

회분식 반응기에서 Polystyrene의 열분해 반응 특성

김승수[†] · 전병희* · 박찬진** · 윤왕래*** · 김성현*

동해대학교 환경공학과

*고려대학교 화학공학과

**시립인천전문대학 환경공학과

***한국에너지기술연구소 전환공정연구팀

(2000년 2월 7일 접수, 2000년 7월 4일 채택)

Pyrolysis Characteristics of Polystyrene on Stirred Batch Reactor

Seung-Soo Kim[†], Byung-Hee Chun*, Chan Jin Park**, Wang Lai Yoon*** and Sung Hyun Kim*

Dept. of Env. Eng., Tonghae University, Tonghae, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul, Korea

**Dept. of Env. Eng., Junior College of Incheon, Incheon, Korea

***Energy Conversion Team, Korea Institute of Energy Research, Taejon, Korea

(Received 7 February 2000; accepted 4 July 2000)

요 약

본 연구에서는 열중량분석법을 이용하여 회분식 반응기에서 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min로 변화시키면서 polystyrene의 열분해반응 속도실험을 수행하였다. 미분법을 이용하여 polystyrene의 열분해 전환율이 1%에서부터 100%일 때까지의 활성화에너지 및 반응차수를 구하였다. 반응이 급격하게 진행되는 구간에서 활성화에너지는 점진적으로 증가하였다. 회분식반응기에서 반응온도를 380-400 °C로 변화시키면서 60분동안 열분해반응 실험을 수행한 결과 반응온도가 증가할수록 생성된 열분해 오일의 양은 증가하지만 생성물의 탄소수 분포는 거의 일정하게 나타났으며, styrene 단량체와 이량체에 해당하는 탄화수소화합물의 선택성이 매우 높게 나타났다.

Abstract – Kinetic tests on pyrolysis of polystyrene were carried out by thermo gravimetric technique heating the sample at the rates of 0.5, 1.0, 2.0 °C/min in a stirred batch reactor. The activation energy and the reaction order were determined at conversions from 1 to 100%. The activation energies increased slowly until the conversion increased to a certain extent. Polystyrene was thermally cracked in a semi-batch reactor at 380-400 °C for 60 minutes. As the reaction temperature increased, the yields of product oil increased but those of light hydrocarbon oil were almost constant. Also, the selectivity of hydrocarbons corresponding to the styrene monomer and dimer was very high.

Key words: Polystyrene, Pyrolysis, Thermogravimetric Technique

1. 서 론

국내에서 생산된 범용플라스틱은 1998년 기준으로 762만톤이었으며 [1], 1997년 국내 polystyrene(PS) 생산량은 95만톤이었고, 이중 대부분은 사용 후 폐기물로 처리된다. 국내에서 사용하는 에너지원의 대부분을 해외에 의존하고 있는 실정에서 폐플라스틱과 같은 고열량을 가진 폐자원을 통한 에너지 회수 기술은 에너지의 절약과 동시에 폐기물 처리에 필요한 비용을 최소화함으로써 줄일 수 있고 환경보전 기술로서도 그 의의는 매우 크다고 할 수 있다. 또한 환경오염이 없도록, 폐기물을 자원화 하는 기술개발이 요구되면서 많은 연구가 수행되고 있다[2-10].

폐플라스틱을 처리하기 위해 일반적으로 많이 이용되는 방법은 매립, 소각 및 재활용 등이 있다[4-6, 8]. 매립에 의한 폐플라스틱의 처리방법

은 매립지의 부족, 환경오염 및 지역주민의 기피 등으로 매립지 확보에 한계가 있다. 플라스틱을 연소하면 높은 발열량을 가지고 있으므로, 이를 소각하여 에너지를 회수할 수 있고 폐기물의 부피도 줄일 수 있다는 장점이 있다. 그러나 폐플라스틱을 소각할 경우 고열 발생에 의한 소각로의 부식이나 플라스틱이 소각로 벽에 용융, 점착되는 문제 및 소각에 의해 발생하는 dioxine, furan 등 유해가스의 제거기술, 에너지의 효과적인 회수기술 등이 매우 중요한 문제점으로 지적되고 있다[7].

폐플라스틱을 재활용하는 방법으로는 물질적 재활용(material recycle)과 화학적 재활용(chemical recycle) 등이 있다. 물질적 재활용의 대상이 되는 것은 일반적으로 가열하여 용융·재정형이 가능한 열가소성 플라스틱이며, 열경화성 플라스틱의 경우에는 분쇄해서 충전재로 이용하는 방법이 있다[4]. 그러나 최근 국내의 경제규모가 커지고 국민들의 생활수준이 향상됨에 따라 한 번 사용했던 물건을 회수하여 재사용하는 것에 대한 인식이 좋지 않기 때문에 재활용실적은 매우 낮을 뿐

[†]E-mail: ks7070@dreamwiz.com

아니라 물리적으로 2차, 3차적인 재활용을 할 경우 최종적으로는 재활용품의 물리적인 특성 저하로 폐기물이 되므로 이것은 적극적인 처리 방법이라고 할 수 없다.

