

## 유동층 반응기에서 폐 Polystyrene의 열분해 특성

김준식 · 김사중 · 윤종성 · 강 용<sup>†</sup> · 최명재\*

충남대학교 화학공학과

\*한국화학연구원 화학기술부 환경지원팀

(2001년 6월 15일 접수, 2001년 6월 29일 채택)

## Pyrolysis Characteristics of Polystyrene Wastes in a Fluidized Bed Reactor

Jun-Sik Kim, Sa-Jung Kim, Jong-Sung Yun, Yong Kang<sup>†</sup> and Myoung-Jae Choi\*

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

\*Advanced Chemical Technology Division, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

(Received 15 June 2001; accepted 29 June 2001)

### 요 약

유동층 열분해 반응기에서 일반용 폴리스티렌(GPPS)과 폐 발포 폴리스티렌(EPSW)을 원료로 하여 열분해를 수행하였다. 질소와 모래를 각각 유동화 가스와 충물질로 이용하였다. 열분해 온도(400-650 °C)와 가스 유속(0.3-0.6 m/s)이 열분해 결과 생성되는 생성오일과 스티렌 단량체의 수율에 대한 영향을 고찰하였다. 오일과 스티렌 단량체의 수율은 온도와 가스 유속의 증가에 따라 최대값을 나타내었고 최대 오일 수율과 최대 스티렌 단량체 수율은 시료가 GPPS인 경우 각각 93 wt%(600 °C)와 65wt%(500 °C)로 나타났으며 원료 물질이 EPSW인 경우 각각 95 wt%(600 °C)와 60 wt%(550 °C)로 나타났다. 유동층 열분해 반응기에서 PS의 열분해시 열분해 반응온도는 생성물의 조성에 큰 영향을 보여주었고 유동화 가스 유속은 생성물의 수율 결정에 큰 영향을 나타내었다.

**Abstract** – Pyrolysis of polystyrene wastes was investigated in a fluidized bed reactor. The feed materials were GPPS(general purpose polystyrene) and EPSW(expanded polystyrene waste). Nitrogen and silica sand were used as a fluidizing gas and a bed material, respectively. Effects of temperature(400-650 °C) and gas velocity(0.3-0.6 m/s) on the yields of oil and styrene monomer were determined. It has been found that the yields of oil and styrene monomer exhibited maximum values with increasing pyrolysis temperature or gas velocity in the reactor. The maximum yields of oil and styrene monomer were 93 wt%(600 °C) and 65 wt%(500 °C), respectively in the beds of GPPS and 95 wt%(600 °C) and 60 wt%(550 °C), respectively in the beds of EPSW. The pyrolysis temperature affected the composition of products for the pyrolysis of PS and the velocity of fluidization gas affected the determination of product yield in the fluidized bed reactor.

Key words: Fluidized Bed, Monomer Recovery, Oil Recovery, Polystyrene Waste, Pyrolysis

### 1. 서 론

플라스틱은 다른 소재에 비하여 원하는 물성으로 가공이 용이하며 경제성이 뛰어나 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있으나 대부분이 내구 연한이 짧은 산업용이나 가정용 소비재로 사용되어 단시간에 대량의 폐기물로 전환되기 때문에 이들 폐기물의 처리에 상당한 어려움을 겪고 있다. 특히, 폴리스티렌계 플라스틱의 경우 대부분이 발포 폴리스티렌(EPS, expanded polystyrene)으로 단열재 또는 일회용 포장재나 완충재 등으로 사용되며 그 체적이 일반적인 폴리스티렌(GPPS, general purpose polystyrene)보다 50배 정도 팽창되어 있어 폐기물의 감용 및 재활용 측면에서 이의 효과적인 처리가 시급한 현안 사항이 되고 있다[1-3].

