

초임계유체에 의한 페타이어 분해와 추출에서 오일화의 특성

강 원 석 · 김 재 경 · 김 인 실 · 박 판 옥[†]

부산대학교 화학공학과

(1999년 8월 24일 접수)

Liquefaction Characteristics in Supercritical Decomposition and Extraction of Used Automotive Tire

W. S. Kang, J. K. Kim, and I. S. Kim, and P. W. Park[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

(Received August 24, 1999)

요약 : 초임계유체로서 물, 28% 암모니아 수용액, 암모니아에 대한 페타이어의 전환율과 오일수율을 비교하였다. 같은 온도와 압력에서 초임계암모니아에 의한 전환율이 가장 높았다. 본 논문에서는 전환율이 가장 높은 초임계암모니아를 주용매로 사용하였고 오일수율을 극대화할 수 있는 공용매로서 수소공여체 물질인 테트라린을 사용하였다. 테트라린의 함량이 증가할수록 오일의 수율은 증가하였다. 초임계암모니아 단독으로 페타이어를 추출했을 때, 오일의 수율은 280℃, 22.3MPa에서 48.8% 인 반면에 페타이어에 대한 테트라린의 무게비(테트라린무게/페타이어무게)가 5일 때 오일의 수율은 280℃, 22.3MPa에서 61.2%였다. 이런 현상은 초임계상태의 열분해에서 생성된 라디칼이 수소공여체물질에 의해 안정화되어 생성물의 고분자화 또는 이차분해가 억제되는 것으로 보여진다. 테트라린에 팽윤시킨 페타이어는 적은 테트라린 소모로도 높은 오일수율을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : Conversion and oil-yield of a used automotive tire sample in supercritical decomposition and extraction for three solvents such as water, 28% ammonia solution and ammonia, were compared. Supercritical extraction with ammonia gave the highest conversion and oil-yield at the same temperature and pressure. In this paper, supercritical ammonia was used as major solvent and tetralin acting as hydrogen-donor, was used as cosolvent. As the amount of tetralin increased, oil-yield was increased. When a tire sample was extracted by supercritical ammonia, oil-yield was 48.8% at 280℃, 22.3MPa. But when the weight ratio of tetralin to tire sample (weight of tetralin/weight of tire sample) was 5, oil-yield was 61.2% at 280℃ and 22.3 MPa. These phenomena indicate that as radicals produced in supercritical decomposition become stable, the polymerization and the second decomposition of products may be inhibited. Supercritical extraction of a tire sample swollen by tetralin gave high oil-yield although the amount of tetralin was a little.

[†]대표저자(e-mail : pwpark@hyowon.pusan.ac.kr)

Keywords : used automotive tire, ammonia, supercritical decomposition and extraction.

I. 서 론

국내의 경우 자동차 보유대수는 1998년에 12,314천대, 페타이어 발생량 23,959천개로 나타났으며, 2000년경에는 자동차 보유대수 14,333천대, 페타이어 발생량 30,488천 개로 약 15.5%의 증가를 전망하고 있다. 또한 승용차의 증가로 소형타이어가 전체 발생량의 78.2%를 차지해 가장 많고, 대형타이어는 14.7%에 머물렀다.^{1,2} 자동차 운행대수의 급증으로 페타이어 발생량이 증가하고 있으나 재생타이어의 이용이 둔화되어 페타이어를 야적시켜 방치하거나 불법 소각하는 등의 많은 문제점이 야기되고 있다. 국내외적으로 페타이어 처리 방법에는 매립, 소각, 재활용 등으로 구분되어 있는데 매립에 의한 처리방법은 한정된 매립장소 확보와 매립에 드는 비용의 증가, 지역주민의 반발 등으로 많은 나라에서 매립을 금하고 있는 실정이다. 현재 국내의 페타이어 재활용 현황은 고무재생, 밧줄 등의 가공이용에 11.1%, 건류 소각열 이용에 5.3%, 수출에 3.6%, 군부대진지 구축용에 79.9%, 기타 0.1%로 원형상태에서 약간의 가공을 가한 이용방법에 의존하고 있는 실정이다. 이러한 수요한계기간이 얼마 남지 않은 현 시점에서 보다 근본적이고 장기적인 재활용 연구대책방안이 절실히 요구된다. 일부 선진국에서는 다량의 페타이어처리와 석유화학제품의 재자원화를 이룰 수 있는 열분해법이 상용화되어 있다고는 하지만 아직까지 많은 논란이 계속되고 있다.² 유럽등지에서 정밀화학분야에 각광을 받고 있는 초임계 분리기술은 적합한 선정용매로서 온도와 압력조건을 임계점 이상으로 조정하는 경우 특이한 물리화학적 특성을 나타내어 폐수중의 유기물분해를 촉진하는 매체로 적합한 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{3,4} 미국, 영국, 일본등지에서는 소각장이나 시멘트공장에서 분쇄하여 분말로 만든 후, 이를 분말석탄과 혼합하여

