (b) 1M NH₄Cl, (c) 2 M NH₄Cl

도가 증가함에 따라 결정성이 감소하였는데, 이는 천연제올라이트 내에 있는 금속양이온 (Na, K, Ca)이 NH_4Cl 의 NH_4^+ 이온과 이온교환하고 H-type으로 변화하는 과정에서 Bulky한 금속양이온이 차지하고 있던 공간이 부분적으로 붕괴되었고, 또한 약산성을 나타내는 NH_4Cl 용액에 의해 Si^{4+} 와 Al^{3+} 이온이 용출된 것에 기인하는 것으로 보인다. [그림 3-11]은 NZ와 1 N NH_4Cl 용액을 24시간 이온교환시키는 것을 4회 반복한 HNZ의 Morphology 관찰결과를 나타내었다. NH_4Cl 처리에 따라 결정성이 감소하였지만, Morphology의 변화는 크게 관찰되지 않았다. 이는 NH_4Cl 이 NZ의 결정구조를 크게 변화시킬 정도의 강산이 아니며, 저농도이기 때문에 단순히 이온교환에 따른 산성도의 변화만을 야기시킨 것으로 보인다.



(a)



(b)

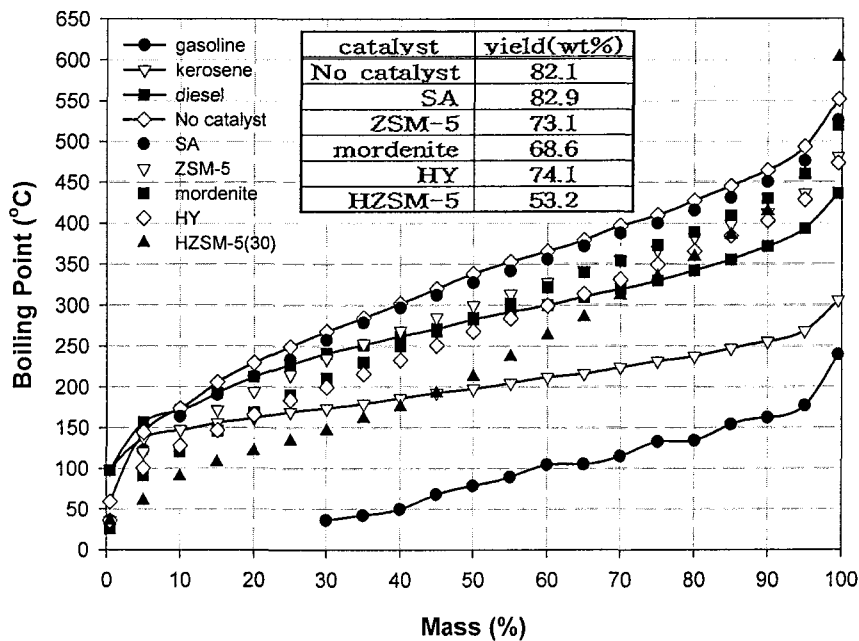
[그림 3-11] NZ와 HNZ의 SEM 사진($\times 4,000$) : (a) NZ, (b) HNZ(NH_4Cl 로 4회 처리)

2. 열분해 실험결과

가. 상용 고체산 촉매의 LDPE 열분해 특성 조사

[그림 3-12]는 상용 고체산 촉매의 종류에 따른 열분해오일의 수율 및 비점분포 변화 [그림 3-13]은 열분해오일의 탄소수 분포를 보여준다. 촉매를 사용한 경우 전반적으로 비점분포가 낮아지고 평균 탄소수가 감소하며 탄소수 분포도 좁아지는 경향을 볼 수 있다.

여러 촉매중에서 HZSM-5(30)의 경우 Cracking성이 가장 컸는데 그 결과 열분해오일의 약 45%는 등유의 비점분포보다도 낮게 나타났다.

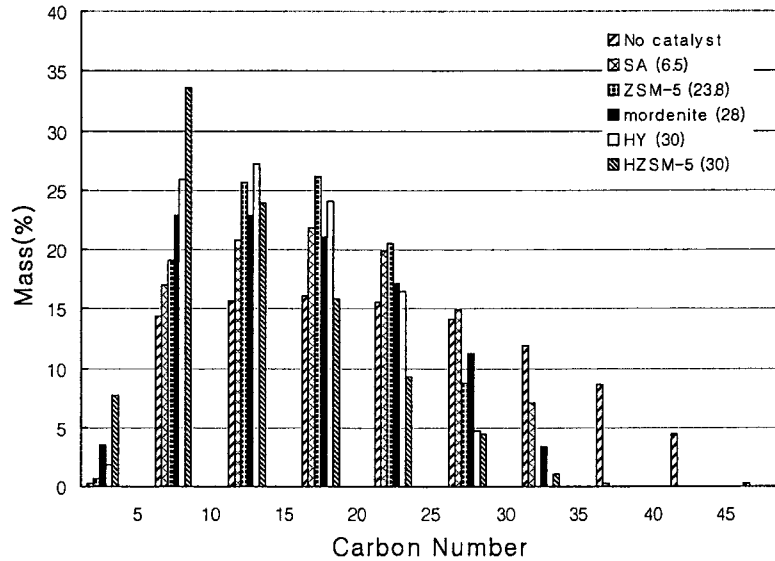


[그림 3-12] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 수율 및 비점분포에 미치는 영향

(촉매반응 온도 : 350°C)

이러한 현상은 ZSM-5 촉매의 세공 크기가 6Å에 가까워 초기 분해된 탄화수소가 세공을 통하여 계속 확산하고 두 세공이 만나는 공간에서 추가적인 반응을 하므로 비응축성 가스를 많이 생성하며, 또한 세공이 구부러져 있어 긴 탄화수소가 생성되지 않으므로 탄화수소 전환반응에서 탄소침적에 의한 활성저하가 작기 때문으로 보인다. HZSM-5 촉매는 ZSM-5 촉매보다 Cracking성이 더 우수하며, 그 이유는 H^+ 이온이 Na^+ 이온에 비해 산성도가 더 크기 때문이다.

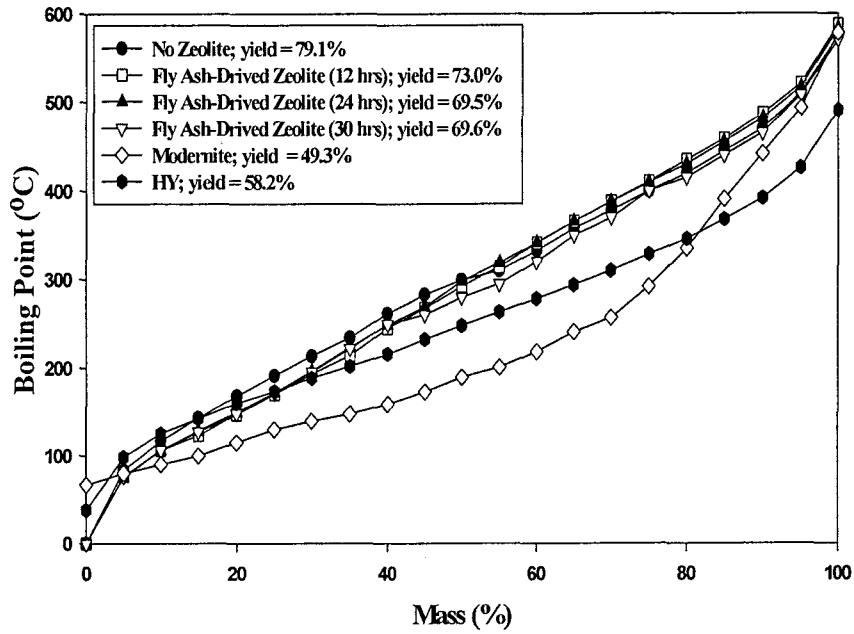
HY Zeolite, Modernite 촉매는 Cracking성이 HZSM-5 촉매보다 많이 떨어졌는데, 그 이유는 이들 촉매의 FAU, MOR 구조 특성상 세공 크기가 커서 Cracking성은 우수하지만 탄소침적이 잘 일어나기 때문으로 보인다.



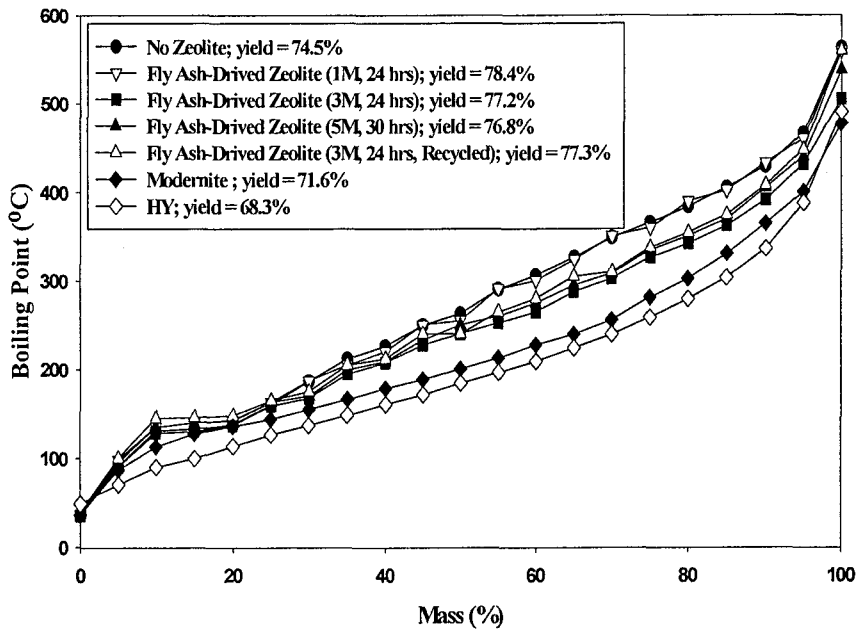
[그림 3-13] 촉매의 종류가 LDPE 열분해오일의 탄소수 분포에 미치는 영향
(촉매반응 온도 : 350°C)

나. 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 열분해 특성조사

[그림 3-14]-(a)는 여러 수열반응 조건에서 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite와 상용 Modernite와 HY Zeolite를 촉매로 사용하여 얻어진 LDPE 열분해 오일의 수율과 비점분포를 보여준다. 이 그림에서 Zeolite와 LDPE의 무게비는 HY Zeolite의 경우 0.05였고 다른 Zeolite의 경우 0.10이었다. Modernite와 HY Zeolite를 촉매로 사용하여 얻어진 열분해오일의 비점분포는 무촉매 경우에 비하여 상당히 낮았는데 이러한 현상은 Modernite와 HY Zeolite의 강한 산성도가 LDPE를 더 작은 액상 또는 기상 분자로 분해하는데 효과적이었음을 나타낸다. 이들 Zeolite 촉매 사용시 낮은 열분해 오일의 수율 역시 강한 산성도 때문이라 할 수 있다. 반면에 Fly Ash-Derived Zeolite를 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매 경우와 뚜렷하게 다른점을 보이지 않아 열분해 촉매로는 효과적이지 않음을 나타내었다.