플라스틱 폐기물의 처리 방법으로 재활용에 의한 폐기물의 발생량을

근원적으로 감소시키는 것이 무엇보다 중요하지만 이는 현실적인 한계가 있으며 매립에 의한 방법은 난분해와 매립장의 지반 불안정화 그리고 2차적인 환경오염으로 적합하지 못하다. 소각에 의한 처리 역시 다량의 폐기물을 동시에 처리하고 열이용을 극대화할 수 있는 장점을 가지고 있지만 부식성 가스와 불완전 연소에 따른 독성의 방향족 탄화수소의 발생 그리고 카드뮴, 납, 수은 등의 중금속 배출로 대기오염 및 2차 오염을 유발할 소지가 커서 적당한 방법이라 하기 어렵다. 반면, 열분해에 의한 플라스틱 폐기물의 처리는 환경적인 측면에서 매립이나 소각과 달리 2차 오염을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 경제적인 측면에서 연료가스나 연료유 또는 고부가가치의 화학원료로 전환할 수 있어 앞으로의 플라스틱 폐기물 처리 방법으로 적극적 개발의 대상이라 할 수 있겠다. 특히, 폴리스티렌계 폐기물의 경우 열분해시 그 생성물이 부가가치가 높은 스티렌 단량체로 회수가 용이하며 그 의 성분은 가솔린 등의 연료유로 사용될 수 있어 다른 종류의 플라스틱 폐기물보다 경제성

<sup>†</sup>E-mail: kangyong@hanbat.cnu.ac.kr

확보 측면에서 큰 관심의 대상이 되고 있다[3-6].

폴리스티렌의 비교적 낮은 온도에서 쉽게 분해되며 일반적으로 2단계의 연속적인 열분해 반응으로 C<sub>13</sub>-C<sub>24</sub>의 탄화수소로 분해된 후 다시 C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>의 저 분자량의 탄화수소로 분해되어 PS 열분해시 중요한 관점은 생성물 중에 스티렌 단량체의 수율을 높이는 것이다. 이를 위하여 회분식 또는 연속식 교반조, 관형 반응기, 용융염 반응기, 유동층 반응기 등 다양한 반응기에서 연구가 이루어지고 있다[7-9]. 특히, 유동층 반응기는 열전달 및 물질전달이 활발히 이루어질 수 있어 분해반응이 용이하며 반응기 내 온도분포가 균일하여 생성물의 분포가 작아 원하는 생성물의 선택성을 높일 수 있는 등의 장점을 갖고 있기 때문에 유동층을 이용한 열분해 공정은 앞으로 산업적 응용이 크게 기대되는 공정이라 할 수 있다[9-11].

따라서, 본 연구에서는 폴리스티렌계 폐기물 중 가장 큰 비중을 차지하는 폐 발포 폴리스티렌(EPSW, expanded polystyrene waste)을 유동층 반응기에서 열분해하여 그 특성을 고찰하고자 하였다. 반응기내 반응온도와 유동화 가스 유속 등 운전변수의 변화에 따른 오일과 스티렌 단량체의 수율 및 오일의 조성을 검토하고 그 특성을 고찰하여 최적의 운전조건을 설정하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용한 유동층 열분해 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 실험장치는 가스예열장치, 유동층 열분해 반응기, 사이클론, 열교환기, 응축기 그리고 미스트 필터로 구성되어

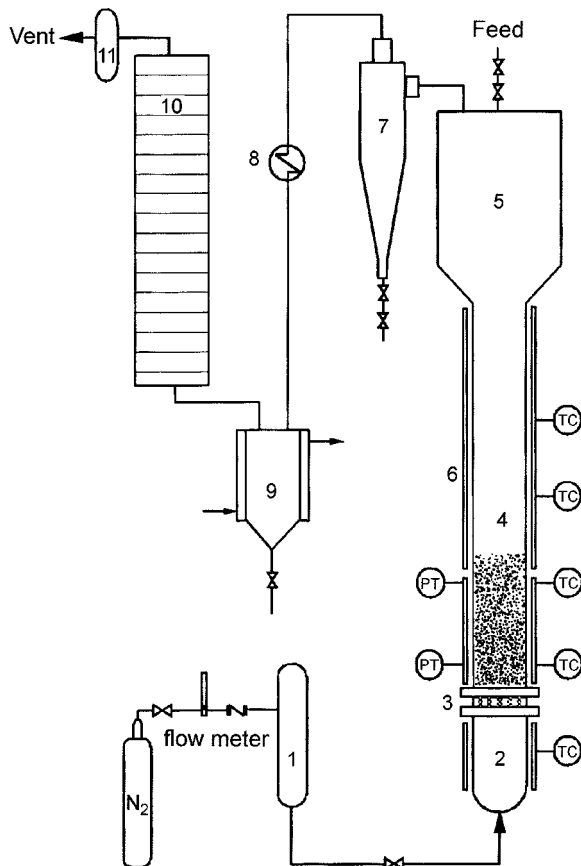


Fig. 1. Experimental apparatus

- |                |                    |                    |
|----------------|--------------------|--------------------|
| 1. Pre-heater  | 5. Freeboard       | 9. Condenser       |
| 2. Wind box    | 6. Electric heater | 10. Mist filter    |
| 3. Distributor | 7. Cyclone         | 11. Gas sample bag |
| 4. Main column | 8. Heat exchanger  | 12. Gas meter      |

