

초임계 메탄올을 이용한 PS의 분해 특성

한동일, 박기택, 곽현, 신희용, 배성렬*
 한양대학교 화학공학과
 (bae5272@hanyang.ac.kr*)

Characteristics of Degradation of Polystyrene in Supercritical Methanol

Dong-Il Han, Ki-Teag Park, Hyun Kwak, Hee-Yong Shin, Seong-Youl Bae*
 Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University
 (bae5272@hanyang.ac.kr*)

서론

우리가 일상생활에서 사용하는 물건 중 가장 많이 사용하는 것이 무엇이나고 한다면 누구나 쉽게 플라스틱이라고 말할 것이다. 우리 주위에는 플라스틱이 들어가지 않은 물건이 거의 없다고 할 정도로 다양한 용도로 널리 사용되고 있다. 인류가 플라스틱을 사용한 지 아직 100년 정도밖에 안 됐지만, 플라스틱은 강하면서도 가볍고 다루기 쉬워 급속도로 사람들의 생활에 보급되었고, 앞으로도 플라스틱의 사용량은 더욱 늘어갈 전망이다. 하지만 이런 여러 가지 장점을 갖고 있는 플라스틱도 단점은 있다. 흙 속에 파묻어도, 물에 넣어도 썩지 않는다는 결함이 있다. 따라서 우리가 사용 후, 필요 없게 된 많은 플라스틱 쓰레기를 어떻게 처리할 것 인가가 커다란 사회적 문제로 떠오르고 있다. 최근 우리나라에서는 플라스틱으로 만든 일회용품 덜 쓰기 운동이 활발히 일어나고 있다. 현재 우리생활을 봤을 때 덜 쓰기 운동은 계속 되어야겠지만 플라스틱 제품을 완전히 사용하지 않을 수는 없을 것이다. 현재 플라스틱 제품의 사용량은 점점 늘어나고 있으며 그 처리 문제 또한 심각해지고 있는 실정이다. 폐플라스틱의 대표적인 처리방법으로는 소각과 매립 방법이 있다. 소각시키는 방법을 사용하면 부피는 없앨 수 있으나 그로 인해 발생하는 황화물, 나스, 다이옥신등 환경오염의 원인이 되는 물질들이 대량 발생되므로 용이한 방법이라고 볼 수 없다. 또한 매립의 경우 역시 토양오염의 원인이 되고 잘 분해되지 않는 플라스틱 특성 때문에 좋은 방법으로 볼 수 없다. 이러한 이유로 처리시 오염가스를 최소화 하면서 다시 원료로 사용할수 있는 초임계 분해기술을 이용한 처리법이 조금씩 각광받고 있다. 본 연구에서는 내용적이 1리터인 Autoclave 장치를 사용하여 초임계 메탄올 하에서 Polystyrene 을 분해하였으며 온도와 압력 변화에 따른 PS 분해 선택도에 대한 연구를 하였다.

