

## 초임계수를 이용한 PS의 분해 특성

신희용, 곽 현, 황규철<sup>1</sup>, 배성렬\*  
 한양대학교 화학공학과, 에너지관리공단<sup>1</sup>  
 ( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

## Degradation of Polystyrene in the Supercritical Water

Hee-Yong Shin, Hyun Kwak, Gyou-Cheol Hwang<sup>1</sup>, Seong-Youl Bae\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University,  
 Korea Energy Management Corporation<sup>1</sup>  
 ( bae5272@hanyang.ac.kr\* )

## 서론

플라스틱은 자연상태에서 쉽게 물성이 변하지 않으며 다른 소재에 비하여 물리적, 화학적 성질이 뛰어나 유용성이 크다. 현재 플라스틱의 장점을 대체할 수 있는 물질의 개발이 미흡한 실정이기 때문에 폐 플라스틱의 양은 계속 증가하고 있다. 이러한 플라스틱의 성질은 그 유용성이 다한 후에도 그대로 유지되어 폐기처리에 상당한 곤란을 겪게 된다. 그 동안 폐 플라스틱의 폐기처리는 분쇄하여 매립하거나 소각하는 방법을 사용해왔다. 그러나 이 방법들은 심각한 환경문제를 야기시킨다[1,2]. 많은 폐기물 처리기술이 개발되어 오는 동안 폐 플라스틱의 화학적 재활용 및 회수 공정이 각광을 받고 있다. 이러한 공정은 환경오염을 줄일 수 있고 자원을 보존할 수 있다[3]. 최근 들어 초임계수가 폐 플라스틱의 화학적 재활용 및 회수 공정에 값싸고 독성이 없는 무극성 용매로서 사용되어 왔다[4]. 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 가열하게되면 기상으로 변화하게된다. 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[5]. 본 연구에서는 이런 초임계 유체의 성질을 이용해서 PS를 초임계수로 분해하여 styrene monomer, 다른 유용한 부산물을 얻고자 한다. 게다가, 반응시간, 반응온도, 반응압력을 변화시켜 생성물의 선택도를 조절하고자 한다.

## 실험

본 연구에서 사용한 시료는 제일모직 스타렉스사에서 제조한 GPPS(General Purpose Polystyrene) HF-2660이며 실험전에 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 실험하였다. 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 압력계이지(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 온도 상승에 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.