있다. 유동층 반응기는 기체 분산판으로부터 생성물 유출구까지 전체 높이가 1.5m로, 유동층 영역은 공기분산판으로부터 1 m 높이를 직경이 0.052 m이었으며, 프리보드 영역은 직경이 0.10 m인 스테인레스 스티판으로 각각 제작하였다. 유동 가스인 질소를 유동층 내부에 균일하게 분산하기 위해 분산판은 perforated plate 형태로 직경 1.5 mm의 오리피스를 삼각피치로 균일하게 배치하여 개공률이 1.5%가 되도록 하였다.

반응기에 투입되는 기체의 온도를 제어하기 위하여 가스 예열기를 설치하고 유동층 반응기의 외벽에 4 kW 용량의 히터를 설치하고 세라믹 울로 두께 0.2 m의 단열층을 만들어 PID 온도조절기를 이용하여 반응기 내부의 온도를 제어하였다. 원료는 입경이 3 mm인 일반용 폴리스티렌(GPPS, general purpose polystyrene-BASF Korea Co.)과 발포 폴리스티렌(EPSW, expanded polystyrene waste)로 EPSW는 발포스티렌(EPS, expanded polystyrene) 폐기물을 250 °C에서 가열 용융시켜 감응한 후 평균입경을 1 mm로 파쇄하여 사용하였다. 원료의 투입은 2 중 밸브를 이용하여 공기의 유입이 없도록 하여 20 g씩을 반응기에 공급하였다. 생성물은 유동 가스와 함께 열교환기를 거쳐 응축기에서 액상으로 응축되도록 하였고, 응축기 후단에 충전층으로 된 미스트 필터를 설치하여 액상 생성물의 유출을 최소화하도록 하여 오일로 회수하였다. 미응축 가스는 가스미터를 사용하여 유량을 측정하고 가스 포집병에 포집하여 그 성분을 분석하였다. 유동층의 충물질로는 밀도가 2,500 kg/m<sup>3</sup>이고 평균입경이 0.3 mm인 모래를 사용하였으며 외부로 유출되는 미세입자를 포집하기 위하여 사이클론을 설치하였다.

생성 오일은 그 무게를 측정하여 식 (1)에 정의된 방법으로 오일 수율(Y<sub>oil</sub>)을 결정하였다. 생성 오일의 성분 분석은 GC-MS(HP-5890 plus, column: DB-1HT)와 FID 검출기가 장착된 GC(도남 DS6200, column: HP-5)로 분석하였다. GC 분석을 통하여 얻어진 스티렌 단량체의 무게비로부터 스티렌 단량체 수율(Y<sub>SM</sub>)을 식 (2)에 정의된 방법으로 결정하였다.

$$Y_{oil} = \frac{\text{weight of obtained oil}}{\text{weight of feed material}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{SM} = \frac{\text{weight of obtained SM}}{\text{weight of feed material}} \times 100$$

$$= \frac{\text{weight of obtained SM} \times Y_{oil}}{\text{weight of obtained oil}} \times 100 \quad (2)$$

생성 가스는 반응 시작 후 5분 간격으로 가스 포집병에 포집하여 GC로 분석하였다. 반응시간동안 얻어진 가스 포집병들로부터 평균 가스 생성물 농도(C<sub>Gas</sub>, g/L)를 구하고 유동화 가스로 공급된 질소의 유량(Q<sub>N<sub>2</sub></sub>, L/min)과 반응시간(time, min)으로부터 가스 생성량을 계산하여 식 (3)과 같이 가스 수율(Y<sub>Gas</sub>)을 결정하였다.

$$Y_{Gas} = \frac{\text{weight of gas product}}{\text{weight of feed material}} \times 100$$

$$= \frac{C_{Gas} \times Q_{N_2} \times \text{time}}{\text{weight of feed material}} \times 100 \quad (3)$$

원료 물질로 사용된 일반용 폴리스티렌(GPPS)와 폐 폴리스티렌(EPSW)의 원소분석결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, 본 연구의 실험 조건을 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Ultimate analysis and calorific value of waste expanded polystyrene

