

## 회분식 반응기에서 폐윤활유 열분해 반응 특성

김승수 · 윤왕래\* · 김성현\*\*†

고려대학교 환경시스템공학과, \*\*화학공학과

\*한국에너지기술연구소 전환공정연구팀

(1998년 12월 17일 접수, 1999년 6월 16일 채택)

## The Pyrolysis of Waste Lubricating Oil in a Batch Reactor

Seung-Soo Kim, Wang Lai Yun\* and Sung Hyun Kim\*\*†

Dept. of Env. Sys. Eng., \*\*Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul, Korea

\*Energy Conversion Team, Korea Institute of Energy Research, Taejon, Korea

(Received 17 December 1998; accepted 16 June 1999)

### 요 약

본 연구에서는 열중량분석법을 이용하여 1기압과 2기압에서 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min로 변화시키면서 폐윤활유의 열분해반응 속도실험을 수행하였다. 전환율이 1%에서부터 100%일 때까지의 활성화에너지 및 반응차수를 구하였으며 반응이 급격하게 진행되는 구간에서 활성화에너지는 1기압일 때 점진적으로 증가하였고 2기압에서는 거의 변화가 없었다. 회분식반응기에서 반응압력이 1기압과 2기압일 때 반응온도를 400-460 °C로 변화시키면서 2시간동안 열분해반응 실험을 수행한 결과 반응온도가 증가할수록 생성된 열분해 오일의 양은 증가하지만 탄소수가 낮은 탄화수소화합물의 양은 감소하였다. 회분식반응기에서 폐윤활유의 최적 열분해 반응조건은 440 °C, 1기압이었다.

**Abstract** – Kinetic tests on pyrolysis of waste lubricating oil were carried out with thermo gravimetric technique at the heating rates of 0.5, 1.0, 2.0 °C/min and pressure of 1 and 2 atm. The activation energy and the reaction order were determined at conversions of 1 to 100%. The activation energies were increased slowly at 1 atm, but took a constant value until a given degree of conversion at 2 atm. Waste lubricating oil was thermally cracked in semi-batch reactor of 400-460 °C at 1 and 2 atm for 2 hours. As the reaction temperature increased, the yields of product oils increased, but the product of light hydrocarbon oils decreased. The optimum temperature of pyrolysis of waste lubricating oil was 440 °C at 1 atm.

Key words: Waste Lubricating Oil, Pyrolysis, Thermogravimetric Technique

### 1. 서 론

산업의 발달과 생활수준의 향상으로 유류의 사용량이 급속하게 증가하고 있으며 폐유류의 발생량도 이와 비례하여 증가하고 있다. 국내에서 1997년에 판매된 윤활유는 339,292.4 kL였으며 폐유발생량은 237,504 kL였다[1]. 이미 외국에서는 폐유로 인한 환경오염 문제를 인식하여 폐유내에 포함된 오염물질을 제거하고 폐자원을 재활용하기 위한 연구가 많이 수행되었으며 다수의 재정제공정이 가동되고 있다[2-5]. 이에 반해 현재 국내의 폐유 재활용은 대부분 화학약품처리, 원심분리, 이온정제 및 감압증류를 이용하여 단순분리하는 수준에 머물고 있다[6]. 화학약품처리법을 통한 폐유의 재정제는 회분 제거율이 낮고 2차 폐기물 발생량이 많은 문제점을 가지고 있으며 처리후 연료유로의 재사용을 목적으로 할 경우 적절한 처리방법이 될 수 없다. 최근에 Hwang[7, 8] 등은 석유정제 잔사유와 폐윤활유를 혼합하여 390-500 °C, 50-80 mmHg 상태에서 감압증류시켜 폐유중 약 85%와 상압 잔사유 중 약 60%의 연료유를 생산할 수 있는 공정을 설계하

였다고 발표하였다.

고분자폐기물 및 폐윤활유의 재활용을 위해 현재 가장 이상적인 기술로 평가되고 있는 열분해방법은 원료물질을 산소와 접촉 없이(혹은 산소가 희박한 상태에서) 고온 상태에서 분해하여 가연성의 기체 혹은 액체상태의 연료를 얻는 방법으로서[10-11] 2차 폐기물을 쉽게 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다[12]. 이러한 장점을 갖는 열분해 공정을 실용화하고 원하는 성상의 물질을 최대한으로 얻기 위해서 원료물질이 열분해될 때 분해 mechanism의 이해와 정확한 열분해반응 속도식을 구하는 것이 반드시 선행되어야 한다. 현재까지 폐윤활유를 열분해하여 연료유로 사용하기 위한 연구들이 국내외에서 다수 수행되었지만 본 연구에서 시도한 열중량분석법을 응용한 열분해속도연구는 수행되어진 예가 없다. 또한 폐유의 열분해반응 후 생성된 오일의 탄소수분석은 기존의 연구에서는 수행되어진 바가 없으며 본 연구에서는 생성된 오일의 탄소수분석을 통해 분해반응 특성을 고찰하였다.

