

페타이어의 열분해를 통한 에너지화 : 폐폴리프로필렌 첨가 시 열분해 오일의 탈황 효과

정재용 · 이은도 · 장원석* · 오문세* · 정수화[†]

한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹, *한국지역난방공사 미래개발원
(2017년 8월 14일 접수, 2017년 9월 12일 수정, 2017년 9월 15일 채택)

Energy Recovery via Pyrolysis of Waste Tire Rubber : Desulfurization Effect of Pyrolysis Oil by Adding Waste Polypropylene

Jaeyong Jeong · Uendo Lee · Wonseok Chang* · Munsei Oh* · Soohwa Jeong*

Thermochemical Energy System R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH),

*Frontier Research & Training Institute, Korea District Heating Corporation(KDHC)

(Received 21 August 2017, Revised 12 September 2017, Accepted 15 September 2017)

요 약

본 연구에서는 페타이어의 열분해 특성을 알아보기 위하여 유동층 반응기를 이용하여 450에서 650℃ 범위에서 급속 열분해를 실시하였다. 반응 온도의 변화에 따른 열분해 오일의 특성을 관찰하고 특히 폐폴리프로필렌을 페타이어와 혼합하여 열분해를 실시할 때 열분해 부산물 내 황의 거동을 살펴보았다. 열분해 오일의 수율은 반응 온도 456℃에서 약 52wt.%로 가장 높게 나타났다. 생산된 오일의 GC-MS 분석 결과 반응 온도가 증가할수록 지방족 화합물의 함량은 줄어드는 반면 방향족 화합물의 함량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 주요 화합물은 리모넨(Limonene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene), 스타이렌(Styrene), 트리메틸벤젠(Trimethylbenzene) 그리고 메틸나프탈렌류(Methylnaphthalenes)이었으며 미량의 황 화합물과 질소 화합물도 검출되었다. 폐폴리프로필렌을 페타이어와 혼합 열분해 한 결과 열분해 오일 내 황의 함량이 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

주요어 : 페타이어, 급속 열분해, 열분해 오일, 폐폴리프로필렌, 탈황

Abstract - In this study, waste tire rubbers were pyrolyzed in a lab-scale pyrolysis plant equipped with a fluidized bed reactor in a temperature ranges of 450-650oC. The main object of this work is to investigate the properties of pyrolysis oil with reaction temperatures and the behavior of sulfur in the products when waste polypropylene was added for co-pyrolysis. The maximum yield of oil was about 52wt.% at the reaction temperature of 456oC. From GC-MS analysis, the pyrolysis oils consisted mainly of limonene, toluene, xylene, styrene, trimethylbenzene, methylnaphthalenes and some heteroatom(sulfur and nitrogen)-containing compounds. The addition of waste polypropylene resulted in decrease in sulfur contents of the pyrolysis oils.

Key words : Waste tire rubber, Fast pyrolysis, Pyrolysis oil, Waste polypropylene, Desulfurization

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-41-589-8576 E-mail : pysoo80@kitech.re.kr

