(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0002793
(43) 공개일자 2019년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 7/00 (2006.01) *C08J 11/16* (2006.01)
C08J 11/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 7/006 (2013.01)
B01J 29/084 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0082770
(22) 출원일자 2017년06월29일
심사청구일자 2017년06월29일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
서울시립대학교 산학협력단
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)
(72) 발명자
김영민
강원도 춘천시 동면 삭주로 231, 101동 1002호(두산위브아파트)
박영권
서울특별시 강동구 동남로79길 26 102동 502호 (고덕동,고덕I-PARK아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장낙용, 최병철, 이현송

전체 청구항 수 : 총 12 항

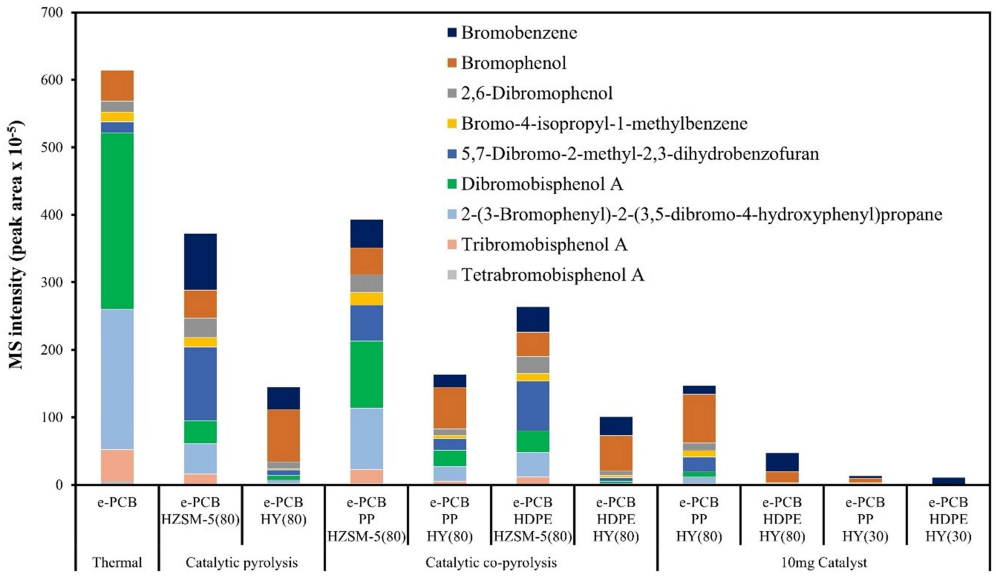
(54) 발명의 명칭 **제올라이트를 이용한 e-PCB와 플라스틱의 동시-촉매 열분해**

(57) 요 약

본원 발명은 HZSM-5 또는 HY 제올라이트 촉매를 이용하여 에폭시 인쇄된 전자회로 기판 (e-PCB)과 HDPE (고밀도 폴리에틸렌, high density polyethylene) 또는 PP (폴리프로필렌, polypropylene)를 동시에 열분해하고 이를 통해서 연로 또는 화학 반응의 원료로 사용할 수 있는 오일을 회수하는 반응에 관한 것이다.

본원 발명은 PCB 분해에서 나타나는 큰 문제점인 브롬화 화합물의 양을 대폭 줄인 열분해 오일을 제공하여, 상기 열분해 오일이 연료 또는 화학 반응의 원료로 실질적으로 사용할 수 있게 하였다. 또한, 본 발명은 촉매의 포어 크기, 산성도를 선택함으로써 생성되는 열분해 오일의 페놀 또는 BTX의 양 또는 선택도를 조절할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 29/40 (2013.01)
C08J 11/16 (2013.01)
C08J 11/20 (2013.01)
C08J 2423/06 (2013.01)
C08J 2423/12 (2013.01)
C10G 2300/4093 (2013.01)
C10G 2300/70 (2013.01)
(72) 발명자
김승도
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호(서초동, 삼풍아파트)
한태욱
서울특별시 동대문구 장한로12길 40, 101동 404호(장안동, 우성3차아파트)
이형원
서울특별시 동대문구 약령시로 154, 3동 1503호(청량리동, 미주아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017DG0450101
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 사회맞춤형 산학협력선도대학(LINC) 육성사업
연구과제명 사회맞춤형 산학협력선도대학(LINC) 육성사업
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711052448
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인연구지원사업(중견연구)
연구과제명 폐바이오매스와 폐플라스틱의 혼합열분해를 통한 바이오오일 개질
기 여 율 1/2
주관기관 서울시립대학교
연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

무산소 분위기에서의 PCB 열분해 방법에 있어서,

고분자와 제올라이트 촉매를 사용하여 열분해 생성물에서 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 열분해 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PCB는 에폭시 인쇄되고 난연성 브롬화 물질을 포함하는 PCB인 열분해 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 폴리프로필렌(PP)인 열분해 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 촉매의 SiO_2/Al_2O_3의 몰 비율이 20 내지 90인 열분해 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제올라이트 촉매는 HZSM-5(80), HY(80), HY(30) 중 적어도 하나 이상인 열분해 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제올라이트 촉매는 HY(30)인 열분해 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 PCB:상기 고분자:상기 제올라이트 촉매의 중량 혼합비는 10:2~100:2~100인 열분해 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 PCB:상기 고분자:상기 제올라이트 촉매의 중량 혼합비는 10:10:50~100인 열분해 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 방법은 열분해로 생성되는 코크 또는 촤에 상기 브롬화 화합물을 모음으로써 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 열분해 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지의 종류, 상기 제올라이트 촉매의 포어 크기 및 산성도를 조절함으로써, 열분해 생성물에서 페

놀 또는 BTX의 양 또는 선택도를 조절하는 열분해 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 열분해 방법에 의해서 생성되는 열분해 오일.

청구항 12

제11항의 오일을 포함하는 연료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제올라이트를 이용한 e-PCB (e-printed circuit board)와 플라스틱의 동시-촉매 열분해 (co-pyrolysis)에 관한 것으로서, 구체적으로는 HZSM-5 또는 HY 제올라이트 촉매를 이용하여 에폭시 인쇄된 전자회로 기판 (e-PCB)과 HDPE (고밀도 폴리에틸렌, high density polyethylene) 또는 PP (폴리프로필렌, polypropylene)를 동시에 열분해하고 이를 통해서 연료 또는 화학 반응의 원료로 사용할 수 있는 오일을 회수하는 반응에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유엔환경프로그램 (UNEP, 2009)에 따르면 전 세계적으로 연간 2,000~5,000만톤의 전자제품 폐기물 (waste electric and electronic waste, 이하 'WEEE')이 발생하는 것으로 예측되며, 이들 제품의 교체 주기가 점점 더 짧아짐에 따라 해당 폐기물의 양도 더 늘어날 것으로 예상된다. 이러한 문제점에 대응하기 위해서 WEEE에 대한 바람직한 처리 기술 개발이 필요하며, 특히 인쇄 회로 기판 (Printed Circuit Board, 이하 'PCB')의 재활용은 가장 시급하게 선결되어야 할 문제이다.

[0003] 대부분의 전자제품에 사용되는 PCB는 전기 및 전자제품의 특성상 필요한 난연성 때문에 브롬화 에폭시 수지 또는 TBBA (tetrabromobisphenol A)와 같은 브롬 계 난연제를 사용하고 있다. 브롬화 HIPS (High Impact PolyStyrene)를 포함하는 브롬 계 수지는 인간의 건강에 악영향을 미칠 수 있으나, 이에 대한 뚜렷한 재활용 기술은 아직까지 마련되지 않았다.

[0004] 한편, 현재 많은 양의 WEEE가 선진국에서 개발도상국 등으로 재활용이라는 명목으로 수출되고 있지만 실상은 폐기물로 매립되고 있다. 이러한 브롬 계 난연제를 포함하는 PCB 포함 전자제품은 매립 후 해당 지역의 토양이나 지하수를 오염시키는 추가의 오염원이 된다는 문제점이 있다 (Sepulveda 외, 2010; Zhang 외, 2012).

[0005] PCB에 내장된 구리, 칼슘, 철, 니켈, 아연, 알루미늄, 금 등의 금속을 재활용하기 위한 연구는 오래전부터 시도되어 왔으며, 이미 많은 곳에서 산업적으로 적용되고 있다(Hoffmann, 1992; Eswaraiah et al., 2008). 그러나 상대적으로 높은 회수 비용 때문에 여전히 많은 PCB가 매립 및 소각과 같은 종래의 방법으로 처리되고 있다.