(a)



(b)

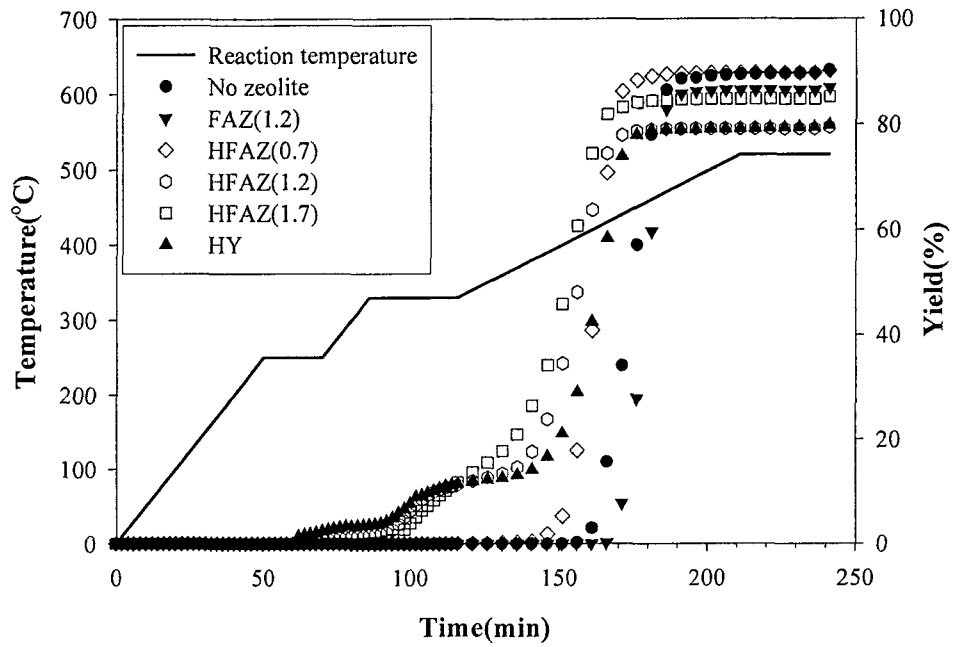
[그림 3-14] 여러 조건에서의 수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite 를 열분해촉매로 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포: (a) LDPE, (b) PP

[그림 3-14]-(b)는 여러 수열반응 조건에서 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite와 상용 Modernite와 HY Zeolite를 촉매로 사용하여 얻어진 PP 열분해 오일의 수율과 비점분포를 보여준다. 3 M NaOH를 사용하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite의 안전성 시험결과도 이 그림에 나타나 있다. [그림 3-14]-(a)에서와 같이 [그림 3-14]-(b)에서도 Zeolite와 LDPE의 무게비는 HY Zeolite의 경우 0.05였고 다른 Zeolite의 경우 0.10이었다. [그림 3-14]-(a)의 LDPE 열분해 경우와 같이 Modernite와 HY Zeolite를 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매 경우보다 현저히 낮았다. 1M의 NaOH 농도에서 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매 경우와 크게 다르지 않았지만 3M과 5M의 NaOH 농도에서 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 Modernite나 HY Zeolite보다는 못했지만 무촉매 경우보다 낮았다. 뿐만 아니라 동일한 Fly Ash-Derived Zeolite를 2개의 연속적인 열분해 실험에서 사용하여 얻어진 열분해 오일의 수율과 비점분포가 크게 다르지 않음이 발견되었다. 이러한 현상들은 Fly Ash-Derived Zeolite의 산성도가 Modernite나 HY Zeolite만큼은 강하지 않지만 PP 열분해에 다소간 효과적이었다는 것을 의미한다. Fly Ash-Derived Zeolite가 촉매로서 LDPE 열분해에는 효과적이지 않았지만 PP 열분해에는 다소간 효과가 있었던 이유는 PP 사슬에 삼중탄소가 많이 포함되어 C-C 결합이 촉진되어 Zeolite의 산성도가 낮아도 열분해에 충분하였기 때문으로 보인다.

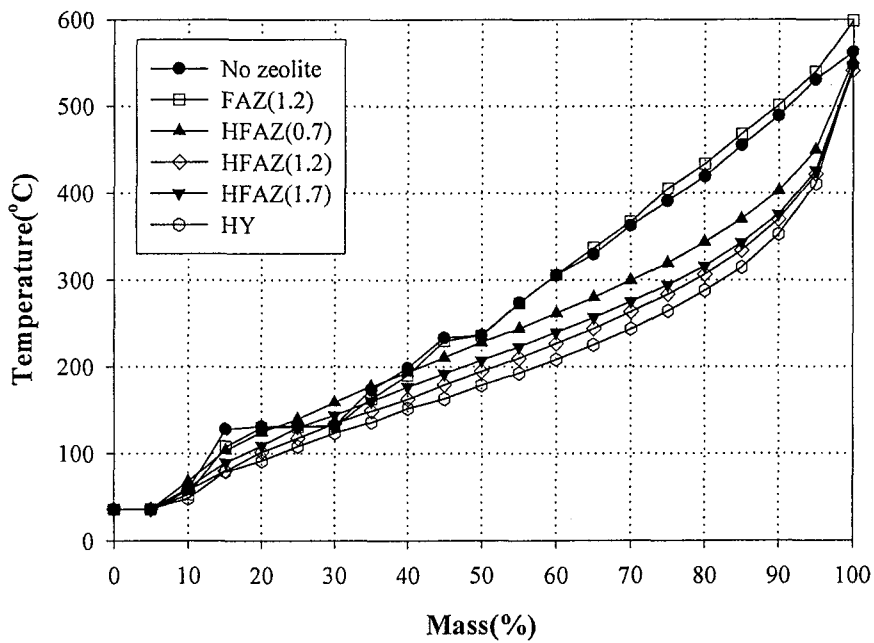
다. Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash계 Zeolite의 열분해 특성조사

[그림 3-15]의 (a), (b)는 Fusion/수열반응에 의하여 합성된 FAZ와 FAZ를 이온교환하여 얻어진 HFAZ를 열분해 촉매로 사용하여 얻어진 PP 열분해 오일의 수율변화와 비점분포를 보여준다.

[그림 3-15]의 (a)에서 볼 수 있듯이, 무촉매 열분해시 수율은 반응온도가 420°C 부근에서 급격히 증가하기 시작하여 90.2%의 최종 수율에 도달하였다. HY, HFAZ(1.2), HFAZ(1.7)을 사용하였을때의 수율은 최고 90°C 가까이 낮은 온도에서 수율이 증가하기 시작하였다. [그림 3-15]의 (a)와 [그림 3-9]를 비교하여 보면 H⁺ 교환 Zeolite의 높은 산성도가 열분해 반응을 촉진하였음을 알 수 있다. 반면에 FAZ(1.2)는 열분해 반응에 영향을 주지 않았는데 이러한 현상은 이 시료의 낮은 산성도 때문일 것이다.



(a)



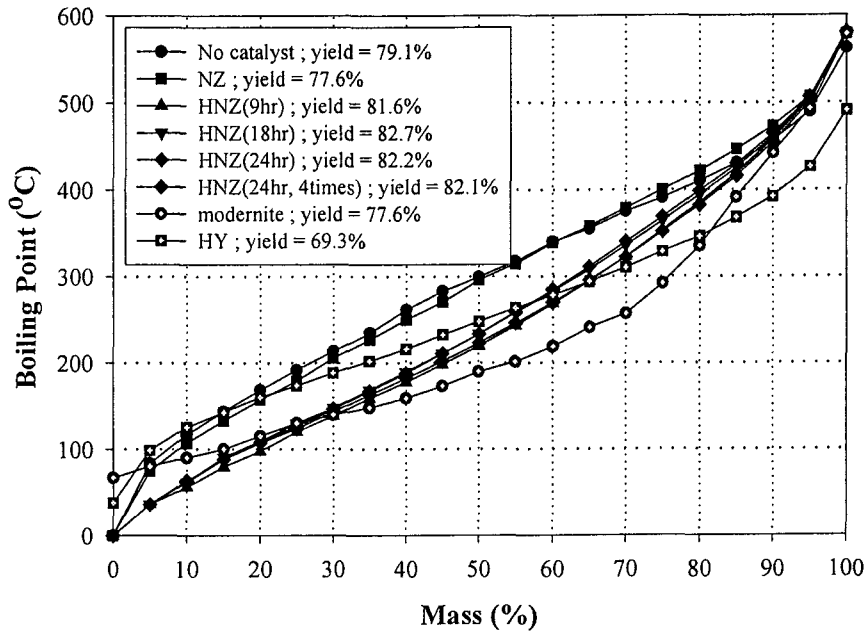
(b)

[그림 3-15] Fusion/수열반응에 의하여 합성된 Fly Ash-Derived Zeolite를 촉매로 사용한 열분해 실험결과: 열분해 오일의 (a) 수율변화, (b) 비점분포

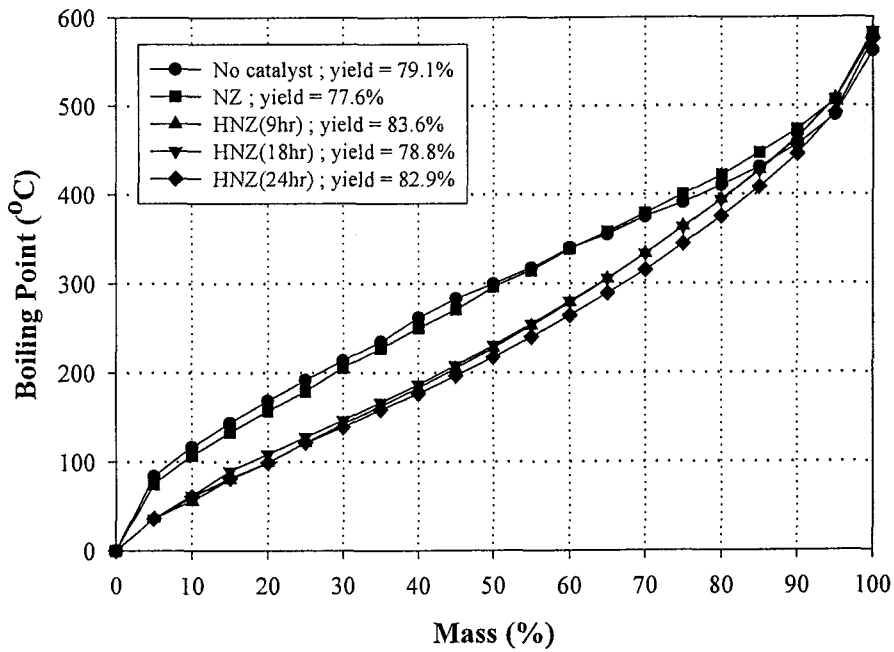
[그림 3-15]의 (b)에서 FAZ(1.2)를 촉매로 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 [그림 3-9]로부터 예상될 수 있듯이 이 Zeolite의 약한 산성도로 인하여 무촉매 경우와 크게 다르지 않았다. 반면에 HFAZ(1.2)와 HFAZ(1.7)을 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매 경우보다 크게 향상되었다. 특히, HFAZ(1.2)의 경우는 상용 HY Zeolite 경우만큼 향상되었다. 이러한 현상은 [그림 3-9]의 NH₃-TPD Spectra와 일치한다. HFAZ(0.7)도 H⁺ 교환된 Fly Ash-Derived Zeolite이지만 비점분포가 HFAZ(1.2) 또는 HFAZ(1.7) 만큼 향상되지 않았는데 이러한 현상은 이 Zeolite의 산성도가 다른 두 Zeolite 만큼 강하지 않음을 의미한다. 그 가능한 이유는 HFAZ(0.7)에 포함된 Zeolite는 주로 기공 직경이 작은(4.6 Å) NaP1이고 HFAZ(1.2)와 HFAZ(1.7)은 기공 직경이 큰(7.3 Å) Faujasite를 상당량 포함하고 있기 때문으로 보인다. Faujasite는 기공 직경이 NaP1 보다 훨씬 더 크기 때문에 탄화수소 분자를 분해하는데 더 효과적인 것으로 알려져 있다.