화학적 재활용은 페플라스틱을 중합전의 단량체(monomer), 석유화학 원료 또는 연료로 이용하는 방법이다[4, 6, 8-9]. 일반적으로 고분자를 단량체로 전환하는 경우 수율은 PET, Nylon, Urethane 등의 ester 결합을 가진 중축합형 플라스틱의 경우에는 비교적 높지만, polyethylene과 polypropylene 등은 단량체 수율이 낮아서 단량체 재활용 방법으로는 부적합한 것으로 알려져 있다. 열분해방법은 산소와 접촉 없이 혹은 산소가 희박한 상태에서 고온으로 원료물질을 분해하는 방법이다[8]. 고분자 물질을 열분해 방법으로 처리할 경우 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 얻을 수 있는 동시에 2차 폐기물을 발생시키지 않는다는 장점을 가지고 있다. 페플라스틱을 열분해하였을 때 가장 큰 장점은 플라스틱의 종류 및 분해조건에 따라 정도의 차이는 있지만 열을 가하면 쉽게 분해가 가능하며, 이때 생성된 오일과 가스는 연료로 사용 가능하기 때문이다.

본 연구에서는 polystyrene(PS)을 열중량 분석법으로 가열속도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로부터 미분법을 이용하여 전환율 변화에 대한 활성화에너지변화 및 반응차수를 구하였다. 또한 반응온도(380-400 °C)의 변화에 따라 생성된 오일의 성분을 분석하여 열분해 반응 특성을 고찰하였다.

2. 열분해 반응

2-1. Polystyrene의 분해 반응 기구

PS의 경우 열분해 반응에 의한 단량체(monomer)의 회수율이 60-70% 정도로 알려져 있으며, 단량체로 회수하여 자원으로 재활용할 수 있는 가능성이 큰 물질로 알려져 있다. PS 열분해에 관한 연구는 단량체의 회수율이 많고 열분해 반응이 다른 범용 플라스틱에 비해 쉽다는 점 때문에 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔다[11-27].

PS의 열분해 반응은 주사슬이 절단되어 단량체로 회수되는 것으로 알려져 있으며 Fig. 1과 같은 분해 반응 기구를 갖는다[14]. Camiti 등

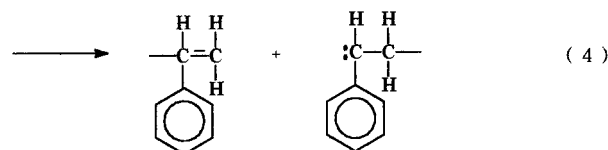
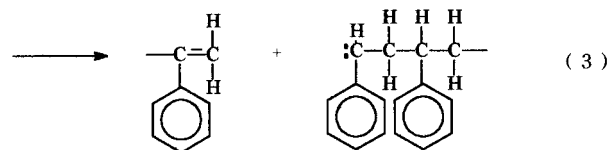
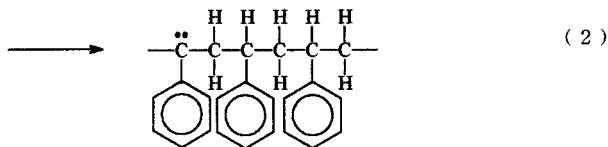
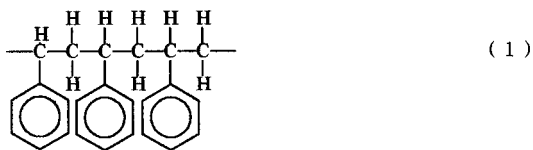


Fig. 1. Mechanism of depolymerization of polystyrene.

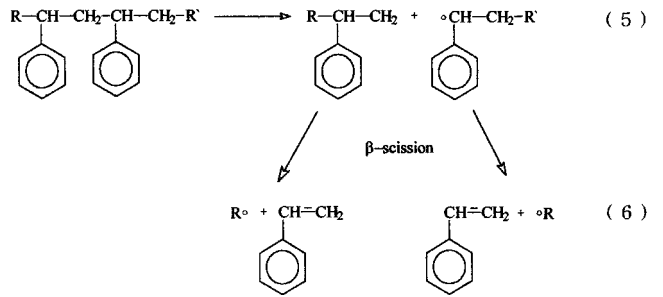


Fig. 2. Mechanism of β-scission of polystyrene.

은 순수한 PS는 Fig. 2와 같이 분해된다고 발표하였으며, PS의 열분해에 의한 오일의 회수율은 80% 정도이고, 가스의 생성물은 10% 미만이며 소량의 코크가 생성되는 것으로 발표하였다[22].

2-2. 활성화에너지 계산

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 고분자물질의 열분해 반응에서 반응생물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량변화로부터 총괄 반응 속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. TGA를 이용한 열중량 실험은 승온속도를 일정하게 유지하여 설정된 온도까지 상승시키는 비등온 실험(non-isothermal experimental)과 고정된 온도에서 수행하는 등온 실험(isothermal experimental)이 있다. 비등온 실험에서는 온도 증가에 따른 시료의 질량변화가 있을 수 있으며 이를 기록하여 총괄 반응 속도에 대한 연구를 할 수 있고, 등온 실험에서는 고정된 온도에서 시간 변화에 대한 시료의 질량변화로부터 총괄 반응 속도에 대한 연구를 수행할 수 있다. 이때 기록된 실험값은 미분법과 적분법을 이용하여 열분해 과정에서 일어나는 반응 속도 상수, 활성화에너지 및 반응 차수 등을 계산할 수 있다.

열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법을 이용하여 활성화에너지, 반응차수 및 반응 속도 상수를 구하는 연구는 많이 진행되어 왔다. Friedman이 제안한 비등온 열중량 실험결과와의 해석에 가장 널리 이용되는 방법에 대해 설명하면 다음과 같다[28-31].