[0006] 열가소성 또는 열경화성 수지를 재활용하는 대표적인 기술로서 비활성기체 또는 무산소 분위기의 열분해를 통해 오일을 회수하는 방법이 있다. 이러한 열분해 기술을 PCB에 적용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 특히 PCB 열분해 기술은 오일뿐만 아니라 PCB에 내장된 금속도 같이 회수할 수 있는 장점으로 인해서 유망한 기술로 전망된다 (Hall and Williams, 2007).

[0007] 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 PCB 열분해 경우 브롬화 오일이 발생할 수 있으며, 이러한 물질들의 독성으로 인한 제약 때문에 금속 산화물 또는 제올라이트와 같은 신규 촉매의 개발을 통해서 브롬화 화합물의 함량을 최소화할 필요가 있다 (Terakado et al., 2013, Shen et al., 2016; Ma et al., 2016).

[0008] Terakado et al. (2013)은 e-PCB의 열분해시 금속 산화물 촉매를 이용한 브롬의 고정화 연구를 수행하였으며, 브롬화염 또는 산화브롬의 형성을 통해서 브롬 함유 화합물이 제거됨을 파악하였다.

[0009] Blazo et al. (2004)은 열분해시 제올라이트계 촉매를 사용함으로써 PCB 열분해 오일에서 브롬 화합물의 농도를 낮출 수 있다는 것을 파악하였다.

[0010] 최근, Wu et. al. (2014)는 폐 PCB와 중국 전나무 톱밥을 동시에 사용하여 진공 열분해를 수행할 경우 부가가치가 높은 브롬화 방향족 화합물이 증가된다는 것을 밝혀냈다.

[0011] 이와 같이 지금까지 제안된 촉매를 통한 PCB의 열분해는 브롬화 화합물의 발생량을 줄일 수 있었으나, 여전히

환경적으로 요구하는 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

[0012] 한편, 다양한 고분자 수지의 열분해 거동에 대해 연구를 통해서 고분자 수지의 열분해는 대상물질인 고분자 수지, 촉매 등에 의해서 반응 효율이 크게 변동되는 것으로 조사되었다 (Muhammad et al., 2015a, 2015b). 그러나 이러한 거동에 대한 경향 또는 이론적 근거는 아직까지 마련되지 않고 있으며, 계속 다양한 조합에 대해 연구가 시도되고 있다.

[0013] 전통적으로 폐기물의 양이 많으면서 효과적인 처리법이 필요한 고분자 수지로는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 폴리 프로필렌 (PP)이 있다. 본 발명자는 현재 진행되고 있는 촉매만을 이용한 PCB의 열분해의 문제점을 해결함과 동시에 종래의 문제점으로 여전히 인식되고 있는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 폴리 프로필렌 (PP)의 열분해를 동시에 해결하기 위해서 PCB, 폴리에틸렌 (HDPE) 또는 폴리 프로필렌 (PP), 촉매를 사용한 동시 열분해를 통해서 기존의 문제를 한꺼번에 해결할 수 있음에 착안하여 본 발명을 도출하게 된 것이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Sepulveda, A., Schluep, M., Renaud, F.G., Streicher, M., Kuehr, R., Hageluken, C., Gerecke, A.C., 2010. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. Environ. Impact Assess. Rev. 30, 28-41. http://dx.doi.org/10.1016/j.eiar.2009.04.001

(비특허문헌 0002) Zhang, W.-H., Wu, Y.-X., Simonnot, M.O., 2012. Soil contamination due to e-waste disposal and recycling activities: a review with special focus on China. Pedosphere 22, 434-455. http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60030-7

(비특허문헌 0003) Hoffmann, J.E., 1992. Recovering precious metals from electronic scrap. JOM 44, 43-48. http://dx.doi.org/10.1007/BF03222275.

(비특허문헌 0004) Eswaraiah, C., Kavitha, T., Vidyasagar, S. Narayanan, S.S., 2008. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier. Chem. Eng. Process 47, 565-576. http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2006.11.010.

(비특허문헌 0005) Hall, W.J., Williams, P.T., 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resour. Conserv. Recy. 51, 691-709. http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.11.010

(비특허문헌 0006) Terakado, O., Ohhashi, R., Hirasawa, M., 2013. Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant. J. Anal. Appl. Pyrolysis 103, 216-221. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.022.

(비특허문헌 0007) Ma, C., Yu, J., Wang, B., Song, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., Sun, L., 2016. Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 61, 433-450. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.020.

(비특허문헌 0008) Shen, Y., Zhao, R., Wang, J., Chen, X., Ge, X., Chen, M., 2016. Waste-to-energy: Dehalogenation of plastic-containing wastes. Waste Manage. 49, 287-303. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.024.

(비특허문헌 0009) Terakado, O., Ohhashi, R., Hirasawa, M., 2011. Thermal degradation study of tetrabromobisphenol A under the presence metal oxide: Comparison of bromine fixation ability. J. Anal. Appl. Pyrolysis 91, 303-309. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.006.

(비특허문헌 0010) Blazso, M., 2004. In situ modification of pyrolysis products of macromolecules in an analytical pyrolyser. J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 344-352. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.034.

(비특허문헌 0011) Wu, W., Qiu, K., 2014. Vacuum co-pyrolysis of Chinese fir sawdust and waste printed circuit boards. Part I: Influence of mass ratio of reactants. J. Anal. Appl. Pyrolysis 105, 252-261.

http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.011.

(비특허문헌 0012) Muhammad, C., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2015a. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. J. Anal. Appl. Pyrolysis 113, 332-339. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.016.

(비특허문헌 0013) Muhammad, C., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2015b. Thermal degradation of real-world waste plastics and simulated mixed plastics in a two-stage pyrolysis, Catalysis reactor for fuel production. Energy Fuels 29, 2601-2609. http://dx.doi.org/10.1021/ef502749h.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 e-PCB를 열분해할 때 발생하는 브롬화 화합물의 양을 대폭 줄일 수 있는 개선된 열분해 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 제1양태는 무산소 분위기에서의 PCB 열분해 방법에 있어서, 고분자와 제올라이트 촉매를 사용하여 열분해 생성물에서 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 열분해 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제2양태는 상기 PCB는 에폭시 인쇄되고 난연성 브롬화 물질을 포함하는 PCB인 열분해 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 제3양태는 상기 고분자는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 폴리프로필렌(PP)인 열분해 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 제4양태는 상기 제올라이트 촉매의 SiO_2/Al_2O_3의 몰 비율이 20 내지 90인 열분해 방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 제5양태는 상기 제올라이트 촉매는 HZSM-5(80), HY(80), HY(30) 중 적어도 하나 이상인 열분해 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 제6양태는 상기 제올라이트 촉매는 HY(30)인 열분해 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 제7양태는 상기 PCB:상기 고분자:상기 제올라이트 촉매의 중량 혼합비는 10:2~100:2~100인 열분해 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제8양태는 상기 PCB:상기 고분자:상기 제올라이트 촉매의 중량 혼합비는 10:10:50~100인 열분해 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 제9양태는 상기 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 방법은 열분해로 생성되는 코크 또는 촤에 상기 브롬화 화합물을 모음으로써 브롬화 화합물의 농도를 낮추는 열분해 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 제10양태는 상기 고분자 수지의 종류, 상기 제올라이트 촉매의 포어 크기 및 산성도를 조절함으로써, 열분해 생성물에서 페놀 또는 BTX의 양 또는 선택도를 조절하는 열분해 방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 제11양태는 상기 열분해 방법에 의해서 생성되는 열분해 오일 및 상기 오일을 포함하는 연료를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 e-PCB를 열분해함과 동시에 HDPE 또는 PP를 동시에 열분해할 수 있는 효과가 있다. 아울러 PCB 분해에서 나타나는 큰 문제점인 브롬화 화합물의 양을 대폭 줄인 열분해 오일을 제공하여, 상기 열분해 오일이 연료 또는 화학 반응의 원료로 실질적으로 사용할 수 있게 하였다.

[0028] 또한, 본 발명은 촉매의 포어 크기, 산성도를 선택함으로써 생성되는 열분해 오일의 페놀 또는 BTX의 양 또는 선택도를 조절할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본원 발명에 사용된 촉매의 온도에 따른 암모니아 탈착 곡선(NH_3-TPD)이다.

도 2는 본원 발명의 열중량 분석에 따른 결과로서 e-PCB와 PP, HDPE, HZSM-5(80), HY(80)을 혼합한 경우의 열중량 분석에 따른 결과이다.

도 3은 본원 발명의 열중량 분석에 따른 결과로서 PP, HDPE에 각각 무촉매, HZSM-5(80), HY(80)을 혼합한 경우의 열중량 분석에 따른 결과이다.

