

연속식 폐 EPS 열분해 반응에 대한 잔류물의 영향

윤병태 · 김성보 · 이상봉 · 최명재[†]

한국화학연구원 화학기술부 환경·자원기술연구팀
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2004년 6월 8일 접수, 2004년 10월 11일 채택)

Effect of Organic Residue on the Continuous Pyrolysis of Waste Polystyrene

Byung 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 8 June 2004; accepted 11 October 2004)

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, 특히 반응시간에 따라 반응성 및 스티렌의 수율은 많은 차이를 보였다. 이 결과는 열분해 반응과정에서 생성되는 유기성 잔류물과 고화탄소의 영향 때문에 기인하였다. 연속열분해시간의 진행과 함께 생성되는 오일의 수율이 저하되었으며 오일에 함유되어있는 스티렌의 선택도는 감소하였으며 부산물인 알파메틸스티렌, 에틸벤젠, 벤젠, 톨루엔 등의 부산물의 생성은 증가하였다. 본 연구결과로부터 새로운 연속반응을 위한 열분해반응기를 사용하였다.

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, formation of organic residue formed during reaction 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 organic residue and carbonized solid formed during continuous reaction. Increase of residue and carbonized solid gave a decrease of yield of styrene and an increase of formation of α -methyl styrene, ethyl benzene, benzene, toluene. New reaction system was proposed for continuous operation at the thermal degradation of polystyrene.

Key words: Polystyrene, Styrene Monomer, Pyrolysis, Waste PS, Carbonized Solid

1. 서 론

오늘날 플라스틱은 일상생활에서 많이 사용되고 있지만 현재 대부분의 폐 플라스틱들은 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 소각과정에서 발생하는 다이옥신 등과 같은 여러 종류의 가스 오염물을 방출하므로 이러한 문제의 해결을 위해 재활용방법이 최근에 관심의 초점이 되고 있다.

폐 플라스틱을 재활용하는 방법으로 단순한 물리적인 첨가나 가공보다는 적절한 압력, 온도와 불활성 분위기에서의 열분해방법에 의해 부가가치가 있는 연료유 및 원료물질로의 재사용방법이 환경 문제나 경제적인 면에서 가장 바람직한 방법으로 생각되고 있다. 이 과정에서 고분자구조는 작은 중간체로 분해 되고 이 물질은 더 작

은 탄화수소인 액체나 기체의 혼합물로 얻어지며 이 탄화수소들은 연료나 여러 산업의 원료로 사용될 수 있다. 폐 플라스틱의 재자원화 기술 중 가장 바람직한 방법은 William 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 50배정도 팽창되어 있어 폐기물의 감용 및 재활용 측면에서 이의 효과적인 처리가 시급한 현안 사항이 되고 있다[2-4].

폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 회수에 관한 연구는 많은 연구자에 의해 수행되고 있으며 Nishizima 등[5]은 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 회수하였음을 보고하였다.

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

본 연구에서는 여러 종류의 플라스틱 중에서 원료로 재활용이 가능하여 물질의 실질적인 순환이 가능하고, 원료의 부가가치가 높은 폐 EPS(폴리스티렌)로부터 SM(styrene monomer)을 촉매하에서 열분해반응을 하여 원료인 스티렌모노머로 회수하는 공정의 개발을 위해 연구를 수행하였다.

본 실험에서는 연속식 열분해 장치를 이용하여 폐 EPS로 부터 styrene 생성에 관한 연구를 수행하였으며 반응과정의 부산물로 생성되는 잔류물이 반응성에 매우 중요한 변수임을 확인하였다.

