

폴리스티렌 열분해반응에서 분자량 변화의 영향

김유미 · 윤병태 · 김성보 · 이상봉 · 최명재[†]

한국화학연구원 화학기술부 환경자원기술연구팀
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2002년 8월 30일 접수, 2003년 3월 25일 채택)

Effect of Variation of Molecular Weight for the Pyrolysis of Polystyrene

Yu Mee Kim, Byoung Tae Yoon, Seong Bo Kim, Sang Bong Lee and Myoung Jae Choi[†]

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 30 August 2002; accepted 25 March 2003)

요 약

폴리스티렌의 열분해반응에서 분해반응속도 및 생성되는 오일 중에 함유된 스티렌모노머와 부산물로 얻어지는 에틸벤젠, 알파메틸스티렌, 다이머, 트라이머 등은 반응온도 및 반응시간 등의 여러 가지 변수들에 의해 영향을 받았으며, 반응온도까지 소요되는 시간에 따라 반응성 및 스티렌의 수율은 많은 차이를 보였다. 이 결과는 반응물 주입 시의 용융온도 결정에 중요한 변수가 된다. 폴리스티렌의 열분해에서 온도의 증가와 함께 크래킹 반응이 스티렌 생성이전에 일어남으로서 반응개시 전에 분자량이 크게 감소되었으며 분자량의 감소와 함께 스티렌의 수율은 저하되며 알파메틸스티렌, 에틸벤젠, 벤젠, 톨루엔 등의 부산물의 생성은 증가하였다. 또한 속도론적 연구를 통해 여러 종류의 분자량에 대한 반응성을 비교하였다.

Abstract – Oil formation rate, composition of crude oil and formation of side products such as α -methyl styrene, ethyl benzene, benzene, toluene, dimer and trimer on thermal degradation of polystyrene were affected by various factors. Especially, melting temperature and melting time gave an important influence on formation of oil and composition of crude oil. Also, composition of formed crude oil showed a significant difference on reaction time. These results were caused by changes of average molecular weight of degraded polystyrene. Decrease of molecular weight by cracking gave a decrease of yield of styrene and an increase of formation of α -methyl styrene, ethyl benzene, benzene, toluene. Reaction kinetic study and degradation mechanism to styrene on polystyrene were also briefly discussed.

Key word: Pyrolysis, Polystyrene, Styrene, Molecular Weight, Ethylbenzene

1. 서 론

공업화의 발전과 함께 플라스틱은 광범위하게 사용됨에 따라 많은 폐플라스틱들이 발생되고 있으며 폐플라스틱의 처리를 위해 고심하고 있다. 현재 대부분의 폐플라스틱들은 재순환되지 않고 매립이나 소각되고 있으며 매립에 의한 방법은 대부분 플라스틱이 생분해가 어려워 분해되는데 오랜 시간이 필요할 뿐만 아니라 분해생성물이 토양오염을 일으킨다. 또한 소각에 의한 방법은 소각 시에 발생하는 다이옥신등과 같은 여러 종류의 가스 오염물을 방출하므로 이러한 문제의 해결을 위해 재활용방법이 최근에 관심을 끌고 있다.

폐플라스틱을 재활용하는 방법으로 여러 방법들이 제안되고 있으나 단순한 물리적인 첨가나 가공보다는 부가가치가 큰 연료유 및 원료물질로의 재사용방법이 환경문제나 경제적인 면에서 가장 바람직한 방법으로 생각되고 있다. 플라스틱을 적절한 압력, 온도에서 열분해시키면

이 과정에서 고분자구조는 작은 중간체로 분해되고 이 물질은 더 작은 탄화수소, 액체나 기체의 혼합물이 얻어지며 이러한 탄화수소들은 연료나 화학공업의 원료로 사용될 수 있다.

폐플라스틱의 재활용은 미래에 환경기술의 측면에서 매우 관심 있는 분야이다. 폐플라스틱의 재자원화기술 중 가장 바람직한 방법은 Williams 등[1]이 제안한 바와 같이 플라스틱의 출발물질인 모노머로 회수하는 방법이며 폴리스티렌의 경우 가장 쉬운 것으로 알려져 있다.