도 4는 본원 발명의 열중량 분석에 따른 결과로서 e-PCB/PP 및 e-PCB/HDPE에 각각 HZSM-5(80), HY(80), HY(30)을 혼합한 경우의 열중량 분석에 따른 결과이다.

도 5, 6, 7은 각각 무촉매, 촉매, 촉매와 HDPE 또는 PP를 사용할 경우 열분해에서 발생하는 물질의 분석 결과이다.

도 8은 무촉매, 촉매, 촉매와 HDPE 또는 PP를 사용할 경우 열분해에서 발생하는 브롬화 물질의 분석 피크 면적이다.

도 9는 도 8에 따른 면적 결과를 합산한 그래프이다.

도 10은 각 반응 조건에 따른 방향족 화합물의 생성 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0031] <사용 화합물>

[0032] 본 발명의 실시예에 사용된 화합물은 통상의 지역 폐기물 처리장에서 입수한 PCB, 즉 e-PCB로서 에폭시 레진을 유리섬유를 사용하여 강화한 FR-4 타입의 PCB를 사용하였다. 본 발명 명세서 전반에서 e-PCB와 PCB는 혼용되어 사용되며 특별한 언급이 없는 한 PCB는 상기 에폭시 레진을 유리섬유를 사용하여 강화한 FR-4 타입의 e-PCB를 말한다.

[0033] PCB는 냉동 후 볼밀 등을 사용하여 분쇄 후 중력을 이용한 분리 도구를 사용하여 구리 등의 금속을 우선 제거하였다. 상기 금속이 제거된 PCB는 80℃에서 3시간 건조후 300㎛ 이하의 입자만을 채 등을 사용하여 선별하였다. 상기 과정을 거친 PCB는 향후 PCB 열분해의 효과를 확인하기 위하여 본원 명세서 전반에서 사용되었다. 발명의 실시예에 사용된 HDPE와 PP는 삼성화학으로부터 입수하였다.

[0034] <촉매>

[0035] 본원 발명에서 사용된 촉매는 모두 제올라이트 계통의 촉매로서 HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 80), HY (SiO_2/Al_2O_3 80), HY (SiO_2/Al_2O_3 30)을 사용하였다. 상기 촉매는 Zeolyst International로부터 구입하였다. 상기 촉매에 대한 물리화학적 특성을 분석한 결과는 아래와 같다.

[0036]

Catalyst	HZSM-5 (80)	HY (80)	HY (30)
SiO_2/Al_2O_3 mole ratio	80	80	30
Surface area (m^2/g)	425	700	780
Pore size (Å)	5.1x5.5, 5.3x5.6	7.4x7.4	7.4x7.4

[0037] 상기 표에서 알 수 있듯이 동일한 SiO_2/Al_2O_3 비율을 갖는 HZSM-5(80)과 HY(80)중 HY(80)의 포어 크기가 더 크고 표면적이 더 넓다. 상기 3개의 촉매 중 HY((30)이 가장 넓은 표면적을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0038] 도 1에 나타난 암모니아의 온도 변화에 따른 탈착 곡선으로서부터 HY(80)이 HZSM-5(80)에 비해서 약한 산성을 띄는 것을 알 수 있다.

[0039] 상기 촉매는 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis) 및 열분해-GC/MS(pyrolyzer-GC/MS) 분석 전에 대기중 550℃에서 하소과정(calcination)을 거쳤다.

[0040] <열중량 분석>

[0041] 본원 발명의 실시예에 사용된 열중량 분석 장치는 TGA Pyris 1, PerkinElmer Co., USA 제품을 사용하였으며, 열중량 분석은 다음과 같은 단계에 의해서 진행되었다.

[0042] 1) 열분해 샘플인 PCB, HDPE, PP를 각각 1mg을 혼합하여 각각 PCB/PP 또는 PCB/HDPE 2mg의 시료를 준비하는 단계;

[0043] 2) 상기 2mg의 시료를 열중량 분석기에 탑재하는 단계;

[0044] 3) 상기 시료가 탑재된 열중량 분석기에 질소 가스를 분당 60㎖ 흘려주면서 분당 20℃씩 온도를 상승하여 700℃까지 승온하는 단계;

[0045] 4) 시료를 채취해서 분석하는 단계

[0046] 상기 단계 중 촉매를 추가한 실시예의 경우는 상기 2mg의 시료에 촉매를 5mg을 추가하여 동일한 방법으로 분석을 시행하였다.

[0047] < 열분해-GC/MS 분석>

[0048] 열분해-GC/MS는 다음과 같은 단계를 통해서 진행하였다.

[0049] 1) 열분해 샘플인 PCB, HDPE, PP를 각각 1mg을 혼합하여 각각 PCB/PP 또는 PCB/HDPE 2mg의 시료를 준비하는 단계;

[0050] 2) 상기 준비된 시료를 미리 600℃로 예열된 열분해 장치(Py-3030D, Frontier Laboratories Ltd., Japan)의 중심에 위치한 샘플 컵에 투하하는 단계;

[0051] 3) 열분해 장치로부터 발생되는 기체는 GC의 주입구(분리 비율 100:1)을 통해 금속 캐필러리 컬럼(UA-5, 30 m (길이) x 0.25㎜(내경) x 0.25㎛ film)을 통과한 후 GC/MS (Agilent 7890A/7975C inert)를 사용하여 분석하는 단계;

[0052] 4) GC/MS 등에서 검출된 피크의 면적을 구하여 각 화합물의 생산량을 구하는 단계;

[0053] 상기 단계 중 촉매를 추가한 실시예의 경우는 상기 2mg의 시료에 촉매를 5mg 또는 10mg을 추가하여 동일한 방법으로 분석을 시행하였다.

[0054] <열중량 분석 결과>

[0055] 도 2, 3, 4는 본원 발명의 실시예에 따른 열중량 분석 결과이다. 도 2는 e-PCB와 PP, HDPE, HZSM-5(80), HY(80)을 혼합한 경우, 도 3은 PP, HDPE에 각각 무촉매, HZSM-5(80), HY(80)을 혼합한 경우, 도 4는 e-PCB/PP 및 e-PCB/HDPE에 각각 HZSM-5(80), HY(80), HY(30)을 혼합한 경우의 열중량 분석에 따른 결과이다.

[0056] 아래 표는 e-PCB, HDPE, PP, e-PCB/HDPE, e-PCB/PP의 경우에 대해서 최대 열분해가 일어나는 온도를 나타내고 있다.

[0057] 촉매를 사용하지 않는 e-PCB의 열분해는 250 내지 400℃에서 주로 발생한다. e-PCB는 크게 브롬화 된 화합물과 브롬화 되지 않은 화합물로 나뉘어 있기 때문에 열중량 분석에서도 크게 2개의 피크가 나타나는 것으로 보인다. e-PCB의 경우 본 시료(2mg)보다 많은 양(5mg)의 촉매가 투입되었음에도 불구하고 최대 열분해가 일어나는 온도(T_{max})가 변하지 않는 것으로 나타났다.

	Maximum decomposition temperature (T_{max}^{a}/T_{max}^{b}, ℃)		
	No Catalyst	HZSM-5(80)	HY(80)
e-PCB	333	333	333
HDPE	490	397	398
PP	464	363	343
e-PCB/HDPE	331/486	335/410	331/471
e-PCB/PP	328/470	335/491	330/431

[0058]

[0059] PCB를 이루는 주요 수지는 에폭시 레진으로서 이는 가교결합으로 구성되어 있다. 따라서 일반적인 열가소성 수지와는 달리 온도가 상승하여도 녹지 않고 바로 분해되어 기화되는 성질이 있다. 촉매에 의해서 열분해가 촉진되기 위해서는 촉매가 열분해 시료와 접촉을 이루어야 하나 PCB의 경우 가교결합이 유지됨으로써 촉매 자체의 물질전달이 지극히 어렵기 때문에 많은 양의 촉매를 투입하더라도 T_{max}가 크게 변하지 않는 것으로 해석된다.

[0060] 또한, PCB가 열분해되어 생성되는 주요 물질은 브롬화 페놀 또는 브롬화 비스페놀-A로서 상기 물질의 분자 크기가 촉매로 사용하는 제올라이트의 포어 크기보다 크기 때문에 촉매의 역할이 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 보인다.

[0061] 반면에 PCB에 HDPE 또는 PP를 혼합하여 열분해를 하는 경우에는 다른 양상을 보이고 있다. HDPE 또는 PP를 혼합하는 경우 열분해가 가장 활발하게 일어나는 T_{max}가(약 310℃ 부근)의 온도가 다소 낮아지는 것으로 관측되었다.

