

## 초임계 메탄올을 이용한 PS의 분해 속도론

한동일, 광현, 신희용, 배성렬\*

한양대학교 화학공학과

( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

## Kinetics for Degradation of Polystyrene in Supercritical Methanol

Dong-Il Han, Hyun Kwak, Hee-Yong Shin, Seong-Youl Bae\*

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

서론

최근 지구촌의 환경문제가 더욱 심각해짐에 따라 기업 경영에 있어서도 환경문제를 소홀히 할 수 없게 되었다. 전 세계적으로 그린라운드가 본격화되면 기업 활동에도 제약을 받게 될 것으로 보이며, 환경 파괴를 일으킨 기업은 이미지 실추 역시 생각지 않을 수 없게 되었다. 그 중 화석연료의 과다 사용으로 인한 환경문제는 지구 온난화 및 산성비, 스모그 현상으로 나타나기 시작하였으며 우리생활 깊숙이 자리 잡고 있는 플라스틱 제품들을 보면 그 심각성은 더욱 커진다. 현재 플라스틱 제품의 사용량은 점점 늘어나고 있으며 그 처리문제 또한 심각해지고 있는 실정이다. 폐플라스틱의 대표적인 처리법으로 소각과 매립방법이 있다. 소각시키는 방법을 사용하면 부피는 없앨 수 있으나 그로 인해 발생하는 황화물, 락스, 다이옥신 등 환경오염의 원인이 되는 물질들이 대량 발생되므로 용이한 방법이라고 볼 수 없다. 또한 매립의 경우 역시 토양오염에 원인이 되고 잘 분해되지 않는 플라스틱 특성 때문에 좋은 방법으로 볼 수 없다. 이러한 이유로 처리시 오염가스를 최소화 하면서 다시 원료로 사용할 수 있는 초임계 분해기술을 이용한 처리법이 조금씩 각광받고 있다. 본 연구에서는 내용적이 1리터인 Autoclave 장치를 사용하고 초임계 메탄올을 사용하여 Polystyrene 을 분해하였으며 이때의 반응 속도에 대해 알아보았다.

실험

본 실험에서의 사용된 온도컨트롤은 PID방식의 4kW의 고출력 히터를 사용하였고 내용적이 1L인 Autoclave 반응기를 사용하였다. 사용된 시료에는 삼성 스타렉스사에서 제조한 폴리스티렌은 GPPS(General Purpose of Polystyrene) HF-2660을 사용하였고, 초임계 유체로는 덕산 케미컬에서 제조한 메탄올을 사용하였다. HF-2660은 펠렛형태로 작은 구 모양에 직경이 2.5~3mm 정도 크기이며 한 batch당 PS 30g을 넣은후 메탄올의 양을 조절하여 압력을 100bar로 맞춰 실험하였다. 반응기 내부를 무산소 분위기로 만들기 위해 Ar gas를 사용하여 반응기내에 채우고 다시 빼주므로써 산소를 제거하였다. 반응 온도와 압력은 메탄올의 초임계 온도와 압력에 도달되는 점을 잡았으며 반응이 완료되며 일정시간 경과 후 생성물을 노즐을 이용하여 배출시키고 배출된 gas상의 product를 자체 제작한 glass 냉각기에 찬물과 액체질소를 이용해 응축시켜 오일을 회수하였다. 생산된 오일과 남아있는 물질의 무게를 각각 측정하여 반응물질의 전환율을 구했다. Fig. 1 은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다.

