

## 고형 고분자의 열분해 공정에서 분해생성물의 성분인식

김원일 · 김형진\* · 윤용수 · 홍인권

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*김포대학 환경토목과

## Identification of Pyrolytic Products of Solid Polymer(SBR) in Thermal Degradation Process

Won Il Kim, Hyung Jin Kim\*, Yong Soo Yoon and In Kwon Hong

*Department of Chemical Engineering, Dankook University*

Yongsan-gu Hannam-dong San 8, Seoul 140-714, Korea

*\*Department of Environmental & Civil Engineering, Kimpo College*

Wolgot-myun Ponaeri San 14-1, Kimpo, Kyunggi-do 415-870, Korea

There was a rapid increase in the amount of used tires and large quantity of used tire is causing environmental, health, and disposal problems. The thermal degradation process is one of the waste tire treatment methods. In this study, the solid type polymer styrene-butadiene rubber(SBR) of main component of tire was pyrolyzed by this process. The process variables here were final temperature and heating rate. The oils of SBR, which is by-product of thermal degradation process, were trapped in a series of cooling trap and identified off-line by GC/MSD. The results showed that the oil yield increased with increasing final pyrolysis temperature and a 86% of oil products was obtained at a final temperature of 700°C and a heating rate of 20 °C/min. The oil yield did not change significantly with heating rates but the influence of heating rates showed an increase in the aromatic content of the oil with increasing heating rate, with a decrease in aliphatic content. The polycyclic aromatic hydrocarbons such as naphthalene, indene and azulene were identified in significant concentrations. Styrene was identified as a major component of the oils, representing 19 wt.% to 32 wt.% total oil with increasing heating rates at 700°C.

**Key words** : Styrene-Butadiene Rubber(SBR), Thermal degradation process, Pyrolytic oil, Polycyclic aromatic hydrocarbons

### 1. 서 론

자연상태에서 분해되지 않는 고분자 폐기물의 양이 나날이 증가함에 따라 환경문제에 대한 우려가 높아지고 있다. 이 중 페타이어는 고분자 폐기물 중 단일 품목으로는 가장 발열량이 높은 물질로서 단독으로 발생되므로 수거도 용이한 편이다. 이러한 페타이어를 줄이기 위한 방법으로 원료로의 재사용과 매립, 소각 등이 있는데 재사용은 극히 제한된 부분에서만 가능한 방법이며 매립하는 방법은 국토의 면적이 좁은 나라들은 현실적으로 불가능한 방법이다. 또한 소각하는 방법은 소각시 발

생하는 부식성 유독가스가 2차 환경오염을 일으킬 수 있다.<sup>1-3</sup> 근래에 와서 타이어를 이용한 열분해 공정이 주목을 받고 있는 이유가 여기에 있다. 열분해란 원료물질을 산소와 접촉이 없는 고온 상태에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 얻는 방법이다. 또한 반응 후 분해 잔류물을 이용하여 여러 처리공정을 거친 후 카본블랙과 활성탄으로도 사용이 가능하다. 현재 유럽과 일본 등의 여러 나라에서는 이러한 열분해 기술들이 많이 연구되고 있으며 국내에서도 페타이어, 폐플라스틱, 폐윤활유 등을 이용한 열분해 기술이 많이 연구되고 있다. 이러한 열

분해 기술은 환경적 측면뿐만 아니라 가용 에너지 회수 측면에서도 많은 발전 가능성이 남아있는 분야이다.

따라서 본 연구에서는 고분자 폐기물의 일반 열분해 공정에 앞서 타이어에 주원료로 이용되며 각종 고무 제품의 원료인 SBR을 TA(thermal analyzer)를 이용하여 열적 특성을 관찰하고, 생성오일의 GC-MSD 분석 결과를 토대로 하여 생성물의 특성을 관찰하여 열분해 생성오일의 수율 변화에 대한 최적 조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험