열분해 반응에서 전환속도 dX/dt는 다음 식 (7)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (7)$$

반응 속도 상수 k는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 의해 식 (8)과 같다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8)$$

온도에 의존하지 않는 전환율함수 f(X)는 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = (1-X)^n \quad (9)$$

식 (8)과 (9)를 식 (7)에 대입하여 정리하면 식 (10)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(1-X)^n \quad (10)$$

식 (10)에 대수를 취하면 다음 식 (11)과 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A(1-X)^n] - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

여기에서 A : 빈도인자(min^{-1})
 n : 반응차수
 E : 활성화에너지 (kJ/mol)
 R : 기체상수 ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)
 T : 온도 (K)
 t : 시간 (min)
 X : 전환율

위 식 (11)에서 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 이용하여 고정된 전환율에서 활성화에너지와 반응차수를 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험 시료

PS는 대표적인 열가소성수지로서 styrene 단량체를 중합하여 합성하며, 일정한 구조를 가진 syndiotactic polystyrene과 일정한 구조를 가지고 있지 않는 atactic polystyrene으로 구분된다. 본 연구에 사용된 것은 atactic polystyrene이며 사출성형에 의해 여러 가지 일용품을 만드는데 사용된다. 가장 널리 사용되는 분야는 요구르트 용기, 문구, 완구 혹은 PS를 발포시켜서 만든 인스틴트 폼, 전자제품의 완충재 제조 등 우리의 생활 주변에서 폭넓게 사용되고 있다[4].

실험에 사용된 PS의 물성치들을 Table 1에 나타내었으며, 원소 분석 결과와 H/C비를 Table 2에 나타내었다. H/C비는 연료의 고부가가치를 나타내는 척도로 사용되며, 실험에 사용된 PS의 H/C비가 1.06이었다.

3-2. 회분식 반응기에서 열중량 실험

실험에 사용된 시료의 열중량 곡선으로부터 열분해 반응 속도를 측정하기 위해 제작된 실험장치는 Fig. 3와 같다. 실험장치는 열분해 반응기(R-201, Reaction Engineering), 온도·압력 조절장치, 열분해 반응으로 생성된 기체를 응축시킬 수 있는 응축기, 응축기에 냉각유체를 공급하는 순환기(RBC-10, JEIO TECH), 기체의 양을 측정하는 습식가스미터(W-NK-1A, SINAGAWA CORP), 생성된 오일의 무게를 측정하는 저울(GT410, OHAUS), 무게를 실시간으로 기록할 수 있는 데이터 저장 시스템 및 생성된 오일을 분석하는 Gas chromatography(M600D, Young-Lin)로 구성되어 있다.

열분해실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

- (1) 부피가 1,000 ml인 열분해 반응기에 300 g의 실험시료를 주입한다. 1회 실험에 주입된 시료의 양은 모든 실험에 동일하다.
- (2) N_2 를 반응기에 넣어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨다.
- (3) 교반기로 반응물을 교반시키면서 반응기의 온도를 올린다. 열분해 반응이 진행되지 않는 0-300 °C까지의 승온속도를 10 °C/min로 상승시켰으며 300-500 °C의 온도범위 내에서 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시키면서 증가시킨다.

Table 1. Characteristics of polystyrene used in this study

	\overline{M}_w	\overline{M}_n	T_g [°C]	ΔC_p [J/g · °C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g · °C]
PS ^a	313,700	169,500	101.48 ^b	0.29 ^b	-	-

^aHannam Chemical Co. [GP-150]

^bMeasured by DSC [PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System]

Table 2. Elemental analysis of polystyrene

	Element(wt%)				H/C ratio
	C	H	N	S	
Polystyrene	91.60	8.07	-	0.15	1.06

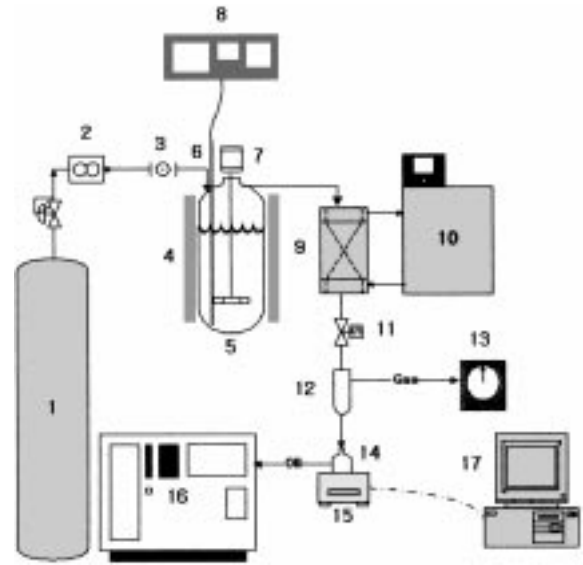


Fig. 3. Schematic diagram of pyrolysis reactor for thermogravimetric analysis.

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Nitrogen bomb | 9. Condenser |
| 2. Flowmeter | 10. Circulator |
| 3. Ball valve | 11. Solenoid valve |
| 4. Heater | 12. Cylinder |
| 5. Pyrolysis reactor | 13. Wet gas meter |
| 6. Thermocouple | 14. Reservoir |
| 7. Stirrer | 15. Balance |
| 8. Temperature, pressure and rpm controller | 16. GC |
| | 17. Computer |

했으며 300-500 °C의 온도범위 내에서 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시키면서 증가시킨다.

(4) 응축기를 순환하는 유체의 온도는 0 °C로 고정시켜 열분해 생성물을 응축시킨다.