라. NZ 및 HNZ의 열분해 특성조사

[그림 3-16]과 [그림 3-17]은 NZ와 NH₄Cl 처리조건에 따른 HNZ 및 상용 촉매 (Modernite, HY Zeolite)를 열분해 촉매로 사용하여 이때 얻은 LDPE 열분해 오일의 수율 및 비점분포를 보여준다. Modernite와 HY Zeolite를 열분해 촉매로 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매 경우에 비해 현저히 낮았다. 이러한 상용촉매는 높은 산성도를 갖기 때문에 적은 양의 오일과 기상 탄화수소화합물을 얻는데 효과적인 촉매임을 알 수 있다.[19-21] NZ를 사용하여 얻어진 열분해 오일의 비점분포는 무촉매와 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 NZ는 그 자체로써 LDPE의 열분해 촉매로서는 적절하지 않음을 알려주는 것이다. 이와 반대로, HNZ 촉매상에서의 열분해 오일의 비점분포는 상용 제올라이트 촉매와 유사하며, 무촉매에 비해 비점분포가 낮음을 알 수 있었는데, 이는 HNZ가 LDPE의 열분해에 매우 효과적임을 입증하는 것이다. 이와 같이 HNZ의 LDPE 열분해 특성이 천연제올라이트에 비해 향상된 이유중의 하나는 NH₄Cl 처리에 따라 금속 양이온 대신에 H⁺로 이온교환되어 산성도가 증가하였기 때문으로 보인다[18, 24]. 비록 HNZ가 LDPE의 열분해에 있어서 효과적이지만, NH₄Cl의 처리 조건에 따른 확연한 변화는 보이지 않았다. 따라서, HNZ의 개질조건이 열분해 특성에 미치는 영향을 확실히 입증하기 위해서는 Pore Size Distribution, BET 비표면적, 화학조성, 산성도에 대한 좀 더 세부적인 고찰이 필요할 것으로 보인다.



[그림 3-16] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH_4Cl 농도 : 1M)



[그림 3-17] NZ와 여러 조건에서 개질된 HNZ를 사용하여 얻어진 열분해오일의 수율 및 비점분포 (NH_4Cl 농도 : 2M)

제 5 절 Fly Ash 및 천연 Zeolite를 원료로 하는 촉매의 제조비용 분석

올레핀계 폐플라스틱을 열분해할 수 있는 저가 촉매의 개발을 위하여 천연 제올라이트와 Fly Ash를 촉매 원료로 사용하였을 경우에 제조에 따른 개략적인 제조비용분석을 실시하였으며 그 결과가 <표 3-5>에 요약되어 있다. 이 결과에 따르면 제조비용은 3,230원/kg으로 기존 상용촉매 판매가격인 약 30,000원/kg과 비교하여 충분히 경제성이 있는 것으로 판명되었다. 이 비용에 대한 근거는 촉매제조 및 분체제조와 관련된 회사로부터 받은 자문을 근거로 하여 제시한 것이다. 실제로 설비에 소요되는 비용은 별도로 하였다.

<표 3-5> Fly Ash계 Zeolite 제조비용 분석결과

처리항목	처리과정	처리기술내용	kg당 처리비용(원)	비 고
전처리	불순물 처리 및 입도분리	1. 원료 중에 함유된 불순물 처리	100원	금속성분 분리 및 미연분 처리
		2. 입도분리	30원	Sieving에 의한 분리
	알칼리 및 산처리	산처리비용	600원	NaOH, HCl 또는 H ₃ PO ₄ 처리비용
	세척	세척비용	800원	원심분리 및 세척수 처리비용
조립	바인더 조립	조립비용	900원	바인더 사용비용
건조	열풍건조 및 소성비용	건조 및 소성비용	800원	촉매건조 및 소성 에너지비용
계			3,230 원	

천연 제올라이트나 Fly Ash 의 원가는 거의 없다고 보았으며 그 이유는 천연 제올라이트의 경우는 미연분의 처리비용이 없는 대신에 다소의 구입비용이 존재하며 Fly Ash 경우는 미연분 연소에 소요되는 비용이 필요로 하기 때문에 그 비용을 서로 유사하다고 가정한 것이다.

전처리 공정으로는 불순물 및 입도분리와 알칼리/산처리가 필요하며 세척 비용이 필요하다. 최종적으로 기상 촉매를 제조하기 위해서는 바인더를 조립하는 공정을 사용할 수가

있으나 액상 촉매인 경우는 이 과정을 생략할 수가 있다.

조립된 촉매 또는 분말상의 촉매를 건조하거나 소성하는 비용은 각각의 경우에 따라 다소 다를 수는 있으나 동일한 비용으로 보고 환산하였다.

제 6 절 결과 요약

고분자 물질의 촉매분해 반응에 사용되어왔던 고가의 합성 제올라이트를 대체하기 위한 저가 열분해촉매를 (1)석탄회재 수열반응, (2)천연 제올라이트 변형 및 합성 등의 방법으로 제조하여 회분식 열분해 반응기에서의 액상촉매반응에 의하여 열분해 촉매로서의 성능을 측정하였고 회분식 열분해 반응기의 촉매탑에서의 기상촉매반응을 통하여 촉매탑 운전자료를 도출하였으며 그 주요 연구결과는 아래와 같이 요약될 수 있다.

- (1) 석탄회재 제올라이트를 합성후 양이온 교환하여 열분해 촉매(HFAZ)를 개발하고 SIMDIS를 이용하여 제조 성능을 평가하였다.
- (2) 천연 제올라이트를 양이온 교환하여 열분해 촉매(HNZ)를 개발하고 SIMDIS를 이용하여 제조 성능을 평가하였다.
- (3) HFAZ와 HNZ를 사용시 열분해가 무촉매 반응보다 90°C이상 낮은 온도에서 시작되었으며 비점분포가 LDPE의 경우 경유성분의 85%, PP의 경우 100%에 도달함.
- (4) 개발된 제올라이트를 기상촉매로 사용한 결과 액상 촉매반응과 비교시 수율은 큰 차이가 없었고 비점분포가 높은 편이었으나, Coking 현상이 완화되므로 촉매의 반복사용 실험결과 반응성이 더 오래 지속됨.
- (5) Fly Ash계 Zeolite 제조비용은 3,230원/kg 정도로 기존 상용촉매의 가격인 약 30,000원/kg과 비교하여 낮은 가격임.

제 4 장 코킹제어기술 개발

제 1 절 연구목적

이 연구는 열분해 공정의 운전 과정에서 운전장애를 일으키는 결정적인 요인이 되는 코킹 형성을 억제할 수 있는 기술개발에 관한 것으로서 1)금속표면을 개질하는 기술과 2)열분해 분위기 가스를 조절하는 기술을 개발하기 위한 것이다.

본 기술이 개발될 경우 열분해 공정에서 문제되는 코킹문제를 근본적으로 해결할 수 있는 접근방식을 찾을 수가 있으며 향후 산업화 공정에 적용할 수가 있다.

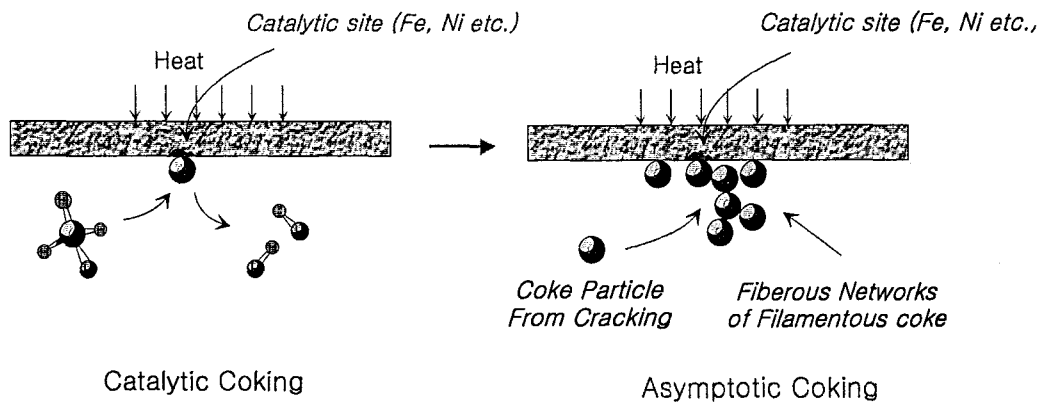
제 2 절 서론

고분자 물질인 페플라스틱이나 폐고무류가 열분해될 때 반응기의 내벽에서 Coking 현상이 일어나게 되면 외부에서의 반응기 내부로의 열전달이 급격히 저하되고 더 나아가 열전달구배(Heat Transfer Gradient)가 증가하게되고 급기야는 반응기 균열현상이 발생할 수도 있으며 실제로 국내의 몇몇 분해공정에서 이와 같은 장애로 인하여 운전이 중단된 사례가 있다.

