



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월09일
(11) 등록번호 10-2704507
(24) 등록일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/70 (2006.01) B29B 17/04 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/70 (2013.01)
C10G 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0018030
(22) 출원일자 2022년02월11일
심사청구일자 2022년02월11일
(65) 공개번호 10-2023-0121317
(43) 공개일자 2023년08월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150036352 A
JP2020514298 A
Ta Ngoc Don 외, Indian Journal of Chemical
Technology, 23, 392~399 (2016.08.30.)

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황동원
대전광역시 유성구 가정로 141
윤광남
대전광역시 유성구 가정로 141
차승혁
대전광역시 유성구 가정로 141
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 10 항

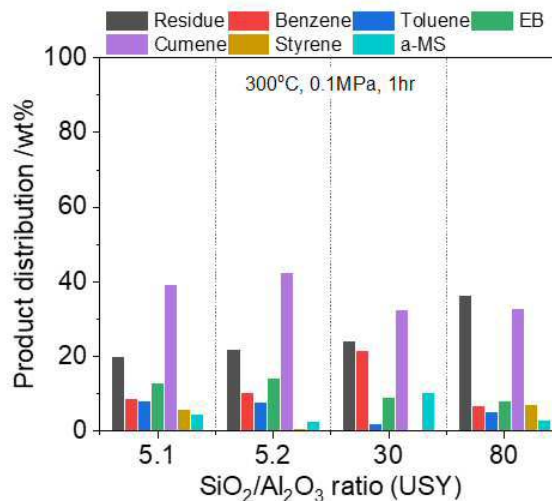
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 폐폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해하는 촉매 및 방법

(57) 요약

폐폴리스티렌 열분해에 의한 잔사유를 열분해하는 촉매 및 열분해 방법에 관한 것으로서, 초안정성 Y-제올라이트 (ultra-stable Y zeolite, US Y zeolite) 촉매로 사용하거나, MWW 구조의 제올라이트를 2-프로판올과 함께 포함하여 폐폴리스티렌 열분해에 의한 잔사유를 열분해하여 잔사유의 열분해 생성물 중 큐멘의 선택도를 높이는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C10G 3/49 (2013.01)

B29B 2017/0496 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134760
과제번호	KK2011-00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	한국화학연구원연구운영비지원(일반,R&D)(주요사업비)
연구과제명	저활용 화학자원 value-up을 위한 친환경 공정기술 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

페폴리스티렌 열분해 산물 중 비점이 180 °C 이하의 것을 제거하고 남은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해 하는 촉매에 있어서,

상기 촉매는 초안정성 Y-제올라이트(ultra-stable Y zeolite, USY)를 포함하고, 다른 열분해 생성물보다 큐멘의 선택도가 높은 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유 열분해용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 초안정성 Y-제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 5 초과 10 이하의 범위인 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유 열분해용 촉매.

청구항 3

페폴리스티렌 열분해 산물 중 비점이 180 °C 이하의 것을 제거하고 남은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 2-프로판올의 존재하에서 열분해하여 큐멘을 선택적으로 형성하기 위한 촉매로서,

상기 촉매는 MWV구조의 제올라이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 반응용 촉매.

청구항 4

페폴리스티렌 열분해 산물 중 비점이 180 °C 이하의 것을 제거하고 남은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해 하는 방법에 있어서,

초안정성 Y-제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하여 다른 열분해 생성물보다 큐멘의 선택도가 높은 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 초안정성 Y-제올라이트 촉매는 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 50 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 잔사유의 열분해 온도는 275 ~ 350 °C인 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 7

페폴리스티렌 열분해 산물 중 비점이 180 °C 이하의 것을 제거하고 남은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해하는 방법에 있어서,

