

Wetted Column 반응기를 이용한 폴리스티렌 열분해 반응속도론적 연구

유영길 · 윤병태 · 김성보 · 최명재[†] · 최청송*

한국화학연구원 신화학연구단 환경에너지 센터
305-600 대전시 유성구 장동 100
*서강대학교 화학공학과
121-741 서울시 마포구 신수동
(2008년 1월 21일 접수, 2008년 4월 3일 채택)

Reaction Kinetic Study on Pyrolysis of Waste Polystyrene using Wetted Column Reactor

Young Gil You, Byung Tae Yoon, Seong Bo Kim, Myoung Jae Choi[†] and Cheong Song Choi*

New Chemical Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, SeoGang University, Sinsudong, Seoul 121-741, Korea

(Received 21 January 2008; accepted 3 April 2008)

요 약

폐EPS 열분해반응으로부터 원료인 스티렌모노머로 회수하는 열분해반응에서 오일의 생성 및 오일 중에 함유된 스티렌, 에틸벤젠, 알파메틸스티렌의 생성은 반응중에 생성되는 잔류물의 영향을 받으며 원하는 조건에서 반응의 진행이 어려우므로 반응중에 생성되는 잔류물의 영향을 받지않는 새로운 반응기를 개발하였다. 본 연구에서는 열분해 과정에서 주입되는 원료가 회분식반응기와 달리 반응 중 생성되는 잔류물의 영향을 받지 않고 일정한 온도가 유지되는 원료가 벽을 통해 흐르는 새로운 형태의 wetted-wall형 반응기를 사용하여 반응온도, 생성오일의 배출을 쉽게 하기 위해 주입되는 질소 유량 등의 변수들을 고찰하였다. 또한 반응으로부터 선정된 최적조건에서 반응기 설계를 위한 반응속도론적 연구를 수행하였다.

Abstract – Conversion to oil, yield of styrene and formation of side products such as α -methyl styrene, ethyl benzene, benzene, toluene, dimer and trimer were affected by residue formed during thermal degradation. Also, control of reaction temperature had a difficulty at the first stage. Thus, new reaction system using wetted-wall type reactor was proposed and examined on various parameters such as reaction temperature, feeding rate and removal velocity of formed vapor. Optimun condition was obtained from continuous thermal degradation using wetted-wall type reactor and reaction kinetic study was carried out at new type reactor.

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

1. 서 론

생활수준의 향상과 함께 일상생활에서 많이 사용됨에 따라 사용 후 폐기되는 폐플라스틱의 양도 크게 증가하고 있다. 현재 우리나라에서는 폐기되는 플라스틱의 대부분이 매립이나 소각되고 있어 많은 환경문제를 일으키고 있으며 매립에 의한 방법은 대부분 플라스틱이 생분해가 어려워 분해되는데 오랜 시간이 소요될 뿐만 아니라 분해생성물이 토양오염을 일으킨다. 또한 소각에 의한 방법은 다이옥신등과 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 가공보다는 적절한 압력, 온도와 불활성분위기에서 열분해방법에 의해 부가가치가 있는 연료유 및 원료물질로 재사용방법이 환경문제나 경제적인 면에서 가장 바람직한 방법으로 생각 되고있다. 이 과정에서 고분자구조는 작은 중간체로 분해되고 이 물질은 더 작은 탄화수소인 액체나 기체의 혼합물로 얻어지며 이 탄화수소들은 연료나 여러 산업의 원료로 사용될 수 있다. 폐 플라스틱의 재자원화기술 중 가장 바람직한 방법은 플라스틱의 출발물질인 모노머로 회수하는 방법이며 폴리스티렌의 경우 가장 쉬운 것으로 알려져 있다[1-4].

폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 회수에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되고 있으며 주로 회분식반응기에서 열분해 촉매의 개발 연구가 수행되어 70% 이상의 수율로 스티렌모노머를 회수하였음을 발표하였으나 열분해반응이 고온에서 일어나므로 정확한 반응현상을 보기가 어려웠다[5-8].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: michoi@kRICT.re.kr

*이 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Yoon등[9-10]은 원료의 부가가치가 높은 폐EPS를 열분해반응을 하여 원료인 스티렌모노머로 회수하는 공정의 개발을 위해 연속 열분해반응 연구를 수행하였다. 생성물인 스티렌모노머와 부산물로 생성되는 에틸벤젠, 알파메틸스티렌은 열분해반응 중에 생성되는 유기성잔류물과 페폴리스티렌에 묻어있는 바이오매스가 탄화되어 생기는 고화탄소에 의해 연속열분해 공정에서 스티렌수율의 저하와 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌을 증가시키는 문제점을 발표하였다.

그러므로 본 연구에서는 잔류물에 영향을 받지 않고 연속열분해반응이 가능한 새로운 반응시스템인 wetted-wall형 반응기를 이용하여 열분해반응에서 주요 변수로 예상되는 원료주입속도, 반응증기의 배출을 위한 질소주입량 등과 같은 여러 가지 변수들이 열분해 반응에 미치는 영향을 고찰하였으며 또한 새로운 반응기 형태인 wetted-wall형 반응기 설계를 위하여 선정된 최적조건에서 반응속도론적 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2-1. 실험재료

2-1-1. 원료제조

본 실험에서 사용한 원료는 농수산시장에서 폐기물로 발생되는 과일 및 생선의 폐EPS 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 cm이하 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 공급량을 Fig. 2처럼 확립하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 3은 WEPS(Waste expanded polystyrene)를 열분해하여 스티렌모노머를 함유하고 있는 오일을 얻는 열분해 반응시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 원료는 스크루 피더(extruder)를 이용하여

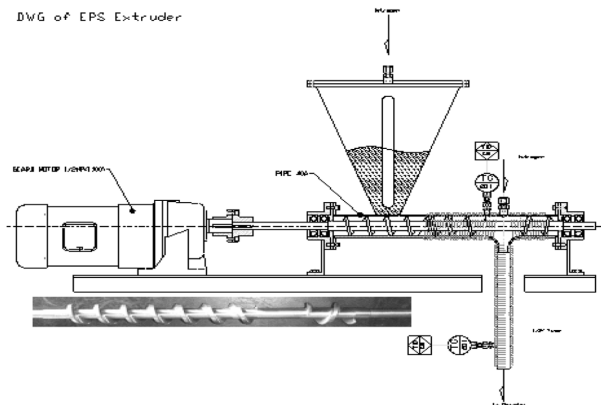


Fig. 1. Supply of waste polystyrene using extruder.

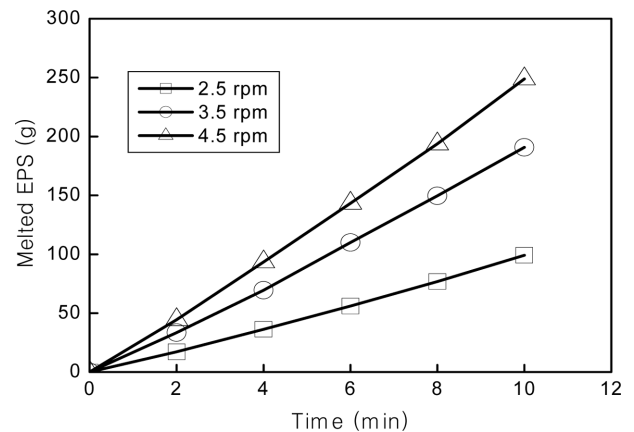


Fig. 2. Amounts of feeding material for rpm of screw.