Feed material	Element [wt%]				
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen
GPPS	91.60	8.07	-	0.15	0.18
EPSW	91.50	7.62	0.04	0.03	0.81

Table 2. Comparison of experimental conditions for the pyrolysis of PS

Conditions	Present study	Shun et al.[7]	Liu et al.[8]
Reactor	Fluidized bed(52 mm-ID)	Fluidized bed(74 mm-ID)	Fluidized bed(60 mm-ID)
Temperature	400-650 °C	550-700 °C	450-700 °C
Gas velocity	0.3-0.6 m/s	0.12-0.23 m/s	0.6-0.7 m/s
Bed material	Silica sand( $d_p=0.3$ mm)	Silica sand( $d_p=0.31$ mm)	Quartz sand( $d_p=0.42-0.84$ mm)
Feeding	Batch(20 g)	Continuous(852 g/hr)	Batch(10 g)
Feed material	GPPS( $d_p=3$ mm), EPSW( $d_p=1$ mm)	PS( $d_p=3$ mm)	Waste PS( $d_p=3 \times 4$ mm)

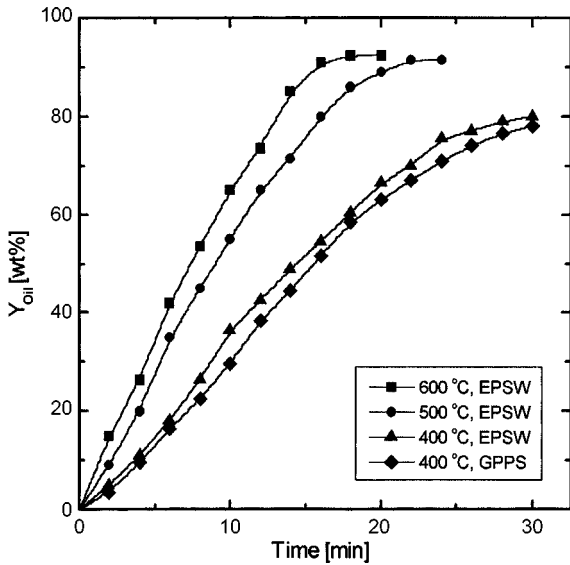


Fig. 2. Oil yield from the pyrolysis of PS in a fluidized bed reactor.

### 3. 결과 및 고찰

유동층 반응기에서 폴리스티렌의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 반응시간에 따른 오일 수율( $Y_{Oil}$ )의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 열분해 반응시간의 증가에 따라 폐 폴리스티렌으로부터 회수되는 오일 수율은 증가하여, 반응시간이 20-30분 사이에 80-90 wt%의 오일이 얻어지는 것으로 나타났다. 각 반응조건에서 최종 오일 수율은 반응시간이나 시료의 변화보다는 반응온도의 변화에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 특히, 반응온도가 400°C인 경우와 비교하여 500-600 °C 경우에 현격한 오일생성속도의 차이를 보여주고 있다. 이와 같은 오일생성속도차이로 열분해 반응에서 반응 온도의 설정은 매우 중요하다고 할 수 있으며 기존의 연구결과, PS 열분해를 위한 반응 온도로 회분식 반응기에서의 열분해 비용을 고려한 최적 반응온도는 465 °C로 보고되고 있으며 유동층 반응기에서는 비교적 고온인 500-700 °C에서 운전되는 것으로 알려져 있다[4, 7-9].

PS의 열분해 생성물은 대부분이 액상이며 소량의 에틸렌과 프로필렌을 주 성분으로 하는 가스 생성물이 생성되는데, 열분해 온도의 증가에 따른 생성가스 수율( $Y_{Gas}$ )의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 열분해 온도가 500 °C 이상인 경우에  $Y_{Gas}$ 이 급격히 증가하였고 이는 Shun 등[7]과 Liu 등[8]의 유동층 반응기에서의 열분해 연구결과와 유사한 경향성을 나타내었다. 하지만, 본 실험과 이들의 연구간에 결과값의 차이를 나타내고 있는데 이는 열분해 온도 이외의 실험 변수인 유동화 가스유속, 시료의 양과 그 입경 및 공급방법, 충전물의 입경 등이 서로 다르기 때문으로 사료된다(Table 2). 특히, Shun 등[7]의 연구결과에서 가스 생성량이 높은 것은 유동화 가스 유속이 낮기 때문에 PS의 분해 시간의 증가로 가스 생성량이 증가한 것으로 생각할 수