보일러 연료로 개발, 현재 일부에서는 대체에너지로 이용하고 있으며 페타이어를 아스팔트 공사에 사용하는 토목재료로의 처리방법, 페타이어를 600-700℃ 근처에서 열분해시켜 카본블랙과 오일을 회수하는 열분해법 등이 있다.⁵⁻⁷ 최근 상용화되고 있는 열분해법은 경제성있는 부산물의 회수라는 큰 장점이 있음에도 불구하고 기술적으로나 경제적인 관점에서 논쟁의 대상이 되고있다.² 초임계 유체의 성질은 액체와 기체의 중간에 있어 특이한 성질을 가진다고 할 수 있다. 밀도와 용해력은 액체의 성질과 유사하고, 압축계수와 전달현상은 기체의 성질에 가깝다. 그리고 이런 성질변화는 온도와 압력의 조절로 쉽게 변화시킬 수 있다. Thomas등은⁸ 초임계물을 이용하여 폐놀의 산화반응에 대한 속도론 등을 연구하였으며 다양한 온도, 압력 조건에서 폐놀, 산소 및 물의 농도에 대한 반응차수와 반응속도상수를 결정하였다. Funazukuri등은⁹ 초임계 상태의 여러 용매를 사용하여 페타이어의 undertread 부분에서 카본블랙과 오일을 분리하였고 오일의 최대 수율은 40~50wt%라고 보고하였다. 일반적으로 초임계유체 공정이 많이 사용되는 석탄의 액화공정에서 초임계유체가 석탄의 높은 전환율에 기여하는 반면에 오일의 수율이 20~40wt%로 낮게 얻어지기 때문에 이러한 것이 초임계유체공정의 단점으로 지적되어 왔다.¹⁰ 이러한 한계를 극복하기 위하여 여러 연구자들은¹⁰⁻¹² 초임계유체에 오일의 수율을 높일 수 있는 공용매를 첨가하여 오일 수율 변화를 조사하였다.

본 연구에서는 먼저 예비실험으로써 여러 온도조건에서 초임계물, 28% 암모니아용액, 암모니아에 대한 페타이어의 전환율과 오일수율을 비교하였다. 최고의 오일수율을 얻을 수 있는 용매와 온도조건을 선정한 다음에 이 온도조건 근처에서 석탄의 액화 연구에 많이 사용되는 수소공여물질인 테트라린 함량을 변화시켜 오일수율의 변화 정도를 조사하였다.

Table 1. Proximate and Ultimate Analyses of Tire Sidewall Rubber

Ultimate analysis (wt%)		Proximate analysis(wt%)	
C	84.94	Volatiles	65.26
H	7.37		
N	0.37	Fixed Carbon	31.24
S	1.26		
O	3.3	Ash	2.76
Ash	2.76	Moisture	0.74

II. 실험

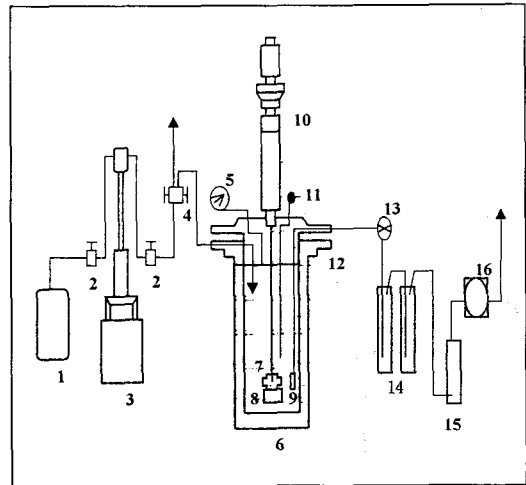
1. 시료 및 시약

시료로 사용한 페타이어는 H사의 페타이어 부분 중 보강실과 고무로 배합된 부분(side wall)을 똑같은 크기의 6-mm 입방체로 잘라서 사용하였다. 시료의 조성은 천연고무 29.37%, 합성고무(SBR) 35.89%, Carbon black 29.4%, Zinc oxide 1.9%, Sulfur 1.1%, 기타 0.7%로 구성되어 있다. 본 실험에 사용한 시료의 원소조성비는 Table 1과 같다. 초임계 추출에 사용한 용매로서 초임계상태에서 산화특성이 높다고 알려진 물은 증류수를 사용하였고, 상온에서 고무의 분해능이 좋은 액화암모니아는 순도 99.8%의 공업용 액화가스를 다른 처리 없이 사용하였으며 암모니아용액은 28% 일급시약[Showa Chemical Inc.]을 사용하였다. 오일의 회수를 위한 세척용 Tetrahydrofuran (THF)은 특급시약[Katayama Chemical Inc.]을 사용하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 초임계 실험장치

페타이어 추출 실험에 사용한 가압부 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 추출장치, 가압장치, 온도조절장치, 그리고 냉각 및 압력 조절장치로 구성되어 있다. 모든 연결 부위에 사용된 칼럼, 밸브 및 체크밸브는 허용압력이 100MPa인 HIP사 제품으로 재질은 스테