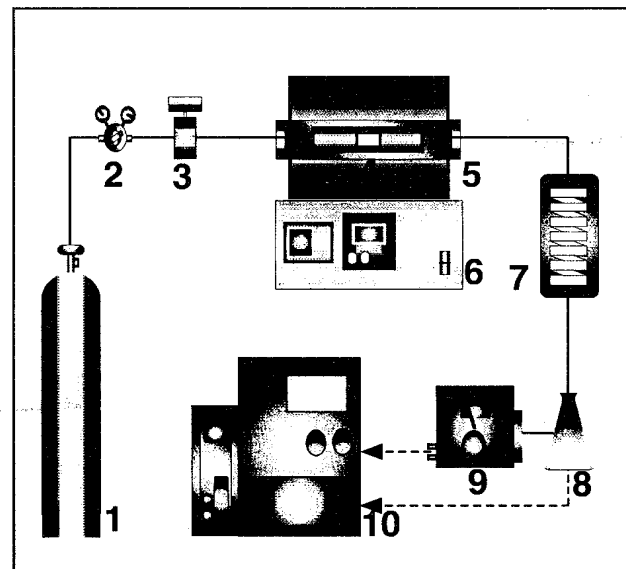
### 2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 금호석유화학의 제품 중에서 SBR 1500 series를 사용하였는데 이는 styrene을 23.5% 함유하고 있으며, 안료 없이 낮은 온도에서 중합된 것이다. 또한 SBR은 실험에 사용되기 전에 70°C로 유지된 오븐에서 일주일 이상 보관하여 수분에 의한 영향을 배제한 후 사용하였다. 또한 크기 및 형상에 따른 효과를 일정하게 유지하기 위하여 일정 크기의 정사각형 형태를 사용하였다.

### 2.2. 열분해 실험장치

열분해 공정에 대한 기본적인 분석으로서 TA를 이용하여 온도변화에 따른 무게의 변화를 측정하였다. 분석에 사용된 기기는 TA Instruments사의 SDT 2960을 사용하여 30~700°C 사이에서 열분석이 수행되었으며, 가열 속도를 5, 10, 15, 20 °C/min으로 변화시키면서 실험을 반복하였다. SBR을 열분해시키기 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 반응기로 수평 관형 전기로를 사용하였으며, 부피가 249.3 ml인 수평형 반응기는 외경이 2.54 cm이고 길이가 65 cm인 저압용 sus tube로 제작하였다. 알루미늄으로 제작된 boat에 SBR을 충전하고, 시료의 연소를 방지하기 위하여 고순도 질소를 60 ml/min의 유량으로 흘려서 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗부분

에 열전대를 위치시켜 측정하였으며, 온도제어기는 PID 제어기(HY-P100, Hanyoung Electronic Co., LTD.)를 사용하여  $\pm 5K$  범위에서 사용하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 생성물의 응축을 방지하기 위하여 가열 테이프를 이용하여 반응기의 온도와 동일하게 유지하는 한편, 최대 온도는 673.15K로 유지시켰다. 냉각부는 얼음을 채워 273.15 K로 유지시켰다.



- |                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| 1. Cylinder       | 2. Forward Pressure Regulator |
| 3. Metering Valve | 4. Boat                       |
| 5. Furnace        | 6. Temperature Controller     |
| 7. Cooling Trap   | 8. Vessel                     |
| 9. Wet Gas Meter  | 10. GC-MSD                    |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for pyrolysis of SBR.

열분해시 boat의 모양 및 반응기 내에서의 위치 등에 따라 열전달의 효과가 현저하게 나타나므로 이들을 동일한 조건으로 설정하고 분해반응을 진행시켰다. SBR 3g을 정량하여 boat에 적재하고, 측정 온도의 오차를 최소화하기 위하여 열전대를 boat에 최대한 밀착시켜 측정하였다. 가열 속도를 10, 20, 40, 80 °C/min으로 선정하고 각 조건별로 온도를 700 °C까지 승온한 후 2시간 유지하여 반응을 종결시켰다. 액상 생성물의 수율은 반응이 완결된 후 응축부에 생성된 생성물을 얻어 실험기로 측정하여 얻었으며, 기상 생성물의 수율은 초기 적재

된 SBR에서 액상 생성물의 무게와 반응기 내에 잔류한 양을 뺀 값으로 측정하였다. 액상 생성물의 분석은 GC/MSD(HP 5890 series II/HP 5972 series, Hewlett Packard Co.)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시료의 열분석