(5) 응축된 오일은 저울 위에 있는 용기에 수집되며 누적되는 오일의 무게는 저울에서 나오는 RS-232C 신호를 컴퓨터와 연결하여 10초 간격으로 무게변화를 저장하였다. PS 열분해 반응으로 생성되는 오일의 전환율(X)은 다음 식 (12)와 같이 정의하였다.

$$X = \frac{W}{W_0 - W_\infty} \tag{12}$$

여기서 W_0 , W 와 W_∞ 는 실험에 사용된 polystyrene의 무게, 열분해 반응으로 생성된 오일의 무게 및 polystyrene을 500 °C까지 열분해하였을 때 반응기에 남아있는 미반응물의 무게이다.

(6) 열분해 반응으로 생성된 오일의 탄소수는 GC를 사용하여 ASTM D2887 방법으로 분석하였다.

3-3. GC를 이용한 탄소수 분석

PS를 열분해하여 생성된 오일성분과 탄소수 분포는 비등점분포를 이용하여 결정하였다. 분석에는 Gas Chromatography(GC)를 사용하였으며 ASTM D 2887방법을 이용한 모사 증류를 통해 끓는점의 분포를 측정 한 다음 Hewlett-Packard에서 제공하는 탄소수와 끓는점간의 자료 [33-34]를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다. 이때 분석시료인 열분해생성물은 CS_2 용매에 5%로 희석하여 GC에 주입하였다. GC의 분리칼럼은 직경이 0.53 mm, 길이 5m의 HP-1 capillary column을 사용하였다. 열분해 생성물 분석을 위한 GC의 개략적인 조건은 다음과 같다. Detector는 FID를 사용하였고, injector는 100 °C에서 400 °C까지

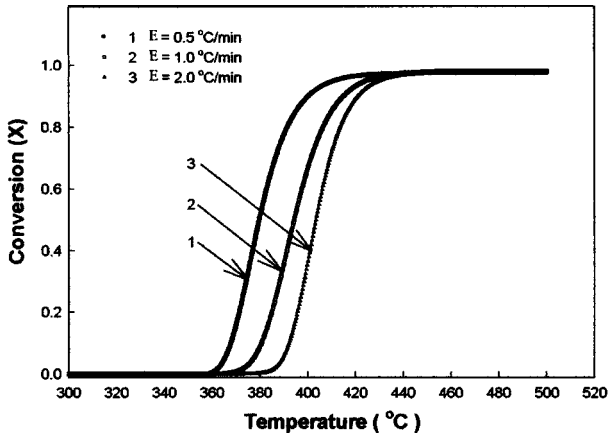


Fig. 4. Effect of different heating rates on the conversion in the pyrolysis of polystyrene.

10 °C/min으로 승온시켰고, oven은 50 °C에서 350 °C까지 10 °C/min으로 승온시켰으며, detector 온도는 350 °C로 고정하였다. Carrier gas는 Helium을 사용하였고 유속은 17 ml/min였다.

3-4. Polystyrene 열분해 속도

PS는 고분자를 구성하는 단량체(monomer)에 벤젠 핵을 하나씩 포함하고 있다. 본 연구에 사용된 PS 시료의 질량 평균분자량은 313,700이고 수 평균분자량은 169,500이다.

반응 압력 1기압에서 열분해 반응이 일어나는 300-500 °C의 온도구간에서 열분해 반응기의 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시켰을 때 PS의 열중량 변화 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구 전에 수행한 자동차용 폐윤활유는 성분분석은 ASTM D 2140으로 수행하였으며 파라핀계가 58 wt%이고 나프텐계가 42 wt%로 구성된 혼합물이다. 폐윤활유를 동일한 반응기에서 승온속도를 0.5, 1.0과 2.0 °C/min로 유지했을 때 열분해 반응은 각각 419, 423, 437 °C의 온도에서 일어나기 시작했다. 폐윤활유의 열분해 반응은 380 °C에서 서서히 진행되기 시작하였으며 400-460 °C 온도구간에서 급격하게 일어났다[2, 32]. 동일한 실험조건에서 PS는 폐윤활유 보다 약 20 °C 낮은 온도에서 열분해가 시작되었다. PS의 열중량변화 곡선에서 승온속도가 0.5 °C/min일 때 기울기가 거의 직선을 나타내는 온도는 365 °C 이상부터였으며 이때 전환율은 약 5%였다. 따라서 이 부분을 열분해 반응이 급격하게 진행되는 시작 온도로 보았을 때 열분해 반응이 급격하게 진행되는 온도범위에서 승온속도가 작을수록 오일의 전환율이 급격하게 증가하는 온도는 낮아진다. 이는 동일한 반응 조건에서 승온속도가 낮을수록 일정한 온도에 도달하는 시간이 길어지며 PS가 분해될 수 있는 체류시간이 증가하기 때문이다.

PS의 단량체(monomer) 탄소수는 C_8 이며 열분해 가스 중에서 냉각기의 온도를 0 °C로 조절했을 때 응축되지 않는 가스의 양은 습식가스미터로 측정하였다. PS의 경우 열분해 반응 과정 중 탄화수소 기체는 측정되지 않았는데 이것은 500 °C 이하의 저온 열분해 반응에서 PS를 열분해할 경우 결사슬에 있는 벤젠 핵은 분해되지 않는 것을 의미한다. 따라서 탄소수 C_4 이하인 탄화수소화합물은 생성되지 않는다. PS를 열분해하면 주로 생성되는 것은 styrene 단량체와 이량체(dimer) 같은 안정한 물질이며 소량의 삼량체(trimer) 등도 생성된다[18]. 이와 같은 결과는 본 연구에서도 GC를 이용한 탄소수 분석결과로 확인하였다. 따라서 PS의 열분해 반응에서 반응 전환율은 식 (12)를 사용하여 오일의 양만으로 계산하였다. PS의 열분해 반응은 반응 압력이 1기압일 때 360 °C 이상에서 진행되기 시작하였으며 370-410 °C 온도범위에서 급