이는 열분해 과정 중에 PCB와 HDPE 또는 PP가 상호 영향을 미치기 때문으로 해석된다. 열가소성 수지인 HDPE 또는 PP 또는 이들의 열분해 부산물이 PCB의 에폭시 가교결합에 침투하여 PCB의 열분해를 다소가 촉진하는 것으로 해석된다. 단독으로 열분해를 수행할 경우보다 PCB를 혼합할 경우 HDPE와 PP 모두 더 낮은 온도에서 열분해가 진행되는 것으로 파악되었다.

[0062] 한편, 상기 표에서 알 수 있듯이 HDPE 및 PP 모두 촉매의 사용에 의해서 T_{max}가 대폭 낮아진 것을 알 수 있다.

이는 열분해에서 생성되는 화합물이 HZSM-5(80) 또는 HY(80) 포어에 침투 할 수 있는 크기이며 이로 인해서 촉매의 효과가 증가하는 것이기 때문으로 해석된다.

[0063] 한편, 촉매를 사용할 경우 HDPE와 PP의 열분해는 PCB에 의해서 저해되는 것으로 관측되었다. 촉매가 없을 경우에는 PCB가 긍정적인 효과를 보이고 있으나, 촉매가 있는 경우에는 부정적인 것으로 보이며, 이는 PCB의 열분해에 의해서 생성되는 촤 또는 코크에 의해서 반응이 지연되기 때문으로 보인다. 통상적으로 촤 또는 코크는 촉매의 활성부분인 포어를 막아서 촉매의 활성을 떨어트리는 것으로 알려져 있다. PCB에 의한 열분해 효율이 떨어지는 것은 상기와 같은 촉매의 활성도가 저해되는 것이 주요 원인으로 해석된다.

[0064] 한편, 하기 열분해에 의한 성분 분석을 통해서 브롬화 화합물의 생성이 가장 억제되는 기술을 도출할 수 있었다.

[0065] <열분해 물질 분석>

[0066] 도 5, 6, 7은 각각 무촉매, 촉매, 촉매와 HDPE 또는 PP를 사용할 경우 열분해에서 발생하는 물질의 분석 결과이다.

[0067] 도 5(a)는 600℃에서 PCB의 열분해 물질 분석 결과이다. 많은 양의 페놀과 비스페놀-A가 생성됨을 알 수 있으며, 이와 함께 브롬화 페놀 및 브롬화 비스페놀-A, 그리고 다양한 알킬 치환된 페놀 및 비스페놀-A가 발생됨을 알 수 있다. PCB의 열분해를 통해 다량의 페놀 및 비스페놀-A가 생성됨으로써 PCB의 열분해를 산업적으로 활용할 수 있다는 가능성을 파악하였지만, 많은 종류의 브롬화 화합물이 큰 걸림돌로 작용될 수 있다는 문제점도 동시에 알 수 있다.

[0068] 도 5(b) 및 5(c)는 각각 PCB에 PP 및 HDPE를 추가한 경우 열분해 물질 분석 결과를 나타낸다. HDPE와 PP의 열분

해에 따른 다양한 추가의 물질들이 분해됨을 알 수 있다. PCB만의 열분해에 비해서 페놀의 양이 다소 증가한 반면 비스페놀-A의 양은 감소하였지만 전반적인 PCB 열분해 생성물의 전체적인 양은 크게 변하지 않는 것으로 파악된다. 이는 브롬화 화합물에서 동일하게 나타나며 HDPE 및 PP만의 추가로는 브롬화 생성물의 변화를 기대할 수 없다는 것을 알 수 있다.

[0069] 도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 PCB와 HZSM-5(80) 및 HY(80) 촉매를 사용한 열분해 물질 분석 결과이다. 촉매를 사용하지 않았을 경우와 대비하여 전반적으로 페놀, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등의 양은 증가한 반면 비스페놀-A의 양은 감소한 것을 알 수 있다.

[0070] HZSM(80과 비교해 볼 때 HY(80)에서 더 적은 양의 브롬화 화합물이 관측되었다. 특히 HY(80)에서는 브롬화 비스페놀-A가 거의 관측되지 않았다. 이는 HZSM(80)의 포어 크기가 HY(80)에 비해서 작기 때문에 상대적으로 크기가 큰 비스페놀-A에 대한 열분해 반응 효율일 떨어졌기 때문으로 해석된다. 즉 브롬을 제거하기 위해서는 상대적으로 포어 크기가 큰 촉매를 사용하는 것이 유리한 것으로 보인다. HY(80)의 더 넓은 표면적 또한, 촉매의 활성과 연관이 있는 것으로 파악된다.

[0071] 도 7은 PCB/PP 및 PCB/HDEP를 동시에 사용할 경우 촉매의 종류에 따른 열분해 물질을 분석한 결과이다. 도 6의 결과와 유사하게 HY(80)에서 더 적은 양의 브롬화 물질이 관측되었으며, 동시에 더 적은 양의 페놀계 화합물이 생성되었다. 브롬화 화합물 생성에 대한 좀 더 명확한 비교를 위해서 브롬화 화합물만의 각 피크 면적을 계산한 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에서 각각의 번호는 아래와 같은 화합물을 나타낸다.

[0072] 1 : 브로모메탄, 2 : 브로모벤젠, 3 : 브로모페놀, 4 : 2,6-디브로모페놀, 5 : 브로모-4-이소프로필-1-메틸벤젠, 6 : 5,7-디브로모-2-메틸-2,3-디히드로벤조퓨란, 7 : 디브르모비스페놀 A, 8 : 2-(3-브로모페닐)-2-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 9 : 트리브로모비스페놀 A, 10 : 테트라브로모비스페놀 A

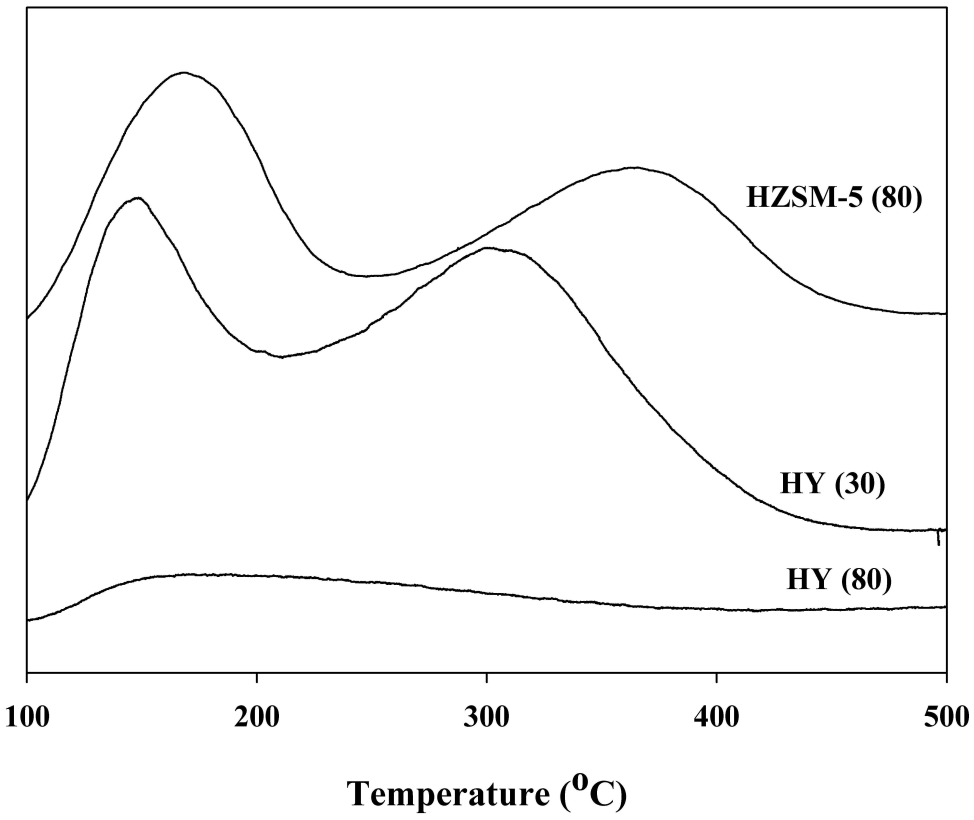
[0073] 좀 더 명확한 비교를 위해서 도 9에 각 브롬화 화합물에 대한 면적에 대한 합계를 막대 그래프로 나타내었다. 촉매를 사용한 경우는 모두 촉매를 사용하지 않을 때와 대비해서 브롬화 화합물의 생성이 줄어든 것을 알 수 있다. 촉매를 사용한 경우 HDPE를 사용할 경우에는 유리한 효과가 나타났으나, PP는 오히려 불리한 결과를 보이는 것으로 나타났다. 모든 경우에 있어서 HY(80)이 HZSM-5(80)에 대비해 더 우수한 브롬화 제거 성능을 보이는 것으로 나타났다. HY 계열 촉매만의 대비를 통해서 포어 크기가 가장 크고 표면적이 가장 넓은 HY(30)이 가장 우수한 효과를 나타내는 것으로 나타났다.