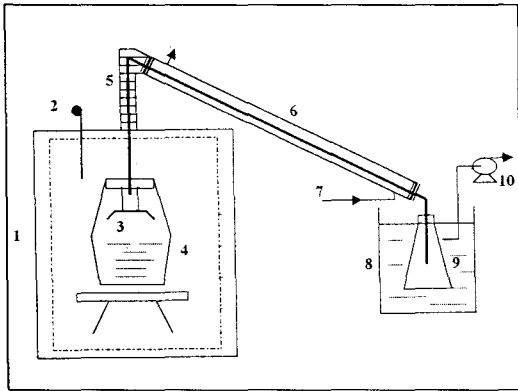
- | | | |
|---------------------------|--------------------|---------------------|
| 1. Solvent Reservoir | 6. Heating Furnace | 11. Thermocouple |
| 2. High Pressure Valve | 7. Impeller | 12. Autoclave Valve |
| 3. ISCO Solvent Feed Pump | 8. Basket | 13. Metering Valve |
| 4. 3-Way 2-Stem Valve | 9. Sampling Port | 14. Cold Trap |
| 5. High Pressure Gauge | 10. Stirrer | 15. Flow Meter |
| | | 16. Wet flow Meter |

Fig. 1. Schematic diagram of the micro-scale SFE apparatus.

인레스강(SS-316)을 사용하였다. 또한 초임계상태를 만들기 위해 사용된 용매공급펌프는 ISCO사의 주사기형펌프(Syringe Pump, Seal type : 260D)로 실린더 용량은 266.05cm³, 최대 가압력은 51MPa이며 액화암모니아의 공급에 이용하였다. 가열장치는 727°C 까지 승온이 가능한 Autoclave Engineer사의 furnace를 사용하였고 석면으로 단열을 유지하였다. 실험의 핵심부분인 추출장치는 내용적이 0.3리터이며 magnetic impeller가 부착되어 있다. Impeller의 교반속도[rpm]는 2500까지 조절이 가능하다.

2.2 초임계 실험

일정규격[6×6×6mm]의 페타이어 시료 일정량을 300mesh 스테인레스 망사를 이용하여 내용적 0.3리터의 고압반응기(autoclave vessel)내의 임펠러(impeller) 밑에 장착하였다. 고압반응기 뚜껑(Autoclave head)을 6각 너트로 고정된 후 50°C의 열을 가한 상태에서 진공펌프를 사용하여 1시간동안 흡착



- | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------------------|
| 1. Temperature programable oven | 4. Sample bottle | 7. Cooling water |
| 2. Thermocouple | 5. Heating band | 8. Water bath |
| 3. Baffle plate | 6. Liebig's condenser | 9. Receiver |
| | | 10. Vacuum pump |

Fig. 2. Schematic diagram of distillation apparatus under reduced pressure.

된 수분과 공기를 제거하였다. 선정된 용매는 주사기형 펌프를 사용하여 예비실험에서 얻은 상평형 자료를 토대로 일정량을 투입한 후 고압반응기(Autoclave vessel)내의 온도를 원하는 상태까지 승온하였다. 투입할 용매량은 25℃에서 압력으로 조정하였으며 예비실험을 통하여 구하였다. 예비실험과정은 다음과 같은 방법으로 하였다. Salim과 Trebble¹³이 제안한 상태방정식을 사용하여 구한 암모니아의 상평형 자료부터 암모니아를 투입하여 25℃에서 일정압력을 맞추고 원하는 실험온도까지 승온하였다. 압력이 원하는 실험압력보다 높을 때는 탈기시켰으며 낮을 경우에는 주사기형 펌프를 사용하여 원하는 실험압력을 맞추었다. 다시 고압반응기를 냉각한 다음 온도와 압력을 읽고 암모니아는 30% 질산용액과 지시약인 메틸오렌지가 들어 있는 1리터의 흡수관을 통과시켜 중화하였고 생성기체량은 Gas Accumulator에 의해 측정되며 전 실험동안 이 양은 무시할 정도로 작게 나타났다. 본 실험에서의 승온속도는 1시간내에 원하는 온도가 되게끔 온도프로그램을 설정하였다. 원하는 실험압력과 미소편차량은 다시 주사기형 펌프를 사용하여 조절하였다. 설정된 추출시간에서 실험을 멈춘 후에 고압반응기의 온도를 순환냉각수를 이용하여 상온까지 급

냉시켰다. 고압반응기에 들어있는 암모니아는 흡수관에서 중화시켜 대기로의 방출을 막았다. 고압반응기 뚜껑을 열고 Tetrahydrofuran(THF) 0.2리터를 넣은 후에 30분 동안 교반하여 잔여고형분과 고압반응기벽과 회전축 등에 묻어있는 오일을 THF에 완전히 용해시켰다. 잔여 고형분은 Soxhlet에 넣어 잔여고형분공극에 남아있는 오일을 최대한 추출한 다음 건조하여 잔여고형분의 무게를 측정하였다.