SBR을 직접 열분해 공정에 도입하기 전에 시료의 열적 거동을 사전에 인지함으로써 실험의 범위와 결과의 이해를 돕기 위하여 TGA/DTG 분석을 실시하였다. Fig. 2는 SBR의 가열 속도에 따른 무게감량의 정도를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 가열 속도가 증가함에 따라 전환율이 낮아짐을 알 수 있다. 다시 말하면 가열 속도의 증가에 따라 열분해 속도가 지연됨을 알 수 있는데 이는 가열 속도의 증가에 따라 반응시간이 감소하기 때문이다. 특히 분해가 세 단계로 나뉘어 진행됨을 알 수 있는데 이는 SBR이 styrene, butadiene 및 다른 첨가제에 의해 중합되었기 때문이다. SBR의 최대 전환속도는 가열 속도가 10 °C/min일 때 460.77°C에서 나타나며, 그 때의 전환율은 14.64%였다.

#### 3.2. 생성물의 수율 변화

최종 온도를 700°C로 고정하였을 때 열분해 공정에 의한 SBR의 액체, 고체, 기체 생성물의 가열 속도에 따른 수율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 액체 생성물은 65~86%의 수율을 보였고 기체 생성물은 14~35% 정도의 수율을 나타내었으며 char의 생성은 거의 없었다. 특히, 가열 속도가 20 °C/min일 때 액상 생성물의 수율은 86%로 최대값을 보인 반면 기상 생성물의 수율은 14%이었다. 이로부터 열분해 경우 액상 수율을 높이기 위해서는 최적의 가열 속도가 존재함을 알 수 있었다. 일반적으로 가열속도가 증가하면 생성된 휘발분이 보다 저분자의 가스로 이차 분해될 기회가 작아지기 때문에 오일의 수율이 증가하지만 가열 속도가 너무 빠르면 충분한 분해가 이루어지지 않기 때문에 오히려

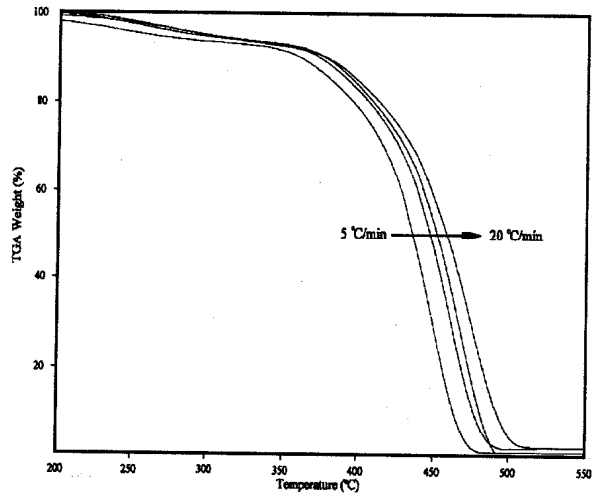


Fig. 2. Thermograms of SBR degraded in  $N_2$  with heating rates.

오일의 수율은 감소하는 것으로 나타났으며, 가열 속도에 따른 생성 오일의 수율의 변화는 20 °C/min의 경우가 가장 높은 것으로 나타났다.

최종 온도 변화에 따른 생성물의 수율을 Fig. 4에 나타내었는데 SBR의 열분해 경우 최종 온도가 300°C에서는 액상과 기상 생성물의 수율이 아주 적게 나타났는데 이는 SBR의 분해가 거의 이루어지지 않은 것으로 보이며, 최종 온도가 400°C 이상에서는 char의 생성이 거의 없는 것으로 나타나는데 이로부터 최종 온도가 400°C 이상에서 SBR의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 또한 최종 분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 그러나 700°C에서 액상 생성물의 수율이 최대값을 보이다가 700°C 이상에서는 액상 생성물의 수율이 약간 감소함을 보이는데 이는 상대적으로 저온에서는 탄화수소가 완전히 분해되지 않고 상대적으로 고온에서는 분해가 활발히 진행되어 액상 생성물의 수율이 감소하는 대신 기상 생성물의 수율이 높아지기 때문인 것으로 생각된다. 이로부터 타이어의 열분해에 있어서 최종 온도를 설정하는 데에도 최적 조건이 존재함을 알 수 있다.