[0074] 낮은 브롬화 화합물의 생성에도 불구하고 브롬 기체의 생성은 크게 차이가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 유추해 볼 때 제거된 브롬화 화합물은 기체 형태가 아닌 코크 또는 촤에 고정화되는 것으로 파악된다. 일반적으로 열분해를 통해 오일을 생성하는 경우 코크 또는 촤의 생성은 바람직하지 않은 것으로 인식되고 있으나, PCB의 열분해 경우 원치 않는 브롬화 화합물의 제거를 위해서는 일정정도 코크 또는 촤의 생성을 유도하여 이를 통해서 브롬화 화합물의 고정이 필요하다는 것을 본 발명을 통해서 밝혀냈다. 또한, 이러한 코크 생성을 통한 브롬화 물질의 고정은 큰 포어 크기와 넓은 표면적을 갖는 촉매가 유리한 것으로 예상된다. 또한, 산성이 강한 HY(30)이 HY(80)에 대비해 더 우수한 브롬화 화합물 제거를 나타내는 것으로부터 산성이 강한 촉매가 더 유리한 것으로 파악되었다.

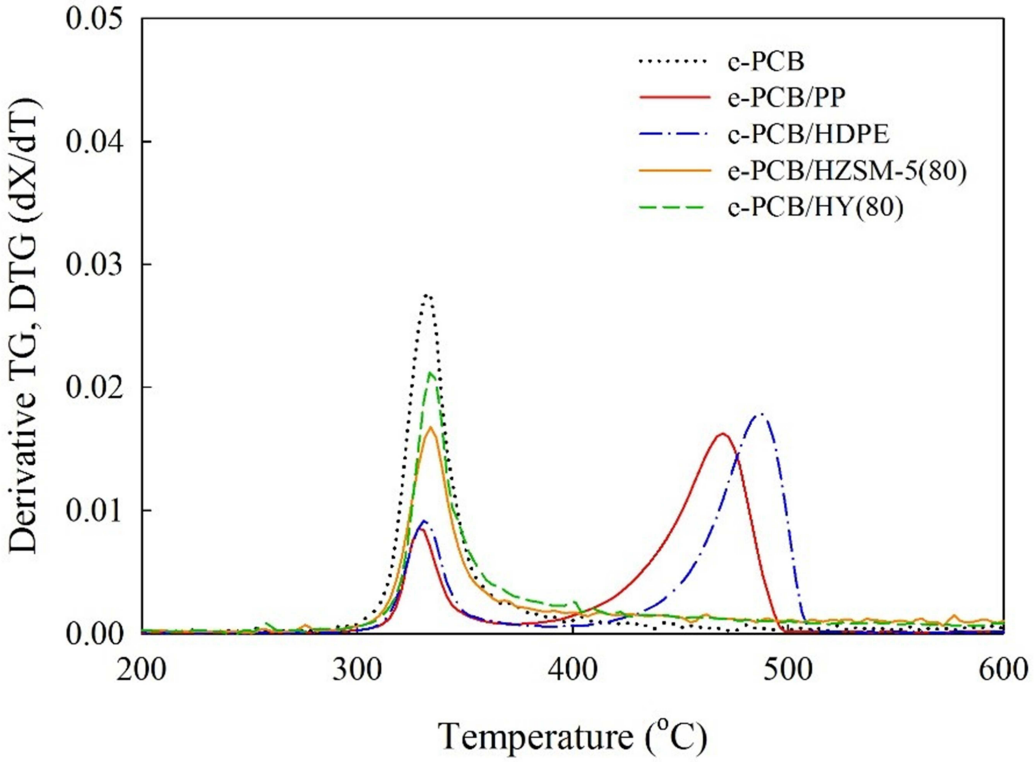
[0075] 한편, 방향족 화합물의 전체적인 생성량을 도 10에 나타내었다. 도 10에 의하면 HZSM-5(80)의 경우 BTX 화합물에 대한 높은 선택도를 나타내었고, HY(80)의 경우에는 페놀의 생성량이 높은 것을 알 수 있다. 즉 PCB의 열분해를 통해서 원하고자 하는 물질의 종류에 따라서 촉매의 포어 크기, 산성도 등을 고려하여 원하는 물질이 달라짐을 알 수 있다. 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

