

FCC공정 폐촉매를 이용한 Polyethylene의 오일화 특성

장민철, 오종혁*, 우제경, 박소진*, 김동찬
한국에너지기술연구원
*충남대학교 공과대학 화학공학과

Degradation of Polyethylene into Fuel Oil over FCC Spent Catalyst

Min-Cheol Jang, Jong-Hyeok Oh*, Je-Kyoung Woo, So-Jin Park*, Dong-Chan Kim
Korea Institute of Energy Research
*Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

1. 서론

폐플라스틱의 연간 발생량은 300만톤 이상으로서 환경문제가 대두되고 있으나 재활용율은 저조하여 상당부분을 매립에 의존하고 있는 실정이다. 폐플라스틱의 대부분을 차지하는 PE, PP, PS 등의 열가소성 수지는 발열량이 원유와 대등하고, 발열량 기준으로 가연성 폐기물 총량의 약 30%를 차지할 만큼 에너지원으로서도 중요하다. 폐플라스틱의 열분해 및 촉매분해는 많은 연구자에 의해 연구되고 있으며, 오일생성 수율은 반응 및 공정 조건에 따라 60-80%로서 오일화 수율만을 보면 상당히 매력적인 에너지 회수방식인 것으로 보이나 아직 경제성이 낮고 해결되어야 할 기술적, 제도적 문제점으로 인하여 국내에서 상용화 플랜트의 정상적 가동사례는 없는 것으로 평가된다⁽¹⁾.

폐플라스틱을 열분해하여 오일화하는 경우 LDPE, HDPE로부터 생성된 오일중에는 왁스분이 상당량 포함되어 연료로서의 품질을 저해하고, 운전조작상의 문제점이 크다. 이에 따라 폐플라스틱을 분해할 때, 촉매를 사용하면 PE의 분해시 생성되는 왁스분의 생성을 방지하고, 경질오일화할 수 있으며, 접촉방식에 따라서는 분해속도를 증대하는 효과도 있다. 촉매에 의한 폐플라스틱의 분해방식은 액상, 기상접촉분해로 구분되며, 사용되는 촉매는 제올라이트, 실리카-알루미나 등의 고체산 촉매가 분해성능이 우수한 것으로 알려져 있으나^(2,3), 대부분의 촉매가 고가이므로, 이를 대체할 수 있는 저렴하고 우수한 성능의 촉매 개발을 필요로 한다.

정유공정 중의 FCC(Fluidized Catalytic Cracking) 공정은 상압증류후 잔사유의 후속 처리공정으로, 국내 B사의 경우 하루 약 20~30 ton의 폐촉매(spent catalyst)가 발생하고 있으나, 폐촉매는 주로 시멘트 제조공정에 투입되어 처리되고 있다. 폐촉매는 공정 특성상 분해활성을 보유하고 있으므로, 폐플라스틱의 오일화 공정에서 FCC 폐촉매의 사용이 가능할 경우 촉매비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 간주된다. 따라서 본 연구에서는 PE의 촉매분해에 의한 오일화 실험에서 FCC 폐촉매를 사용하여 오일의 생성수율과 경질화 정도를 검토, 촉매로서의 사용가능성을 알아보았다.

2. 실험재료 및 방법

2-1 시료 및 촉매

폐플라스틱 시료는 (주)현대 석유화학에서 제조된 virgin 형태의 Low Density Polyethylene (LDPE)을 사용하였다. 그리고, 촉매는 국내 정유사인 A사와 B사의 FCC 공정 폐촉매를 사용하였다. 폐촉매는 분말형태로서, 90°C에서 5시간 건조하거나, 700°C에서 5시간 열처리하여 재생된 것을 사용하였다. B사 FCC 촉매의 경우 Si/Al 몰비는 약 1.98 정도의 Ultra Stable Y-zeolite이며, FCC 공정 전후 촉매의 몇가지 특성치를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of fresh and spent catalyst B