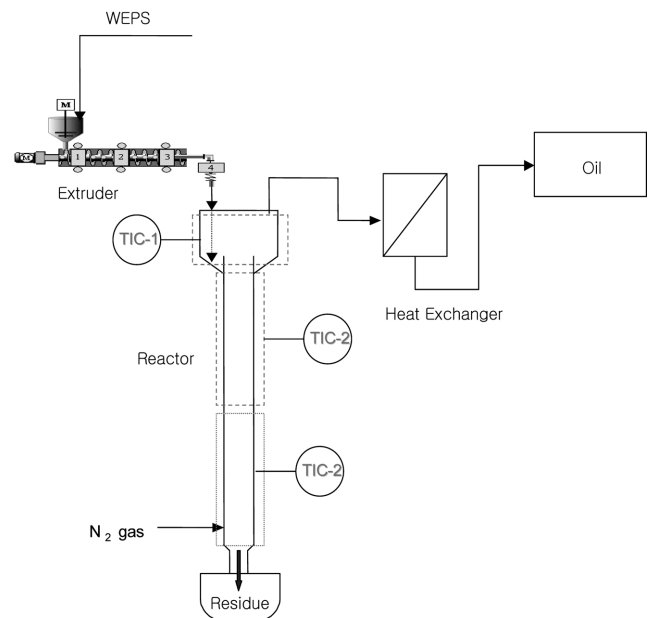


Fig. 3. Schematic of the thermo degradation of waste polystyrene.

250°C로 용융시키면서 일정하게 반응기에 주입하였다. 반응물이 반응기에서 TIC(thermo indicator controller) 영역을 2단계로 나누어 반응온도를 조절하였으며 반응기내부의 온도는 외부 벽면 온도 측정으로부터 보정하였다. 반응물은 column 벽으로 흘러내려오면서 열분해반응이 진행되었다. 열분해반응으로부터 생성되는 기체는 주입되는 질소로 함께 상층부로 이동하여 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 반응 중 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였다. 반응기는 높이(TIC-2 영역) 1100 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 사용하였으며 스티렌모노머의 수율은 아래식과 같이 구해졌다.

$$\text{Yield of styrene (\%)} = \frac{\text{Weigh of styrenel obtained from thermal degrdation}}{\text{Weigh of oil obtained from thermal degrdation}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Wetted Wall Column 반응기를 이용한 열분해반응

열분해반응에서 많이 사용되는 CSTR반응기를 이용하여 반응 시간에 따라 얻어지는 반응 생성물의 분포는 Table 1과 같이 반응시간에 따라 생성되는 오일의 성분은 많은 차이를 보였다.

반응으로부터 스티렌모노머의 저하되는 이유를 알기위해 반응이 끝난 후 잔사를 아세톤으로 용해하여 아세톤에 녹는 물질을 여과하여 아세톤을 증발시켜 유기성잔류물과 아세톤에 용해되지 않는 고화탄소를 얻었다. 이와같은 물질이 반응에 미치는 영향을 알기위해 원료 200 g에 대하여 반응 후 분리한 유기성잔류물의 영향을 검토하였다. Table 2와 같이 고비점 잔류물이 증가할수록 스티렌모노머함량이 줄어들고 반면에 알파메틸스티렌 및 에틸벤젠의 함량이 크게 증가하였다.

표에서 보는 바와 같이 회분식반응기를 이용한 결과는 반응시간에 생성되는 잔류물의 영향을 받기때문에 Fig. 4와 같은 새로운 형태의 wetted-wall형 반응기를 고안하였으며 연속으로 원료를 주입하며 열분해반응을 행한 결과 생성되는 잔류물의 영향을 받지 않아

Table 1. Change of styrene monomer on reaction time

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

Table 2. Effects of residue formed at thermal degradation of polystyrene

Amounts of residue(wt.%)	5	10	15	20	25
Composition(wt.%)					
Styrene monomer	64.83	62.48	56.59	50.27	45.52
α -methyl styrene	1.57	7.18	8.99	11.26	14.03
Toluene	2.03	4.60	5.44	5.73	6.72
Benzene	0.06	0.05	0.14	0.18	0.18
Ethylbenzene	0.18	2.65	4.87	7.55	8.66
Others	31.33	23.03	23.97	25.01	24.89