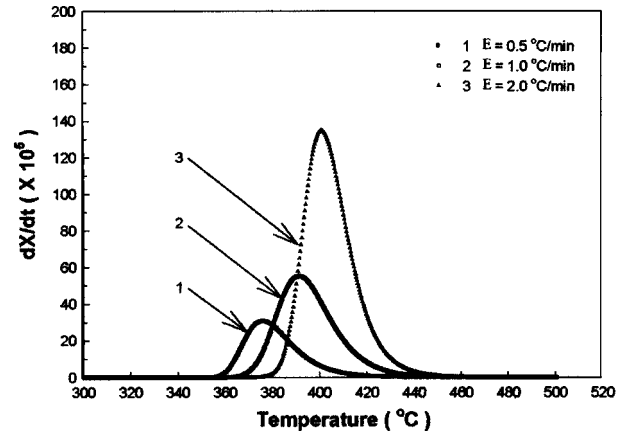


Fig. 5. Variation in the instantaneous reaction rate of polystyrene pyrolysis temperature at different heating rates.

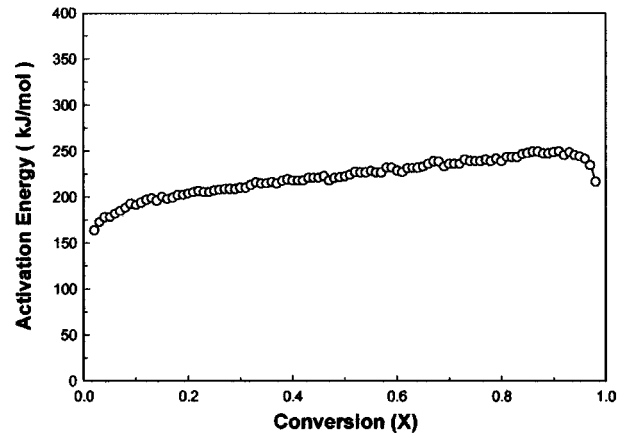


Fig. 6. Calculated activation energies at different conversions of polystyrene pyrolysis.

격하게 일어났다. 열중량 곡선에서 기울기의 값이 가지는 의미는 온도 변화에 따른 생성 오일의 변화량을 나타낸다. 동일한 실험조건에서 폐윤활유를 열분해한 결과[2, 32]를 PS와 비교했을 때 각각의 승온속도에서 PS의 기울기가 더 큰 값을 나타냈다. 이것은 PS의 분해반응이 폐윤활유보다 더 좁은 온도범위에서 급격하게 진행된다는 것을 의미한다. 또한 Westerhout 등[19]의 연구에 의하면 열분해 반응에서 결사슬을 가진 고분자물질이 결사슬을 가지고 있지 않은 것보다 낮은 온도에서 분해반응이 더 잘 진행된다고 발표한 것과 같은 결과이다.

Fig. 5는 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min였을 때 전환율 변화속도를 온도증가에 따라서 나타낸 것이다. 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에서 376, 391과 401 °C였으며, 이때 생성된 평균 오일의 양은 약 40%였다. 또한 Fig. 4로부터 PS의 열분해 반응은 전환율이 5% 이상일 때 급격하게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 시료는 atactic polystyrene이며, 이 경우 PS의 녹는 점은 존재하지 않는다. 따라서 PS가 T_g (유리전이온도) 이상의 온도에서 액상으로 존재하다가 열분해 온도까지 도달하면 주사슬의 분해가 급속하게 진행되는 것을 의미한다.

Fig. 6은 승온속도를 변화시켰을 때 각각의 승온속도에서 일정한 전환율일 때의 전환율 변화속도 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 로부터 계산한 활성화에너지를 나타낸 것이다. 활성화에너지는 열분해 반응이 시작될 때부터 점진적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으며 전환율 변화에 따라 164-249 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. 이것은 폐윤활유의 열분해 반

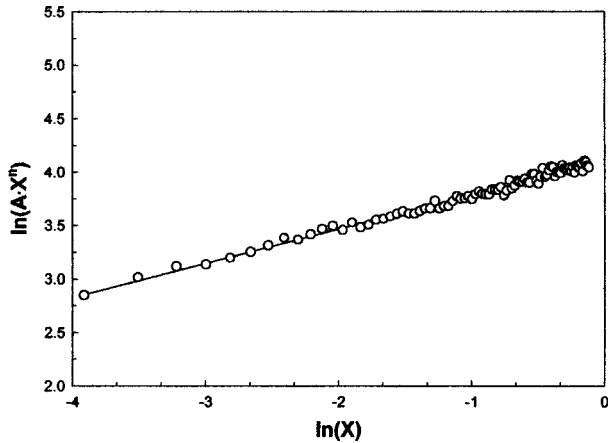


Fig. 7. Overall reaction order in the pyrolysis of polystyrene.

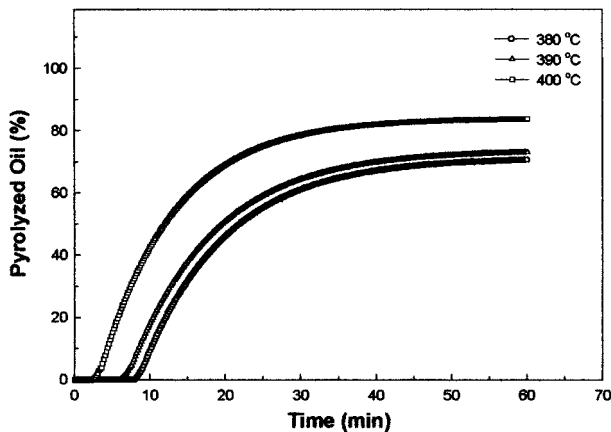


Fig. 8. Effect of temperature on the pyrolysis rate of polystyrene.

