

유동층 열분해를 이용한 PMMA로부터 모노머 MMA의 회수

강보성, 정수화, 김주식*
 서울시립대학교 환경공학부
 (joosik@uos.ac.kr*)

Recovery of Monomer MMA by pyrolysis of PMMA resin using a fluidized bed

Bo Sung Kang, Soo Hwa Jeong, Joo-Sik Kim*
 University of Seoul, Faculty of Environmental Engineering
 (joosik@uos.ac.kr*)

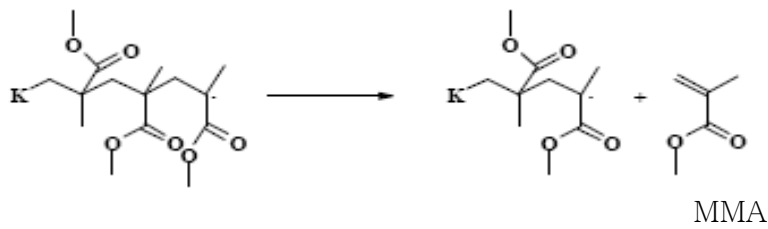
서론

국내의 산업의 발전으로 인해 플라스틱의 생산량이 증가하고 이로 인한 플라스틱 폐기물은 필연적으로 늘고 있는 실정이다. 세계적으로 70~80년대 고도산업 성장기에 들어서면서 각종 플라스틱의 생산량은 급격히 증가하게 되었다. 이러한 플라스틱 산업의 비약적인 성장과 함께 환경 측면에서는 많은 문제점을 야기하고 있으며 세계적으로 플라스틱의 생산, 폐기물 처리에 많은 관심이 고조되고 있다. 일반적으로 폐플라스틱의 처리는 매립, 소각, 재활용으로 나눌 수 있다. 플라스틱처리에 있어서의 매립은 현재는 비중이 작아지고 있는 실정이다. 매립이후로 많은 비중을 차지하는 것이 소각이다. 소각의 경우 단시간에 부피를 최소화 할 수 있으며 소각에서 발생하는 열을 이용하여 난방을 하거나 시멘트 산업등의 보조연료로 사용되어 진다. 소각시 발생하는 다이옥신등 오염물질의 배출이 문제화 되면서 소각을 대체할 수 있는 기술 개발의 필요성이 대두되고 있다. 플라스틱 처리의 마지막 방법으로는 재활용 방법이 있다. 폐플라스틱의 재활용 기술은 폐플라스틱을 용융시켜 새로운 제품을 만드는 Material Recycling 그리고 수소화, 가스화, 열분해 및 용매화 등의 Chemical Recycling으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

이번 연구에서는 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되는 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 열분해를 수행하였다. PMMA는 주로 엔지니어링 플라스틱으로서 그 용도가 특화되어 있어 폐기물로 존재할 시 그 수집이 용이하다는 장점이 있다. 또한 그 발생량이 사용량에 비례하여 점차 증가할 뿐만 아니라 플라스틱의 분별 기술이 점차 발달함에 따라 혼합 플라스틱으로부터 그 분리 또한 용이하게 되고 있다. 이런 이유로 PMMA로부터 그들의 모노머인 Methylmethacrylate (MMA)를 최대 회수하면 열분해 공정의 경제성을 보장할 수 있는 새로운 지평선을 열게 할 수 있을 것이다.

이론

PMMA는 다른 폴리머와는 달리 아주 특이한 열분해 현상을 보인다. PMMA의 열분해는 radical 반응으로서 고분자 구조체에서 모노머 단위가 일정하게 이탈하는 unzip reaction을 보인다. 이러한 unzip reaction의 결과 주된 생성물질은 PMMA의 모노머인 MMA가 된다.



MMA 수율은 공정의 조건에 좌우되는 데, 적당한 반응 온도와 탁월한 열전달 그리고 이차 반응을 억제하는 생성가스의 체류시간이 공정의 가장 중요한 변수이다. 이러한 조건들을 만족시키는 반응기로서는 현재로는 유동층 반응기가 대표적이다.

실험

1. PMMA의 특성

본 실험에 사용된 PMMA는 LG MMA가 생산한 순수PMMA copolymer로서 MMA가 97.5%이고 MA가 2.5%가 포함되어있다. 원소분석에 의해 PMMA에서의 C, H, N, S, O의 함량을 조사하였다.

Table 1. PMMA의 특성

| 사성분(wt%) | | 원소분석(wt%) | |
|-------------|-------|-----------|-------|
| 수분 | 0 | C | 59.71 |
| 휘발분 | 99.98 | H | 7.98 |
| 회분 | 0.02 | N | 0.05 |
| | | O | 30.77 |
| 화학구성성분(wt%) | | S | 0.01 |
| MMA | 97.5 | | |
| MA | 2.5 | | |

2. 열분해 공정 및 운전과정

열분해는 산소가 배재된 상태에서 반응이 일어나야 하기 때문에 반응기 운전을 시작하기 전에 내부를 질소 가스를 이용하여 약 4시간 정도 purging을 하였다. 4시간의 질소 purging 후 반응기 압력이 약 150mmbar가 되도록 질소를 투입하였다. 실험은 440℃에서 470℃도 사이에서 실행하였으며 열분해 된 가스는 반응기를 빠져나와 상부에 연결된 cyclone과 hot filter를 거치면서 미세한 char까지 제거된다. Hot filter를 거친 가스는 heat exchanger를 거치면서 냉각되어진다. Heat exchanger를 거친 가스는 intensive cooler를 거치며 영하25℃로 급속 냉각 되어진다. 이 과정에서 대부분의 수분 및 boiling point가 높은 액상물질이 가스 중에서 제거되어진다. Intensive cooler를 거친 가스는 electrostatic precipitators에서 제거되지 못한 액상성분이 제거된 후 compressor를 통해 반응기로 보내져 유동화 가스로 사용하였다. 발생한 가스의 성상을 분석하기위하여 vent되는 가스를 sample하였다.

