

Wetted-Wall Column 형 반응기를 이용한 폐 EPS 연속 열분해반응

한명숙 · 한명완 · 윤병태* · 김성보* · 최명재*[†]

충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

*한국화학연구원 신화학연구단 환경에너지센터

305-600 대전시 유성구 장동 100

(2007년 1월 18일 접수, 2007년 4월 11일 채택)

The Continuous Pyrolysis of Waste Polystyrene using Wetted-Wall Type Reactor

Myung Sook Han, Myung Wan Han, Byung Tae Yoon*, Seong Bo Kim* and Myoung Jae Choi*[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*New Chemical Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 18 January 2007; accepted 11 April 2007)

요 약

폐 EPS 열분해반응으로부터 원료인 스티렌모노머를 회수하는 반응과정에서 오일의 생성과 스티렌모노머, 에틸벤젠, 알파메틸스티렌 및 dimer와 같은 오일의 조성은 반응 잔류물에 큰 영향을 받으므로 새로운 반응기의 개발을 위한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 회분식반응기와 달리 주입되는 원료가 벽을 통해 흐르면서 반응하고 생성되는 잔류물은 연속적으로 외부로 배출됨에 따라 생성오일의 조성에 영향을 주지 않도록 고안한 새로운 형태의 wetted-wall 형 반응기를 제안하였다. Wetted-wall 형 반응기를 이용하여 반응온도, 원료주입속도를 비롯하여 반응기 내부의 증발가스를 배출시키기 위해 주입되는 질소 유량 등의 변수들을 고찰하였다. 또한 반응으로부터 선정된 최적조건으로부터 연속운전을 수행하여 스티렌모노머의 수율은 65% 이상의 일정한 수준으로 유지되는 결과를 얻었다.

Abstract – Organic residue and carbonized solid producing from the thermal degradation gave a influence on oil conversion, formation of styrene and side products such as α -methyl styrene, ethyl benzene, dimer. Thus, new reaction system using wetted-wall type reactor was proposed and examined on influence of various parameters such as reaction temperature, feeding rate and removal velocity of formed vapor. Optimum condition were obtained from continuous thermal degradation using wetted-wall type reactor and styrene was continuously obtained as the yield up 65%.

Key words: Pyrolysis, Expanded Polystyrene, Styrene Monomer, Ethylbenzene

1. 서 론

공업화의 발전과 함께 플라스틱이 광범위하게 사용됨에 따라 많은 폐플라스틱들이 발생되고 있으며 이러한 것들의 처리를 위한 해결방안을 모색하고 있다.

현재 우리나라에서 발생하는 폐플라스틱의 대부분은 매립이나 소각되고 있어 많은 환경문제를 일으키고 있다. 매립에 의한 방법은 대부분 플라스틱이 생 분해가 어려워 분해되는데 오랜 시간이 소요될 뿐만 아니라 분해생성물이 토양오염을 일으킨다. 또한 소각에 의한 방법은 다이옥신 등과 같은 여러 종류의 가스 오염물을 방출하므로 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 이러한 문제의 해결을 위해 재활용방법이 관심의 초점이 되고 있다.

폐플라스틱을 재활용하는 방법으로 단순한 물리적인 첨가나 가공 방법은 사용 후, 결국 폐기되는 문제점이 있어 자원으로 재활용하는 연구가 시도되고 있다. 방법으로는 적절한 압력, 온도와 불활성 분위기에서의 열분해방법에 의해 부가가치가 있는 연료유 및 원료 물질로의 재사용방법이 개발되고 있다. 이 방법은 환경문제나 경제적인 면에서 가장 바람직한 방법으로 생각되고 있으며, 또한 폴리스티렌은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과는 달리 열분해방법에 의해 초기의 원료인 스티렌모노머로 쉽게 전환됨에 따라 실질적인 자원순환형 플라스틱으로 알려져 있다[1].

