

## 폴리스티렌의 촉매 열분해 반응 특성

이 찬 기 · 강 석 환 · 김 준 식\* · 윤 종 성 · 강 용<sup>†</sup> · 최 명 재\*

충남대학교 화학공학부, \*한국화학연구소 환경자원기술연구팀  
(2003년 9월 24일 접수, 2003년 12월 31일 채택)

### Characteristics of Catalytic Pyrolysis of Polystyrene

Chan-Gi Lee, Suk-Hwan Kang, Jun-Sik Kim\*, Jong-Sung Yun, Yong Kang,<sup>†</sup> and Myoung-Jae Choi\*

School of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Environment and Resource, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received September 24, 2003; accepted December 31, 2003)

**요약:** 폴리스티렌(polystyrene, PS)의 촉매 열분해 특성에 대해 고찰하였다. 가열온도를 323 K~1073 K 범위 내에서 승온속도를 10 K/min, 20 K/min, 30 K/min, 40 K/min으로 각각 증가시키면서 질소분위기에서 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 폴리스티렌을 열분해 하였는데, 촉매로는 BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 HZSM-5 (Si/Al=30)을 사용하였다. 열분해 반응의 특성 비교에 중요한 요소인 반응차수 및 활성화 에너지를 구하기 위해 Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman 및 Coats-Redfern 등의 방법을 사용하였으며, 각각의 방법에 따른 열분해 반응의 반응차수와 활성화 에너지 값을 구하여 비교 해석하였다. 본 연구의 결과, PS의 촉매 열분해 반응에서 반응차수는 0.5~1.0으로 얻을 수 있었으며, 활성화에너지는 세 촉매 중 HZSM-5 촉매를 사용한 경우 가장 많이 감소하였으며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BaO 촉매도 활성화에너지를 감소시켰다.

**Abstract:** Thermal characteristics of catalytic pyrolysis of polystyrene (PS) were investigated. Polystyrene was decomposed in a thermogravimetric analyzer (TGA) at non-isothermal heating conditions (10 K/min, 20 K/min, 30 K/min, or 40 K/min) within 323~1073 K range under the nitrogen atmosphere. The powder of BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or HZSM-5 (Si/Al=30) was used as a catalyst. Activation energy and reaction order of the catalytic pyrolysis of the PS were estimated by employing various methods, such as Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman, or Coats-Redfern method. The analysis methods were evaluated with regard to their accuracy and ease of interpretation of the kinetics of catalytic thermal decomposition of PS.

As a result of this study, it was found that the reaction order of catalytic pyrolysis of PS was 0.5~1.0. The addition of HZSM-5 was most effective to decrease the apparent activation energy of the pyrolysis of PS, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or BaO could also decrease its activation energy.

**Keywords:** catalytic pyrolysis, polystyrene, activation energy, reaction order, catalyst

### 1. 서 론

폴리스티렌(polystyrene, PS)계 범용플라스틱은 꾸준한 생산량의 증가를 보이고 있으며, 그에 따른 폐기물의 발생량도 매년 증가하고 있는 추세이다. 플라스틱은 사용 후에도 폐기처리 하기에 상당한 어려움을 가지고 있으며, 일부는 물리 및 화학적 방법에 의하여 재생하거나 분해하는 자원회수의 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. PS계 페플라스틱의 소각 또는 연소처리는 페플라스틱의 연소반응에서 발생된 열의 일부가 시료 물질을 분해시키고 분해된 물질이 다시 연소되어서 전체적으로 발열반응이 계속되기 때문에 에너지 공급의 효율성이 뛰어나며 폐기물의 부피도 줄일 수 있다는 장점이 있다. 그러나 고열 발생에 의한 소각로 부식이나 플라스틱이 소각로 벽에 용융, 점착되는 문제 및 소각에 의해 발생되는 유해가스의 처리 등 많은 문제점을 가지고 있다. 반면에, 페PS계 폐기물의 분해를 목표로 하는 열분해 처리는 계속적인 에너지 공급이 필요하다는 단점이 있으나, 열분해 생성물의 에너지 포텐셜이 시료물질보다 높아 그대로 연료로 사용되거나 다른 화학 원료로

다시 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히, PS의 열분해는 스티렌 단량체(monomer)를 회수하여 석유화학원료로 이용하는 방법이 경제적으로 각광을 받고 있으며, 열분해 반응에 의한 단량체의 회수율이 60~70%이고, 오일의 회수율은 80~88% 정도, 그리고, 가스 생성물은 10% 미만이며, 소량의 코크스가 생성되는 것으로 알려져 있다[3-7].