본 연구에서는 여러 종류의 플라스틱 중에서 원료로 재활용이 쉽고 원료의 부가가치가 높은 순수한 폴리스티렌을 촉매 열분해 반응하여 원료인 스티렌모노머를 회수하는 반응에 대한 여러 반응인자를 검토하였다. 특히, 폴리스티렌의 분해과정에서 생성되는 잔류물 및 고화탄소가 스티렌 생성에 미치는 영향 및 반응속도론적 연구를 통해 폴리스티렌으로부터 스티렌 생성의 잔류물 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시료인 waste EPS는 가락동 농수산시장 중심에서 수거되는 감응 ingot의 파쇄물을 실험에 사용하였다. 시료의 크기는 균일한 입자가 아니고 대략 3 cm 이내의 불규칙한 크기를 가지고 있다. 시료의 주입을 정량화하기 위하여 extruder에서 250 °C의 용융온도로 스크루의 회전속도에 따라 원료주입시간에 따른 공급량을 Fig. 1처럼 확립하였다.

본 실험의 공정은 Fig. 2와 같다. 반응으로부터 얻어지는 증류물을 냉각, 응축할 수 있는 냉각기가 부착된 3 liter 용량의 연속식

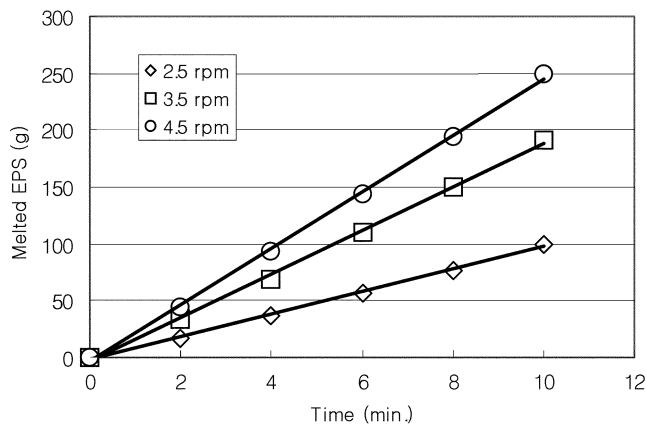


Fig. 1. Amounts of feeding material for rpm of screw.

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

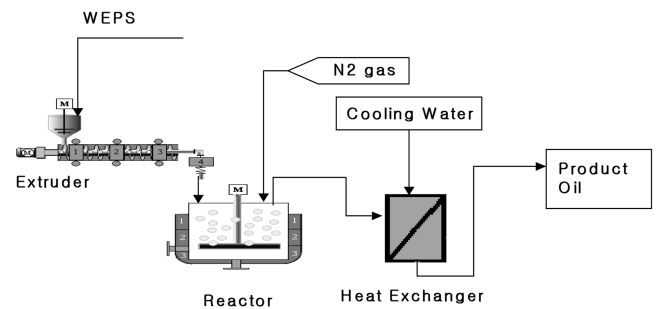


Fig. 2. Apparatus for the continuous operation at the degradation of waste polystyrene.

CSTR 반응기를 사용하여 200 rpm의 회전속도로 반응물을 교반하며 반응을 진행하였으며 원료의 주입은 스크루의 회전속도 2.5 rpm으로 공급하였다.

반응에 의하여 분해된 열분해 기체는 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 반응 중 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였다. 열분해과정 중에 생성되는 스티렌 혼합물이 쉽게 배출되기 위하여 질소를 30 ml/min의 유량으로 반응기 내에 공급하였다.

분석은 capillary column (HP-1, 25 m×0.2 mm×0.11 μm)이 장착된 GC/FID(DONAM Instrument)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

폴리스티렌의 열분해특성을 고찰하기 위한 적절한 조건을 선정하기 위하여 주요 반응변수인 반응온도의 영향을 고찰하였다. 폐 폴리스티렌 200 g을 반응온도 350-390 °C 범위에서 10 °C 간격으로 상승시키면서 회분식으로 열분해 반응을 실시하였다. 각 반응온도에 따른 반응 시간은 150-30분 범위이었다. 반응온도에 따른 오일의 생성속도 및 생성오일의 양 그리고 반응이 끝난 후 반응기에 남아있는 고화탄소가 함유하는 잔류물을 아세톤에 용해한 후 여과하여 고화탄소를 분리하여 비교하였다. 또한, 여과물의 아세톤을 증발하여 얻어진 잔류물을 비교하였다. 그 결과 Table 1과 같이 반응온도가 상승함에 따라 생성되는 오일의 양과 생성속도는 증가하였으나 잔류물은 감소하였다. 또한, 오일 중의 스티렌모노머의 함량은 380 °C의 반응온도에서 최대값을 나타내었다. 이와 반대로 비점(b.p)이 유사한 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 함량은 감소하였

다. 이와 같이 380 °C의 반응온도에서 스티렌의 수율이 최대값을 보이는 이유는 고온에서 잔류물의 생성이 증가되기 때문으로 사료된다.