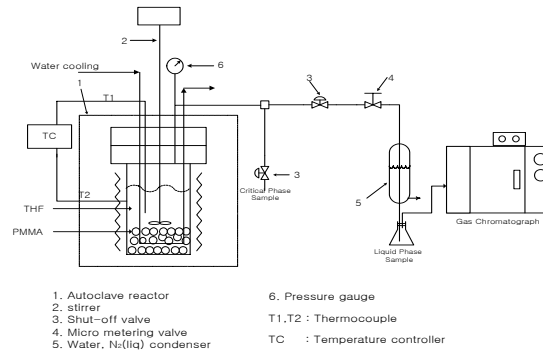


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

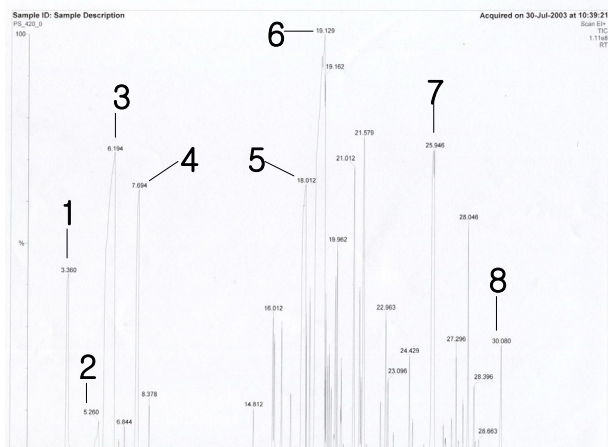
실험방법은 다음과 같다. 30g의 PS와 200g~400g의 water를 반응기에 넣은 뒤 반응기 내부를 진공상태로 만들기 위해 Ar gas로 퍼지시켰다. 실험 온도 설정은  $50^\circ\text{C}$ 까지 천천히 가열한 후  $50^\circ\text{C}$ 부터 설정온도까지  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 설정온도까지 가열한다. 설정압력은 반응기에 넣는 water의 양을 조절하여 240bar~320bar까지 변화시키며 실험하였다. 또한 반응이 진행되는 동안 300rpm의 속도로 교반을 시켜 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 (Fisons 8000 series HRGC, MD800 MS)로 분석하였다. GC(FID)의 분석조건은 column(J&W Scientific DB-1,  $30\text{m} \times 0.25\text{mm ID} \times 0.25\mu\text{m}$ ), Injector Temp.( $290^\circ\text{C}$ ), Detector Temp.( $290^\circ\text{C}$ ), Carrier Gas(He,  $1.0\text{ml}/\text{min}$ ), Split mode(splits=100:1)이며 온도설정은  $50^\circ\text{C}$ 에서 3분간 유지한 후 가열속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $290^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 23분간 유지시켰다. GC/MS의 분석조건은 EI condition(Source Temp. :  $200^\circ\text{C}$ ), column(J&W Scientific DB-1,  $30\text{m} \times 0.25\text{mm ID} \times 0.25\mu\text{m}$ ), Interface Temp.( $300^\circ\text{C}$ )이며 그 외 조건은 GC와 동일하다. 사용된 library는 NIST, WILEY(version6)였으며 match quality의 우선순위 및 기준 문헌을 참고하여 정성 분석하였다. 이 때 취한 시료의 양은  $0.5\mu\text{l}$ 였다. 실험은 water의 임계점( $T_c=374.2^\circ\text{C}$ ,  $P_c=221\text{bar}$ ) 이상인 온도조건( $380^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ )과 압력조건(240bar~320bar)에서 수행하였으며 반응시간은 0min~60min까지 10min 단위로 변화시켜가며 실험하였다.

## 결론

초임계수를 이용하여 PS를 분해한 후 얻어진 액상생성물을 GC와 GC-MS를 이용하여 정량 및 정성분석을 하여 생성물의 선택도를 알아보았다. GC-MS 분석에 따른 total-ion-chromatography(TIC)를 Figure 2에 나타내었으며, Table 1에 주 생성물들의

성분을 분석한 결과를 나타내었다. 초임계수를 이용한 PS의 분해 반응은 380℃부터 10℃씩 증가시켜 420℃까지 증가시키며 실험하였다. Figure 3에서 주 생성물들을 GC를 사용해 정량 분석하여 반응압력, 반응시간을 일정하게 유지시킨 후 반응온도에 따른 weight selectivity[wt%]의 변화를 그래프로 나타내었다. 반응 압력은 실험시 투입하는 water의 양에 따라 반응기 내부의 밀도를 변화시키면서 조절하였다. PS의 초임계수를 이용한 열분해의 경우 압력변수는 용매의 양과 관련되는 것으로 용매의 사용량이 증가하면 압력이 증가된다. 따라서 water의 양을 조절하여 반응압력을 15bar씩 변화시켜 실험하였다. 반응압력의 변화에 따른 생성물의 wt%를 figure 4에 나타내었다. 이때, 온도는 400℃로 일정하게 유지시켰으며 반응시간은 10min이다. 분해반응에서 설정온도까지 도달 후 그 온도에서 머무는 시간의 변화를 변수로 하여 생성물의 wt%를 분석하였다. Figure 5는 초임계수에 의한 PS의 분해반응에서 반응시간의 변화에 따른 wt%를 나타낸 것이다. 반응온도 400℃로 유지하며 반응압력 280bar (water 300g)으로 일정하게 하고 반응시간을 0min~60min 까지 10분 단위로 나누어서 실험하였다. 주요 생성물은 PS monomer, dimer, trimer, toluene, ethyl benzene,  $\alpha$ -methyl styrene, 1,3-diphenyl propane, 1,3-diphenyl butene 등 이었으며, 반응온도와 반응시간이 증가하면 styrene monomer와 dimer가 더 분해되어 styrene의 양은 감소하고 toluene, ethyl benzene 등의 양이 증가한다. 그 중에서도 반응시간이 생성물의 선택도에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 반응압력이 증가하면 styrene monomer와 dimer의 양이 증가하나 그 영향력은 그다지 크지 않았다. 본 연구에서는 반응 조건(온도, 압력, 시간)을 적절히 조절함으로써 생성물의 weight selectivity[wt%]를 조절할 수 있고 monomer뿐만 아니라 다른 유용한 산물을 얻을 수 있는 적합한 조건을 찾을 수 있었다.

