

Bench-scale CSTR 반응기에서 저급 열분해유의 고급화 촉매반응

전현철, 이경환*

한국에너지기술연구원 대체연료연구센터
(khwanlee@kier.re.kr*)

Catalytic Upgrading of Low-Grade Pyrolytic Oil Using a Bench-Scale CSTR

Hyun-Chul Jun, Kyong-Hwan Lee*

Alternative Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research
(khwanlee@kier.re.kr*)서론

현재 발생하는 폐플라스틱의 효율적인 처리방법으로 환경보전과 자원의 재활용 측면에서 폐플라스틱으로부터 재생연료나 특정화학물질의 회수를 위한 열분해공정에 대해 많은 연구가 진행되고 있고 최근에 실증 유화장치 개발이 완료 단계에 접어들었다. 최근 주위 여건은 국제적으로 유가 급등과 정부의 적극적인 재활용 정책 등의 주위 환경변화에 따라 열분해에 의해 대체 연료유 생산 방법이 좋은 대안이 되고 있다. 그러나 열분해 유화 공정에서 생산되는 열분해유는 미량의 고형분, 타르 그리고 유해한 화학성분등의 이물질에 의하여 질이 낮고 산업체 등에 활용시 환경오염문제를 야기시킨다. 따라서 대체 연료유의 안정적인 사용 및 판매를 위해 저급 혼합유의 고급화를 위한 기술 개발이 필요하다. 본 연구에서는 상용규모의 로터리 킬른형 열분해공정에서 생산된 저급 열분해유를 bench-scale의 배치형 탱크 반응기에서 촉매를 이용하여 고급화를 위한 연구를 수행하였다.

실험

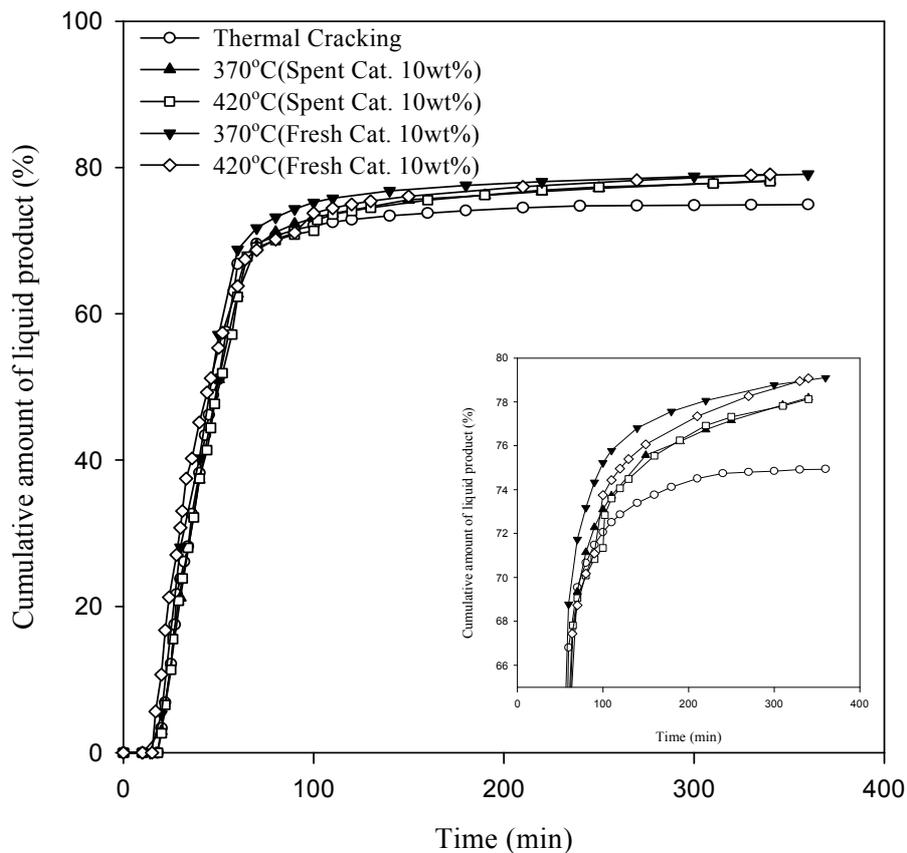
반응실험은 전기로의 PID온도제어기를 이용하여 420°C까지 10°C/min의 가열속도로 승온하였으며, 420°C에서 5시간동안 등온을 유지하도록 설정하다. 사용한 촉매는 새촉매와 폐촉매이고, 촉매투입은 반응기 내의 온도가 각각 370°C와 420°C에 도달하였을 때 투입하였다. 촉매량은 원료량 기준의 5%와 10%를 투입하였다. 반응이 진행되는 동안 임의의 온도에서 생성된 오일을 포집하여 분석하였다. 각각의 반응온도에서 실험변수별로 생성된 오일에 대하여 특성을 비교 분석하였다.

