

초임계 Toluene을 이용한 PMMA의 분해 특성에 관한 연구

김문성, 곽현, 김지태, 배성렬
한양대학교 화학공학과

A Study on the Degradation of PMMA Using Supercritical Toluene

Mun-Sung Kim, Hyun Kwak, Ji-Tae Kim, Seong-Youl Bae
Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

폐기물의 대부분은 폐지, 플라스틱, 유기물, 고철로 되어 있으며 그 중 플라스틱은 무게비가 10% 미만이나 플라스틱의 특성상 무게당 부피가 크고 사용 후 썩지 않는 점 때문에 매립시 문제가 되고 있다. 또한 소비자가 많이 사용하는 용기, 비닐 포장지 등은 많은 사람들의 눈에 쉽게 노출되어 환경문제가 대두되자마자 마치 환경오염의 주범인 것처럼 간주되고 있다. 플라스틱은 자연상태에서 쉽게 물성이 변하지 않으며 다른 소재에 비하여 물리적, 화학적 성질이 뛰어나 유용성이 크기 때문에 산업발전과 더불어 그 폐기물의 발생량이 매년 증가하고 있는 추세이며 이에 상응하는 처리법에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 이러한 플라스틱의 성질은 그 유용성이 다한 후에도 그대로 유지되어 폐기처리에 상당한 곤란을 겪게 된다. 그동안 폐플라스틱의 폐기처리는 분쇄하여 땅에 묻거나 소각하는 방법을 사용해왔다. 그러나 이 방법들은 심각한 환경문제를 야기시킨다[1,2]. 특히 소각을 하는 경우 유독성 유해물질인 다이옥신이 방출된다. 그러나 현재 플라스틱의 장점을 대체할 수 있는 물질의 개발이 미흡한 실정이기 때문에 폐플라스틱의 양은 계속 증가될 것으로 여겨지며 환경오염을 줄이기 위해서는 기존의 방법들보다 더 효율적인 폐플라스틱의 처리방법을 찾는 것이 가장 시급한 문제이다. 현재 폐플라스틱 처리에 도입되고 있는 공정 가운데 초임계 공정이 각광을 받고 있다. 일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이 때의 증기압을 임계점이라고 한다. 기체는 임계온도 이하로 온도를 내리지 않는 한 아무리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. 또한 유체를 액상에서 가열하게 되면 기상으로 변화하게 된다. 그러나 온도와 압력을 동시에 가해 임계점을 넘기면 유체는 액체도 기체도 아닌 이른바 초임계 상태가 된다. 초임계 상태에서는 액체와 기체의 구별이 모호해져 그 이상의 압력을 가해도 액체가 되지 않고 비응축성의 기체가 된다. 따라서 초임계 유체란 임계온도와 압력 이상에서 있는 유체로 정의되며 기존의 용매에서는 나타나지 않는 독특한 특징을 갖고 있다. 초임계 유체는 압축하면 액체의 밀도와 비슷한 값을 가지며 용해력도 액체용매와 같아진다. 오히려 액체용매보다 용해력이 크게 되는 경우도 있다. 점도는 기체에 가까워 확산계수는 액체보다 100배 정도 큰 값을 가진다. 또한 밀도는 온도, 압력을 아주 조금만 변화시키는 것에 의해 크게 변화시킬 수 있다[3]. 상온의 유체는 무극성과 극성의 성질에 의해 쉽게 층분리가 이루어진다. 반면 초임계 유체는 이온의 이동도가 상당히 높고, 유전율이 급격히 변화되므로 무극성 용제 뿐만 아니라 극성 용제로도 가능하게 된다. 유전율이 비교적 큰 고밀도의 초임계수 내에서는 염류도 용해되어 이온으로 해리된다. 이렇게 초임계 유체는 무극성의 유기물과 극성의 무기물 모두를 다 녹일 수 있는 장점을 가지고 있다[4,5]. 초임계 공정은 위와같은 특성들을 가지고 있는 초임계 유체를 이용하기 때문에 기존의 열분해 공정보다 더 좋은 수율을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 이런 초임계 유체의 성질을 이용해서 PMMA를 초임계 분해하여 용액내의 성분을 정성/정량 분석하여 사용 가능한 물질의 재활용 가능 여부를 모색하고자 한다.