2-프로판올의 존재하에서, MWW 구조의 제올라이트와 접촉시켜 열분해하는 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 온도는 275 ~ 350 °C에서 실시하는 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 MWW 구조의 제올라이트는 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 50 중량부인 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 2-프로판올은 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 10 중량부인 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페폴리스티렌 열분해에 의해 수득된 잔사유를 열분해하는 촉매 및 방법에 관한 것으로서, 큐멘에 대한 선택도를 향상시키는 촉매 및 상기 촉매를 사용한 열분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리스티렌은 유제품, 일회용 컵 뚜껑 등의 식품용기 및 농수산물 포장 트레이, 가전제품 포장용 스티로폼 등 일상생활에서 흔히 접하는 플라스틱으로, 인구의 증가 및 산업 활동의 증가에 따라 현대 산업 사회에서 차지하는 비중은 더욱 커지고 있으며, 이로 인해 발생하는 막대한 양의 페폴리스티렌이 심각한 사회, 환경문제를 일으키고 있어 이를 재활용하고자 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 페폴리스티렌을 재활용하는 방법으로는 단순한 물리적인 첨가나 가공보다는 적절한 압력, 온도와 불활성분위기에서 열분해하는 방법이 더 많은 관심을 받고 있다. 열분해의 경우 고분자 구조를 분해하여 탄소수가 작은 탄화수소의 액체나 기체의 혼합물로 수득하여 부가가치가 있는 산업용 화합물로서 재사용하고자 하는 것으로, 페폴리스티렌은 열분해를 통해 스티렌 단량체 및 부가가치가 있는 활용가능 화합물을 수득하여 재사용함으로써, 환경적 측면 및 경제적 측면에서 이점을 갖는다.

[0004] 이러한 폴리스티렌 열분해에 관련한 기술은 연구가 활발히 진행되어, 한국 등록특허 제10-0468047호에서와 같이 페폴리스티렌으로부터 스티렌 모노머를 회수하거나 또는 페폴리스티렌으로부터 오일 등의 유용한 화합물을 수득하는 기술이 보고되고 있다.

[0005] 그러나, 폴리스티렌은 모노머로 열분해되는 과정에서 완전히 열분해되지 않은 잔사유가 상당량 생성되는데, 이 잔사유의 처리 방식에 따라 폴리스티렌 열분해의 경제성 및 환경에의 영향정도가 크게 달라질 수 있어, 상기 잔사유 처리에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이 중 상기 잔사유를 다시 열분해하여 오일 또는 스티렌 모노머의 회수량을 더욱 늘리고자 하는 시도가 있다.

- [0006] 상기 연구의 일환으로 비특허문헌 1에서는 폐폴리스티렌 열분해로부터 생성된 잔사유를 ZSM-5 제올라이트 촉매를 사용하여 다시 열분해하는 잔사유 열분해 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 선행문헌의 경우, 잔사유 열분해에 의해 스티렌 모노머, 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠을 수득할 수 있음을 개시하고 있을 뿐, 상기 잔사유 열분해 생성물 중 비교적 활용도가 높은 큐멘을 선택적으로 수득할 수 있는 방법에 대해서는 전혀 개시하고 있지 않다.
- [0007] 비특허문헌 2는 폴리스티렌을 열분해하여 에틸벤젠 및 벤젠의 선택적 제조에 관한 것으로서, USY(ultra-stable Y) 제올라이트를 촉매로 사용한다. 상기 문헌에 따르면, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비에 따라 에틸벤젠 및 벤젠수율의 선택도가 달라지며, USY 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 5.3인 경우 높은 표면적, 큰 기공 및 풍부한 강산 부위를 포함함에 따라 에틸벤젠 및 벤젠에 대한 가장 높은 선택도를 나타냄을 개시하고 있으나, 폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해에 대하여는 언급하고 있지 않다.
- [0008] 일본등록특허 제6956187호(2021.10.06.)는 폐기 플라스틱의 프로필렌 및 큐멘으로의 변환에 관한 것으로서, 폐기 플라스틱을 단계적으로 열분해하여 잔사유로부터 벤젠 및 프로펠렌을 제조하며, 이들의 합성을 통해 큐멘을 제조하고, 이때 알킬화 촉매로 MCM-22를 개시하고 있다.
- [0009] 그러나 상기 선행문헌의 경우 폐기 플라스틱으로부터 벤젠 및 프로펠렌을 각각 수득한 후, 이를 합성함으로써, 큐멘을 제조하고 있어 잔사유로부터 큐멘을 제조하는 공정이 다소 복잡하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0468047호(2005.01.14.)
- (특허문헌 0002) 일본등록특허 제6956187호(2021.10.06.)

