

감압증류를 통해 분획된 폐플라스틱 열분해유의 특성평가와 구성성분 비교분석 연구

전화연^{1,2}, 전철환¹, 박성준³, 이재우^{2**}, 김재곤^{1*}

¹한국석유관리원 미래기술연구소
28115 충청북도 청주시 청원구 양청3길 33
²고려대학교 환경시스템공학과
30019 세종특별자치시 세종로 2511
³롯데케미칼 롯데중앙연구소
07594 서울시 강서구 마곡중앙로 201

(2023년 11월 6일 접수; 2023년 12월 1일 수정본 접수; 2023년 12월 1일 채택)

Comparison Analysis on Characteristics and Components of Various Waste Plastic Pyrolysis Oils by Vacuum Distillation Method

Hwayeon Jeon^{1,2}, Cheol Hwan Jeon¹, Sung Joon Park³, Jae Woo Lee^{2**}, and Jae-kon Kim^{1*}

¹Research Institute of Future Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority
33, Yangcheong3-gil, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28115, Republic of Korea
²Department of Environmental Engineering, Korea University
2511, Sejong-ro, Sejong-si 30019, Republic of Korea
³R&D Center, Lotte Chemical
201, Magokjungang-ro, Gangseo-gu, Seoul-si 07594, Republic of Korea

(Received for review November 6, 2023; Revision received December 1, 2023; Accepted December 1, 2023)

요약

전 세계적으로 폐플라스틱 발생에 따른 환경적 문제로 인해 이를 처리하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 중 폐플라스틱을 열분해하여 연료 및 원료 등으로 재활용하는 방법이 보편적이다. 본 연구에서는 ‘폐플라스틱 열분해유(WPPO)의 나프타 원료로 활용’을 목적으로 총 5종의 폐플라스틱 열분해유(WPPO)의 물성분석을 통해 나프타 원료로 사용이 가능한지 살펴봄과 동시에 넓은 비점범위로 인해 분리정제 기술 중 하나인 감압증류를 통해 light fraction과 heavy fraction으로 분획 및 GC-VUV로 paraffin, 올레핀 함량 및 기타 화합물 등의 구성성분을 나타내었다. 그 결과, WPPO의 원료, 분획에 상관없이 높은 올레핀 함량이 나타났고 방향족 및 paraffin 함량은 원료에 따라 차이가 발생하였고 산소 및 기타 화합물도 원료 및 분획별 차이가 큰 것으로 나타났다. 또한, light fraction은 나프타와 유사한 탄소 분포를 나타내지만, heavy fraction은 탄소분포가 C₁₁ ~ C₁₄로 나타났다. 결론적으로, 폐플라스틱 열분해유의 나프타원료 활용을 위해서 추가 공정이나 원료 선별 등이 필요할 것으로 판단된다.

주제어 : GC-VUV, 감압증류, 나프타 원료, 탄소분포, 폐플라스틱 열분해유

Abstract : Globally, the amount of waste plastics has been occurring to environmental problems. As a result, it is necessary to research methods that utilize waste plastic pyrolysis oil (WPPO) produced by pyrolysis. One such method being studied is utilizing WPPO as a naphtha feedstock. In this study, five types of WPPO were analyzed to determine whether they can be used as raw materials for naphtha. Because of their wide boiling point range, the WPPOs were fractionated into light and heavy fractions through vacuum distillation, and the separation and purification techniques were analyzed using GC-VUV to determine the content of paraffin, olefin, and other compounds. All WPPOs showed high olefin content regardless of the source and fraction. Aromatic and paraffin content varied depending on the source, and oxygen and other compounds also varied significantly by source and fraction. In addition, the light fraction showed a carbon distribution similar to that of naphtha, whereas the heavy fraction showed a carbon distribution of C₁₁ ~ C₁₄. In conclusion, additional processes and raw material selection are required to utilize waste plastic pyrolysis oil as a raw material for naphtha.

Keywords : Carbon distribution, GC-VUV, Naphtha feedstock, Vacuum distillation, Waste plastic pyrolysis oil

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkkim@kpetro.or.kr; Tel: +82-43-240-7931; Fax: +82-43-240-7949

**To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaewoo@korea.ac.kr; Tel: +82-44-860-1456; Fax: +82-44-860-1588

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.262 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 코비드19 이후 많은 페플라스틱을 배출하고 있고, 이는 2020년 기준 1인당 페플라스틱 배출량이 세계 3위에 해당된다[1]. 또한, 세계적으로 2050년까지 매년 5억 톤의 플라스틱이 생산될 것으로 전망되며 플라스틱의 다양한 활용성을 미뤄볼 때 이는 계속 증가할 것으로 전망된다[2,3]. 이렇게 생산되고 사용된 플라스틱의 약 76%는 매립되거나, 소각 및 해양 투기 등으로 처리되어 매립침출수 발생 등 토양오염, 온실가스 및 유해가스 배출 및 수생 생태계 파괴 등 광범위하게 인간과 지구에 환경적 영향을 미치지만, 이에 비해 플라스틱의 재활용률은 9%로 미비한 수준이다[4-6]. 이에 따른 문제를 해결하기 위해 전 세계적인 관심이 페플라스틱을 활용한 청정에너지 개발 등에 집중되고 있다[7-9].

페플라스틱의 재활용 방법들은 주로 WTE(waste to energy) 또는 PTE(plastic to energy) 가스화, 열분해 및 폐기물 재생연료(refuse-derived fuel, RDF) 등 여러 가지가 있지만, 그 중에서 화학적 재활용인 열분해 공정이 이상적인 방법으로 주목받고 있다[10,11]. 열분해는 산소가 없는 환경의 반응기에서 짧은 체류시간에 열을 가해 페플라스틱의 고분자 중합체 구조의 결합을 쪼개 액화, 기화 및 좌(char)로 변형시켜 활용가능한 단량체 형태로 만들며 이러한 열분해 조건은 각 플라스틱의 공업분석을 통하여 설정한다. 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 위주의 페플라스틱은 500 °C의 높은 온도에서 52 ~ 77 wt%의 열분해유의 생산이 가능하지만, 폴리에틸렌(polyethylene, PE)의 경우 350 °C에서 약 80 wt%의 열분해유의 생산가능하다. 이처럼 페플라스틱에 따라 매개변수인 온도, 반응기 유형, 체류 시간, 압력, 촉매 및 유속 등이 달라진다[12-14]. 현재 다양한 열분해 반응기에 관하여 연구되고 있으며 대부분 소규모의 회분식(batch) 반응기를 활용하는데 이는 열분해유의 높은 수율유지가 가능하나 품질 유지의 어려움, 규모 확장의 어려움이 존재한다[11,15,16]. 이 외에도 고정층(fixed-bed) 반응기처럼 팔레트형태의 촉매층을 활용하여 반응적 이점을 얻거나, 유동층(fluidized-bed) 반응기를 통하여 촉매접근성이 높고 우수한 반응효율, 열전달을 통한 균일한 품질유지 및 대규모 운전이 가능한 반응기도 연구되고 있다[17,18]. 추가적으로, 원추형 분출층(conical spouted-bed, CSBR) 반응기는 유동층 반응기에 비하여 고점도 및 큰입자의 원료처리, 폴리올레핀 응집문제 방지가 가능하나 많은 펌프를 필요로 하는 등 복잡한 설계로 비용적인 문제가 발생하지만, 지속적인 연구가 수행되고 있다[19,20]. 최근에는 마이크로파 에너지를 이용하여 페플라스틱의 효율적인 열분해 공정에 대한 연구가 진행되고 있는데, 내부 열전달 및 열침투를 통한 메카니즘으로 가열속도 및 열 전달 효율이 향상되어 경제적 이점이 발생하지만, 균일하지 못한 페플라스틱의 형상에 따른 유전 특성의 변동이 상용화에 가장 큰 방해요소이다[9,19,21].