실험

본 연구에서 사용한 시료는 Brazil의 Resarbras사에서 제조한 Acrigel(PMMA DH-ECL)이며 실험전에 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 실험하였다. Toluene은 순도 99.5%의 DC Chemical사 제품으로 별다른 정제없이 그대로 실험에 사용하였다. 초임계 열분해 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 주요 구성부는 고온 고압 반응기, 온도제어기, 생성물 회수장치이다. 반응기(1)는 온도 감지를 위한 열전대(T1, T2)와 교반기(2)가 부착되어 있으며 316stainless steel의 재질로 된 Autoclave Engineers사의 내부용량 1000ml인 제품을 사용하였다. 반응기 압력은 반응기에 부착된 Weksler Inc.사의 8000psi 압력계 이지(6)를 사용하였다. 반응온도는 반응기 안의 K-type Thermocouple에 의해서 측정하였으며 온도조절은 Jung Kyung Instrument사의 PC-600 series를 이용하여 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 내에서 조절하였다. 또한 설정온도까지 올리는 데 걸리는 시간을 최소화 하여 온도상승에 따라 발생할 수 있는 반응을 최소화하였다. 고압 조업시 안전장치로는 반응기 외부에 최고압력 400atm에서 작동하는 Rupture Disc를 장착한 안전 밸브가 부착되어 있고, 반응 중 유체의 역류를 방지하기 위해 check Valve가 설치되어 있다.

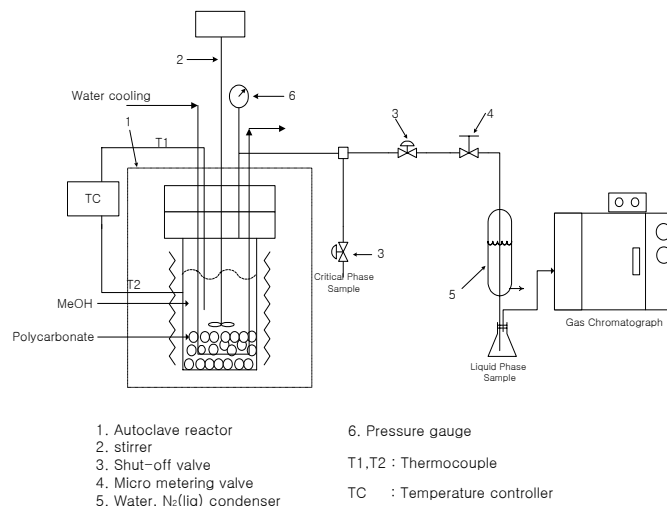


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

실험방법은 다음과 같다. 10g의 PMMA와 130~210g의 toluene을 반응기에 넣은 뒤 반응기 내부를 진공상태로 만들기 위해 Ar gas로 퍼지시켰다. 실험 온도 설정은 50°C까지 천천히 가열한 후 50°C부터 설정온도까지 10°C/min의 승온속도로 설정온도까지 가열한다. 설정온도까지 걸리는 시간은 41~53min 정도였다. 설정압력은 반응기에 넣는 toluene의 양을 다르게하여 반응기 내부밀도를 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 또한 반응이 진행되는 동안 300rpm의 속도로 교반을 시켜 승온속도를 좀 더 빠르게 함으로써 시간지연에 따른 부가반응을 최소화하였다. 설정온도에 도달하면 정해진 반응시간 동안 초임계 분해반응을 진행시킨 후 물과 액체질소를 이용한 냉각기를 통해 빠르게 응축시켜 리크를 최소화 하면서 생성물을 회수하였다. 생성된 오일 중에 포함되어 있는 성분들의 정량 및 정성분석을 위해 GC(FID, GC-14A, Shimadzu, Japan)와 GC/MS(Fisions 8000 series HRGC, MD800 MS)로 분석하였다. GC(FID)의 분석조건은 column(Altech, DB-1, 30m×0.25mm×0.25

μm), Injector Temp.(290°C), Detector Temp.(290°C), Carrier Gas(He, 1.0ml/min), Split mode(splits=100:1)이며 온도설정은 60°C에서 2분간 유지한 후 가열속도 10°C/min으로 290°C까지 승온시킨 후 5분간 유지시켰다. GC/MS의 분석조건은 EI condition(Source Temp. : 230°C, Trap current : 300 μA), column(Altech, DB-1, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm), Interface Temp.(300°C)이며 그 외 조건은 GC와 동일하다. 사용된 library는 NIST, WILEY(version6)였으며 match quality의 우선순위 및 기준문헌을 참고하여 정성 분석하였다. 이 때 취한 시료의 양은 0.5 μl 였다. 실험은 toluene의 임계점($T_c=318.6$, $P_c=41.08\text{bar}$) 이상인 온도조건(360°C ~ 480°C)과 압력조건(52bar ~ 70bar)에서 수행하였으며 반응시간은 0min ~ 60min까지 20min 단위로 변화시켜가며 실험하였다.