	Fe(ppm)	Ni(ppm)	Va(ppm)	Na(ppm)	Mat. Actvity	surface area
fresh cat.	3000	0	0	0	75 ~ 79	290 m ² /g
spent cat.	4500	300 ~ 5000	4000 ~ 6000	< 500	69 ~ 71	250 m ² /g

2-2 실험장치

폐플라스틱 오일화 실험장치는 회분식으로서 분해반응기, 히터 및 온도제어장치, 촉매탑, 응축기로 구성되어있으며, Fig. 1.에 개략도를 나타내었다. 반응기는 재질이 quartz인 1.5 L 용량의 둥근 플라스크를 사용하였다. 기상 촉매반응에 사용할 수 있도록 제작한 본 실험장치의 촉매탑은 기상분해반응의 경우에는 촉매를 주입하였으나, 액상분해반응에는 촉매탑에 촉매를 주입하지 않고 330°C 온도를 유지하였다. 반응기와 촉매탑의 가열에 사용된 heating mantle의 온도는 PID controller를 사용하여 조절하였으며, 생성된 vapor는 2단계의 응축기를 통과하고, 2차 응축기에서도 응축되지 못한 gas는 배출구를 통해 배출하도록 하였다.

2-3 실험방법

기상 촉매반응의 경우에는 반응기에 LDPE 70g을 넣고, 촉매탑에 7g의 폐촉매와 80g의 glass bead를 혼합하여 3단으로 장착하였으며, 액상 촉매반응의 경우에는 폐촉매 7g을 LDPE와 함께 반응기에 넣었다. 시료와 촉매를 주입한 후 300°C에서 1시간 질소가스를 흘려 수분과 공기를 제거하였다. 기상 촉매반응의 촉매탑 온도는 330°C로 고정하였다. 300°C부터 430°C까지는 15°C/min의 속도로 승온시켰으며 430°C에 도달된 후 반응이 종결될 때까지 유지하였다. 오일 생성속도가 분당 0.3g 이하일 경우 분해가 종결된 것으로 생각하였으며, 기상분해의 경우에는 초기부터 반응의 종료시까지 carrier gas를 사용하였으며, 액상분해의 경우에는 액상 잔류물이 남아있을 경우 carrier gas를 200ml/min의 속도로 주입하여 왁스상의 액상잔류물을 제거하였다. 분해전, 후 반응기의 질량을 측정하여 고체상 잔류물의 무게를 측정하였고, 본 연구에서의 residue는 액상 잔류물과 고체상 잔류물의 합으로 계산하였다. 생성물의 수율은 $\pm 0.01K$ 의 정확도를 보이는 전자저울을 이용하여 그 질량을 측정하였으며, 비응축 기체상 생성물은 물질수지식에 의하여 계산하였다.

분해반응에 의해 생성된 오일은 SIMDIS(Simulated Distillation ; Hewlett-Packard 6890 series GC)를 이용하여 비점분포를 분석하였고, 생성오일을 n-paraffin으로 가정하였을 때의 탄소수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Carrier gas 사용 유무에 따른 열분해 생성물의 영향

Carrier gas의 주입여부에 따른 무촉매 분해를 실시한 결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. 액상분해의 경우에는 촉매의 사용으로인해 잔류물의 양을 줄일 수 있으므로, carrier gas를 사용하지 않고 분해반응을 진행시키는 것이 생성오일의 품질도 높일 수 있는 방법이라 생각되어, 폐촉매를 사용한 액상분해시에는 carrier gas를 사용하지 않았다.