1. 서론

전 세계적으로 페타이어의 재활용은 지속적으로 증가하는 큰 규모의 페타이어 발생량에 기인하여 폐기물 흐름에서 거대한 축을 이루고 있다. 국내 페타이어 발생량은 계속적으로 증가하는 추세이며 매년 약 2천 8백만개가 발생되고 있다(Choi et al., 2014). 최근에 동남아시아와 같은 개발도상국에서도 급격한 경제 성장으로 인하여 페타이어의 발생량이 증가하고 있어(Helleur et al., 2001) 페타이어의 적절한 처리 방법이 시급히 필요한 실정이다. 한편 폐기물 처리 방법 중 매립은 타이어의 큰 부피와 화재 사고가 발생할 수 있는 문제들이 있으며 페타이어를 단순 연소시킬 경우 다환방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons)와 같은 유해 가스 성분으로 인하여 인간에게 해로운 영향을 미치게 된다(Cunliffe and Williams, 1998). 일반적으로 타이어는 천연 고무, 스타이렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무 그리고 카본 블랙으로 주로 구성되어 있으며 미량의 스테아르(Steric acid), 페놀 수지(Phenol resin) 그리고 산화아연(Zinc oxide)이 포함되어 있다. 또한 페타이어의 구성 물질 중 이소프렌(Isoprene), 부타디엔(Butadiene) 그리고 스타이렌-부타디엔(Styrene-butadiene)으로 구성된 가황 고무(Vulcanized rubber)는 황과 가교결합이 되어있어 생분해가 어려운 물질로 알려져 있다(Quek and Balasubramanian, 2013). 열분해 기술을 이용하면 이들 구성 성분으로부터 리모넨, 톨루엔, 자일렌 그리고 스타이렌과 같은 부가가치가 높은 화학물질을 회수할 수 있다. 특히 급속 열분해 기술은 높은 열전달률과 반응기 내 일정한 조건을 제공하여 균일한 스펙트럼의 화학물질을 얻을 수 있는 특징이 있다(Jung et al., 2010). 이러한 열분해 공정을 통해 오일, 가스 그리고 촉를 얻을 수 있으며 가스 상 물질은 열분해 공정의 보조 연료로 사용 가능하며 촉의 경우는 카본 블랙의 대체 물질로 사용 가능하다. 생산된 오일은 기존 액체 화석연료를 대체할 수 있으나 원료 내 황이 열분해 오일에 비슷한 비율로 존재하므로 이를 해결할 필요가 있다.

그동안 많은 연구자들이 페타이어 열분해를 통해 연료유 또는 유용 화학물질을 얻기 위한 연구를 수행해 왔다. William과 Brindle은 회분식 반응기에서 반응온도 500°C에서 페타이어 열분해를 수행하였으며 촉매로 제올라이트(ZSM-5와 Y-zeolite)를 사용하였다(Williams and Brindle, 2002). 그 결과 촉매를 적용하

였을 때 열분해오일 내 단일 방향족 화합물이 급격히 증가하는 것을 관찰하였다. Pakdel 등은 반응 온도 480에서 520°C 범위에서 페타이어를 진공 열분해 장치(10 kPa)에서 열분해하여 생산된 오일을 증류를 통해 벤젠, 톨루엔, 자일렌 그리고 리모넨을 생산하였으며 오일 내 황 함량이 0.8wt.% 이상이었다고 보고하였다(Pakdel et al., 2001). Uçar 등은 고정층 반응기를 이용하여 페타이어와 폐윤활유를 반응 온도 550, 650 그리고 800°C에서 열분해 한 결과 폐윤활유가 탄화수소 화합물의 형성을 유도하였고 열분해오일 내 방향족 화합물이 적어 페타이어로만 열분해하여 생산된 오일에 비해 연료유 관점에서의 특성이 더 향상되었다고 보고하였다(Uçar et al., 2005). 그들은 또한 페타이어와 폐윤활유를 함께 열분해 할 경우 생산된 오일 내 황 함량이 더 낮았다고 보고하였다.

본 연구에서는 페타이어를 유동층 반응기와 좌 분리 장치가 장착된 열분해 설비(3kg/hr)에서 급속 열분해를 실시하였다. 열분해 생성물에 가장 큰 영향을 주는 인자인 반응 온도에 따른 열분해 오일의 특성을 관찰하고 특히 열분해 오일의 이용에 있어 가장 큰 이슈가 되는 황 성분의 제어를 위해 페폴리프로필렌을 혼합하였을 때 열분해 부산물 내 황 성분의 저감 효과를 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 시료 및 첨가제 특성