결론

실험 결과로 얻어진 주 생성물의 성분을 GC/MS를 사용해 정성 분석하여 Table 1에 나타내었다. 주 생성물은 6가지로 구분할 수 있다. Fig. 2와 Fig.3에서는 주 생성물들을 GC를 사용해 정량 분석하여 온도와 toluene의 양의 변화에 따른 wt%를 나타내었다. Fig. 2에서 보면 MMA의 wt%가 온도가 상승함에 따라 감소하는 반면 그 외 성분들은 대부분 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 온도가 상승함에 따라 분해되었던 MMA가 toluene과 반응하여 벤젠고리가 달려있는 다른 물질들로 변화하기 때문이라 생각된다. 그러나 초임계 상태이긴 하나 너무 낮은 온도(360°C보다 낮은 온도)에서는 PMMA의 분해율이 현저히 떨어져 고체잔유물이 많이 형성됨을 확인하였다. Fig. 3에서 보면 toluene의 양이 증가함에 따라서 더 많은 MMA가 다른 물질들로 변화한다. 하지만 150g 이상의 톨루엔을 투입했을 경우에는 그 변화가 매우 작았다. 즉, 일정량의 PMMA와 반응하는 toluene의 양은 어느정도 이상이 되면 더 이상 반응에 참여하지 않는다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 MMA의 최고수율을 얻고자 하는 것보다 PMMA를 toluene를 이용하여 초임계 분해했을 때 생성되는 물질들의 변화를 관찰하여 보고자 하였다.

Table 1. Component of product in PMMA by supercritical toluene.

| 번호 | Component | |
|----|---|--|
| | Name | Formula |
| 1 | Methyl Ester Propionic Acid (Methyl Propionate) | $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8$ |
| 2 | Methyl Methacrylate(MMA) (Methyl 2-methyl-2-propenoate) | $\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8$ |
| 3 | Ethenyl Benzene (Styrene) | C_8H_8 |
| 4 | Dimethyl Ester of 2-Methyl-5-methylene-1,6-hexanedioic acid (double bond) | $\text{C}_{10}\text{O}_4\text{H}_{16}$ |
| 5 | Dimethyl Ester 1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid (single bond) | $\text{C}_{10}\text{O}_4\text{H}_{16}$ |
| 6 | Cyclohexyl Benzene | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ |

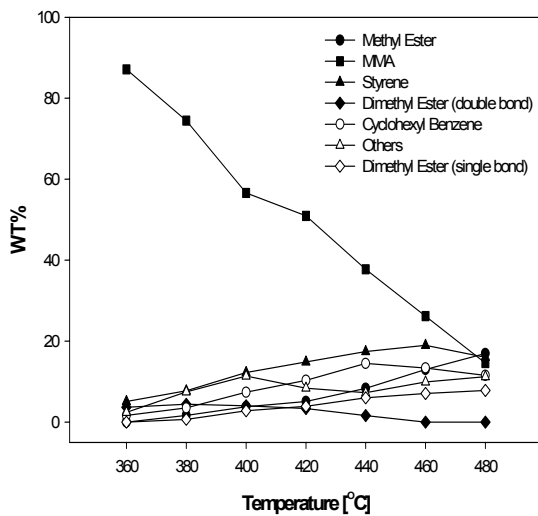


Fig. 2. Reaction products in the decomposition reaction of PMMA in toluene(150g) at 360 ~ 480°C, 0min.

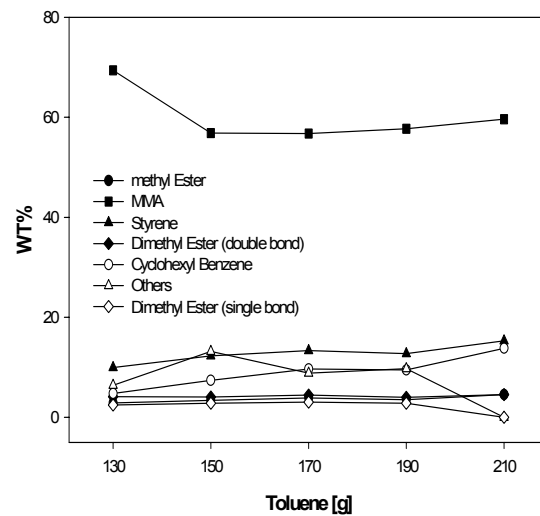


Fig. 3. Reaction products in the decomposition reaction of PMMA in toluene(130 ~ 210g) at 400°C, 0min.

참고문헌

- [1] 김기홍, “폐플라스틱 열분해를 통한 자원회수”, 한국폐기물학회지, 13(4), 504-513 (1996)
- [2] 物質研, “ダイオキシン97%分解”, 日経産(1996.6)
- [3] 村田徳治, “水熱反應による有機物の資源化”, 月刊廢棄物(1996.1)
- [4] Thomason, T. B. et al., “Supercritical water destruction of aqueous waste”, Hazardous waste, 1(4), 14 (1989)
- [5] Mchugh et al., “Supercritical fluid extraction : Principles and practice”, 2nd Ed. (1994)