

Mn/sand 촉매를 활용한 폴리프로필렌 촉매 열분해 연구

김수현^{1,2}, 백승훈^{1,3}, 이루세¹, 박상준¹, 손정민^{1,4*}¹전북대학교 자원·에너지공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567²(주)벽산

32200 충청남도 홍성군 갈산면 산단로 500

³전북대학교 재생에너지센터커플링연구센터
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567⁴전북대학교 에너지·자원개발연구소

54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567

(2023년 6월 14일 접수; 2023년 7월 12일 수정본 접수; 2023년 7월 14일 채택)

A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Mn/sand

Soo Hyun Kim^{1,2}, Seung Hun Baek^{1,3}, Roosse Lee¹, Sang Jun Park¹, and Jung Min Sohn^{1,4*}¹Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Korea²Byucksan Co., Ltd.

500 Sandan-ro, Alsan-myeon, Hongseong-gun, Chungcheongnam-do 32200, Korea

³Laboratory for Renewable Energy and Sector Coupling, Jeonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Korea⁴Research Institute for Energy and Mineral Resources Development,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Korea

(Received for review June 14, 2023; Revision received July 12, 2023; Accepted July 14, 2023)

요약

본 연구는 ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’ 개발 목적으로 열분해 실험을 진행하기 전, 공정 모사용 기본 데이터 확보를 위해 수행되었다. 페플라스틱 대체 물질로 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 열분해 시료로 사용하였으며, 본 시스템에서 열전달 매체로 활용되는 유동사(이하 sand)를 사용하였다. 촉매 열분해 실험을 수행하기 위해 Mn계 물질(이하 Mn)을 촉매로 선택하였으며, sand에 담지하여 촉매 열분해 실험을 수행하였다. 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 PP의 기본 물성을 분석하였고, 질소 분위기 600°C 조건에서 촉매 열분해를 통해 액상 오일을 생성하였다. 생성된 액상 오일은 GC/MS 분석을 통해 탄소 수 분포를 확인하였다. 본 연구에서는 Mn 담지 유무와 함량 변화에 따른 액상 오일 수율과 오일 내 탄화수소 분포에 미치는 영향을 조사하였다. Mn/sand를 이용하면 sand를 단독으로 활용한 열분해와 비교하여 잔여물이 감소하고 오일 수율이 증가하였다. 또한 Mn 함량 증가에 따라 액상 오일 내 C₆~C₉ 범위 휘발유 비율이 점차 증가하였으며, 오일 내 C₁₀보다 탄소 수가 큰 경유 및 heavy 오일 분포가 감소하는 것으로 확인되었다. 종합하면, Mn을 촉매로 활용하고 함량 변화를 통해 액상 오일 회수량을 증가시키고 생성물 내 휘발유 비율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단하였다.

주제어 : 촉매 열분해, 폴리프로필렌, Mn계 촉매, 금속 산화물

Abstract : This study was conducted to obtain basic process simulation data before conducting pyrolysis experiments for the development of a thermochemical conversion system by recirculation of heat carrier and gases thereby. In this study, polypropylene (PP) was used as a pyrolysis sample material as an alternative to waste plastics, and fluid sand was used as a heat transfer medium in the system. Manganese (Mn) was chosen as the catalyst for the pyrolysis experiment, and the catalyst

* To whom correspondence should be addressed.

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

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.185 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.

pyrolysis was performed by impregnating it in the sand. The basic properties of PP were analyzed using a thermogravimetric analyzer (TGA), and liquid oil was generated through catalytic pyrolysis under a nitrogen atmosphere at 600 °C. The carbon number distribution of the generated liquid oil was confirmed by GC/MS analysis. In this study, the effects of the presence and the amount of Mn loading on the yield of liquid oil and the distribution of hydrocarbons in the oil were investigated. When Mn/sand was used, the residue decreased and the oil yield increased compared to pyrolysis using sand alone. In addition, as the Mn loading increased, the ratio of C₆-C₉ range gasoline in the liquid oil gradually increased, and the distribution of diesel and heavy oil with more carbon atoms than C₁₀ in the oil decreased. In conclusion, it was found that using Mn as a catalyst and changing the amount of Mn could increase the yield of liquid oil and increase the gasoline ratio in the product.

Keywords : Catalytic pyrolysis, Polypropylene, Mn-based catalyst, Metal oxide

1. 서 론

플라스틱 생산량은 전세계적으로 매해 상승하고 있으며, 폐플라스틱 발생량 또한 증가하였다[1,2]. 다만, 폐플라스틱은 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리스타이렌(Polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET) 등 다양한 종류가 포함되어 있어 재활용이 어렵고, 2015년 기준 전 세계 한 해 폐플라스틱 발생량은 약 63억 톤으로 9%는 재활용, 약 12%는 소각, 약 79%는 버려지는 것으로 보고되었다[3-5]. 우리나라 또한 2010년 이후 플라스틱 폐기물 발생량이 꾸준히 증가하여 2016년 약 710만 톤 발생한 것으로 보고되었다[6]. 이에 대한민국, 일본, EU 등 전세계적으로 폐플라스틱 발생 저감을 위한 정책 제정 및 유류화, 섬유 제조 등 플라스틱 재활용, 순환 기술 개발을 추진하고 있는 것으로 알려져 있다[7-13]. 이러한 노력에도 불구하고, 대한민국 가정과 사업장에서 배출되는 생활계 폐기물에서 플라스틱을 분리 배출하는 양보다 혼합 배출하는 양이 더 많은 것으로 확인되었으며 2017년 기준, 혼합 배출된 폐플라스틱 중 약 56%는 가연성 폐기물과 같이 연소를 통해 소각하고 있는 것으로 알려져 있다[14]. 연소 과정 중 다이옥신, 퓨란, 납, 수은, 산성 가스, 입자 물질 등 독성 물질들이 배출된다. 또한 폐플라스틱을 매립하는 경우, 자연적으로 분해되기까지 긴 시간이 소요되어 지속적인 매립은 심각한 환경 문제를 발생시킬 수 있고 해양에 배출된 플라스틱 및 미세플라스틱은 소수성 유기오염물질 흡착을 통해 오염물질을 운반하여 생태계를 파괴하고 해수면 온도를 상승시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[4,15-17].