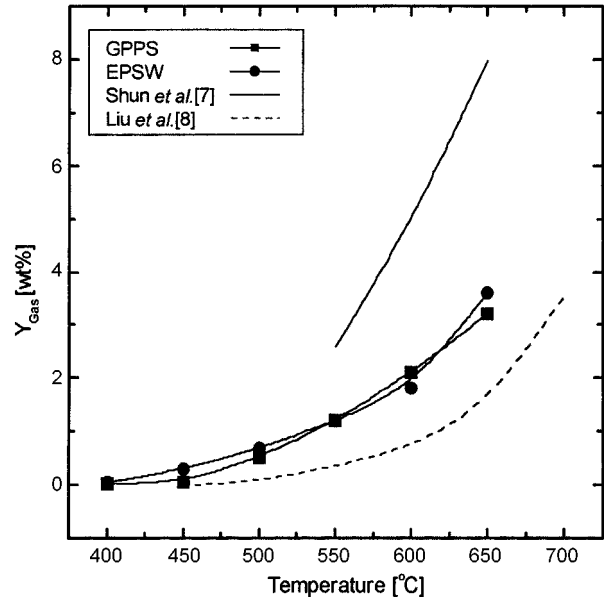


Fig. 3. Effects of temperature on the gas yield in a fluidized bed reactor( $U_G=0.5$  m/s).

있다. 이와 같은 결과들로부터 실험조건 중에서 유동화 가스 유속이 가스 생성물의 수율에 큰 영향을 준다고 할 수 있다.

PS의 열분해시 생성되는 생성물로는 기상 및 액상 생성물 외에 고체

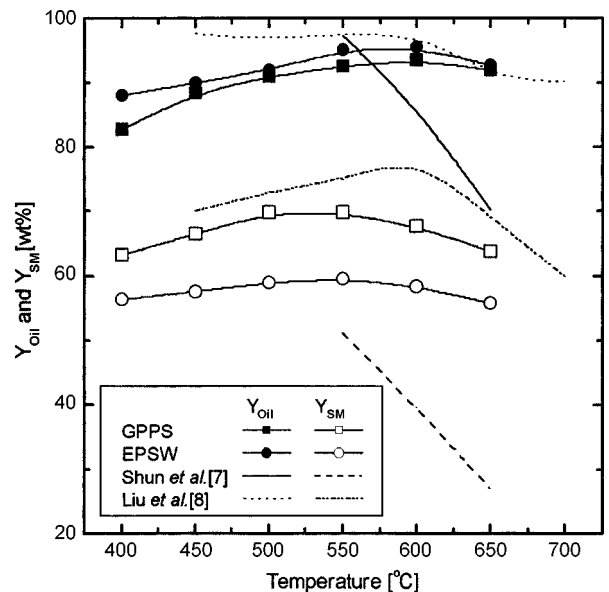


Fig. 4. Effects of temperature on the yields of oil and styrene monomer in a fluidized bed reactor( $U_G=0.5$  m/s).

상 생성물로 코크스(coke)를 들 수 있는데, PS 열분해시에는 다른 플라스틱 폐기물보다 미량의 코크스가 생성되며 열분해 온도의 증가에 따라 그 생성량이 증가하지만 0.2 wt% 정도로 미량이며 700 °C 이상의 온도에서 보다 증가하는 것으로 보고되고 있다[7, 8].