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

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

폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 회수에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되고 있으며 주로 열분해 촉매의 개발 연구가 수행되어 Nishizima 등[5]은 70% 이상의 수율로 회수 가능한 촉매 개발을 보고하였다[6-7]. 특히 Zhang 등[8]은 barium oxide를 촉매로 사용하여 85% 이상의 수율로 스티렌모노머를 회수하였음을 발표하였다.

Yoon 등[9-10]은 원료의 부가가치가 높은 폐 EPS를 열분해반응을 하여 원료인 스티렌모노머로 회수하는 공정의 개발을 위해 연구를 수행하여 열분해과정에서 스티렌모노머와 부산물로 생성되는 에틸벤젠, 알파메틸스티렌은 열분해반응 중에 생성되는 유기성 잔류물과 폐폴리스티렌에 묻어있는 바이오매스가 탄화되어 생기는 고화탄소에 의해 영향을 받아 회분식반응기를 이용한 연속 열분해공정에서 조업시간에 따라 스티렌모노머의 수율이 저하되고 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌이 증가시키는 문제점을 나타낸다고 발표하였다.

그러므로 본 연구에서는 잔류물에 영향을 받지 않고 연속 열분해반응이 가능한 새로운 반응시스템인 wetted-wall 형 반응기를 제안하였으며, wetted-wall 형 반응기를 이용한 열분해반응에서 주요 변수로 예상되는 원료주입속도, 반응온도 및 반응증기의 배출을 위한 질소주입량 등과 같은 여러 가지 변수들이 열분해 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2-1. 실험재료

2-1-1. 원료제조

본 실험에서 사용한 원료는 농수산시장에서 폐기물로 발생되는 파일 및 생선의 폐 EPS 포장용기를 수거하여 감용한 잉고트(ingot)의 파쇄물을 실험에 사용하였다. 원료의 크기는 불균일한 입자로서 대략 3 cm 이내의 불규칙한 크기를 가지고 있다. 이러한 크기의 입자를 Jaw Crusher로 분쇄하여 1 cm 이하 정도의 크기로 하여 실험 원료로 사용하였다.

2-1-2. 원료주입

스크루피더의 회전속도에 따른 원료의 주입 양을 정량화하였다. 원료주입을 위하여 Fig. 1과 같은 extruder를 사용하였다. 250 °C의 용융온도에서 스크루의 회전속도에 따라 원료주입시간에 따른 공급 양을 Fig. 2[10] 처럼 확립하였다.

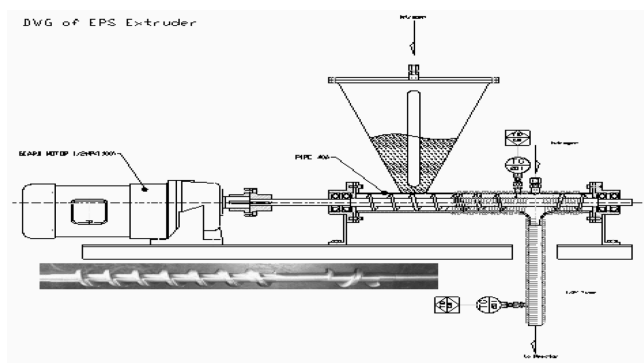


Fig. 1. Supply of waste polystyrene using extruder.

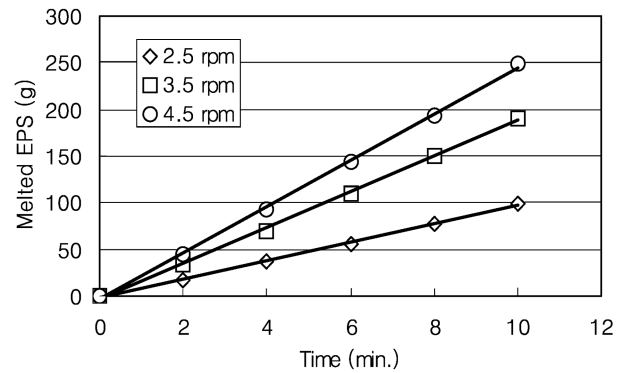


Fig. 2. Amounts of feeding material for rotation rate of screw.