이러한 열분해 공정을 통해 생산된 페플라스틱 열분해유는 석탄이나 목재보다 발열량이 높아 보일러 등의 연료로 사용되어져 왔다[22]. 하지만 연료로 사용 시 불순물 및 중금속 등 오

염물질 배출 위험이 높고 열분해유 특성상 올레핀 함량이 높고, C₅ ~ C₁₂ 생성물로 인하여 연료 대신 나프타 원료 등 석유화학 기초원료로 사용하는 업사이클링 연구가 진행되고 있다[23-25]. 열분해로 생성된 C=C 결합은 나프타 공정에서 수첨공정을 통한 파라핀 전환이나, 방향족화 및 Diels-Alder 반응을 통한 방향족으로의 전환에 매우 유리한 구조이다[26]. 이러한 페플라스틱의 재자원화는 자원순환, CO₂ 및 폐기물 저감이라는 탄소순환경제에 맞는 기술이라고 판단되어 미국에서는 Chemical Recycling 지원 법안이 통과되고 EU에서는 미재활용 플라스틱에 세금을 부과하는 등 해외를 중심으로 각국 정부의 페플라스틱 규제, 재생원료 사용 등의 정책이 증가하고 있다. 또한, 로레알은 재활용 플라스틱 100% 사용, Neste는 연간 100만 톤의 페플라스틱 열분해유 사용 선언을 하는 등 글로벌 석유화학사들도 페플라스틱 열분해유 활용을 통하여 페플라스틱 친환경 선순환 사업을 활발히 진행하고 있다. 우리나라도 「폐기물관리법 시행규칙」 [별표 4의2]를 개정하여 페플라스틱 열분해유를 석유 또는 석유화학제품의 원료로 사용이 가능하게 되었고, 실증특례를 통한 활용 촉진으로 정유사 및 석유화학사에서 공정투입 및 시제품 생산 등을 활발히 진행하고 있다[27,28].

본 연구에서는 원료 및 선별조건이 다른 페플라스틱 열분해유 5종의 시료를 확보하고 물성특성 분석하여 나프타 원료로 활용이 가능한지 살펴보고 나아가 확보된 시료를 감압증류로 분획하고 각 유분의 구성성분을 분석해 분리정제를 통한 페플라스틱 열분해유의 활용 방향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 분석대상 시료

본 연구에 사용된 페플라스틱 열분해유는 총 5종으로 원료 내 금속 등 이물질 제거 여부가 다른 페어망, 밧줄 및 혼합 페플라스틱을 확보하여 고정층 회분식 반응기를 갖춘 열분해 생산업체를 통해 생산되었다. 페플라스틱 열분해유를 나프타 원료로 활용하기 위한 물성분석 및 감압증류를 진행하였고, 페플라스틱 열분해유의 정보는 Table 1에 나타내었다.

2.2 페플라스틱 열분해유 나프타 원료 활용 품질기준 분석

「폐기물관리법 시행규칙」 [별표 5의3]에서 R-3-3 유형의 (2) 폐합성고분자화합물 등 열분해하여 생산한 열분해유는 나프타 등 석유화학제품의 원료로 사용할수 있다. 이를 위해서는 잔류탄소 등 8개 항목을 분석하였다.

각 품질기준 및 시험방법을 살펴보면, 잔류탄소는 석유제품의 연소상태에서 탄소 퇴적물의 경향을 제시하는 항목으로서 KS M ISO 10370에 따라 잔류탄소시험기(ACR-M3, TANAKA)로 분석하였고, 수분 및 침전물은 수분 등의 오염물질을 측정하는 항목으로 KS M 6296에 따라 칼피셔수분측정기(CA200, Mitsubishi)로 분석하였다. 회분은 연소 후 남은 회성분을 측정하여 오염물질을 추정하는 항목으로 KS M ISO 6245에 따라 분석하고, 황 함량 석유제품의 연소 시 발생할수 있는 황산화

Table 1. Waste plastic pyrolysis oils from domestic producers

Sample name	Sort	Resource	Type
WPPO-1	○	Fish net	Fixed-bed batch (rotary kiln)
WPPO-2	○	Rope	Fixed-bed batch (rotary kiln)
WPPO-3	○	Mixed plsatic	Fixed-bed batch (rotary kiln)
WPPO-4	×	Mixed plsatic	Fixed-bed batch (rotary kiln)
WPPO-5	×	Fish net	Fixed-bed batch (rotary kiln)

물을 측정하는 항목으로 KS M 2027에 따라 에너지 분산X선 형광분석기(energy dispersive X-ray fluorescence, ED-XRF)(SLFA-6800, HORIBA)로 분석하였다. 중금속(Cd, Pb, Cr, As) 항목은 재활용제품의 환경 등에 미치는 영향을 분석하기 위해 ASTM D7111에 따라 유도결합 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)(Optima 2100DV, Perkin Elmer)로 분석하였다.