도면

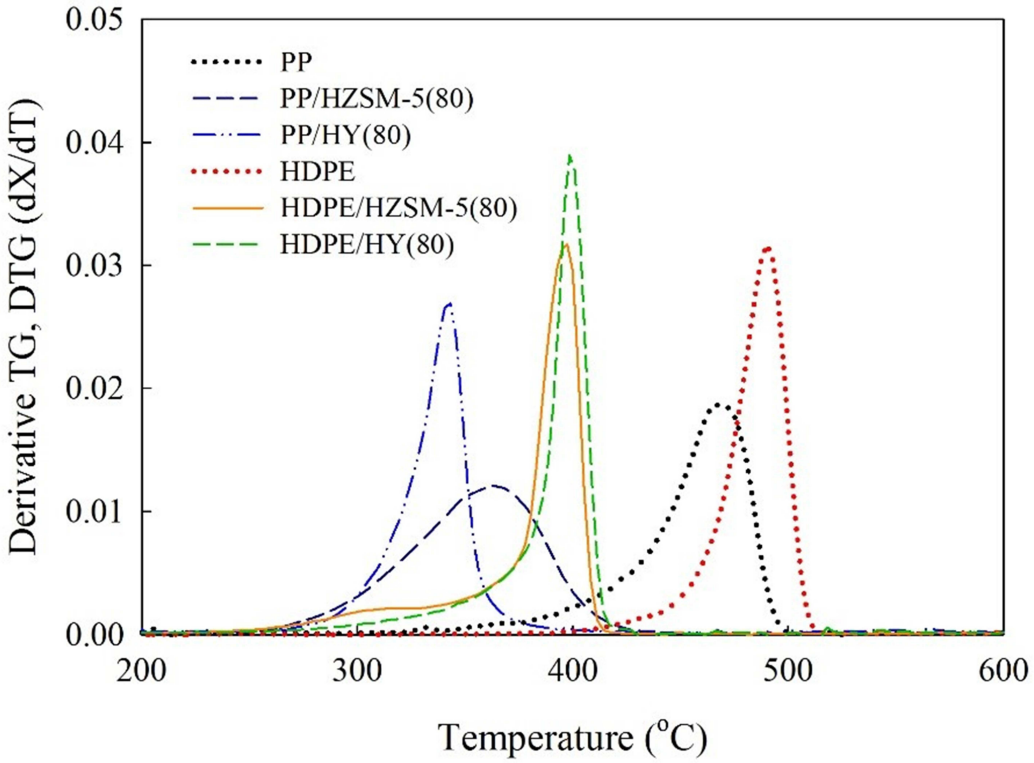
도면1



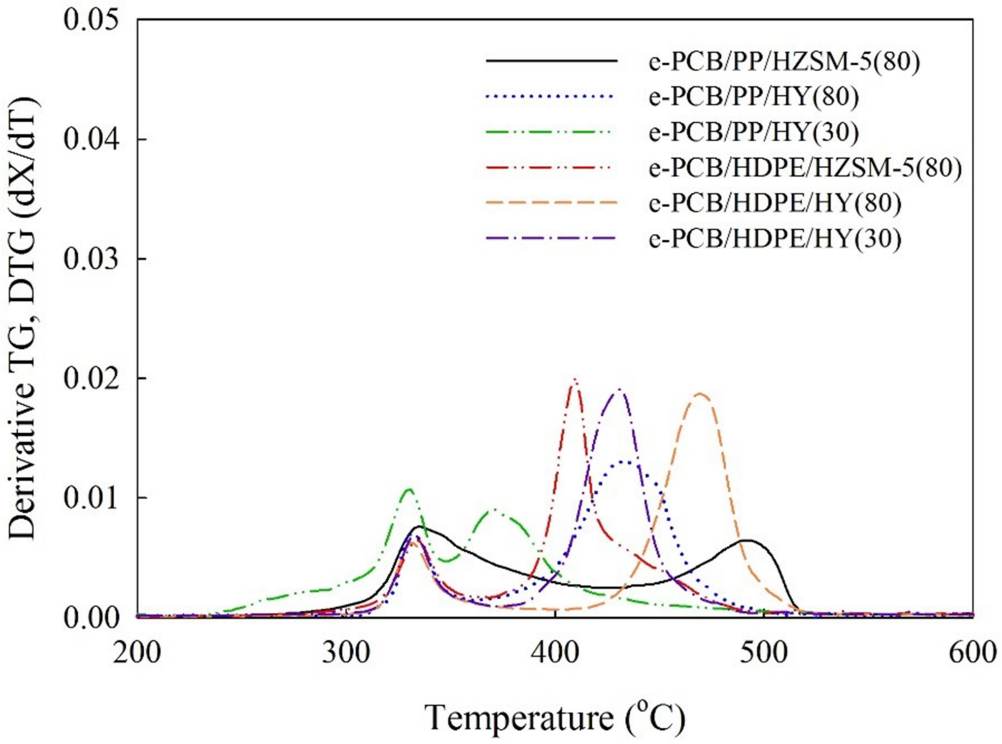
도면2


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
Derivative TG, DTG (dX/dT)
200
300
400
500
600
Temperature (°C)
e-PCB
e-PCB/PP
c-PCB/HDPE
e-PCB/HZSM-5(80)
c-PCB/HY(80)

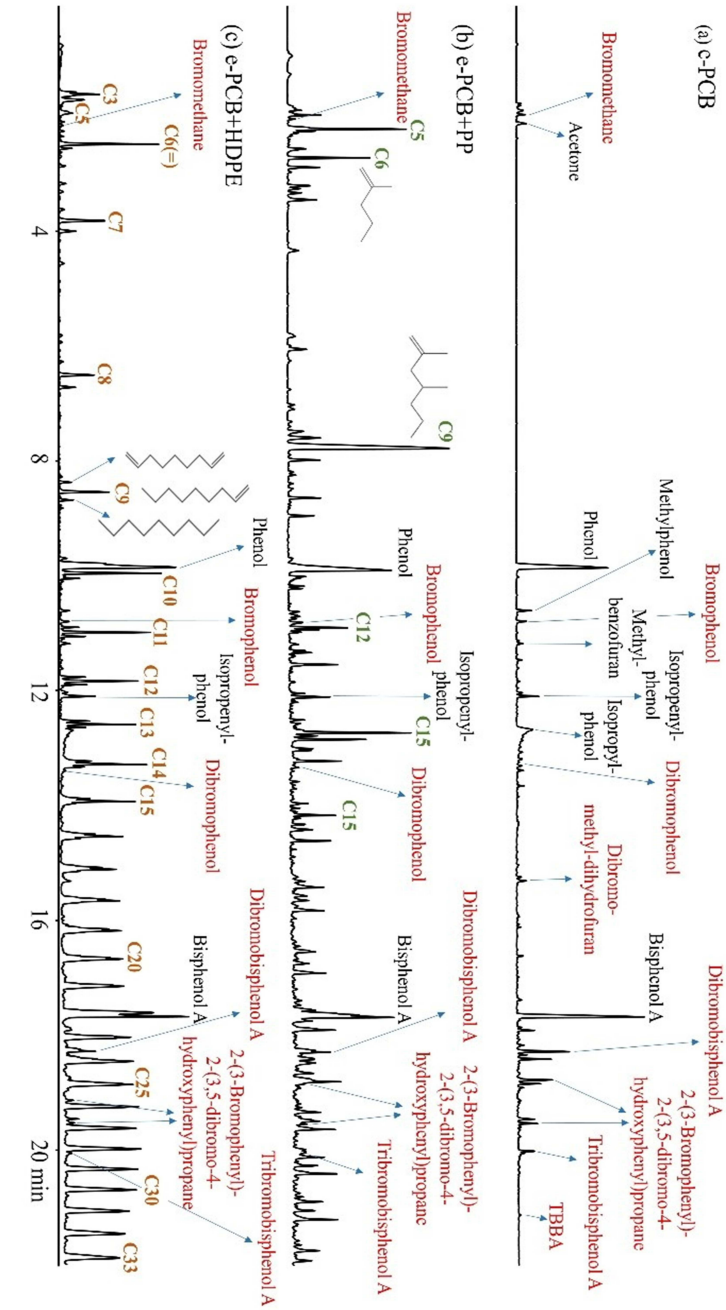
도면3


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
Derivative TG, DTG (dX/dT)
200
300
400
500
600
Temperature (°C)
PP
PP/HZSM-5(80)
PP/HY(80)
HDPE
HDPE/HZSM-5(80)
HDPE/HY(80)

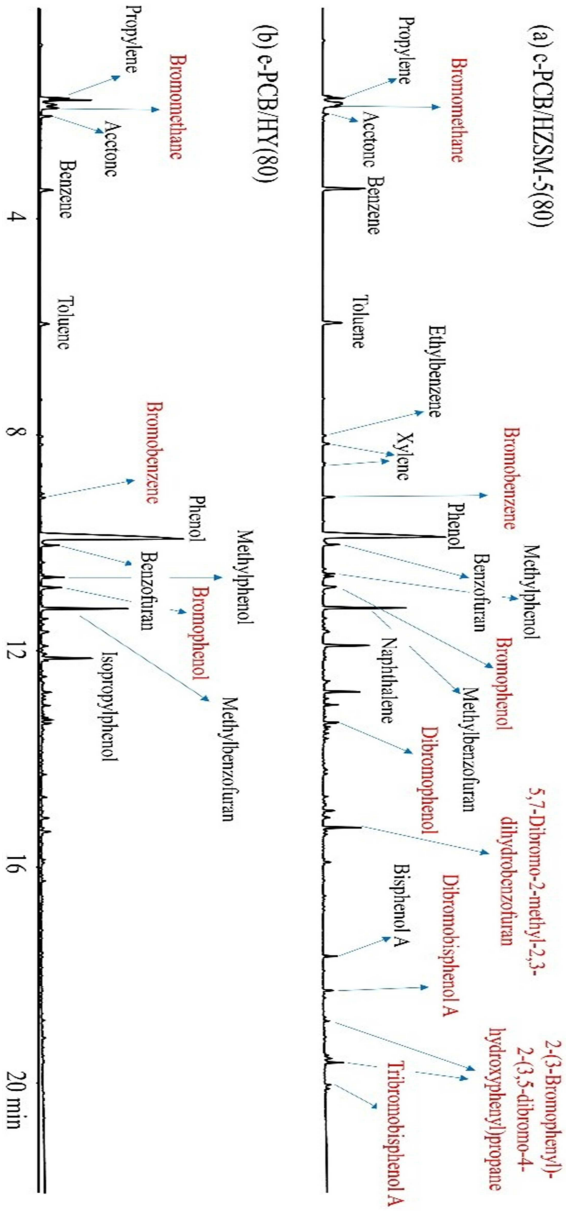
도면4


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
Derivative TG, DTG (dX/dT)
200
300
400
500
600
Temperature (°C)
e-PCB/PP/HZSM-5(80)
e-PCB/PP/HY(80)
e-PCB/PP/HY(30)
e-PCB/HDPE/HZSM-5(80)
e-PCB/HDPE/HY(80)
e-PCB/HDPE/HY(30)

