

## Aspen Plus에 의한 파수지열분해반응기의 모의

김명, 김성민, 정승호

최근 세계적으로 폐설물의 효과적리용과 환경보호문제가 중요하게 제기되면서 파수지를 회수리용하는데 큰 관심이 돌려지고있으며 특히 그것을 열분해하여 휘발유, 디젤유를 비롯한 대용연료를 얻기 위한 연구[1-4]에 초점이 집중되고있다.

파수지열분해에 의한 대용연료생산공정을 최적화하고 능력을 향상시키기 위하여서는 열분해반응온도와 시간을 비롯한 공정변수들이 열분해공정에 어떤 영향을 미치는가를 밝혀야 한다.

파수지열분해반응에 미치는 여러 인자들의 영향에 대한 연구[1, 3, 4]는 실험적인 규모에서는 진행되었으나 공정모의의 견지에서는 진행되지 못하였다.

우리는 화학공정모의프로그램 Aspen Plus를 리용하여 한주기당 100kg 파수지처리능력의 반련속식열분해공정을 모의하였다.

### 1. 공정흐름도작성 및 모의조건의 설정

Aspen Plus에 의한 반련속식파수지열분해공정의 모의흐름도는 그림 1과 같다.

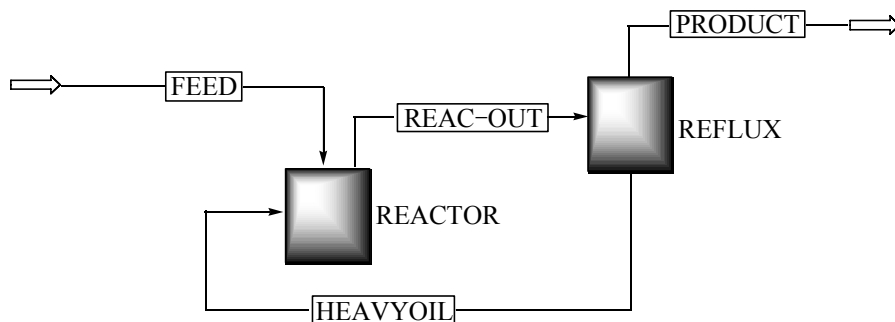


그림 1. Aspen Plus에 의한 반련속식파수지열분해공정의 모의흐름도

실지 파수지열분해공정에서는 반응기안에서 생성물의 일정한 량이 환류되며 생성물은 기상으로만 배출되는것을 고려하여 모의흐름도는 열분해반응부분과 환류부분으로 구성하였다.

원료흐름(FEED)은 열분해반응기(REACTOR)로 불련속적으로 들어가며 반응생성물은 기액분리기(REFLUX)에서 기상과 액상으로 분리되며 액상은 열분해반응기로 되돌아오며 기상은 생성물로 배출된다.

#### 1) 성분규정

파수지열분해반응과정에 나오는 생성물의 종류는 수십여가지이며 이 모든 생성물을 개별적으로 고찰하는것은 매우 힘들므로 편리상 모의계산에 리용되는 성분을 크게 네가지 즉 미응축가스, 휘발유류분, 디젤유류분, 파수지로 나누어 고찰하였으며 매 성분들의 평

균분자량을 고려하여 미응축가스로는  $C_3H_6$ , 휘발유류분으로는  $C_8H_{16}$ , 디젤유류분으로는  $C_{16}H_{32}$ , 파수지로는 폴리프로필렌(PP)을 설정하였다.

## 2) 물성계산방법설정

물성계산방법으로는 파수지열분해공정의 고온상압조건과 모의계산에 참가하는 성분들의 특성에 근거하여 석유정제공정모의에 적합한 BK10물성계산모형을 설정하였다.

## 3) 단위조작모형에 대한 설정

### ① 열분해반응기(REACTOR)

열분해반응기로는 반련속반응기모형인 RBatch모형을 리용하였으며 반응기형식은 등온반응기형식으로 설정하였다.(표 1)

표 1. RBatch모형에 대한 파라메터설정

| 파라메터이름           | 파라메터의미  | 설정값 | 단위  |
|------------------|---------|-----|-----|
| Temperature      | 반응온도    | 450 | °C  |
| Pressure         | 반응압력    | 0.1 | MPa |
| Valid phase      | 반응상     | 기-액 |     |
| Stop value       | 반응시간    | 3   | h   |
| Total cycle time | 한주기진행시간 | 4   | h   |