일반적으로 플라스틱은 높은 발열량을 가지고 있어 에너지 생산용 연료로 전환시키는 plastic-to-fuel(PTF) 기술 및 waste-to-energy(WTE) 기술이 개발되고 있다[18-21]. 폐플라스틱을 연료로 전환시키는 기술 중, 열분해는 산소가 존재하지 않는 조건에서 열에 의해 폐플라스틱이 분해되는 것을 의미하며, 액상 오일 회수에 적합한 기술이다[19]. 폐플라스틱 열분해 공정은 다양한 폐플라스틱 처리가 가능하고, 폐플라스틱 전처리 공정을 줄일 수 있으며, 공정 운영 중 배기가스를 감소시키는 등 화학적 재활용 공정으로서 장점을 가지고 있다[22,23]. 플라스틱은 종류에 따라 발열량이 다르며 PP 발열량은 약 46 MJ kg⁻¹으로, PS 발열량 41.4 MJ kg⁻¹, PET 발열량 25.6 MJ kg⁻¹ 등과 비교하여 상대적으로 높은 발열량을 가지고 있는 것으로 알

려져 있다[24,25]. 또한 PP 열분해 후 액상연료로 전환되는 양이 많으며, 앞선 연구 중 오일 분석 결과 C₉ 탄화수소가 가장 많이 검출되는 것을 알 수 있었다[26-28]. 촉매 열분해는 무촉매 열분해에 비해 폐플라스틱을 가솔린, 디젤과 같이 상대적으로 탄소 수가 적은 탄화수소로 분해하여 액상연료 품질을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[3,22,26]. 이 중 Mn 산화물을 비롯한 전이금속 산화물을 촉매로 활용하여 탄화수소 열분해 시, 잔여물이 감소하고 생성물 내 액상 연료와 열분해 가스 함량이 증가하는 것으로 확인되었으며[29], Mn을 포함한 금속 산화물을 탄화수소 열분해용 촉매로 개발하고자 한 연구들이 진행되어온 것으로 확인되었다[30,31].

본 연구는 ‘열매체 및 가스 순환형 열분해 시스템’ 중 폐플라스틱 열분해 성능 평가를 위한 기초연구로, sand에 Mn을 담지한 Mn/sand 혼합물을 촉매로 활용한 PP 열분해 실험을 수행하였다. 또한 촉매 담지 여부에 따른 성능 변화를 확인하기 위해, 앞선 연구에서 수행된 sand를 단독으로 활용한 PP 무촉매 열분해 후 얻어진 결과를 활용하였다[32]. 냉각기를 통해 냉각, 응축되어 생성된 액체 생성물은 액상 오일로 명명하며 응축되지 않은 배출 가스는 열분해 가스, 열분해 후 생성된 wax 성분들과 고체 성분으로 존재하는 char를 잔여물이라 명명하였다. 일반적으로 C₄-C₁₂ 사이 탄화수소는 휘발유, C₈-C₂₁ 사이 탄화수소는 경유를 의미하며[33], 본 연구에서는 휘발유 내 가장 많이 함유된 C₆-C₉와 경유에 가장 많이 함유된 C₁₀-C₁₂ 범위 내 탄화수소 위주로 열분해 오일 분석 결과를 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

2.1.1 대상 시료

본 연구에서 PP(Sigma Aldrich, CAS: 9003-07-0, density: 0.9 g/mL)를 열분해 플라스틱 시료로 이용하였으며 열중량 분석기(TGA N-1000, SCINCO)를 이용하여 온도에 따른 시료의 열적 거동을 확인하였다. 먼저 150 mL min⁻¹의 유량으로 질소를 열중량 분석기 내부에 흘려 질소 분위기를 형성하고 시료 30 mg와 공간속도 30,000 h⁻¹에 해당하는 촉매를 함께 넣고 40 °C min⁻¹의 속도로 800 °C까지 온도를 증가시켜 무게 변화를 측정하여 시료 열분해 온도와 감량 속도를 측정하였다.

위에서 활용된 공간속도는 Equation (1)과 같다.

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

이 때, Q는 운반기체 유량(mL min^{-1}), V는 촉매 부피(mL)를 각각 나타낸다.