페타이어는 국내 재활용 센터에서 파쇄된 형태로 구매하였다. 열분해 반응기로 시료를 원활하게 투입하기 위해서 입자 크기 1-2 mm 범위로 표준체를 이용하여 선별하였다. 공업 분석 결과 시료 내 휘발분은 73.9wt.%였으며 고정탄소는 21.8wt.%였다. 원소분석 결과 탄소가 89.2wt.%로 주를 이루었으며 황 함량이 2.6wt.%로 나타났다. 금속 분석 결과 아연이 24,000ppm으로 가장 높은 수치를 나타냈으며 이는 시료 내 존재하는 산화아연에 기인한 것으로 판단된다. 열분해 실험에 사용한 페타이어 시료의 자세한 특성은 Table 1에 나타내었다. 페폴리프로필렌 또한 국내 재활용 센터에서 펠렛 형태로 구매하였으며 공업분석과 원소분석 결과 휘발분이 약 95 wt.%로 대부분을 차지하였다. 탄소 함량은 약 80wt.%였으며 황은 존재하지 않았다.

Table 1. Main properties of the feed material

Proximate analysis ^a	Contents(wt.%)	Ultimate analysis ^c	Contents(wt.%)
Volatile matter	73.9	C	89.2
Fixed carbon ^b	21.8	H	7.7
Ash	4.3	N	0.5
		S	2.6
Metal contents(wt.%)			
Ca	0.19	K	0.05
Mg	0.03	Zn	2.4

^adry basis, ^bby difference, ^cdry ash free basis

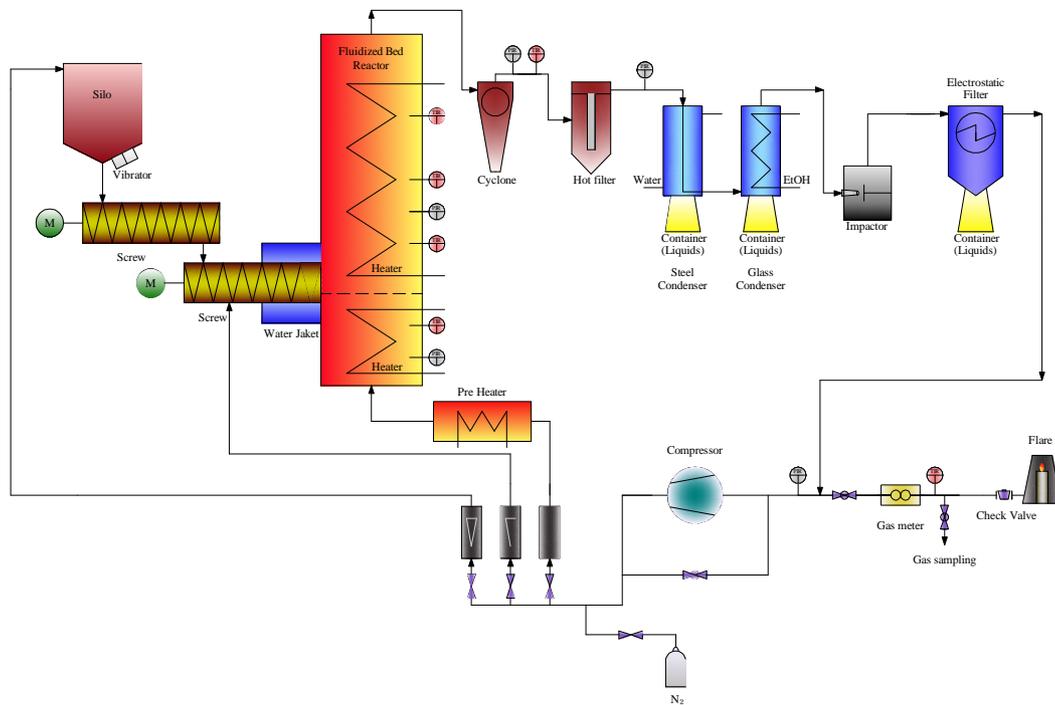


Fig. 1. Schematic diagram of the pyrolysis plant (3kg/hr)

2-2. 금속 열분해 장치

본 실험에 사용한 열분해 장치는 크게 스크류형 시료 투입 장치, 유동층 반응기, 촉 분리 장치, 오일 회수 시스템 그리고 생성 가스 순환 시스템으로 구성되어 있다. Fig. 1에 금속 열분해 장치를 나타내었다. 평균 입径 400 μ m의 유동사를 사용하였으며 시료가 반응기로 투입되기 전 변형을 막기 위하여 수냉 자켓을 장착하였다. 유동층 반응기는 316SS 재질로 내부 직경

