

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07C 4/04

(11) 공개번호 10-2004-0088685
(43) 공개일자 2004년10월20일

(21) 출원번호 10-2003-0022662
(22) 출원일자 2003년04월10일

(71) 출원인 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 최명재
대전광역시유성구어은동한빛아파트107동1502호

김성보
대전광역시유성구어은동한빛아파트116동803호

이상봉
대전광역시유성구어은동한빛아파트112동1006호

윤병태
대전광역시서구월평동황실아파트113동602호

(74) 대리인 백남훈
이학수

심사청구 : 있음

(54) 열분해 신공정으로 폐폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체를회수하는 방법

요약

본 발명은 열분해 신공정으로 폐폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체를 회수하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폐폴리스틸렌을 200 ~ 300 °C 온도에서 30분 ~ 5 시간 동안 용융하여 불용성 물질을 제거하며 분자량을 조절하는 전처리 과정을 실시한 후, 스크루우를 통해 열분해 반응기에 투입하여 반응속도를 증가시킴으로써 고수율의 스티렌 단량체를 회수하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

폐폴리스틸렌, 스티렌 단량체, 열분해, 용융, 전처리, 스크루우

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 폐폴리스틸렌을 열분해하여 스티렌 단량체를 회수하는 공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 2는 본 발명(실시에 1 6)을 1차 반응속도식을 이용하여 산출한 용융온도에 따른 반응속도 상수를 나타낸 그래프이다.

[도면의 부호에 대한 간단한 설명]

1: 사출성형기 2: 용융조

3: 반응기 4: 열교환기

5: 오일저장조

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열분해 신공정으로 폐폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체를 회수 하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폐폴리스틸렌을 200 300 °C 온도에서 30분 5시간 동안 용융하여 불용성 물질을 제거하는 전처리 과정을 실시한 후 스크루우를 통해 열분해 반응기에 투입하여 반응속도를 증가시킴으로써 고수율의 스티렌 단량체를 회수하는 방법에 관한 것이다.

전자제품, 포장재, 상자, 쿠션재, 식품용접시, 냉장보존 용기 등이 폐기됨으로써, 우리나라에서만에도 매년 30 만톤 정도의 폐폴리스틸렌이 발생되고 있다. 이러한 폐폴리스틸렌은 주로 재생수지 제조, 경량 콘크리트 제조, 접착제 제조 등에 재활용되고 있다.

그러나 상기 재활용은 물리적 방법을 사용하여 재생하는 것으로 그 부가가치가 대단히 낮으며 여러번 반복 재생시에는 재활용할 수 없는 다량의 폐폴리스틸렌이 발생한다.

또한 농수산 시장이나 건축폐기물에서 배출되는 다량의 폐폴리스틸렌은 다른 폐폴리스틸렌에 비하여 청결하지 못해 물리적 재생방법을 사용하기가 곤란하다.

특히 폐폴리스틸렌은 다른 것에 비해 약 50배 이상으로 그 처리량이 많아 매립이나 물리적 재활용이 어려워 매립이나 소각 등에 의해 처리되고 있으나 소각에 의한 방법은 다이옥신 등의 환경문제를 야기하고 있다.

따라서 폐폴리스틸렌을 화학적으로 처리하는 회수방법을 통하여 스티렌 단량체 같은 원료로 회수하여 자원화 함으로써 경제성을 크게 향상시킬 수 있으며, 이는 자원의 순환이라는 측면에서 매우 가치가 있는 방법이다.

화학적 처리 방법에 의한 폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체의 회수 방법은 1997년에 니시자키(Nishizaki)에 의해 처음으로 시도되었는바, 733??K 온도에서 열분해에 의해 폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체의 약 50 % 가량이 회수가 가능하다고 보고하였다. 이러한 기술을 토대로 스티렌 단량체의 수율을 증가시키기 위하여 많은 연구자들에 의해 여러 촉매의 영향이 검토되어 많은 촉매들이 개발되어지고 있다.