2.1.2 Mn/sand 혼합물 촉매

유동층 반응기 내 열매체 물질로 주로 활용되는 sand에 Mn를 각각 5, 10 wt%로 담지한 물질을 본 연구에서 촉매로 활용하였다. 앞선 연구와 같이 sieve를 이용하여 sand를 입자 크기에 따라 분리한 후, 300~425 μm 범위의 sand를 사용하였다 [32]. 분리된 sand는 5, 10 wt%에 해당하는 Mn과 함께 총량 20 g에 맞춰 섞고 DI water 40 ml에 넣었다. 회전농축증발기 (Rotary Evaporator)를 통해 DI water를 증발시키고 물질들을 혼합하였다. 마지막으로, 100°C에서 24 h 동안 추가로 건조하고 650°C에서 4 h 하소하여 Mn/sand 촉매를 준비하였다.

2.2 촉매 특성 분석

입자 및 기공 크기 분석장치(Particle and pore size analysis system, UPA-150)를 이용하여 Mn/sand 촉매 표면적을 확인하였다. 질소 흡-탈착법을 통해 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 진행하였으며, BET법을 이용하여 표면적을 계산하였다. 또한, 기공 크기 측정은 BJH(Barrer-Joyner-Teller) 방법으로 계산하였다.

X선 회절분석기(X'pert Pro Powder, Malvern PANalytical)를 이용하여 Mn/sand 혼합물 촉매의 상 및 결정 구조를 확인하였다. 2theta (2θ)는 30~85°에서 분석을 진행하였으며 JCPDS database 프로그램을 이용하여 데이터를 분석하였다.

열전도도 검출기(TCD)가 장착된 승온환원분석기(TPR, BELCAT-M, BEL Japan, Inc.)를 이용하여 촉매 환원 특성을 분석하였다. 환원성 가스 5% H_2/Ar 를 50 mL min^{-1} 의 유량으로 주입하고 100~800°C 온도 범위에서 10°C min^{-1} 승온 조건으로 분석하였다. 얻어진 피크(peak) 데이터는 분석 프로그램 (Chemmaster, BELCAT-M)을 이용하여 촉매 환원 온도를 확인하였다.

2.3 평가 방법

Figure 1과 같이 열분해 반응기는 수직 방향으로 설치하였으며 이는 앞선 연구에서 활용된 실험 장비와 동일하다[32]. 장비 내 반응기는 열분해 반응기와 촉매 반응기로 구성하였다. 열분해 반응기에는 PP, 촉매 반응기에는 촉매를 넣고 반응기 내부에 질소를 흘려 질소 분위기를 형성하였다. 이후, 온도를 상승시키고 열분해 반응기를 촉매 반응기 방향으로 이동시켜 촉매 열분해 반응을 수행할 수 있도록 설계하였다.

PP는 석영(Quartz) 도가니에 4 g을 담고, 도가니를 열분해 반응기 내에 넣었다. 촉매 반응기에 공간속도 30,000 h^{-1} 로 환산되는 양의 촉매를 각각 담고, 반응기 내부에 질소 150 mL min^{-1} 를 2 h 동안 흘려 질소 분위기를 형성하고 600°C 등온 조

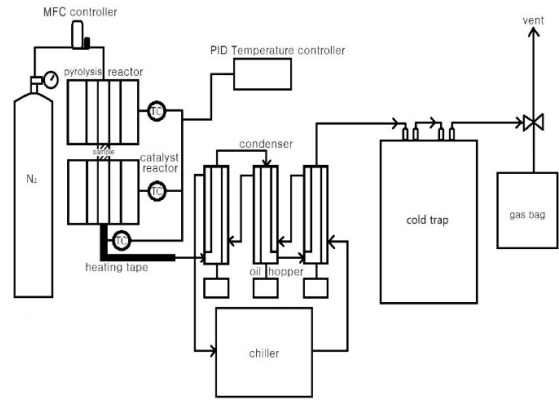


Figure 1. Schematic diagram of pyrolysis process [32].

건에서 촉매 열분해 실험을 수행하였다. 촉매 반응기 하단 부분부터 응축기 입구까지 Heating tape를 둘러 200°C로 설정하였으며, 응축기는 3개를 설치하였고 chiller를 통해 -20°C의 냉각수 세 응축기에 순차적으로 흘렸다. 촉매 반응기를 통과한 열분해 가스를 위 조건의 응축기를 통해 냉각시키고 분리된 열분해 오일을 회수하였다. 잔여물, 열분해 오일 및 가스 수율은 열분해 반응기에서 회수한 잔여물과 열분해 오일의 질량을 먼저 확인하고, 시료 초기 질량에서 둘의 합을 제외한 나머지 질량을 가스 질량으로 산출하여 각 성분의 수율을 계산하였다.

2.4 열분해 오일 분석

열분해 반응에 의해 생성된 오일 특성 확인을 위해 열분해 반응 후 회수된 열분해 오일을 기체 크로마토그래피 질량분석법 (GS/MS, GCMS QP2010 plus, Shimadzu Co.)를 통해 분석하였다. injector에서 오일이 기화되고 column (Rxi-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm , RESTEK Co.)으로 이동 및 분리된 후, MS를 통해 검출되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료 특성 분석

시료의 열적 거동 확인을 위해 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. 분석 결과는 Equation (2)를 통해 계산된 전환율을 이용하여 정리하였다.

$$X = \frac{W_i - W_f}{W_i - W_f} \quad (2)$$

이 때, X는 전환율, W_i 는 반응 초기 시료 질량, W_f 는 반응 후 시료 질량, W_n 는 반응 시작 t초 후 시료 질량을 각각 나타낸다.