최근에는 오일의 수율과 스티렌 단량체의 선택성을 높이기 위해 촉매 열분해에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 HZSM-5 등과 같은 고체산촉매, BaO, MgO, CaO 등과 같은 염기촉매, 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계열의 전이금속 촉매의 이용에 대한 연구들이 진행되어 왔다[8-10].

그러나 이들 촉매 열분해 반응의 공정화를 위해서는 반응공정이나 장치의 설계 및 scale-up 등에 필수적인 반응특성과 반응기 성능 예측에 필요한 정보가 요청되나 이를 위한 속도론적 특성에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유동층 촉매 반응기에서의 페 PS의 열분해 반응[3]의 일환으로 촉매에 의한 PS의 열분해 반응의 속도론적 특성에 대해 고찰하였다. 즉, 다양한 반응 속도론적 해석방법을 사용하여 PS의 단순 열분해와 촉매 열분해의 차이를 규명하고 대표적인 염기(BaO), 전이금속(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 고

† 주 저자 (e-mail: kangyong@cnu.ac.kr)

체산(HZSM-5) 촉매상에서 속도론적 열분해 반응특성을 상호 비교함으로써 PS의 촉매 열분해 반응특성을 규명하고자 하였다. 이와 같은 결과는 폴리스티렌계 폐 플라스틱의 촉매 열분해에 필수적인 반응 장치의 설계 및 최적의 운전조건을 설정하기 위한 기초 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 실험

본 실험에서는 범용 PS(BASF Korea Co., Mw = 160000~300000)를 시료로 사용하였으며, 열분해 반응을 위해서는 TA Instruments 사의 SDT 2960 TGA-DTA기기를 사용하여 수행하였다[11]. 열분해 실험장치의 수평형 로(furnace)에 미량(10 mg)의 시료를 넣고 일정 온도와 질소분위기에서 열분해를 수행하였으며, 실험진행에 따라 측정된 데이터를 컴퓨터에 수록하여 그 결과를 해석하였다. 본 실험에서 질소의 유속은 30 mL/min로 설정하고 열전칭 가열의 승온속도를 10, 20, 30 및 40 K/min으로 변화시켜 각각의 열분해 반응에서 나타나는 시료의 미소 무게 변화를 연속적으로 측정하였다. 반응 노 내의 온도는 323 K에서부터 1073 K 까지 승온시켜 각각의 조건에서 열분해를 하였다. 폴리스티렌의 열분해에 촉매가 미치는 영향을 검토하기 위해 촉매를 첨가하지 않은 경우와 촉매를 첨가한 경우에 대해 각각 반복 실험을 수행하였다. 촉매로는 BaO(Acros, 95%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Shinyo Chemicals, 95%) 및 HZSM-5(Zeolyst, CBV 3024E, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30)을 사용하였는데, 촉매의 평균 입도 및 실험 조건은 Table 1에 나타내었고, 실험에 사용된 폴리스티렌의 원소분석 및 발열량 측정 결과는 Table 2에 나타내었다. 촉매 입자의 크기는 촉매 열분해 반응에 사용한 시료는 폴리스티렌 시료에 열을 가하여(523 K) 녹인 후 10 wt%의 촉매를 첨가하여 폴리스티렌과 균일하게 혼합하고 상온에서 시료편을 만들어 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

폴리스티렌(PS)에 촉매로 BaO가 첨가된 시료를 비등온 열분해를 위해 가열속도를 변화시키는 조건에서 온도의 변화에 따른 시료의 무게변화를 Figure 1에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 촉매의 유무에 관계없이 가열속도가 증가함에 따라 폴리스티렌의 분해가 시작되는 온도와 분해가 종결되는 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 가열속도의 증가에 따른 열적 전달 지연 현상에 의한 것으로 사료된다[11,12]. 폴리스티렌의 촉매 열분해에서 가열속도의 변화가 반응 전환율의 변화속도에 미치는 영향을 Figure 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 반응 전환율의 변화속도는 점점 증가하였으며, 반응속도가 최대일 때의 반응온도도 증가하였을 뿐만 아니라 반응 전환율의 변화속도(dX/dt)가 하나의 최대점만 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터, 폴리스티렌의 촉매 열분해 반응도 촉매를 사용하지 않은 경우와 같이 한 종류의 겉보기 반응이 일어남을 알 수 있었다[11].