열분해 온도의 증가에 따른 이들 오일 수율( $Y_{Oil}$ )과 스티렌 단량체 수율( $Y_{SM}$ )을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 은 온도의 증가에 따라 점차 증가하여 500-600 °C에서 최대값을 나타낸 후 더욱 온도가 증가하면 수율이 오히려 감소하였다. 이와 같은 현상은 600 °C 이상으로 온도가 증가하면 가스 생성물의 증가에 의한  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 감소하기 때문으로 설명할 수 있다. 또한, 이들 수율 감소의 중요한 인자로 온도의 증가에 따라 반응된 생성물의 미용측에 의한 손실과 미량이지만 코크스의 생성도 고려될 수 있다. 본 실험에서  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 의 최대값은 원료물질이 GPPS인 경우, 각각 93 wt%(600 °C), 65 wt%(500 °C)로 나타났으며 EPSW인 경우 각각 95 wt%(600 °C), 60 wt%(550 °C)로 나타났다. Shun 등[7]의 연구결과에서는 최대  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 550 °C에서 각각 97 wt%, 51 wt%로 나타났고, Liu 등[8]의 연구결과는 600 °C에서 각각 98.7 wt%, 78.7 wt%로 나타났다. 본 실험에서 특이한 점은  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 의 최대값에서의 온도가 서로 다른 것으로 이는 온도의 증가에 따라  $Y_{Oil}$ 이 증가할지라도 오일 중의 스티렌 단량체의 선택성이 감소하였기 때문이다. 또한, Fig. 4에서  $Y_{Oil}$ 은 원료가 EPSW인 경우가 원료가 GPPS인 경우보다 약간 높은 값을 나타낸 반면  $Y_{SM}$ 은 원료가 EPSW인 경우가 GPPS인 경우 보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 EPSW의 경우, 평균입경이 1 mm이어서 상대적으로 입경이 큰 GPPS( $d_p=3$  mm)보다 쉽게 분해되어 액상 생성물로 전환된 것으로 판단할 수 있다.  $Y_{SM}$ 은 EPSW가 발포스티렌 폐기물로 오염물질이 잔류할 수 있을 뿐만 아니라 각종 첨가제가 섞여 있어 열분해시 GPPS보다 낮은  $Y_{SM}$ 을 나타낸다고 할 수 있다.

유동층 반응기에서 중요한 운전변수인 유동화 가스 유속의 증가에 따른 오일 수율( $Y_{Oil}$ )과 스티렌 단량체 수율( $Y_{SM}$ )의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 은 유동화 가스 유속( $U_G$ )의 증가에 따라 증가하여  $U_G$ 가 0.4-0.5 m/s에서 최대값을 나타내었다. 이는 유동화 가스 유속의 변화가 반응기내 시료의 체류시간 즉, 분해 반응시간과 직결되기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 가스 유속이 낮은 경

우( $U_G=0.3$  m/s)에는 열분해 반응시간이 길어지므로 액상 생성물에서 가스 생성물로 전환되는 비율이 증가하여  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 이는 타 연구 결과에서도 낮은 유속에서 높은 가스 생성물의 수율을 나타낸 것과 일치한다[7, 8]. 또한, 가스 유속의 변화는 반응기내 시료와 촉물질인 모래의 혼합 및 접촉 현상에 영향을 미치는 데 너무 낮은 유속의 경우에는 접촉 및 혼합효과의 부족으로 불균일한 생성물의 분포를 가져오기 때문에 이로 인해  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 감소할 수 있다. 반면, 높은 유동화 가스 유속( $U_G=0.6$  m/s)에서 짧은 체류시간 때문에 액상 생성물이 가스 생성물로 다시 분해되는 현상을 억제할 수 있어  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 증가될 수 있지만 실험결과  $Y_{Oil}$ 과  $Y_{SM}$ 이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 가스 유속의 증가로 열교환기와 응축기 내에서 생성물의 체류시간 또한 감소되어 효과적으로 생성물이 회수되지 못하고 유동화 가스와 함께 비발동반된 것으로 해석된다.

Fig. 6에서는 폴리스티렌의 열분해시 생성물의 가스 크로마토그램과 PS의 사슬에서 여러 생성물로 분해될 가능성이 있는 화학결합에 생성물의 번호를 붙여 나타내었다. PS 열분해 생성물은 대부분이 방향족 화합물로 주 사슬이 절단되어 단량체로 회수되는 것으로 알려져 있으며 [12-14] 주요 생성물은 스티렌 단량체(monomer), 이량체(dimer) 그리고 삼량체(trimer)인데 Fig. 6의 가스 크로마토그램에서 각각 4, 6, 7번에 대응된다. 그 외 소량의 생성물은 고리가 하나인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠,  $\alpha$ -메틸스티렌으로 각각 1, 2, 3, 5번 피크에 해당된다.