Figure 2는 질소 분위기에서 40°C min^{-1} 의 승온 속도로 TGA 분석을 진행하여 온도에 따른 시료의 열중량 감소 정도와 시차열분석 및 열중량 측정(Differential Thermogravimetric Analysis, DTG) 결과를 그래프로 나타낸 것이다. PP와 sand를 혼합한 시료의 열중량 감소 구간은 460°C에서 510°C 사이로 보고되었다[32]. 다만, PP와 Mn/sand를 혼합한 시료의 열중량

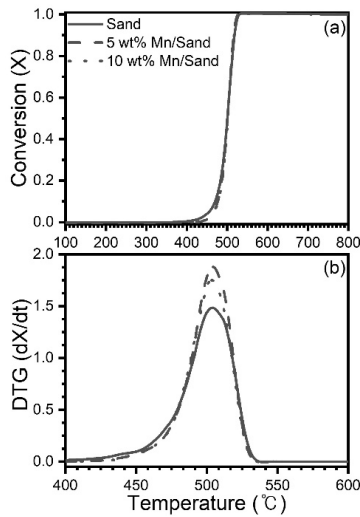


Figure 2. Thermogravimetric analysis result of mixing polypropylene and Mn/sand.

감소 구간은 Mn 함량에 상관없이 모두 약 480~510°C로 나타났다. DTG 분석 결과 PP와 sand 혼합물은 약 505°C, PP 및 Mn/sand 혼합물의 최고 분해 온도는 Mn 함량 증가에 따라 각각 약 503.8°C와 502.3°C로 확인되었다. 정리하면, PP 무촉매 열분해와 비교하여 Mn/sand와 PP 혼합물의 열분해 반응 시작 온도가 상승하나 Mn 함량과 비례하여 최고 분해 온도가 점차 감소되는 것을 확인하였다. 이는 Mn 함량에 따라 PP 열분해 반응 속도가 점차 증가되는 것으로 판단된다. Mn을 sand에 담지하여 촉매로 활용하는 경우 열분해 실험 조건인 600°C에서 Mn을 촉매로 활용할 경우 PP 열분해 반응성이 증가될 것으로 예측된다.

3.2 촉매 특성 분석

3.2.1 비표면적 특성분석

촉매의 비표면적 특성 분석 후 BET 비표면적, 총 공극 부피, 그리고 공극 크기를 Table 1에 나타냈다. 앞선 연구 결과에 따르면, sand는 BET 비표면적과 총 공극 부피, 그리고 공극 크기가 각각 1.14 m² g⁻¹, 0.0018 cm³ g⁻¹, 6.27 nm로 확인되었다[32]. 5 wt% Mn/sand는 비표면적 1.57 m² g⁻¹, 총 공극 부피 0.0027 cm³ g⁻¹, 공극 크기 6.92 nm, 10 wt% Mn/sand는 비표면적 1.31 m² g⁻¹, 공극 부피 0.0028 cm³ g⁻¹, 그리고 공극 크기 8.50 nm로 확인되었다. Mn/sand 혼합물들은 sand에 비하여 비표면적, 공

Table 1. Properties of sand and Mn (5 wt%, 10 wt%)/sand catalysts

Catalyst	BET Surface Area [m ² g ⁻¹]	Total Pore Volume [cm ³ g ⁻¹]	Pore Size [nm]	Reference
Sand	1.14	0.0018	6.27	[32]
5 wt% Mn/sand	1.57	0.0027	6.92	
10 wt% Mn/sand	1.31	0.0028	8.50	

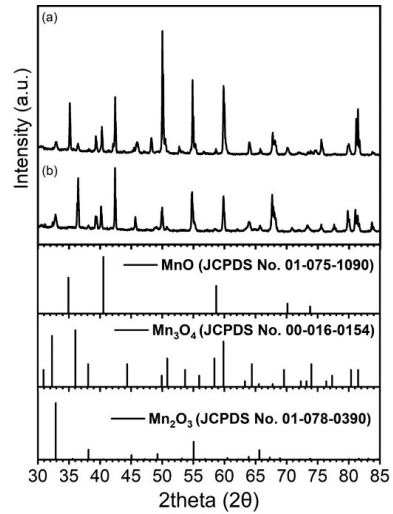


Figure 3. XRD patterns of Mn/sand catalyst: (a) 5 wt% Mn/sand, (b) 10 wt% Mn/sand.

극 부피 및 공극 크기가 증가하였으며, 이 중 5 wt% Mn/sand가 가장 큰 비표면적을 가졌고 10 wt% Mn/sand가 가장 큰 총 공극 부피와 공극 크기를 갖는 것으로 확인되었다.

3.2.2 X선 회절 분석

Mn/sand 혼합물 촉매 상 확인을 위해 X선 회절분석(X-Ray Diffraction analysis, XRD)을 실시하였다. 5 wt% Mn/sand 및 10 wt% Mn/sand XRD 분석 결과를 Figure 3에 나타냈다. 실험에서 활용된 sand는 대부분 SiO₂로 구성되어 있는 것으로 보고되었다[32]. 5 wt% 및 10 wt% Mn/sand 혼합물 내 Mn은 MnO (JCPDS No. 01-075-1090), Mn₃O₄ (JCPDS No. 00-016-0154), 그리고 Mn₂O₃ (JCPDS No. 01-078-0390) 상으로 존재하는 것을 확인하였다.