#### 3.3. 분해반응 후 분자량의 변화

SBR의 열분해 공정에서 가열 속도를 20 °C/min

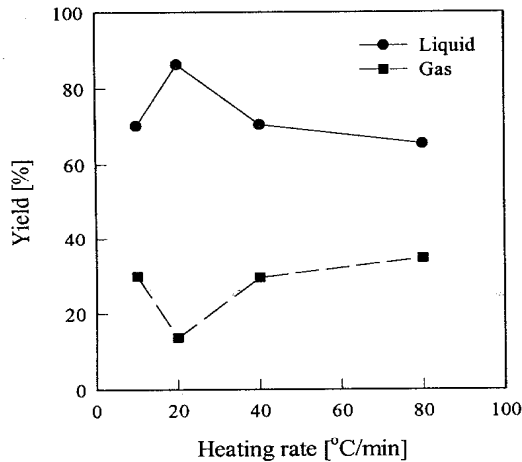


Fig. 3. Yield of pyrolytic products with heating rates in SBR pyrolysis.

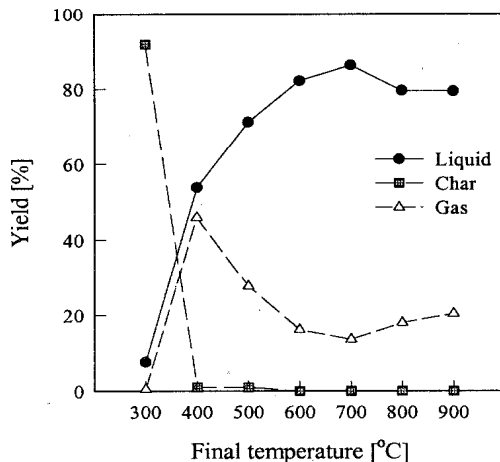


Fig. 4. Yield of pyrolytic products with final temperature in SBR pyrolysis.

으로 고정하였을 때 열분해 온도에 따른 액상 생성물의 분자량과 분산도를 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타나는 것처럼 SBR 1502의 열분해 후 생성된 액상 생성물의 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 700~2500, 1300~2900으로 나타났으며, 분산도는 1.11~1.99의 범위에서 나타났다. 석유의 분자량과 비교해 보면 경유(light fuel oil)는 50~900의 분자량 범위를 갖으며, 경질중유(heavy fuel oil)는 50~10,000 정도의 분자량 범위를 갖는다. 따라서 SBR의 열분해에서 생성된 액상 생성물은 경질중유와 비슷한 분자량 범위를 가지며 따라서 증류온도 범위도 경질중유와 유사할 것으로 예측된다.

또한 SBR의 열분해시 가열 속도에 따른 액상

생성물의 분자량과 분산도 변화를 Table 2에 나타내었다. SBR 1502의 분해 경우 무게평균 분자량과 수평균 분자량은 가열 속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 가열 속도가 증가함에 따라 반응시간이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 분산도의 경우 가열 속도가 20 °C/min일 때 1.6으로 가장 낮게 나타났다.

Table 1. The Molecular weight and polydispersity (Pd) of pyrolytic oil with final temperature at a heating rate of °C/min.

	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
$\overline{M}_n$	2342	740	2057	2486	1644	2220	712
$\overline{M}_w$	2874	1473	2280	2768	2372	2529	1307
Pd	1.23	1.99	1.11	1.11	1.44	1.14	1.84

Table 2. The Molecular weight and polydispersity of pyrolytic oil with various heating rate up to 700°C.

	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	80 °C/min
$\overline{M}_n$	1455	1644	1144	1771
$\overline{M}_w$	2047	2372	2258	2358
Pd	1.41	1.44	1.97	1.33

### 3.4. 분해반응 생성물 고찰

SBR과 같은 고무 화합물은 열에 의하여 고분자의 결합이 끊어지고 작은 분자량을 가진 단량체 형태의 탄화수소로 전환하는데 주로 탄소수 10 이하의 화합물로 이루어진다. 열분해 공정에 의한 액체 생성물은 탄소수 5 이상의 오일 형태로 생성되며, 기체 생성물은 탄소수 4 이하의 기체로 이루어진다.<sup>4,6</sup> SBR이 분해됨에 따라 비교적 불안정한 2급 탄소 부분의 결합이 쉽게 파괴되면서  $\beta$ -scission에 의하여 지방족 부분과 방향족 부분으로 분해된다.<sup>7</sup> 분해 후 분자들 상호간에 그리고 분자 내부에서 라디칼 전달에 의한 전파 단계를 거쳐서 불균등화 반응에 의하여 반응이 종결된다. Trimethylhexane은 단일 사슬로서 3 개의 methyl기가 존재하는데 이것은 aromatic group의 이성화 반응 후 수소화