2.3 감압증류 실험장치

추출된 오일에서 혼합된 세척용 THF 뿐만 아니라 혼합용매로 사용된 테트라린의 회수용 감압증류장치의 개략도는 Fig. 2과 같다. Furnace가 장착된 오븐을 개조하여 정확한 온도유지를 위해 Autoclave Engineer사의 온도조절이 가능한 온도제어기를 부착하였다. 연결관은 1/4인치 칼럼을 사용하였고 냉각장치는 길이 30cm의 리비히 응축기를 사용하였다. 오븐과 리비히 응축기 사이에 가열 band를 감아 오븐과 같은 온도를 유지하였다. 시료병은 부피 0.2리터, 무게 100g이고 증류물의 비말동반을 방지하기 위해 상부에 공간이 넓게 제작되었다. 시료병 안에는 비말동반 및 거품을 제거하기 위해 300 mesh의 망사로 방해판을 장착하였다. 감압을 위한 진공펌프는 Sibata사의 수류진공펌프[WJ-15]를 사용하였고 증류물의 진공펌프로의 손실을 막기 위해 회수부의 수조에 얼음을 넣어 사용하였다.

2.4 감압증류 실험

공용매로써 사용된 테트라린의 끓는점은 0.013 MPa에서 135.3℃이므로 온도 조절가능한 오븐의 온도와 열전대는 138℃가 유지되도록 프로그램하였고 진공도는 0.013MPa로 유지하였다. THF로 세척하여 회수한 추출물 0.1리터를 시료병에 넣고 리비히 응축기의 입구에 증류물의 거품이 없을 때까지 감압증류하였다. 리비히 응축기의 입구에 증류물의 거품이 없으면 감압증류실험을 멈추고 시료병과 망사의 무게를 보

정하여 오일의 무게를 측정하였다. 추출물이 138°C, 감압하에서 분리되는 동안 추출물에 함유된 가벼운 탄화수소성분들은 증발되어 소실된다. 본 실험에서는 휘발성물질, 오일생성물, 고체잔여물을 다음과 같이 정의하였다. 휘발성물질들은 추출후에 gas accumulator를 통해 소실된 것과 감압증류 과정에서 증발소실된 것의 합인 분율로서 정의하였고 감압 증류후에 남은 액체물질을 오일생성물로 정의하였다. 페타이어의 전환율 X , 오일생성물의 수율 Y_L , 휘발성물질의 수율 Y_V 는 다음과 같이 계산하였다.

$$X = (W_S - W_R) / W_S \times 100 \quad (1)$$

$$Y_L = W_L / W_S \times 100 \quad (2)$$

$$Y_V = X - Y_L \quad (3)$$

여기서 W_S 는 페타이어 원시료의 질량(g)이고 W_R 는 추출후에 남은 페타이어의 잔여고형분(g)이며 W_L 는 감압증류한 후에 남은 액체물질의 질량(g)이다.

3. 분석

추출후에 페타이어의 열분해에 의한 완전한 추출 정도는 잔여고형분을 원소분석하여 잔여고형분내의 고무성분으로 볼 수 있는 수소성분의 존재유무로써 확인하였다. 추출된 오일은 GPC를 사용하여 용매와 혼합 용매가 평균분자량 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 오일생성물의 성분은 GC/MS[HP-5MS]로 분석하였고 역시 PONA분석기[HP PONA]로 확인하였다. 오일생성물의 관능기는 FT-IR[Bruker IFS 66/FRA 106]를 통해 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

페타이어의 전환율과 오일수율에 대한 초임계유체로서 단독용매, 물, 28% 암모니아용액, 암모니아의

영향을 알아보기 위하여 압력 22.3MPa, 추출시간 4시간에서 온도를 280°C에서 425°C까지 변화하여 실험하였다. 용매로써 물과 28% 암모니아용액의 임계 온도는 각각 374.3, 344°C로 페타이어의 열분해개시 온도(327°C)와 유사하다. 원소분석을 통하여 잔여고형분내의 수소성분을 조사하여 보면 용매로써 물과 28% 암모니아용액은 이 온도 근처에서 고무성분의 완전한 분해에 의한 추출이 일어나므로 임계온도 380°C 근처에서 전환율과 오일수율을 구하였고 초임계 암모니아는 280°C에서 고무성분이 거의 완전히 추출되므로 280°C 근처에서 전환율과 오일수율을 구하였다. 이러한 조건에서 페타이어의 전환율과 오일수율에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 용매로써 물에 대한 전환율과 오일수율은 온도 380°C에서 각각 59.4%, 33.6%,로 나타났고 425°C에서는 각각 68.8%, 31.4%이다. Table 1에 나타낸 바와 같이 페타이어의 열분해에서 고정된 고형분의 백분율이 약 31.24%이고 Table 2에 나타난 초임계분해와 추출실험에서의 최소 잔여고형분율은 약 31% 이다. 이러한 것은 반응기에서 잔여고형분과 오일의 회수과정중에 발생한 오차라고 해석할 수 있으며 전환율이 68%가 되면 잔여고형분내에 수소성분이 없는 것으로 보아 거의 완전한 추출이 일어났다고 볼 수 있다. 따라서 초임계물질의 전환율은 425°C에서 최고를 보이지만 오일수율은 380°C에 비해 2.2%가 감소한다. 용매로써 28% 암모니아용액에 전환율과 오일수율은 380°C에서 각각 69%, 41.7%이고 이 온도에서 페타이어에 대한 거의 완전한 추출이 일어나며 오일수율도 초임계물보다 8.1% 증가하였다. 초임계 암모니아에 대한 전환율과 오일수율은 280°C에서 각각 68.9%, 48.8%이고 350°C에서 각각 69%, 36.3%이다. 거의 완전한 추출이 일어나지 않은 온도조건인 280°C에서도 28% 암모니아용액의 최고 오일수율보다 7.1% 증가하였다. Table 2로부터 오일수율에 대한 최적의 온도조건이 존재하고 온도가 높을수록 오일수율은 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 초임계물질을 사용하여 페타이어

