

폐EPS를 이용한 열분해 특성에 관한 연구

박종진 · 김성보 · 남상성 · 이상봉 · 최명재
한국화학연구원 화학기술부 환경자원팀

I. 서론

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

본 연구에서는 여러 종류의 플라스틱 중에서 원료로 재활용이 쉽고 원료의 부가가치가 높은 폐EPS(폴리스틸렌)로부터 SM(styrene monomer)을 촉매하에서 열분해반응을 하여 원료인 스티렌모노머로 회수하는 공정의 개발을 목표로 하였다. 본 연구에서 사용된 촉매는 가장 활성이 우수한 촉매로 알려진 BaO를 사용하였다.

본 실험에서는 폐EPS의 열분해반응으로부터 styrene 생성에 대한 촉매의 영향을 검토하였다. 특히 반응에서 가장 활성이 우수한 것으로 알려져 있는 BaO를 여러 방법으로 제조하여 반응성을 검토하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시료인 Waste EPS는 가락동 농수산시장 중심에서 수거되는 감용 Ingot의 파쇄물을 실험에 사용하였다. 시료의 크기는 균일한 입자가 아니고 대략 3cm 이내의 불규칙한 크기를 가지고 있다.

열분해 실험에 사용된 촉매는 BaO(순도 90%, Acros)촉매, BaO를 증류수로 충분히 수화시켜 Ba(OH)₂로 전환시킨 후 이를 진공분위기에서 300°C로 가열하면서 10시간정도 건조하여 제조한 표면적인 큰 BaO(RH-BaO) 촉매, 그리고 Ba(NO₃)₂를 증류수에 녹인 용액에 NaOH용액을 서서히 첨가하여 Ba(OH)₂로 침적시킨 후 이를 여과 건조 및 소성(550°C)하여 제조한 BaO(PR-BaO)촉매를 이용하여 무촉매 실험결과와 비교·분석하였다.

반응기로 1 liter 3구 유리반응기를 사용하여 200rpm의 회전속도로 반응물을 교반하며 반응을 진행하였으며 반응 장치 개략도는 그림 1과 같았다.

반응실험은 waste EPS 200g을 위에서 언급한 여러 가지 BaO 촉매(1.0wt%)와 함께 반응기내에서 slurry상으로 열분해 반응하였다. Heating Mantle을

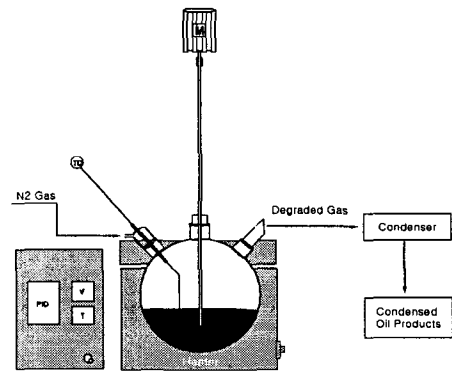


Fig 1. PS 열분해장치 개략도

[연락처] (우)305-343 대전시 유성구 장동 100번지 한국화학연구원 환경자원기술연구팀
박종진, Tel. 042-860-7551, Fax : 042-860-7590, E-mail : conan@pado.kRICT.re.kr

이용하여 가온하였으며 반응온도 350℃에서 촉매의 활성을 비교하였다. 그림에서와 같이 반응에 의하여 분해된 열분해 기체는 응축기를 통해서 액화되어 오일로 얻어졌으며 반응 중 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해정도를 관찰하였다. 열분해과정 중에 생성되는 스티렌 혼합물이 쉽게 배출되기 위하여 질소를 30ml/min의 유량으로 반응기내에 공급하였다.

분석은 capillary column (HP-5, 30m×0.32mm×1.0μm, Crosslinked 5% PH ME Siloxane)이 장착된 GC/FID(DONAM Instrument)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Modified BaO 촉매의 영향

본 실험에서는 다양한 방법으로 제조된 BaO 촉매를 사용하여 반응성을 검토한 결과 그림 2에서 보 BaO 촉매들은 무촉매에 비해 활성이 우수하였다.

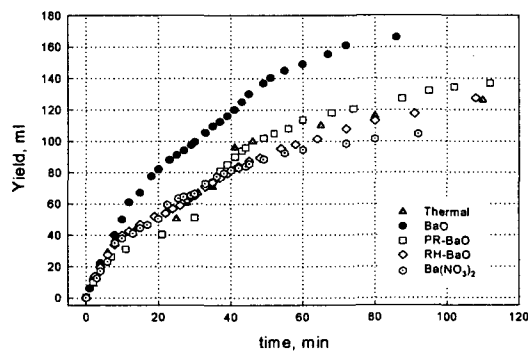


Figure 2. Reactivity on various modified BaO catalysts at catalytic thermal degradation of EPS.