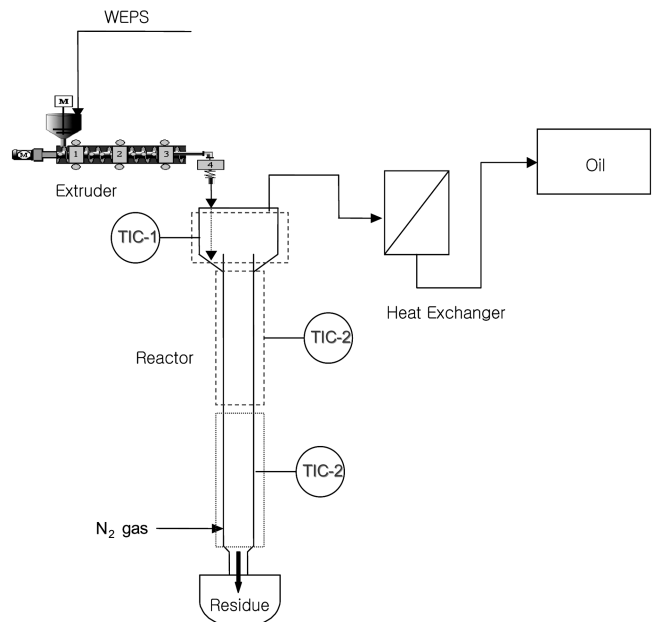


Fig. 3. Schematic of the thermal degradation of waste polystyrene.

2-2. 실험방법

Fig. 3은 WEPS(waste expanded polystyrene)를 열분해하여 스티렌모노머를 함유하고 있는 오일을 얻는 열분해반응시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 원료는 스크루 피더(extruder)를 이용하여 250 °C로 용융시키면서 일정하게 반응기에 주입하였다. 반응물이 반응기에서 TIC(temperature indicating controller)-1 영역(300 °C)을 거친 후 TIC-2 영역(380~460 °C)에서 반응기의 column 벽으로 흘러 내려오면서 열분해반응이 진행 된다. 열분해반응으로부터 생성되는 기체는 주입되는 질소로 함께 상층부로 이동하여 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 반응 중 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해정도를 관찰하였다. 반응기는 높이(TIC-2 영역) 1,100 mm, 지름 50 mm, 두께가 2 mm이다.

오일의 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. 반응변수의 고찰

폴리스티렌의 열분해특성을 고찰하기 위한 적절한 조건을 선정하

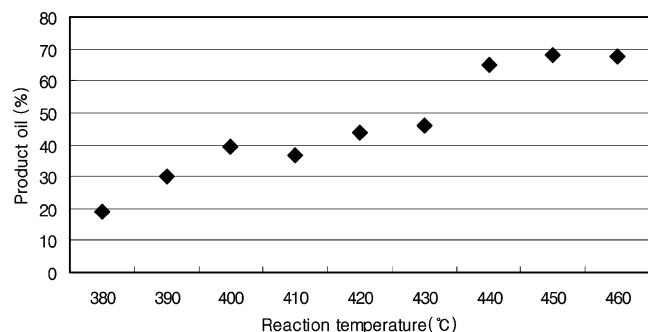


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the amount of product oil.

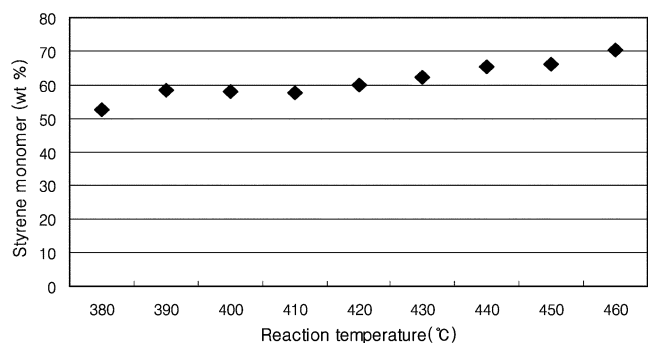


Fig. 5. Effect of reaction temperature on styrene monomer.