**Table 3.** Composition of Pyrolytic oil analyzed by GC-MS Analysis.

Rank	Compound	Heating Rate[°C/min]			
		10	20	40	80
1	benzene	0.287			0.798
2	toluene	17.247	17.815	7.139	12.711
3	2,5-dimethyl-1,3-hexadiene	0.463			
4	4-ethenyl-cyclohexene	3.257	6.221	3.709	5.768
5	ethyl-benzene	13.688	11.339	8.754	8.088
6	styrene	25.896	29.374	28.444	31.772
7	2,4-dimethyl-2,3-heptadiene-5-yne		0.875		
8	(1-methylethyl)-benzene	0.686			
9	cyclopropyl-benzene	2.057			
10	1-propenyl-benzene	2.887	1.761	1.754	1.460
11	2-methyl-3-methylene-1-hepten-5-yne			0.396	
12	propyl-benzene	3.696	3.481	2.798	2.162
13	1-ethyl-4-methyl-benzene				
14	(1-methylethenyl)-benzene	6.205	5.270	5.557	4.280
15	indene		0.932	2.460	
16	butyl-benzene		2.090	2.041	1.392
17	1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene			0.348	
18	1,5-diethenyl-3-methyl-2-methylene-cyclohexane				0.334
19	1-ethenyl-2-methyl-benzene	1.441	0.643	3.611	1.535
20	1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl)bis-benzene		1.622		1.453
21	2,3-dihydro-indene		1.203	0.794	
22	1-methyl-2-phenyl-cyclopropane		0.750		
23	1-propynyl-benzene	0.942			2.654
24	pentyl-benzene		2.798		
25	(2-methyl-1-propenyl)-benzene	0.510			0.956
26	2-ethenyl-1,3-dimethyl-benzene			0.829	0.944

(hydrogenation) 반응에 의해 생성된 것으로 생각된다. Heptane은  $\beta$ -scission에 의해 생성된 지방족 라디칼이  $\alpha$ -scission에 의해서만 탄소수가 7인 사슬이 생성되며 수소화 반응에 의해 탄소수가 증가된다. 이러한 수소화 반응은 축중합(poly condensation) 반응과 탄화(coking)의 증거이며 2차 기상반응을 보여준다.<sup>4</sup> Cyclooctatetraene은 고리화에 의해서, tetra-methylcyclopropane은 고리화 후 수소화 반응에 의해서만 생성된다. Styrene은 aromatic group의  $\alpha$ -scission에 의해서, ethylbenzene은 styrene

의 수소화 반응에 의해서, 그리고 toluene은 수소화 반응과  $\beta$ -scission에 의해 생성된  $\text{ArCH}_2\cdot$ 에 의하여 생성된 것이다.<sup>7</sup> 또한 xylene은 toluene 등의 transalkylation에 의해 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 5~8은 SBR 열분해 공정에서 최종 온도가 700°C일 때 가열 속도에 따른 액상 생성물에 대한 GC-MSD 분석결과를 나타낸 total ion chromatogram이다. 가열 속도에 따른 액상 오일의 조성을 Table 3에 나타내었고 가열 속도에 따라 조성의 차이는 있지만 생성물의 대부분은 benzene 화합물로 나타났