이와 같은 열분해 반응자료들을 이용하여 폴리스티렌의 촉매 열분해 반응특성을 해석하였다. 즉, 폴리스티렌의 촉매 열분해 반응 속도식은 Arrhenius 형태의 n차식으로 Equation (1)와 같이 나타낼 수 있는데, 이를 1차 반응으로 가정하면,

$$dX/dt = A \exp(-E/RT)(1-X)^n \quad (1)$$

Kissinger 방법에 의해 열분해 속도가 최대인 조건에서의 온도(T<sub>m</sub>)와 반응의 활성화에너지와의 관계는 Equation (2)와 같이 얻을 수

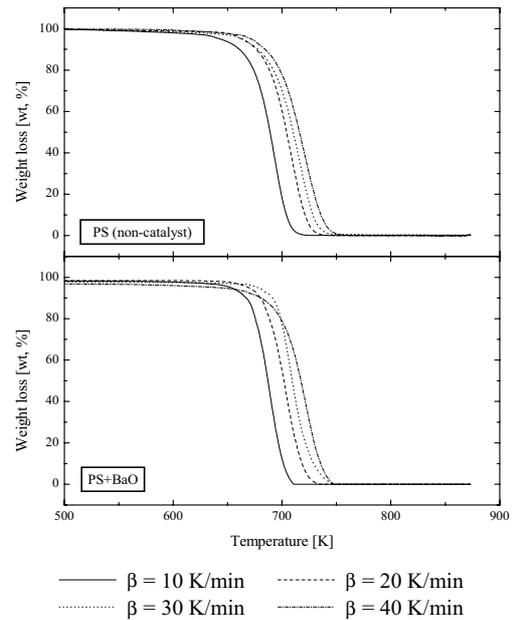


Figure 1. Typical TGA curves with various heating rate for the thermal treatment of PS and PS+BaO.

Table 1. Experimental Conditions for TG Measurement

Item	Conditions
Scan Temp.	Room temp. ~ 1073 K
Heating rate	10, 20, 30, 40 K/min
purge gas	N <sub>2</sub>
purge gas rate	30 mL/min
Sample weight	10 mg
Catalyst	BaO : 150 μm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 85.6 μm HZSM-5(Si/Al=30) : 160 μm

Table 2. Ultimate Analysis and Calorific Value of Polystyrene

	Element(wt%)					Calorific value(cal/g)
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen	
PS	91.60	8.07	-	0.15	0.18	9682

있다[12].

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (2)$$

따라서, ln(β/T<sub>m</sub><sup>2</sup>)와 1/T<sub>m</sub>의 관계를 Figure 3에 나타내었으며, 이때 기울기로부터 활성화에너지를 구하였다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 촉매를 첨가하지 않은 경우보다 촉매를 첨가한 열분해 반응에서 기울기(-E/R)값이 작다는 것을 알 수 있다. 이는 단순 열분해반응에 필요한 활성화에너지를 촉매 작용으로 감소시킬 수 있다는 점을 나타내고 있다. 폴리스티렌의 단순 열분해 반응의 경우 199 kJ/mol의 활성화에너지가 필요하였으나 BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 등의 촉매상에서 열분해하였을 때 이 보다 현저히 작은 값을 얻을 수 있었는데 이때의 활성화에너지를 Table 3에 나타내었다. 여러 조건에서의 가열속도에서 최대 분해속도에서의 온도인 T<sub>m</sub>를 사용하여 반응속도 상수가 가열속도의 변화에 따라 변하는 문제점을 해결할

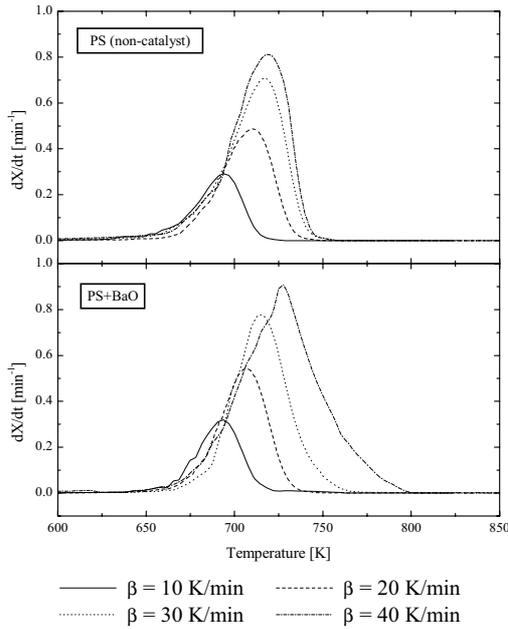


Figure 2. Conversion rate with various heating rate for the thermal treatment of PS and PS+BaO.