3.2.3 H₂-승온환원 분석

Mn/sand 촉매의 환원 반응성 확인을 위해 5% H₂/Ar을 주입하여 H₂-승온환원(Hydrogen-Temperature Programmed Reduction, H₂-TPR) 분석을 수행하였으며, sand 및 Mn/sand 혼합물들의 환원 반응성을 Figure 4에 비교하여 나타냈다.

앞선 연구 결과에 따르면, 동일 반응 조건에서 Sand는 2개의 환원 피크가 408.0°C 및 644.0°C에서 각각 발생한 것으로 보고되었다[32]. Mn/sand 혼합물은 총 4개 피크가 발생하는 것으로 확인되었으며, 5 wt% Mn/sand 혼합물은 451.5°C, 521.6°C, 628.3°C, 670.4°C에서 발생하였고, 10 wt% Mn/sand 혼합물은 436.9°C, 502.8°C, 611.7°C, 694.1°C에서 발생한 것으로 확인되었다. 정리하면, sand 및 Mn/sand 혼합물의 환원 온도 구간은 크게 약 300~550°C 그리고 약 600~700°C 두 개 구간에서 뚜렷한 피크가 발생하는 것으로 확인되었다. 300~550°C 사이에서 발생한 피크는 Mn 함량에 따라 피크 면적이 점차 증가하고 피크 온도가 감소하였다. Cheon et al.[34]은 지지체 내 Mn 담지량 증가에 따라 2개의 뚜렷한 환원 피크가 나타나고 피크 온도가 점차 낮아진다고 보고하였다. 또한 앞선 연구 결과들에 따

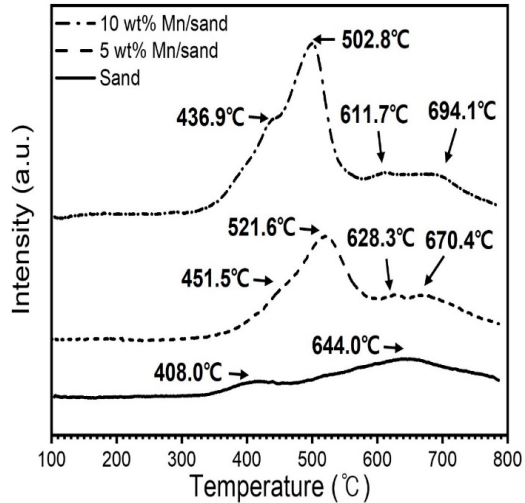


Figure 4. TPR analysis using 5% H₂/ArforsandandMn/sand.

르면, 해당 피크는 Mn 산화물의 환원을 의미하고 Mn⁴⁺ (MnO₂), Mn³⁺ (Mn₂O₃) → Mn³⁺, Mn²⁺ (Mn₃O₄) → Mn²⁺ (MnO) 순으로 환원된다는 것을 보고하였다[35-38]. 600~700°C에서 발생하는 피크는 Mn 함량이 증가할수록 전체 피크 중 차지하는 면적이 점차 감소하고 피크 온도 차가 점차 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 Mn/sand 내 Mn계 물질들이 300~550°C 온도 범위에서 형성되는 피크에 영향을 주지 않으며 600~700°C 온도에서 형성된 피크는 sand에 의해 형성된 피크로 면적 감소에 따라 점차 분리되는 것으로 판단된다. 종합하면, Mn 담지 촉매의 피크 발생 온도가 열분해 반응 수행 온도 조건과 유사하며 Mn 함량이 증가할수록 환원 피크 온도가 낮아졌고, 면적도 증가하여 전체 환원되는 Mn 양이 증가한 것을 확인하였다. 이는 Mn을 촉매로 활용하여 PP 열분해를 수행할 시, Mn 촉매가 PP와 반응하여 PP를 낮은 탄소 수의 탄화수소로 산화 또는 열분해 시키는 촉매 작용이 활발히 일어날 것으로 예측된다.

3.3 촉매를 이용한 PP 열분해 반응

3.3.1 Mn/sand 촉매 열분해 후 생성된 물질 수율

PP 무촉매 열분해 및 Mn/sand를 촉매로 활용한 PP 촉매 열분해 반응 후 생성된 잔여물, 액상 오일 및 열분해 가스 무게비를 Figure 5에 나타냈다. Sand를 이용한 무촉매 열분해 반응 후 얻어진 생성물 무게비는 앞선 연구 결과를 따른다[32]. 또한, Mn/sand를 활용하여 PP 촉매 열분해를 수행한 후 생성된 물질들의 무게비와 함께 Table 2에 정리하여 나타냈다. Sand를 이용한 PP 열분해를 한 경우, 전체 생성물 중 잔여물 20.02 wt%, 액상 오일 및 열분해 가스가 각각 56.78 wt%, 23.19 wt% 생성된 것으로 보고되었다. 5 wt% Mn/sand와 10 wt% Mn/sand를 촉매로 활용하여 열분해 실험을 진행한 경우, Mn 함량 증가에 따라 잔여물이 각각 7.59 wt%, 3.51 wt%로 줄어들었다. 또한 PP 무촉매 열분해와 비교하여, Mn 함량 증가에 따라 생성된 액상 오일 양이 각각 62.06 wt%, 65.02 wt%로 증가된 것을 확인하였다. 열분해 가스는 5 wt% Mn/sand 활용한 PP 촉매 열분

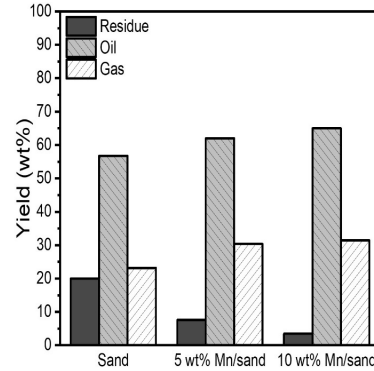


Figure 5. The yield of products as sand and Mn/sand catalysts type.

