

유동층 촉매 반응기에서 PS열분해 잔사의 열분해 특성

이찬기, 송평섭, 강태규, 김현대, 김준식*, 강용, 최명재*
 충남대학교 화학공학과, *한국화학연구원

Pyrolysis characteristics of residue from the pyrolysis process of polystyrene waste in a catalytic fluidized-bed reactor

Chan-Gi Lee, Pyung-Sub Song, Tae-Gyu Kang, Hyun-Tae Kim, Jun-Sik Kim*,
 Yong Kang, Myoung-Jae Choi*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea
 *Advanced Chemical Technology Division, KRICT, Daejeon, 305-700, Korea

서론

폐폴리스티렌이나 스티렌폼은 열분해를 통하여 부가가치가 높은 스티렌 단량체의 회수가 용이하며 그 외 성분은 가솔린 등의 연료유로 사용될 수 있어 다른 종류의 플라스틱 폐기물보다 경제성 확보 측면에서 큰 관심의 대상이 되고 있고 단량체의 회수율을 높이기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

폴리스티렌은 비교적 낮은 온도에서 쉽게 분해되며 일반적으로 2단계의 연속적인 열분해 반응으로 C₁₃-C₂₄의 탄화수소로 분해된 후 다시 C₆-C₁₁의 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[1-3].

특히, 최근에는 오일의 수율과 스티렌 단량체의 선택성을 높이기 위해 촉매 열분해에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는데[1-6], SiO₂/Al₂O₃, 제올라이트 같은 산촉매의 경우 cracking이나 hydrogenation으로 인하여 벤젠이나 에틸벤젠이 많이 생성되고 촉매의 수명이 짧다는 단점이 있고, BaO, MgO, CaO같은 염기촉매는 오일의 수율과 스티렌 단량체의 선택성이 다른 촉매에 비해 높은 것으로 알려져 있다[1, 3]. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 폐폴리스티렌의 열분해 반응 중 반응기내 잔류물질의 침적으로 인해 열분해 반응의 효율을 크게 떨어뜨리고 있어, 이에 대한 관심은 날로 증대되고 있다. 그러나 잔류물질의 열분해 반응에 대한 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는, 잔류물질의 열분해 반응을 통해 스티렌 모노머 또는 그 밖의 유용한 화학물질로의 회수를 위해 열전달 및 물질전달 효과가 탁월하여 열분해반응이 용이하고 반응기내 온도분포가 균일하여 원하는 생성물의 선택성을 높일 수 있는 유동층 반응기[4-8]를 이용하여 회분식 또는 연속식 교반조 반응기에서 폐폴리스티렌의 열분해 수행 후 남은 잔류물질(residue)을 열분해 하였으며, cracking 촉매로 알려진 제올라이트 촉매를 사용하여 잔류물질(residue)의 열분해 반응에 미치는 영향과 그 특성을 고찰하고자 하였다. 반응기내 반응온도와 유동화 가스 유속 등 운전변수의 변화에 따른 오일과 스티렌 단량체의 수율 및 오일의 조성을 검토하고 잔류물질(residue)의 열분해 특성을 고찰하여 최적의 운전조건을 설정하고자 하였다.

실험

본 연구에서 사용한 잔류물질(residue)의 촉매 열분해를 위한 유동층 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 실험장치는 가스예열장치, 유동층 열분해 반응기, 사이클론, 열교환기, 응축기 그리고 미스트 필터로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 기체 분산판으로부터 생성물 유출구까지 전체 높이가 1.5m로, 유동층 영역은

공기분산판으로부터 1m높이로 직경이 0.052m 이었으며, 프리보드 영역은 직경이 0.10m 인 스테인레스 스틸관으로 각각 제작하였다. 유동 가스인 질소를 유동층 내부에 균일하게 분산하기 위해 분산판은 Perforated Plate 형태로 직경이 1.5mm인 오리피스 19개를 삼각 피치 법에 의해 균일하게 배치하여 개공율이 1.58%가 되도록 하였다.