Table 2. Effect of Solvents(Water, 28% Ammonia Solution, Ammonia) as Subcritical and Supercritical Fluid on Conversion and Oil-yield of Used Automotive Tire for 4-hr Extraction Time at 22.3MPa

Temp. (°C)	Water		28% Ammonia solution		Ammonia	
	Conver- sion (%)	Oil yield (%)	Conver- sion (%)	Oil yield (%)	Conver- sion (%)	Oil yield (%)
280	-	-	-	-	68.9	48.8
350	50.0	18.7	61.4	34.2	69	36.3
380	59.4	33.6	69.0	41.7	-	-
425	68.8	31.4	68.9	37.9	-	-

추출에 관한 연구를 한 Funazukuri 등의 연구결과와¹⁴ 페타이어를 열분해하여 활성탄제조에 관해 연구를 한 Anderson 등의 연구결과¹⁵와 같은 경향을 가진다. 즉 높은 온도에서 분해된 고무성분들은 고분자화 또는 이차분해를 일으키며 반응기내의 체류시간과 반응기의 온도에 큰 영향을 받는다. 이러한 것은 GPC 분석결과에서도 잘 나타난다. GPC 분석결과 중량평균분자량은 초임계물의 경우 21.8MPa, 425°C, 추출시간 3 시간에서 394이며 같은 온도와 압력조건의 5시간 추출에서 389로 나타났다. 이것은 초임계물이 추출된 오일을 다시 분해하여 중량평균분자량이 낮아지는 것으로 추측된다. Table 2에서 초임계암모니아가 다른 두 용매보다 높은 오일수율을 보이고 있고 전환율과 최적 오일수율의 온도조건도 다른 용매보다 훨씬 낮다. 따라서 초임계암모니아에 다른 공용매를 사용하여 오일수율을 높일 수 있는 방법을 기대할 수 있다. Fig. 3은 온도범위 280~350°C에서 압력에 따른 오일수율을 보여주고 있다. 각 압력에서 오일수율은 온도 280°C에서 가장 높게 나타났고 압력이 높을수록 각 온도에서 완만하게 증가하였다. 따라서 초임계암모니아를 단독용매로 사용할 경우 최적온도 조건은 280°C라는 것을 다시 한 번 확인하였다. 대부분의 석탄액화에 대한 초임계유체공정은 석탄 전환율이 20-40%

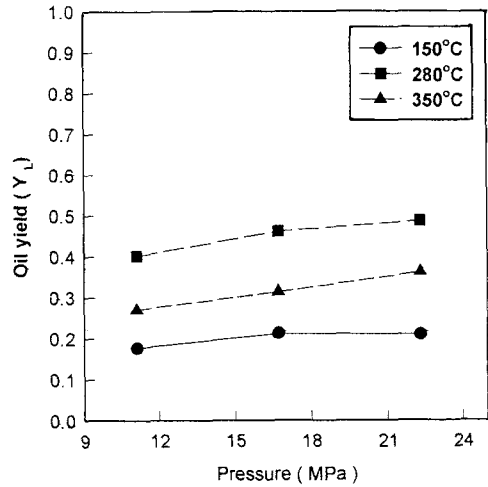


Fig. 3. Conversion and oil-yield in supercritical extraction according to temperature and pressure variation with ammonia.

범위로 상당히 낮은 편이다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 많은 연구자들이 초임계유체공정의 주용매에 소량의 공용매를 사용하여 석탄의 전환율과 액화수율을 높이는 방법을 찾게 되었다. Joseph 등¹⁰은 Illinois No. 6 석탄의 전환율과 액화수율이 다양한 공용매의 처리에 의해 개선될 수 있다는 것을 보고하였다. Kershaw와 Overbeek,¹¹ Shishdo 등,¹² Canel 등¹⁶은 석탄의 전환율과 오일수율이 초임계톨루엔에 테트라린을 첨가함으로써 각각 50-60%, 30-50%까지 증가시킬 수 있다는 것을 보고하였다. 본 연구에서도 페타이어가 미량의 무기물을 제외하고 나머지가 탄화수소로 구성되어 있으므로 석탄 액화에서 테트라린의 효과를 기대할 수가 있다. Table 2에 보인 바와 같이 전환율과 오일수율을 높이는데 초임계 암모니아가 탁월한 용매라는 것을 알 수 있었고 전 연구자들^{10-12,16}이 실험한 결과를 토대로 주용매로써 초임계암모니아에 공용매로써 테트라린의 함량을 변화시켜 오일수율의 변화를 조사하였다. 그리고 그 결과를 Fig. 4~6에 나타내었다. Fig. 4~6의 실험조건은 초임계암모니아를 단독으로 사용했을때의 최적조건인 압력범위 5.56~22.3MPa, 온도범위 280~350°C, 추출시간 3시간