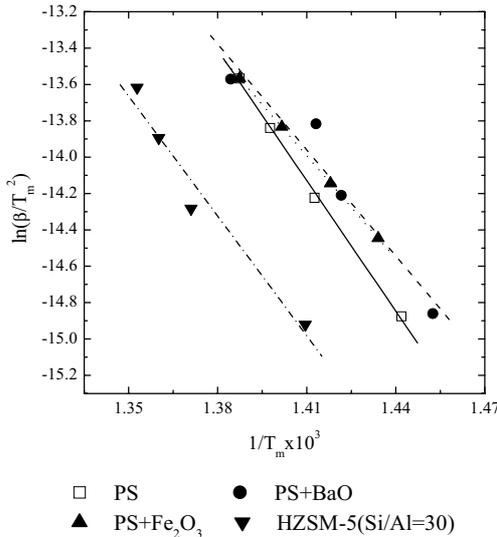


Figure 3. Kinetic analysis for the pyrolysis of PS with and without catalyst by using Kissinger's method.

수 있는 Kissinger 방법을 이용할 경우 HZSM-5 촉매상에서의 열분해가 가장 낮은 활성화에너지 값을 나타냈다. 하지만 Kissinger 방법을 사용할 경우, 열분해반응이 1차의 반응차수를 가질 경우로 그 적용범위가 한정되므로 반응 차수가 1을 크게 벗어나는 경우 오차를 수반하게 되는 단점을 고려해야만 한다[11,12].

이와 같은 단점을 보완하기 위한 방법의 하나로 Freeman-Carroll 방법을 도입하였는데, Freeman-Carroll 방법을 사용하기 위해서는 Equation (1)을 Equation (3)과 같이 나타낼 수 있으므로[13]

$$\Delta \ln(dX/dt) = n \Delta \ln(1-X) - (E/R) \Delta(1/T) \quad (3)$$

$\Delta \ln(dX/dt)/\Delta(1/T)$ 와  $\Delta \ln(1-X)/\Delta(1/T)$ 의 관계를 Figure 4와 같이 도시하여 각각 조건에서의 반응차수와 활성화에너지를 구할 수 있었으

Table 3. Activation Energy Determined by Using Kissinger's Method (E: kJ/mol)

Material	PS	PS+BaO	PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PS+HZSM-5
E	199	161	158	146
Correlation coefficient	0.999	0.968	0.997	0.979

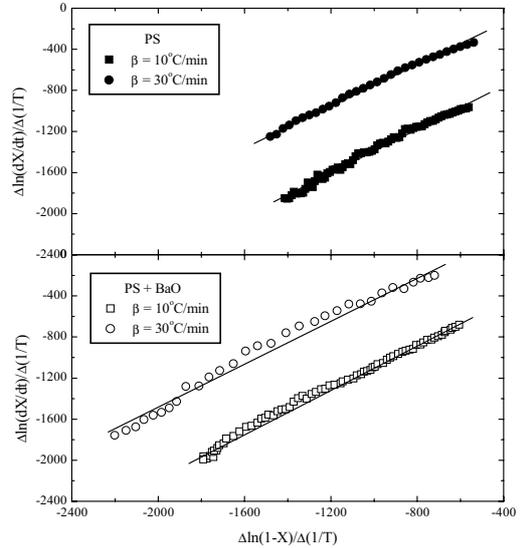


Figure 4. Kinetic analysis for the pyrolysis of PS and PS+BaO by using Freeman-Carroll's method.

Table 4. Kinetic Values Determined by Freeman-Carroll's Method

Material	Heating rate, $\beta$ (K/min)	Reaction order, $n$	Activation energy, E(kJ/mol)
PS	10	0.25	205
	20	0.45	174
	30	0.28	164
	40	0.34	151
PS+BaO	10	0.37	218
	20	0.36	213
	30	0.46	221
PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	0.51	225
	10	0.32	170
	20	0.37	170
	30	0.39	150
PS+HZSM-5	40	0.36	126
	10	0.46	96
	20	0.52	99
	30	0.41	125
	40	0.46	121

며 그 결과 값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 폴리스티렌의 열분해 반응에서 촉매의 유·무뿐만 아니라 가열 속도의 변화에 따라 반응차수와 활성화에너지의 값 또한 변화됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 시료의 표면에서는 열분해가 일어날지라도 시료의 내부는 아직 분해온도에 도달하지 못하는 열적 지연