2.3 폐플라스틱 열분해유 물리·화학적 특성

법적 품질기준 이외에도 폐플라스틱 열분해유의 나프타 활용을 알아 볼 수 있는 모사증류(simulated distillation, SIMDIS), 왁스함량, 밀도, 동점도, 인화점, 유동점, 발열량, 고형불순물, 전산가 등 9항목을 분석하였다. 폐플라스틱 열분해유는 다양한 화합물이 함유되어 있기 때문에 석유제품의 대략적 성상 파악을 위하여 모사증류를 ASTM D2887에 따라 GC(gas chromatography)(GC-2010 plus, Shimadzu Co.)로 분석하였다. 폐플라스틱 열분해유는 저비점부터 고비점까지 넓은 비점 범위의 유분이 존재하고, 이 중 탄소 20개 이상은 왁스로 분류하여 크래킹 등의 전처리를 이용하여 나프타 원료로 사용할 수 있기 때문에 왁스 함량을 KS M 2116에 따라 측정하였다. 밀도는 열량, 동점도, 윤활성 등 석유제품의 기본물성과 연관되는 항목으로서 KS M ISO 12185에 따라 밀도시험기(DMA-5000, Anton Paar)로 측정하였고, 동점도는 석유제품의 운송 및 공급 등에 연관된 항목이며 KS M ISO 3104에 따라 동점도시험기(CAV-2100, Cannon)로 측정하였고, 인화점은 석유제품의 화재위험성이나 저비점함량 여부를 간접적으로 알 수 있으며 ASTM D3828에 따라 신속평형인화점시험기(Optiplash, PAC)로 측정하였다 Yui [29] 유동점은 왁스 등이 석출되면서 석유제품이 유동되지 않는 최고 온도를 나타내며 KS M ISO 3016에 따라 신속유동점 시험기(MPC-602, TANAKA)로 측정하였으며, 발열량은 석유제품의 열량 및 연비를 알 수 있는 항목이며 ASTM D4809에 따라 발열량시험기(Parr 6400, Parr)로 측정하였다. 질소 함량은 석유제품의 연소 시 질소산화물을 야기시키기에 관리가 필요하며, KS M 2112에 따라 질소분석기(TN-110, Mitsubishi)로 측정하였고, 고형불순물은 석유제품의 오염물질을 측정하는 항목으로 ASTM D7579에 따라 필터링으로 측정하였다. 전산가는 석유제품 1g에 포함되어 있는 산을 중화시키는데 필요한 KOH의 양을 말하며, 산화조건 및 저장안정성에 영향을 미치는 항목이며, KS M ISO 6618에 따라 중화가 적정기(6.2041.310, Metrohm)로 측정하였다[30,31].

2.4 폐플라스틱 열분해유 원소 및 중금속 분석

일반적인 석유제품은 탄화수소 이외에 산소 및 다양한 원소 및 중금속으로 구성되어 있고, 석유제품의 용도마다 공정 등을 통하여 함량을 조절한다. 따라서 이번 연구에서도 시료의 원소 및 중금속 등을 분석을 분석하였다. 원소분석(C, H, O)은 ASTM D 5291에 따라 원소분석기(Flash-2000, Thermo)로 측정하였다. 금속분(P, Na, Ni, V)은 촉매성분 잔류 및 원료로 인한 오염을 나타내며 ASTM D7111에 따라 분석하였고, 특히 염소분은 폐플라스틱 열분해유의 원료 중 PVC가 포함되는 경우가 많아 상당히 높게 검출되어 KS M 2457에 따라 ICP-OES 및 염소분석 시험기(ESC-3000, Thermo)로 측정을 통하여 함량을 살펴보았다 [32,33].

2.5 폐플라스틱 열분해유 감압증류 및 분획

기존 연구결과에 따르면, 폐플라스틱 열분해유는 넓은 비점 범위로 인하여 분리정제 과정이 필요하고, 대표적으로 감압증류를 통한 분획을 사용한다[34,35]. 확보한 5개의 시료를 분획하기 위하여 ASTM D1160에 따라 50 bar 조건에서 감압증류를 통해 유출부피별 atmospheric equivalent temperature, AET를 측정하였다. AET는 Equation (1)로 계산하였다[36].

$$AET(^{\circ}C) = \frac{784.1 \times A}{\left[\frac{1}{(T + 273.1)} \right] + 0.3861 \times A - 0.00051606} - 273.1 \quad (1)$$

$$A = \frac{5.143222 - 0.972546 \times \log_{10}P}{2579.329 - 95.76 \times \log_{10}P} \quad (2)$$

T: 관찰증기온도 (°C)

P: 작동 압력 (kPa)

이후, Figure 1로 구성한 감압증류 장치로 산출된 AET에 따라 나프타(C₅ ~ C₈)로 활용 가능한 유분(light fraction)과, 증류가 가능한 유분(heavy fraction)으로 분획하였다.

2.6 분획된 폐플라스틱 열분해유 구성성분 분석

본 연구에서는 분획된 폐플라스틱 열분해유의 구성성분을 GC-VUV(gas chromatography with vacuum ultraviolet absorption spectroscopy)를 통해 분석하였다. GC-VUV 분석은 가스크로마토그래피(GC-2030, Shimadzu Co.)을 통하여 분석하였 조건은 ASTM D8369에 따라 Table 2에 나타내었다.

컬럼을 통해 분리된 시료는 vacuum ultraviolet spectroscopy

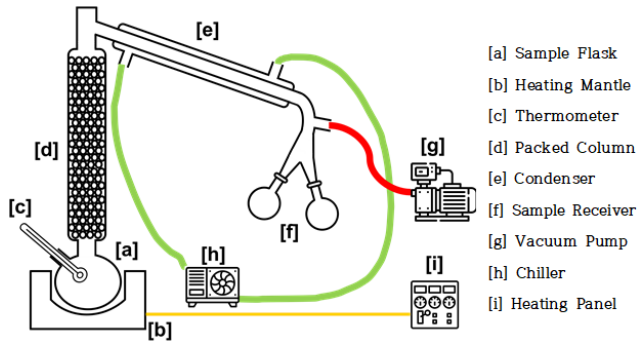


Figure 1. Schematic design. Vacuum distillation apparatus for fractionation of waste plastic pyrolysis oil.

Table 2. Method and setting of GC-VUV analysis used in this study

Factor	Setting
Column	DB-1(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, max temp 350°C)
Carrier gas	Nitrogen
Column flow	2 mL/min
Split ratio	300:1
Inlet temperature	275°C
Oven temperature range	50 ~ 200°C
Analysis time	75 min

Table 3. Spectral filters and relative response factors for hydrocarbon classes

Hydrocarbon class	Spectral filters (nm)	Relative response factors range
n-paraffin	125 ~ 160	0.697 ~ 1.00
iso-paraffin	125 ~ 160	0.713 ~ 0.850
Olefin	170 ~ 200	0.330 ~ 0.511
Naphthene	125 ~ 160	0.680 ~ 0.879
Aromatics	170 ~ 200	0.206 ~ 0.370

detector(VUV Analytics, Inc)으로 각 구성성분(*n*-paraffin, *iso*-paraffin 등) 별 흡수되는 스펙트럼(120 ~ 240 nm)을 구하였다. GC-VUV로 머무름 시간별로 검출된 화합물에 해당되는 스펙

Table 4. Results of requirements in enforcement decree of the waste control act

Property	Unit	requirement	WPPO-1	WPPO-2	WPPO-3	WPPO-4	WPPO-5
Carbon residue	wt%	Max 0.15	0.002	0.002	0.002	0.002	0.097
Water and sediment	vol%	Max 0.5	0.05	0.02	0.01	0.02	0.09
Ash	wt%	Max 0.05	below 0.01	below 0.01	below 0.01	below 0.01	0.0083
Sulfur	wt%	Max 0.2	0.0169	0.0159	0.0139	0.0162	0.0224
Cd	mg kg ⁻¹	Max 1	below 0.1	below 0.1	below 0.1	below 0.1	below 0.1
Pb			below 0.1	below 0.1	0.102	below 0.1	0.184
Cr			below 0.1	below 0.1	below 0.1	0.116	below 0.1
As			0.891	0.194	0.260	below 0.1	0.449

트럼의 면적과 화합물의 상대질량을 곱해서 상대반응계수 (relative response factors, RRF)를 결정하고 각 구성성분의 RRF를 VUV Analytics의 라이브러리를 통해 매칭을 하였다. 구성성분별 스펙트럼 및 RRF는 Table 3에 나타내었다[37-40].