폴리스티렌계 플라스틱의 경우 대부분이 발포 폴리스티렌(EPS, expanded polystyrene)으로 단열재 또는 일회용 포장재 등으로 사용되며 그 체적이 일반적인 폴리스티렌(GPPS, general purpose polystyrene)보다 50배 정도 팽창되어있어 폐기물의 감용 및 재활용 측면에서 이의 효과적인 처리가 시급한 현안 사항이 되고 있다[2-4].

폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 회수에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되고 있으며[5] 350 °C의 온도에서 촉매를 사용하지 않고 약 50%의 수율로 스티렌모노머로 회수하였으며 촉매를 사용하면 70% 이상의 수율로 회수할 수 있음을 보고하였다[6-7]. 특히 Zhang 등[8]은 barium oxide를 촉매로 사용하여 85% 이상의 수율로 스티렌모노머를

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mjchoi@kriict.re.kr

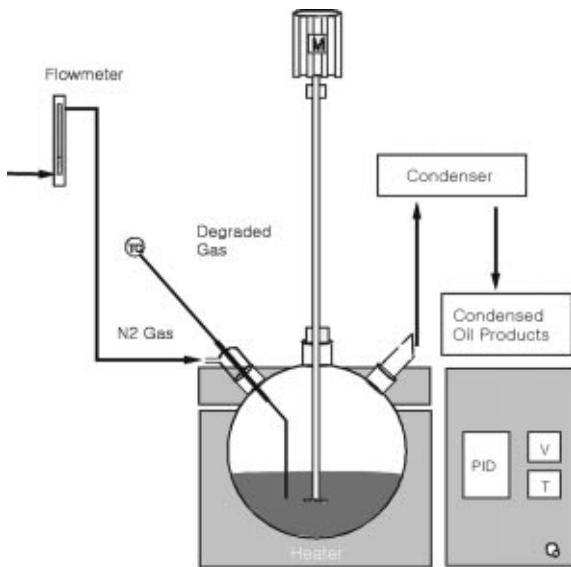


Fig. 1. Apparatus for the catalytic degradation of polystyrene.

회수하였음을 보고하였다.

본 연구에서는 여러 종류의 플라스틱 중에서 원료로 재활용이 쉽고 원료의 부가가치가 높은 폐 발포 폴리스티렌을 촉매 열분해반응하여 원료인 스티렌모노머를 회수하는 반응에 대한 용융온도 등의 여러 반응 인자들을 검토하였다. 특히, 폴리스티렌의 중합도가 스티렌 생성에 미치는 영향 및 반응속도론적 연구를 통해 폴리스티렌으로부터 스티렌 생성의 반응경로를 제안하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 시료인 감응된 폐 폴리스티렌을 1 liter 3구 pyrex 유리 반응기에 주입한 후 반응물을 heating mantle를 이용하여 가온하였다. 반응물이 일정온도에서 용융된 후 200 rpm의 회전속도로 반응물을 교반하면서 반응온도까지 10분 내에 상승시키후 열분해반응을 진행하였다. 오일의 생성속도상수는 반응온도 도달 후부터 30분간 생성된 오일의 생성량으로부터 구했으며 열분해반응장치의 개략도는 Fig. 1과 같았다.

반응으로부터 분해된 열분해 기체는 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 이때 응축기의 온도는 10 °C이었다. 반응 중 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해정도를 관찰하였다. 열분해과정 중에 생성되는 스티렌 혼합물을 쉽게 배출하기 위하여 질소를 30 ml/min의 유량으로 반응기내에 공급하였다.

분석은 capillary column(HP-5, 30 m×0.32 mm×1.0 μm, Crosslinked 5% PH ME Siloxane)이 장착된 GC/FID(DONAM Instrument)를 사용하였으며 컬럼온도는 50 °C에서 분당 5 °C씩 승온하여 200 °C까지 온도프로그래밍하여 사용하였다. 주입기와 검출기의 온도는 각각 250 °C로 일정하게 유지하였으며 split ratio는 1:100 그리고 이동상은 고순도 헬륨을 사용하였다.