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Korean J. Chem. Eng., 20(1), (2003)0 133-137
- (비특허문헌 0002) J. Wang, et al. Energy Conversion and Management 200 (2019) 112088

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 따라서, 본 발명자들은 종래의 폐폴리스티렌 열분해 기술에서 더 나아가 상기 열분해시 생성되는 잔사유를 열분해하여 환경오염을 감소시키고 경제성을 향상시키는 물론이고, 상기 잔사유 열분해를 통해 생성되는 생성물 중 큐멘을 선택적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 초안정성 Y-제올라이트(ultra-stable Y zeolite, USY)를 포함하고, 다른 열분해 생성물보다 큐멘의 선택도가 높은 것을 특징으로 하는, 폐폴리스티렌 열분해 잔사유 열분해용 촉매를 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 초안정성 Y-제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 5 초과 10 이하의 범위일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일 실시예로서, 본 발명은 폐폴리스티렌 열분해 잔사유를 2-프로판올의 존재하에서 열분해하여 큐멘을 선택적으로 형성하기 위한 촉매로서, MWW구조의 제올라이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폐폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 반응용 촉매를 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명은 초안정성 Y-제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하여 다른 열분해 생성물보다 큐멘의 선택도가

높은 것을 특징으로 하는, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법을 제공한다.

[0017] 이 때, 상기 초안정성 Y-제올라이트 촉매는 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 50 중량부로 포함될 수 있으며, 잔사유의 열분해 온도는 275 ~ 350 °C일 수 있다.

[0018] 본 발명은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해하는 또 다른 방법으로서, 2-프로판올의 존재하에서, MWW 구조의 제올라이트와 접촉시켜 열분해하여 열분해 생성물 중 큐멘을 선택도를 높인 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법을 제공한다.

[0019] 상기 방법에 있어서, 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 온도는 275 ~ 350 °C일 수 있으며, MWW 구조의 제올라이트는 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 50 중량부이고, 2-프로판올은 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 10 중량부일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 유용한 성분으로 열분해할 수 있어 환경오염 및 경제적 측면에서 이점이 있다.

[0021] 또한, 상기 잔사유로부터의 열분해 생성물 중 큐멘의 선택도를 높일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페폴리스티렌 열분해에 의한 잔사유의 성분을 가스크로마토그래피로 분석하여 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 USY 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비에 따른 생성물 분포를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 ZSM-5 촉매의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비에 따른 생성물 분포를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매 및 2-프로판올을 포함하여 잔사유를 열분해한 경우의 생성물 분포 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 2-프로판올 없이 촉매만을 포함하여 잔사유를 열분해한 경우의 생성물 분포 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0024] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 페폴리스티렌을 열분해하여 스티렌 모노머를 회수하는 종래기술에서 더 나아가, 상기 페폴리스티렌 열분해시 다량 발생하는 잔사유를 소각하거나 폐기하지 않고 다시 열분해하여 환경오염을 보다 감소시키는 물론이고, 상기 잔사유 열분해로 인한 생성물 중 큐멘의 선택도를 높일 수 있는 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 촉매 및 페폴리스티렌 열분해 잔사유 열분해 방법을 제공한다.

[0027] 상기 페폴리스티렌의 열분해 잔사유는 페폴리스티렌을 스티렌모노머 등으로 해중합하거나, 벤젠, 스티렌, 큐멘 등의 산업적으로 유용한 화합물로 열분해하는 과정에서 완전히 열분해되지 않거나, 분해되었더라도 아직 분자량이 상당히 높아 열분해 과정에서 가스화 되지 않는 물질을 의미한다.

[0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 열분해 촉매로는 초안정성 Y-제올라이트(USY)를 사용한다.

[0029] 상기 USY는 Y형 제올라이트의 일종으로, 알루미늄이 풍부한 Y형 제올라이트를 수증기 하에서 고온 열처리하거나 탈알루미늄화하여 Y형 제올라이트 골격으로부터 알루미늄들이 제거된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 > 5인 Y형 제올라이트이

다. USY는 기존의 알루미늄이 풍부한 Y 제올라이트보다 높은 열 및 수열 안정성과 높은 촉매 활성을 나타낸다.