응과 마찬가지로 PS와 같은 주사슬이 긴 고분자물질이 열분해될 때 비교적 분자량이 다양한 다성분으로 분해되는 것을 의미한다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 이유는 PS가 용융된 상태로 존재하다가 분해가 시작되면서 반응초기에는 비교적 탄소길이가 짧은 탄화수소 화합물과 주사슬에 붙은 벤젠 핵이 분해되고, 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬의 C-C 결합이 분해되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 6에서 전환율 변화에 대해 활성화에너지 분포값의 폭이 폐윤활유보다 작은 것을 알 수 있다. 이것은 PS가 분해될 때 분해 생성물은 폐윤활유의 열분해 생성물보다 비교적 단순한 형태로 분해된다는 것을 의미한다. 실제 생성물의 성분을 GC로 분석한 결과 styrene 단량체와 이량체에 해당하는 C₈과 C₁₆ 성분이 가장 많이 생성된 것을 확인할 수 있었다. GC를 이용한 열분해 생성물의 탄소수 분석결과를 다음 절에 자세히 다루도록 하겠다.

본 연구에서 PS를 열분해했을 때 전환율 변화에 따라서 구한 활성화에너지의 평균값은 221.04 kJ/mol이었다. 이 값은 Sato 등이 질소분위기에서 100-600 °C의 온도범위에서 계산한 값 177 kJ/mol, Wu 등이 367-487 °C의 온도범위에서 계산한 값 173 kJ/mol과 Westerhout 등이 365-400 °C의 온도범위에서 열분해 반응 전환율이 70-90%일 때 계산한 값 204 kJ/mol보다 조금 높은 값을 나타냈다[10].

열중량 변화곡선으로부터 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)와 빈도인자를 식 (11)을 이용하여 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서 PS가 열분해될 때 생성된 오일의 전환율로부터 계산한 반응차수는 0.32였으며, Sato 등이 질소분위기에서 100-600 °C의 온도범위에서 계산한 값

Table 3. Kinetic parameters reported in literature for the pyrolysis of polystyrene

Authors	T(°C)	ζ(wt%)	n(-)	k ₀	E _{act} (kJ/mol)
Sato et al.	100-600	-	0.75	3.5 × 10 ¹¹	177
Wu et al.	367-487	-	0.5	5.0 × 10 ¹⁰	173
Westerhout et al.	365-400	70-90	1	3.3 × 10 ¹³	204
This study	300-500	0-100	0.32	60.6	164-249
M _w 313,700					avg. 221

0.75, Wu 등이 367-487 °C의 온도범위에서 계산한 값 0.5와 Westerhout 등이 365-400 °C의 온도범위에서 열분해 반응 전환율이 70-90%일 때 계산한 값 1보다 낮은 값을 나타냈다[10]. 실험조건에 따라서 다른 연구자들이 구한 반응차수, 활성화에너지 및 빈도인자를 Table 3에 나타내었다. 각각의 값들은 실험에 사용된 시료의 종류, 실험 온도 구간 및 실험으로부터 얻은 열중량결과에서 데이터를 해석한 전환율 구간에 따라 다소 차이가 나는 것으로 판단된다.

온도변화에 따른 PS의 열분해 특성을 고찰하기 위해 반응온도를 고정하고 생성되는 오일의 무게를 측정하였고 생성물의 조성을 분석하였다. Fig. 9는 설정온도를 380, 390 및 400 °C로 고정하고 승온속도를 10 °C/min로 유지하여 각각의 온도에 도달한 후 시간 변화에 따른 PS의 열중량곡선을 나타낸 것이다. DSC로 분석한 PS의 유리전이온도(T_g)는 101.48 °C였으며, 유리전이온도 보다 더 온도를 상승시키면 PS는 액상으로 존재하다가 주사슬이 분해되기 시작한다. Fig. 4의 열중량 분석으로 확인한 결과 PS를 가열하면 액상으로 존재하다가 350 °C 이상에서 주사슬이 분해되기 시작하였다. 설정된 열분해온도가 380 °C일 때 분해반응은 8분 후부터 시작되었고 390 °C와 400 °C에서는 각각 6분과 2분 후부터 열분해 반응이 시작되었다. 이것은 설정온도에 도달할 때까지 공급된 열량이 PS의 주사슬을 분해할 수 있을 정도로 충분히 공급되지 않기 때문이다. 열분해 온도 380 °C, 390 °C와 400 °C에서의 시간지연은 이와 같은 이유 때문에 발생한 것으로 판단된다. 각각의 열분해온도에서 1시간 동안 유지하였을 때 오일의 전환율은 70.6, 73.1 및 83.8%였으며, 동일한 온도에서 시간이 증가해도 생성되는 오일의 양은 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4에서 승온속도를 변화시키면서 온도를 500 °C까지 상승시켰을 때 PS의 오일 전환율은 약 100%에 도달했다. 그러나 온도를 400 °C로 고정시키고 1시간 동안 유지를 해도 반응 전환율은 83.8%로 나타났는데, 이것은 반응기 내에 남아있는 성분들이 대부분 C-C 결합이 긴 고분자 물질이며 반응시간보다 온도 증가에 의해 민감하게 분해되는 물질들로 판단된다.

