

## 초임계 아세톤을 이용한 PS의 분해반응 속도론

한동일, 곽 현, 황규철<sup>1</sup>, 배성렬\*  
 한양대학교 화학공학과, <sup>1</sup>에너지관리공단  
 ( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

## Kinetics for Degradation of Polystyrene in Supercritical Acetone

Dong-Il Han, Hyun Kwak, Gyou-Cheol Hwang<sup>1</sup>, Seong-Youl Bae\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University,  
<sup>1</sup>Korea energy management corporation  
 ( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

**INTRODUCTION**

최근 플라스틱은 여러 분야에서 매우 많이 사용되고 있다. 하지만 그것의 처리는 쉽지 않은 실정이다. 플라스틱은 편의성의 이유로 일회용품 사용이 늘고 있으며 그에 따라 처리해야 할 폐플라스틱 또한 점점 늘어나고 있다. 이는 환경문제에 있어 심각한 원인이 될 뿐만 아니라 단위 무게 당 부피가 커서 매립에도 한계가 있으며 매립된 폐플라스틱은 자연 분해가 되기까지 너무 많은 시간을 요구한다. 또한 소각시키는 방법을 사용하면 부피는 줄일 수 있으나 그로 인해 발생되는 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, 다이옥신 등 환경오염의 원인이 되는 물질들이 대량 발생되므로 용이한 방법이라고 볼 수 없다. 이러한 이유로 현재에는 위에서 말한 것들을 최소화 시킬 수 있는 초임계 분해기술이 조금씩 각광받고 있다. 최근에는 열분해가 곤란한 폐플라스틱에도 초임계 유체를 사용하고 있다.

본 연구에서는 1L용 고온고압장치인 Autoclave batch-type의 장치를 사용하여 초임계 유체에서 PS(Polystyrene)을 분해하였다. 본문에서는 초임계 유체를 이용한 PS의 분해 속도론에 대한 연구를 수행하였다.

**EXPERIMENTAL**

본 실험에서의 모든 실험장치는 빠른 시간 내에 설정 온도에 도달하기 위해 4kW의 고출력 히터를 사용하였고 반응기는 1L크기의 Autoclave 사에서 제조한 반 회전식 반응기를 사용하였다. Fig. 1 은 실험장치의 schematic을 나타내고 있다. 시료는 직경이 2~3mm인 구 모양의 삼성스타렉스 사에서 제조한 폴리스티렌 GPPS(General Purpose of Polystyrene) HF-2660을 사용하였으며, 초임계 유체로는 덕산 케미컬에서 제조한 First grade 아세톤을 사용하였다. 이 실험에서는 반응기에 PS 30g을 넣은 후 아세톤을 160g ~ 200g의 양을 반응 조건에 따라 채워 넣었다. Ar gas를 이용하여 반응기 내부를 purge시킨 후 승온 온도를 10°C/min의 속도로 설정 온도까지 상승시키면서 교반기를 300rpm로 유지하였다. 반응이 완료된 후 슬레노이드 밸브를 열어 생성물을 water condenser 와 액체질소를 이용하여 응축시켜 오일을 회수하였고 액상과 고상의 무게를 측정하여 이를 근거로 전환율을 구했다.

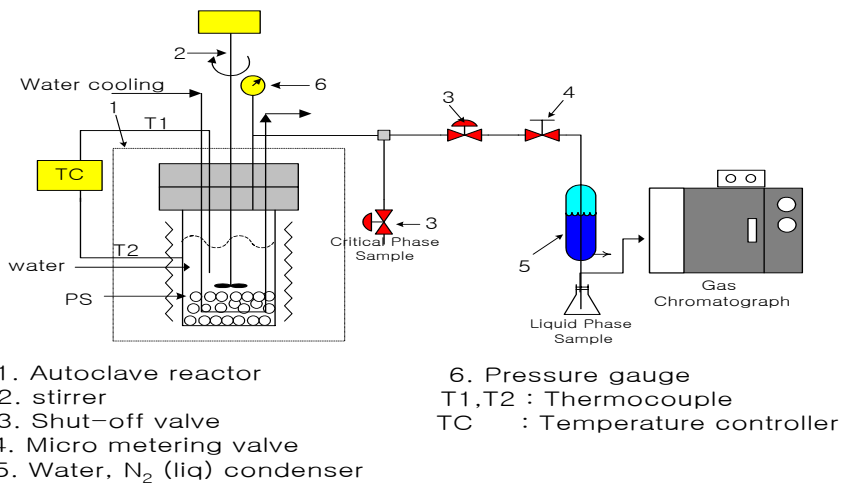
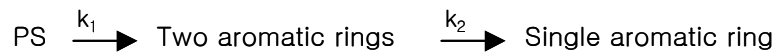


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

**RESULTS AND DISCUSSION**

초임계 아세톤을 이용한 PS의 분해 메카니즘은 PS를 열분해 한 것과 동일하게 설명될 수 있다.



일반적으로 고분자 물질의 분해 반응은 1차 반응으로 보고 있다. 열분해한 결과와 마찬가지로 초임계 아세톤을 이용한 PS 분해를 속도 식으로 나타내면 아래와 같다.

$$\frac{d[PS]}{dt} = -k_1[PS] \text{ ----- (1)}$$

or

$$X = 1 - \exp(-k_1 t) \text{ ----- (2)}$$

여기서 k<sub>1</sub>은 속도상수이며 X은 PS의 전환률을 나타내고 있다.

Fig. 2에서는 전환률에 대한 시간에 따른 의존성을 보여주고 있다.