생성오일은 그 무게를 측정하여 아래식과 같이 정의한 방법으로 오일 수율(Y_{oil})을 결정하였다.

$$Y_{oil} = \frac{\text{weight of obtained oil}}{\text{weight of feed material}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

폴리스티렌의 열분해특성을 고찰하기 위한 적절한 조건을 선정하기 위하여 본 반응변수인 반응온도의 영향을 고찰하였다. Table 1과 같이 만

Table 1. Effect of reaction temperature on the pyrolysis of polystyrene

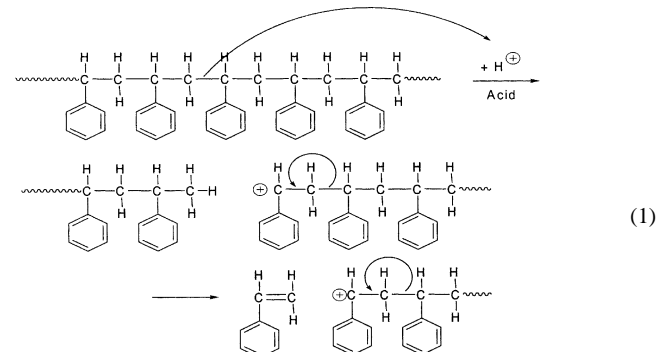
Reaction temperature(°C)	350	360	370	380	390
Formation of oil(ml/min)	0.84	1.32	2.88	4.19	6.86
Product oil(%)	66.5	77.5	85.0	89.0	95.0
Residue(%)	32.0	20.6	13.7	9.3	3.5
Carbon(%)	1.5	1.9	1.3	1.7	1.5
Chemical composition of oil(wt%)					
Styrene monomer(wt%)	67.37	67.74	70.30	71.07	70.68
α-methyl styrene(wt%)	3.87	3.45	2.84	2.60	2.29
Toluene(wt%)	4.29	3.77	2.46	2.77	1.96
Benzene(wt%)	0.24	0.23	0.19	0.16	0.21
Ethylbenzene(wt%)	1.90	1.68	1.09	0.92	0.78
Others(wt%)	22.33	23.13	23.22	22.48	24.08

응온도에 따른 오일의 생성속도 및 생성오일의 양 그리고 반응이 끝난 후 반응기에 남아있는 고화탄소를 함유하는 잔류물을 아세톤에 용해한 후 여과하여 얻은 고화탄소와 아세톤을 증발한 후 얻어진 잔류물을 비교하였다. 반응온도가 상승함에 따라 생성되는 오일의 양과 생성속도는 증가하였으나 잔류물은 감소하였다. 또한 오일중의 스티렌모노머의 함량은 380 °C의 반응온도에서 최대값을 나타내었다. 이와 반대로 비점(b.p)이 유사한 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 함량은 감소하였다.

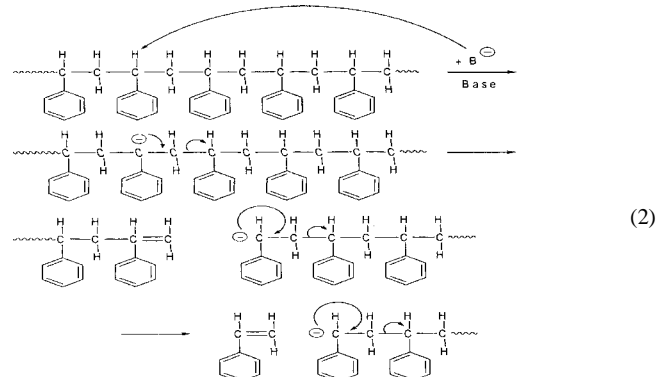
3-2. 반응속도론적 연구

여러 반응조건에서 폴리스티렌의 반응성을 비교하기 위하여 반응속도론적 연구를 수행하였다. 폴리스티렌의 분해반응은 생성반응과 같이 initiation, propagation, transfer 그리고 termination의 단계로 진행되는 free radical chain process로 알려져 있다.