3-2 폐촉매를 이용한 LDPE의 기상 분해

폐촉매의 플라스틱의 촉매분해 성능을 평가하기 위해 cracking 촉매로서의 성능이 우수한 HZSM-5(Si/Al : 30) 촉매를 사용한 기상 촉매분해의 비교실험을 실시하였고, 결과를 Table 3에 나타내었다. Si/Al 몰비율 30의 HZSM-5를 이용한 것과 폐촉매를 이용하여 분해한 것의 액상 오일의 수율은 모두 53 wt% 내외의 비슷한 값을 보였으며, 약간의 왁

스성분을 포함하고 있었다. 우수한 cracking 성능으로 인하여 짧은 탄화수소(C₁~C₄)성분을 많이 생성하게 되고, 이로 인해 오일의 수율은 비교적 낮은 것으로 판단된다. 오일 생성시간 역시 110분 정도의 비슷한 시간을 보였으며, 생성오일의 비점분포를 Fig. 3에 나타내었다. 비점분포를 통해서도 폐촉매의 펄라스틱 분해 촉매로서의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

Table 2. Effect of carrier gas on the thermal cracking of LDPE (wt%)

carrier gas	oil	residue	gas	oil production time
370ml/min	77.5	0.5	22.0	93 min
no carrier	66.4	20.7	12.9	215 min

Table 3. Vapor reaction product yield of LDPE catalytic cracking over HZSM-5 and FCC spent catalyst (wt%)

catalyst	oil	residue	gas	oil production time
HZSM-5(30)	53.2	0.8	47.0	105 min
spent A	52.8	0.3	46.9	114 min

3-3 폐촉매를 이용한 LDPE의 액상 분해

국내 정유사 A, B 두 곳의 폐촉매를 이용하여 LDPE 액상 접촉분해시 생성물의 수율을 Table 4에 나타내었다. FCC 폐촉매를 다른 열처리 없이 90°C에서 5시간 건조한 후 액상 접촉분해한 결과 A사의 경우 70.1wt%, B사의 경우 69.0wt%의 액상 오일을 생성하였다. 무촉매하의 경우와 비교할 경우 약 3~4 wt%의 수율이 증가했으며, 오일중에 왁스분은 포함되지 않았다. 오일 생성시간도 무촉매 열분해와 비교할 때, 약 40분정도 단축되었다. 잔류물도 폐촉매를 사용한 경우 10~16 wt%가 감소하였고, 기상생성물의 양은 각각 6.2, 13.3 wt%가 증가되었다. 생성 오일의 비점분포를 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 오일의 비점은 전체적으로 경유의 비점분포 이하의 값이었으며, 정제과정 없이도 경유정도의 연료유로 사용할 수 있을 것으로 생각되어진다.

한편, 폐촉매의 재생을 위하여 700°C에서 5시간 동안 열처리하여 사용한 경우의 결과를 Fig. 4에 함께 나타내었는데, 열처리하기 전과 비교하여 특별히 촉매로서의 성능이 향상되는 현상은 보이지 않았다.

Table 4. Liquid reaction product yield of LDPE catalytic cracking over FCC spent catalyst (wt%)

catalyst	oil	residue	gas	oil production time
no catalyst	66.4	20.7	12.9	215 min
spent A	70.1	10.8	19.1	173 min
spent B	69.0	4.8	26.2	178 min

4. 결론

국내 정유사 FCC 공정 폐촉매를 이용하여 LDPE의 액상 촉매분해를 통한 오일화 특성에 대하여 알아보았다. 폐촉매를 이용하여 기상 접촉분해 반응하였을 때, HZSM-5 촉매

를 이용한 분해오일과 비슷한 비점분포를 갖는 오일을 생성하였으므로, FCC 폐촉매의 플라스틱 오일화 촉매로서의 사용 가능성을 확인할 수 있었다. 폐촉매를 이용한 LDPE의 액상 접촉분해도 실시하였으며, 생성된 오일의 비점분포를 측정한 결과, 모두 경유유분 이하의 비점분포를 보였고, 탄소수 분포를 통해 휘발유 영역인 C₁₂ 까지의 분율은 약 65wt% 정도였다. 폐촉매를 이용한 액상접촉분해방식이 기상 접촉분해보다 높은 액상 오일 수율을 보였고, 비점분포도 낮은 것으로 나타났으므로, FCC 폐촉매를 이용하여 액상분해 방식으로 폐플라스틱을 오일화함이 효과적이라고 판단된다.