- [0030] 본 발명은 페폴리스티렌 열분해에 의한 잔사유를 열분해하는 촉매에 있어서, USY를 사용하여 큐멘의 선택도를 높일 수 있다. 바람직하게는, 상기 USY의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 5 초과 10 이하의 범위로 할 수 있다. USY의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 상기 범위일 경우, 잔사유의 전환율 및 큐멘에 대한 선택도가 높게 유지된다.
- [0031] 또한 본 발명은 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해하여 큐멘을 포함하는 열분해 생성물을 얻는 열분해 방법을 제공한다.
- [0032] 상기 열분해 방법은 초안정성 Y-제올라이트를 사용하여 수행되며, 상기 촉매의 함량은 페폴리스티렌 열분해 잔사유 100중량부 당 1 ~ 50 중량부의 범위, 바람직하게 3 ~ 10의 범위일 수 있다.
- [0033] 상기 촉매의 함량이 1 중량부 이하이면, 상기 잔사유의 열분해가 미미할 수 있으며, 50 중량부 이상이면 추가되는 촉매에 대하여도 열분해율의 상승이 크지 않아 효율적이지 못하다.
- [0034] 상기 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해는 275 ~ 350 °C 범위에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 275 °C 미만일 경우 열분해가 일어나지 않을 수 있고, 350 °C 초과일 경우, 과도한 열분해로 인하여 큐멘의 수율이 떨어질 수 있다.
- [0035] 상기 열분해시의 압력은 1 ~ 10 atm 일 수 있다. 압력이 1 atm 미만인 경우 열분해가 일어나지 않을 수 있고, 10 atm 초과일 경우 열분해율의 상승이 크지 않아 효율적이지 못하다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 페폴리스티렌을 열분해하는 단계는 일반적인 페폴리스티렌 열분해 방법에 의해 수행될 수 있어 그 방법이 제한되지 않으며, 페폴리스티렌의 함량, 열분해에 의한 생성물의 상형태(액상, 고상, 기상) 등을 고려하여 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등을 달리할 수 있다.
- [0037] 일 예로, 페폴리스티렌을 일정크기로 파쇄한 다음 분쇄기를 사용하여 상기 파쇄된 폴리스티렌으로부터 금속 이물질을 제거하고, 상기 이물질이 제거된 폴리스티렌을 용융시킨 후 열분해 반응기에 투입하여 열분해 온도로 가열하여 열분해를 실시할 수 있다.
- [0038] 또한 본 발명은 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 방법으로서, 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 2-프로판올의 공존하에서 열분해 하는 방법을 제공한다.
- [0039] 이와 같이 2-프로판올이 포함된 상황하에서 상기 잔사유의 열분해를 실시함으로써 인하여 열분해산물 중 큐멘의 선택도가 증가하게 된다.
- [0040] 2-프로판올이 포함된 상황에서 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 열분해할 때의 촉매로는 MWW 구조의 제올라이트를 사용한다. MWW 구조의 제올라이트는 라멜라(lamellar) 형태로 존재하는 제올라이트 프레임워크 토폴로지 중 하나로, MWW 골격 구조는 4.1 Å × 5.1 Å의 타원형 고리 횡단면을 갖는 2차원 사인곡선형 10원 고리(10-MR) 채널의 기공 시스템과 10-MR 창과 연결된 큰 12-MR 거대 케이지를 포함하는 기공 시스템으로 이루어진 2개의 독립된 기공 시스템을 포함하여 다층을 이룬다.
- [0041] 이러한 MWW 구조의 제올라이트는, 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 Å의 d-간격 최대치를 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 결정성 분자체이다. 상기 본 발명에 따르는 MWW 구조의 제올라이트는, 비제한적으로 MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8 및 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 MCM-22 일 수 있다.
- [0042] 본 발명에서는 상기 MWW 구조의 제올라이트를 사용함으로써 인하여 상기 잔사유의 열분해 산물 중 큐멘의 선택도가 증가된다.
- [0043] 이 때, 상기 MWW 구조의 제올라이트는 페폴리스티렌 열분해 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 10 중량부로 포함한다. 1 중량부 미만인 경우 열분해반응이 효율적으로 일어나지 않아서, 벤젠의 생성량이 줄어들며 이에 따라 큐멘의 생성이 낮아질 수 있는 문제점이 발생하고, 50 중량부를 초과하는 경우 2-propanol분해로 인하여 큐멘에 대한 생성이 낮아질 수 있는 우려가 있다.
- [0044] 상기 MWW 구조의 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 크게 관여하지는 않으나, 일반적으로 10 ~ 50 범위인 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 상기 2-프로판올은 잔사유 100 중량부에 대해 1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 2.5 ~ 5 중량부일 수 있다.