또한 얻어진 반응혼합물을 분석한 결과 표 1에서 보는 바와 같이 BaO의 제조방법에 따라 많은 차이를 보였다. 무촉매에 비해 스티렌모노머의 생성이 증가하였으며 부산물로 생성되는 에틸벤젠이나 α -methyl styrene의 생성은 크게 저하되었다. 그러나 반응중간체인 dimer, trimer의 생성은 크게 증가함을 보였다. 이 결과는 사용된 BaO 촉매는 폴리스티렌의 열분해뿐만 아니라 생성된 스티렌모노머로부터 다른 부산물로의 전환을 억제하는 역할을 함을 알 수 있었다.

Table 1. Composition of oil obtained from catalytic thermal degradation decomposition of EPS at $t_{2/1}$.

unit: mole%								
촉매	benzene	toluene	ethyl benzene	Styrene	α -methyl Styrene	dimer	trimer	others
thermal	0.11	4.91	2.69	70.23	8.58	4.18	1.06	8.24
BaO	0.04	1.59	0.29	78.43	2.40	12.05	1.50	5.10
RH-BaO	0.06	2.81	0.80	73.61	4.61	8.22	1.05	7.34
PR-BaO	0.44	2.44	0.66	79.29	4.53	8.66	0.56	3.50
Ba(NO ₃) ₂	0.11	4.10	1.84	73.93	7.01	3.84	1.24	7.94

* Reaction condition

Waste EPS(200g), Catalyst(2g), Reaction temperature: 350°C,
 $t_{2/1}$ means the half time of total conversion

반응시간의 영향

앞에서 얻어진 가장 활성이 우수한 BaO를 촉매로 사용하여 반응시간에 따라 얻어지는 성분을 분석한 결과 표 2에서 보는 바와 같이 반응시간의 경과에 따라 스티렌의 생성은 크게 감소하며 반면에 부산물인 에틸벤젠과 α -메틸스티렌의 생성은 크게 증가하였다. 이 결과는 생성된 스티렌으로부터의 후속반응이 진행됨을 말해준다.

Table 2. Composition of oil obtained from the catalytic degradation of waste EPS for reaction time

unit: mole%								
time, min	benzene	toluene	ethyl benzene	Styrene	α -methyl Styrene	dimer	trimer	others
15	0.11	1.37	0.2	84.29	0.81	9.52	1.44	3.7
30	0	1.51	0.26	78.01	2.29	12.54	1.85	5.39
45	0	2.11	0.52	71.66	4.24	14.78	0.73	6.69
86	0	4.73	2.02	58.74	8.6	12.29	2.66	13.62

IV. 결 론

1. 무촉매에 비해 BaO를 촉매로 사용한 경우 반응성이 증가하였으며 부산물로 생성되는 에틸벤젠이나 α -methyl styrene의 생성은 크게 감소하였다. 또한 반응중간체인 dimer, trimer의 생성은 크게 증가함을 보였다.
2. BaO의 제조방법에 따라 반응성 및 생성되는 오일의 성분은 많은 차이를 보였으며 BaO촉매를 사용한 경우 무촉매에 비해 oil의 생성이 증가하였다.
3. 진처리에 의해 표면적을 증가시킨 RH-BaO는 제품으로 판매되는 BaO에 비해 수율이 낮게 나타났으나 Styrene의 선택도는 더 좋은 것으로 나타났다.
4. $Ba(NO_3)_2$ 를 촉매로 사용한 경우 BaO 촉매에 비해 반응성 및 생성되는 오일의 성분은 많은 차이를 보였다.

참고문헌

- [1] LG 화학 고분자기술, Vol.36, pp4-pp50(1996).
- [2] 선도원, 한근희, 손재익 : 일본의 페플라스틱 열분해 기술동향, Chemical Industry and Technology, Vol.14, No(4), pp371-pp383(1996).
- [3] Liebman, S. A., and Levy, E. J., : Pyrolysis and GC in Polymer analysis, MARCEL DEKKER, INC., pp149-pp247(1980).
- [4] Hirose, T., Takai, Y., Azuma, N., Morioka, Y., Ueno, A. : Polystyrene foams with dispersed catalyst for a design of recycleable plastics.", J. Mater. RES., Vol.13, No.1, pp77-pp80(1998).
- [5] Carniti, P., Beltrame, P. L., Armada, M., Gervasini, A. and Audisio, G. : Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Products, American Chemical Society, pp.1624-1629(1991).