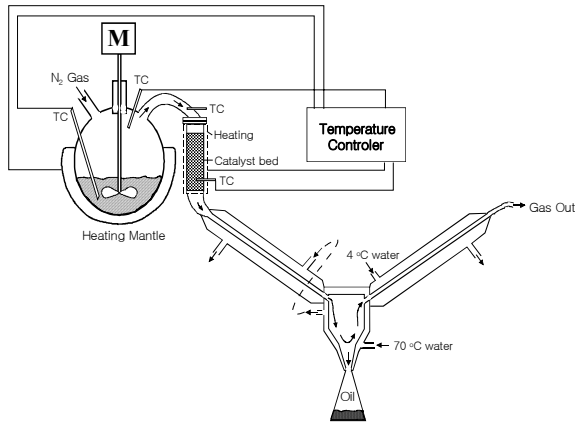


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

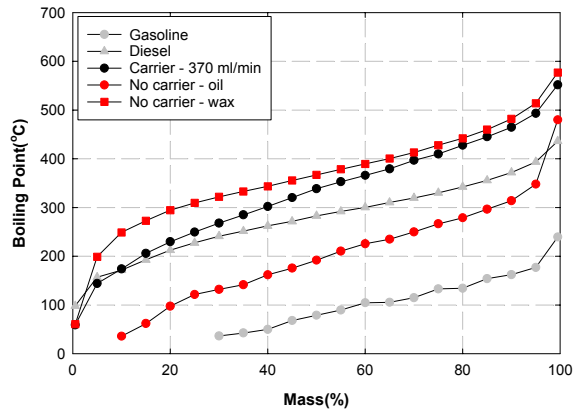


Fig. 2. Effect of carrier gas on the thermal cracking of LDPE.

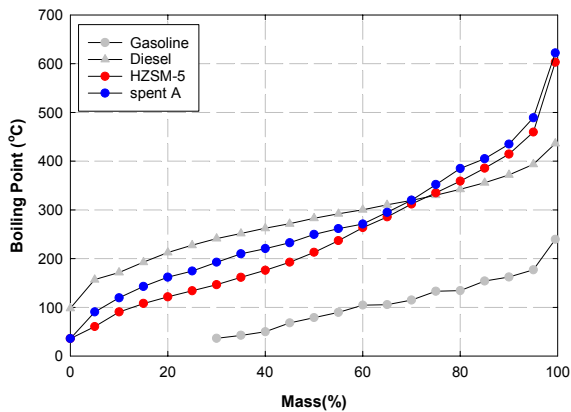


Fig. 3. Analysis of LDPE catalytic cracking oil by using vapor reaction.

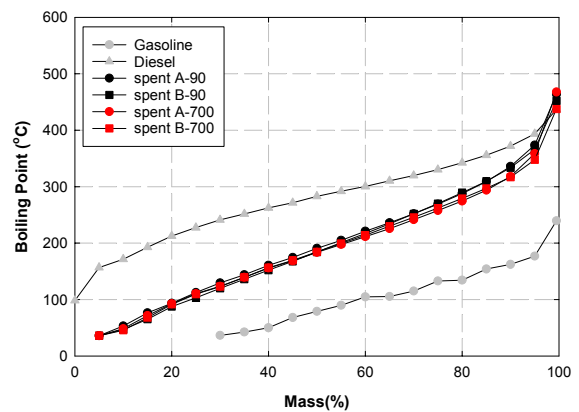


Fig. 4. Analysis of LDPE catalytic cracking oil by using FCC spent catalyst.

감사

본 연구는 산업자원부 대체에너지 기술개발사업, “폐플라스틱의 촉매열분해 오일화 효율향상 및 연료유의 고품질화 기술개발” 과제중 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 김동찬, 김성수, 노남선, 정수현, 신대현, 한국폐기물학회 추계학술연구 발표회 논문집, (2000) 19-27
2. Bagri, R., Williams, P.T., J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 63 (2002) 29-41
3. Marcilla, A., Beltran, M. and Conesa, J.A., J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 58 (2001) 117-126