실험 방법

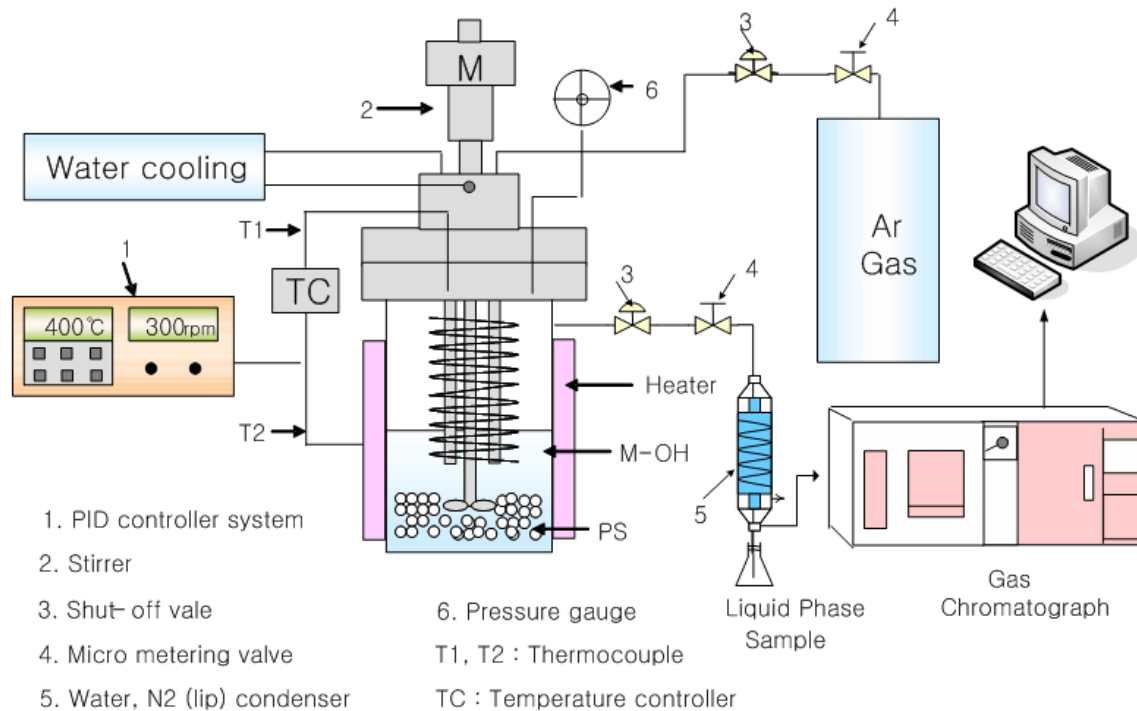


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 1 에서 보는 바와 같이 1000ml 용량의 고온 고압 반응기를 사용하였고 그 안의 온도와 반응기 외각의 heater 부분의 온도를 알기위해 K-type의 themocouple을 사용하였다. 내부의 온도 제어를 위하여 PID 방식의 controller system을 사용하여 내부의 온도를 제어하였다. 내부의 온도 조절을 위해 반응기 안쪽에 냉각관을 설치하고 반응을 원활히 하기위해 Stirrer를 설치하여 일정한 한 속도로 저어주었다. 내부에 압력은 Weksler Inc사에서 제조한 압력계를 사용했으며 최대 압력 범위는 0~8000 psi 이다. Fig. 1 에서 이용된 밸브는 Autoclave사 제품을 사용하였다. 응축장치는 초자기구로 제작하여 액체 질소 및 냉각수를 이용하여 응축하였다.

사용된 시료에는 삼성 스타렉스사에서 제조한 폴리스티렌 GPPS(General Purpose of Polystyrene) HF-2660을 사용하였고, 초임계 유체로는 덕산 케미컬에서 제조한 메탄올을 사용하였다. HF-2660은 펠렛 형태로 작은 구 모양에 직경이 2.5~3mm 정도 크기이며 한 batch당 PS 30g을 넣은후 메탄올의 양을 조절하여 압력을 100bar로 맞춰 실험하였다. 반응기 내부를 무 산소 분위기로 만들기 위해 Ar gas를 사용하여 반응기내에 채우고 다시 빼 주므로써 산소를 제거하였다. 반응 온도와 압력은 메탄올의 초임계 온도와 압력에 도달되는 점을 잡았으며 반응이 완료되면 일정시간 경과 후 생성물을 노즐을 이용하여 배출시키고 배출된 gas상의 product를 자체 제작한 glass 냉각기에 냉각수와 액체질소를 이용해 응축시켜 오일을 회수하였다. 생산된 오일과 남아있는 물질의 무게를 각각 측정하여 반응물질의 전환율을 구했다. Fig. 1 은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다.

분석 방법

반응 후 회수된 액상 생성물을 Shimadzu사의 GC-14A와 Fisons사의 MD800 MS를 사용하여 정량 및 정성분석 하였다. GC(FID) 분석 조건은 column(J&W Scientific DB-1, 30m × 0.25mm, 0.25 μ m), injector temp (290 $^{\circ}$ C), detector temp (290 $^{\circ}$ C), carrier gas (He, 0.8kg/cm³), split mode (split ratio = 1:100)이며 초기온도 설정은 50 $^{\circ}$ C에서 3분간 유지한 후 가열속도를 10 $^{\circ}$ C/min으로 승온 시킨 후 290 $^{\circ}$ C에서 23분간 유지시켰다. 이때 injection한 시료의 양은 0.5 μ l이다. GC-MS 분석조건은 EI source (Source temp: 200 $^{\circ}$ C, column : GC에 사용된 column사용)모드를 사용하였고 NIST, WILEY(version6) library research를 사용하여 기준문헌 및 match quality 순으로 정성 분석하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 PS의 경우 단위반복구조에 분해되기 어려운 벤젠고리가 포함되어 있어 단량체의 회수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 반응 후 얻어진 생성물을 GC와 GC-MS를 이용하여 정량 및 정성분석을 하여 공정변수에 따른 생성물의 선택도의 의존성을 알아보았다. 실험결과 주생성물로는 Ethyl benzene, Styrene monomer, iso-propyl benzene, Propenyl benzene등과 그 외 일부 성분들이 소량 포함되어 있었다. Fig 2에서 (A)와(B)는 분해가 가장 많이 된 420 $^{\circ}$ C에서 유지시간을 5분간 동일하게 주면서 메탄올의 양을 변화시켜 반응기 내부의 압력을 100bar부터 300bar까지 변화를 주었을 때 생성되는 product의 변화 즉 selectivities[wt%]를 나타낸 것이다. (B)는 monomer와 dimer만의 변화를 나타내었고 (A)는 그 외 물질들의 변화를 보여주고 있다. 420 $^{\circ}$ C 100bar에서 monomer와 100~150bar 에서의 dimer의 양이 가장 높았으며 압력이 높아질수록 그 양은 줄어들고 상대적으로 Ethyl benzene 과 1,3 diphenyl propane 등의 성분들이 증가하고 있다.