그러나, 상기 개발되어진 촉매는 그 특성에 따라 부산물인 에틸벤젠, 알파메틸스틸렌, 벤젠, 톨루엔 등을 증가시켜 스티렌의 선택도를 감소시키는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 폐폴리스틸렌을 열분해 반응시키기 이전에 용융시켜 난연제나 이물질 등의 불용성 물질을 제거하는 전처리 공정을 수행하도록 하며, 특히 상기 용융시 온도와 시간의 조건을 조절하여 반응성이 좋은 분자량으로 한정된 폐폴리스틸렌을 선별하여 스크루우를 이용하여 반응기에 투입하면 반응속도가 증가되어 열분해 반응성이 향상되어진다는 것을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서 본 발명은 종래 스틸렌 단량체의 회수공정에서 부반응으로 생성되는 에틸벤젠, 알파메틸스티렌, 벤젠, 톨루엔 등의 생성을 억제시켜 고수율로 스틸렌 단량체를 회수하는 새로운 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 폐폴리스틸렌을 열분해 반응하여 스틸렌 단량체를 회수하는 방법에 있어서, 상기 열분해 반응 전에 폐폴리스틸렌을 200 ~ 300 °C 온도에서 30분 ~ 5시간 동안 용융하여 불용성 물질을 제거 및 분자량을 조절하는 전처리 과정을 수행한 후에, 200 ~ 1000 °C 온도에서 1 ~ 2 시간동안 열분해하여 폐폴리스틸렌으로부터 스틸렌 단량체를 회수하는 방법을 그 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폐폴리스틸렌으로부터 스틸렌 단량체를 회수하는 열분해 반응 이전에 전처리 과정으로서 용융하는 과정을 실시하여 불용성 물질을 제거하고 폐폴리스틸렌의 분자량을 반응성이 좋게 한정하였으며, 그리고 상기 전처리 과정을 거친 폐폴리스틸렌을 스크루우를 이용하여 반응기에 투입하여 반응속도를 향상시켜 종래 스틸렌 단량체의 회수공정에서 부반응으로 생성되는 에틸벤젠, 알파메틸스티렌, 벤젠, 톨루엔 등의 생성을 억제시킴으로써 회수되는 스틸렌 단량체의 수율을 증가시키는 회수방법에 관한 것이다.

첨부도면 도 1은 본 발명에 따른 스틸렌 단량체의 회수하는 공정을 개략적으로 나타낸 공정도로서, 도 1을 중심으로 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

도 1의 장치는 사출성형기(1), 용융조(2), 반응기(3), 열교환기(4), 오일저장조(5)로 구성된다. 상기와 같이 구성된 장치를 이용하여 스틸렌 단량체를 얻는 공정을 살펴보면, 폐폴리스틸렌을 사출성형기(1)에 의해 약 3 cm 이하의 크기로 파쇄하여 용융조(2)에 투입하는 단계; 상기 투입된 폐폴리스틸렌을 200 ~ 300 °C 온도에서 30분 ~ 5시간 동안 용융하여 불용성 물질을 제거 및 분자량을 한정하는 단계; 상기 단계에서 용융된 폐폴리스틸렌을 스크루우를 이용하여 반응기(3)에 투입하고 200 ~ 1000 °C 온도에서 1 ~ 2 시간동안 열분해하는 단계; 및 상기 분해된 기체를 열교환기(4)를 통해 액화시켜 얻어진 오일을 오일저장조(5)에서 수집하는 단계로 이루어진다. 이때, 열분해 과정 중에 생성되는 스틸렌 혼합물이 쉽게 배출되기 위하여 질소를 30 ml/min의 유량으로 반응기(3)내에 공급하였다.

특히, 본 발명은 폐폴리스틸렌을 용융시켜 난연제나 이물질 등의 불용성 물질을 제거하고, 또한 적절히 용융온도와 용융시간을 조절하여 반응성이 좋은 분자량으로 한정된 폐폴리스틸렌을 열분해 반응기에 투입하여 반응성을 증가시키는데 그 특징이 있다. 상기 용융시키는 조건은 200 ~ 300 °C 온도에서 30분 ~ 3시간으로 하는 것이 바람직하며, 만일 용융온도가 200 °C 미만이면 용융이 거의 되지않아 주입에 어려움이 있으며 350 °C를 초과하면 열분해반응이 진행되어 가스가 발생하는 문제가 있으며, 용융시간이 30분 미만이면 분자량 조절이 어려우며 5시간 초과하면 폴리스틸렌의 절단반응이 초과 진행되어 분자량이 크게 감소하여 반응성이 크게 저하하는 문제가 있다. 상기의 용융온도와 용융시간의 조절로 반응기에 투입되는 폐폴리스틸렌은 반응성이 좋은 90,000 ~ 200,000의 분자량을 가진다. 열분해 반응되는 폐폴리스틸렌의 분자량이 90,000 미만이면 스틸렌으로의 열분해 반응속도가 저하되며 200,000을 초과하면 최적분자량 보다 반응성이 저하되는 문제가 있다.