3. 결과 및 고찰

3.1 폐플라스틱 열분해유 법적 품질분석 결과

5종(Table 1, WPPO-1 ~ 5)의 폐플라스틱 열분해유 시료에 대한 「폐기물관리법 시행규칙」 [별표 5의3]의 법적 품질기준 실험결과를 Table 4에 나타내었다[41]. WPPO-5의 경우는 다른 시료에 비해 잔류탄소, 수분 함량 등 대체로 높았지만 모든 폐플라스틱 열분해유가 나프타 등 석유화학제품의 원료로의 재활용은 문제가 없는 것으로 나타났다.

3.2 폐플라스틱 열분해유 물리·화학적 특성분석 결과

5종(Table 1)의 폐플라스틱 열분해유 시료에 대한 물리·화학적 특성 실험결과를 Table 5에 나타내었다[41]. SIMDIS를 통한 비점을 살펴보면 최소 15.2 °C ~ 최대 485.8 °C로 5종의 시료가 모두 매우 넓은 범위로 분포되어 있어서 적절한 분리공정으로 나프타 원료에 필요한 유분 분획이 필요할 것으로 판단된다. 이로 인하여 인화점은 -27 ~ -6 °C로 매우 낮고, 유동점도 -54 ~ -15 °C로 매우 낮다. 또한, 실제 왁스 함량은 1% 미만으로 석유계 원유보다도 낮은 값을 나타냈고, 밀도는 750.33 ~ 817.84 kg m⁻³로 일반적인 나프타, 휘발유 유분보단 높고 경유 유분보다는 높은 경향을 나타내었다. 다만, 고형물 함량의 경우 WPPO-1과 WPPO-2에서 0.1 wt% 이상의 결과가 나타났지만, 일반적인 나프타 원료로 사용가능한 품질에는 문제가 없을 것으로 판단된다. 전산가는 혼합플라스틱을 사용한 WPPO-3과 WPPO-4에서 1 KOH/g 이내로 나타났고, WPPO-5에서 약 29 KOH/g로 나타났는데 분류되지 않은 PET 같은 산소함량 원료가 일부 포함되어 있는 것으로 판단된다.

3.3 폐플라스틱 열분해유 원소 및 중금속 분석 결과

5종(Table 1)의 폐플라스틱 열분해유 시료에 대한 원소 및 중금속 실험결과를 Table 6에 나타내었다[41]. 탄소 및 산소는 일반적인 석유제품과 유사한 결과를 나타냈지만, 산소함량이

Table 5. Results of property of WPPOs

Property		Unit	WPPO-1	WPPO-2	WPPO-3	WPPO-4	WPPO-5
SIMDIS	IBP	°C	15.2	17.3	16.1	16.6	16.4
	10%		67.9	64.5	70.5	70.7	71.6
	50%		136.0	125.0	134.5	134.7	141
	90%		267.3	231.9	248.4	250.7	311.6
	FBP		450.6	459.2	430.0	447.9	485.8
Wax Content		wt %	0.53	0.64	0.37	0.42	0.51
Density at 15 °C		kg m ⁻³	775.53	750.33	772.27	774.07	817.54
Kinematic viscosity at 40 °C		mm ² s ⁻¹	0.7596	0.6711	0.6938	0.7206	0.9641
Flash point		°C	-27	-19	-10	-14	-6.5
Pour point			-38.0	-54.0	-38.0	-43.0	-15.0
Calorific value		M J ⁻¹	44.4421	45.4123	44.7615	45.1745	42.8747
Solid content		wt%	0.1459	0.1213	0.0067	0.0434	0.0253
Total acidity		KOH/g	0.1020	0.0730	1.1754	1.6417	29.5033

Table 6. Results of elemental composition of WPPOs

Property	Unit	WPPO-1	WPPO-2	WPPO-3	WPPO-4	WPPO-5
C	wt%	85.69	85.32	85.67	85.61	84.52
H		13.17	14.10	13.36	13.44	12.16
O		0.66	0.44	0.69	0.71	2.83
S		0.017	0.016	0.014	0.016	0.022
N		0.46	0.13	0.27	0.23	0.47
P	mg kg ⁻¹	20.264	36.130	25.987	29.956	4.968
Na		46.432	51.430	48.009	44.463	1.737
Ni		below 0.1	below 0.1	below 0.1	below 0.1	below 0.1
V		below 0.1	below 0.1	below 0.1	below 0.1	0.788
Cl		157.6	48.3	450.5	632.2	370.3

WPPO-5는 약 2.83 wt%, 다른 시료는 약 0.6 wt%로 나타났는데, 이는 전산가 함량과 마찬가지로 PET 혹은 폐목재 등과 같은 산소함량 원료가 일부 포함되어 있는 것으로 판단된다. 또한, 황 함량도 약 0.014 ~ 0.022 wt%로 나타났는데 원료 중 폴리페닐설폰(polyphenylsulfone, PPSU) 혹은 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES) 등의 불순물로 인한 것으로 판단된다. 질소 함량은 0.13 ~ 0.47 wt%로 나타났는데 이는 PVC의 개질제로 사용되는 니트릴 고무(nitrile butadiene rubber, NBR) 등이 포함된 것으로 판단되며, 추후 나프타 원료로 사용하기 위해서는 원료의 질소 함량이 최대 5 mg kg⁻¹이므로 원료 선별 및 제거 공정이 필요할 것으로 판단된다. Table 4의 품질분석을 통해 실험한 금속분(Cd, Pb, Cr, As)은 모두 1 mg kg⁻¹ 이하인 것처럼 Ni, V도 1 mg kg⁻¹ 이하로 검출되었다. 이에 반해 플라스틱의 첨가제로 사용되어지는 유기인산염 등으로 인하여 P는 약 5 ~ 36 mg kg⁻¹, 어망 등 바닷물이나 음식물 등이 원료에 혼입되었을 가능성으로 인하여 Na는 약 2 ~ 51 mg kg⁻¹이 나타났고 할로겐원소인 Cl은 약 49 ~ 632 mg kg⁻¹로 원료 물질 중에서 PVC 및 음식물 등의 이물질로 인하여 높은 것으로 판단된다[42].

3.4 감압증류 결과에 따른 시료별 분획

5종(Table 1)의 폐플라스틱 열분해유 시료를 유분이 포함된 부피로 분획하기 위해서 ASTM D1160에 따라 Equation (1)을 통하여 50 bar에서 AET를 구하여 결과를 Figure 2에 나타내었다.