3-5. Polystyrene 열분해 생성물의 성분 분석

PS의 열분해가 진행되지 않는 20-300 °C구간은 10 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰고 열분해 반응이 진행되는 300-500 °C구간은 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰을 때 열분해 과정에서 생성된 오일의 성분을 Fig. 9에 나타내었다. 생성 오일의 성분 분석은 Gas Chromatography를 이용한 ASTM D 2887방법으로 수행하였다. PS의 열분해로 생성된 오일은 대부분이 styrene 단량체(monomer)와 이량체(dimer)에 해당하는 탄소수 분포를 나타내고 있고 소량의 삼량체(trimer)가 생성되었다. Styrene 단량체와 이량체 사이에 해당하는 C₁₀-C₁₃ 탄화수소 화합물은 전혀 생성되지 않았다. 따라서 500 °C 이하의 저온 열분해 반응에서 PS의 단량체에 포함된 벤젠 핵은 분해되지 않는 것을 확인할 수 있다.

승온속도가 낮을수록 동일한 온도에 도달하는 시간이 늦기 때문에 PS가 반응기내에서 체류하는 시간이 길어지며 PS를 분해할 때 공급되는 열량도 증가하기 때문에 탄소사슬이 더 짧게 분해된다. 이런 결과는

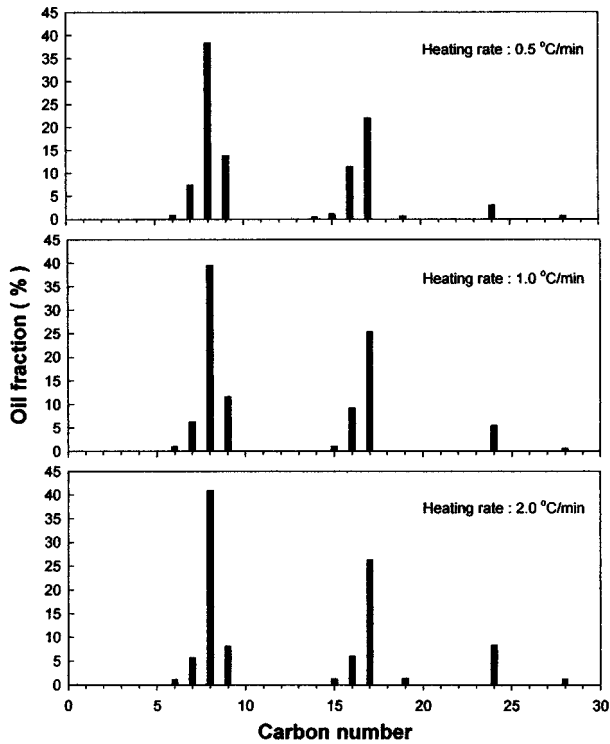


Fig. 9. Carbon number distribution in polystyrene pyrolysis at different heating rates.

Table 4. Analysis of product oil for the pyrolysis of polystyrene-effect of temperature(380-400 °C)

Temperature (°C)	Conversion (%)	C ₅ -C ₁₁ (%)	C ₁₂ -C ₂₅ (%)	>C ₂₅ (%)
380	70.6	66.48	33.52	-
390	73.1	58.86	41.14	-
400	83.8	56.90	43.10	-

Fig. 9에서 확인할 수 있으며 승온속도가 낮을수록 styrene 단량체 그룹에서 C₉의 양이 증가하였고, styrene 이량체 그룹에서 C₁₆이 감소하고 C₁₅가 증가하였다. 또한 styrene 삼량체에 해당되는 C₂₄ 탄화수소 화합물의 함량이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이전 연구에서 폐윤활유 열분해 생성물은 특정 탄화수소의 선택성이 낮은 반면 PS를 열분해했을 때 반응 생성물은 매우 안정한 형태로 존재하며, styrene 단량체와 이량체의 선택성이 매우 높은 것을 알 수 있다.

Carniti 등[18]은 PS의 분해가 다음과 같은 2단계의 연속반응으로 진행된다고 가정하였다. 이와 같은 분해반응 mechanism은 타당성이 있는 것으로 판단된다.

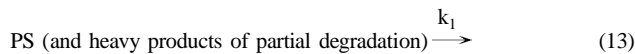


Table 4는 380, 390 및 400 °C의 온도에서 1시간동안 PS를 열분해했을 때 생성오일을 C₅-C₁₁과 C₁₂-C₂₅ 두 개의 탄화수소 화합물 그룹으로 구분하여 성분별 함량을 나타낸 것이다. 실험은 20 °C에서 380, 390 및 400 °C까지 도달되는 동안의 온도상승속도를 10 °C/min로 설정하고 실험온도에서 1시간동안 유지시켰다. 생성된 오일의 탄소수 분석결과에서 온도가 증가할수록 C₅-C₁₁의 함량은 감소하였다. 이와 같은 현상은

온도가 증가할수록 PS의 열분해 속도가 빨라져 PS의 열분해 생성물질 중 styrene 이량체나 삼량체 등이 다시 분해되어 styrene 단량체로 분해될 수 있는 충분한 체류시간이 부족하기 때문인 것으로 생각된다. PS를 열분해하여 탄소사슬을 충분히 작게 끊어서 styrene 단량체를 회수하거나 혹은 연료로 사용하기 위한 연료유를 얻기 위해서는 열분해 반응 온도 및 일정한 체류시간이 필요하다. 본 연구에서 사용된 회분식 반응기와 같은 open system에서는 온도가 증가함에 따라 분해속도가 증가하여 열분해 과정에서 생성된 중간물질이 반응기내에 체류하면서 보다 탄소수가 작은 탄화수소 물질로 분해되지 못하고 증발되기 때문에 온도가 증가할수록 C₅-C₁₁의 함량은 감소하는 것이다.