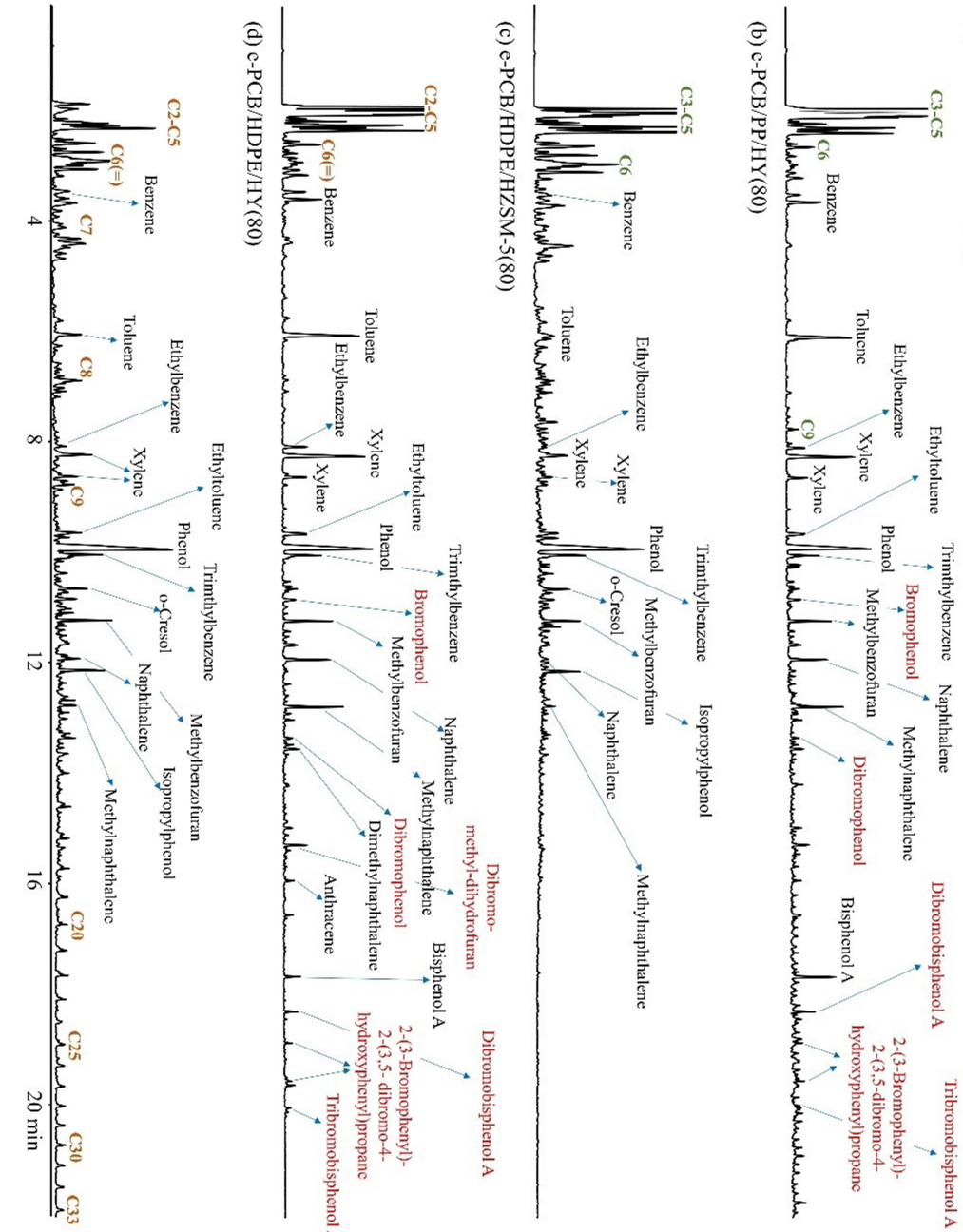
도면5


(a) c-PCB
Bromomethane
Acetone
Phenol
Methylphenol
Isopropenyl-phenol
Methyl-benzofuran
Isopropyl-phenol
Bromophenol
Dibromophenol
Dibromo-methyl-dihydrofuran
Bisphenol A
Dibromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
TBBA
(b) e-PCB+PP
Bromomethane
Phenol
Bromophenol
Isopropenyl-phenol
Dibromophenol
Bisphenol A
Dibromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
(c) e-PCB+HDPE
Bromomethane
Phenol
Bromophenol
Isopropenyl-phenol
Dibromophenol
Bisphenol A
Dibromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
C3
C5
C6(=)
C7
C8
C9
C10
C11
C12
C13
C14
C15
C20
C25
C30
C33
4
8
12
16
20 min

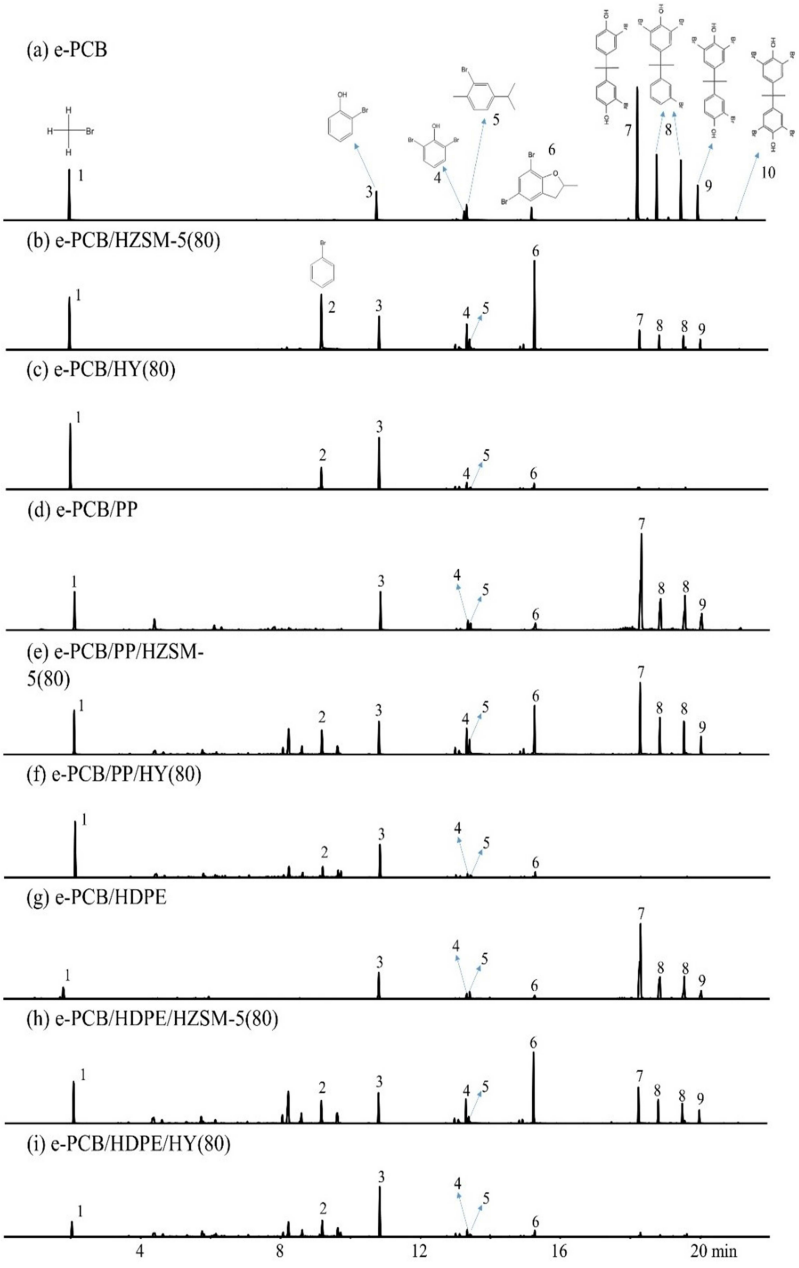
도면6


(a) c-PCB/HZSM-5(80)
Propylene
Acetone
Benzene
Bromomethane
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
Bromobenzene
Phenol
Benzofuran
Methylphenol
Bromophenol
Methylbenzofuran
Naphthalene
Dibromophenol
5,7-Dibromo-2-methyl-2,3-dihydrobenzofuran
Bisphenol A
Dibromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
(b) c-PCB/HY(80)
Propylene
Acetone
Benzene
Bromomethane
Toluene
Bromobenzene
Phenol
Benzofuran
Methylphenol
Bromophenol
Methylbenzofuran
Isopropylphenol
4
8
12
16
20 min