5개의 시료는 430.0 ~ 485.8 °C의 높은 증발점으로 인하여 최대 60 ~ 70%까지만 감압증류가 가능하였고 Table 5의 AET를 토대로 30% 이내 부피의 유분(Light Fraction)을 WPPO-1은 172.9 °C, WPPO-2는 155.9 °C, WPPO-3은 165.1 °C, WPPO-4는 151.5 °C 및 WPPO-5는 175.6 °C로, 30 ~ 60% 이내의 부피의 유분(Heavy fraction)을 WPPO-1은 303.3 °C, WPPO-2는 401.5 °C, WPPO-3은 324.6 °C, WPPO-4는 227.4 °C 및 WPPO-5는 287.9 °C로 감압증류 및 분획하여 구성성분을 분석하였다.

3.5 Light fraction의 분석방법별 구성성분 결과

5개의 시료를 분획하여 5종의 시료를 각 2개씩 분획하여 총 10개 유분의 구성성분 분석을 GC-VUV로 분석하여 vol%로 표기하였다. 첫 번째로는 감압증류를 통해 비점범위가 낮고 잔류

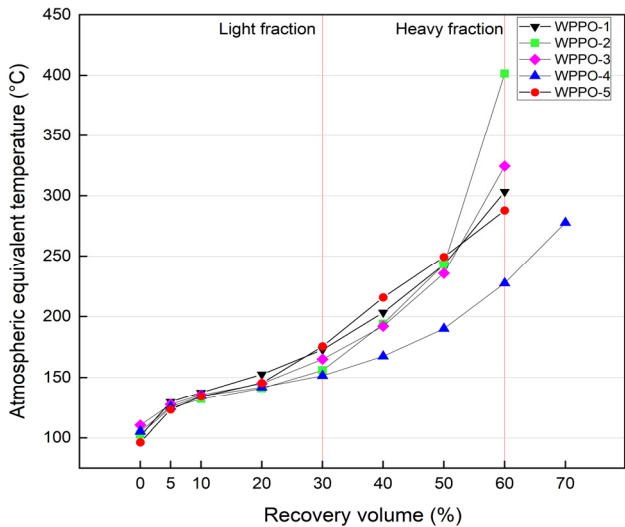


Figure 2. Results of atmospheric equivalent temperature of vacuum distillation.

물 등이 제거되어 나프타 원료 활용이 가능한 5개의 Light Fraction(WPPO-1 ~ 5-L)을 분석하여 Figure 3으로 나타내었다.

GC-VUV로 분석한 구성성분 분석결과를 종합적으로 살펴보면 Light Fraction의 구성성분 중에서 올레핀이 63.29 ~ 59.72%로 가장 높고, 방향족은 21.24 ~ 6.04%로 나타났다. 또한, n-paraffin은 12.21 ~ 3.27%이며, iso-paraffin 및 나프텐은 각각 4.81 ~ 3.48% 및 5.82 ~ 4.46%로 나타났다. 또한, 폐플라스틱 열분해유의 원소분석에서 산소가 함량된 것처럼, 산소포함 화합물은 1.72 ~ 0.02%, 니트릴 등을 포함한 기타 화합물은 4.24 ~ 1.61%로 나타났다.

각 원료별로 열분해된 시료별 light fraction의 구성성분을 비교해보면 폐어망으로 생산된 WPPO-1-L에서 cyclopentaneone 등 케톤 혹은 tert amyl ethyl ether 등 에스터 계열 혹은 WPPO-4-L에서 Tetrahydrofuran 등 퓨란계열의 폐목재 등을 열분해 했을 때 생성되는 산소 화합물이 각각 약 1.7% 및 약 1.3% 이내로 검출되었다. 밧줄로 생산된 WPPO-2-L의 탄화수소 화합

물의 함량이 높고, 그 중에 방향족이 가장 낮은 것으로 나타났다. 또한, 폐어망으로 생산되고 이물질 제거하지 않은 WPPO-5-L이 다른 열분해유에 비하여 benzonitrile 등 기타 화합물 및 방향족도 높다. 이물질 제거된 WPPO-3-L이 이물질이 제거되지 않은 WPPO-4-L보다 산소함량이 낮고 나머지 함량은 크게 차이점이 없는 것으로 나타났다. 마지막으로, 원료, 이물질 제거여부와 상관없이 비슷한 iso-paraffin 및 나프텐 함량을 보였다.

탄소분포도 비교해보았는데 light fraction의 약 96 ~ 91%가 C₅에서 C₉사이에서 분포되어 있는데 C₁₀ 이상의 화합물은 거의 검출되지 않았다. WPPO-4-L의 탄소분포가 다른 분획 시료에 비하여 C₅에서 C₇이 약 9 ~ 11% 높게 나타났고, WPPO-5-L는 C₉가 약 42%로 다른 분획 시료보다 높게 나타났다. light fraction의 탄소분포를 Figure 4에 나타내었다.

3.6 Heavy fraction의 분석방법별 구성성분 결과

비점범위가 light fraction보다 높아 나프타 원료로의 직접활용보다는 크래킹 등이 필요한 나머지 5개의 Heavy Fraction(WPPO-1 ~ 5-H)을 분석하여 Figure 5로 나타내었다.

GC-VUV로 분석한 구성성분 분석결과를 살펴보면 Heavy Fraction의 구성성분 중에서 올레핀함량이 65.61 ~ 56.07%로 가장 높고, 방향족은 17.60 ~ 9.54%로 나타났다. 또한, n-paraffin은 18.53 ~ 6.27%로 light fraction보다 높은 경향을 나타냈고, iso-paraffin 및 나프텐은 각각 6.71 ~ 4.22% 및 4.69 ~ 3.22%로 light fraction과 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한, 산소포함 화합물은 1.52 ~ 0.20%, nitrile 등을 포함한 기타 화합물은 13.31 ~ 1.19%로 나타났다.