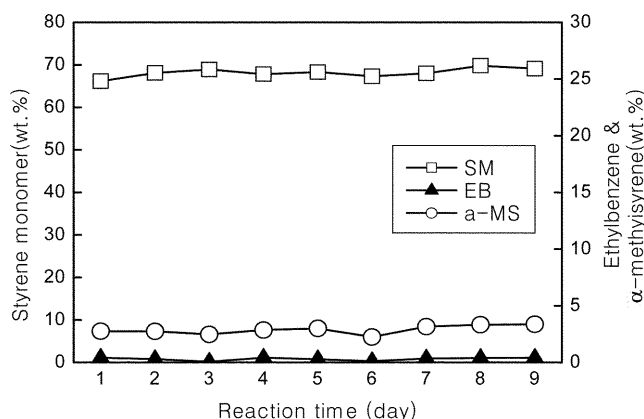


Fig. 4. Composition of crude oil formed at the continuous operation of degradation of waste polystyrene.

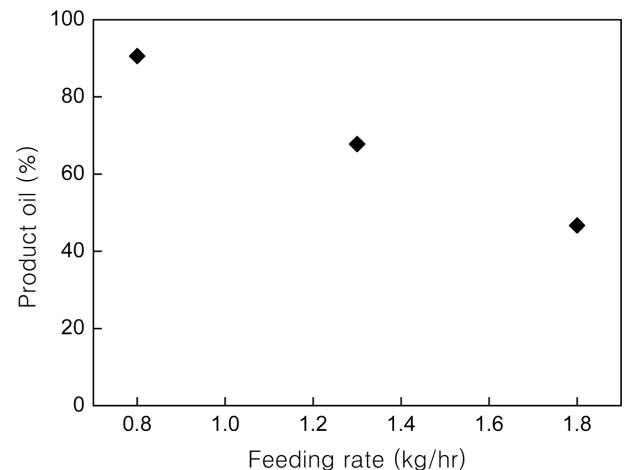


Fig. 5. Effect of feeding rate on the quantity of product oil.

오일의 생성 및 스티렌모노머의 수율이 일정함을 보였다. 또한 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌도 반응시간이 경과함에 따라 증가되지 않고 일정하게 유지되었다. 이 결과는 CSTR를 이용한 연속반응에서 나타난 열분해 과정에서 생성되는 잔류물이 반응기내에 축적되지 않고 외부로 연속적으로 배출되었기 때문이다[9-10].

3-2. 반응변수의 고찰

Wetted-wall형 반응기를 사용한 열분해반응에서 적절한 원료의 주입량을 결정하기위해 원료주입속도의 영향을 검토하였다. 반응 중 생성된 오일의 원활한 배출을 위해 질소를 2 l/min로 주입하였으며 반응온도 460 °C의 조건에서 열분해 반응을 수행하였다. 그 결과 Fig. 5처럼 예상한 바와 같이 원료주입속도가 증가할수록 원료주입량이 증가하여 벽면을 따라 흐르는 반응물 film의 두께가 증가되어 오일의 생성량이 저하되었다.

반면에 Table 3에서 보는 바와 같이 원료주입 양이 1.3 kg/hr에서 에틸벤젠과 알파메틸스티렌은 가장 낮은 값을 보였다. 이 결과로 부터 폴리스티렌의 열분해반응에서 벽면을 따라 흐르는 폴리스티렌으로부터 열분해 속도로부터 생성되는 스티렌이 효율적으로 제거되는 최적의 주입량은 1.3 kg/hr 이었다.

3-4. 반응온도의 영향

폴리스티렌의 열분해반응에서 가장 중요한 반응변수인 온도의 영향을 검토하였다. 원료를 1.3 kg/hr 속도로 연속적으로 투입하고 질소를 2 l/min로 주입하여 반응온도 380-460 °C 범위에서 열분해 반응을 실시하였다. 그 결과 스티렌모노머를 함유하고 있는 생성오일의 양은 Fig. 6과 같이 반응온도에 따라 크게 증가하였다.