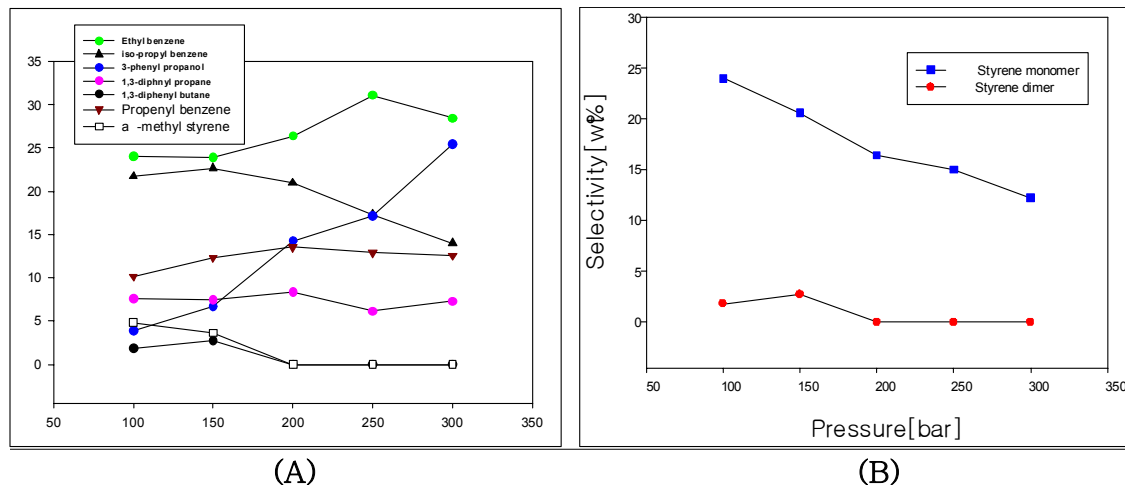


Fig 2. Effect of reaction pressure on selectivities[wt%] of products obtained from degradation of PS in supercritical methanol(100g~300g) at 420 $^{\circ}$ C at 5min

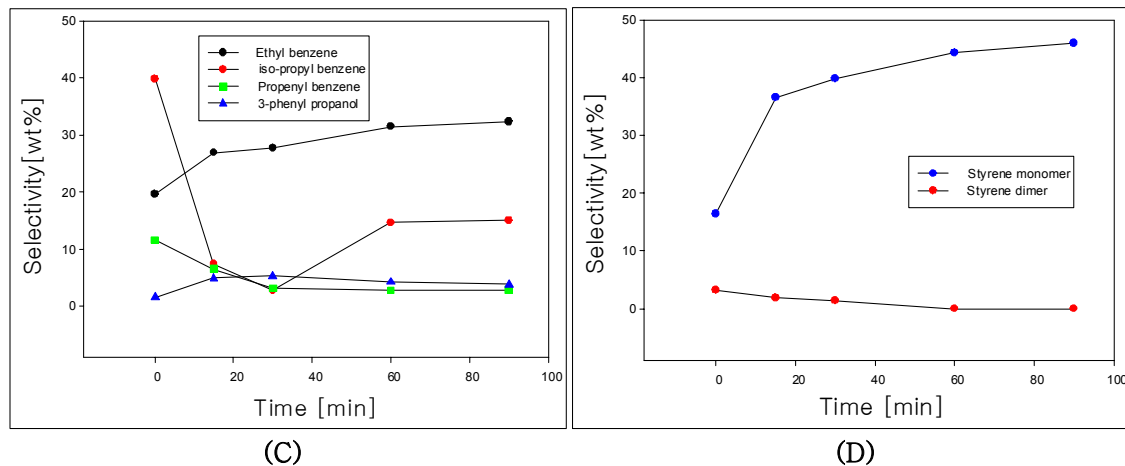


Fig 3. Effect of reaction time on selectivities[wt%] of products obtained from degradation of PS in supercritical methanol at 100bar at 420°C, 0~90min

Fig 3은 420°C의 동일한 온도범위에서 monomer 회수율이 좋았던 100bar의 압력을 일정하게 맞춰주면서 유지시간을 0~90분 이내로 변화를 주면서 생성물의 변화를 살펴보았다. (D)는 monomer와 dimer만의 변화를 나타내었고 (C)는 그 외 물질들의 변화를 보여주고 있다. 동일한 온도범위 에서는 (D)에서 보여주듯이 유지시간이 증가할수록 monomer의 양이 증가하는걸 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 한국자원재생공사, 한국자원재생공사 기능이 국민경제에 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] K. H. Kim, "Resources Recovery from Pyrolysis of Waste Plastics", J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., 13(4), 504-513 (1996)
- [5] 物質研, □□다이옥シン97%分解□□, 日經産(1996.6)
- [6] Kim, B,-K, Hwang, G,-C., Bae, S,-Y., Yi, S,-C, and Kumazawa, H.; J. of Appl. Polym. Sci., 81, 2101(2001).
- [7] 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)