본 연구에서는 반응기내의 압력을 1기압과 2기압으로 고정된 상태에서 자동차용 폐윤활유를 0.5-2.0 °C/min의 승온속도로 변화시키면서 얻은 열중량곡선으로부터 미분법을 이용하여 실험결과를 해석하였으며 각각의 승온속도에서 동일한 전환율에 도달하는 온도와 전환을 변

†E-mail: kimsh@kucnk.krea.ac.kr

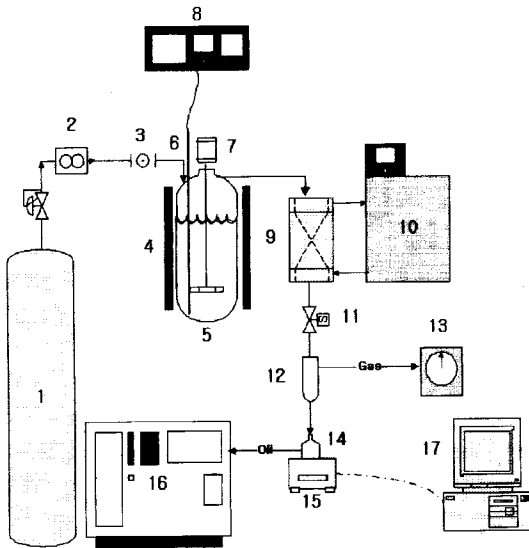


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis reactor.

- 1. Nitrogen bomb
- 2. Flowmeter
- 3. Ball valve
- 4. Heater
- 5. Pyrolysis reactor
- 6. Thermocouple
- 7. Stirrer
- 8. Temperature, pressure and rpm controller
- 9. Condenser
- 10. Circulator
- 11. Solenoid valve
- 12. Cylinder
- 13. Wet gas meter
- 14. Reservoir
- 15. Balance
- 16. GC
- 17. Computer

화속도로부터 전환율의 변화에 따른 활성화에너지변화 및 반응차수를 구하였다. 또한 반응온도(400-460 °C)의 변화에 따라 생성된 오일 성분을 ASTM D 2887 방법으로 분석하여 열분해반응 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 실험방법

자동차용 폐윤활유의 열분해속도를 측정하기 위해 제작된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 열분해 반응기(R-201, Reaction Engineering), 온도·압력 조절장치, 열분해 반응으로 생성된 기체를 응축시킬 수 있는 응축기, 응축기에 냉각유체를 공급하는 순환기, 기체의 양을 측정하는 습식가스미터, 생성된 오일의 무게를 실시간으로 기록할 수 있는 데이터 저장 시스템 및 생성된 오일을 분석하는 GC (HP 5890, Hewlett Packard)로 구성되어 있다. 열분해실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. (1) 부피가 1,000 ml인 열분해 반응기에 300 g의 폐윤활유를 주입한다. 1회 실험에 주입된 시료의 양은 모든 실험에 동일하다. (2) N<sub>2</sub>를 반응기에 넣어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨다. (3) 교반기로 반응물을 교반시키면서 반응기의 온도를 올린다. 열분해반응이 진행되지 않는 0-300 °C까지의 승온속도를 10 °C/min로 상승시켰으며 300-500 °C의 온도범위 내에서 승온속도를 0.5-2 °C/min로 변화시키면서 증가시켰다. (4) 응축기를 순환하는 유체의 온도는 0 °C로 고정시켜 열분해 생성물을 응축시켰다. (5) 응축된 오일은 저울 위에 있는 용기에 수집되며 누적되는 오일의 무게는 저울에서 나오는 RS-232C 신호를 컴퓨터와 연결하여 10초 간격으로 무게변화를 저장하였다. 폐윤활유의 열분해반응으로 생성되는 오일의 전환율(X)은 다음과 같이 정의하였다.

$$X = \frac{W}{W_0 - W_\infty}$$

Table 1. Properties of waste lubricating oil[ASTM D 2140]

Dynamic viscosity(m <sup>2</sup> /sec)	0.50
Density(20 °C, g/cm <sup>3</sup> )	0.8797
Gravity(15.6/4)	0.8833
Paraffin(wt%)	58
Naphthane(wt%)	42

여기서 W<sub>0</sub>, W와 W<sub>∞</sub>는 실험에 사용된 폐윤활유의 무게, 열분해반응으로 생성된 오일의 무게 및 폐윤활유를 500 °C까지 열분해하였을 때 반응기에 남아있는 미반응물의 무게이다. (6) 생성된 오일의 탄소수 분석은 GC를 사용하였다.