Table 2. Yield of products using sand and Mn (5 wt%, 10 wt%)/sand catalysts

Catalyst	Product			Reference
	Residue [wt%]	Oil [wt%]	Gas [wt%]	
Sand	20.02	56.78	23.19	[32]
5 wt% Mn/sand	7.59	62.06	30.35	
10 wt% Mn/sand	3.51	65.02	31.47	

해 생성물 중 30.35 wt%, 10 wt% Mn/sand를 활용한 경우 31.47 wt%가 생성된 것으로 확인되었다. Imtiaz Ahmad et al. [29]은 무촉매 열분해와 비교하여 Mn 등 금속 산화물이 촉매로 활용하여 PP 열분해를 진행하였을 때 생성물 내 잔여물 감소와 동시에 액상 오일 및 열분해 가스 수율이 증가되었다고 보고하였다. 이는 본 실험 수행 결과가 앞선 연구 결과와 경향이 일치하는 것으로 확인되었다.

3.3.2 Mn/sand 촉매 열분해 후 생성된 오일 내 탄화수소 조성비

Mn/sand를 활용한 PP 촉매 열분해 반응 수행 후 생성된 액상 오일을 회수하고 GC/MS 분석을 통해 탄화수소 조성비를

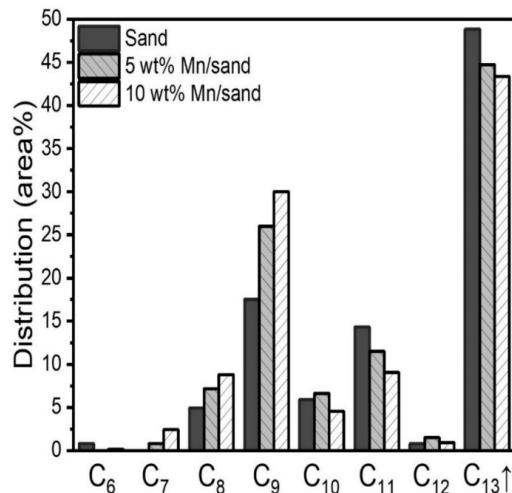
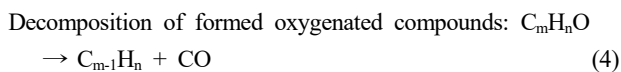
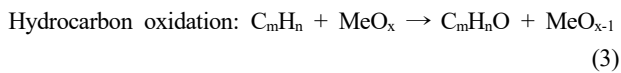


Figure 6. Oil components over sand and Mn/sand catalysts.

Table 3. Oil component expressed in terms of carbon number of the generated product after polypropylene pyrolysis using sand and Mn (5 wt%, 10 wt%)/sand catalysts

Catalyst	Carbon number (area%)										Reference
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₆ -C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₃ ↑	
Sand	0.81	0	4.91	17.55	23.27	5.91	14.31	0.79	21.01	48.84	[32]
5 wt% Mn/sand	0	0.78	7.16	26.02	33.96	6.63	11.49	1.48	19.60	44.75	
10 wt% Mn/sand	0.14	2.4	8.81	29.99	41.34	4.54	9.05	0.94	14.53	43.38	

확인하였다. Sand를 단독으로 활용한 PP 무촉매 열분해 후 생성된 오일의 탄화수소 조성비는 앞선 연구 결과를 따르며, Figure 6와 Table 3에 같이 정리하여 나타냈다[32]. 먼저 sand를 단독으로 활용한 PP 열분해의 경우 액상 오일 내 C₆-C₉ 탄화수소 면적비는 23.27%로 보고되었고, 5% Mn/sand와 10 wt% Mn/sand를 활용하여 PP 열분해를 수행한 경우, 각각 33.96%와 41.34%로 확인되었다. 또한 무촉매 열분해 수행 시 C₁₀-C₁₂과 C₁₃ 이상 탄화수소 면적비는 21.01%, 48.84%로 보고되었으며, 5 wt% Mn/sand를 활용한 경우 19.60%, 44.75%, 10 wt% Mn/sand를 활용한 경우 14.53%, 43.38%로 확인되었다. 이를 종합하면, Mn 함량 증가에 따라 생성된 액상 오일 내 경유와 heavy oil 성분은 줄어들고 휘발유 성분이 증가하는 것으로 확인되었다. Ahmad et al.[29]은 Mn 함량이 일정량 이상 증가하면 액상 오일에서 열분해 가스로 전환되는 양이 증가하는 것을 확인하였고, Co 금속 산화물을 촉매로 활용하여 PP 열분해 반응을 수행한 후 생성된 액상 오일의 탄화수소 분포를 확인한 결과, 무촉매 열분해와 비교하여 C₆-C₁₂ 액상 오일 분포가 15.16%에서 60.18%로 크게 증가한 것으로 보고하였다. 또한, Wang et al.[39]은 Fe 및 Mn 금속 산화물 촉매를 통한 heavy oil 업그레이딩 연구를 수행하였는데, Equation (3), Equation (4)와 같이 탄화수소가 금속 산화물의 산소와 반응하여 산화되고, 산화된 화합물 내 탄소와 산소가 결합하여 일산화탄소로 배출되어 낮은 탄소 수의 탄화수소로 전환되는 반응 과정을 통해 heavy oil이 상대적으로 가벼운 탄화수소로 전환된다는 것을 서술하였다.