Table 5. Kinetic Values Determined by Using Chatterjee-Conrad's Method

Reaction order, n	Activation energy, E(kJ/mol)							
	PS		PS+BaO		PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PS+HZSM-5	
	10 (K/min)	20 (K/min)	10 (K/min)	20 (K/min)	10 (K/min)	20 (K/min)	10 (K/min)	20 (K/min)
0.5	277	161	170	129	208	133	169	120
1.0	334	240	308	219	291	202	273	207

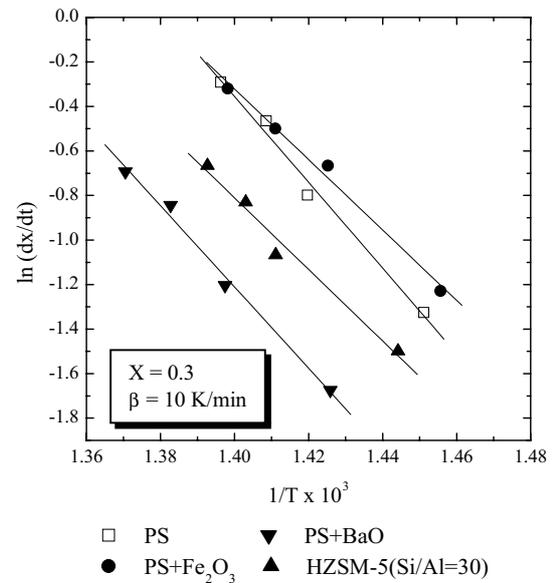
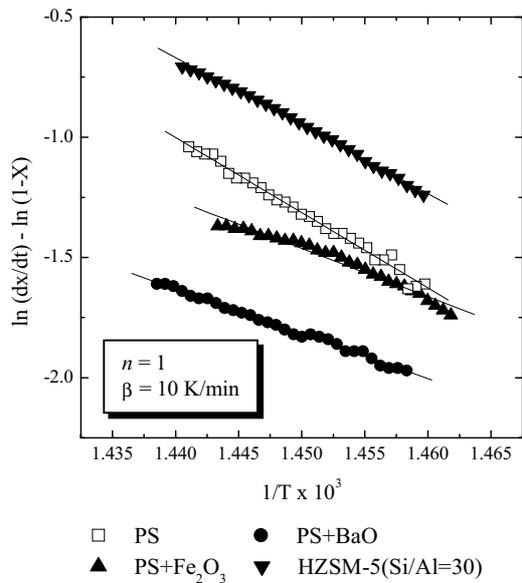


Figure 5. Kinetic analysis for the pyrolysis of PS with and without catalyst by using Chatterjee-Conrad's method.

Figure 6. Kinetic analysis for the pyrolysis by with and without catalyst by using Friedman's method.

효과와 가열속도의 변화에 따라 열분해가 시작되는 온도가 이동되기 때문에 해석할 수 있다[11]. Table 4에서, 폴리스티렌(PS)에 촉매를 첨가하면 열분해 활성화에너지뿐만 아니라 반응차수도 변하는 것으로 나타났다. PS의 열분해 반응차수는 반응 조건에 따라 0.25~0.45로 이때 활성화에너지는 촉매 열분해가 단순 열분해보다 낮은 값으로 전반적으로 BaO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HZSM-5 촉매순으로 나타났다.

Table 6. Kinetic Values Determined by Using Friedman's Method

Fractional Weight loss	Activation energy E(kJ/mol)			
	PS	PS+BaO	PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PS+HZSM-5
0.1	241.5	221.2	220.7	163.9
0.2	192.1	151.3	165.9	174.8
0.3	179.7	177.9	173.3	174.9
0.4	178.5	169.5	157.1	174.1
0.5	178.9	168.5	138.6	154.0
0.6	169.2	106.6	112.6	158.6
0.7	161.1	120.7	93.2	148.3
0.8	174.6	118.7	100.6	166.6
0.9	168.5	123.1	117.7	159.5

한편, Chatterjee-Conrad 방법[14]을 이용하여 반응차수를 0.5와 1로 각각 가정할 후 Figure 5와 같이 ln(dx/dt)-ln(1-X)를 1/T에 대하여 도시하여 각 가정된 반응 차수에 대한 활성화 에너지를 구할 수 있었는데, 촉매를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 값을 비교하여 Table 5에 나타내었다. 이와 같이 임의의 반응 차수를 가정할 후 활성화 에너지를 구하는 방법은 직선성이 가장 잘 이루어져 있는 반응 차수를 선택하는 것이 바람직한 것으로 사료된다. 본 연구의 결과는 Figure 5와 같이 가정된 반응 차수에 대하여 직선성이 거의 유사하게 나타났다. 또한, Figure 5와 Table 5에서 볼 수 있듯이 촉매를 첨가한 경우, 그리고 반응차수가 작을수록 기울기(-E/R)인 활성화에너지가 작다는 것을 알 수 있다. Chatterjee-Conrad 방법을 이용할 경우 활성화에너지 값은 승온속도와 반응차수에 따라 큰 값의 차이를 나타내었으며 가열속도가 10 K/min인 경우 0.5차와 1차 반응 모든 경우에 활성화에너지가 BaO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HZSM-5 촉매순으로 나타났다.