기 위하여 반응변수인 반응온도의 영향을 검토하였다. 원료를 Fig. 2의 결과에 따라 스크루우의 rpm을 3.6으로 조정하여 1.3 kg/h 속도로 연속적으로 투입하고 질소가스를 2 l/min로 주입하여 반응온도 380~460 °C 범위에서 열분해반응을 실시하였다. 그 결과 스티렌 모노머를 함유하고 있는 생성오일의 양은 Fig. 4와 같이 반응온도에 따라 크게 증가하였다.

또한 오일 중에 함유된 스티렌모노머의 함량은 Fig. 5와 같이 증가하였다. 이 결과는 회분식반응기를 사용한 결과와 같은 경향을 보였으며 고온에서 스티렌모노머의 수율 증가는 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머로 분해되는 정반응이 에틸벤젠과 알파메틸스티렌과 같은 부산물로의 반응보다 유리하기 때문이다[9-10].

3-2. 원료 주입 속도의 영향

본 연구에서 사용되는 새로운 형태의 wetted-wall 형 반응기를 사용한 폴리스티렌의 열분해반응에서 벽면을 따라 흐르는 폴리스티렌으로부터 열분해 속도와 반응과정에서 생성되는 증발가스의 배출은 본 반응에서 매우 중요한 변수로 예상된다. 그러므로 열분해반응에 적절한 원료의 주입량을 결정하기위해 원료주입속도의 영향을 검토하였다. 반응 중 생성된 증발가스를 응축기로 원활하게 배출시키기 위하여 질소를 2 l/min로 주입하였으며 반응온도 460 °C의 조건에서 열분해 반응을 수행하였다. 그 결과 Fig. 6처럼 예상한 바와 같이 원료주입속도가 증가할수록 생성오일의 수율은 감소하였다. 이러한 현상은 원료주입이 빠르면 반응기와의 접촉시간이 짧아져 반응성이 저하되었다.

반면에 Table 1에서 보는 바와 같이 원료주입 양이 1.3 kg/h에서 에틸벤젠과 알파메틸스티렌은 가장 낮은 값을 보였다. 이 결과에 의하면 반응기의 벽면을 따라 흐르는 폴리스티렌의 열분해 속도로부터

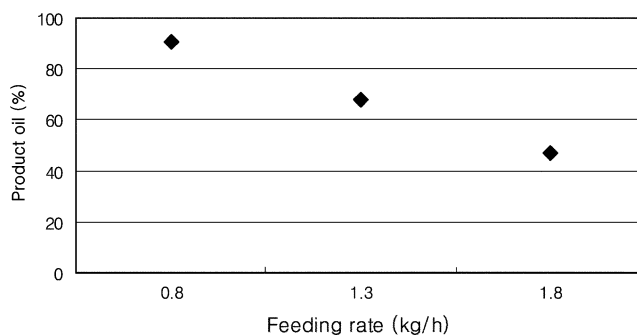


Fig. 6. Effect of feeding rate on the amount of product oil.

Table 1. Effect of feeding rate on the composition of product oil

Composition of oil	Feeding rate (kg/h)		
	0.8	1.3	1.8
Styrene monomer (wt%)	67.7	70.3	70.7
Ethyl benzene (wt%)	0.78	0.10	0.80
α -methyl styrene (wt%)	2.62	1.52	2.83
Benzene (wt%)	0.10	0.10	0.10
Toluene (wt%)	3.91	2.79	3.48
Others (wt%)	24.89	25.19	22.09

터 생성되는 스티렌모노머의 효율적인 회수를 위한 최적의 주입양은 1.3 h/h 임을 알 수 있었다.