현재까지 보고 된 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 생성의 반응메카니즘은 아래의 식 (1)과 식 (2)와 같이 두 가지 형태로 진행되는 것으로 알려져 있다. 산촉매를 사용하는 경우에는 식 (1)과 같이 탄소-탄소 결합이 절단된 후 스티렌이 생성되는 것으로 알려져 있다[8].



또한 염기성 촉매를 사용하는 경우에는 식 (2)와 같이 폴리스티렌으로부터 스티렌의 생성을 크게하여 스티렌의 수율이 증가됨을 보여준다.



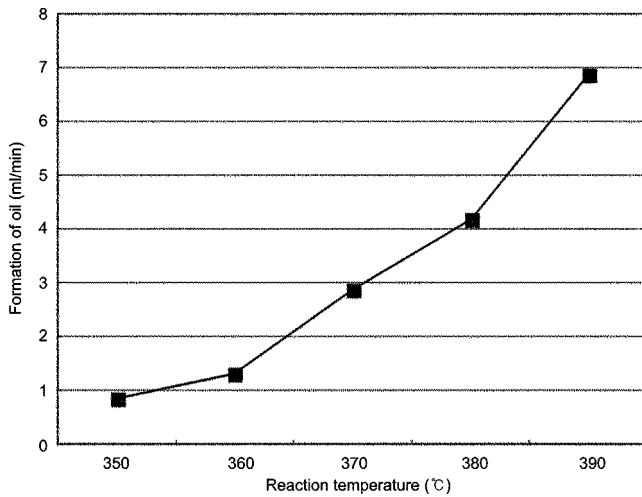


Fig. 2. Formation of oil on reaction time at a pyrolysis of waste EPS.

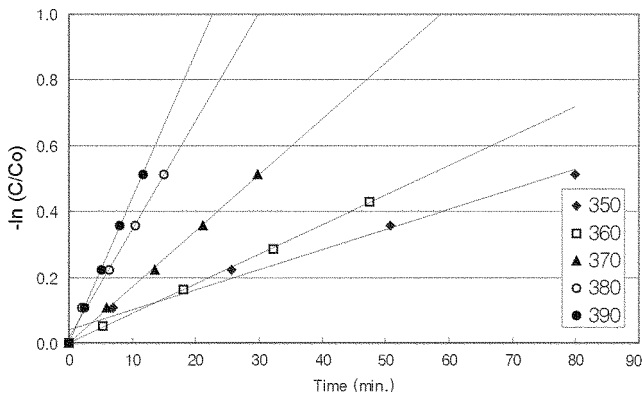


Fig. 3. First order equation for reaction temperatures at the pyrolysis of waste EPS.

이와 같이 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머로 진행되는 분해반응의 반응성을 비교하기 위하여 속도식을 식 (3)과 같이 단순화하여 나타낼 수 있다.

$$-dw/dt = kw^n \quad (3)$$

k는 분해반응의 속도상수, n은 분해반응 차수이며, t는 반응시간을 의미한다. 식 (3)을 적분하면 다음과 같은 식 (4)가 된다.

$$\ln w = 1/(1-n) \ln[-kt(1-n) + w_0(1-n)] \quad (4)$$

여기서 w_0 는 반응기에 넣은 시료의 질량, w는 분해가 진행되는 동안 어느 특정시간에서의 질량을 나타낸다.

반응온도에 따라 폴리스티렌의 열분해반응으로 생성되는 오일은 Fig. 2와 같았으며 이 반응은 Fig. 3과 같이 1차반응식을 만족하였다.