있기 때문에, 이 방법은 미분법 가운데 가장 널리 이용되고 있으며, 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하여 반응 차수와 임의의 전환율에서의 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점을 가지고 있다. Figure 6의 기울기와 각각의 전환율에서 얻은 활성화에너지의 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이, Friedman 방법을 사용한 결과에서도 다른 해석방법과 마찬가지로 촉매를 첨가했을 경우 더 작은 활성화에너지를 나타내었다. 또한, 반응 전환율의 증가에 따라 X=0.7까지 활성화에너지가 감소하는 경향을 나타내었고 그 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 낮은 반응 전환

Figure 6에는 Friedman 방법에 의한 활성화에너지 계산의 결과를 나타내었다[15]. 이 그림에서 볼 수 있듯이 임의의 전환율에 대하여 ln(dx/dt)와 1/T의 관계를 도시하여 활성화에너지를 얻을 수

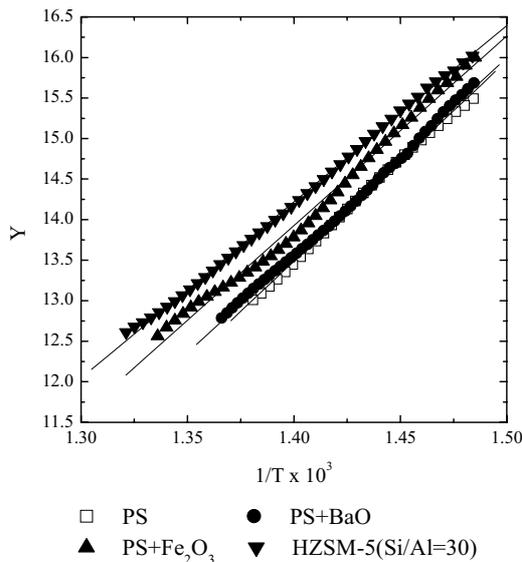


Figure 7. Kinetic analysis for the pyrolysis of PS with and without catalyst by using Coats-Redfern's method.

Table 7. Kinetic Values Determined by Using Coats-Redfern's Method

Material	Reaction order, n	Activation energy, E(kJ/mol)			
		10 (K/min)	20 (K/min)	30 (K/min)	40 (K/min)
PS	0.5	322	305	301	210
	1.0	347	271	297	238
PS+BaO	0.5	250	237	205	196
	1.0	296	222	237	206
PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	209	185	194	197
	1.0	265	216	227	231
PS+HZSM-5	0.5	160	150	180	172
	1.0	212	201	200	186

울(X=0.2)에서 높은 활성화에너지 값을 나타내는 것은 열전달의 지연 영향으로 해석할 수 있으며, 높은 반응 전환율(X=0.9)의 경우 반응물의 농도 감소와 체류시간의 증가에 따른 부가반응 등을 고려할 수 있다.

Figure 7에는 일정한 가열속도에서의 실험값과 적분법을 사용하는 특징을 가지고 있는 Coats-Redfern 방법[12]에 의해 반응특성을 해석한 결과를 나타내었다. 이는 임의의 반응차수에 대하여 활성화에너지를 구할 수 있는 Chatterjee-Conrad 방법과 유사하며, 이 방법과 마찬가지로 반응 차수의 결정은 가장 직선성인 경우를 선택하였다. 각각의 가정된 반응 차수에 대한 결과를 촉매의 첨가 유·무에 따라 비교 해석하였으며, 그 결과 값을 Table 7에 정리하였다. Coats-Redfern 방법은 다른 방법과 달리 전환율 변화속도가 최대인 구간에서의 값들의 기울기가 양의 방향을 나타냈으며, 앞서 언급한 방법들의 결과와 마찬가지로 활성화에너지는 촉매를 첨가했을 경우 더 작은 값을 얻었다. Table 7에서 볼 수 있듯이 촉매를 사용한 PS 열분해 반응의 활성화에너지는 대부분의 조건에서 BaO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HZSM-5 촉매순으로 나타났다.