종합하면, Mn 촉매를 통해 PP 열분해를 수행할 경우, Mn 산화물 내 산소가 생성되는 액상 오일 내 heavy oil을 산화시키고 산화된 화합물 내 산소와 탄소가 일산화탄소로 열분해 되어 낮은 탄소 수를 지닌 탄화수소, 즉 휘발유 선택도를 높인 것으로 판단된다.

4. 결 론

PP를 시료로 이용하여 플라스틱 촉매 열분해 실험을 수행하

였다. XRD 분석 결과, Mn/sand 내 Mn은 각각 Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO이 존재하는 것으로 확인되었다. TGA 분석 결과, PP 및 sand 혼합물과 비교하여 PP 및 Mn/sand 혼합물 열분해 반응 시작 온도가 상승한 것으로 확인되었다. 다만, Mn 담지 및 함량 증가에 따라 PP 열분해 속도가 점차 증가하였다. TPR 분석 결과, 앞선 연구들과 같이 Mn/sand에서 Mn이 300~550°C 온도 범위에서 MnO₂를 기점으로, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄를 거쳐 MnO로 환원되며 Mn 함량 증가에 따라 환원 피크 온도가 낮아지는 것을 확인하였다. Mn/sand를 촉매로 이용하여 PP 촉매 열분해 실험을 수행한 후, 생성된 잔여물, 액상 오일, 열분해 가스의 양을 확인하고 액상 오일 내 탄화수소 조성비를 GC/MS 분석을 통해 확인하였다. 무촉매 열분해와 비교하여 Mn/sand 활용 PP 촉매 열분해 시, 생성물 내 잔여물이 감소하고 액상 오일 및 열분해 가스가 증가하였다. 액상 오일 내 탄화수소 조성비의 경우, Mn 함량 증가에 따라 액상 오일 내 C₆-C₁₂ 분포가 점차 증가하였다. 위 결과에 따라, PP 촉매 열분해를 통한 휘발유 생성에 Mn 촉매 활용이 적합한 것으로 판단된다.

References

1. Sriningsih, W., Saerodji, M. G., Trisunaryanti, W., Armunanto, R., and Falah, I. I., "Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo metals," *Procedia Environ. Sci.*, **20**, 215-224 (2014).
2. Park, K.-B., Jeong, Y.-S., and Kim, J.-S., "Activator-assisted pyrolysis of polypropylene," *Appl. Energy*, **253**, 113558 (2019).
3. Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., and Aroua, M. K., "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Convers. Manage.*, **115**, 308-326 (2016).
4. Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., and Yoshikawa, K., "Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors," *Energy Procedia*, **47**, 180-188 (2014).
5. Geyer, R., Jambeck, J. R., and Law, K. L., "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, **3**(7), e1700782 (2017).
6. Kim, H.-W., Um, N., Park, Y.-S., Lee, Y., and Kim, K.-H., "A Study on the Status and Policy Direction of Collection and Recycling of Waste Plastics," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **35**(6), 471-480 (2018).