실험에 사용된 폐윤활유의 성분분석은 ASTM D 2140으로 수행하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. GC를 이용한 열분해 생성물의 성분분석

폐윤활유를 열분해하여 생성된 오일성분과 탄소수 분포는 비등점 분포를 이용하여 결정하였다. 분석에는 GC(Hewlett-Packard 5890, Hewlett-Packard)를 사용하였으며 ASTM D 2887방법[13]을 이용한 모사 증류를 통해 끓는점의 분포를 측정한다. 다음 Hewlett-Packard에서 제공하는 탄소수와 끓는점간의 자료를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다. 이때 분석시료인 열분해생성물은 CS<sub>2</sub> 용매에 5%로 희석하여 GC에 주입하였다. GC의 분리칼럼은 직경이 0.53 mm, 길이 7.5 m의 HP-1 capillary column을 사용하였다. 열분해생성물의 분석시 가스 크로마토그래피의 조건은 Table 2와 같다.

## 3. 활성화에너지계산

열중량법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 활성화에너지와 반응차수를 구하는 방법에는 미분법과 적분법이 있다[14-18]. 본 연구에서는 미분법을 이용하여 폐윤활유의 열분해반응 특성치를 구하였으며 반응기의 승온속도를 0.5-2 °C/min로 변화시키면서 1기압과 2기압 조건하에서 열분해속도를 관찰하였다.

열분해반응에서 전환속도 dX/dt는 다음식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (1)$$

반응속도상수 k는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식으로부터 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

온도에 의존하지 않는 전환율함수 f(X)는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = (1-X)^n \quad (3)$$

Table 2. Conditions of gas chromatography for ASTM D 2887

Column	ID 0.53 mm × 7.5 m, HP-1 capillary column	
Carrier gas	Helium, 17 ml/min	
Injector temperature	Initial temperature	100 °C
programming	Heating rate	10 °C/min
	Final temperature	350 °C
Oven temperature	Initial temperature	35 °C
programming	Heating rate	10 °C/min
	Final temperature	350 °C
Detector temperature	375 °C	

식 (2)와 (3)을 식 (1)에 대입하여 자연로그를 취하면 다음식 (4)와 같이 표현된다[15].

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-X) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

- 여기에서 A: 빈도인자(min<sup>-1</sup>)
- n: 반응차수
- E: 활성화에너지(kJ/mol)
- R: 기체상수(8.314 J/mol · K)
- T: 온도(K)
- t: 시간(min)
- X: 전환율

위 식 (4)에서 lnA 값을 제거하기 위해 미분방정식으로 표현하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\Delta \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = n \Delta \ln(1-X) - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

식 (5)를 Δ(1/T)로 나누면 아래 식 (6)과 같이 된다.

$$\Delta \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) \left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]^{-1} = n \Delta \ln(1-X) \left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]^{-1} - \frac{E}{R} \quad (6)$$

승온속도가 다른 열중량곡선에서 전환율이 일정할 때 Δln(dX/dt)Δ(1/T)<sup>-1</sup>과 Δln(1-X)Δ(1/T)<sup>-1</sup>의 관계를 도출하여 기울기로부터 반응차수, 절편으로부터 활성화에너지의 값을 구할 수 있다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 승온속도에 따른 폐윤활유의 열분해 속도

반응압력 1기압과 2기압에서 열분해반응기의 승온속도를 0.5-2.0 °C/min로 변화시켰을 때 열중량곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 폐윤활유의 열분해가 진행되지 않는 20-300 °C 구간에서는 승온속도를 10 °C/min로 유지시켰으며 열분해가 진행되는 300-500 °C 구간에서는 각각의 압력조건에서 승온속도를 0.5, 1.0과 2.0 °C/min와 같이 조절하였다. 열분해 반응이 진행되면서 나오는 가스는 0 °C로 일정한 온도를 유지하고 있는 냉각기를 거쳐 오일이 된다. 열분해 가스 중에서 냉각기를 거쳐도 응축되지 않는 가스의 탄소수는 대부분 C<sub>4</sub>이하이다. 이때 가스 양은 습식가스메터로 측정하였다. 냉각기를 통과한 가스의 양은 전체 반응생성물의 양과 비교할 때 무게비로 0.1% 미만으로 무시할 수 있을 정도의 값을 가지므로 전환율은 오일의 양만으로 계산하였

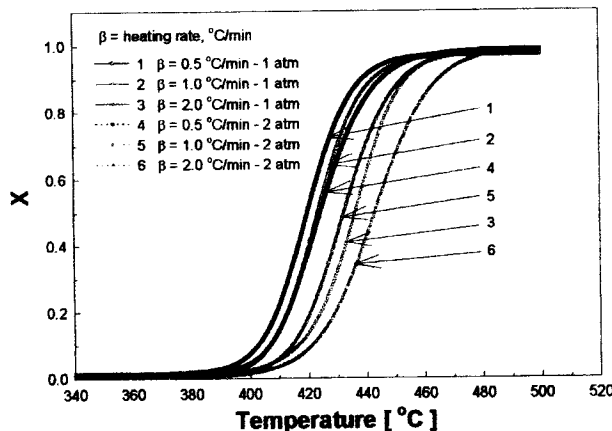


Fig. 2. The effect heating rate on the pyrolysis rate of waste lubricating oil.