각 원료별로 열분해된 시료별 heavy fraction의 구성성분을 비교해보면 밧줄과 이물질이 제거된 폐플라스틱 혼합 원료로 생산된 WPPO-2-H, WPPO-3-H가 탄화수소 화합물의 함량이 높는데, WPPO-2-H의 방향족 함량이 가장 낮고 n-paraffin의 함량은 가장 높은 것으로 나타났다. 폐어망으로 생산된 WPPO-1-H

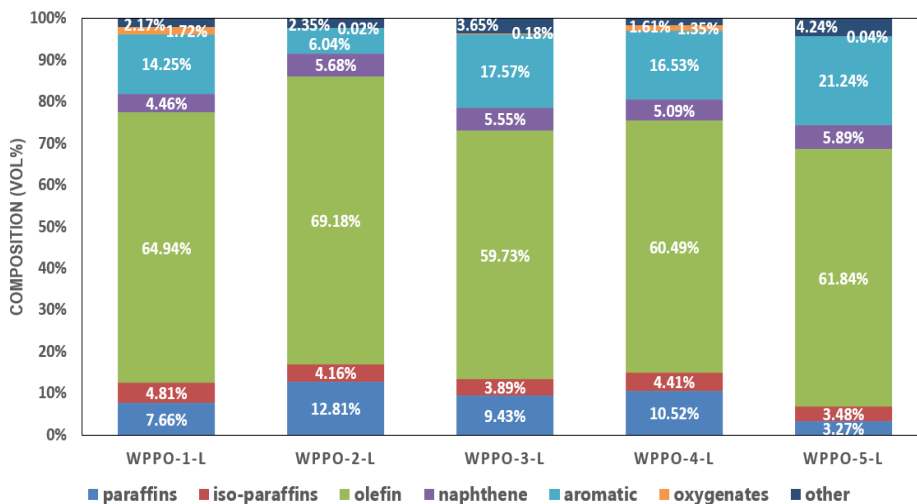


Figure 3. Detailed chemical compositions by GC-VUV to light fraction.

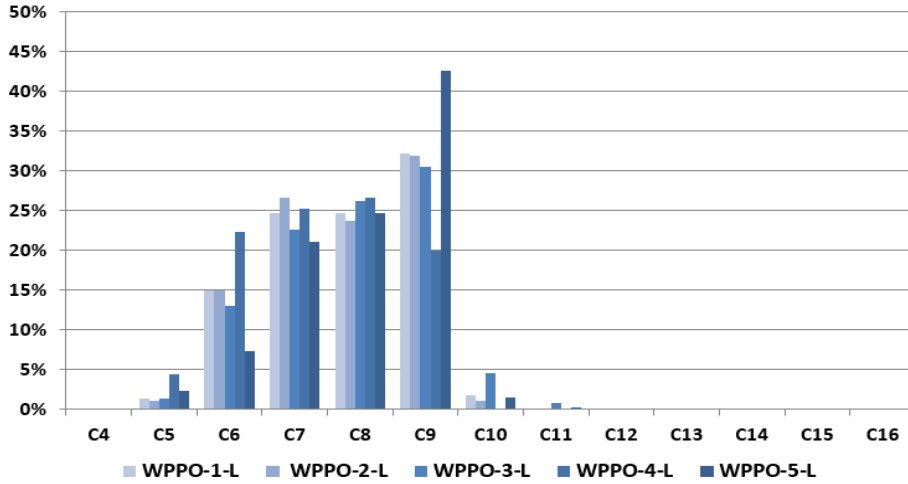


Figure 4. Carbon distribution by GC-VUV to light fraction.

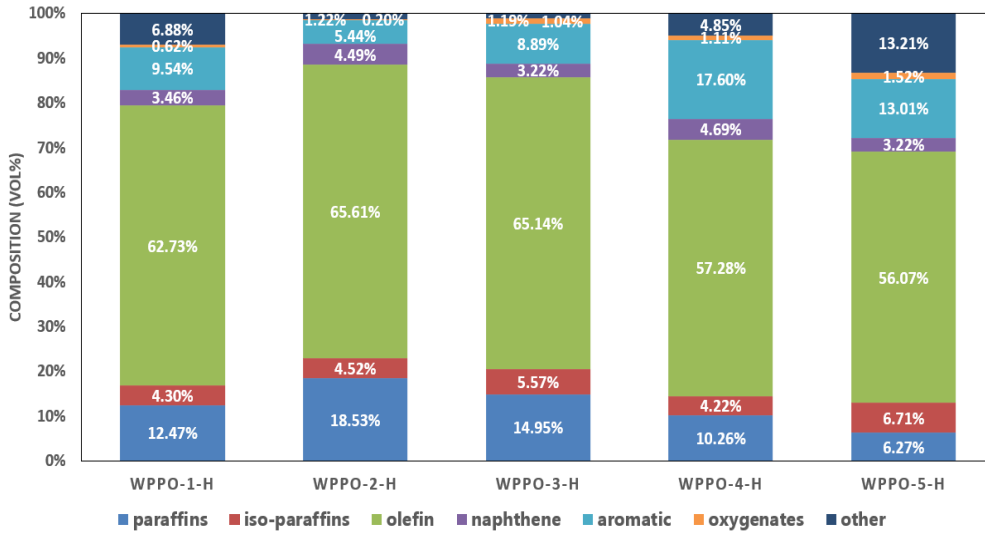


Figure 5. Detailed chemical compositions by GC-VUV to heavy fraction.

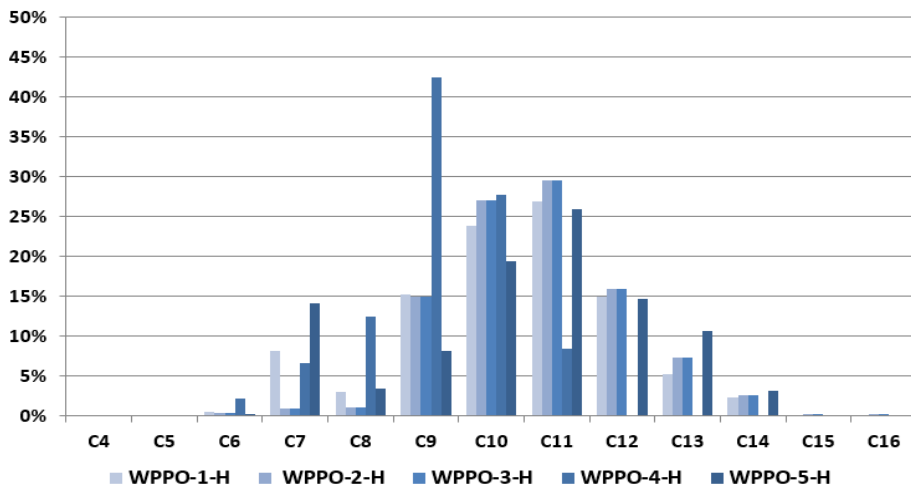


Figure 6. Carbon distribution by GC-VUV to heavy fraction.

는 다른 이물질이 제거된 원료에 비하여 기타 화합물의 함량이 높았다. 하지만 같은 폐어망으로 생산되었지만, 이물질을 제거하지 않은 WPPO-5-H보다 방향족, 기타 화합물의 함량이 낮

다. 또한, 이물질이 제거된 WPPO-3-H이 이물질이 제거되지 않은 WPPO-4-H보다 기타 화합물과 방향족 함량은 올레핀, n-paraffin은 높았다. 마지막으로, light fraction과 마찬가지로

원료, 이물질 제거 여부와 상관없이 iso-paraffin 및 나프텐 함량은 모두 비슷한 것으로 나타났다. WPO-5-H에서는 기타 화합물 중 benzonitrile이 약 13%정도 검출되었다.