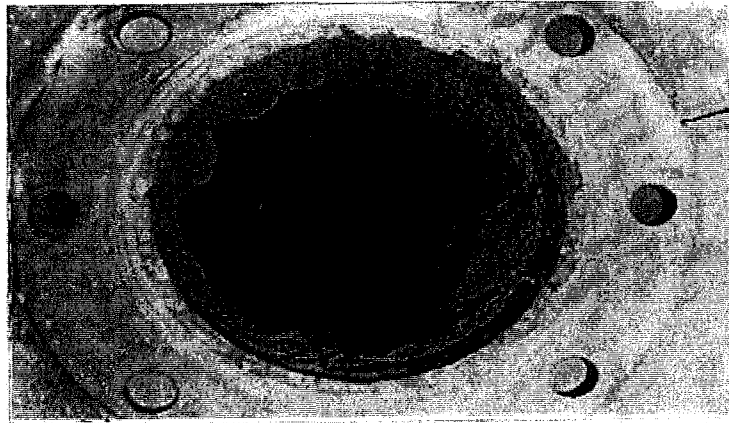
따라서 열분해 공정의 운전에서 가장 우선적으로 극복해야 할 과제는 Coking 현상을 최소화하거나 생성되었을 경우 물리적으로 제거할 수 있는 시스템을 갖추는 것이다.

이와 같은 코킹이 형성되는 과정은 [그림 4-1]을 통하여 설명할 수가 있다. 우선 열분해 반응기가 간접가열에 의하여 열을 받게되면 철이나 니켈 성분이 함유된 반응기일 경우 반응기 내벽에 접촉된 탄화수소 중 수소가 탈리되는 탈수소 반응이 일어나 반응기 내벽에는 탄소만 남게되는데 이것을 촉매적인 코킹(Catalytic Coking)이라고 한다.

이 상태에서 지속적으로 열이 가열해질 경우 열구배차에 의하여 두꺼운 코킹으로 발전, 생성되는데 이것을 Asympmtotic Coking이라고 하는데 [그림 4-2]는 이와 같은 코킹현상의 모습을 보여준다.



[그림 4-1] 열분해공정에서의 Coking 형성 메카니즘



[그림 4-2] Coking이 형성된 반응기 내부

1단계 연구에서는 이러한 코킹 메카니즘을 근거로 한 근원적인 제어기술의 개발을 위하여 촉매적인 탈수소 반응을 억제할 수 있는 표면 개질 기술을 적용하는 연구를 주로 추진하고 있다.

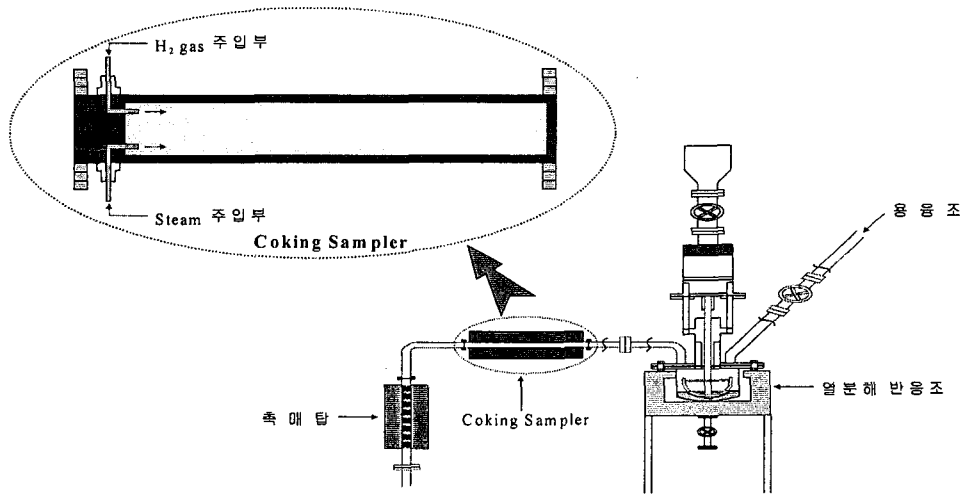
제 3 절 실험방법

코킹제어를 위한 금속표면의 코킹생성에 대한 성능실험을 위하여 [그림 4-3]과 같은 Sampler를 제작하였으며 Sampler에 연속적으로 열분해 가스를 공급하기 위하여 탈염공정후에 설치된 열분해반응기를 이용하였다.

열분해 반응기는 1.5L 정도의 교반식 반응기로 제작하였으며 여기에 시료로서 HDPE를

600 g 정도 장입하고 6시간 정도 열분해하여 생성된 열분해 가스가 일정하게 Coking Sampler의 내부를 통과하도록 하였다. Coking Sampler의 내부는 30 mm X 300 mm의 시편이 가열체의 표면에 닿도록 제작되었으며 원래의 기준시편은 SUS 304의 재질로 하였다. 여기에 Cr 및 Ti의 금속을 표면 코팅하여 생성된 코킹량을 정량적으로 측정하였다.

Coking Sampler의 표면온도는 600~650℃로 조절하여 가열에 따른 열적 안정성을 조사하고 코킹생성효과를 최대화하였으며 48시간 연속운전에 따른 생성효과를 분석하였다



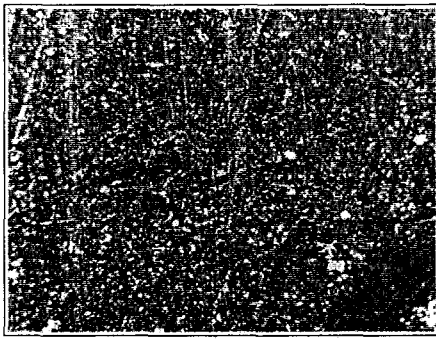
Coking Sampler

[그림 4-3] 코킹제어 기술개발용 Sampler 구조

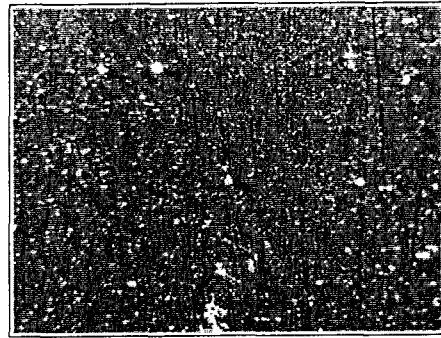
제 4 절 연구수행 결과

1. 코킹생성량 측정실험

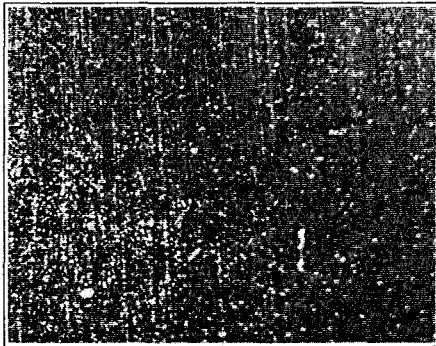
코킹 Sampler 내부에 장착된 시편에 부착된 코킹을 제거한 후에 생성된 코킹의 양을 정량적으로 측정하였으며 SUS 304의 경우 [그림 4-4]에 있는 바와 같이 다른 시편에 비하여 생성되는 양이 많음을 알 수 있다. 반면에 [그림 4-5]의 Cr 코팅의 경우는 그 양이 다소 감소하는 경향을 보이고 있어서 Ni이나 철에 의한 코킹생성 저감효과가 있는 것을 알 수 있다. [그림 4-6]의 CrN 코팅의 경우는 다른 시편보다 생성량이 감소하였으며 [그림 4-7]의 TiN 코팅의 경우 CrN 코팅보다 생성량이 약간 증가하였으며 600℃에서 열적 안정성의 문제가 발생하여 장기간 사용시의 장애요인이 될 수 있음을 확인하였다.



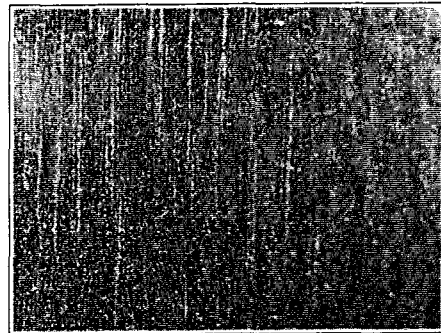
[그림 4-4] SUS 304시편



[그림 4-5] Cr 코팅시편



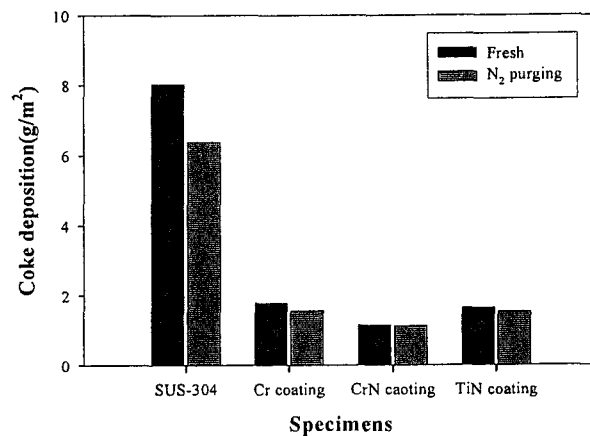
[그림 4-6] CrN 코팅시편



[그림 4-7] TiN 코팅시편

[그림 4-8]은 [그림 4-4]에서 [그림 4-7]까지의 실험결과를 비교도시한 그림이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 본래의 SUS 304 재질은 코킹량이 8 g/m^2 로 큰 반면에 CrN 코팅의 경우는 1.15 g/m^2 로 감소함을 알 수 있으며 질소 투입에 따른 환원성 분위기 하에서는 대부분의 시료에서 코킹량이 다소 감소하는 결과를 보였다.

2단계 연구에서는 각 조업조건별 코킹 생성량에 대한 자료를 체계화하고 코킹제어를 위한 전용 반응기 개발을 완료할 예정이다.



[그림 4-8] 코팅물질 코킹 생성량 비교

제 5 장 열경화성 수지의 오일화 기술개발

제 1 절 연구목적

열경화성 수지는 대부분 난연성 수지로서 소각에 의한 처리가 어려우며 특히 유리섬유를 포함한 FRP와 같은 강화수지의 경우는 소각시 소각로의 내벽에 융착이 되기 때문에 소각로 운전장애의 요인이 될 수 있다. 또한 일반 열분해 기술에 의하여 처리할 경우에는 탄화가 바로 일어나기 때문에 오일화가 불가능하다.

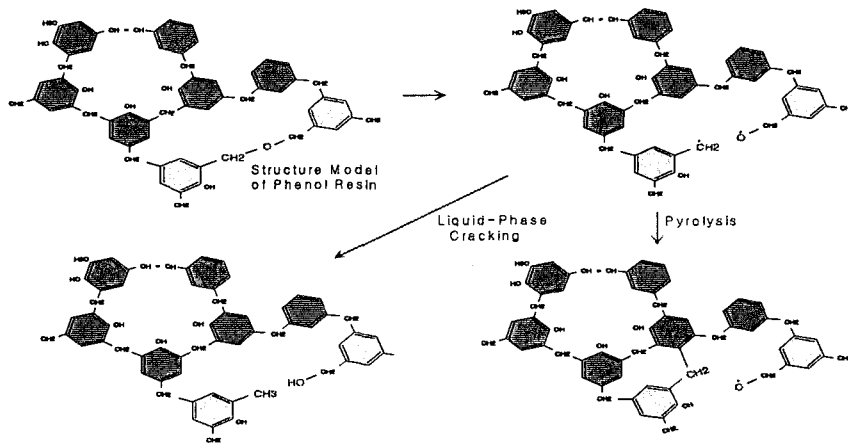
따서 열경화성 수지의 처리는 특수한 조건 하에서 이루어져야 하며 수소를 첨가하는 가압 열분해 방식에 의하여 처리하지 않으면 오일화에 의한 처리가 불가능하다. 1단계 연구에서는 페놀수지 및 요소수지를 이용하여 경유 및 PP를 수소 첨가제로 하는 열분해연구를 수행하여 각 조건에 따른 열분해 효율을 분석하여 조업조건을 분석하였다.