110mm 그리고 높이 390mm이며 전기히터를 통한 외부 가온 방식으로 열을 가하는 방식이다. 열분해 온도는 반응기 내 유동사가 채워진 위치에 설치된 세 개의 열전대를 통해 측정된 온도의 평균값으로 선정하였다. 반응기에서 생성된 가스가 시료 투입 시스템으로 역류하는 것을 방지하기 위하여 사이로와 스크류형 시료 투입 장치로 생성 가스의 일부를 투입하였다. 촉 분리 장치는 사이클론과 백필터로 구성되어 각각 10 μ m 그

Table 2. Reaction conditions

Parameters	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	Run6
Reaction temperature(oC)	456	510	608	653	503	500
Waste tyre rubber/Waste polypropylene ratio(wt.%/wt.%)	-	-	-	-	3:1	1:1
Flow rate(NL/min)	36	34	30	28	34	34
Feed rate(g/min)	6.2					
Fluidizing medium	Product gas					

리고 2 μ m보다 큰 입자를 제거하였다. 오일 회수 시스템은 하나의 수냉 콘덴서와 하나의 에탄올을 냉매로 사용한 콘덴서를 사용하였으며 점도가 높은 오일을 포집하기 위해 충격 분리기를 사용하였다. 마지막으로 에어로졸 형태의 오일 입자들은 전기 집진기를 통하여 회수하였다. 오일로 응축되지 않은 가스는 콤프레서를 통하여 예열기를 거친 후 반응기로 순환되었다. 잉여 가스는 분젠 버너에서 연소시켜 방출하였으며 가스의 조성을 알아보기 위하여 가스 포집용기(2L, Tedlar® gas sampling bag)를 이용해 10분 간격으로 가스를 포집하여 분석을 실시하였다.

2-3. 반응 조건

Table 2에 열분해 실험 반응 조건들을 나타내었다. 반응 변수는 열분해 반응온도 그리고 폐폴리프로필렌 혼합비율로 매 실험 시 총 시료 투입량은 400g이었으며 유동사는 3.8kg를 사용하였다. 모든 실험에서 시료 투입 속도는 6.2g/min으로 하였으며 유동화 매체로 생성가스를 사용하였다. 원활한 유동화를 위하여 최소 유동화 속도의 3배로 유량을 투입하였으며 반응기 내 열분해 가스의 균일한 체류시간을 위하여 반응온도에 따라 유량을 보정하였다. 열분해 반응 온도는 약 450에서 650°C 범위로 하여 실험을 수행하였다. 폐폴리프로필렌 혼합 실험은 페타이어/폐폴리프로필렌 비율을 무게 비율로 3:1과 1:1로 하여 반응온도 500°C 근처에서 실시하였다.

2-4. 열분해 부산물 분석

각 조건에서 열분해 실험이 끝난 후 회수된 오일은 증류 장치를 이용하여 감압 증류(210°C, 13.3kPa)를 실시하여 오일 부분과 증류 잔여물로 나누었다. 이는 비점이 약 300°C 이상인 성분을 분리를 해야만 보다