결과 및 토론

1. 열 및 촉매 분해 반응 비교

본 연구는 상용 유화 공정에서 생성된 저급 열분해 혼합유를 대상으로 일정한 반응온도 프로그램 하에서 열분해와 촉매 분해를 실시하여 생성되는 오일의 특징을 비교 분석하였다. 촉매 분해 반응에서 사용된 촉매는 정유사에서 중질유를 유동화 분해 반응을 실시하여 가솔린을 주로 생산하는 공정에 사용되고 있는 FCC촉매인 새FCC촉매와 폐FCC촉매 두 종류를 사용하였다.

Fig. 1은 반응온도 420°C에서 저급 혼합유를 열분해와 두 종류를 사용한 촉매 분해를 실시하여 얻은 생성 오일의 누적량 분포를 나타내고 있고, 이로부터 약 350분 동안 반응한 후 얻은 총 오일량을 기준하여 오일 수율을 구하여 Table 1에 나타냈다. 여기에서 촉매 투입 온도는 두 경우인 370°C와 420°C에서 각각 실시하였다. 연구 결과로 5 종류의 실험 조건에서 얻은 오일의 누적량 분포를 보면 초기 반응 온도부터 분해 반응이 일어나는 온도까지 반응온도를 올리면서 얻어지는 생성 오일을 보면 아주 많은 오일이 얻어지고 있다. 이는 저급 혼합유에 상대적으로 저비점 오일이 많이 포함하고 있음을 알 수 있고, 반응온도 프로그램에 의해 저급 혼합유에 포함하고 있는 저비점부터 고비점 오일까지 점차적으로 증류되어 오일이 얻어지는 것으로 판단된다. 5종의 연구 결과를 비교하면 열분해에 비해 촉매 분해가 생성 오일의 누적량 분포에서 많은 오일이 생성되고 있다. 즉, 열분해의 경우보다 촉매분해의 경우가 약 4%정도 오일 생산의 증가하는 경향을 보이고 있다. 하지만 새 FCC촉매와 폐 FCC촉매의 경우는 새 촉매가 약 1%정도 높은 오일 수율 값을 보이지만 큰 차이는 보이지 않았다. 생성 오일의 누적 분포를 보면 열분해의 경우와 반응온도가 낮은 온도인 370°C에서 촉매를 투입한 경우는 반응이 진행되는 동안 완만한 누적량 분포 곡선을 유지하고 있으나, 촉매 분해가 잘 이루어지는 높은 반응온도인 420°C에서 촉매를 투입하게 되면 투입하는 순간에 급속히 분해 반응이 일어나 생성 오일이 순간적으로 많이 얻어진다. 이와 같은 현상은 생성 가스의 유속 변화에서도 확인할 수 있어 촉매 효과를 뚜렷하게 알 수 있었다.