2-프로판올이 1 중량부 미만인 경우 2-프로판올의 부족으로 인해 큐멘의 생성이 낮아지며, 10 중량부를 초과할 경우 추가되는 2-프로판올에 대하여도 큐멘의 생성량이 크지 않아 효율적이지 못하다.

[0046] 상기 2-프로판올이 포함된 상태에서의 페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해 온도는 275 ~ 350 °C, 바람직하게는 300 ~ 325 °C일 수 있다. 상기 열분해 온도가 275 °C ~ 350 °C 범위에 있을 경우, 큐멘의 생성이 높게 나타난다.

[0047] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] <실시예>

[0049] **페폴리스티렌 열분해 잔사유**

[0050] 가정에서 배출되는 페스티로폼을 감용 및 분쇄하여 400 °C 및 1 시간동안 열분해하여 벤젠, 톨루엔, 스티렌 등 180 °C 이하에 비점을 가진 화합물은 따로 포집하고 남아있는 페폴리스티렌 열분해 잔사유를 얻는다.

[0051] 상기 제조된 잔사유의 성분을 가스크로마토그래피에 의해 분석하여 도 1 및 표 1에 나타내었다.

표 1

No.	R.T (min)	Compound	% area
1	9.710	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	14.983
2	9.996	Benzene, 1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-	1.862
3	10.310	2,4-Diphenyl-1-butane	11.148
4	12.300	Naphthalene, 2-phenyl-	1.995
5	13.309	Naphthalene, 2-(phenylmethyl)-	2.731
6	13.665	m-Terphenyl	3.479
7	15.710	1,3,4-Oxadiazole, 4,5-dihydro-2,4,5-triphenyl-	4.811
8	15.755	Cyclohexane, 1,3,5-triphenyl-	4.853
9	17.212	1,1':2',1''-Terphenyl, 4'-phenyl-	7.605
10	17.369	Tetracyclo[16.3.1.1(4,8).1(11,15)]tetracos-1(22),4,6,8(24),11,13,15(23),18,20-nonaene	4.128
11	18.604	1,1':3',1''-Terphenyl, 5'-phenyl-	33.305

[0053] **페폴리스티렌 열분해 잔사유의 열분해**

[0054] **(실험예 1) 2-프로판올 부재 하 초안정성 Y-제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비율에 따른 잔사유의 열분해**

[0055] 상기 제조된 잔사유를 반응기에 주입하여 300 °C, 1 atm(N₂)에서 초안정성 Y-제올라이트 촉매 5 wt%를 사용하여 500rpm 조건하에서 1시간 동안 열분해하였다. 단, 상기 초안정성 Y-제올라이트 촉매의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비율을 5.1, 5.2, 30 및 80 으로 달리하였다.

[0056] **(실험예 2) 2-프로판올 부재 하 ZSM5 제올라이트에 의한 잔사유의 열분해**

[0057] ZSM5(CBV-3024E)를 제올라이트 촉매로 하여, SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 23, 30, 50 및 280으로 한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 잔사유를 열분해하였다.

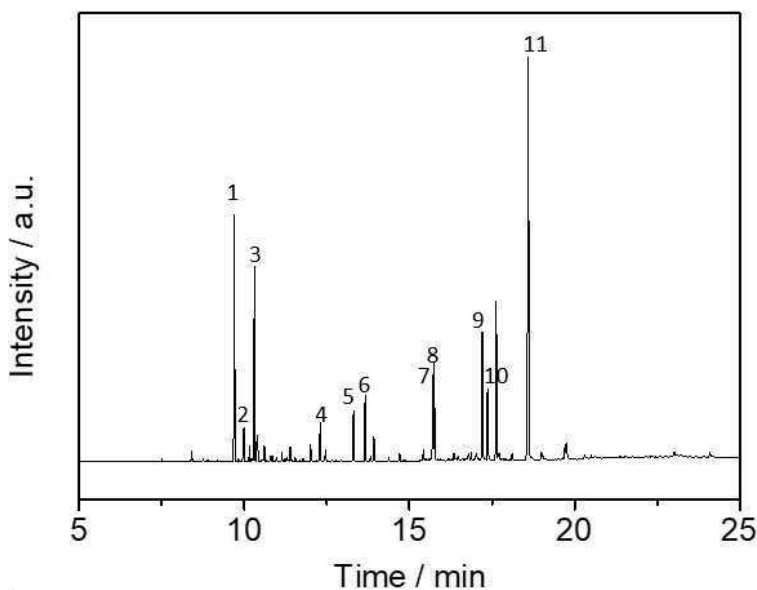
[0058] 도 2는 초안정성 Y-제올라이트 촉매에 의한 잔사유 열분해에 있어서, 초안정성 Y-제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비에 따른 잔사유의 생성물 수율분포를 나타낸 것이다. 상기 도면에서 a-MS는 알파 메틸스티렌을 의미한다. 도 2를 통해, 초안정성 Y-제올라이트 촉매의 SiO₂/Al₂O₃ 비율에 따라 잔사유의 생성물 분포가 달라지며, SiO₂/Al₂O₃ 비율이 5.1, 5.2 wt%인 경우에는 큐멘은 40 wt%의 수율로 현저하게 높은 비율로 생성된다.