신뢰성 있는 GC-MS(Gas Chromatography Mass Spectrometry) 분석 결과를 얻을 수 있기 때문이다. 증류 후 잔여물이 제거된 오일을 GC-MS(5975C, Agilent Instruments)와 GC-FID(7890A, Agilent Instruments)를 이용하여 정성 및 정량 분석을 실시하였다. 사용된 칼럼은 HP-5MS(30m x 0.25mm i.d., 0.25 μ m film thickness)이며 운반 가스로 헬륨을 사용하였다. 상세한 열분해 오일의 정성 및 정량 분석 방법은 여러 문헌들에 나타나 있다(Jung et al., 2012; Koo et al., 2014). 원소 분석과 금속 분석은 각각 원소 분석기(Flash EA 1112 series, CE Instruments)와 유도 결합형 플라즈마 발광 분석기(ICPE-9000, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 생성 가스 분석을 위해서 GC-TCD(thermal conductivity detector)와 GC-FID(flame ionization detector)를 이용하였으며 각각의 장비에 Carboxen 1000(15ft x 1/8inch stainless steel)과 HP-plot Al₂O₃(50m x 0.32mm i.d., 8 μ m film thickness) 칼럼을 적용하였다. GC-TCD는 수소, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소 그리고 메탄의 함량을 분석하기 위하여 사용하였으며 GC-FID는 탄화수소류(C₁-C₈)의 함량을 분석하기 위하여 사용하였다. 운반 가스로는 아르곤을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분해 부산물의 수율

열분해 실험 후 생산된 열분해 오일, 촉 그리고 가스의 매스 밸런스를 Fig. 2에 나타내었다. 열분해 오일의 양은 오일 회수 시스템의 전과 후의 무게 측정에 의해서 계산하였으며 촉의 양은 열분해 장치를 해체 후 나온 모래와 촉의 전체 무게에 초기 모래 양을 제하여 산정하였다. 마지막으로 가스의 경우는 전체에서 오일과 촉의 양을 제하여 산정하였다. 최대 열분해 오

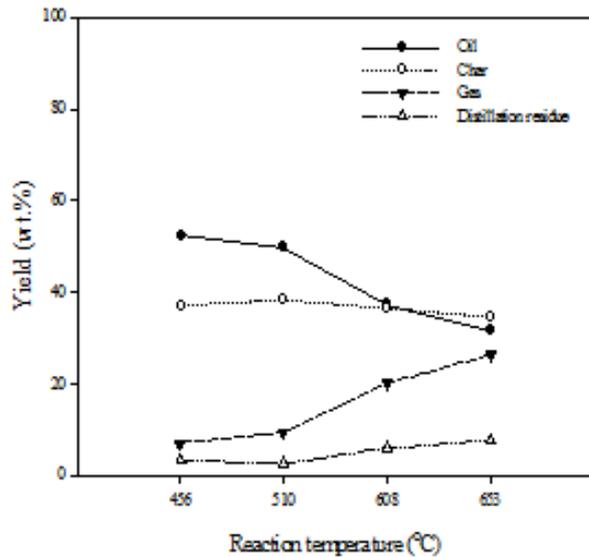


Fig. 2. Distribution of pyrolysis products as a function of reaction temperature.

일의 수율은 반응 온도 456°C에서 약 52wt.%로 나타났다. 반응 온도가 증가할수록 열분해 오일의 수율은 감소하는 반면 생성가스의 수율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 열분해 온도조건이 높아짐에 따라 오일 입자들이 이차분해(Secondary cracking) 반응으로 인하여 가스의 발생량이 늘어남에 기인한 것이다(Jung et al., 2013). 좌나 증류 잔여물의 수율 변화는 반응온도에 따라서 크게 변화하는 현상은 관찰되지 않았다.

3-2. 열분해 오일의 특성

증류 후 회수된 오일들을 GC-MS를 통하여 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 분석 결과 다양한 화학물질들이 검출되었으며 특히 지방족 화합물과 방향족 화합물이 주를 이루었다. 반응 온도가 증가할수록 지방족 화합물의 함량이 감소하고 방향족 화합물이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 600°C 이상의 고온에서는 Diels-Alder 반응이 활발해져 방향족 화합물로의 전환이 촉진되기 때문이다(Cho et al., 2010). 비교적 고온에서 생산된 오일(Run4)의 경우 지방족 화합물은 약 0.5wt.%이었으며 방향족 화합물의 함량은 약 94wt.%로 나타났다. 낮은 반응 온도(Run1)에서 지방족 화합물 중 리모넨의 함량이 약 22wt.%로 가장 높은 함량으로 검출되었는데 이는 천연고무의 단량체인 이소프렌이 분해되어 생성되는 것으로 이를 회수할 시 산업용 솔벤트나 레진 그리고 접착제로 이용 가능하다.