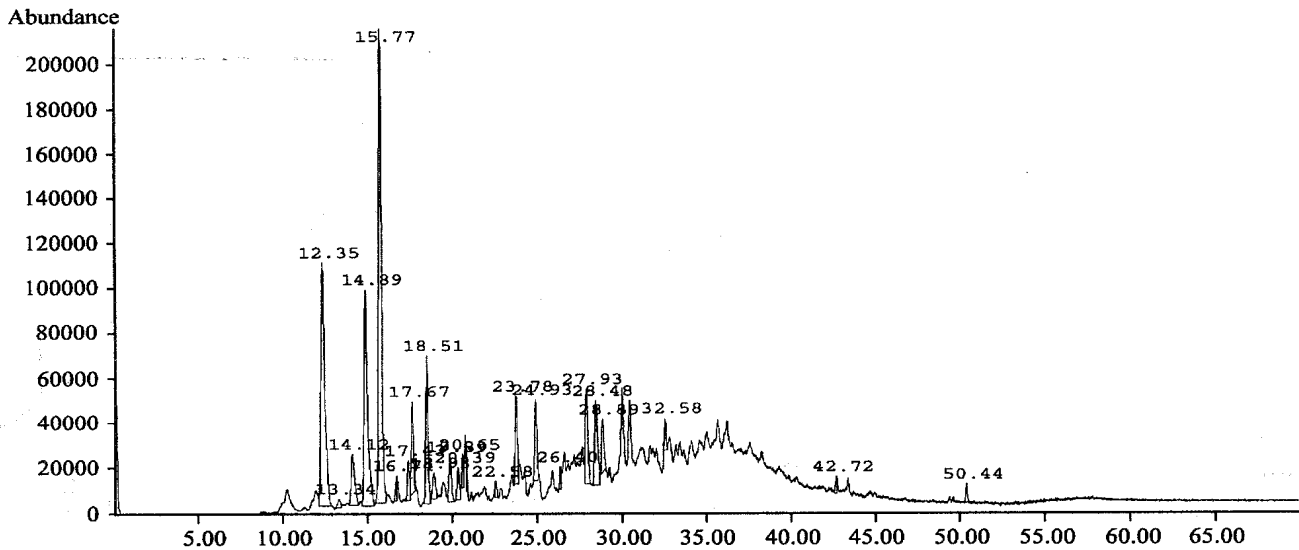


Fig. 5. Chromatogram of SBR pyrolysis products with 10°C/min up to 700°C.

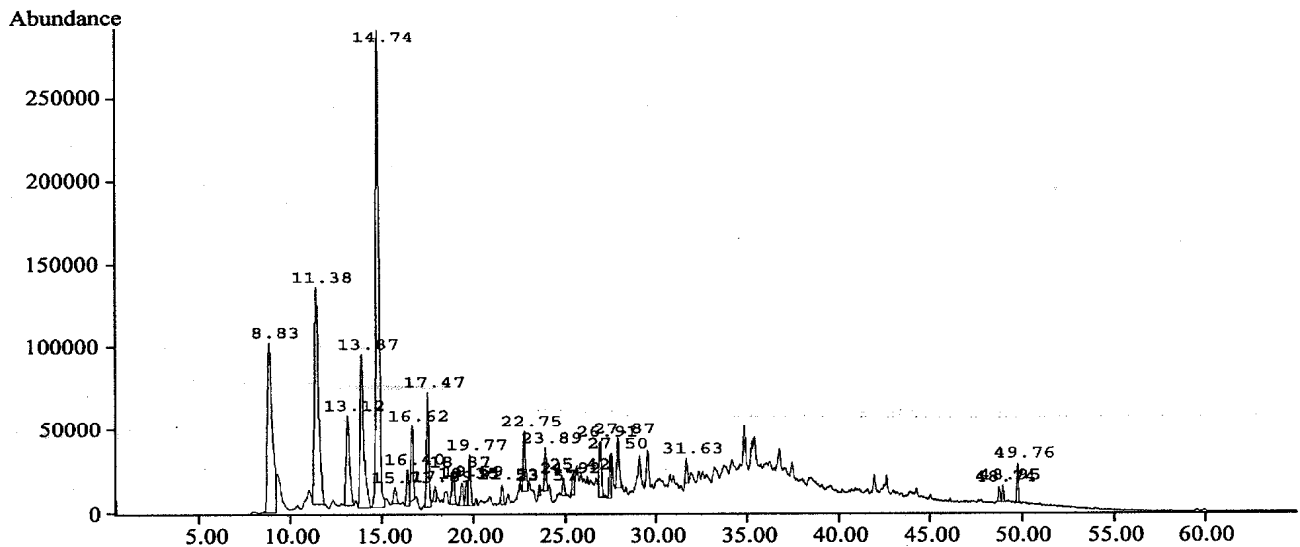


Fig. 6. Chromatogram of SBR pyrolysis products with 20°C/min up to 700°C.