반응을 모의하기 위하여 파수지의 열분해반응은 그림 2와 같은 반응경로에 따라 진행되며 매 반응은 1차비가역반응으로 진행된다고 가정하고 개별적인 반응들의 빈도인자와 활성화에너지를 실험적으로 결정하여 리용하였다.(표 2)

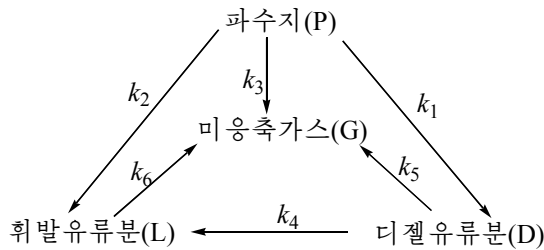


그림 2. 파수지열분해반응의 반응경로[2]

표 2. 모의계산에 리용된 매 반응의 빈도인자와 활성화에너지를

| 속도상수  | $A_0 / \text{min}^{-1}$ | $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 속도상수  | $A_0 / \text{min}^{-1}$ | $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-------|-------------------------|---|-------|-------------------------|---|
| $k_1$ | $3.57 \times 10^{14}$   | 206.31                                    | $k_4$ | $1.89 \times 10^{15}$   | 229.92                                    |
| $k_2$ | $2.25 \times 10^{11}$   | 176.83                                    | $k_5$ | $2.32 \times 10^6$      | 112.38                                    |
| $k_3$ | $5.18 \times 10^{25}$   | 255.56                                    | $k_6$ | $5.35 \times 10^{20}$   | 307.11                                    |

### ② 기액분리기(REFLUX)

기액분리기로는 2상기액분리기모형인 FLASH모형을 리용하였으며 압력은 0.1MPa, 온도는 디젤유류분이 기상으로 충분히 배출되는 온도를 고려하여 350°C로 설정하였다.

## 4) 원료흐름에 대한 설정

원료흐름은 20°C, 0.1MPa인 조건에서 한주기당(3h) 100kg 폴리프로필렌을 장입하는것으로 타산하여 설정하였다.

## 2. 모의결과 및 해석

열분해반응에 미치는 반응시간의 영향 열분해반응온도 450℃인 조건에서 반응시간에 따르는 열분해생성물들의 질량분률변화는 그림 3과 같다.

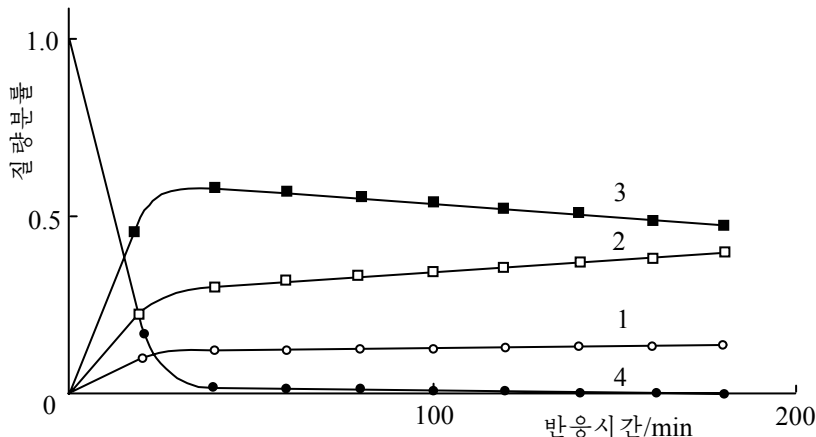


그림 3. 반응시간에 따르는 열분해생성물들의 질량분률변화  
1-4는 각각 미응축가스, 휘발유류분, 디젤유류분, 파수지인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 열분해가 40min정도에서 폴리프로필렌의 1단계열분해반응은 거의 끝나게 되며 그 이후부터는 디젤유류분이 휘발유류분과 가스로 넘어가는 2단계열분해가 시작된다는것을 알수 있다. 또한 2단계분해과정에 휘발유류분의 질량분률은 크게 증가하지만 미응축가스의 질량분률은 매우 작게 증가한다는것을 알수 있으며 이러한 경향성은 다른 열분해온도들에서도 비슷하게 나타났다. 따라서 휘발유류분을 많이 얻는것을 목적으로 할 때 반응시간을 될수록 늘이는것이 좋지만 그렇게 되면 열분해반응기의 총체적인 열소비량이 커지고 미응축가스의 생성량이 많아지므로 반응시간을 무한히 길게 할수는 없다. 따라서 합리적인 반응시간은 180min이다.

열분해반응에 미치는 반응온도의 영향 열분해반응시간 3h에서 열분해반응온도에 따르는 열분해생성물들의 질량분률변화는 그림 4와 같다.