리모넨의 경우 반응온도 500°C 이상에서는 검출되지 않았는데 이는 고온에서 리모넨이 열적으로 분해(Thermally Cracking)되어 트리메틸벤젠, 시멘(Cymene) 그리고 인단(Indane)과 같은 방향족 화합물로 전환되기 때문이다(Pakdel et al., 2001). 모든 실험에서 오일 내 주요 방향족 화합물은 톨루엔, 자일렌, 스타이렌, 트리메틸벤젠 그리고 메틸나프탈렌류들이었다. 또한 황 화합물과 질소 화합물도 미량 포함되어 있었다. 주요 황 화합물과 질소 화합물은 각각 벤조티아졸(Benzothiazole)과 다이메틸퀴놀린(Dimethylquinoline)로 벤조티아졸의 경우 주로 고무 산업에 가황 촉진제로 사용되는 화학물질이다(Kaminsky and Mennerich, 2001). 반응 온도가 증가할수록 톨루엔과 자일렌 그리고 스타이렌의 함량이 증가하는 것으로 나타났으며 이를 회수하고 나머지 오일은 연료유로서 사용한다면 부가가치가 높아질 것이라 사료된다. 본 실험에서 생산된 열분해 오일 내 주요 화합물들은 이전 연구자들이 보고한 것과 유사하였다(Dai et al., 2001; Fernández et al., 2012; Kaminsky and Mennerich, 2001; Kyari et al., 2005).

3-3. 페폴리프로필렌의 혼합 영향

페타이어와 페폴리프로필렌의 무게 비율을 각각 3:1(Run5)과 1:1(Run6)로 하여 열분해 실험을 반응 온도 약 500°C에서 실시하였다. 열분해 후 생성된 부산물의 원소분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 분석 결과 페폴리프로필렌의 첨가량이 늘어날수록 오일 내 황의 함량이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 페폴리프로필렌 내 황 성분이 존재하지 않기 때문에 희석 효과라 판단된다. 페타이어 원 시료 내 황 함량 2.6wt.%에 비해 1:1로 혼합하였을 때 오일 내 황 함량의 수치가 0.5wt.%로 굉장히 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 온도가 유사한 Run2로부터 생산된 오일 내 황 함량(1.56wt.%)에 비해서도 상당히 감소하는 결과를 보였으며 좌와 증류 잔여물에서 황의 함량이 높게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 페타이어와 페폴리프로필렌의 혼합 열분해를 통해 생산된 열분해 오일이 연료유로서 사용 가능성이 있다는 것을 나타내었다. 특히 황 함유량이 높은 좌의 경우 황산화 처리를 할 시 석탄 발전을 통해 발생하는 수은을 효과적으로 흡착 제거할 수 있는 활성탄으로 사용 가능할 것으로 판단된다(Hsi et al., 2002).

Table 3. Main compounds of pyrolysis oils

Compounds(wt.%)	Run1	Run2	Run3	Run4
Aliphatics(sum)	42.2	22.0	2.7	0.5
1,2-Dimethylcyclopentadiene	1.7	1.8	0.6	0.2
Limonene	21.8	9.4	-	-
Camphene	1.4	-	-	-
Others	17.3	10.8	2.1	0.3
Aromatics(sum)	33.0	54.7	90.5	94.1
Benzene	0.5	0.2	1.7	0.7
Toluene	4.0	5.4	12.0	9.4
Ethylbenzene	0.5	0.7	1.4	1.2
Xylenes	7.6	11.9	17.1	15.4
Styrene	0.7	0.7	1.8	4.0
1-Ethyl-2-methylbenzene	1.8	3.1	-	-
1-Ethyl-3-methylbenzene	0.4	0.6	4.2	2.4
3-Methylstyrene	0.5	-	3.2	2.4
4-Methylstyrene	0.8	1.3	-	-
p-Cymenene	2.3	2.4	2.6	2.1
1,2,4-Trimethylbenzene	3.5	4.3	1.8	1.4
Cymenes	2.2	2.7	2.1	0.1
Indene	0.3	0.5	2.3	4.3
2-Methylindene	0.7	2.1	5.1	6.1
1,3-Dimethyl-1H-indene	0.8	2.8	3.8	0.6
1,2,3-Trimethylindene	0.3	1.2	2.5	0.4
1-Methylnaphthalene	0.2	1.3	2.3	7.7
2,7-Dimethylnaphthalene	0.2	1.4	2.0	4.2
Mesitylene	-	3.1	1.0	-
Naphthalene	-	-	1.6	5.1
Others	5.2	7.7	21.0	26.9
S-compounds(sum)	1.6	2.1	1.7	1.3
Benzothiazole	1.5	1.7	0.9	0.6
others	0.1	0.5	0.8	0.8
N-compounds(sum)	0.6	1.4	1.0	1.0
Dimethylquinolines	0.6	1.4	1.0	1.0
Unknown compounds	22.6	19.8	4.1	3.1