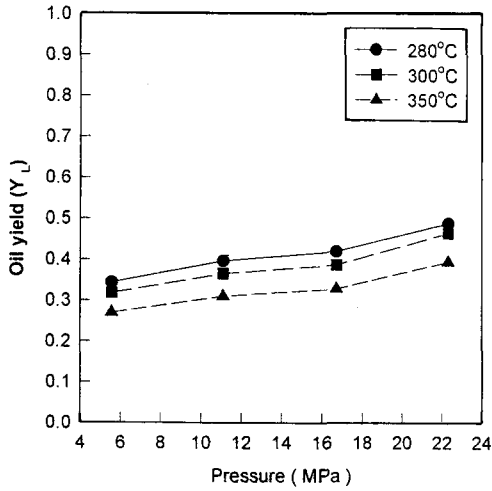


Fig. 4. Oil-yield for 3-hr supercritical extraction according to temperature and pressure variation with weight ratio of 1.5 [weight of tetralin/ weight of used automotive tire].

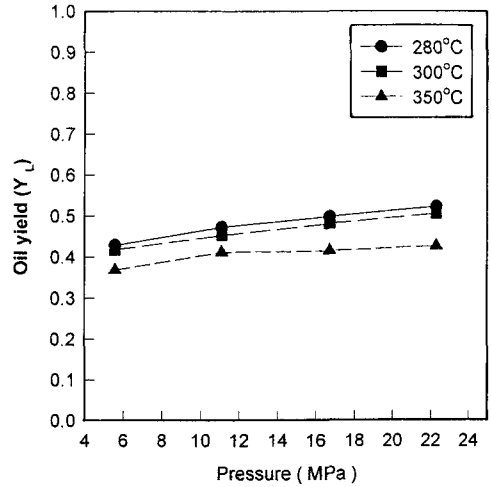


Fig. 6. Oil-yield for 3-hr supercritical extraction according to temperature and pressure variation with weight ratio of 2.14 [weight of tetralin swollen/ weight of used automotive tire].

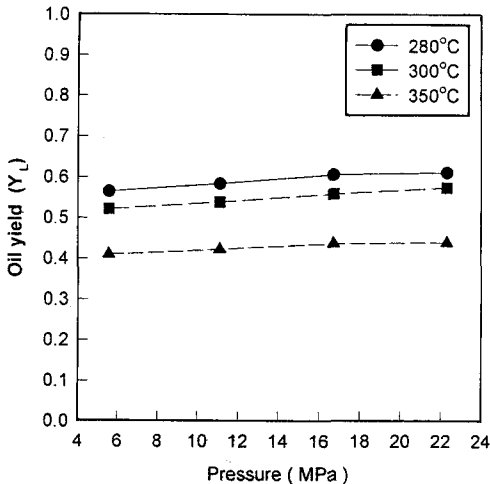


Fig. 5. Oil-yield for 3-hr supercritical extraction according to temperature and pressure variation with weight ratio of 5 [weight of tetralin/weight of used automotive tire].

를 선정하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 페타이어와 테트라린의 무게비를 각각 1.5, 5로 변화시켰고 Fig. 6은 12시간동안 페타이어를 완전히 팽윤시킨 후의 무게비인 2.14에서 실험을 수행하였다. Fig. 4는 페타이어

에 대한 테트라린 무게비가 1.5일 때 오일수율에 대한 온도와 압력의 영향을 보여주고 있다. Fig. 3과 같이 280°C에서 각 압력에 대해 최고의 수율을 보이며 압력에 따라 오일수율은 증가한다. 오일수율은 초임계 암모니아 단독 추출보다 각 온도와 압력에서 높고 280°C, 22.3MPa에서는 5.4% 증가하였다. Fig. 5는 페타이어에 대한 테트라린 무게비가 5일 때 오일수율을 나타내고 있다. 온도가 280°C, 22.3MPa에서 오일수율이 61.2%로 나타났으며 350°C에서의 오일수율은 많은 차이를 보인다. 압력에 따라 오일수율은 Fig. 3과 Fig. 4와 마찬가지로 증가하지만 오일수율에 대한 온도의 영향은 커진다는 것을 알 수 있으며 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5를 비교해 보면 테트라린의 함량이 증가할수록 오일수율에 대한 테트라린의 영향도 역시 커진다고 해석된다. 석탄의 액화에 관한 연구를 한 Shishido등¹²의 연구결과에 의하면 전환율과 오일수율은 공용매로써 첨가된 테트라린의 증가함량에 따라 증가하였으며 오일수율의 증가는 주로 무거운 탄화수소 생성물에 기인한다고 보고하였다. 그들은 비교를