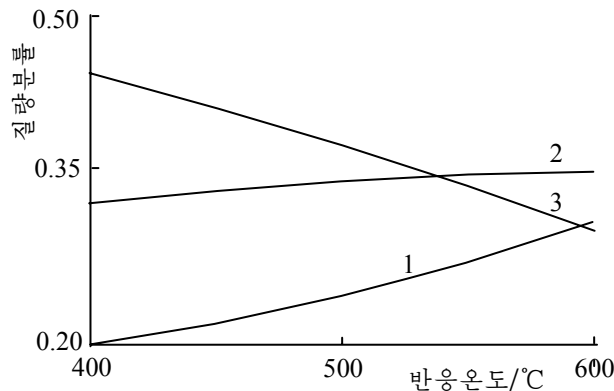


그림 4. 반응온도에 따르는 열분해생성물들의 질량분률변화  
1-3은 각각 미응축가스, 휘발유류분, 디젤유류분인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 열분해온도가 높아짐에 따라 디젤유류분의 질량분율은 작아지고 휘발유류분의 질량분율은 약간씩 증가하였다. 특히 미응축가스의 질량분율은 500℃이상에서부터 크게 증가하였는데 이것은 미응축가스의 생성속도가 급격히 빨라진다는 것을 보여준다. 따라서 액체류분(휘발유류분과 디젤유류분)을 더 많이 얻는 것을 목적으로 할 때 파수지열분해반응온도를 500℃이하로 보장하는 것이 합리적이다.

모의계산의 정확성검토 모의계산의 정확성을 검토하기 위하여 열분해온도 400, 425, 450℃에서 3h동안 열분해반응을 진행시킨 후 얻어진 열분해생성물의 거둬들임에 대한 현장운영값과 모의계산값을 비교하였다.(표 3)

표 3. 열분해생성물의 거둬들임에 대한 현장운영값과 모의계산값

| 열분해온도/℃ | 거둬들임/% | 현장운영값 | 모의계산값 | 상대오차% |
|---------|--------|-------|-------|-------|
| 400     | 미응축가스  | 18.5  | 19.2  | 3.7   |
|         | 휘발유류분  | 32.6  | 34.1  | 4.6   |
|         | 디젤유류분  | 42.5  | 46.7  | 9.0   |
|         | 코크성분   | 6.4   | 0     | —     |
| 425     | 미응축가스  | 19.7  | 21.4  | 8.6   |
|         | 휘발유류분  | 33.2  | 34.6  | 4.2   |
|         | 디젤유류분  | 38.5  | 44.0  | 14.2  |
|         | 코크성분   | 8.6   | 0     | —     |
| 450     | 미응축가스  | 21.3  | 22.0  | 1.7   |
|         | 휘발유류분  | 34.8  | 35.4  | 1.7   |
|         | 디젤유류분  | 37.7  | 42.6  | 12.9  |
|         | 코크성분   | 6.2   | 0     | —     |

표 3에서 보는바와 같이 현장운영값과 모의계산값을 비교하여보면 디젤유류분의 거둬들임값에서 큰 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 모의계산에서는 열분해생성물에서 코크성분을 전혀 고려하지 않았으므로 현장운영에서의 코크성분의 거둬들임에 해당한 값이 모의계산에서의 디젤유류분의 거둬들임에 포함되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 이 모형이 현장결과를 정확히 반영한다고 볼 수 있다.

## 맺는 말

화학공정 모의프로그램 Aspen Plus를 리용하여 한주기당 100kg 파수지처리능력의 열분해반응기에 대한 공정모의를 진행하여 합리적인 열분해반응온도는 400~450℃, 반응시간은 3h이라는 것을 밝혔다.

## 참고 문헌

- [1] 김일성 종합대학학보 화학, 65, 1, 60, 주체108(2019).
- [2] M. Andersen; Process. Simulation of Plastic Waste to Environmental Friendly Fuel, University of Southeast Norway, 20~42, 2017.
- [3] G. Yan et al.; Energy Fuel, 29, 4, 2289, 2015.
- [4] L. S. Diaz et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 41, 37, 2016.

## **Simulation of the Waste Plastic Pyrolysis Reactor by Aspen Plus**

*Kim Myong, Kim Song Min and Jong Sung Ho*

We simulated the reactor for pyrolyzing the waste plastic of 100kg per batch by Aspen Plus and studied the effect of the pyrolysis temperature and the reaction time on the yield of pyrolysis productions.

Keywords: waste plastic, pyrolysis, Aspen Plus