으며 0.3%까지의 면적 백분율을 고려하면 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났다. 열분해 온도가 증가할수록 지방족(aliphatics)의 수율은 감소하는 반면 방향족(aromatics)의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 Lucchesi와 Maschio,<sup>8</sup> Kamonsky와 Sinn,<sup>9</sup> Cypres와 Bettens,<sup>10</sup> Wolfson<sup>11</sup> 등의 연구 결과와도 일치함을 알 수 있으며, 이러한 경향은 Diels-Alder 반응 메커니즘에 기인하는 것으로 생각된다. 높은 온도에서 무거운

alkene류가 C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>의 가벼운 alkene류로 분해된 후 탈수소화 반응을 통해 butadiene과 같은 di-alkene류를 형성하며, butadiene은 ethene, propene과 결합하여 Diels-Alder 반응에 의해 benzene, toluene, ethylbenzene, styrene과 같은 방향족 화합물을 형성한다. 이로부터 분자량이 높은 다환 방향족 화합물은 방향족 화합물과 olefin의 결합에 의해 형성된다. 또한 반응기 내의 체류시간이 증가할수록 다환 방향족 화합물의 수율도 증가함을 확인할 수 있다.

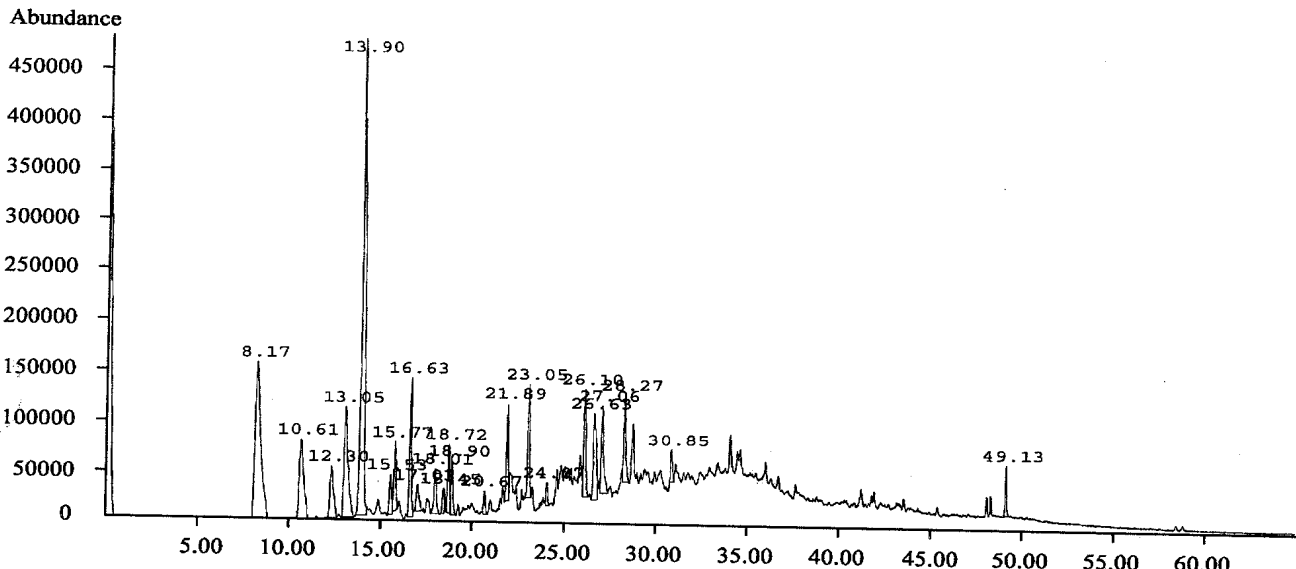


Fig. 7. Chromatogram of SBR pyrolysis products with 40°C/min up to 700°C.