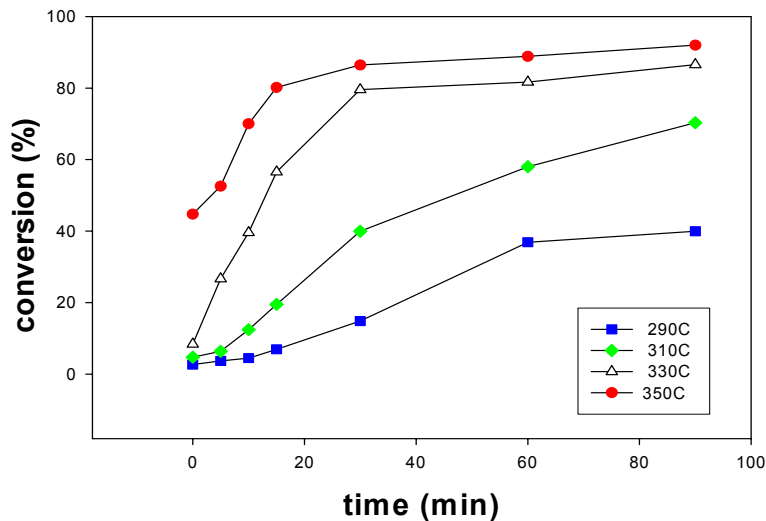


Fig. 2. Conversion(%) of the degradation of PS in SCF Acetone with temperature

이때 반응조건은 70bar로 고정하고 온도는 290°C, 310°C, 330°C, 350°C로 변화시키면서 초임계 아세톤을 이용해 분해하였다. 반응 온도의 위 4가지 기준에 의해 관계 그래프는 반응시간과  $\ln(1-X)$ 에 의거 관계식을 구할 수 있다. 그래프로부터 290°C 1차 속도 상수 0.00609의 결과값을 구했다. Fig. 3에서는 1차 속도상수의 온도에 따른 의존성을 보여주고 있다. 이 실험에서 기울기  $k$ 는 온도 ( $T$ )에 의존한다.

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ ----- (3)}$$

(3)식에 대수를 취하면 아래 식을 얻을 수 있다.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \text{ ----- (4)}$$

즉 아세톤의 활성화 에너지를 구하기 위해 온도별 시간에 따른 전환율을 구한 후 그 기울기  $k$ 값을 구했다. 그  $k$ 값을 이용해 대수를 취하면 290°C에서 -5.1011값의 결과를 얻었다. 그 결과를 이용하여 온도( $1/T$ )에 따른  $\ln k$ 의 그래프를 Arrhenius plot에 의해 그리고 기울기  $-E/R$ 를 구하면 활성화 에너지( $E$ )의 값은 114.77 kJ/mol의 결과를 얻을 수 있었다. 또한 Fig.3에서는 PS의 열분해에 대한 1차 속도상수 데이터를 동일한 그래프에 그린 후 비교해 보았다. Arrhenius plot에 의해 활성화 에너지는 224kJ/mol을 얻을 수 있었으며 Carniti에 보고된 결과와(194kJ/mol) 가까운 것을 알 수 있었다. 초임계 아세톤에서의 1차 분해상수는 열분해보다 낮은 온도에서 분해되었으며 다른 값들보다는 더 높았다.

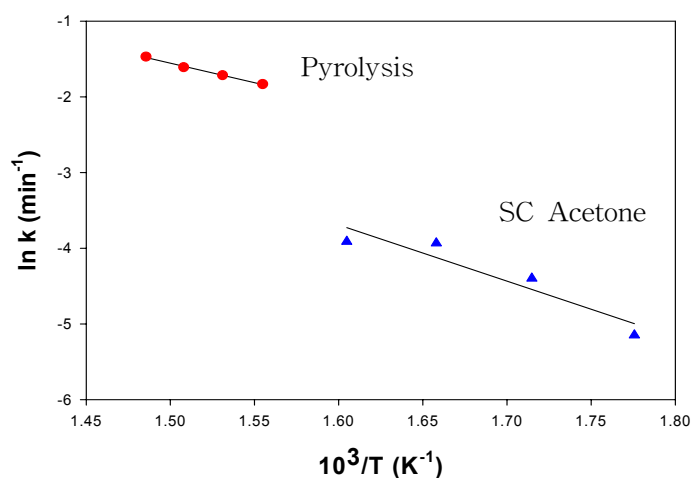


Fig.3. Temperature dependencies of first-order rate constants for the degradations of PS in supercritical Acetone and for the thermal pyrolysis of PS.

## REFERENCE

- [1] J. Brandrup , M. Bittner , W. Michaeli , G. Menges , editors. "Recycling and Recovery of plastics". New York: Hanser (1996)
- [2] 김기홍, "폐플라스틱 열분해를 통한 자원회수", *한국폐기물학회지*, **13(4)**, 504-513(1996)
- [3] K. H. Kim, "Resources Recovery from Pyrolysis of Waste Plastics", *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **13(4)**, 504-513 (1996)
- [4] 物質研, "ダイオキシン97%分解", *日経産*(1996.6)
- [5] G. C. Hwang, J. H. Choi, S. Y. Bae and H. Kumazawa, "Degradation of Polystyrene in Supercritical n-Hexane" , *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 854-861 (2001)
- [6] Y. S. Kim, G. C. Hwang, S. Y. Bae, S. C. Yi and H. Kumazawa, "Pyrolysis of Polystyrene in a Batch-Type Stirred Vessel" , *Korean J. Chem. Eng.*, **16**,161-165 (1999)
- [7] H. Y. Shin, D. I. Han, H. Kwak, S. Y. Bae, "Kinetics for Degradation of Polystyrene in Supercritical Fluids" , *Korean J. Chem. Eng.*, **10(1)**, 596-599 (2004)
- [8] P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, G. Audisio, "Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Products" , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1624-1629 (1991)