

# 폐 폴리스티렌의 열분해 연속 반응에서 용융온도의 영향

윤병태 · 홍진영 · 김성보 · 이상봉 · 최명재

한국화학연구원 화학기술부 환경자원팀

## Influence on Melting temperature at Continious thermal degradation of Waste polystyrene

ByoungTae Yoon, JinYoung Hong, SeongBo Kim, SangBong Lee and MyoungJae Choi

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of  
Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

### 서론

산업발전과 함께 국내에서는 다량의 플라스틱이 사용되고 있으며 사용 후 폐기되는 폐플라스틱의 양도 크게 증가되고 있다. 폐플라스틱은 현재 주로 매립에 의해 처리되고있으나 토양에서 생분해 시간이 길고 매립지 등의 부족 등에 의해 환경문제를 야기하므로 이러한 폐플라스틱을 자원으로써 재활용하는 기술의 개발에 많은 관심을 가지고있다. 폐플라스틱의 처리는 여러 방법들이 제안되고있으나 단순한 물리적인 첨가나 가공보다는 부가가치가 있는 연료유 및 원료물질로의 재사용방법이 환경문제나 경제적인 면에서 가장 바람직한 방법으로 생각되고 있다.

특히, 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 50 배정도 팽창되어있어 폐기물의 감용 및 재활용 측면에서 이의 효과적인 처리가 시급한 현안 사항이 되고 있다[1-3].

본 연구에서는 여러 종류의 플라스틱 중에서 원료로 재활용이 쉽고 원료의 부가가치가 높은 폐EPS(폴리스티렌)로부터 SM(styrene monomer)을 열분해반응을 하여 원료인 스티렌모노머로 회수하기 위해 연속식 열분해 장치를 이용하여 폐 EPS로부터 styrene 생성에 대한 영향을 주는 여러 변수들 중 반응성에 큰 영향을 주는 용융온도 및 분자량의 영향을 검토하였다.

### 실험 방법

본 실험에서 사용한 시료인 Waste EPS는 가락동 농수산시장 중심에서 수거되는 감용 ingot의 파쇄물을 실험에 사용하였다. 시료의 크기는 균일한 입자가 아니고 대략 1cm 이내의 불규칙한 크기를 가지고 있다.

그림 1처럼 반응기에 용융상태의 Waste EPS 원료를 공급하는 extruder와 반응으로부터 얻어지는 증류물을 냉각, 응축할 수 있는 냉각기가 부착된 1 liter 용량의 CSTR 반응기를 사용하여 200 rpm의 회전속도로 반응물을 교반하면서 반응을 진행하였다.

반응기에 원료 공급의 양은 그림처럼 extruder에 장착된 모-터의 회전수로 조절하는데, 응축기로부터 생성되는 오일의 양으로 원료 공급을 조절할 수 있었다.

반응에 의하여 분해된 열분해 기체는 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 메스실린

더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해정도를 관찰하였다. 열분해과정 중에 생성되는 스티렌 혼합물이 쉽게 배출되기 위하여 질소를 30 ml/min의 유량으로 반응기내에 공급하였다.

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

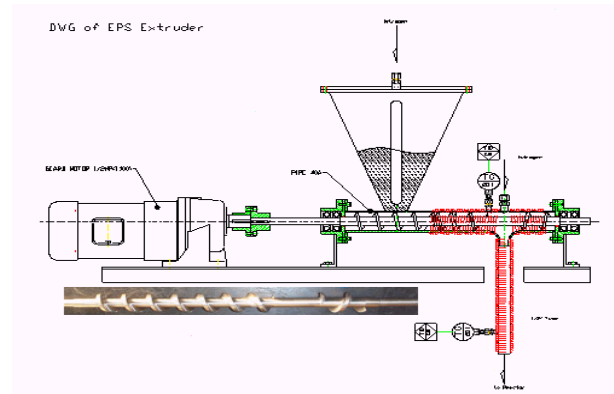
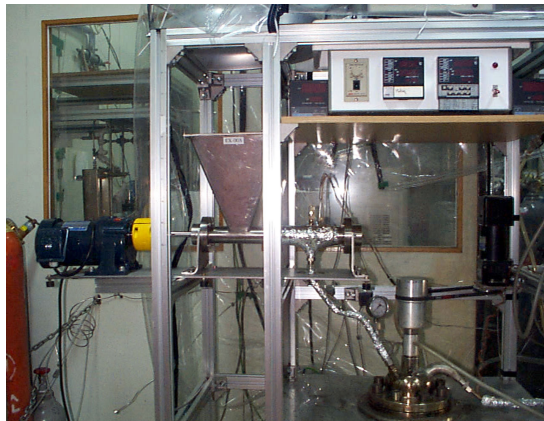


Fig. 1. Schematic of extruder and photograph of PDU apparatus.

## 결과 및 고찰

### 1. 용융온도의 영향

1L 규모의 연속식 PDU급 SM 회수 반응기를 사용하여 폐 폴리스티렌의 회분식조업에서 용융온도의 영향을 검토하였다. 380 °C, 무촉매하에서 용융온도의 영향을 검토한 결과 표 1에서 보는 바와 같이 용융온도에 따라 반응성은 많은 차이를 보였다. 용융온도의 상승과 함께 생성되는 오일의 속도가 증가되고, 스티렌모노머의 함량도 증가되는 것으로 나타났으며 250 °C 이상에서는 반응성이 저하하였다.