Table 3. Effect of feeding rate on the composition of product oil

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

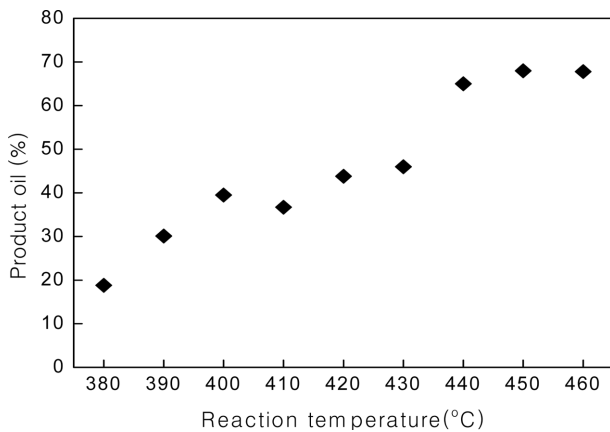


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the quantity of product oil.

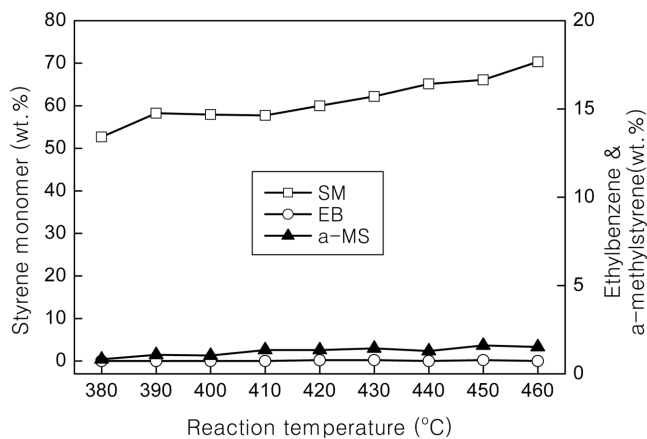


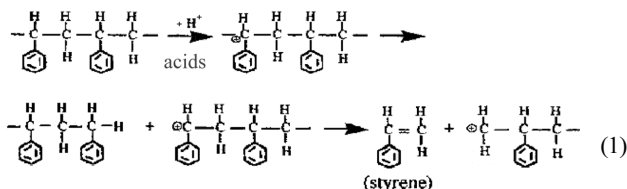
Fig. 7. Effect of reaction temperature on formation of styrene monomer, ethyl benzene and α-methyl styrene.

또한 오일 중에 함유된 스티렌모노머의 함량은 Fig. 7와 같이 증가한 반면에 부산물인 알파메틸스티렌과 에틸벤젠의 양은 크게 감소하였다. 이 결과는 회분식반응기를 사용한 결과와 같은 경향을 보였으며 고온에서 스티렌모노머 수율의 증가는 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머로 분해되는 정반응이 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 부산물로의 반응보다 유리하기 때문이다[11].

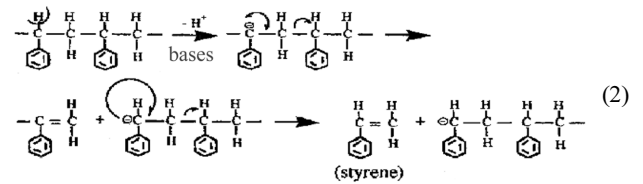
3-5. 반응속도론적 연구

반응기의 설계를 위해 반응속도론적 연구를 수행하였다. 폴리스티렌의 분해반응은 생성반응과 같이 initiation, propagation, transfer 그리고 termination의 단계로 진행되는 free radical chain process로 알려져 있다.

현재까지 보고된 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머 생성의 반응 메카니즘은 아래의 식 (1) 및 식 (2)와 같이 두가지 형태로 진행되는 것으로 알려져 있다. 산 촉매를 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 스티렌모노머의 수율이 증가됨을 보여준다.



이와같이 폴리스티렌으로부터 스티렌모노머로 진행되는 열분해반응은 반응속도식을 식 (3)과 같이 단순화하여 나타낼 수 있다.