제 2 절 연구수행 내용

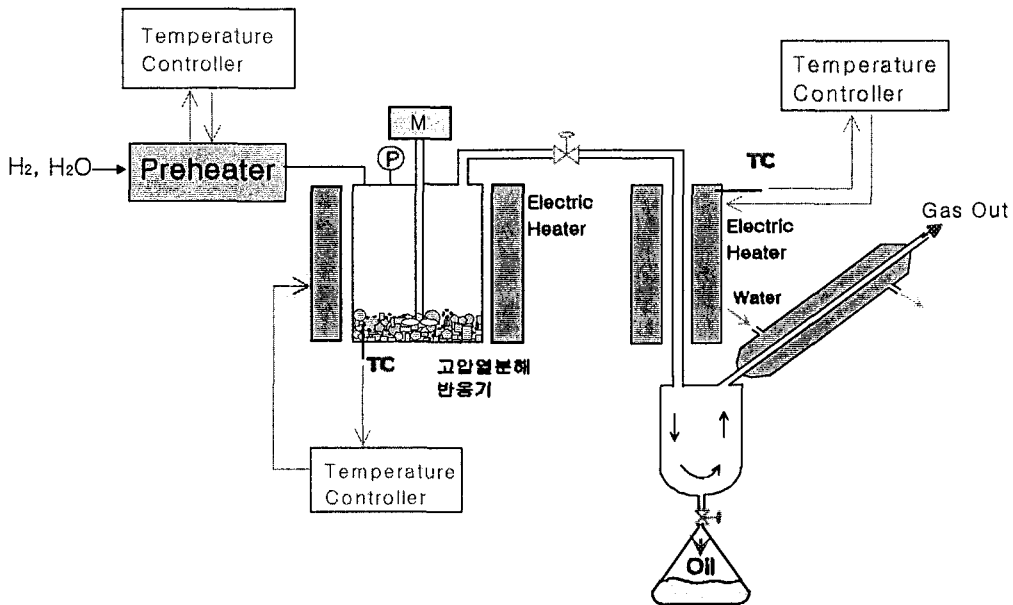
[그림 5-1]은 페놀수지에 테트라린(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene)이란 수소공여체를 첨가하였을 때의 오일화 메카니즘을 단순 열분해의 경우와 비교하여 도시한 것이다. 테트라린을 첨가하면 페놀수지가 분해되어 탄화되기 전에 수소를 공급하여 오일화가 가능하나 일반 열분해의 경우에는 탈수소되면서 바로 탄화로 진행되어 오일화가 불가능하다.

따라서 열경화성 수지의 오일화를 위해서는 수소를 공여할 수 있는 용제와 수소의 첨가효율을 증가시킬 수 있는 촉매 등이 핵심기술로 개발되어야 한다.

[그림 5-2]는 1단계 연구에서 개발한 회분식 열경화성 수지 열분해 장치를 보여준다. 열분해 반응용기는 내부 용적 1L 정도의 SUS 재질로 제작하였으며 1회 장입하는 열경화성 수지의 양은 100g 정도로 하였다. 열분해 반응기의 외부에 2 kW 용량의 전기 가열기가 설치되어 반응기 내부의 온도를 300~450°C에서 일정하게 유지되도록 하였고 열분해 반응기의 최대 허용압력은 20 kg/cm²이었다. 열분해 반응기의 전단에 가압 분위기 가스로 수소 또는 수증기를 공급시 사용하기 위한 1 kW 규모의 전기 예열기를 설치하였다.



[그림 5-1] 페놀수지 열분해시 수소공여제 첨가에 따른 분해 메카니즘변화



[그림 5-2] 열경화성 수지 열분해 장치

열분해후 생성된 생성유는 실험 완료 후 하단부의 배출밸브를 이용하여 채취한 후 비점분석을 실시하여 열경화성 수지의 분해정도를 확인하였으며 이를 근거로 분해성에 대한 평가를 실시하였다. 또한 잔류물의 무게를 측정하여 총괄 분해율을 측정하였으며 잔류물의 BET 표면적을 측정함으로써 총괄 분해율과 비교하여 분해특성을 가늠할 수 있다.

열경화성 수지 플라스틱의 조성은 페놀수지의 경우 수지가 42.5%, 셀룰로즈 37.5%, 탄산칼슘 12.5%, 스테아린산 7.5%로 이루어지며 요소수지의 경우 100% 수지로 되어있다.

제 3 절 연구수행 결과

1. 분해율 및 수율

페놀수지와 요소수지의 열분해에 있어서 수소공여체를 경유와 PP로 사용하였을 때 각각의 분해온도에 대하여 분해율을 [그림 5-3]과 같이 측정하였다.

가. 페놀수지

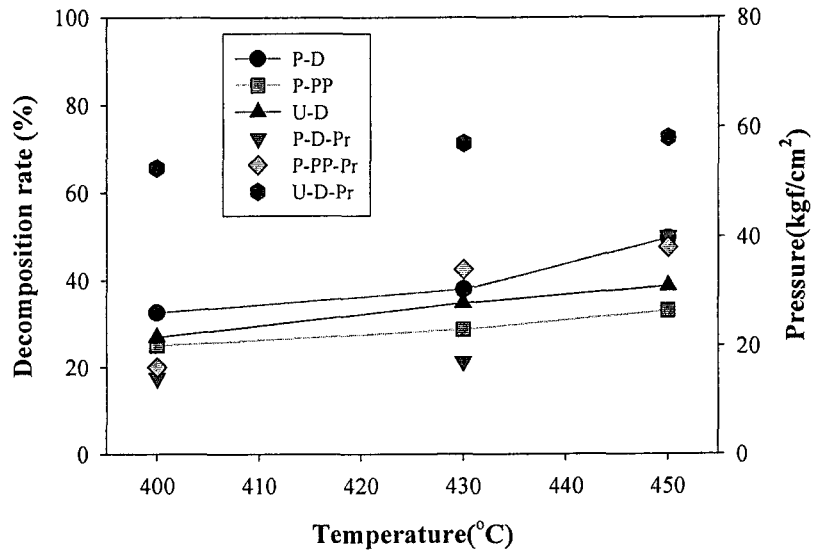
PP를 수소공여체로 사용했을 때 분해율(P-PP)은, 400℃에서 24.98%, 430℃에서 28.66%, 450℃에서 33.00%이었으며, 경유를 수소공여체를 사용했을 때 분해율(P-D)은 400℃에서 32.56%, 430℃에서 47.94, 450℃에서 49.58을 나타내어 동일한 온도 조건하에서, PP에 비해 경유가 분해율이 크게 향상되었으며 반응온도가 증가함에 따라 반응압력이 비례적으로 증가하나 수소공여체의 종류에 따라 다소 다른 경향을 보였다.

나. 요소수지

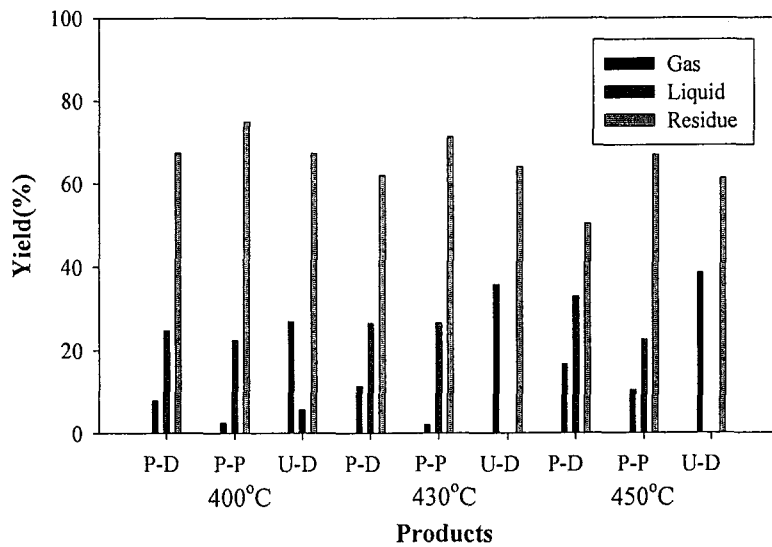
경유를 수소공여체로 사용한 경우, 400℃에서 26.92%, 430℃에서 34.80%, 450℃에서 38.66%를 나타내어 동일한 온도 조건 하에서 페놀수지와 유사하게 온도가 증가함에 따라 분해율이 증가하였고, 페놀수지와 동일한 450℃에서의 압력은 58kgf/cm²로 분해압력이 높음을 알 수 있음.

2. 생성물 분포

열분해 생성물의 각 성상별 분포를 기상, 액상, 잔류물로 구분하여 [그림 5-4]와 같이 측정하였으며 분해율(기상+액상)은 대체적으로 온도가 증가함에 따라 증가하는 현상을 보였다.



[그림 5-3] 열경화성 수지의 분해율 및 압력변화



[그림 5-4] 열경화성수지의 생성물 분포

가. 페놀수지

수소공여제로 경유를 사용하였을 경우가 PP에 비해 액상 생성물의 수율은 증가하였지만 기상 생성물의 양은 차이가 없기 때문에 PP보다 경유가 더 우수한 수소 공여제임을 알 수 있으며 450°C에서 경유 사용시(P-D)에는 분해율이 49.6%로 가장 높고 PP 사용시(P-P)에는 33%로 낮아져 상당한 차이를 보였다.