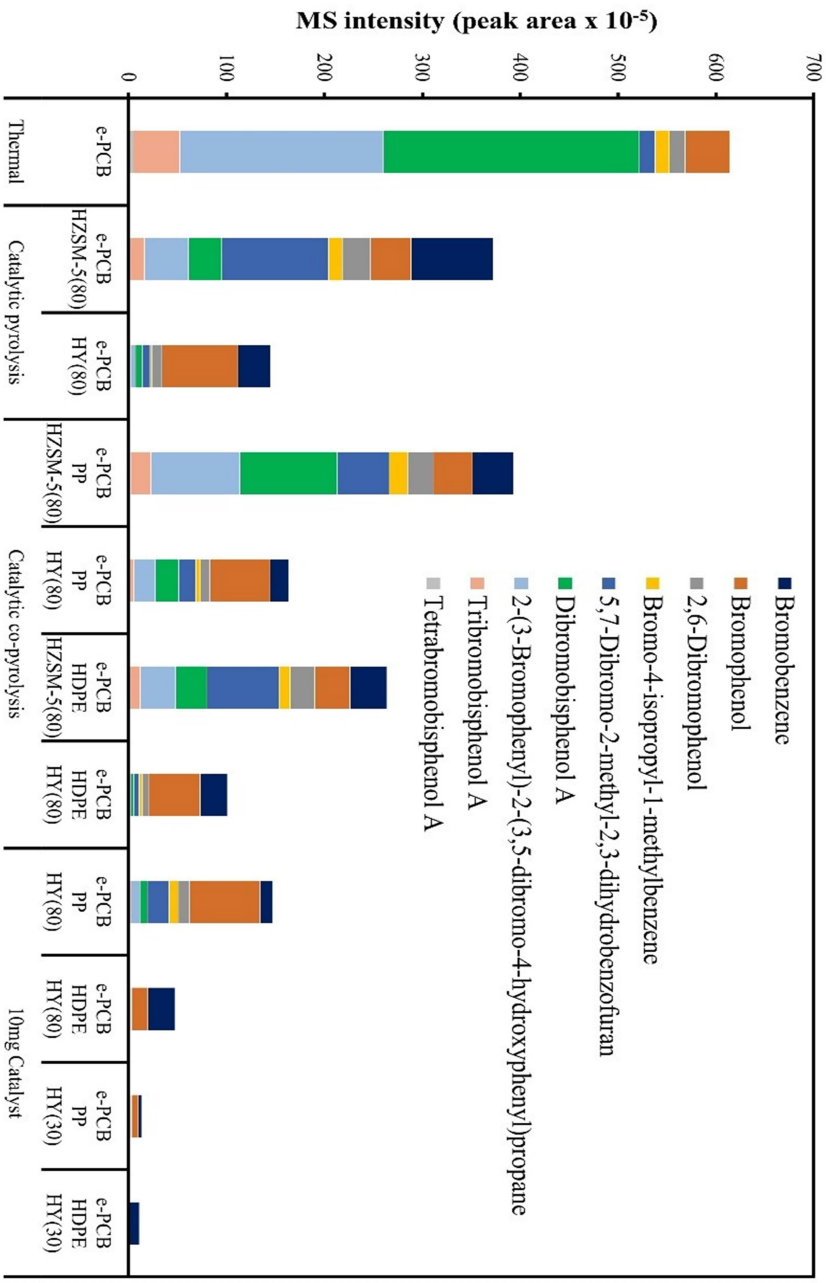
도면7


(a) e-PCB/PP/HZSM-5(80)
C3-C5
C6
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
C9
Xylene
Ethyltoluene
Trimthylbenzene
Phenol
Naphthalene
Bromophenol
Methylbenzofuran
Methylnaphthalene
Dibromobisphenol A
Dibromophenol
Bisphenol A
Tribromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
(b) c-PCB/PP/HY(80)
C3-C5
C6
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
Xylene
Trimthylbenzene
Isopropylphenol
Phenol
Methylbenzofuran
o-Cresol
Naphthalene
Methylnaphthalene
(c) e-PCB/HDPE/HZSM-5(80)
C2-C5
C6(=)
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
Xylene
Ethyltoluene
Trimthylbenzene
Phenol
Naphthalene
Bromophenol
Methylbenzofuran
Methylnaphthalene
Dibromophenol
Dimethylnaphthalene
Anthracene
Dibromo-methyl-dihydrofuran
Dibromobisphenol A
Bisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5- dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
(d) c-PCB/HDPE/HY(80)
C2-C5
C6(=)
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
C7
C8
C9
Ethyltoluene
Trimthylbenzene
Phenol
o-Cresol
Naphthalene
Methylbenzofuran
Isopropylphenol
Methylnaphthalene
C20
C25
C30
C33
4
8
12
16
20 min

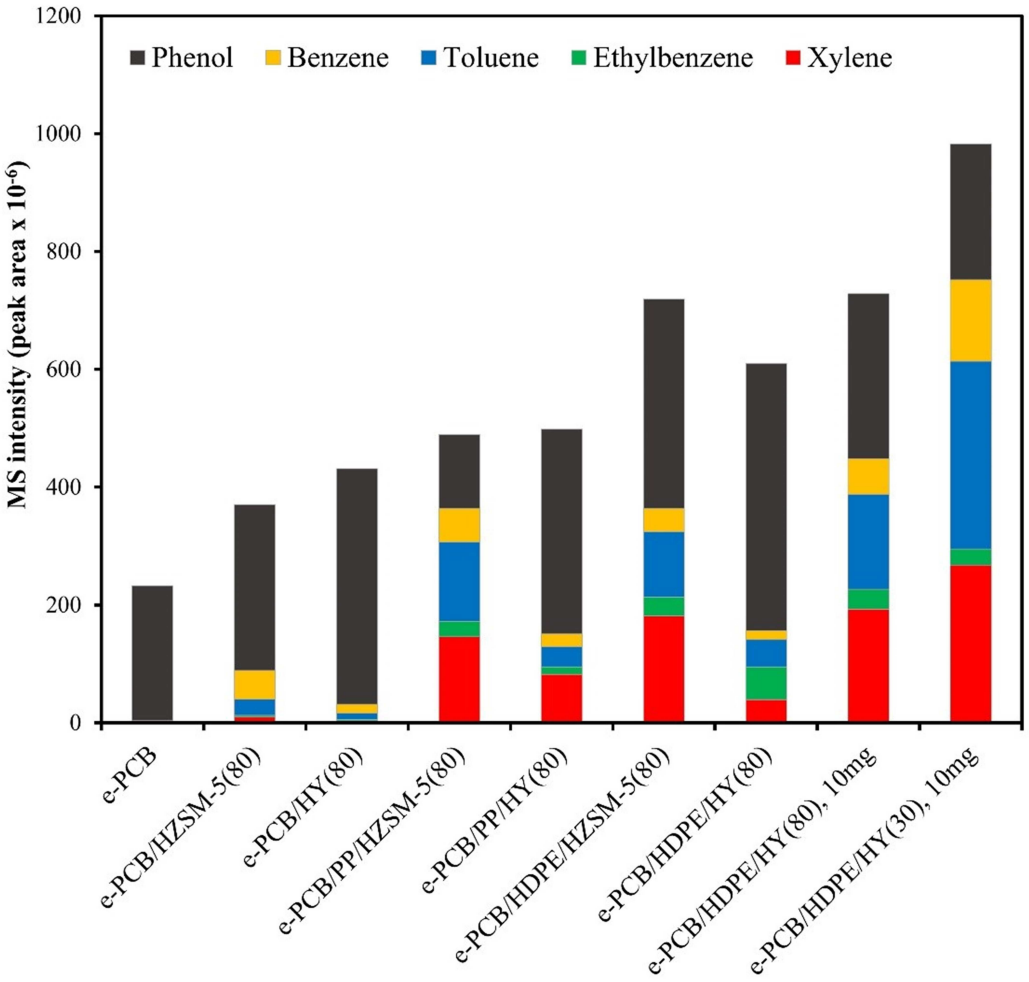
도면8


(a) e-PCB
(b) e-PCB/HZSM-5(80)
(c) e-PCB/HY(80)
(d) e-PCB/PP
(e) e-PCB/PP/HZSM-5(80)
(f) e-PCB/PP/HY(80)
(g) e-PCB/HDPE
(h) e-PCB/HDPE/HZSM-5(80)
(i) e-PCB/HDPE/HY(80)
4
8
12
16
20 min

도면9


MS intensity (peak area x 10-5)
0
100
200
300
400
500
600
700
Bromobenzene
Bromophenol
2,6-Dibromophenol
Bromo-4-isopropyl-1-methylbenzene
5,7-Dibromo-2-methyl-2,3-dihydrobenzofuran
Dibromobisphenol A
2-(3-Bromophenyl)-2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane
Tribromobisphenol A
Tetrabromobisphenol A
Thermal
e-PCB
Catalytic pyrolysis
e-PCB HZSM-5(80)
e-PCB HY(80)
Catalytic co-pyrolysis
e-PCB PP HZSM-5(80)
e-PCB PP HY(80)
e-PCB HDPE HZSM-5(80)
e-PCB HDPE HY(80)
10mg Catalyst
e-PCB PP HY(80)
e-PCB HDPE HY(80)
e-PCB PP HY(30)
e-PCB HDPE HY(30)

도면10


Phenol
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
Xylene
MS intensity (peak area x 10⁻⁶)
1200
1000
800
600
400
200
0
e-PCB
e-PCB/HZSM-5(80)
e-PCB/HY(80)
e-PCB/PP/HZSM-5(80)
e-PCB/PP/HY(80)
e-PCB/HDPE/HZSM-5(80)
e-PCB/HDPE/HY(80)
e-PCB/HDPE/HY(80), 10mg
e-PCB/HDPE/HY(30), 10mg