3-2. 연속식 PS의 열분해 반응

폐 폴리스티렌을 연속적으로 주입하면서 380 °C에서 열분해 연속 반응 조업을 실시하였다. 반응시간이 경과함에 따라 Fig. 3과 같이 오일의 생성속도는 저하되며, Fig. 4 처럼 스티렌모노머는 감소하였으며 비점이 유사한 부산물인 에틸벤젠 및 알파메틸스티렌은 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 앞 절의 반응온도에서 언급한 바와 같이 반응과정에서 생성되는 잔류물의 양이 반응에 큰 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같은 결과는 Table 2에서 보는 바와 같이 회분식반응 시스템에서의 반응 시간에 따라 얻어지는 반응 생성물의 결과와 일치함을 보였다. 그러므로 이러한 결과로부터 반응과정에서 생성되는 고화탄소를 비롯한 잔류물들은 반응분해물의 생성에 큰 영향을 주는 것으로 생각되어 잔류물의 영향을 검토하였다.

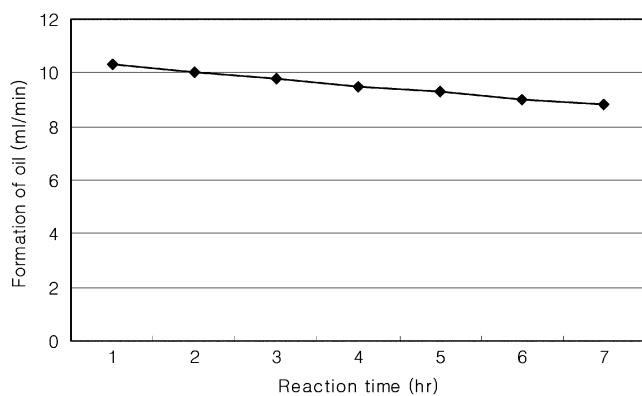


Fig. 3. Oil formation rate on reaction time at the continuous operation of degradation of waste polystyrene.

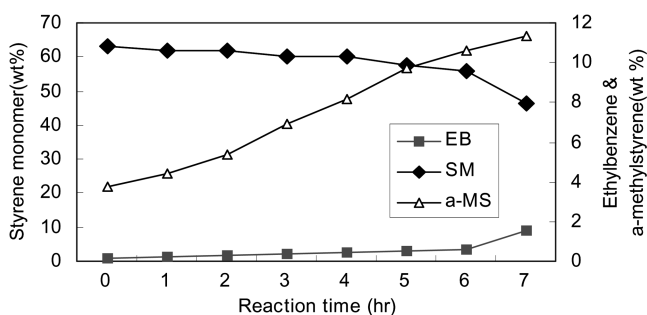


Fig. 4. Composition of crude oil formed at the continuous operation of degradation of waste polystyrene.

Table 2. Effect of reaction time on degradation of waste polystyrene

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

Table 3. Element analysis for feedstock and residue obtained from degradation of poly styrene

	Carbon	Hydrogen	Ratio of carbon to hydrogen
Waste poly styrene	91.9	8.1	11.34
Organic residue	92.6	7.4	12.51
Carbon	94.3	5.7	16.54