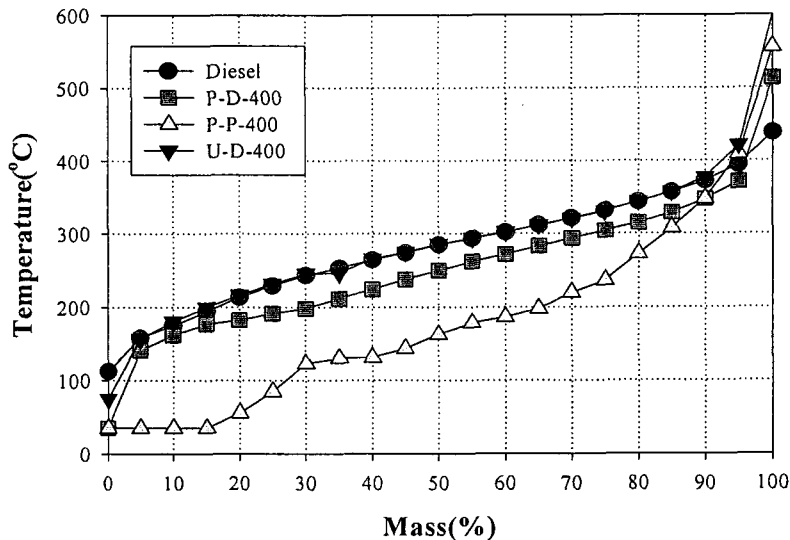
나. 요소수지:

경유를 수소공여제로 사용하였을 때(U-D) 액상 생성물은 400℃에서 5.7% 정도 생성되었지만 430℃와 450℃의 경우에는 액상 생성물이 없었으며 대신에 기상과 액상성분의 양이 증가하여 총괄 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 요소수지내 아마이드기가 분해되면서 다량의 NH₃를 생성하여 반응기 내부 압력을 증가시켜 기상생성물로의 분해가 촉진되었기 때문으로 해석된다.

3. 액상 생성물의 비점분포

세 종류의 시료를 400℃로 열분해한 후 회수된 액상 생성물을 SIMDIS를 이용하여 [그림 5-5]와 같은 비점분포를 얻었으며 PP를 수소공여제로 하여 폐놀을 열분해하였을 때 얻어진 생성유의 비점분포가 경유만 동일한 조건에서 열분해하여 얻은 오일의 비점분포보다 낮게 나타남을 알 수 있는데 이것은 폐놀 수지성분의 열분해유가 경유보다 낮은 비점분포를 갖고 있음을 의미한다.

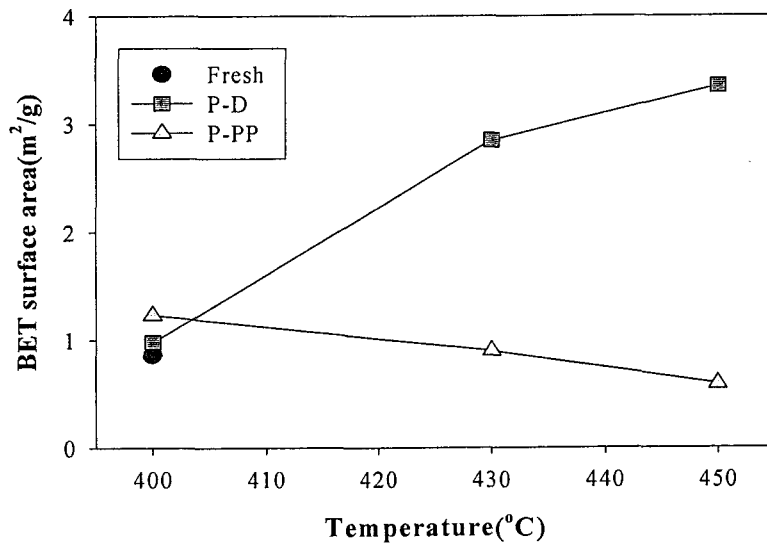
한편 경유를 수소공여제로 한 요소수지의 경우는 경유와 유사한 분포를 보여 대부분 가스화되어 오일로 회수되지 않았음을 간접적으로 나타낸다.



[그림 5-5] 열경화성 수지 열분해유 비점분포

4. 비표면적 변화

폐놀수지의 열분해 후에 생성된 잔류물의 비표면적 변화를 통하여 경화성 수지가 빠져 나오면서 생성하는 세공의 변화를 간접적으로 측정함으로써 분해의 형태를 추정할 수가 있는데 경유를 수소 공여제로 사용할 경우에는 분해온도에 따라 증가하면서 분해율과 비표면적이 동시에 증가하는데 이것은 폐놀수지 내부에까지 분해가 일어나는 효과가 있음을 의미하나 PP를 수소공여제로 사용할 경우에는 비표면적이 오히려 감소하여 표면반응 위주로 분해가 일어났음을 알 수 있으며 이에 따라 분해율은 감소하였다.



[그림 5-6] 열분해 잔류물의 비표면적 변화

제 6 장 폐플라스틱 크래킹의 촉매성능 향상연구

제 1 절 천연 및 합성제올라이트의 특성분석

고분자 물질의 촉매분해반응에 사용되어왔던 고가의 합성 제올라이트를 대체할 수 있는 경제성이 높은 천연 제올라이트 (경북 영일산, Clinoptilolite 구조)의 정제와 여러 가지 변형 (산처리, 이온교환 등)을 통한 폐고분자 물질의 촉매 분해 성능 향상을 도모하고자 하였다. 또한, 천연산의 합성을 통하여 제올라이트 특성의 비교분석으로 효과적인 촉매의 개발에 관한 연구가 진행되었다. Clinoptilolite 제올라이트의 골격 구조 및 천연 및 합성 제올라이트를 비교한 특성분석을 <표 6-1>에 나타내었다. 또한 여러 가지 금속 양이온의 천연 제올라이트에의 이온교환한 촉매의 분석을 함께 나타내었다.

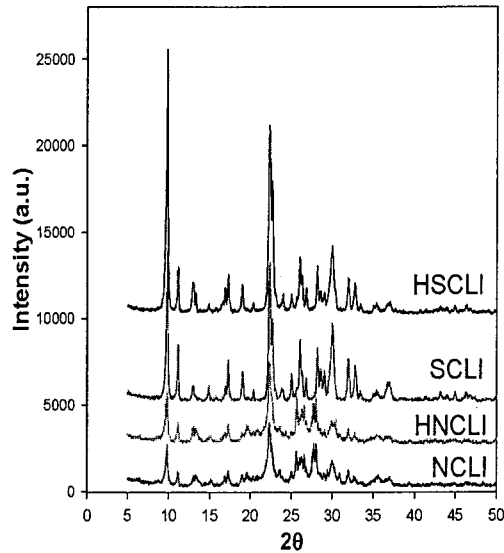
<표 6-1> Physicochemical properties of HNCLI and HSCLI.

Catalyst	Si/Al ratio (ICP Analysis/NMR)	BET surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Maximum pore volumn (cm ³ /g) at P/P0=0.9
HNCLI	4.44/4.10	221.3	0.076	0.20
Co-HNCLI	3.6/5.0	161.8	0.051	-
Ba-HNCLI	4.8/4.0	94.1	0.027	-
HSCLI	4.92/4.41	352.0	0.120	0.31

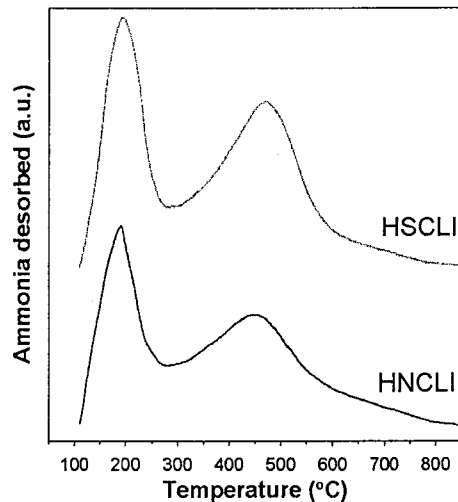
천연 및 합성 제올라이트 모두 5미만의 Si/Al ratio를 보였으며 합성 제올라이트의 경우 높은 표면적과 세공의 부피를 보였다. 또한 [그림 6-1]의 XRD에서는 천연형과 합성형 제올라이트의 구조는 clinoptilolite의 구조를 보였다. 합성 제올라이트의 경우, 천연형에 존재하는 불순물의 제거뿐만 아니라, 향상된 결정성을 보였다.

천연 및 합성 제올라이트의 경우, NH₃-TPD [그림 6-2]를 수행한 결과 모두 450°C 근처에 높은 산세기를 가진 산량이 존재함을 알 수 있으며, 이러한 산점들은 산특성을 요구하는 반응에 효과적으로 작용할 것으로 여겨진다.

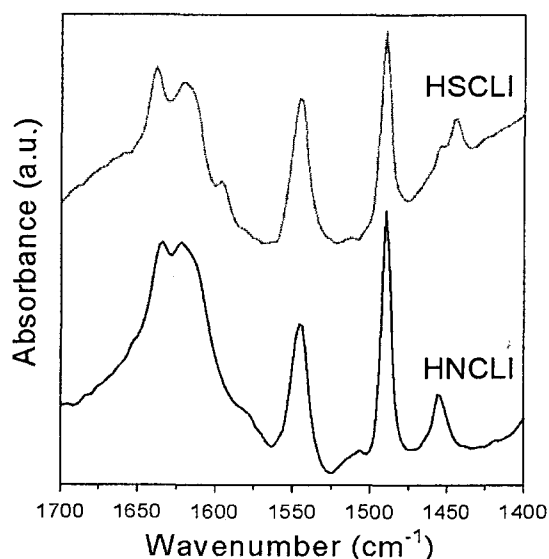
NH₃-TPD에서 얻은 산점의 분포를 Bronsted 산점과 Lewis 산점으로 구별하기 위하여, pyridine을 흡착시켜 FT-IR을 수행하여 이러한 산점의 종류의 영향에 대하여 알아보았다. [그림 6-3]에 Pyridine을 흡착시킨 후 얻은 FT-IR spectra를 나타내었다. 1456cm⁻¹에서 나타나는 Lewis 산점과 1546cm⁻¹에서 나타나는 Bronsted 산점을 보면, 천연과 합성 제올라이트 모두 Bronsted 산점들이 많이 존재함을 알 수 있다.



[그림 6-1] XRD Patterns of Natural and Synthetic Zeolites

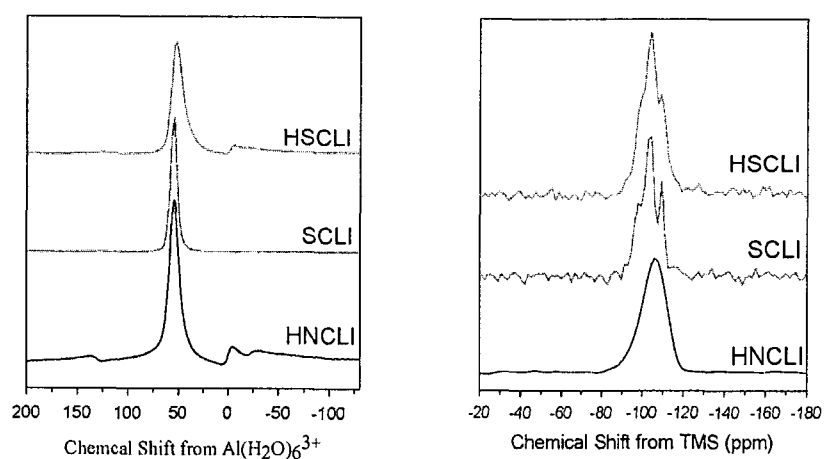


[그림 6-2] NH₃-TPD of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites



[그림 6-3] FT-IR Spectra of Pyridine-chemisorbed of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites

천연 및 합성 제올라이트이 ^{27}Al , ^{29}Si NMR 실험을 수행하여 제올라이트 구조내에 존재하는 Al과 Si에 관한 구조적인 변화를 관찰하였다. ^{27}Al NMR에서는 천연과 합성 제올라이트 모두 tetrahedral Al이 주로 존재하고 있음을 알 수 있고 특히 합성제올라이트의 경우, ^{29}Si NMR에서는 더욱 더 잘 배열되어 있는 Si의 구조 내에서의 위치를 -104ppm에서 나타나는 피크로 이를 확인할 수 있다.