Table 4. Elemental analysis of pyrolysis oils

Pyrolysis oils	C	H	N	S
Run5(wt.%)	85.5	12.0	0.8	0.7
Run6(wt.%)	84.7	13.0	0.8	0.5
Char	C	H	N	S
Run5(wt.%)	65.7	0.8	0.2	2.7
Run6(wt.%)	66.1	1.3	0.2	2.6
Distillation residue	C	H	N	S
Run5(wt.%)	87.3	3.4	1.2	1.4
Run6(wt.%)	86.8	2.8	1.4	1.4

Table 5. Gas composition with the reaction temperatures

Components	Run1	Run2	Run3	Run4
Carbon monoxide	4.2	5.1	3.6	3.9
Carbon dioxide	8.9	9.9	5.1	4.1
Methane	9.8	12.7	23.9	36.2
Ethane	4.8	5.8	7.9	9.8
Ethene	4.8	6.5	9.5	13.0
Propane	4.1	3.9	2.5	1.5
Propene	5.8	7.7	9.7	9.2
Butane	4.2	3.1	1.2	0.7
Butenes	26.1	21.1	12.7	8.5
1,3-Butadiene	1.2	1.0	1.1	1.3
Others	26.1	23.2	22.8	11.8

3-4. 생성 가스의 특성

열분해 후 생산된 가스를 GC-TCD와 GC-FID를 통해 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. 주요 가스 성분은 메탄, 에탄, 에텐 그리고 부텐과 같은 탄화수소류였으며 반응 온도가 증가할수록 메탄의 함량이 급격히 증가하였으며 점차 저분자화 되는 것으로 관찰되었다. 일산화탄소와 이산화탄소의 경우 스테아르산, 연화제 그리고 탄산칼슘과 같은 타이어 내 다양한 첨가제가 열분해 되어 발생된 것으로 보인다(Aylón et al., 2008). C₄ 계열(부탄, 부텐 그리고 부타디엔) 가스 성분들은 스타이렌-부타디엔 고무가 분해되어 발생한 것으로 판단된다. 고온으로 감에 따라 C₄ 가스는 감소하고 C₁ 그리고 C₂와 같은 저분자 가스들의 함량이 늘어났다. 이러한 경향은 다른 연구자의 결과와도 일치하였다(Fernández et al., 2012). 생산된 가스의 고위 발열량은 43-48MJ/kg로 나타났으며 반응 온도가 증가할수록 발열량이 높아졌다. 본 실험에서 생성된 가스는 높은 발열량으로 인하여 열분해 공정의 열원으로 사용할 수 있다.