반응기에 투입되는 기체의 온도를 제어하기 위하여 가스 예열기를 설치하고 유동층 반응기의 외벽에 4kW 용량의 히터를 설치하고 세라믹 울로 두께 0.2m의 단열층을 만들어 PID 온도조절기를 이용하여 반응기 내부의 온도를 제어하였다. 원료는 연속식 교반조 반응기에서 열분해 후 반응기 내부에 남아있는 잔류물질(residue)을 평균입경을 1mm로 파쇄하여 사용하였다. 원료의 투입은 2중 밸브를 이용하여 공기의 유입이 없도록 하여 20g 씩을 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 2,500kg/m³이고 평균입경이 0.24mm인 모래를 사용하였으며, 외부로 유출되는 미세 입자를 포집하기 위하여 사이클론을 설치하였다.

본 연구에 사용된 촉매로는 ZEOLYST사의 ZSM-5 CBV28014 (SiO₂ / Al₂O₃ = 280)와 ZSM-5 CBV3024E (SiO₂ / Al₂O₃ = 30)를 사용하였는데, 이들 촉매의 물성과 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

촉매 열분해 반응 후 생성 오일의 그 무게를 측정하여 Eq. 1에 의해 오일 수율(Y_{Oil})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_{SM})을 Eq. 2에 의해 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 GC로 분석하였으며, 반응시간동안 얻어진 평균 가스 생성물 농도(C_{Gas}, g/l)와 유동화 가스로 공급된 질소의 유량(Q_{N₂}, l/min), 그리고 반응시간(min)으로부터 가스 생성량을 계산하여 Eq. 3에 의해 가스 수율(Y_{Gas})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 잔류물질(residue)의 원소분석결과를 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

유동층 촉매 반응기에서 열분해 온도의 증가에 따른 오일 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 Y_{Oil}은 촉매의 종류 그리고 촉매의 첨가의 유무에 관계없이 온도의 증가에 따라 점차 증가하여 550°C에서 최대값을 나타낸 후 더욱 온도가 증가하면 수율이 오히려 감소하였다. 이와 같은 현상은 600°C 이상으로 온도가 증가하면 가스 생

성물의 증가에 의한 Y_{Oil} 이 감소하기 때문으로 설명할 수 있다. 또한 촉매를 첨가했을 경우가 촉매를 첨가하지 않은 열분해 반응에 비해 오일의 수율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

온도의 증가에 따른 오일의 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 오일의 주성분은 스티렌 단량체, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠으로 구성되어 있으며, 모든 성분이 온도가 증가할수록 수율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 각 성분들 중 벤젠의 수율이 가장 높은 것을 알 수 있다.

유동화 가스 유속의 증가에 따른 오일 수율(Y_{Oil})의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Y_{Oil} 은 유동화 가스 유속이 증가에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 유동층 반응기는 최소유동화영역에서부터 가스 유속이 증가할수록 열전달계수가 증가하여 열분해반응이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다[6-8]. 그러나, residue의 열분해 반응에서는 주 생성물이 비교적 긴 체류시간을 요구하는 성분들이기 때문에 가스 유속이 증가할수록 감소하는 것으로 사료된다.

열분해 온도의 증가에 따른 가스의 수율을 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 Y_{Gas} 은 온도의 증가에 따라 계속 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 고온에서의 열분해 반응은 주로 가스생성물 생성되기 때문으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 유동층 촉매반응기에서 열분해 공정을 거친 residue을 원료로 하여 열분해를 수행하였다. 오일의 수율과 가스의 수율은 온도가 증가할수록 증가하였고, 가스유속이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 오일의 구성성분은 벤젠<에틸벤젠<스티렌<노머<톨루엔 순으로 나타났다. 또한 크래킹 촉매인 제올라이트 촉매를 첨가하였을 경우가 촉매를 첨가하지 않았을 경우보다 오일 및 가스 수율이 높게 나타났다.