유동층 열분해 반응기에서 운전변수인 열분해 온도와 유동화 가스 유속의 변화에 따른 생성물의 분포변화를 살펴보기 위하여 오일 중의 주요성분 분석결과를 Table 3과 4에 각각 나타내었다. Table 3에 나타난 것

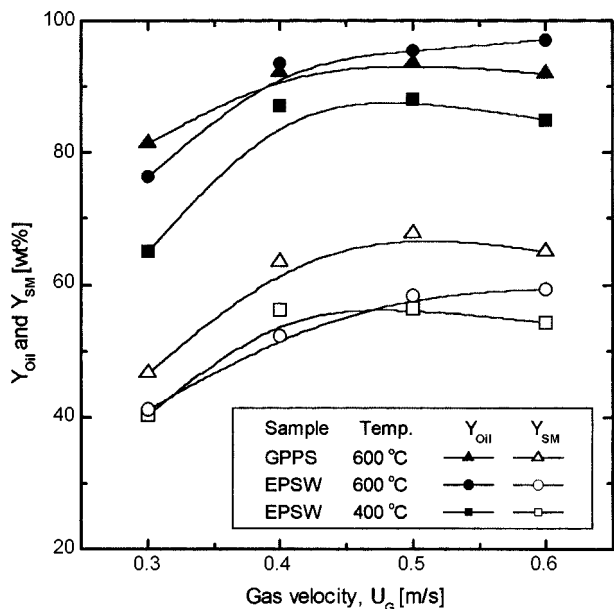


Fig. 5. Effects of gas velocity on the yields of oil and styrene monomer in a fluidized bed reactor.

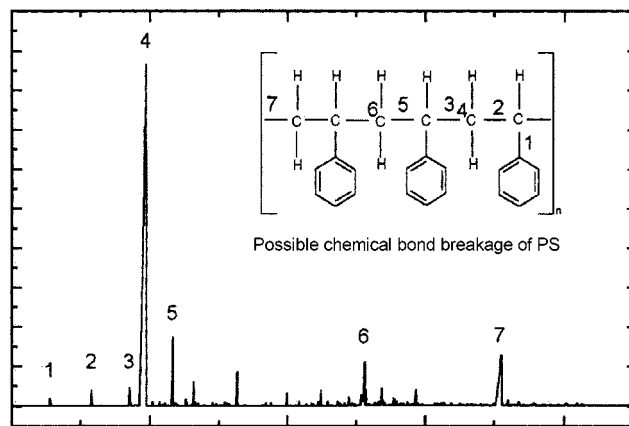


Fig. 6. Gas chromatogram of liquid products from polystyrene pyrolysis.

- 1. Benzene
- 2. Toluene
- 3. Ethyl benzene
- 4. Styrene monomer
- 5.  $\alpha$ -methyl styrene
- 6. Styrene dimer
- 7. Styrene trimer

Table 3. Effects of temperature on the oil composition(EPSW,  $U_G=0.5$  m/s)

Product	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
B	0.05	0.08	0.08	0.10	0.15	0.72
T	0.63	0.71	0.72	1.24	2.65	3.87
EB	0.94	0.92	1.06	1.36	2.39	2.58
SM	63.96	64.42	64.16	62.83	61.70	59.71
$\alpha$ -MS	5.13	4.95	4.84	4.52	4.94	5.03
SD	4.62	4.38	3.32	2.85	2.24	1.25
ST	10.89	4.33	0.96	0.92	0.90	0.82

B: benzene, T: toluene, EB: ethylbenzene, SM: styrene monomer,  $\alpha$ -MS:  $\alpha$ -methylstyrene, SD: styrene dimer, ST: styrene trimer

**Table 4. Effects of gas velocity on the oil composition(EPWS, Temp.=600 °C)**

Product	0.3 m/s	0.4 m/s	0.5 m/s	0.6 m/s
B	0.51	0.75	0.15	0.10
T	2.88	3.61	2.65	2.55
EB	1.47	2.04	2.39	2.42
SM	53.93	60.90	61.70	61.50
$\alpha$ -MS	4.07	4.34	4.94	4.85
SD	2.95	2.32	2.24	2.31
ST	1.31	0.84	0.90	0.95

B: benzene, T: toluene, EB: ethylbenzene, SM: styrene monomer,  $\alpha$ -MS:  $\alpha$ -methylstyrene, SD: styrene dimer, ST: styrene trimer