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

Wetted column 반응기를 이용한 반응에서 k는 분해반응의 속도상수, n은 분해반응 차수이며, τ 는 반응물의 접촉시간을 의미한다. 1차식에 대입하여 식 (3)을 적분하여 다음과 같은 식을 얻었다.

$$-\ln w/w_0 = k\tau \quad (4)$$

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

Wetted - Wall Column 반응기를 이용하여 390 °C의 온도에서 반응기의 길이에 따른 폴리스티렌으로부터 오일로의 전환율은 Fig. 8과 같이 반응기의 길이가 증가함에 따라 즉, 접촉시간의 상승과 함께 오일의 전환율은 증가하였다.

접촉시간에 따른 전환율을 앞에서 제안한 반응속도식에 대입하여 얻은 결과는 Fig. 9와 같이 1차속도식을 만족하였다.

또한 Wetted wall column 반응기를 이용하여 온도에 따라 얻어진 결과를 앞의 속도방정식에 대입하여 얻어진 반응속도상수는 Fig. 10과 같았다. 반응온도 상승과 함께 반응속도상수는 크게 증가하였으며 Fig. 7에서 보는 바와 같이 스티렌모노머 수율은 감소하였다.

온도에 따라 얻어진 속도상수를 Arrheninuous식에 대입하여 얻어진 활성화에너지는 회분식반응기에서 얻어진 164-249 KJ/mol에 비해 낮은 82.74 KJ/mol 이었다[11].

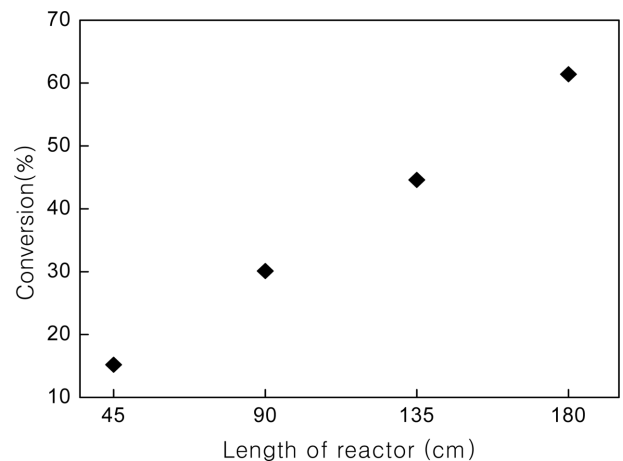


Fig. 8. Conversion on length of reactor at thermal degradation of polystyrene at 390 °C.

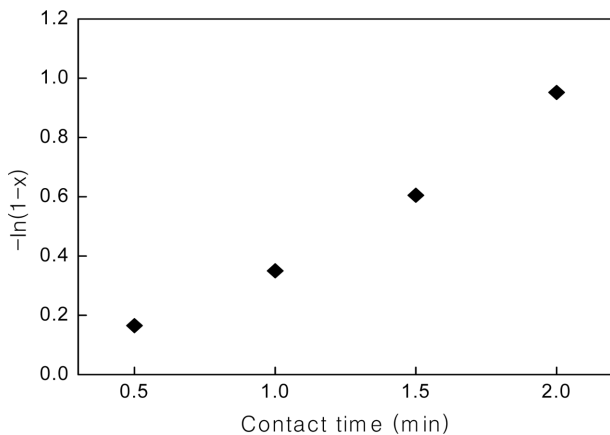


Fig. 9. Test of first order equation for thermal degradation of PS using wetted wall reactor.