[0059] 도 3은 ZSM5 제올라이트 촉매에 의한 잔사유 열분해에 있어서, ZSM5의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비에 따른 잔사유의 생성물 수율분포를 나타낸 것이다.

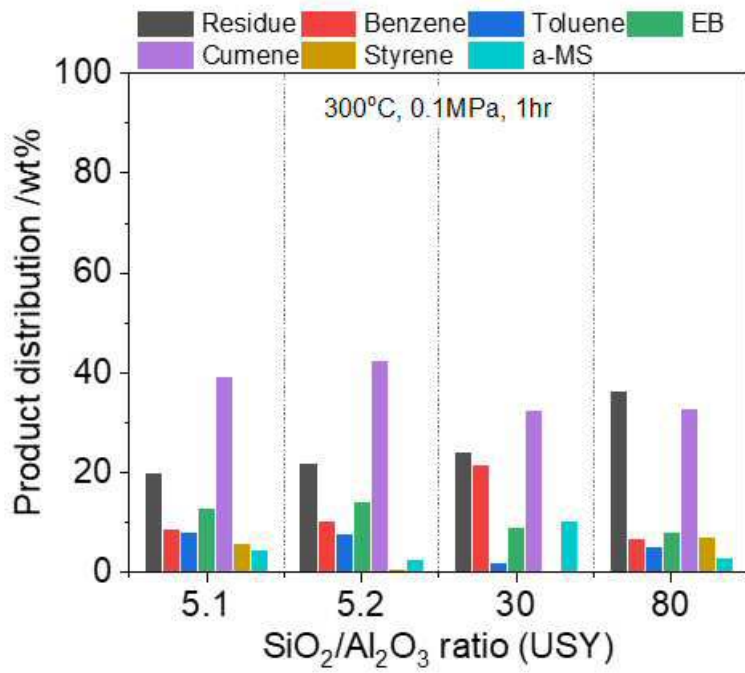
- [0060] 이를 통해, ZSM5 촉매의 경우 대체적으로 벤젠 선택도가 높게 나타난다. 그러나 본 발명에 따라 초안정성 Y-제올라이트를 촉매로 사용할 경우, 큐멘의 선택도가 높게 나타남을 알 수 있다.
- [0061] **(실험예 3) 2-프로판올 존재 하 MWW형 제올라이트에 의한 잔사유의 열분해**
- [0062] 상기 잔사유 20g 에 MWW형 제올라이트로서 MCM-22($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17$) 0.1 g을 투입하고, 2-프로판올 5 g을 반응물의 하나로 투입하여 0.1 MPa 조건하에서 열분해하고 생성물은 가스크로마토그래피로 분석하였다. 상기 분석 결과는 도 4에 나타내었다.
- [0063] **(실험예 4) 2-프로판올 존재 하 MFI형 제올라이트에 의한 잔사유의 열분해**
- [0064] ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$)를 촉매로 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 3과 동일한 방법에 의해 잔사유를 열분해하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0065] **(실험예 5) 2-프로판올 부재 하 MFI형 제올라이트에 의한 잔사유의 열분해**
- [0066] 상기 실험예 4에서 2-프로판올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 잔사유를 열분해하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0067] **(실험예 6) 2-프로판올 부재 하 MWW형 제올라이트에 의한 잔사유의 열분해**
- [0068] 상기 실험예 5에서 촉매로 ZSM-5 대신 MCM-22를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 잔사유를 열분해하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0069] 도 4와 도 5를 비교하면 2-프로판올의 존재하에서 페폴리스티렌의 열분해 잔사유를 열분해하는 경우 큐멘의 선택도가 증가되는 것을 알 수 있다.
- [0070] 그러나, 동일하게 2-프로판올이 존재하는 경우에서도 MWW형 제올라이트(실험예 3)를 사용한 경우가 MFI형 제올라이트를 사용한 경우에 비하여 큐멘에 대한 선택도가 월등하게 높게 나타나, 큐멘을 선택적으로 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0071] 상술한 실시 예는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대해 기재한 것이지만, 이에 한정되지 않고 본 발명의 기술적 인 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태로 변경하여 실시할 수도 있을 것이다.