위해서 용매능이 유사한 초임계톨루엔-테트라린과 초임계톨루엔-나프탈렌을 가지고 같은 조건에서 실험하였다. 전환율과 오일수율이 초임계톨루엔-나프탈렌보다 초임계 톨루엔-테트라린이 훨씬 높게 나타났다. 이런 결과에 의해 그들은 테트라린의 역할이 주로 석탄이나 열분해생성물에 수소를 전달하는 것이라고 결론을 내렸다. Adshri등¹⁷도 석탄의 초임계추출을 직접 ESR 분석에 의해 석탄의 초임계톨루엔-테트라린추출에서 테트라린의 주요한 역할은 테트라린에서 수소전달을 통한 라디칼의 안정화에 있다는 것을 확인하였다. 즉 테트라린은 열분해 생성물의 자유라디칼을 안정화시켜 열분해 생성물의 고분자화와 이차적인 분해를 막는다. 본 연구에서 테트라린의 첨가에 의한 오일수율의 증가는 페타이어의 일차적인 분해에 의해 생성된 자유라디칼에 수소공여체인 테트라린의 영향에 의해 이차적인 분해가 억제되어 무거운 탄화수소로의 초임계추출에 의한 것이라고 해석할 수 있다. Fig. 6은 상온, 상압에서 12시간동안 페타이어를 테트라린에 함침시킨 시료를 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같은 조건에서 오일수율 변화를 조사하였다. 시료의 팽윤비는 다음과 같이 구하였다.

$$\text{팽윤비}(\%) = \frac{(W - W_s)}{W_s} \times 100 \quad (4)$$

페타이어 시료의 팽윤비는 214%로서 두배 이상으로 팽윤되었다. Fig. 6에서 최고 오일수율은 280℃, 22.3MPa에서 56.4%를 나타내고 있다. 오일수율에 미치는 온도의 영향도 Fig. 5와 유사하다. Joseph 등¹⁰의 석탄액화에 대한 연구결과에서 테트라린의 전처리에 의한 석탄의 팽윤이 크면 클수록 전환율과 오일수율은 더 높아졌다. Anderson 등¹⁵도 열분해로부터 얻은 생성물의 분포가 테트라린의 전처리에 의한 영향을 크게 받으며 이것에 대한 주요한 원인들 중의 하나는 테트라린의 팽윤때문이라고 보고하였다. 페타이어에 테트라린의 전처리에 대한 본 실험조건에서도 페타

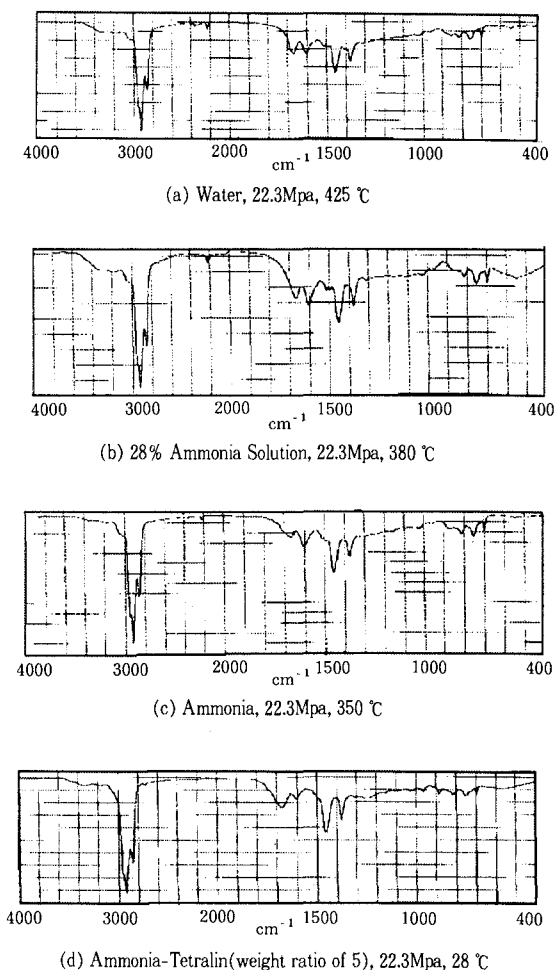


Fig. 7. FT-IR analyses of oil extracted from automotive tire.

이어의 팽윤비가 214%로 매우 크기 때문에 다음과 같이 해석할 수 있다. 팽윤된 페타이어내의 테트라린은 열분해에서 열분해속도와 수소전달에 있어서 전달속도를 향상시켜 라디칼 안정화에 기여하는 수소전달 반응에 큰 영향을 미친다. 이런 결과로서 페타이어내에서 생성된 열분해 생성물의 고분자화와 이차적인 분해는 가장 효과적으로 억제된다. Fig. 5와 비교하면 테트라린의 무게비가 5일때보다 최고 오일수율이 4.6% 정도 작지만 반면에 훨씬 적은 테트라린이 소모된다. 많은 함량의 테트라린이 높은 오일수율을 줄지라도 적