다. 동일한 온도에서 반응 압력이 1기압에서 2기압으로 증가했을 때 오일의 전환율은 10% 이상 감소하였다. 이와 같은 이유로는 평형계에 미치는 영향에 따라서 화학평형이 이동되는 것과 같은 현상으로 설명될 수 있다. 즉 평형계에 온도, 압력, 농도 등을 다르게 해 주면 외부 조건의 영향을 제거 또는 완화하는 방향으로 평형이 옮겨간다. 따라서 평형계에 압력을 가하면 기체의 분자수가 감소하는 방향, 즉 기체의 부피가 감소하는 방향으로 평형이 이동한다. 그러나 고분자물질의 열분해 과정은 반응기내에서 온도가 증가함에 따라 기체생성물의 부피가 증가하는 방향으로 진행되므로 반응시스템 내의 외부 조건 즉, 압력 증가에 의해 평형전환율은 줄어들게 된다. 이와 같은 현상 때문에 동일한 반응조건에서 압력이 1기압에서 2기압으로 증가되었을 때 오일의 전환율이 감소하게 된다.

열분해가 급격하게 진행되는 구간에서 승온속도가 작을수록 오일의 전환율이 조금씩 증가하였는데 이는 승온속도가 낮을수록 일정한 온도에 도달하는 시간이 길어지며 폐윤활유가 분해될 수 있는 체류시간의 증가에 의한 원인 때문이다.

Fig. 3은 각각의 압력에서 승온속도가 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min였을 때 전환율 변화속도를 온도증가에 따라서 나타낸 것이다. 전환율 변화속도가 최대인 온도는 1기압일 때 각각 419, 423과 437 °C였으며 이때 생성된 평균 오일의 양은 약 49%였다. 동일한 실험조건에서 반응압력이 2기압인 경우 최대 전환율 변화속도에서의 온도와 생성된 평균 오일의 양은 각각 423, 432, 443 °C와 48%였다. 압력이 증가함에 따라 최대 전환율 변화속도는 감소하였고 이때 온도는 증가하였다. 이와 같은 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 압력이 증가함에 따라서 평형전환율과 전환속도의 감소 때문이다. 또한 실험결과로부터 폐윤활유의 열분해 반응은 전환율이 20% 이상일 때 급격하게 진행되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 1기압과 2기압의 압력에서 승온속도를 변화시켰을 때 각각의 승온속도에서 일정한 전환율일 때의 전환율 변화속도 Δln(dX/dt)Δ(1/T)<sup>-1</sup>과 Δln(1-X)Δ(1/T)<sup>-1</sup>로부터 계산한 활성화에너지를 나타낸 것이다. 활성화에너지는 1기압에서 전환율이 20%가 될 때까지 약간 감소하다가 그 이후 구간에서 점진적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으며 전환율 변화에 따라 276-550 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. 이것은 폐윤활유와 같은 탄소사슬이 긴 고분자물질이 열분해될 때 비교적 분자량이 비슷한 성분으로 분해되는 것이 아니라 분자량이 다양한 다성분으로 분해되는 것을 의미한다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 이유는 반응시료속에 포함된 여러 가지 탄화수소화합물중에서 반응초기에는 비교적 탄소길이가 짧은 탄화수소화합물이 분해되고 시간이 지남에 따라 점진적으로 길이가

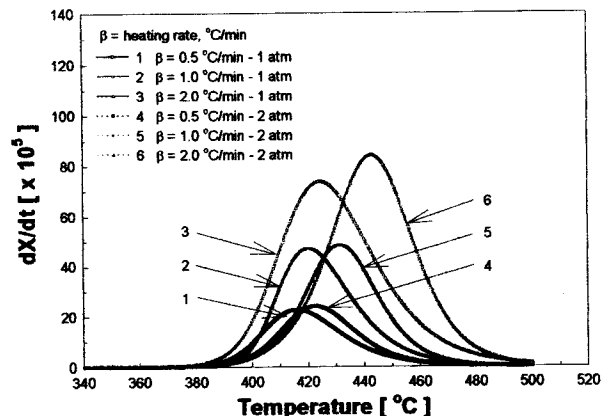


Fig. 3. Variation of the instantaneous reaction rate with temperature at different heating rates for pyrolysis of waste lubricating oil.