그리고, 본 발명에 있어서 상기와 같이 전처리 과정을 거친 폐폴리스틸렌은 스크루우 형태의 주입기와 분자량 조절조 및 상기 분자량 조절조를 통해 증류물을 냉각·응축할 수 있는 냉각기가 부착된 2 ℓ 용량의 연속흐름탱크교반(CSTR)의 반응기를 사용하여 150 ~ 300 rpm 회전속도로 교반하며 반응을 실시한다. 상기 열분해 반응시 반응조건은 200 ~ 1000 °C 온도에서 1 ~ 2 시간으로 하는 것이 바람직하며, 만일 200 °C 미만이면 열분해 반응이 진행되지 않는 문제가 있고, 1000 °C를 초과하면 스틸렌이 열분해 되어 가스로 전환되어 스틸렌의 선택도가 크게 저하되는 문제가 있으며, 열분해 시간이 1 시간 미만이면 반응시간이 충분하지 않아 스틸렌 단량체의 회수량이 적으며, 2 시간을 초과하면 에너지 소비를 크게 함으로 생산성이 저하되는 문제가 있다.

이와 같이, 본 발명은 열분해 반응전에 용융하는 전처리 공정과 반응기에 스크루우를 이용하여 투입하는 공정의 수행으로 용융에 의해 불용성 물질이 제거되고, 반응성이 좋게 한정된 분자량의 폐폴리스틸렌을 사용하여 반응속도를 증가시켜 수율을 높임으로써, 스틸렌 단량체의 회수율을 높이는 효과를 가진다.

이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

본 발명에 사용된 폐폴리스틸렌은 가락동 농수산시장 중심에서 수거되는 감용 잉곳(Ingot)의 파쇄물을 이용하였으며,

상기 파쇄물 입자는 3 cm 이내의 불규칙 한 크기를 가지고 있다.

페폴리스틸렌을 사출성형기(1)에 의해 약 3 cm이하 크기로 파쇄하여 일정 속도로 용융조(2)에 투입하였다. 투입된 페폴리스틸렌을 300 °C의 온도에서 3 시간동안 용융하여 불용성 물질을 제거하였고, 분자량이 94,000에 도달하였다. 상기에서 얻어진 페폴리스틸렌을 스크루우를 이용하여 반응기(3)에 투입하여 1시간 동안 200 rpm의 회전속도로 반응물을 교반하며 380 °C에서 열분해하여 얻어진 분해된 기체를 열교환기(4)를 통하여 액화시켜 얻어진 오일을 오일 저장조(5)에서 수집하였다. 이때, 열분해 과정 중에 생성되는 스티렌 혼합물이 쉽게 배출되기 위하여 질소를 30 ml/min의 유량으로 반응기(3)내에 공급하였으며, 투입되는 페폴리스틸렌의 양은 얻어지는 오일의 양과 동일하게 공급하였다.

상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며, 상기의 페폴리스틸렌 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

실시예 2

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융온도를 280 °C로 대신하여 분자량이 119,000인 페폴리스틸렌을 얻어 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며 상기 페폴리스틸렌의 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

실시예 3

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융온도를 250 °C로 대신하여 분자량이 134,000인 페폴리스틸렌을 얻어 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며 상기 페폴리스틸렌의 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

실시예 4

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융온도를 235 °C로 대신하여 분자량이 98,000인 페폴리스틸렌을 얻어 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며 상기 페폴리스틸렌의 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

실시예 5

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융온도를 220 °C로 대신하여 분자량이 164,000인 페폴리스틸렌을 얻어 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며 상기 페폴리스틸렌의 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

실시예 6

실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융온도를 200 °C로 대신하여 분자량이 180,000인 페폴리스틸렌을 얻어 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였으며 상기 페폴리스틸렌의 분자량에서 얻은 결과를 1차 반응 속도식에 대입하여 도 2에 나타내었다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

비교예

실시에 1과 동일하게 실시하되, 상기 용융시키는 과정 없이 폐폴리스틸렌을 반응기에 직접 투입하여 반응을 실시하였다. 상기 생성되는 오일은 메스실린더를 사용하여 시간에 따른 부피를 측정하여 열분해 정도를 관찰하였다. 또한 상기 방법에 의해 얻어진 생성물의 분석은 모세관 컬럼(HP-1, 25 m × 0.2 mm × 0.11 μm, Crosslinked 5 % PH ME 실록산)이 장착된 GC/FID(DONAM 기기)를 사용하여 이를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	분자량	용융조건		오일의 성분 (중량%)					
		온도 (°C)	시간 (hr)	스틸렌	알파메틸 스틸렌	톨루엔	벤젠	에틸벤젠	다이머 이상
실시에 1	94,000	300	3	66.70	4.63	1.98	0.11	1.56	25.02
실시에 2	119,000	280	3	66.41	3.85	2.82	0.12	1.50	25.03
실시에 3	134,000	250	3	69.19	2.47	0.95	0.12	0.34	26.95
실시에 4	150,000	235	3	67.85	3.61	1.67	0.12	0.86	26.00
실시에 5	164,000	220	3	64.57	4.37	1.71	0.15	1.55	27.65
실시에 6	180,000	200	3	62.96	5.03	2.00	0.13	2.15	27.73
비교예	200,000	-	-	62.86	5.09	2.05	0.15	2.25	27.60