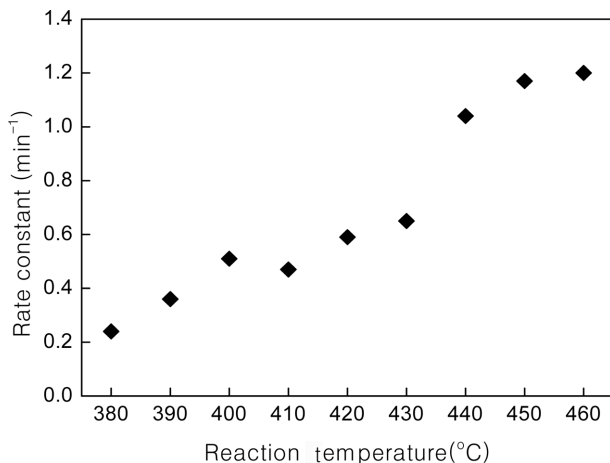


Fig 10. Rate constants from various reaction temperature.

4. 결 론

(1) 폴리스티렌의 열분해반응에서 오일로의 전환과 스티렌모노머 수율은 반응중에 생성되는 유기성잔류물과 고화탄소에 의해 영향을 받았다.

(2) Wetted-wall형 반응기를 사용한 열분해반응에서 여러변수를 검토한 결과 1.3 kg/hr의 주입속도에서 최고의 수율을 보였다

(3) 반응중에 생성되는 유기성잔류물과 고화탄소의 영향을 받지 않는 새로운 형태의 Wetted-wall형 반응기를 사용한 열분해반응에서 반응온도의 상승과 함께 오일 수율과 생성오일 중에 함유된 스티렌모노머의 농도는 증가하였다. 이 결과는 고온에서 부산물인 에틸벤젠이나 알파메틸스티렌으로의 전환보다는 스티렌모노머로의 전환이 유리함을 보여주었다.

(4) Wetted-wall형 반응기를 사용하여 장시간의 연속운전에서 일정한 오일의 생성과 오일 중에 함유된 스티렌모노머 성분은 일정하

게 유지하였다.

(5) 반응속도론적 연구로부터 폴리스티렌의 열분해반응은 1차속도식을 만족하였으며 각 온도에서 반응속도상수를 구하였다. 온도에서 얻어진 속도상수로부터 얻어진 활성화에너지는 82.74 KJ/mol이었다.

감 사

한국화학연구원 환경자원팀은 최청송 교수님과 탄화수소의 산화반응연구를 시작으로 그동안 25년간 기술교류를 가져왔으며 특히 본 연구 논문에서 제안된 새로운 반응기는 교수님의 아이디어로 부터 시작되었습니다. 그동안 도와주신 교수님께 감사의 드리며 정년 퇴임을 축하합니다.

참고문헌

1. Ide, S., Ogawa, T., Kuroki, T. and Ikemura, T., "Controlled Degradation of Polystyrene," *J. of Applied Polymer Science*, **29**, 2561-2571(1984).
2. Williams, V., Symposium of Waste plastic Recycle, Tokyo 21-32 (1993).
3. Sato, S., Murakata, T., Bada, S., Saito, T. and Watanabe, S., "Solvent Effect on Thermal Degradation of Polystyrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2065-2070(1990).
4. Lieberman, S. A. and Levy, E. J., "Pyrolysis and GC in Polymer Analysis," *MARCEL DEKKER, Inc.*, 149-154(1980).
5. Nishizima, H., Sakakibara, M. and Yoshida, K., "Oil Recovery from Atatic Polypropylene by Fludized Bed Reactor," *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989-1995(1977).
6. 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).
7. Cha, W. S. and Jang, H. T., "Catalytic Thermo-Degradation of Polystyrene in a Fludized Bed Reactor," *J. of KSSE* **21**(5), 941-950(1999).
8. 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).
9. Yoon, B. T., Kim, S. B., Lee, S. B. and Choi, M. J., "Effect of Organic Residue on the Continuous Pyrolysis of Waste Polystyrene," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 125-128(2005).
10. Han, M. S., Han, M. W., Yoon, B. T., Kim, S. B. and Choi, M. J., "The Continuous Pyrolysis of Waste Polystyrene using Wetted Wall Type Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 396-399 (2007).
11. Kim, S. S., Chun, B. H., Park, C. J., Yoon, W. L. and Kim, S. H., "Pyrolysis Characteristics of Polystyrene on Stirred Batch Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 732-738(2000).