처럼 스티렌 단량체의 비율은 높은 온도보다 상대적으로 낮은 온도(500 °C이하)에서 높은 값을 나타냈고 특이한 점은 스티렌 이량체와 삼량체의 경우에는 400 °C 영역에서 높은 값을 나타냈지만 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠의 경우 열분해 온도의 증가에 따라 그 생성비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PS의 열분해가 2단계의 연속반응으로 스티렌 이량체나 삼량체 등(C<sub>13</sub>-C<sub>24</sub>)의 탄화수소에서 단량체 등(C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>)의 저분자량의 탄화수소로 진행된다는 타 연구결과와도 일치된다[13, 14]. 따라서, 유동층 반응기에서 스티렌 단량체의 수율을 높이기 위한 열분해 온도조건으로 400 °C 정도의 열분해 온도는 스티렌 단량체로 완전한 분해가 일어나기에는 너무 낮은 온도라고 할 수 있으며 600 °C이상의 높은 온도조건은 분해 생성물이 스티렌 단량체에서 저 분자량의 탄화수소로 전환될 수 있기 때문에 500-550 °C 정도를 적합한 온도조건으로 생각할 수 있다.

유동화 가스 유속의 변화에 따른 생성 오일의 조성(Table 4)은 낮은 유속(U<sub>G</sub>=0.3 m/s)에서 스티렌 단량체 및 그 외 주요 생성물의 생성비율이 낮은 값을 나타내었다. 이는 과도한 열분해 시간으로 PS가 무작위적으로 분해되어 오일 성분이 다양한 다른 생성물로 분포하는 것으로 생각할 수 있으며 그 이상의 유속 증가에서는 저 분자량의 탄화수소인 벤젠과 톨루엔 성분이 감소하고 그 외의 성분은 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다.

이와 같은 결과들로부터 오일의 조성에 대한 열분해 반응기 운전변수의 영향은 열분해 온도의 영향이 유동화 가스 유속의 영향보다 지배적임을 알 수 있고, 유동층 반응기에서 유동화 가스 유속의 영향은 생성 오일의 조성보다는 그 수율에 큰 영향을 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 유동층 반응기에서 일반용 폴리스티렌(GPPS)와 폐 발포 폴리스티렌(EPWS)을 원료로 하여 열분해를 수행하였다. 가스 생성

물의 수율은 반응온도의 증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었고 오일 수율(Y<sub>Oil</sub>)은 600 °C, 스티렌 단량체 수율(Y<sub>SM</sub>)은 550 °C에서 최대값을 나타내었다. 또한, Y<sub>Oil</sub>과 Y<sub>SM</sub>은 가스 유속의 증가에 따라, 0.4-0.5 m/s에서 최대값을 나타내었다. 최대 Y<sub>Oil</sub>과 Y<sub>SM</sub>은 원료물질이 GPPS인 경우 각각 93 wt%(600 °C)와 65 wt%(500 °C)로 나타났으며 EPWS인 경우 각각 95 wt%(600 °C)와 60 wt%(550 °C)로 나타났다. 유동층 반응기에서 PS의 열분해시 열분해 반응 온도는 생성물의 조성에 큰 영향을 나타내었고 유동화 가스유속은 생성물의 수율에 큰 영향을 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비지원사업(과제번호: A-B-1)의 일환으로 수행되었으며 귀 사업단에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Sasse, F. and Emig, G.: *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 777(1998).
2. Hirose, T., Takai, Y., Azuma, N., Morioka Y. and Ueno, A.: *J. Mater. Res.*, **13**, 77(1998).
3. Ide, S., Ogawa, T., Kuroki, T. and Ikemura, T.: *J. of Applied Polymer Sci.*, **29**, 2561(1984).
4. Song, H. S. and Hyun, J. C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 316(1999).
5. Puente, G., Arandes, J. M. and Sedran, U. A.: *I&EC Research*, **36**, 4530(1997).
6. Kim, J. S., Lee, S. B., Lee, K. W., Choi, M. J. and Kang, Y.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4337 (2000).
7. Shun, D. W., Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E.: *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **10** (1993).
8. Liu, Y., Qian, J. and Wang, J.: *Fuel Processing Technology*, **63**, 45 (2000).
9. Kaminsky, W. and Kim, J. S.: *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 127(1999).
10. Kim, S. D. and Kang, Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 3639(1997).
11. Kim, J. S., Woo, K. J., Kang, Y., Nam, C. H. and Kim, S. D.: *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 185(2001).
12. Pinto, F., Coast, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I.: *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 57(1999).
13. Woo, O. S. and Broadbelt L. J.: *Catalysis Today*, **40**, 321(1998).
14. Kim, S. S., Chun, B. H., Park, C. J., Woon, W. L. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 732(2000).