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 용융 과정을 실시하고, 반응성이 좋은 분자량의 폐폴리스틸렌을 스크루우를 이용하여 반응기에 투입하여 열분해 반응시킨 실시예 1 ~ 6은 직접 열분해 반응기에 투입하여 열분해 반응시킨 비교예에 비해 회수되는 오일 중에 스틸렌 단량체의 함량이 높아 고수율로 스틸렌 단량체를 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 1 ~ 6의 각 용융온도에 따른 반응속도 상수를 나타낸 도 2를 살펴보면, 반응속도 상수는 평균 0.02 ~ 0.07 정도였고 실시예 4의 250 °C에서 약 0.07의 최고값을 나타내었다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 열분해 반응전에 용융하는 전처리 공정과 반응기에 스크루우를 이용하여 투입하는 방법의 수행으로 용융에 의해 불용성 물질이 제거되고, 반응성이 좋게 한정된 분자량의 폐폴리스틸렌을 사용하여 반응속도를 증가시켜 반응성을 증가시키며 스틸렌 단량체의 회수공정에서 부반응으로 생성되는 에틸벤젠, 알파메틸스틸렌, 벤젠, 톨루엔 등의 생성을 억제시켜 회수되는 스틸렌 단량체의 수율을 높이는 효과를 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폐폴리스틸렌을 열분해 반응하여 스틸렌 단량체를 회수하는 방법에 있어서,

1) 사출성형기(1)에서 폐폴리스틸렌을 파쇄하여 용융조(2)에 투입하는 단계;

2) 상기 폐폴리스틸렌을 200 ~ 300 °C 온도에서 30분 ~ 5시간 동안 용융하여 불용성 물질을 제거 및 분자량을 조절하는 단계;

3) 상기 용융된 폐폴리스틸렌을 스크루우를 이용하여 반응기(3)에 투입하고

200 ~ 1000 °C 온도에서 1 ~ 2 시간동안 열분해하는 단계; 및

4) 상기 열분해된 기체를 열교환기(4)를 통해 액화시켜 얻어진 오일을 오일

저장조(5)에서 수집하는 단계가 포함되는 것을 특징으로 하는 폐폴리스틸

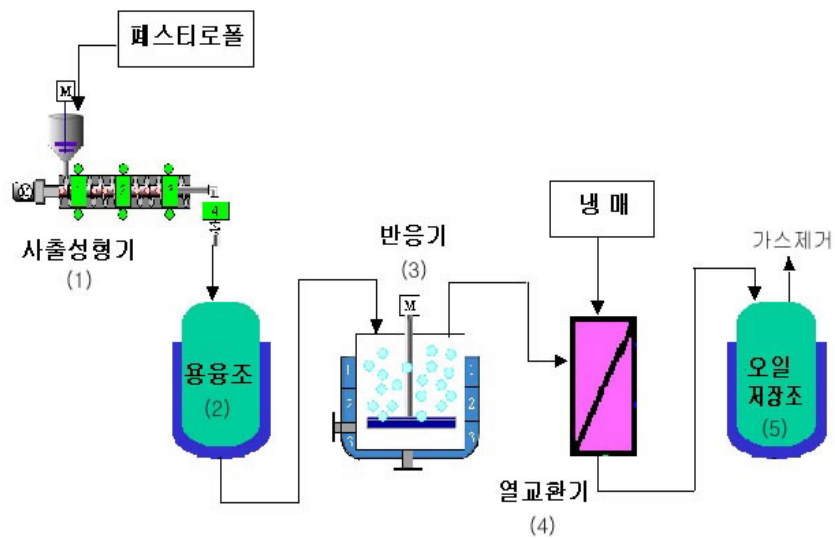
렌으로부터 스티렌 단량체의 회수 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 반응조(3)에 투입된 페폴리스틸렌의 분자량은 90,000 200,000인 것을 특징으로 하는 페폴리스틸렌으로부터 스티렌 단량체의 회수 방법.

도면

도면1



도면2