본 연구에서 사용한 여러 해석방법에 의해 얻은 PS 촉매 열분해 반응의 활성화에너지와 촉매를 사용하지 않은 PS 열분해 반응의

Table 8. Kinetic Parameters Reported in the Literature for the Pyrolysis of Polystyrene

Authors	T (K)	X	n	E (KJ/mol)	
Westerhout and coworkers [6]	638~673	0.7~0.9	1	204	
Bockhorn and Knitmann [16]	473~873	0~0.5	1.1	310	
Sato and Kaneko [17]	373~873		0.75	177	
Wu and coworkers [18]	640~760		0.5	173	
Hornung [19] <sup>a</sup>	613~713		1.04	172	
Kim and coworkers [20]	473~873		1	96.6	
This study	PS	623~743	0.1~0.9	0.25~1.0	161~347
	PS+BaO	623~743	0.1~0.9	0.36~1.0	118~308
	PS+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	653~753	0.1~0.9	0.32~1.0	93~291
	PS+HZSM-5	623~773	0.1~0.9	0.41~1.0	100~273

<sup>a</sup> isothermal condition

비교를 위해 Table 8에 여러 문헌에서 얻은 반응 차수 및 활성화에너지의 값들을 정리하였다[6,16-20]. Table 8에서 볼 수 있듯이 각 적용된 해석 방법에 따라 촉매가 존재하더라도 반응차수 및 활성화에너지의 값에 많은 차이가 있음을 알 수 있으며, 이러한 현상은 실험조건이나 속도론적 해석방법의 차이에 의한 것이라 할 수 있다. 본 연구의 실험에서 촉매가 없는 폴리스티렌의 단순 열분해 결과의 반응차수와 활성화에너지들은 문헌의 결과들과 유사한 값을 나타내었으며, 그 중 Freeman 방법에 의한 결과들이 가장 유사하였다. 촉매 열분해 반응의 경우에는 촉매를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 낮은 활성화에너지를 나타내었다. 또한, 염기촉매인 BaO보다 전이금속 촉매인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 산촉매인 HZSM-5 촉매상에서 비교적 낮은 활성화에너지 값을 나타내었다.

일반적으로 PS의 열분해 반응에서 오일수율을 기준으로 소량의 염기촉매(BaO : PS = 1 : 100)상에서의 반응이 전이금속 또는 고체산 촉매 보다 빠른 것으로 나타났으나[10] 다량의 염기촉매(MgO : PS = 1.5 : 1)는 PS 분해의 종결(termination)반응을 증진시켜 총괄적인 분해반응속도를 감소시키는 것으로 보고되고 있다[21]. 또한, 본 연구와 같은 조건에서 이 촉매들을 이용한 유동층 열분해 반응기에서는 촉매를 첨가했을 모든 경우에서 스티렌 단량체의 비율이 높게 나타났으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BaO를 첨가했을 경우 스티렌 단량체와 이량체의 비율이 증가하게 되고, 산촉매인 HZSM-5의 경우 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠등의 방향족 화합물이 증가하였다[3]. 이와 같이 TGA의 결과인 활성화에너지지만으로 촉매를 평가하기란 어려우며, 실제 열분해공정과 비교하여 어떠한 화합물을 얻을 수 있으며 그 수율에 따라 촉매를 선택하는 것이 중요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

촉매를 사용한 폴리스티렌 열분해의 반응속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

열중량분석기(TGA)에서 BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 촉매를 사용하여 폴리스티렌을 열분해할 경우 반응차수는 폴리스티렌의 단순 열분해와 유사하게 0.5~1.0으로 나타났으며, 활성화에너지는 단순 열분해 반응의 경우보다 낮게 나타났다. 촉매의 열분해 반응 차수에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났으며 활성화에너지에 대한 영향은 HZSM-5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 BaO의 순으로 활성화에너지를 효과적으로 낮출 수 있는 것으로 나타났다.

PS의 촉매 열분해반응의 속도론적 특성연구를 위하여 적용된

Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman 및 Coats-Redfern 방법 등 5가지 방법들은 각각의 경우에 반응차수 및 활성화 에너지 값의 차이를 보임을 알 수 있었다. 따라서 실제 반응에 적용시 설계 및 운전조건에 맞는 해석방법의 선택이 필요하다고 판단되며, 본 연구의 속도론적 특성비교 결과는 열분해 반응기를 설계 및 운전에 필요한 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

### 감 사

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단 연구비 지원사업 (2A-B-1-1)의 일환으로 수행되었으며 귀 사업단에 감사드립니다.