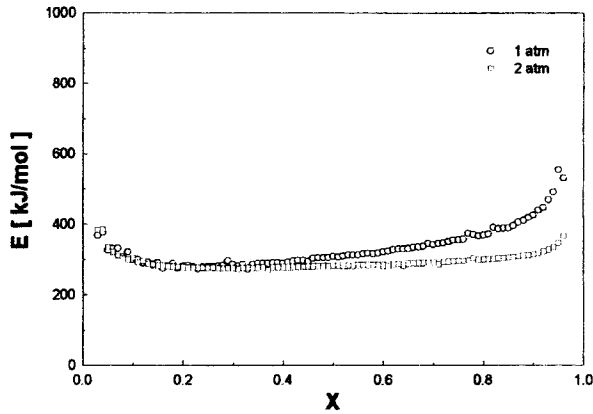


Fig. 4. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis of waste lubricating oil.

긴 탄화수소화합물이 분해되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 2기압일 때 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 274-364 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있으며 동일한 전환율에서 활성화에너지는 1기압일 때 보다 전반적으로 낮은 값을 나타냈다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 반응기내 압력이 증가함에 따라 반응시료가 반응기내에 체류하는 시간이 길어지고, 시간변화에 따른 생성되는 오일의 전환율 변화값 즉,  $dX/dt$ 가 동일한 전환율에서 1기압일 때 보다 작기 때문이다. 또한 1기압일 때 보다 상대적으로 충분한 체류시간 때문에 폐윤활유의 1차 분해생성물이 다시 2차 분해과정 등을 통해 분해되어 온도증가에 따라 비교적 탄소분포가 비슷한 탄화수소화합물이 생성되기 때문에 활성화에너지의 변화가 적은 것으로 판단된다. 이런 결과는 GC를 이용한 탄소수분석에서 확인하였으며 4-3절에 분석결과를 나타내었다.

실험값을 이용하여 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)를 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 압력에서 생성된 오일의 전환율이 약 20%가 될 때까지 반응차수가 급격하게 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 폐윤활유의 열분해반응에서 반응초기에는 시료의 농도에 영향을 받지 않으나 반응이 급격하게 진행되는 구간에서는 시료의 농도에 거의 영향을 받지 않는 0차에 가까운 반응인 것을 알 수 있다. 각 구간에서의 활성화에너지와 반응차수의 평균값을 Table 3에 나타내었다.

4-2. 체류시간에 따른 폐윤활유의 열분해 속도

Fig. 6과 7은 1기압과 2기압에서 승온속도를 10 °C/min로 유지하여 설정온도가 400, 420, 440 및 460 °C에 도달한 후 각각의 온도에서 2시간동안 일정하게 고정시켜서 시간 변화에 따른 폐윤활유의 열증량

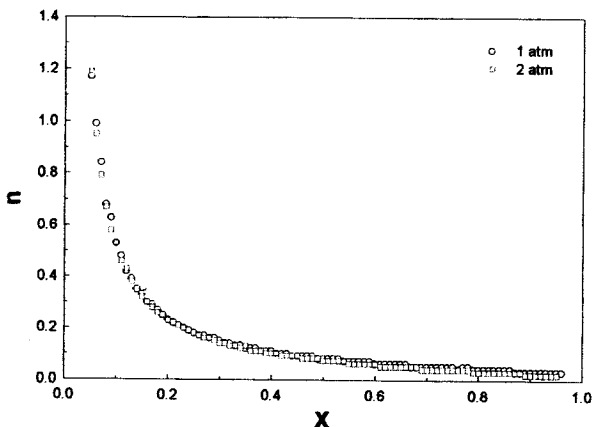


Fig. 5. Calculated reaction order at different conversions for pyrolysis of waste lubricating oil.

Table 3. Kinetic parameters of waste lubricating oil pyrolysis

Pressure [atm]	Conversion [%]	Activation energy [kJ/mol]	Reaction order
1	0-20	306.134	0.51
	21-100	336.198	0.08
2	0-20	304.236	0.50
	21-100	289.796	0.08

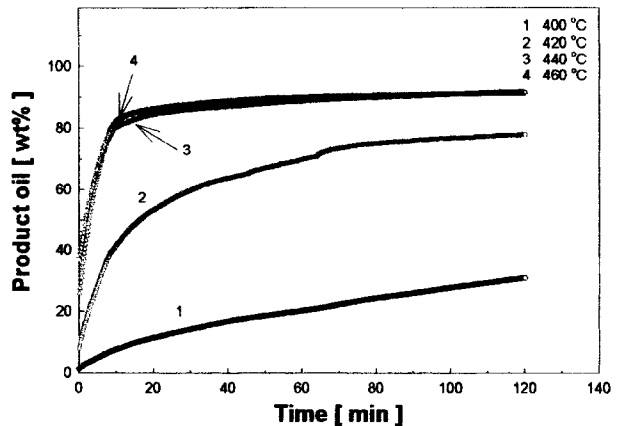


Fig. 6. The effect of temperature on the pyrolysis rate of waste lubricating oil (1 atm).