[그림 6-4] Solid State NMR Spectra of Natural and Synthetic Clinoptilolite Zeolites. ^{27}Al NMR (Left) and ^{29}Si NMR (Right).

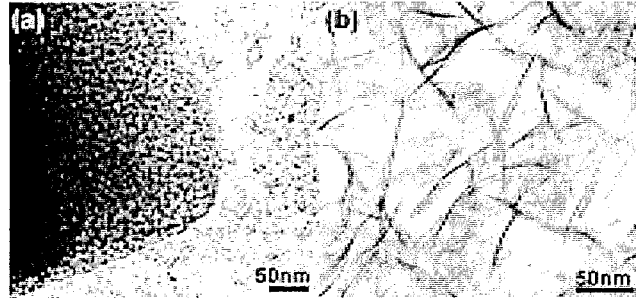
제 2 절 나노 구조를 가지는 알루미나의 특성분석

알루미나로 이루어진 나노 구조의 알루미나 합성에 있어서 가장 큰 어려운 점은 수용액상에서 알루미늄 양이온의 매우 빠른 가수분해반응에 있으며, 계면활성제의 존재 하에서도 lamellar 형태의 hydrated hydroxide의 형성을 이끌기 때문이다. 다른 연구자들은 이러한 빠른 가수분해를 억제하기 위해서 triethanolamine을 가수분해 억제제로 사용하여 양이온 계면활성제상에서 메조포러스 알루미나 분자체를 합성하였다. 본 연구에 있어서는, 가수분해의 속도를 조절하기 위해서 알코올 용액상에서 화학 양론비의 물만을 사용하여 가수분해를 조절하려고 시도하였으며, 이는 훨씬 더 간단한 방법으로 안정한 알루미나 메조포러스 분자체의 합성을 가능하게 하였다. 이렇게 합성된 메조포러스 알루미나 물질들은 'wormhole-like' 기공의 구조를 보였으며, 높은 표면적의 열적 안정성과 다른 배위를 가진 알루미늄의 자리를 보였다. 더욱이 다양한 계면 활성제를 사용하여, 메조포러스 알루미나 분자체를 합성하기 위해 사용하였던 유기 용매를 배제한 계면활성제/알루미나 전구체의 균일한 복합체를 수열 합성을 거친 후에 일차원 구조의 다양한 나노 구조의 알루미나 물질 (나노 튜브, 나노 섬유, 나노 막대)들을 얻을 수 있었다.

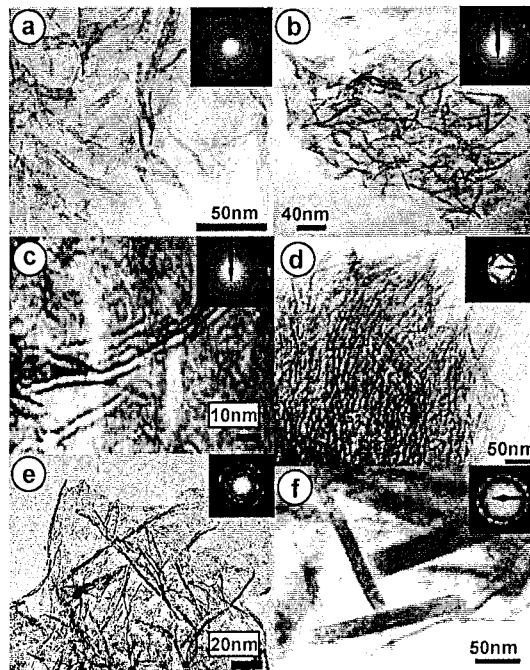
여러 가지 계면 활성제를 사용하여 합성한 나노 구조의 알루미나 물질에 대한 물리 화학적 특성에 대해 알아보았다. 메조포러스 물질의 합성시 사용되었던 유기 용매를 사용하지 않고 합성한 알루미나 물질 (P-ANS)의 경우, 1차원 구조의 다양한 형상의 나노 구조를 보였으며, 같은 합성 조건에서의 계면 활성제들의 종류에 따른 기공의 변화는 얻어진 표면적의 변화보다는 적었으며, 모든 알루미나물질들은 벌크의 알루미나 물질과 비교해볼 때, 높은 표면적을 보였다.

양이온 계면 활성제를 사용한 경우, 합성시 유기용매를 사용한 경우 메조포러스 알루미나 분자체의 형성을 보였으며, 같은 합성 조건에서 유기용매를 사용하지 않고 계면활성제와 알루미나 전구체의 균일한 혼합물을 수열 처리 하여 얻은 생성물은 뚜렷한 일 차원 구조의 새로운 나노 구조의 형상을 보였다 [그림6-5]. 따라서, 유기 용매의 존재 유무에 따라 알루미나 물질의 형상의 변화를 얻을 수 있었으며, 이는 계면 활성제와 알루미나 전구체의 혼합물에 용매가 나노 구조의 형성에 미치는 영향을 유추 할 수 있다. 일반적으로, 계면 활성제를 사용한 나노 구조의 물질의 합성은 수용액 혹은 비수용액의 용매상에서 이루어져왔다. 이때 생성되는 물질의 형상 및 결정성은 사용된 수용액의 양과 pH 그

리고 합성 온도 및 용매의 양 등에 따라서 의존되어왔다. 본 고에서의 용매를 사용하지 않고 알루미나 물질을 합성의 시도는 계면 활성제의 종류에 따라 조금씩의 차이는 있지만, 일괄적으로 일 차원의 새로운 나노 구조의 알루미나 물질을 얻을 수가 있었다.



[그림 6-5] Effect of Additive Organic Solvent on the Morphologies of the Synthesized Nanostructured Alumina Materials. after Calcination at 773 K. (a) P-AMS, Using 1-butanol as an Organic Solvent, (b) P-ANS-S+, without Solvent



[그림6-6] HRTEM Images of the Calcined Alumina Nanostructures. (a) P-ANS-S+ before Calcination, (b) P-ANS-S+ after Calcination, (c) P-ANS-S+ High Magnification, (d) P-ANS-S-, (e) P-ANS-No, (f) P-ANS-So.

[그림 6-6]은 계면 활성제의 꼬리 부분의 탄소 사슬의 길이가 16인 경우에 대해서 여러 가지 종류의 계면 활성제를 사용하여 수열 합성한 새로운 나노 구조의 알루미늄 물질들의 형상을 보여주고 있다. 합성된 알루미늄 물질들은 벌크 알루미늄과는 명백히 다른 새로운 일차원적인 모습들을 보여주고 있다.

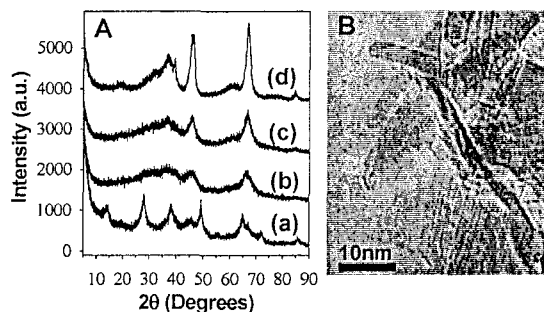
[그림 6-6(a)]의 형상으로부터 이러한 나노 구조의 알루미늄은 소성하기 전, 수열 합성 시에 이미 형성되었음을 알 수 있다. 양이온 계면 활성제를 사용한 경우 [그림 6-6(b), (c)]와 비이온계 계면 활성제를 사용한 경우 [그림 6-6(e)] 불규칙하게 분포되어 있는 알루미늄 나노 튜브들의 형상을 관찰할 수 있다. 합성온도가 150 °C에서 72시간을 합성하여 얻어진 알루미늄 나노 튜브에 대한 이러한 고 분해능 투과전자현미경 (HREM)의 이미지로부터 나노 튜브의 가지가 있기도 한 불규칙한 분포를 보였지만 [그림 6-6]-(c)와 (e)로부터 끝이 열려있는 원형의 잘 발달된 튜브를 확인할 수 있다. 이러한 알루미늄 나노 튜브의 EDX 분석 (Energy Dispersive X-ray Analysis)을 통하여 알루미늄과 산소만으로 나노 튜브가 이루어져 있음을 알 수 있었다. 전형적인 알루미늄 나노 튜브의 크기는 직경이 약 4nm이고, 길이는 약 200nm이었다. 음이온 계면 활성제를 사용한 경우는 평행하게 밀집되어있는 직경이 3nm 정도의 나노 섬유를 보였다 [그림 6-6]-(d). 한편, amine류의 계면 활성제들을 사용한 경우는 직경 18nm, 길이 180nm의 나노 막대의 알루미늄 나노 구조를 보였지만, 내부의 막대 축을 따라서 분포해 있는 3nm정도의 내부 세공을 확인할 수 있었다 [그림 6-6]-(f). 이러한 새로운 일차원적 나노 구조를 가지는 알루미늄 물질들에 SAED (Selected Area Electron Diffraction)이 [그림 6-6] 내에 포함되어있다. 비교적 뚜렷한 spotted diffused ring pattern으로 보아서 나노 구조의 골격은 결정성의 알루미늄 산화물로 이루어져 있음을 알 수 있다.

비이온계 블록 계면 활성제를 사용한 메조구조를 가진 -알루미늄의 합성에 대한 기존의 보고된 바에 따르면, 비정질의 알루미늄의 생성 없이 결정성의 -알루미늄으로 이루어진 메조 구조를 얻기 위해 중요한 단계는 계면 활성제와 알루미늄 전구체의 복합체들의 boehmite구조를 가지는 것이 다음 단계인 열처리를 통한 탈수 과정을 거쳐 결정성의 -알루미늄 구조를 형성하는 데 필요한 중간체임을 밝히고 있다. 본 연구에서의 나노 구조를 가지는 알루미늄 물질들 (P-ANS) 역시, 계면 활성제와 알루미늄 전구체와의 복합체가 수열 합성을 거친 후에는 판상의 성질을 가지는 boehmite구조를 보임을 알 수 있었다. 이러한 boehmite구조는 소성 과정을 거쳐서 결정성의 -알루미늄 구조를 가짐을 알 수

있다. 독특한 일 차원적인 나노 구조의 형상들은 소성 과정에서 결정되기 보다는 수열 합성 과정에서 형성된 것으로 여겨진다. 이러한 일 차원적 나노 구조를 가지는 알루미늄의 형성은 메조포러스 물질을 합성하기 위해 사용한 유기 용매를 합성시 제거함으로써 얻어질 수 있었다.