참고문헌

1. Kim, J. S., Lee, S. B., Lee, K. W., Choi, M. J., Kang, Y.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4337 (2000).
2. Carniti, P., Gervasini, A., Beltrame, P. L., Audisio, G. and Bertini, F.: *Applied Catalysis A: General*, **127**, 139(1995).
3. Zhang, Z., Hirose, T., Nishio, S., Morioka, Y., Azuma, N., Ueno, A., Ohkita, H. and Okada, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4514(1995).
4. Shun, D. W., Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E. : *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **10**, (1993).
5. Liu, Y., Qian, J., and Wang, J.: *Fuel Processing Technology*, **63**, 45(2000).
6. Kim, J. S., Kim, S. J., Yun, J. S., Kang, Y. and Choi, M. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 465(2000).
7. Lee, C. G., Kim, J. S., Song, P. S., Cho, Y. J., Kang, Y., Choi, M. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **40**, in press(2002).
8. Lee, C.G., Song, P.S., Cho, Y.J., Kang, Y. and Choi, M.J.: 4th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors 2002.

Table. 1. Property of catalysts

Catalyst	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ mole ratio	Surface Area(m ² /g)	Nominal Cation form
CBV 3024E	30	400	Ammonium
CBV 28014	280	400	Ammonium

Table 2. Ultimate analysis of residue waste

Feed material	Element [wt%]				
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen
Polystyrene waste	91.50	7.62	0.04	0.03	0.81
Residue after pyrolysis of PSW	93.44	5.41	0.13		1.02

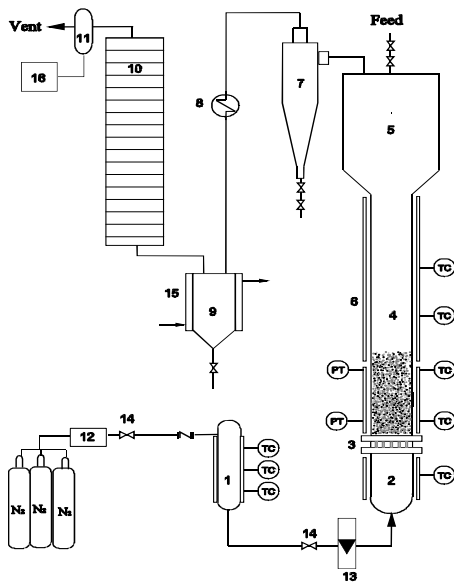


Fig. 1. Experimental apparatus :
 1. Pre-heater 9. Condenser
 2. Distributor box 10. Mist filter
 3. Distributor 11. Gas sample bag
 4. F-bed reactor 12. Flowmeter
 5. Freeboard 13. Control valve
 6. Electric heater 14. Water jacket
 7. Cyclone 15. GC
 8. Heat exchanger

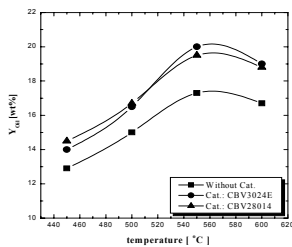


Fig. 2. Effects of temperature on the yield of oil in a catalytic fluidized-bed reactor($U_G=0.2\text{m/s}$).

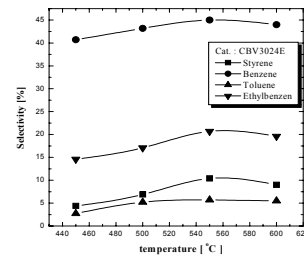


Fig. 3. Effects of temperature on the selectivity of oil in a catalytic fluidized-bed reactor($U_G=0.2\text{m/s}$).

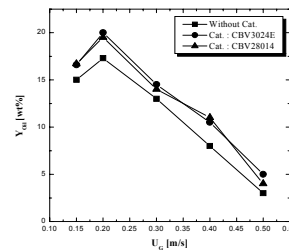


Fig. 4. Effects of gas velocity on the yield of oil in a catalytic fluidized-bed reactor($T=550\text{ }^\circ\text{C}$).

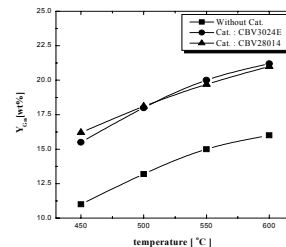


Fig. 5. Effects of temperature on the yield of gas product in a catalytic fluidized-bed reactor($U_G=0.2\text{m/s}$).