3-3. 질소 유량의 영향

Yoon 등은 회분식 반응기에서 동일한 반응온도에서 열분해로부터 생성되는 오일의 배출속도는 오일의 전환율 및 스티렌모노머의 선택도에 큰 영향을 주는 것으로 확인하였다[9]. 이와 같이 wetted-wall형 반응기를 사용하는 경우 폴리스티렌의 열분해반응에서 벽면을 따라 흐르는 폴리스티렌의 열분해 속도와 반응 과정에서 생성되는 증발가스의 배출은 스티렌모노머의 선택도에 매우 중요한 변수로 예상된다. 반응기 내부의 생성증발가스를 응축기로 용이하게 배출시키기 위하여 질소유량의 영향을 검토하였다. 그 결과 Fig. 7 같이 질소가스 주입 양의 증가와 함께 열분해로부터 생성되는 오일의 수율은 증가하였다.

그러나, 오일 중에 함유된 스티렌모노머의 함량은 Table 2처럼 2 l/min의 유량에서 최대값을 보였고, 또한 부산물인 에틸벤젠, 알파메틸스티렌을 비롯하여 다이머와 같은 고비점 유분이 포함된 Others

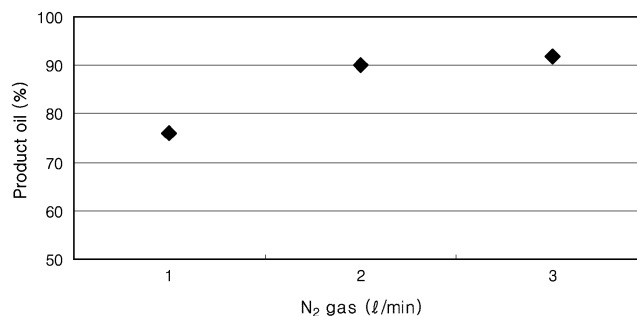
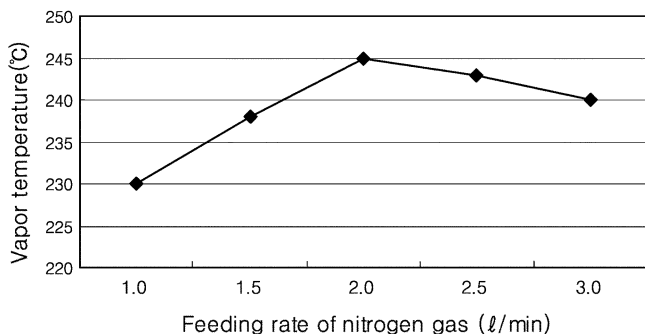


Fig. 7. Effect of feeding rate of nitrogen gas on the quantity of product oil.

Table 2. Effect of feeding rate of nitrogen gas on the composition of product oil

Composition of oil	Nitrogen gas (l/min)				
	1	1.5	2	2.5	3
Styrene monomer (wt%)	56.6	62.1	70.3	65.0	63.1
Ethyl benzene (wt%)	1.1	2.0	0.1	1.7	0.7
α -methyl styrene (wt%)	3.2	2.3	1.5	2.6	2.7
Benzene (wt%)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
Toluene (wt%)	5.4	3.0	2.8	2.9	3.6
Others (wt%)	33.6	30.4	25.2	27.6	29.8

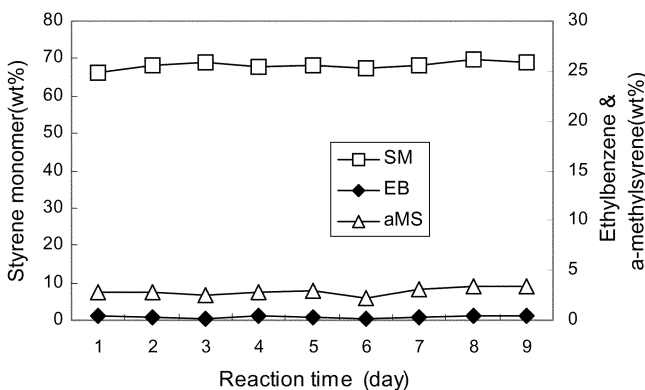
**Fig. 8. The variation of vapor temperature with feeding rate of nitrogen gas.**

의 함량이 감소하는 우수한 결과를 나타내었다.