Fig. 8에서 1시간 후 생성된 오일의 전환율은 380 °C, 390 °C와 400 °C에서 각각 70.6%, 73.2%와 83.8%였다. 따라서 생성된 오일의 전환율을 고려했을 때 400 °C에서 C₅-C₁₁ 탄화수소 화합물의 함량이 가장 큰 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Polystyrene의 열중량 변화 특성을 파악하기 위하여 승온속도와 온도를 변화시키면서 열분해를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 회분식 반응기에서 승온속도를 변화시키면서 polystyrene의 열분해 반응 실험을 수행하여 각각의 전환율에서 활성화에너지를 계산하였으며 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 164-249 kJ/mol의 범위 내에 분포하였다. 활성화에너지는 전환율이 증가할수록 점진적으로 증가하였다. 실험값을 이용하여 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)는 0.32였다.

(2) Polystyrene의 승온속도 변화에 대한 열중량 실험으로부터 생성된 오일의 탄소수 분석 결과 styrene 단량체와 이량체에 대한 선택성이 매우 높게 나타났다.

(3) 회분식 반응기의 온도를 380 °C, 390 °C와 400 °C로 고정하여 열분해 실험을 수행하였을 때 각각의 온도에서 생성된 오일의 전환율은 70.6%, 73.1%와 83.88%였다. 생성된 오일의 전환율과 탄소수 분석 결과를 고려했을 때 400 °C에서 C₅-C₁₁ 탄화수소 화합물의 함량이 가장 큰 것을 알 수 있다.

참고문헌

- Register of Korean Plastic Industries, Plastics Information(1999).
- Kim, S.-S.: "Pyrolysis Characteristics of Waste Lubricating Oil, Plastics, and their Mixtures," Ph.D Thesis, Korea University(2000).
- Son, J. E., et al.: "Study of Technologies for Recovering Energy from Specified Wastes," Ministry of Science & Technology(1993)
- Kim, H., Song, B., Park, C. and Park, Y.: "A Study on The Generation and The New Technologies for the Recycling of The Commingled Plastics Waste," Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation(1996).
- Seo, I. S.: *Polymer Technology*, **36**, September, 9(1996).
- Choi, J. W.: *Polymer Technology*, **36**, September, 38(1996).
- Shin, D. H.: *Polymer Technology*, **36**, September, 52(1996).
- Brandrup, J.: "Recycling and Recovery of Plastics," Hanser Publishers(1996).
- Scheirs, J.: "Polymer Recycling," John Wiley & Sons(1998).
- Westerhout, R.: "Recycling of Plastic Waste by High Temperature Pyrolysis," Ph.D Thesis(1998).
- Seul, S. D., Kim, N. S., Wang, S. J. and Na, S. D.: *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **30**(2), 105(1995).
- Sato, S., Murakata, T., Baba, S., Saito, Y. and Watanabe, S.: *Jour-*

- nal of Applied Polymer Science*, **40**, 2065(1990).
13. Kim, G. J., Jo, D.-S., Yoon, C.-H. and Won, Y.-M.: *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, **12**(3), 279(1995).
 14. 三方信行: 省エネルギー, **46**(4), 50(1994).
 15. 西尾末廣, 上野晃史, 大北博宣, 角田範義: 觸媒(Japan), **36**(5), 342(1994).
 16. 村田勝英: 化學經濟(Japan), **41**(11), 79(1994).
 17. Madras, G., Chung, G. Y., Smith, J. M. and McCoy, B. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2019(1997).
 18. Camiti, P., Beltrame, P. L., Armada, M., Gervasini, A. and Audisio, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(7), 1624(1991).
 19. Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M. and van Swaaij, W. P. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(6), 1955(1997).
 20. Fan, X., Okazaki, H., Yamnye, M., Hamada, T., Yanai, T., Takemura, S. and Kito, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(10), 3431(1997).
 21. Xue, T. J. and Wilkie, C. A.: *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 109(1997).
 22. Camiti, P., Gervasini, A., Beltrame, P. L., Audisio, G. and Bertini, F.: *Applied Catalysis A : General*, **127**, 139(1995).
 23. Ghim, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 133(1992).
 24. Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 261(1992).
 25. Madras, G., Smith, J. M. and McCoy, B. J.: *Polymer Degradation and Stability*, **58**, 131(1997).
 26. Oh, S. W. and Broadbelt, L. J.: *Catalysis Today*, **40**, 121(1998).
 27. 주혁중, 김돈목: ‘폐폴리스티렌으로 부터의 스티렌단량체 제조법.’ 대한민국특허, 공고번호 81-870.
 28. Liebman, S. A. and Levy, E. J.: ‘Pyrolysis and GC in Polymer Analysis,’ MARCEL DEKKER, INC.(1984).
 29. Liebman, S. A. and Levy, E. J.: ‘Pyrolysis and GC in Polymer Analysis,’ MARCEL DEKKER, INC.(1984).
 30. Friedman, H. L.: *Journal of Polymer Science*, **6**, 183(1963).
 31. Antal, M. J. Jr., Friedman, H. L. and Rogers, F. E.: *Combustion Science and Technology*, **21**, 141(1980).
 32. Kim, S. S., Yoon, W. L. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 828(1999).
 33. ASTM D 2887, ‘Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography’.
 34. Lintelmann, K. A.: *Analytical Chemistry*, **67**(12), 327(1995).