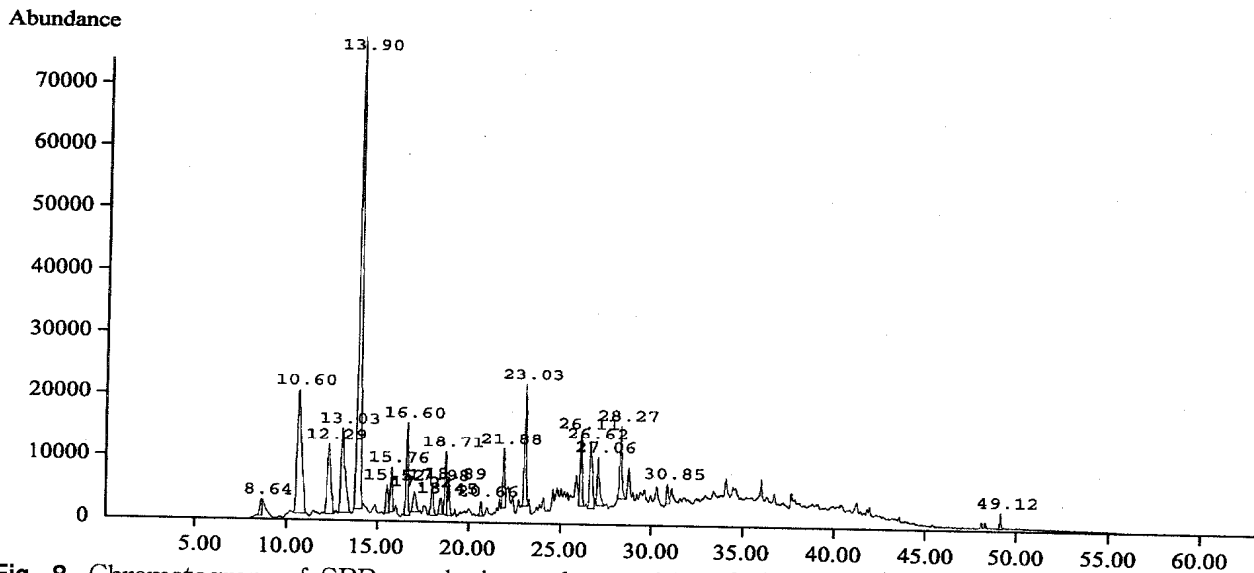


Fig. 8. Chromatogram of SBR pyrolysis products with 80°C/min up to 700°C.

#### 4. 결 론

고형 고분자 형태의 SBR을 열분해 공정을 이용하여 분해반응을 수행하고 반응 생성물의 성분인식을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열분해 공정에서 가열 속도에 따른 생성오일의 수율의 변화는 65~86%를 나타내었으며, 가열 속도가 20 °C/min일 때 86%로 가장 높

은 값을 나타내었다.

2. 가열 속도가 20 °C/min일 때 최종 온도에 따른 생성오일 수율의 변화는 300°C일 경우에는 10% 이하로 나타났으며, 700°C에서 가장 높은 수율을 보였다. 또한 700°C 이상에서는 탄화수소의 분해로 인하여 생성오일의 양이 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 생성오일의 수평균 분자량은 700~2500, 분산도는 1.11~1.91로 나타났으며 이로부터 생성

오일의 분자량이 경질중유와 비슷한 분자량 범위를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

4. 생성오일의 대부분은 benzene 화합물로 나타났다으며 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. D. C. Kim, D. H. Shin and H. Y. Jung, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **1995**, 4, 12-15.
2. K. H. Kim, J. K. Roh and K. O. Yoo, *Wastes Engineering Society*, **1996**, 13, 329.
3. P. T. Williams, S. Besler and D. T., Taylor, *J. of Inst. of Energy*, **1995**, 68, 11-21.
4. P. T. Williams, S. Besler and Taylor, D. T., *Fuel*, **1990**, 69, 1474-1482.
5. I. M. Salin and J. C. Seferis, *J. Applied Polym. Sci.*, **1993**, 47, 847-856.
6. V. K. Rao and M. F. Bardon, *Combustion and Flame*, **1995**, 102, 219-225.
7. P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini and G., Audisio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1624-1629.
8. A. Lucchesi and G. Maschio, *Conservation & Recycling*, **1993**, 6(3), 85-90.
9. W. Kaminsky and H. Sinn, "Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tyres using a Fluidised Bed Process", in Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass(Eds. Jones, J. L. and Radding, S. B.), *ACS Symposium Series 130*, **1980**, American Chemical Society Publishers, Washington DC, USA.
10. R. Cypres, and B. Bettens, "Production of benzoles and active carbon from waste rubber and plastic materials by means of pyrolysis with simultaneous post-cracking", in Ferrero, G. L. Maniatis, K. Buekens, A. Bridgwater, A. V. (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*, **1989**, Elsevier Applied Science, London.
11. D. E. Wolfson, J. A. Beckman, J. G. Walters, Bennett, D. J., "Destructive distillation of scrap tyres", *US Dept. of Interior Bureau of Mines Report of Investigations*, **1969**, 7302.