Table 2. Composition of pyrolyzed oil formed from thermal degradation of polystyrene at 380 °C

Reaction time(min)	30	60	90	120	150
Styrene monomer(wt%)	73.8	67.8	63.8	59.6	57.2
α -methyl styrene(wt%)	1.25	1.47	1.92	2.62	4.21
Toluene(wt%)	1.70	1.67	1.60	1.72	2.42
Benzene(wt%)	0.09	0.14	0.09	0.10	0.08
Ethylbenzene(wt%)	0.15	0.50	0.15	0.06	0.32
Others(wt%)	23.0	28.4	32.4	35.9	35.7

3.3. 반응시간에 따른 스티렌의 수율

앞에서 얻어진 적절한 온도인 380 °C의 반응온도에서 반응시간의 영향을 검토한 결과 반응시간이 경과할수록 오일 중에 함유된 스티렌 등의 성분은 Table 2에 나타낸바와 같이 반응시간에 따라 많은 차이를 보였다. Table 2처럼 스티렌의 생성은 저하되고 반면에 부생성물인 알파 메틸스티렌과 톨루엔의 생성이 증가하였으며 특히 다이머, 트라이머 등의 고비점유분의 생성이 크게 증가하였다.

3.4. 분자량의 영향

앞 절에서 살펴본 바와 같이 반응시간에 따라 폴리스티렌의 열분해 반응이 차이를 보이는 이유는 분자량의 변화에 기인하는 것으로 생각되어 380 °C의 반응온도에서 시간에 따른 분자량의 변화를 GPC에 의해 분석하였다. 그 결과 Fig. 4와 같이 시간에 따라 분자량이 크게 감소하였다.

Fig. 4에서와 같이 반응시간에 따라 반응성 및 수율이 저하되는 이유는 반응중에 크래킹에 의한 폴리스티렌의 분자량이 크게 감소하기 때문이다. 폴리스티렌의 열분해반응에서 스티렌의 생성은 아래와 같이 2가지 반응에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 열분해에 의해 탄소-탄소 결합이 절단된 후 스티렌이 생성되는 반응과 폴리스티렌이 절단되지 않고 먼저 스티렌이 생성되는 반응메카니즘이다. 원료로 사용되는 폴리스티렌은 용융온도의 증가와 함께 분자량이 감소하며 감소되는 분자량에 따라 반응성의 차이를 보일 것으로 예상되어 폴리스티렌의 열분해에서 반응성에 대한 용융온도의 영향을 고찰하였으며 용융시간은 2시간이었다. 열분해에 의한 크래킹반응은 Fig. 5와 같이 폴리스티렌에서 스티렌으로의 반응이 진행되지 않는 300 °C 이하에서도 진행되어 분자량이 크게 감소하였다. 반면에 폴리스티렌의 해중합반응으로부터 얻어지는 스티렌의 생성은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 350 °C 이상의 온도에서 생성되었다. 이 결과는 스티렌의 생성보다 크래킹에 의해 탄소-탄소 결합이 먼저 절단된 후 스티렌이 생성됨을 말해준다.

300 °C 이하의 저온에서 용융온도 및 시간을 조절하여 얻은 분자량이

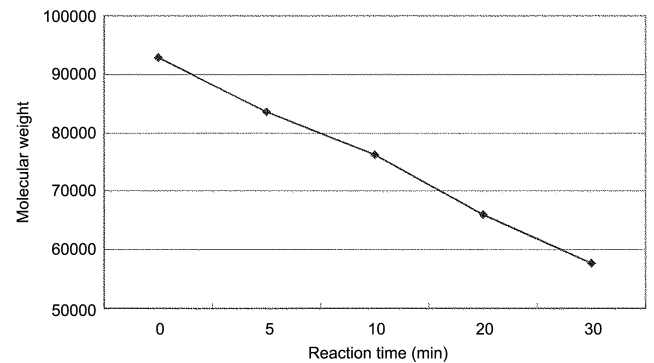


Fig. 4. Changes of average molecular weights for reaction time.