3-3. 잔류물의 영향

잔류물의 영향을 검토하기 위하여 순수한 원료 GPPS 200 g을 반응온도 380 °C, 무촉매 하에서 열분해반응을 실시하여 열분해 생성물이 생성되지 않을 때까지 3시간 동안 반응을 진행한 후 여기서 얻어진 고화탄소와 유기성 잔류물을 용매인 아세톤으로 녹인 후 여과하여 고화탄소와 유기성 잔류물을 분리하였다. 여과액은 용매를 증발시켜서 유기성 잔류물을 얻었으며, 이와 같이 분리한 유기성 잔류물과 고화탄소를 원소 분석하여 Table 3과 같은 결과를 얻었다. 표에서 보는 바와 같이 원료는 수소에 탄소의 비가 11.34에 비해 유기성 잔류물은 12.51, 고화탄소는 16.54로 수소의 함량이 매우 적었다. 이 결과는 잔류물은 점차 석탄의 주성분과 같이 탄소에 비해 수소비가 적어지는 시클로환의 생성을 보여준다.

또한, GPC에 의해 분석한 분자량의 분포는 Table 4와 같이 열분해 되어 평균분자량은 원료가 95,000에 비해 유기성 잔류물은 1,406의 저분자량의 고분자로 변화된 것을 보여준다.

반응으로부터 얻어진 유기성 잔류물과 고화탄소가 반응에 미치는 영향을 검토하였다. 원료 200 g에 대하여 각각 5 wt%씩 넣은 다음 약 30분 동안 열분해반응을 하였다. 그 결과 Table 5와 같이 고비점 잔류물이 고화탄소에 비하여 반응에 큰 영향을 주었다. 고비점 유분을 첨가하는 경우 오일 및 스티렌모노머의 수율이 줄어들고 알파메틸스티렌 및 에틸벤젠의 함량이 크게 증가하였다.

또한, 연속조업에서 잔류물의 영향을 검토하기 위하여 잔류물이 있는 상태에서 Semi-Batch식으로 5회 연속 열분해 반응을 실시하였다. 매회 마다 원료(waste EPS, 200 g)를 새로 주입하며 잔류물은 제거하지 않고 계속하였다. 그 결과 Fig. 5와 같이 반응진행회수의

Table 4. Molecular weight of polystyrene, organic residue and carbon formed from thermal degradation

	Mn	Mw	Polydispersity
Waste polystyrene	95,807	207,273	2.16
Organic residue	1,406	3,352	2.37

Table 5. Effects on carbon and residue formed at thermal degradation of polystyrene

Catalyst	No residue	Carbon 5%	Residue 5%
Formation of oil (ml/min)	7.35	6.26	6.76
Yield of oil (wt%)	93.9	89.6	88.6
Residue (wt%)	6.86	6.40	4.74
Carbon (wt%)	0.33	0.98	2.08
Chemical composition of oil (wt%)			
Styrene monomer	60.8	61.6	57.6
α -methyl styrene	2.2	9.6	7.4
Toluene	2.1	3.9	4.0
Benzene	0.1	0.1	0.1
Ethylbenzene	0.3	2.1	2.9
Others	34.5	22.8	28.2

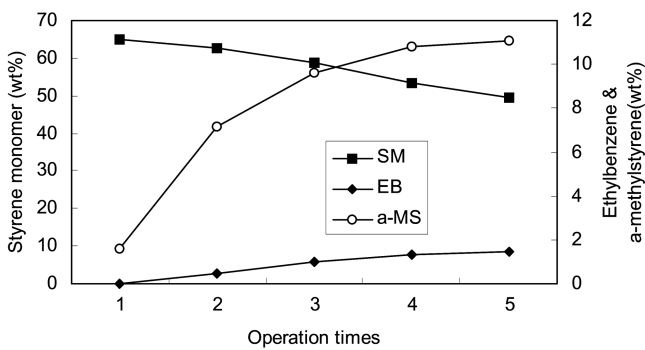


Fig. 5. Effects of residue on operation times operation at thermal degradation of polystyrene.