도면

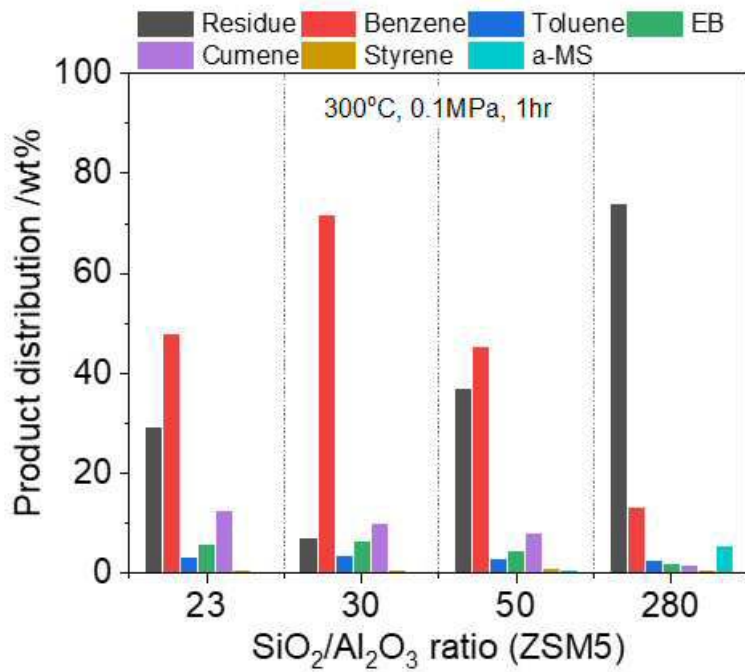
도면1



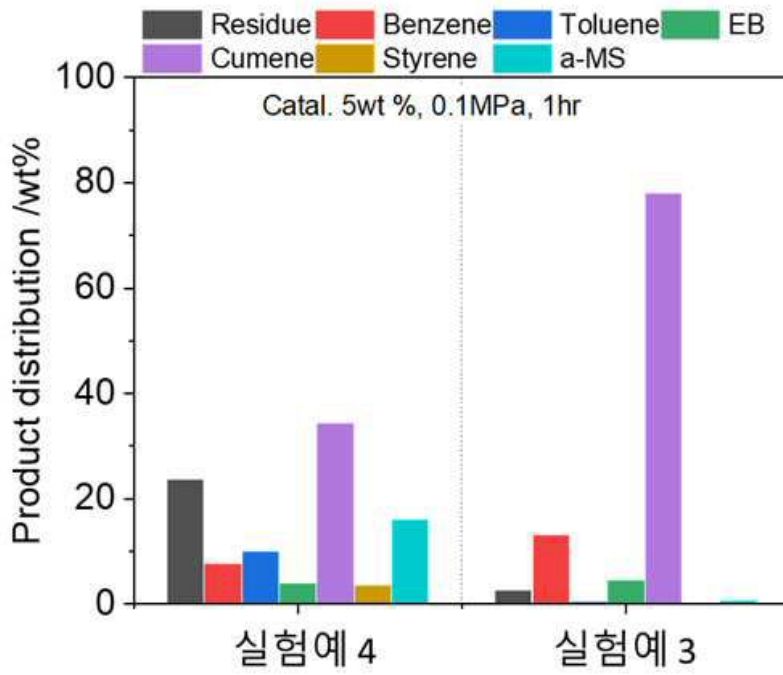
도면2



도면3



도면4



도면5