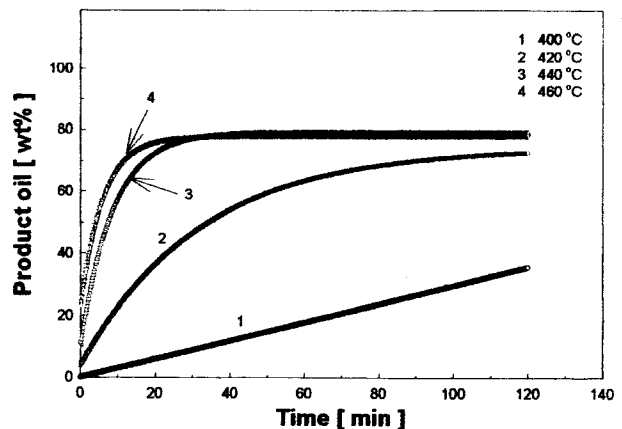


Fig. 7. The effect of temperature on the pyrolysis rate of waste lubricating oil (2 atm).

곡선을 나타낸 것이다. 열분해실험을 2기압에서 수행할 경우 반응기내의 압력을 조절하기 위해서 반응생성물이 배출되는 부분에 solenoid 밸브를 부착하였다. 반응기내의 설정 압력이 2기압일 경우 폐윤활유의 열분해반응이 진행되면서 반응기내의 기체분자수증기로 압력이 2기압 이상일 때 밸브가 열리면서 생성물이 배출된다. 각각의 반응온도에 도달할 때까지 1기압에서는 2, 8, 26 및 38%의 열분해오일이 생성되었으며, 반응압력이 2기압일 때 400 °C에서는 무게변화가 일어나지 않았으며 420, 440 및 460 °C에서는 각각 4, 14 및 24%의 오일이 생성되었다. 이와 같은 무게증가는 실험온도가 높을수록 실험온도까지 도달하는 동안 탄소수가 작은 탄화수소 화합물 또는 승온과정에서 생성된 열분해 생성물의 일부가 반응기 밖으로 배출되었기 때문이다.

압력이 1기압일 때 열분해온도를 400 °C, 420 °C, 440 °C와 460 °C로 2시간 동안 유지하여 얻어진 오일의 전환율은 승온과정에서 생성된 오일의 양을 포함해서 30.80, 36.0, 91.57와 91.63%였으며, 2기압

에서는 440 °C와 460 °C에서 각각 80.77과 79.79%였다. 열분해온도가 400 °C와 420 °C일 때 열분해 생성물의 양은 체류시간 증가에 따라 완만하게 증가하였다. 반응온도 440 °C와 460 °C에서는 체류시간이 증가함에 따라 오일의 전환율이 급격하게 증가하였고 분해반응은 10분 이내에 대부분이 완료되었다. 각각의 압력에서 온도가 증가하게 되면 생성되는 오일의 양은 급격하게 증가하지만 폐윤활유의 탄소고리가 끊어질 수 있는 충분한 시간적 여유가 없기 때문에 거의 폐윤활유의 탄소수분포와 비슷할 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 ASTM D 2887방법을 이용한 탄소수분석결과로부터 확인하였으며 분석결과는 4-4절에 나타내었다.

#### 4.3. 승온속도에 따른 폐윤활유 열분해 생성물의 성분 분석

반응압력이 1기압과 2기압일 때 승온속도에 따른 폐윤활유의 열분해과정에서 생성된 오일의 성분을 Table 4에 나타내었다. 각각의 압력에서 폐윤활유의 열분해가 진행되지 않는 20-300 °C구간은 10 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰고 열분해가 일어나는 300-500 °C구간은 0.5, 1 및 2 °C/min의 승온속도로 온도를 상승시켰다.

자동차의 엔진내에서 실린더와 피스톤의 윤활작용을 향상시키기 위해 사용되는 윤활유는 탄소수가 26이상인 탄화수소 혼합물로 구성되어 있다. 본 연구에 사용된 실험시료는 자동차용 폐윤활유였으며 모사 증류를 통해 끓는점의 분포를 측정한 결과 탄소수 26이상의 함량이 83.42 wt%였다. 탄소수 25이하의 함량 16.58 wt%는 자동차엔진 내부에서 윤활작용중에 분해되어 생성된 것으로 판단된다. Table 4에서 알 수 있듯이 승온속도가 낮을수록 연료유로 사용 가능한 탄소수 25이하의 경질유 성분은 증가하였다. 폐윤활유의 승온속도를 0.5, 1 및 2 °C/min로 변화시켰을 때 승온속도가 낮을수록 동일한 온도에 도달하는 시간이 늦기 때문에 폐윤활유가 반응기내에서 체류하는 시간이 길어진다. 따라서 승온속도가 낮을수록 체류시간이 길어짐으로 인해 폐윤활유를 분해할 때 공급되는 열량이 증가하기 때문에 중유성분의 탄소고리가 더 작게 분해된다. 이런 결과는 Table 4에서 확인할 수 있으며 각각의 경우 승온속도가 낮을수록 열분해생성물은 탄소수가 낮은 쪽으로 증가하였다. 실험결과로 볼 때 체류시간 증가에 따라 탄소수가 낮은 탄화수소화합물이 증가한다는 것은 1차로 분해된 열분해 중간물질이 다시 2차 분해과정을 통해 보다 작은 탄소수를 갖는 탄화수소화합물로 분해된다는 것을 의미한다.