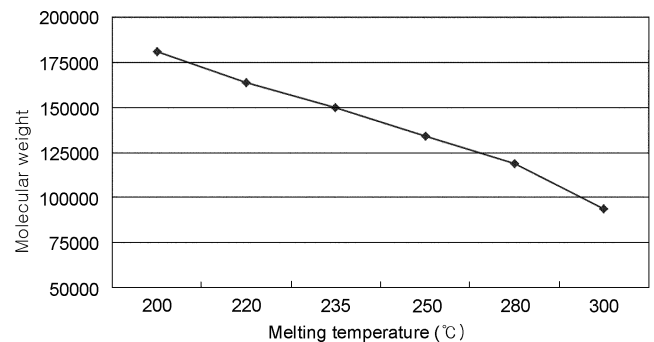


Fig. 5. Changes of average molecular weight on melting temperature.

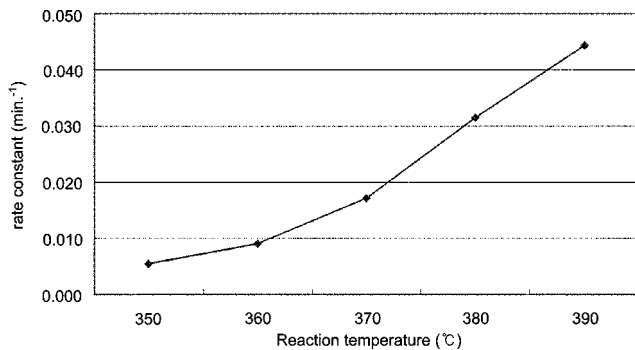


Fig. 6. Comparison between cracking and formation of styrene for reaction temperature.

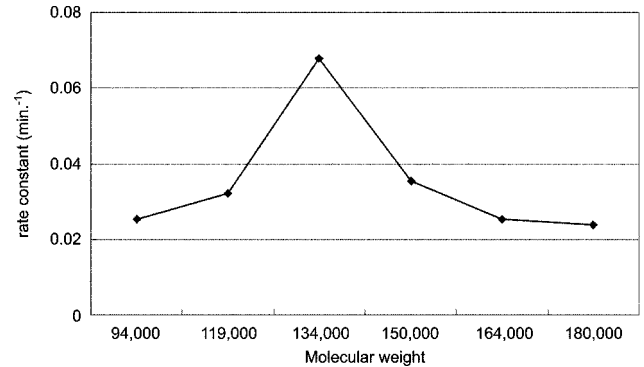


Fig. 7. Reaction constants on various melting temperatures.

Table 3. Effect of molecular weight on the pyrolysis of waste EPS at 380°C

Average molecular weight	94,000	119,000	134,000	150,000	164,000	180,000	189,000	195,000
Styrene monomer(wt%)	66.70	66.41	69.19	67.85	64.57	62.96	61.97	61.02
α-methyl styrene(wt%)	4.63	3.85	2.47	3.61	3.87	4.03	4.47	4.59
Toluene(wt%)	1.98	2.82	0.95	1.67	1.71	2.00	3.36	3.61
Benzene(wt%)	0.11	0.12	0.12	0.12	0.15	0.13	0.12	0.12
Ethylbenzene(wt%)	1.56	1.50	0.34	0.86	1.05	1.15	2.25	2.76
Others(wt%)	25.02	25.30	26.95	26.00	24.66	24.73	27.84	27.91

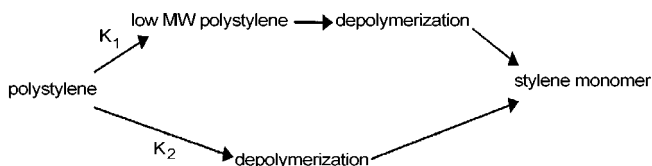


Fig. 8. Reaction pathways on the formation of styrene monomer from thermodegradation of polystyrene.

다른 여러 폴리스티렌을 원료로 사용하여 380 °C의 열분해반응에서 식 (4)에 대입하여 얻은 반응속도상수는 Fig. 7과 같았다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응속도는 폴리스티렌의 평균분자량 134,000에서 최대값으로 나타났다. 이 결과는 열분해 반응에 유리한 최적 분자량의 존재를 의미한다.