그러나 질소유입속도가 2 l/min 이상으로 증가되면 에틸벤젠, 알파메틸스티렌과 others의 함량이 증가하며 상대적으로 스티렌모노머의 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과는 Fig. 8과 같이 반응기 내부에서 발생하는 증발기체의 온도 저하와 일치함을 보였다. 이 결과에 따르면 과도한 질소의 주입은 폴리스티렌의 반응물과 반응기와의 표면반응 온도를 저하시키는 것으로 생각된다.

3-4. 연속식 PS의 열분해반응

앞 절에서 언급된 여러 변수에 따른 오일의 조성변화에 대한 결과를 토대로 하여 얻은 최적조건인 반응온도 460 °C에서 폐폴리스티렌을 0.8 kg/h로 연속적으로 주입하고, 2 l/min 속도로 질소를 주입시키면서 연속반응조업을 시도하였다. Fig. 9처럼 반응시간이 경과함에 따라 스티렌모노머의 함량은 65 wt%이상의 일정한 수준으

**Fig. 9. Composition of crude oil formed at the continuous operation of degradation of waste polystyrene.**

로 유지하였다. 또한 부산물인 에틸벤젠 과 알파메틸스티렌도 반응시간이 경과함에 따라 증가되지 않고 일정하게 유지되었으며 오일의 수율은 90%이었다. 이 결과는 CSTR를 이용한 연속반응에서 나타난 열분해과정에서 생성되는 잔류물이 반응기내에 축적되지 않고 외부로 연속적으로 배출되었기 때문에 본 연구로부터 개발된 wetted-wall 형 반응기의 우수성을 보여주었다[9-10].

4. 결 론

(1) Wetted-wall 형 반응기를 사용하여 열분해반응에서 반응온도의 상승과 함께 오일 수율과 생성오일 중에 함유된 스티렌모노머 농도는 증가하였다. 이 결과는 고온에서 부산물인 에틸벤젠이나 알파메틸스티렌으로의 전환보다는 스티렌으로의 전환이 유리함을 보여주었다.

(2) 원료주입속도가 높을수록 생성오일의 양은 감소하였으며 스티렌모노머를 고려하여 1.3 kg/h 이 한계로 나타났다.

(3) 질소주입 양이 증가할수록 생성오일의 양은 증가하였으나, 스티렌모노머의 수율은 질소의 주입량이 2 l/min에서 최적을 나타내었다.

(4) 최적의 연속조업 조건에서 반응시간의 경과와 함께 잔류물의 영향을 받지 않아 스티렌모노머의 수율은 65% 이상의 일정한 수준을 유지하였으며 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌도 일정한 농도를 유지하였다.

참고문헌

- Bruce, Milne, J., Behie, L. A. and Berruti, F., "Recycling of Waste Plastics by Ultrapolyolysis Using an Internally Circulating Fluidized Bed Reactor," *J. Anal. & Appl. Pyr.* **51**, 157-166(1999).
- 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).
- Yoon, B. T., Kim, S. B., Lee, S. B. and Choi, M. J., "Recovery and Application of Styrene Monomer from Continuous Pyrolysis of Waste Expanded Polystyrene," *J. Kor. Soc. Wast. Manag.*, **21**(7), 666-676(2004).
- Yoon, B. T., Kim, S. B., Lee, S. B. and Choi, M. J., "Effect of Organic Residue on the Continuous Pyrolysis of Waste Polystyrene," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 125-128(2005).