7. Park, S.-W., "Waste Policy in the Era of the SDGs: Enactment and Revision Trend of the Plastic Act of EU and Japan," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(3), 214-224 (2021).
8. Park, S.-W. and Park, S.-Y., "Waste Policy in the Era of SDGs: Implementing Plastic Circulation," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(3), 185-199 (2021).
9. Choi, J. W., Yun, S. Y., Cho, W., Kim, J. Y., Kim, S. H., and Lee, J.-Y., "A Study on the Technology to Convert Plastic to Oil Resources using Hydrothermal Liquefaction (HTL)," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(1), 20-25 (2021).
10. Lee, J. W., Kim, J.-K., Jeon, H., and Kim, M.-Y., "Study on the Application of Environmental Assessment of Recycling of Domestic Waste Plastic Pyrolysis Oil for Naphtha Utilization," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(5), 418-430 (2022).
11. Jeon, I.-S., Hwang, S.-J., Park, J.-H., Jang, Y.-C., Kwon, Y., and Kim, B., "Comparative Analysis for Policy Measures on Single-Use Plastic Management between Korea and Japan," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(4), 376-388 (2022).
12. Park, G. and Na, C.-K., "Plastic Waste Recycling: Preparation of Sulfonated Polystyrene Fibers and Cu²⁺ Adsorption Capacity," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(4), 308-314 (2022).
13. Choi, J.-S., Suh, B.-Y., Kim, D.-Y., and Min, D.-K., "A Study on the Reorganization Plan of PROs according to the Expansion of EPR Items for Plastic Products," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(1), 10-16 (2022).
14. Jang, Y., Son, M., and Park, J. Y., "Plastics Flow Analysis for Korea, 2017-2019," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(3), 194-206 (2022).
15. Kim, Y.-J. and Lee, H. S., "Consideration on the Effect of Marine (micro)Plastics on the Climatic Factor," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(5), 377-386 (2021).
16. Cho, S., Choi, J., Kang, Y., Jeon, T., and Um, N., "Analysis of Microplastics in by-products from Waste Recycling Treatment Facilities in Korea," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(3), 239-255 (2022).
17. Kim, Y.-J., "Adsorption Properties of Hydrophobic Organic Pollutants to Marine Plastic Wastes and Their Role as Transport Media," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(3), 185-193 (2022).
18. Kiran, N., Ekinici, E., and Snape, C., "Recycling of plastic wastes via pyrolysis," *Resour. Conserv. Recycl.*, **29**(4), 273-283 (2000).
19. Miandad, R., Barakat, M., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I., and Nizami, A., "Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **119**, 239-252 (2017).
20. Piao, G., Aono, S., Kondoh, M., Yamaguchi, M., Yamazaki, R., Fujima, Y., and Mori, S., "Combustion test of refuse derived fuel in fluidized bed," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**(4), 624-628 (1999).
21. Park, J., Yu, S., Kim, H., Ryu, C., Kim, J., Lee, J., and Heo, J., "Characteristics of Flame Front Propagation in a Fixed Bed of Marine Plastic SRF Cofired with Wood Pellets," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **39**(2), 117-126 (2022).
22. Miandad, R., Barakat, M., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., and Nizami, A., "Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review," *Process Saf. Environ. Prot.*, **102**, 822-838 (2016).
23. You, Y.-S., Kim, M.-K., Park, M.-J., and Choi, S.-W., "Development of oxo-biodegradable bio-plastics film using agricultural by-product such as corn husk, soybean husk, rice husk and wheat husk," *Clean Technol.*, **20**(3), 205-211 (2014).
24. Gug, J., Cacciola, D., and Sobkowicz, M. J., "Processing and properties of a solid energy fuel from municipal solid waste (MSW) and recycled plastics," *Waste Manage.*, **35**, 283-292 (2015).
25. Subramanian, P., "Plastics recycling and waste management in the US," *Resour. Conserv. Recycl.*, **28**(3-4), 253-263 (2000).
26. Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M., Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpou, R. A., and Nizami, A.-S., "Catalytic pyrolysis of plastic waste: moving toward pyrolysis based biorefineries," *Front. Energy Res.*, **7**, 27 (2019).
27. Kim, Y.-M., Lee, B., Han, T. U., Kim, S., Yu, T.-U., Bang, B. Y., Kim, J.-S., and Park, Y.-K., "Research on pyrolysis properties of waste plastic films," *Appl. Chem. Eng.*, **28**(1), 23-28 (2017).
28. Dawood, A. and Miura, K., "Catalytic pyrolysis of γ -irradiated polypropylene (PP) over HY-zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity," *Polym. Degrad. Stab.*, **76**(1), 45-52 (2002).
29. Ahmad, I., Khan, M. I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., and Ahmad, W., "Influence of metal-oxide-supported bentonites on the pyrolysis behavior of polypropylene and high-density polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**(1), 41221 (2015).
30. Kolts, J. H., "Olefin production over catalytic oxides of Mn and at least one of Nb and a lanthanide," U.S. Patent No. 4,579,997 (1986).
31. Kolombos, A. J., McNeice, D., and Wood, D. C., "Olefins production by steam cracking over manganese catalyst," U.S. Patents No. 4,087,350 (1978).
32. Kim, S. H., Lee, R., and Sohn, J. M., "A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Ni/sand," *Clean Technol.*, **27**(3), 232-239 (2021).
33. Pitz, W. J., Cernansky, N. P., Dryer, F. L., Egolfopoulos, F. N., Farrell, J. T., Friend, D. G., and Pitsch, H., "Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels," *SAE Transactions*, **116**, 195-216 (2007).
34. Cheon, T.-J., Kim, H. J., and Choi, S.-W., "Toluene Catalytic

- Oxidation by Manganese Oxide:(I) Activity and Characterization,” *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **21**(2), 161-168 (2005).
35. Torres, J. Q., Giraudon, J.-M., and Lamonier, J.-F., “Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnO_x catalysts,” *Catal. Today*, **176**(1), 277-280 (2011).
36. Kapteijn, F., Singoredjo, L., Andreini, A., and Moulijn, J., “Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia,” *Appl. Catal., B*, **3**(2-3), 173-189 (1994).
37. Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z., and Han, Y.-F., “Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 catalysts,” *Catal. Today*, **131**(1-4), 477-482 (2008).
38. Fei, J., Sun, L., Zhou, C., Ling, H., Yan, F., Zhong, X., Lu, Y., Shi, J., Huang, J., and Liu, Z., “Tuning the synthesis of manganese oxides nanoparticles for efficient oxidation of benzyl alcohol,” *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 1-9 (2017).
39. Wang, D., Jin, L., Li, Y., Wei, B., Yao, D., and Hu, H., “Upgrading of vacuum residue with chemical looping partial oxidation over Fe-Mn mixed metal oxides,” *Fuel*, **239**, 764-773 (2019).