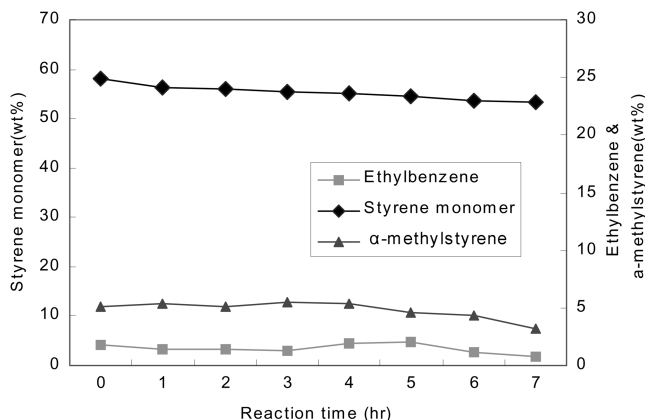


Fig. 6. Composition of crude oil formed at the continuous operation of degradation of waste polystyrene using modified reactor.

증가와 함께 스티렌 함량은 감소되고 부산물인 알파메틸스티렌과 에틸벤젠의 함량은 크게 증가하였다.

앞의 결과와 같이 촉매 사용 여부에 관계없이 반응시간이 경과함에 따라 스티렌모노머의 함량은 저하되고, 반면에 Fig. 5처럼 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 함량은 증가하는 경향으로 나타났다. 이 결과로부터 반응에서 생성되는 잔류물은 반응을 억제하며 부산물인 알파메틸스티렌과 에틸벤젠의 생성을 증가시키므로 스티렌모노머의 수율을 증가시키기 위해서는 잔류물을 최소화하는 것이 중요하다.

3-4. 개선된 열분해 반응시스템에 의한 연속열분해 반응

앞에서 언급한 바와 같이 반응과정에서 생성된 반응잔류물은 반응 수율 및 생성되는 스티렌모노머의 선택도를 저하시키므로 반응에서 축적되는 잔류물의 영향을 최소화하기 위하여 반응기를 개선하였다. 축적되는 반응 잔류물을 반응과정에서 연속적으로 일정하게 배출시키기 위하여 반응기 하부에 내경 8 mm의 배출구를 설치한

후 연속반응을 하였다. 380 °C에서 연속반응을 실시한 결과 Fig. 6 과 같이 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 생성을 크게 억제할 수 있었다. 또한, Fig. 5처럼 반응시간에 따라 급격히 감소되는 스티렌모노머의 선택도도 완하시킬 수 있었다.

4. 결 론

(1) 폐 EPS 열분해 반응에서는 380 °C의 반응온도에서 스티렌모노머의 수율은 최대값을 보였으며 반응시간이 경과함에 따라 스티렌모노머의 수율은 감소하였으며 부산물인 알파메틸스티렌과 에틸벤젠의 생성은 증가하였다.

(2) 최적의 연속조업 조건에서 반응성 저하의 원인은 반응과정에서 유기성 잔류물과 고화탄소의 생성에 기인하였다.

(3) 반응 잔류물을 일정하게 배출시키면서 연속 열분해 반응을 실시할 경우 반응시간에 따른 스티렌모노머의 급격한 수율 감소는 완화될 수 있었고, 부산물인 알파메틸스티렌과 에틸벤젠의 생성도 억제할 수 있었다.

(4) 반응과정에서 생성되는 잔류물의 영향을 최소화하기 위하여 잔류물을 일정하게 제거하며 연속반응을 할 수 있는 새로운 열분해 반응기 시스템을 제안하였다.

참고문헌

- Williams, V., Symposium of Waste Plastic Recycle, Tokyo 21 (1993).
- MOST, Study on Technical Trend for Recycle of Waste Plastics, 37(2000).
- Shun, D. W., Han, K. H. and Son, J. E., "Technical Trend on Thermal Degradation 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.*, 149-158(1980).
- Nishizima, H., Sakakibara, M. and Yoshida, K., "Oil Recovery from Atatic Polypropylene by Fludized Bed Reactor," *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989-1999(1977).
- Kim, J. S., Kim, S. J., Yun, J. S., Kang, Y. and Choi, M. J., "Pyrolysis Characteristics of Polystyrene Wastes in a Fludized 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 Fludized Bed Reactor," *Korea Solid Wastes Eng. Sci.*, **10**(2), 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), 4515-4519(1995).