이와같이 용융시간에 따라 반응성 및 수율이 저하되는 이유는 반응중에 크래킹에 의한 분자량의 변화에 영향을 받는다. 폴리스티렌의 열분해에서 스티렌의 생성은 2가지 반응에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 열분해에 의해 탄소-탄소 결합이 절단된 후 스티렌이 생성되는 반응과 폴리스티렌이 절단되지 않고 먼저 스티렌이 생성되는 반응메카니즘이다. 이와 같이 폴리스티렌은 분자량에 따라 차이를 보일 것으로 예상되어 폴리스티렌의 용융온도에 따른 분자량을 GPC 분석으로 측정하였다. 열분해에 의한 크래킹반응은 그림 2와 같이 200°C의 낮은 온도에서도 진행되었으며 반면에 스티렌의 생성은 350 °C 이상의 온도에서 생성되었다. 이 결과는 스티렌의 생성보다 크래킹에 의해 탄소-탄소 결합이 먼저 절단된 후 스티렌이 생성됨을 말해준다.

Table 1. Effect of melting temperature on the pyrolysis of Waste EPS

Melting temperature(°C)	200	220	250	280	300
Styrene monomer (wt%)	62.96	64.57	69.19	66.41	66.70
$\alpha$ -methyl styrene (wt%)	4.03	3.87	2.47	3.85	4.63
Toluene (wt%)	2.00	1.71	0.95	2.82	1.98
Benzene (wt%)	0.13	0.15	0.12	0.12	0.11
Ethylbenzene (wt%)	1.15	1.05	0.34	1.50	1.56
Others (wt%)	24.73	24.66	26.95	25.30	25.02

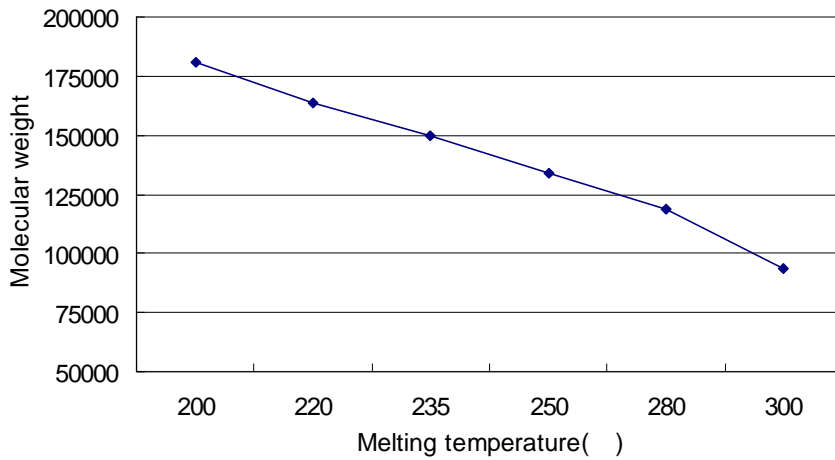


Figure 2. Changes of average molecular weight on thermal decomposition temperature.

## 2. 연속식 열분해반응

앞절에서 얻어진 250°C의 용융온도에서 연속식 열분해반응을 수행하여 폐 폴리스티렌의 열분해 반응의 최적온도를 결정하였다. 무촉매 하에서 폐 EPS 3.0 kg을 연속 반응을 실시하여 온도의 영향을 검토한 결과 표 2에서 보는 바와 같이 반응온도가 상승함에 따라 스티렌모노

머의 함량이 증가되는 것으로 나타났다. 이와 반대로 비점(b.p)이 유사한 부산물인 에틸벤젠과 알파메틸스티렌의 함량은 저하되는 것으로 나타났다. 그리고 반응온도가 낮을수록 톨루엔의 함량이 많은 것으로 나타났다.

Table 2. Effect of reaction temperature on the continuous pyrolysis of Waste EPS

Reaction temperature(°C)	350	360	370	380	410
Styrene monomer (wt%)	56.88	56.46	60.94	62.62	66.5
$\alpha$ -methyl styrene (wt%)	10.68	9.06	6.15	5.29	4.66
Toluene (wt%)	5.04	3.95	3.82	3.76	2.88
Benzene (wt%)	0.10	0.12	0.03	0.15	0.12
Ethylbenzene (wt%)	10.15	6.46	4.62	3.62	1.34
Others (wt%)	27.16	33.99	33.10	34.56	34.48

## 결론

1. 용융온도의 증가함에 따라 분자량은 급격히 감소하였으며 200°C의 낮은 온도에서도 크래킹반응이 진행되어 분자량이 크게 감소하였다.
2. 용융온도에 따라 반응성은 영향을 받았으며 250°C 용융온도에서 스티렌 선택도는 최대의 값을 나타내었다.
3. 250°C의 용융온도에서 원료를 주입하며 연속열분해 반응을 수행한 결과 반응온도의 증가와 함께 스티렌 수율이 증가하였으며 반면에 부산물인 에틸벤젠, 알파메틸스티렌, 톨루엔의 생성이 감소하였다..

## 참고문헌

- [1] 선도원, 한근희, 손재익 : 일본의 폐플라스틱 열분해 기술동향, *Chemical Industry and Technology*, **14**, 4, 371 (1996).
- [2] Liebman, S. A., and Levy, E. J., : Pyrolysis and GC in Polymer analysis, *MARCEL DEKKER, INC.*, 149-pp247 (1980).
- [3] Hirose, T., Takai, Y., Azuma, N., Morioka, Y., Ueno, A. : Polystyrene foams with dispersed catalyst for a design of recycleable plastics.", *J. Mater. RES.*, **13**, 1, 77 (1998).
- [4] Carniti, P., Beltrame, P. L., Armada, M., Gervasini, A. and Audisio, G. : Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Products, *American Chemical Society*, 1624 (1991).