Table 4에서 압력이 2기압으로 증가할 때 폐윤활유의 열분해 생성물 중에서 탄소수의 범위가 5-11과 19-25인 탄화수소의 양은 증가하였고 12-18은 감소하는 경향을 나타냈다. 열분해반응압력이 증가할 때 평형계에 미치는 외부의 힘을 감소시켜 주기 위해 화학평형의 이동으로 전환율이 낮아진다는 것을 앞에서 확인하였다. 이로 인해 반응압력이 2기압일 때 반응기내에 반응물의 체류시간은 1기압일 때 보다 증가하는 것을 의미한다. 또한 반응기내의 압력을 2기압으로 조절할 경우 폐윤활유의 열분해반응이 진행될수록 반응기내에서 기체분자수는 증가하며 이로 인해 1기압일 때 보다 급속한 열분해반응은 일

Table 4. Analysis of product oil-effect of heating rate(300-500 °C)

Heating rate [°C/min]	Pressure [atm]	C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> [wt%]	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> [wt%]	C <sub>19</sub> -C <sub>25</sub> [wt%]	>C <sub>25</sub> [wt%]
Waste lubricating oil	-	-	1.51	15.08	83.41
0.5	1	16.83	22.37	33.47	27.32
	2	16.43	10.08	37.20	36.29
1.0	1	13.39	18.03	32.12	36.66
	2	16.82	10.99	39.48	32.73
2.0	1	10.98	13.31	29.64	46.07
	2	13.48	8.55	36.42	41.55

Table 5. Analysis of product oil-effect of temperature(400-460 °C)

Temperature [°C]	Pressure [atm]	Conversion [%]	C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> [wt%]	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> [wt%]	C <sub>19</sub> -C <sub>25</sub> [wt%]	>C <sub>25</sub> [wt%]
Waste lubricating oil	-	-	-	1.51	15.08	83.41
400	1	30.80	32.86	39.92	20.87	6.35
	2	36.29	23.06	30.31	28.50	18.13
420	1	77.80	16.39	20.93	33.37	29.32
	2	71.89	17.34	24.60	29.54	28.53
440	1	91.57	8.92	9.77	26.59	54.58
	2	80.77	13.31	8.17	23.49	55.04
460	1	91.63	8.56	10.37	26.38	54.28
	2	79.79	14.31	17.34	26.11	42.24

어나지 않는다. 이와 같은 이유 때문에 열분해생성물 중에서 압력이 증가함에 따라 탄소수의 범위가 12-18인 탄화수소 화합물이 감소하는 것으로 판단된다.

반응압력이 2기압으로 증가할 때 승온속도가 1.0과 2.0 °C/min인 경우 반응생성물 중에서 탄소수 25이상이 더 많이 감소했다. 그러나 승온속도가 0.5 °C/min인 경우에는 반응압력이 1기압일 때 탄소수 25이상이 더 많이 감소했다. 이런 결과로부터 반응압력이 1기압일 때 폐윤활유의 열분해반응은 압력보다 체류시간의 영향을 더 지배적으로 받는 것으로 판단된다.

#### 4.4. 체류시간에 따른 폐윤활유의 성분 분석

Table 5는 1기압과 2기압에서의 온도변화에 따른 폐윤활유 열분해 생성물의 성분별 함량을 나타낸 것이다. 실험온도는 20 °C에서 400, 420, 440 및 460 °C까지 도달되는 동안의 온도상승속도를 10 °C/min로 유지시켰다. 각각의 온도에 도달한 후 2시간 동안 생성된 폐윤활유의 열분해 생성 오일의 성분 분석은 ASTM D 2887방법으로 수행하였다. 폐윤활유를 열분해했을 때 오일의 전환율은 압력이 2기압일 때 400 °C를 제외할 경우 압력이 낮고 온도가 높을수록 증가하는 경향을 나타냈다. 반응압력이 1기압일 때 생성되는 오일의 전환율은 온도가 증가할수록 증가하지만 연료유로 사용 가능한 탄소수 25 이하의 함량은 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 본 연구에 사용된 실험장치와 같은 open system에서는 온도가 증가함에 따라 열분해효과보다 증발효과가 더 지배적으로 작용하기 때문이다. 압력이 2기압일 때 400 °C를 제외한 각각의 온도에서 생성된 오일의 전환율은 1기압에서보다 조금씩 낮게 나타났다. 각각의 압력조건에서 열분해온도 440 °C와 460 °C에서는 열분해속도가 비슷할 뿐만 아니라 생성되는 오일 중에서 탄소수 25 이하의 성분도 거의 비슷한 분포를 나타냈다. 탄소수 26 이상으로 구성된 폐윤활유를 열분해하여 탄소사슬을 충분히 작게 끊어서 연료로 사용하기 위한 연료유를 얻기 위해서는 일정한 체류시간이 필요하다. 따라서 이와 같은 목적을 달성하기 위한 충분한 열량이 공급되어야 하며 440 °C이상의 온도는 급격한 분해반응속도 때문에 이와 같은 목적을 달성하기 위해 적합하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 1기압 및 2기압 하에서 폐윤활유 열분해공정을 이용하여 사용 가능한 연료유 회수를 목적으로 할 때 440 °C 이하의 온도에서 열분해반응이 진행되어야 할 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