또한 평균분자량이 다른 폴리스티렌을 사용하여 얻어진 열분해 생성 물질도 Table 3과 같이 매우 다른 경향을 나타내었다. Fig. 7과 같이 134,000의 평균분자량에서 생성되는 오일의 스티렌모노머의 함량은 최대값을 보였으며 비점(b.p)이 유사한 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 함량은 최저값을 보였다.

앞의 결과들은 탄소-탄소 결합이 먼저 일어나고 그 후 스티렌의 생성이 진행됨을 보여주며 분자량이 클수록 스티렌의 생성수율이 증가되며 분자량이 감소할수록 부산물인 에틸벤젠, 알파메틸스티렌의 생성이 크게 증가하였다.

이 결과로부터 열분해에 의해 폴리스티렌으로부터 스티렌의 분해반응은 속도상수 k_1 이 k_2 에 비해 매우 크므로 주요반응은 Fig. 8과 같이 Carniti 등[12]이 제안한바와 같이 열분해에 의해 저분자량의 폴리스티렌으로 진행한 후 해중합되어 스티렌모노머의 생성으로 진행됨을 보여준다.

4. 결 론

(1) 폴리스티렌의 열분해반응에서 생성물로 얻어지는 스티렌모노머는 반응시간이 경과함에 따라 감소하였으며 부산물로 얻어지는 에틸벤젠,

알파메틸스티렌, 벤젠, 톨루엔은 증가 하였다.

(2) 폴리스티렌의 분자량에 따른 반응성 및 스티렌 수율은 크게 차이를 보였으며 130,000의 평균분자량에서 최대의 반응성과 스티렌 수율은 최대의 값을 보였다.

(3) 폴리스티렌의 열분해반응으로부터 얻어지는 스티렌의 수율은 폴리스티렌이 저분자량으로 전환된 후 분자량이 작은 폴리스티렌 중간체로부터 스티렌이 생성되는 것으로 판단된다.

참고문헌

- Williams, V., Symposium of Waste Plastic Recycle, Tokyo, 21-32 (1993).
- Ministry of Science and Technology, "Perspectives in recycling technology of waste materials," 38-41 (2000).
- Shun, D. W., Han, K. H. and Son, J. E., "A Status on Pyrolysis Technology of Waste Plastics in Japan," *Chemical Industry and Technology*, **14**(4), 371-378(1996).
- Liebman, S. A. and Levy, E. J., "Pyrolysis and GC in Polymer Analysis," *MARCEL DEKKER, Inc.*, 149-154(1980).
- Nishizima, H., Sakakibara, M. and Yoshida, K., "Oil Recovery from Atatic Polypropylene by Fluidized Bed Reactor," *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989-1995(1977).
- Kim, J. S., Kim, S. J., Yun, J. S., Kang, Y. and Choi, M. J., "Pyrolysis Characteristics of Polystyrene Wastes in a Fluidized Bed Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 465-469(2001).
- Shun, D. W., Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E., "Pyrolysis of Polystyrene in a Fluidized Bed Reactor," *Korea Solid Wastes Eng. Sci.*, **10**, 195-201(1993).
- Zhang, Z., Hirose, T., Nishio, S., Morioka, Y., Azuma, N. and Ueno, A., "Chemical Recycling of Waste Polystyrene into Styrene over Solid Acids and Bases," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(12), 4514-4519(1995).
- Shertukde, P. V., Marcelin, G., Sill, G. A. and Hall, W. K., "Study of

- the Mechanism of the Cracking of Small Alkane Molecules on HY Zeolite," *J. Catal.*, **136**, 446-457(1992).
10. Connel, G. and Dumesic, J. A., "The Generation of Bronsted and Lewis Acid Sites on the Surface of Silica by Addition of Dopant Cations," *J. Catal.*, **105**, 285-291(1987).
 11. Jellinek, H. H. G., "Thermal Degradation of Polystyrene and Polyethylene. part III," *J. Polym. Sci.*, **4**(1), 13-36(1949).
 12. Carniti, P., Beltrame, P. L., Armanda, M., Gervasini, A. and Audisio, G., "Polystyrene Thermodegradation 2. Kinetic of Formation of Volatile Products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(7), 1624-1629(1991).