탄소분포도 비교해보았는데 heavy fraction의 약 90% 이상이 C₈ ~ C₁₄ 이내로 분포되어 있어 나프타보다는 경유 혹은 등유와 유사한 탄소분포를 나타낸다. 또한, 여러 페플라스틱 혼합된 WPO-4-H이 탄소분포는 C₉이 약 42%로 다른 분획 시료에 비해 높고 C₁₂ ~ C₁₄는 거의 없는 것으로 나타났다. WPO-5-H는 다른 분획 시료에 C₁₃ ~ C₁₄가 약 4 ~ 9% 정도 높게 나타났다. heavy fraction의 탄소분포를 Figure 6으로 나타내었다.

4. 결 론

기존 석유계 경질나프타는 iso-pentane 및 n-hexane 등 C₆ 이하의 탄화수소 화합물이 많다. 또한, 중질나프타는 n-heptane 및 n-nonane 등 C₁₂ 이하의 탄화수소 화합물이 많이 포함되어 있고, 구성성분은 paraffin 평균 70%, 올레핀 평균 1% 이내, 나프텐 평균 19%, 방향족 평균 7%, 기타 1% 이내로 구성되어 있다. 이러한 석유계 나프타와 달리 페플라스틱 열분해유는 최소 C₃부터 최대 C₄₄의 다양한 탄소분포를 나타내어 나프타 원료로의 직접 사용 및 정확한 구성성분 분석이 어렵다.

(1) 본 연구의 5종 페플라스틱 열분해유는 물성분석을 통해 법적기준의 페플라스틱 열분해유 나프타 원료 활용에 문제가 없는 것으로 나타났다. 하지만, 넓은 비점범위, 일부 원료의 높은 전산가 및 고형물 함량으로 분리정제 등 원료의 전처리가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 높은 황 및 질소 함량과 P, Na 및 Cl의 높은 함량으로 열분해유 생산 및 정제 시 원료 선별 및 이물질제거가 가능한 공정이 필요할 것으로 판단된다.

(2) Light fraction은 탄소분포 상 나프타와 유사하나, 구성성분의 약 60% 이상이 올레핀으로 구성되어 있어 수첨공정 및 수첨크래킹 공정을 통해 파라핀 변환이 필요하다. 또한, 이물질제거 및 바출로 열분해한 시료가 탄소화합물의 함량이 높아 나프타 원료 생산에 가장 적합하다고 판단된다. 이외에도 퓨란 계열의 폐목재 등을 열분해하였을 때 생성되는 산소 화합물이나, 질소 함량 및 염소분 함량이 높아서 이를 제거하기 위한 공정으로 나프타 원료를 생산할 수 있다고 판단된다.

(3) Heavy fraction은 탄소분포 상 직접적인 나프타 원료 사용은 힘들 것으로 판단된다. 또한, light fraction과 마찬가지로 구성성분의 약 60% 이상이 올레핀으로 구성되어 있어 수첨공정 및 수첨크래킹 공정을 통해 파라핀 변환이 필요하다. 또한, light fraction 보다 Cl 및 질소 화합물 등이 높아서 이를 제거하기 위한 공정이 필요하며, 방향족 함량도 높아 나프타 원료가 아닌 등유 혹은 항공유 등의 end-use 연료로의 활용도 검토할 필요가 있다.

이처럼 다양한 페플라스틱 열분해유의 물성분석 및 분획 후 구성성분 분석을 통하여 나프타 원료 활용하기 위한 공정조건을 설정하거나 이외의 정유공정에 직접 투입하여 원유를 대체하는 원료 등으로 활용처를 확대할 수 있다고 판단된다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부(한국산업기술기획평가원) 소재부품기술개발사업-소재부품패키지형(200115401)에서 지원으로 수행되었다.

References

1. Law, K. L., Starr, N., Siegler, T. R., Jambeck, J. R., Mallos, N. J., and Leonard, G. H., "The United States' Contribution of Plastic Waste to Land and Ocean," *Sci. Adv.*, **6**, 1-7 (2020).
2. Sardon, H. and Dove, A. P., "Plastics Recycling with a Difference," *Science*, **360**(6387), 380-381 (2018).
3. Kaul, A., "Worldwide Plastics Production Falls in 2020 due to COVID-19: Report," Republicworld.com. (2021).
4. Geyer, R., "Production, Use, and Fate of Synthetic Polymers," *Plastic Waste Recycl.*, 13-32 (2020).
5. Yee, M. S.-L., Hii, L.-W., Looi, C. K., Lim, W.-M., Wong, S.-F., Kok, Y.-Y., Tan, B.-K., Wong, C.-Y., and Leong, C.-O., "Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health," *Nanomaterials-Basel.*, **11**(2), 496 (2020).
6. Hu, Z., Zhou, T., Tian, H., Feng, L., Yao, C., Yin, Y., and Chen, D., "Effects of Pyrolysis Parameters on the Distribution of Pyrolysis Products of Miscanthus," *Prog. React. Kinet. Mech.*, **46**, 1-13 (2021).
7. Le Courtois, A., "Municipal Solid Waste: Turning a Problem into Resource," *Private Sector & Development*, **15**, 1-28 (2012).
8. OECD : Global Plastic Outlook, https://www.oecd-ilibrary.org/environment/global-plastics-outlook_de747aef-en (accessed July 21, 2023).
9. Fan, S., Zhang, Y., Cui, L., Maqsood, T., and Nižetić, S., "Cleaner Production of Aviation Oil from Microwave-Assisted Pyrolysis of Plastic Wastes," *J. Clean. Prod.*, **390**, 136102 (2023).
10. Kim, S. H., Baek, S. H., Lee, R., Park, S. J., and Sohn, J. M., "A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Mn/sand," *Clean Technol.*, **29**(4), 185-192 (2023).
11. Rehan, M., Nizami, A. S., Shahzad, K., Ouda, O. K. M., Ismail, I. M. I., Almelbi, T., Iqbal, T., and Demirbas, A., "Pyrolytic Liquid Fuel: a Source of Renewable Energy in Makkah," *Energ. Source. Part A*, **38**, 2598e2603 (2016).
12. Evode, N., Qamar, S. A., Bilal, M., Barceló, D., and Iqbal, H. M. N., "Plastic Waste and its Management Strategies for Environmental Sustainability," *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, **4**, 100142 (2021).
13. Casazza, A., Spennati, E., Converti, A., and Busca, G., "Study on the Thermal Decomposition of Plastic Residues," *Chem. Eng. Trans.*, **74**, 1141-1146 (2019).
14. Ahmad, I., Khan M. I., Khan H, Ishaq, M., Tariq, R., and Gul, K., "Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene into Premium Oil Products," *Int. J. Green Energy*, **12**, 63-71 (2014).