자동차용 폐윤활유를 연료유로 사용하기 위해 승온속도, 온도 및 압력을 변화시키면서 열분해를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 폐윤활유의 열분해압력이 1기압과 2기압인 조건에서 승온속도

를 변화시키면서 열분해 실험을 수행하여 각각의 전환율에서 활성화 에너지를 계산하였으며 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 276-550 kJ/mol의 범위내에 분포하였다. 이것은 폐윤활유와 같은 탄소사슬이 긴 고분자물질이 열분해될 때 분자량이 다양한 다성분으로 분해되는 것을 의미한다. 활성화에너지는 1기압에서 전환율이 20%일 때까지 미소하게 감소하다가 그 이후 구간에서 점진적으로 증가하였다.

(2) 실험값을 이용하여 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)는 각각의 압력에서 생성된 오일의 전환율이 약 20%가 될 때까지 급격하게 감소하였다. 폐윤활유의 열분해반응은 반응초기에 시료의 농도에 영향을 받지만 반응이 급격하게 진행되는 구간에서는 시료의 농도에 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

(3) 폐윤활유의 열분해반응에서 반응온도가 증가할수록 생성되는 오일의 양은 증가하였으며, 이때 생성된 오일의 성분 분석결과 온도가 증가할수록 탄소수 25 이하의 함량은 감소하였다. 각각의 반응온도에서 압력이 높을수록 반응전환율은 감소하였으며, 이것은 압력증가에 따른 평형의 이동 때문이다.

(4) 온도변화에 따른 폐윤활유의 열분해 실험에서 열분해압력이 1기압 및 2기압일 때 420 °C 이하에서는 분해속도가 완만하게 증가했으며 440 °C 이상에서는 10분내에 오일의 전환율이 약 90%와 80%에 도달했다. 또한 이때 탄소수 25 이하의 함량은 약 45 wt%로 440 °C와 460 °C에서 거의 비슷한 결과를 나타냈다. 따라서 연료유로 사용 가능한 열분해유를 얻기 위해 440 °C 이상의 온도는 필요하지 않을 것으로 판단된다.

**참고문헌**

1. Korea Lubricating Oil Industries Association Bulletin, **87**(6), 32 (1998).
2. Reynolds, J. W., Whisman, M. L. and Thompson, C. J.: *Hydrocarbon Processing*, **56**(9), 128(1977).

3. Cotton, F. O., Whisman, M. L., Goetzinger, J. W. and Reynolds, J. W.: *Hydrocarbon Processing*, **56**(9), 131(1977).
4. Linnard, R. E. and Henton, L. M.: *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 148(1979).
5. Sequenira, A., Sherman, P. B., Douciere, J. U. and McBride, E. O.: *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 155(1979).
6. Bae, J. H.: *Chemical Industry and Technology*, **12**(1), 30(1994).
7. Kim, M. S., Hwang, J. S. and Kim, H. R.: *Journal of Environmental Science & Health, Part A : Environmental Science & Engineering & Toxic & Hazardous Substance Control*, **32**(4), 1015(1997).
8. Hwang, J. S., Kim, H. R. and Kim, M. S., Proceeding of the Fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology, **2**, 681(1996).
9. Bae, J. H., Min, H. H. and Kwon, S. D.: *Chemical Industry and Technology*, **16**(1), 30(1998).
10. Liebeskind, J. E.: *Chemtech*, **September**, 537(1973).
11. Mcintyre, A. D. and Papic, M. M.: *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, April, 263(1974).
12. Bouvier, J. M. and Gelus, M.: *Resources and Conservation*, **12**, 77 (1986).
13. ASTM D 2887, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography"
14. Liebman, S. A. and Levy, E. J.: "Pyrolysis and GC in Polymer Analysis," Marcel Dekker, Inc., 191(1984).
15. Friedman, H. L.: *Journal of Polymer Science : Part C*, **6**, 183(1963).
16. Liou, T. H., Chang, F. W. and Lo, J. O.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 568(1997).
17. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
18. Freeman, E. S. and Carroll, B.: *Journal of Physical Chemistry*, **62**, 394(1958).