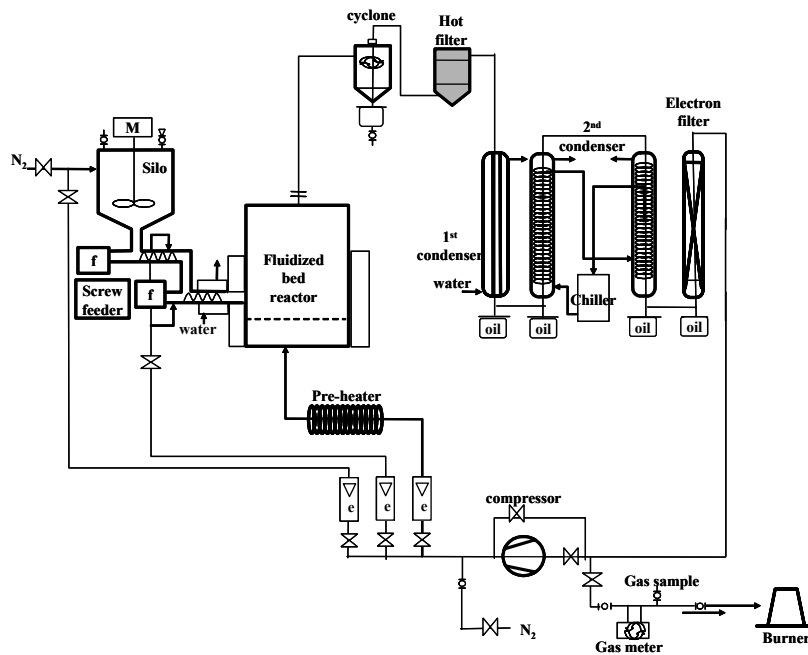


Fig. 1 열분해 장치 공정도

3. 운전조건

Table 2와 같이 실험조건은 440℃~470℃사이의 온도조건에서 실험을 진행하였다. feeding rate은 약200g/hr로 진행하였으며 유동화매체로는 생성가스를 이용하였다. 본 실험 장치는 유동층 사이로 시료가 투입되는 embedded type 의 반응기로서 사용된 유동층 bed material로는 주문진 표준사로서 시멘트 몰탈 압축강도 시험용 모래를 사용하였으며 그 입경 size는 0.39mm이하 였고 사용량은 약 1.5kg 였다. Feed material의 크기는 약 1-1.5mm 였다.

Table 2. 열분해운전조건

| | Run 1 | Run 2 | Run3 | Run4 |
|--|-------|-------|------|------|
| Temperature(℃) | 440 | 450 | 460 | 470 |
| Fluidizing gas velocity (Nm ³ /h) | 1.8 | 1.74 | 1.68 | 1.62 |
| Throughput(g) | 955 | 991 | 973 | 759 |
| Experimental duration(min) | 240 | 290 | 290 | 220 |

결과 및 토론

온도변화에 따른 PMMA의 열분해 실험 결과 생성물의 분포를 Table 3에 나타내었다. 전체 생성물중 오일이 차지하는 비율이 대략 99%에 달했다. 오일 생성은 실험 온도 중 낮은 온도에서 유리했으며 460℃ 이상에서는 가스 및 char의 비율이 조금씩 높아졌다.

Table 3. Mass balance of Products

| Product yield (wt%) | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 |
|---------------------|------|------|------|------|
| Gas | 0.5 | 0.6 | 1.8 | 1.6 |
| Oils | 99.3 | 99.2 | 98.1 | 98.3 |
| Char | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |

Table 4는 생성 오일의 정성적 분석결과이다. 생성 오일 중 90%이상이 모노머인 MMA와 MA가 차지하였다. MMA와 MA를 제외한 다른 성분도 주로 Oligomer형태로 있어 차후 재 열분해 될 시 모노머 수율이 더 높아질 수 있다.

Table 4. 생성 오일의 정성적 분석

| (area%) | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| MA | 5.03 | 4.55 | 5.63 | 5.09 |
| MMA | 86.35 | 86.73 | 89.85 | 87.72 |
| Propanoic acid | 0.80 | 0.57 | 0.77 | 0.62 |
| Butanedioic acid | 1.07 | 0.97 | 0.95 | 0.90 |
| Unknown | 6.75 | 7.18 | 2.8 | 5.67 |

결론

PMMA의 열분해 결과 원료물질인 MMA와 MA의 회수율이 90%이상으로 나타났다. 또한 열분해온도가 높아질수록 액상생성물의 회수율이 낮아지고 가스의 생성량이 높아지는 것은 액상생성물이 반응기내의 2차반응에 의하여 가스상물질로 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 이번 실험 결과 PMMA로부터 그들의 모노머 회수가 상당할 가능하여 열분해 공정의 상업화가 가능할 수 있다는 것을 보여주었다.

참고문헌

1. W. Kaminsky and C. Eger, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 781-787(2001).
2. W. Kaminsky and M. Predel, A. Sadiki, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed" *Polymer Degradation and Stability*, 85, 1045-1050(2004).
3. Kim, J. S., W. Kaminsky and B. Schlesselmann, "Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 365-372(1997).