### 사 용 기 호

- A : pre-exponential factor [ $\text{min}^{-1}$ ]
- X : fractional conversion [-]
- E : apparent activation energy [KJ/mol]
- k : reaction rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]
- n : apparent reaction order [-]
- R : gas constant [J/mol K]
- T : temperature [K]
- t : time [min]
- $\beta$  : heating rate [K/min]

### 참 고 문 헌

1. S. S. Kim, B. H. Chun, C. J. Park, W. L. Yoon, and S. H. Kim, Pyrolysis characteristics of polystyrene on stirred batch reactor, *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 732 (2000).
2. C. G. Lee, Y. J. Cho, P. S. Song, Y. Kang, J. S. Kim, and M. J. Choi, Effects of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polystyrene waste in a swirling fluidized-bed reactor, *Catalysis Today*, **79~80**, 453 (2003).
3. C. G. Lee, J. S. Kim, P. S. Song, Y. J. Cho, Y. Kang, and M. J. Choi, Effects of catalyst on the pyrolysis of polystyrene wastes in a fluidized bed catalytic reactor, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 445 (2002).
4. J. S. Kim, S. J. Kim, J. S. Yun, Y. Kang, and M. J. Choi, Pyrolysis characteristics of polystyrene wastes in a fluidized bed reactor, *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 465 (2001).
5. O. S. Woo and L. J. Broadbelt, Recovery of high-valued products from styrene-based polymers through coprocessing: Experiments and mechanistic modeling, *Catalysis Today*, **40**, 121 (1998).
6. R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, and W. P. Swaaij, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data, *I&EC Research*, **36**, 1955 (1997).
7. D. W. Shun, Y. S. Ghim, S. H. Cho, and J. E. Son, Pyrolysis of polystyrene in a fluidized bed reactor, *J. Korean Solid Wastes Eng. Society*, **10**, 195 (1993).
8. J. S. Kim, M. Y. Lee, J. J. Park, H. A. Park, S. B. Lee, S. S. Nam, K. W. Lee, M. J. Choi, and Y. Kang, Catalytic pyrolysis characteristics of waste polystyrene foams, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4337 (2000).
9. P. Carniti, A. Gervasini, P. L. Beltrame, G. Audisio, and F. Bertini, Polystyrene thermodegradation: III. Effect of acidic catalysts on radical formation and volatile product distribution, *Applied Catalysis A: General*, **127**, 139 (1995).
10. Z. Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma, A. Ueno, H. Ohkita, and M. Okada, Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases, *I&EC Research*, **34**, 4514 (1995).
11. S. J. Kim, C. G. Lee, P. S. Song, J. S. Yun, Y. Kang, J. S. Kim, and M. J. Choi, Characteristics of pyrolysis and combustion kinetics of waste polystyrene, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 634 (2003).
12. M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, A study on the kinetics of thermal degradation of polyethylene, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 548 (1999).
13. E. S. Freeman and J. Carroll, The application of thermo-analytical techniques to reaction kinetics - The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
14. P. K. Chatterjee and C. M. Conrad, Thermogravimetric analysis of cellulose, *J. Poly. Sci., part-1*, **6**, 3217 (1968).
15. H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetric - Application to a phenolic plastic, *J. Poly. Sci., part C*, **6**, 183 (1963).
16. H. Bockhorn and R. Knümann, Pyrolyse von PVC und kunststoffgemischen bei milden bedingungen als möglichkeit zur aufreinigung von kunststoffabfällen, *VDI-Ber.*, **1090**, 423 (1993).
17. A. Sato and K. Kaneko, Differential thermal and chromatographic analysis on pyrolysis of plastics, *J. Energy Heat Mass Transfer*, **5**, 323 (1983).
18. C. H. Wu, C. Y. Chang, J. L. Hor, S. M. Shih, L. W. Chen, and F. W. Chang, On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW, *Pyrolysis Kinetics Waste Manage*, **13**, 221 (1993).
19. U. Hornung, Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Band 485. VDI-Verlag, Düsseldorf (1997).
20. K. H. Kim, S. C. Chun, and K. O. Ryu, Resources recovery from pyrolysis of waste plastics, *J. Korea Solid Wastes Eng. Society*, **13**, 504 (1996).
21. O. S. Woo, N. Ayala, and L. J. Brodbelt, Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene, *Catalysis Today*, **55**, 161 (2000).