15. Adrados, A., De Marco, I., Caballero, B., López, A., Laresgoiti, M., and Torres, A., "Pyrolysis of Plastic Packaging Waste: a Comparison of Plastic Residuals from Material Recovery Facilities with Simulated Plastic Waste," *Waste Manage.*, **32**, 826-832 (2012).
16. Shah, J. and Jan, M. R., "Thermo-Catalytic Pyrolysis of Polystyrene in the Presence of Zinc Bulk Catalysts," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2494-500 (2014).
17. Cui, Y., Zhang, Y., Cui, L., Xiong, Q., and Mostafa, E., "Microwave-Assisted Fluidized Bed Reactor Pyrolysis of Polypropylene Plastic for Pyrolysis Gas Production Towards a Sustainable Development," *Appl. Energ.*, **342**, 121099 (2023).
18. Shah, H. H., Amin, M., Iqbal, A., Nadeem, I., Kalin, M., Soomar, A. M., and Galal, A. M., "A Review on Gasification and Pyrolysis of Waste Plastics," *Front. Chem.*, **10**, 960894 (2023).
19. Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., and Olazar, M., "Valorisation of Different Waste Plastics by Pyrolysis and in-Line Catalytic Steam Reforming for Hydrogen Production," *Energy Convers. Manage.*, **156**, 575-584 (2018).
20. Park, H. C., Lee, B. K., Kim, H. S., and Choi, H. S., "Fast Pyrolysis Characteristics of *Jatropha Curcas* L. Seed Cake with Respect to Cone Angle of Spouted Bed Reactor," *Clean Technol.*, **25**(2), 161-167 (2019).
21. Glaser, B., Guenther, M., Maennicke, H., and Bromm, T., "Microwave-Assisted Combustion to Produce Benzene Polycarboxylic Acids as Molecular Markers for Biochar Identification and Quantification," *Biochar*, **3**, 407-418 (2021).
22. Zevenhoven, R., Karlsson, M., Hupa, M., and Frankenhaeuser, M., "Combustion and Hasification Properties of Plastics Particles," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**, 861-870 (1997).
23. Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., Harmelen, T., and Wild, P., "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**(36), 15402-15423 (2020).
24. Ding, K., Liu, S., Huang, Y., Liu, S., Zhou, N., Peng, P., Wang, Y., Chen, P., and Ruan, R., "Catalytic Microwave-assisted Pyrolysis of Plastic Waste over NiO and HY for Gasoline-Range Hydrocarbons Production," *Energy Convers. Manage.*, **196**, 1316-1325 (2019).
25. Dai, L., Zhou, N., Lv, Y., Cobb, K., Cheng, Y., Wang, Y., and Ruan, R., "Pyrolysis-Catalysis for Waste Polyolefin Conversion into Low Aromatic Naphtha," *Energy Convers. Manage.*, **245**, 114578 (2021).
26. Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., and Liu, Y., "Ex-Situ Catalytic Upgrading of Vapors from Microwave-Assisted Pyrolysis of Low-Density Polyethylene with MgO," *Energy Convers. Manage.*, **149**, 432-441 (2017).
27. Korea Ministry of Government Legislation : Wastes control act, <https://www.law.go.kr> (accessed July 30, 2023).
28. Korea Ministry of Government Legislation : Enforcement decree of the wastes control act, <https://www.law.go.kr> (accessed July 30, 2023).
29. Yui, S., "Producing Quality Synthetic Crude Oil from Canadian Oil Sands Bitumen," *Jpn. Petrol. Inst.*, **51**(1), 1-13 (2008).
30. Roh, S. A., Yun, J. H., Keel, S. I., Lee, J. K., and Kim, H. S., "Pyrolysis Characteristics of Oil Shale," *Clean Technol.*, **24**(4), 365-370 (2018).
31. Khan, M. Z. H., Sultana, M., Al-Mamun, M. R., and Hasan, M. R., "Pyrolytic Waste Plastic Oil and its Diesel Blend: Fuel Characterization," *J. Environ. Pub. Health*, 2016 (2016).
32. Palos, R., Gutiérrez, A., Fernández, M. L., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., and Arandes, J. M., "Taking Advantage of the Excess of Thermal Naphthas to Enhance the Quality of FCC Unit Products," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **152**, 104943 (2020).
33. Ristic, N. D., Djokic, M. R., Delbeke, E., Gonzalez-Quiroga, A., Stevens, C. V., Van Geem, K. M., and Marin, G. B., "Compositional Characterization of Pyrolysis Fuel Oil from Naphtha and Cacuun Gas Oil," *Energ. Fuel.*, **32**(2), 1276-1286 (2018).
34. Kusenbergh, M., Zayoud, A., Roosen, M., Thi, H. D., Abbas-Abadi, M. S., Eschenbacher, A., and Van Geem, K. M., "A Comprehensive Experimental Investigation of Plastic Waste Pyrolysis Oil Quality and its Dependence on the Plastic Waste Composition," *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107090 (2022).
35. Lee, K. H., "Effects of the Types of Zeolites on Catalytic Upgrading of Pyrolysis Wax Oil," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **94**, 209-214 (2012).
36. Wang, S., Lee, D., Kim, H., Hwang, B. W., Nam, H., and Ryu, H. J., "Separation of MSW Pyrolysis Fuel Using 20 kg Scale Vacuum Distillation System and its Potential Application as Petro-Chemical Substitute," *J. Environ.l Chem. Eng.*, **10**(5), 108416 (2022).
37. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., and Nizami, A. S., "Effect of Plastic Waste Types on Pyrolysis Liquid Oil," *Int. Biodeter. Biodegr.*, **119**, 239-252 (2017).
38. Dunkle, M. N., Pijcke, P., Winniford, W. L., Ruitenbeek, M., and Bellos, G., "Method Development and Evaluation of Pyrolysis Oils from Mixed Waste Plastic by GC-VUV," *J. Chromatogr. A*, **1637**, 461837 (2021).
39. Dunkle, M. N., Pijcke, P., Winniford, B., and Bellos, G., "Quantification of the Composition of Liquid Hydrocarbon Streams: Comparing the GC-VUV to DHA and GCxGC," *J. Chromatogr. A*, **1587** 239-246 (2019).
40. Walsh, P., Garbalena, M., and Schug, K. A., "Rapid Analysis and Time Interval Deconvolution for Comprehensive Fuel Compound Group Classification and Speciation Using Gas Chromatography-Vacuum Ultraviolet Spectroscopy," *Anal. Chem.*, **88**, 11130-11138 (2016).
41. Jeon, H., Kim, M.-Y., Lee, J. W., and Kim, J.-K., "Study on the Application of Environmental Assessment of Recycling of

- Domestic Waste Plastic Pyrolysis Oil for Naphtha Utilization,” *J. Korea S. Waste Manage.*, **39**(5), 418 (2022).
42. Kusenberg, M., Zayoud, A., Roosen, M., Thi, H. D., Abbas-Abadi, M. S., Eschenbacher, A., and Van Geem, K. M., “A Comprehensive Experimental Investigation of Plastic Waste Pyrolysis Oil Quality and its Dependence on the Plastic Waste Composition,” *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107090 (2022).