Table 1. Components of products from degradation of PS by supercritical water



번호	component
1	toluene
2	ethyl benzene
3	styrene monomer
4	$\alpha$ -methyl styrene
5	1,3-diphenyl propane
6	styrene dimer
7	1,3-diphenyl butene
8	triphenyl benzene

Fig 2. TCI of products from degradation of PS in supercritical water at 420℃, 320bar, 0min.

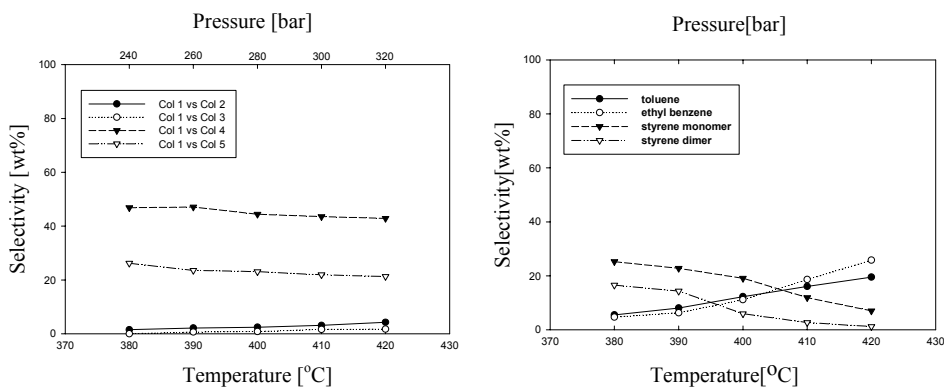


Fig 3. Effect of reaction temperature on weight selectivities [wt%] of PS in supercritical water at 380°C ~ 420°C, 280bar, 0min and 380°C ~ 420°C, 280bar, 30min.

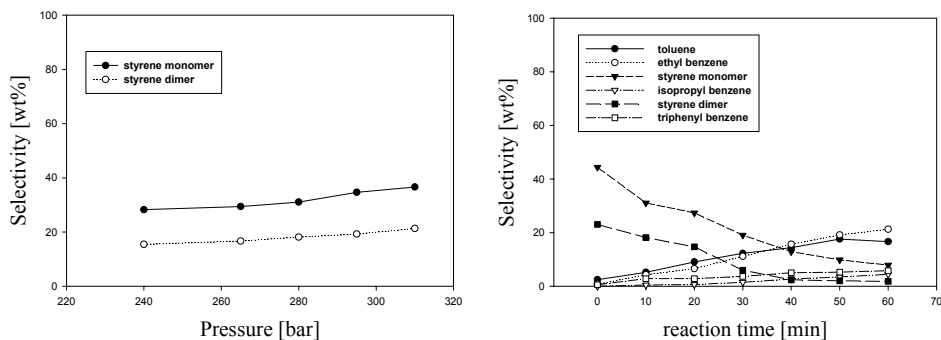


Fig 4. Effect of pressure on weight selectivities [wt%] of PS in supercritical water at 400°C, 240bar~310bar, 10min.

Fig 5. Effect of reaction time on weight selectivities [wt%] of PS in supercritical water at 400°C, 280bar, 0min~60min.

### 참고문헌

- [1] 김기홍, "폐플라스틱 열분해를 통한 자원회수", 한국폐기물학회지, 13(4), 504-513 (1996)
- [2] 物質研, "ダイオキシシン97%分解", 日経産(1996.6)
- [3] Brandrup J, Bittner M, Michaeli W, Menges G, editors. "Recycling and Recovery of plastics". New York: Hanser (1996)
- [4] Sako T, editor. Chorinkai Ryutai. Japan: Agne shofusa (2001)
- [5] 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)
- [6] Thomason, T. B. et al., "Supercritical water destruction of aqueous waste", Hazardous waste, 1(4), 14 (1989)
- [7] W. Douglas Lilac, Sunggyu Lee, "Kinetics and mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation", Advances in Environmental Rearch 6, 9-16 (2001)