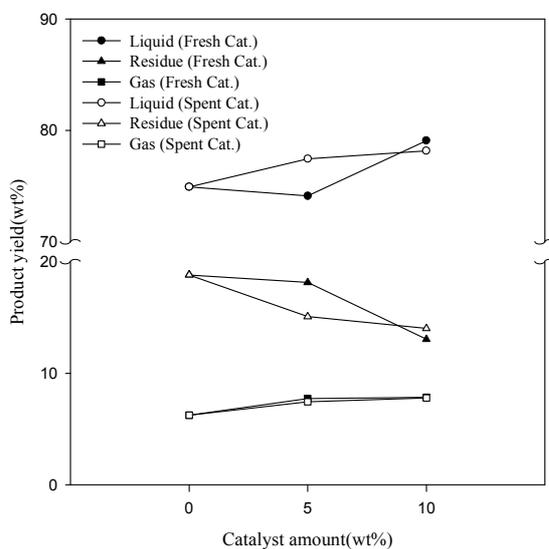
[Fig. 1] Cumulative amount distribution of the oil product at 420°C

Table 1. Yield (wt%) of liquid product at 420°C

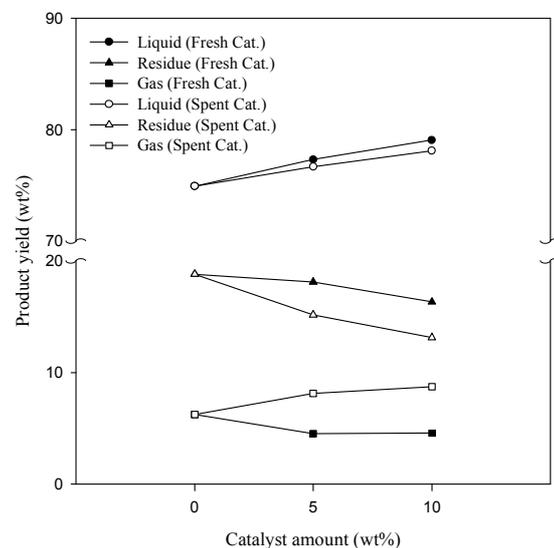
| | Liquid |
|--------------------|--------|
| Thermal Cracking | 74.94 |
| Spent Cat. (370°C) | 78.18 |
| Spent Cat. (420°C) | 78.13 |
| Fresh Cat. (370°C) | 79.10 |
| Fresh Cat. (420°C) | 79.08 |

2. 촉매 함량의 영향

Fig. 2와 3은 촉매 투입 온도 370°C와 420°C의 두 조건에서 촉매 함량에 따른 생성물들의 수율 변화를 나타내고 있다. 전체적으로 보면 다양한 비점 분포를 가진 저급 혼합유로부터 얻어지는 생성물의 분포를 보면, 오일 수율이 75-80%정도 얻어지고, 잔류물은 15-20%정도 얻어지며, 가스 수율은 5-10%를 보이는 경향이 있다. 두 그림의 경우에서 촉매 함량이 증가함에 따라 생성되는 오일 수율과 가스 수율은 증가하는 경향을 보이고 있으나, 잔류물의 수율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 촉매가 투입됨에 따라 고비점 탄화수소 물질인 잔류물이 더욱 분해되어 저비점 생성물로 분해됨을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 새 FCC촉매와 폐 FCC촉매에서도 유사한 경향을 보이는 것으로 폐 FCC촉매도 양호한 결과를 보이고 있다.



[Fig. 2] The product yields with a function of catalyst amount at 370°C



[Fig. 3] The product yield with a function of catalyst amount at 420°C

참고문헌

1. K.-H. Lee, Chapter 5. Thermal and catalytic degradation of waste HDPE in Fedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, Edited by J. Scheirs and W. Kaminsky, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
2. K.-H. Lee, NS Noh, DH Shin, Y. Seo. Comparison of plastic types for catalytic dDegradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. Polym Degrad Stab 2002; 78:539
3. K.-H. Lee, 'Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity', J. Analy. Appl. Pyrolysis. 79, 362-367 (2007).
4. 국내특허, 연료유 정제 장치 및 이를 구비한 열분해 유화 시스템, 등록번호 제 0736845호, 2007