Table 3. Major Components of Oil Extracted from Used Automotive Tire at 280°C, 22.3MPa in Supercritical Ammonia

component	MW	Component	MW
1. Butylaldehyde	72	12. 2,5-dimethylindan	132
2. Tropilidin	92	13. p-Cymene	134
3. p-Xylene	106	14. Benzylacetaldehyde	134
4. Ethylbenzene	106	15. trans-Decalin	138
5. m-Xylene	106	16. cis-Decalin	138
6. 1-Methylbutylcyclopropane	112	17. 2-Methylnaphthalene	142
7. Allylbenzene	118	18. 1,2-Dimethylindan	146
8. s-Trimethylbenzene	120	19. 2-Methyl-1-phenyl-1-butene	146
9. Octenal	126	20. 1,4-Dimethylnaphthalene	156
10. Naphthalene	128	21. 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	220
11. 2-phenyl-1,3-butadiene	130	22. 2,3-bis(trimethylsiloxy)propyl ester	418

합한 오일수율을 줄 수 있는 최소량의 테트라린이 필요하다. 이런면에서는 테트라린의 전처리에 의한 오일 추출은 높은 오일수율을 유지하는 반면에 소모되는 테트라린의 량을 줄일 수 있는 방법이라 할 수 있다. 열분해공정에 의한 석탄의 액화에 관한 연구를 한 Adshiri¹⁷의 연구결과에서도 첨가된 테트라린의 전처리공정이 소모된 테트라린의 양에 비해 높은 오일수율을 갖는다고 보고하였다. Fig. 7은 각 용매에 대해 회수된 오일의 FT-IR 분석결과이다. 세 스펙트럼의 피크 양상이 거의 일치되고 있다. 이것으로부터 촉매를 사용하지 않은 페타이어에 대한 초임계상태의 열분해에서는 초임계유체에 의한 반응은 일어나지 않고 초임계유체는 추출속도를 증가시킨다고 해석할 수 있다. 생성된 오일은 스펙트럼 피크로부터 지방족 탄화수소와 알킬벤젠이 주요한 성분임을 알 수 있고 회수된 오일의 주요성분에 대한 정성분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

IV. 결 론

1. 초임계추출에서 용매로써 암모니아를 단독으로 사용했을 때 오일수율에 대한 최적조건은 280°C이며 압력이 높을수록 오일수율은 완만하게 증가하였다.

2. 초임계암모니아에 공용매로써 테트라린을 사용했을 때 테트라린의 함량에 따라 오일수율은 증가하였다.

3. 페타이어에 대한 테트라린의 무게비가 5일 때 280°C, 22.3MPa에서 오일수율은 61.2%로 나타났다.

4. 테트라린에 페타이어를 팽윤시켜 초임계추출한 오일수율은 많은 양의 테트라린 첨가에 의한 추출만큼 높지만 반면에 훨씬 적은 테트라린이 소모되었다.

사용기호

T_c 임계온도

T_r 환산온도

P_c 임계압력

P_r 환산압력

W 팽윤된 페타이어 중량(g)

W_s 원시료의 중량(g)

W_R 추출후에 남은 페타이어의 잔여고형분(g)

W_L 감압증류한 후에 남은 액체물질의 질량(g)

Y_L 오일생성물의 수율

Y_V 휘발성물질의 수율

X 페타이어의 전환율

참 고 문 헌

1. 환경부, “환경백서”, 499 (1988).
2. S. D. Kim, “Pyrolysis of Scrap Tire Rubbers”, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison (1995).
3. Thiele, R., Dietz, K. H., Kerres, H., Rosenbaum, H. J., and Stein, S., *U.S. Patent* 4141829 (1979).
4. Thomason, T. B., and Modell, M., *Hazard. Waste*, **1**, 453 (1983).
5. Ogasawara, S., Kuroda, M., Wakao, N., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 12, 2552 (1987).
6. Juan, A. C., R. Font, Antonio, M., *Energy & Fuels*, **10**, 134 (1996).
7. Mastral, A. M., Murillo, R., Callen, M. S., Perez-Surio, M. J., *Energy & Fuels*, **10**, 941 (1996).
8. Thomas, J., Houser, T. J., Zhuangjie, L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 11, 2456 (1987).
9. Funazukuri, T., Takanashi, T., Wakao, N., *J. of Chem. Eng. of Japan*, **20**, 1, 23 (1987).
10. Joseph, J. T., *Fuel*, **60**, 240, (1991).
11. Kershaw, J. R. and Overbeek, J. M., *Fuel*, **63**, 1174, (1984).
12. Shishido, M., Mashiko, T. and Arai, K., *Fuel*, **70**, 545, (1991).
13. Salim, P. H., and Trebble, M. A., *Fluid Phase Equilibria*, **65**, 59 (1991).
14. Funazukuri, T., Takanashi, T., Wakao, N., Smith, J. M., *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 455 (1985).
15. Anderson, L. L., Callen, M., Ding, W., Liang, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4763, (1997).
16. Cancel, M., Hedden, K., and Wilhelm, A., *Fuel*, **69**, 471, (1990).
17. Adschiri, T., Tanaka, S., Abe, S., and Arai K., *Fuel*, **75**, 1124, (1996).