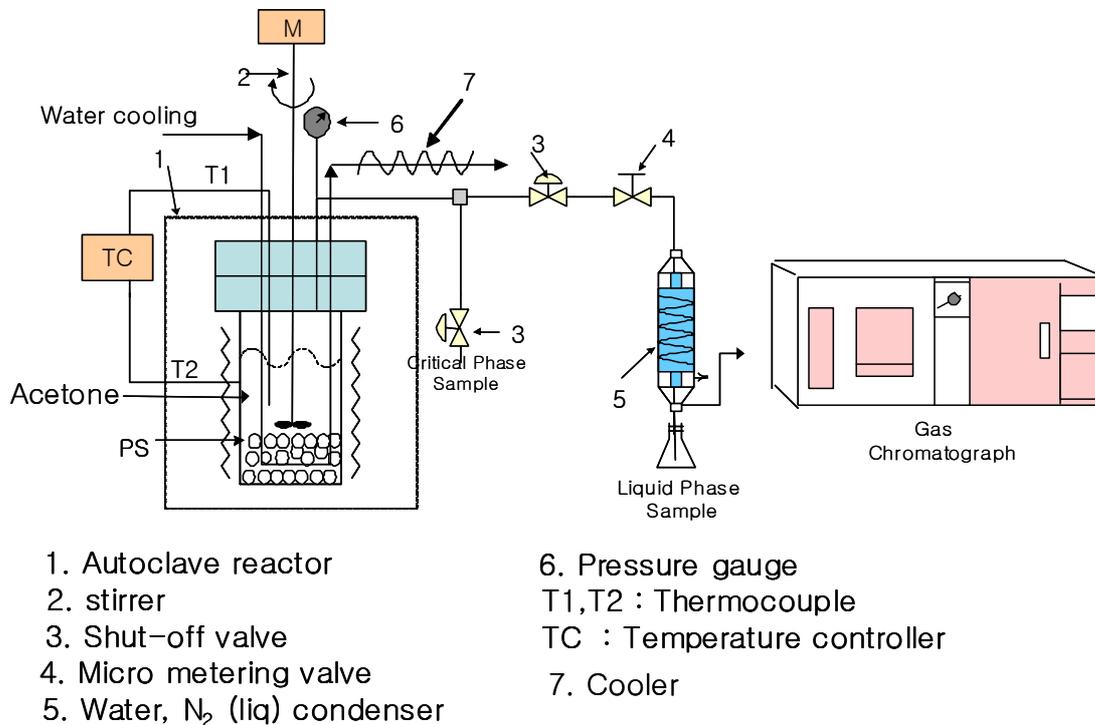


Fig. 1 장치 개략도

## 결과 및 고찰

PS의 분해반응은 1차적으로 oligomer와 dimer로 분해되고 다시 모노머로 분해되는 것으로 알려져 있다. 초임계 메탄올을 이용한 PS분해반응 같은 분해 메커니즘을 갖을 것으로 보았으며 이때 1차 비가역반응로 가정하여 속도상수  $k$ 값 및 활성화 에너지  $E$ 값을 구하고자 하였다.

$$d[PS]/dt = -k_1[PS]$$

or

$$X = 1 - \exp(-k_1t)$$

여기서  $k_1$ 은 1차반응 속도상수이며  $X$ 은 PS의 컨버전을 나타내고 있다. 이실험에서 기울기  $k$ 는 온도 ( $T$ )에 의존한다고 예상하고

$$k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$$

양변에  $\ln$ 을 취하면 아래식을 얻을수 있다.

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT$$

이식을 통해 활성화 에너지를 구할수 있었다.

본 실험에서는 메탄올의 임계온도(240℃), 임계압력(78.7bar)에서 실험을 하였을때는 거의 분해되지 않았다.(아임계영역) 실험을 통해 온도범위와 압력범위를 260℃~400℃ 100bar로 정하고 실험하였다. 260℃부터 400℃까지 20℃간격으로 실험 하였고 이 때 각 온도별 유지시간을 0분에서 60분 사이로 전환률을 구할수있었다. 초임계유체를 이용한 PS의 분해는 온도와 압력 유지시간에 따라 큰 변화율을 보였으며 영향에 미치는 정도를 순서대로 나열하면 온도 유지시간 압력순로 나왔다. Fig.2는 390℃ 및 350℃의 등온상태에서 용매량을 조절하여 압력이 미치는 영향을 보여주고 있다.

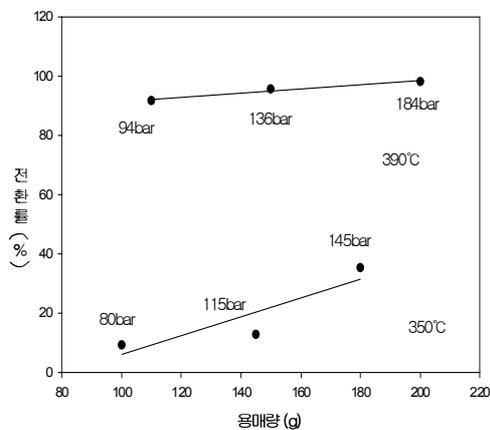


Fig. 2. 390℃ 및 350℃ 일때 압력에 다른 영향

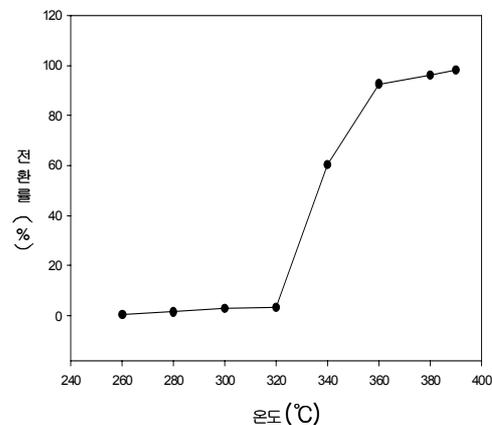


Fig. 3. 온도범위 260℃ 부터 390℃까지 온도따른 영향

Fig.3에서는 260℃~390℃에서 유지시간 영분일때 온도변화에 따른 전환률을 보여주고 있다. 초기온도부터 320℃까지는 전환률이 적으나 340℃부터 급격히 전환되고 있으며 360℃에서부터 전환률 90%대를 유지하면서 높은 전환률을 보이고 있다.

## 참고 문헌

- [1] 한국자원재생공사, 한국자원재생공사기능이국민경제에 기여하는 편익 및 효과분석에 관한 연구, 2002
- [2] 환경부, 자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률, 2003
- [3] Brandrup J, Bittner M, Michaeli W, Menges G, editors. "Recycling and Recovery of plastics". New York: Hanser (1996)
- [4] 김기홍, "폐플라스틱 열분해를 통한 자원회수", 한국폐기물학회지, 13(4), 504-513(1996)
- [5] K. H. Kim, "Resources Recovery from Pyrolysis of Waste Plastics", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., 13(4), 504-513 (1996)
- [6] 物質研, □□ダイオキシシン97%分解□□, 日経産(1996.6)

- [7] 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)
- [8] 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)
- [9] Hee-Yong Shin, Dong-Il Han, Hyun Kwak, Seong-Youl Bae, "Kinetics for Degradation of Polystyrene in Supercritical Fluids" , Korean J. Chem. Eng., 10(1)596-599 (2004)
- [10] P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini and G. Audisio, "Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Products" , Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1624-1629 (1991)