4. 결론

페타이어를 유동층 반응기 기반 급속 열분해 장치에서 450에서 650°C의 온도 범위에서 열분해하여 오일의 특성을 관찰하였다. 최대 오일 수율은 456°C에서 약 52wt.%로 나타났다. 생산된 열분해 오일의 주요 성분은 리모넨, 톨루엔, 자일렌, 스타이렌, 트리메

틸벤젠 그리고 메틸나프탈렌류이었으며 황 화합물과 질소 화합물도 미량 검출되었다. 페타이어와 폐폴리프로필렌을 혼합 열분해한 결과 열분해 오일 내 황의 함유량을 약 0.5wt.%까지 감소시킬 수 있었다. 이는 페타이어 열분해 시 폐폴리프로필렌의 양을 늘려 혼합 열분해를 한다면 황 성분을 더욱 감소시킬 수 있다는 것을 시사한다. 또한 반응온도가 증가할수록 톨루엔과 자일렌 그리고 스타이렌과 같은 방향족 화합물의 함량이 증가하여 이들 화합물질을 회수하고 나머지를 연료유로 사용한다면 부가가치를 더욱 증대시킬 수 있리라 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지역난방공사의 에너지 연구개발 과제인 “바이오매스 이용 열분해 바이오오일 생산 최적화 기술개발 및 활용방안 연구”(과제번호 : 1003542015S015)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

References

1. Aylón, E., Fernández-Colino, A., Navarro, M. V., Murillo, R., García, T. and Mastral, A. M., 2008, Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, pp. 4029-4033.

2. Choi, G. G., Jung, S. H., Oh, S. J. and Kim, J. S., 2014, Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char, *Fuel Processing Technology*, Vol. 123, pp. 57-64.
3. Cho, M. H., Jung, S. H. and Kim, J. S., 2010, Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives, *Energy&Fuels*, Vol. 24, pp. 1389-1395.
4. Cunliffe, A. M. and Williams, P. T., 1998, Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 44, pp. 131-152.
5. Dai, X., Yin, X., Wu, C., Chuangzhi, W. and Chen, Y., 2001, Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor, *Energy*, Vol. 26, pp. 385-399.
6. Fernández, A. M., Barriocanal, R. and Alvarez, R., 2012, Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 203-204, pp. 236-243.
7. Hsi, H. C., Rood, M. J., Rostam-Abadi, M., Chen, S. and Chang, R., 2002, Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 128, pp. 1080-1089.
8. Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M. and Stanculescu, M., 2001, Characteristics and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, pp. 813-824.
9. Jung, S. H., Kim, S. J. and Kim, J. S., 2013, The influence of reaction parameters on characteristics of pyrolysis oils from high impact polystyrene and acrylonitrile-butadiene-styrene using a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology*, Vol. 116, pp. 123-129.
10. Jung, S. H., Kim, S. J. and Kim, J. S., 2012, Fast pyrolysis of a waste fraction of high impact polystyrene (HIPS) containing brominated flame retardants in a fluidized bed reactor: The effects of various Ca-based additives (CaO, Ca(OH)₂ and oyster shells) on the removal of bromine, *Fuel*, Vol. 95, pp. 514-520.
11. Jung, S. H., Cho, M. H., Kang, B. S. and Kim, J. S., 2010, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, pp. 277-284.
12. Koo, W. M., Jung, S. H. and Kim, J. S., 2014, Production of bio-oil with low contents of copper and chlorine by fast pyrolysis of alkaline copper quaternary-treated wood in a fluidized bed reactor, *Energy*, Vol. 68, pp. 555-561.
13. Kyari, M., Cunliffe, A. and Williams, P. T., 2005, Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires, *Energy&Fuels*, Vol. 19, pp. 1165-1173.
14. Kaminsky, W. and Mennerich, C., 2001, Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, pp. 803-811.
15. Pakdel, H., Pantea, D. M. and Roy, C., 2001, Production of *dl*-limonene by vacuum pyrolysis of used tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 57, pp. 91-107.
16. Quek, G. G. and Balasubramanian, R., 2013, Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals-A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 101, pp. 1-16.
17. Uçar, S., Karagöz, S., Yanik, J., Sağlam, M. and Yuksel, M., 2005, Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, pp. 53-58.
18. Williams, P. T. and Brindle, A. J., 2002, Catalytic pyrolysis of tyres: Influence of catalyst temperature, *Fuel*, Vol. 81, pp. 2425-2434.