또한, 얻어진 나노 구조의 알루미늄 물질들은 매우 뛰어난 열적 안정성을 유지하고 있다. [그림 6-7]에는 양이온 계면 활성제를 사용하여 얻어진 알루미늄 나노 튜브의 소성 온도에 따른 열적 안정성을 보여 주고 있다. 소성 온도를 증가 시킬수록 훨씬 향상된 - 알루미늄의 결정성을 보여주고 있으며 [그림 6-7]-(A), 1000°C에서 소성한 경우 높은 표면적 (150 m²/g)과 함께 튜브 모양의 형상역시 유지 하고 있음을 알 수 있다 [그림 6-7]-(B).

연구에서 제시한 일차원적 나노 구조를 가진 알루미늄 물질에 대한 질소 등은 흡착선 및 기공의 분포를 보면, 등은 흡착선의 기울기로부터 비교적 넓은 범위의 기공의 분포를 유추할 수 있으며, 나노 튜브의 형상을 가진 알루미늄 물질의 경우, 나노 섬유나 나노 막대의 나노 구조를 가진 알루미늄 물질에 비해 큰 세공의 부피를 얻을 수 있다. 나노 섬유에서 유도된 좁은 세공의 분포와 부피는 밀집되어 있는 나노 섬유의 결정들 간의 공간에서 유도 되었을 것으로 여겨진다. 나노 막대의 형상을 보인 알루미늄 물질에서 보여주고 있는 흡착 등온선은 매우 작은 hysteresis 루프를 보여주고 있었다.



[그림 6-7] X-ray Diffraction patterns (A) and TEM image (B) for the calcined P-ANS-S+ at 1273 K. (a) uncalcined material, (b) calcined at 773 K, (c) calcined at 973 K, (d) calcined at 1273 K.

나노 구조의 알루미늄 물질들에 대한 알루미늄의 구조적인 해석은 ²⁷Al NMR을 수행함으로써 얻을 수 있다. P-ANS 물질과 bulk 알루미늄 물질에 대한 solid state NMR 실험

험을 수행하였으며, ^{27}Al MAS (Magic Angle Spinning) NMR결과에서는 나노 구조를 가지는 알루미나 물질과 bulk -알루미나 물질 모두 67 ppm 과 2 ppm에서 두개의 피크를 보였으며, 이것은 다른 자기적인 Al center의 존재를 의미한다. 즉, octahedral과 tetrahedral 구조를 가지는 다른 알루미늄의 존재를 알 수 있다. 더욱이 -알루미나의경우 -알루미나와 매우 비슷한 XRD 패턴을 나타낸다 할지라도 알루미늄이 octahedral 자리에 존재하는 비가 75%정도를 나타낸다고 알려져 있다. P-ANS 물질들은 -알루미나와 유사하게 tetrahedral 과 octahedral 자리를 차지하고 있는 알루미늄의 비가 약 1:3 정도를 보이고 있었으며, 이것은 다양한 계면 활성제들로 만들어진 P-ANS 물질들을 이루고 있는 벽들은 결정성의 -알루미나 상들로 이루어져 있다고 할 수 있다. 이러한, P-ANS 물질의 결정성에 대한 ^{27}Al NMR 결과는 XRD, TEM 이미지의 SADP [그림 6-6, Inset) 결과들과 잘 일치한다.

이상의 계면 활성제를 이용한 나노 구조를 가지는 알루미나 물질의 합성은, 메조포러스 물질을 합성하던 유기 용매를 합성 과정시에 제외함으로써, 독특한 일 차원 구조를 가지는 나노 구조의 알루미나의 합성을 야기시켰으며, 이는 쉽게 낮은 온도에서 열적 안정성을 가지는 결정성의 알루미나 나노 구조들의 대량 생산을 가능하게 하리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun, S. Nishimoto, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 120 (1996).
2. W. Ding, J. Liang, L. L. Anderson, *Fuel Process. Technol.*, **51**, 47 (1997).
3. Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Mutrata, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **43**, 15 (1997).
4. Y. Sakata, Md. A. Uddin, A. Muto, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 135 (1999).
5. D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 193 (1999).
6. J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernández, *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 11 (2000).
7. C. Vasile, H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, S. Ciocâlțeu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 287 (2001).
8. S. Uçar, S. Karagöz, T. Karayildirim, J. Yanik, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 161 (2000).
9. E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **40-41**, 305 (1997).
10. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 39 (1999).
11. B. J. Milne, L. L. A. Behie, F. Berruti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 157 (1999).
12. L. Ballice, *Fuel*, **81**, 1233 (2002).
13. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun, S. Nishimoto, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 120 (1996).
14. P. Onu, C. Vasile, S. Ciocâlțeu, E. Iojoiu, H. Darie, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 145 (1999).
15. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 57 (1999).
16. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. López-Soler, *Fuel*, **76**(8), 793 (1997).
17. W. Kim, S.-H. Jung, B. J. Ahn., *J. Ind. & Eng. Chem.*, **3**(3), 185 (1997).
18. W. Ma, P. W. Brown, S. Komarneni, *J. Mater. Res.* **13**(1), 3 (1998).
19. X. Querol, J. C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. J. Domingo, E. Garcia-Rojo, *Fuel*, **80**, 857 (2001).
20. N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata, *Int. J. Miner. Process.*, **64**, 1 (2002).
21. X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana, *Int. J. Coal Geology*, **50**, 413 (2002).
22. N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura, *J. Mater. Sci.*, **28**, 4781 (1993).

23. H.-L. Chang, W.-H. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 71 (1998).
24. S. Rayalu, S.U. Meshram, M.Z. Hasan, *J. Hazard. Mater.*, **B77**, 123 (2000).
25. S. W. Jeong, J.H. Kim, G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 848 (2001).
26. S. W. Jeong, J.H. Kim, G. Seo, *HWAHAK KONGHAK*, **39**(2), 157 (2001).
27. X. Querol, A. Alastuey, J. L. Fernández-Turiel, A. López-Soler, *Fuel*, **74**, 8 1226 (1995).

서 지 정 보 양 식		1. 보고서번호 : M1-0104-00-0171 KIER-A26614	
2. 서명 : 부서명 고분자 폐기물의 환경친화적인 처리를 위한 열분해 요소기술연구			
3. 보고서 종류 단계평가 보고서		4. 수행 부서명 폐기물열분해연구센터	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 정수현;김상국;김성수;김동찬;문승현;우제경;김승문;남윤미;이재성;이창훈			
6. 보고서 발행일 2003 . 9 . 10 .	7. 페이지(서문, 본문) XVIII. 69	8. 참고사항 도표(11)개/그림(49)개/참고문헌(27)개	
9. 위탁기관 과학기술부		10. 공개여부 공개 (○) 비공개 (까지)	
11. 초록 (250단어 내외) 열분해기술은 대상 폐기물을 환원성 분위기 아래서 처리하는 기술로서 막대한 에너지를 갖고 있는 가연성 폐기물(연간 500만톤 이상)을 환경오염을 최소화하면서 유효 에너지화하고 소각기술에 의하여 처리가 불가능한 유해 폐기물을 안전하게 처리할 수 있는 차세대 요소기술이다. 본 연구를 통한 열분해 요소기술의 개발목적은 다음과 같다. 1) 할로젠계 유해성 폐기물의 안전한 처리 2) 열분해 기술의 산업화 적용을 위한 시스템 요소기술 개발 3) 열경화성 수지의 환경친화적인 열분해 요소기술 확보 따라서 1단계 연구를 통하여 관련 요소기술을 개발하여 일부 목표를 달성하였다. 페플라 스틱 중에 함유된 PVC로부터 염소분을 회수하기 위한 탈염반응기를 개발하여 90%이상의 효율을 달성하였으며 석탄회재 및 천연제올라이트를 이용하여 저가의 합성 제올라이트 촉매를 개발하여 PP에 대해서는 완전히 경유분 상당으로 회수하였고 코킹제어를 위한 표면 개질에 대한 연구를 수행하여 80% 이상의 개선효율을 달성하였다. 열경화성수지인 페놀이나 요소수지에 대하여 수소 공여체를 이용한 열분해 요소기술을 개발하였다.			
12. 주제코드 291000:540200			
13. 키워드(10개 내외) 고분자 폐기물; 할로젠 물질; 열분해; 열분해 촉매; 탈염; 석탄회재; 코킹제어; 비점분포; 열경화성 수지; 수소 공여체			

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1. REPORT NO. : M1-0104-00-0171 KIER-A26614
2. TITLE : SUBTITLE A Study on the Elemental Technologies for the Environmental Friendly Treatment of Polymer Waste		
3. TYPE OF REPORT Step Assessment Report	4. PERFORMING LAB. Waste Pyrolysis Research Center	
5. RESEARCHER S.H. Chung; S.G. Kim; S.S. Kim; D.C. Kim; S.H. Moon; J.K. Woo; S.M Kim; Y.M. Nam; J.S. Lee; C.H. Lee		
6. REPORT DATE 2003 . 9 . 10.	7. TOTAL PAGES XVIII, 69	8. REFERENCE Tabs.(11) / Figs.(49) / Refs.(27)
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science and Technology	10. CLASSIFIED OPEN (<input type="radio"/>) NOT OPEN (<input type="radio"/>)	
11. ABSTRACT (About 250 words) Pyrolysis technology treated under the reductive condition is for the efficient energy conversion of polymer wastes which have mass energy source of combustible waste (5 million tons per year) and may be treated not by the existent combustion technology but by the safe technology with the environmental friendly treatment. The aim of this research is for the development of elemental technologies as follows; 1) Safe treatment of halogen hazardous waste 2) Development of elemental system technologies for the industrial application of pyrolysis 3) Acquirement of elemental pyrolysis technologies for the environmental treatment of thermosetting polymer. Accordingly, the related technologies was developed and approached considerably to the goal of this research through the 1st step research. The model reactor was developed for high dechlorination rate, over 90% to recover the chlorine included in mixed waste plastics. The synthetic catalysts of low cost were prepared from the coal fly ash and the natural zeolite and utilized for the recovery of fuel oil with very similar standard to diesel oil. The surface improvement technology for coking control was applied and developed up to the level of 80% to minimize coking formation. The elemental technology for the pyrolysis of phenol and urea plastics of thermosetting resin was developed by using hydrogen donor.		
12. SUBJECT CATEGORY 291000;540200		
13. KEYWORD polymer waste; halogen material; pyrolysis; cracking catalyst; dechlorination; coal fly ash; coking control; boiling point distribution; thermosetting resin; hydrogen donor		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH