

## 고체산 촉매를 이용한 폐윤활유 열분해유의 고급연료유화 특성 연구

박종수 · 윤왕래 · 고성혁\* · 김성현\*

고려대학교 화학공학과\*, 한국에너지기술연구소 전환공정연구팀

### Catalytic Cracking of Pyrolysed Waste Lube-oil Into High Quality Fuel Oils Over Solid Acid Catalysts

Jong-Soo Park, Wang-Lai Yoon, Sung-Hyuk Ko\* and Sung-Hyun Kim\*

\*Department of Chemical Engineering, Korea University  
Energy Conversion Process Team, Korea Institute of Energy Research

#### 요 약

미분형 고정층 반응기에서 고체산 촉매(HY 제올라이트,  $\beta$ -제올라이트, HZSM-5)를 이용하여 폐윤활유를 1차 열분해한 오일의 촉매분해 반응을 연구하였다. 촉매의 활성 검토에 사용된 원료물질은 폐윤활유를 반응온도 480°C, 반응시간( $\tau$ ) 60분으로 진행되는 벤치규모의 연속공정에서 생산된 제품이다. HY 제올라이트의 경우 탄소수 21개 이하의 경유 성분을 얻을 수 있는 최적 반응조건은 WHSV(weight hourly space velocity)=1, 반응온도는 375°C임을 알 수 있었다. 암모니아 탈착법을 이용하여 전체의 산점 및 강산점 수를 측정된 결과  $\beta$ -제올라이트가 가장 많은 것으로 나타났다. 탄소수 21개 이하 성분의 수율을 기준으로 촉매의 활성 순서를 평가할 때 HY 제올라이트> $\beta$ -제올라이트>HZSM-5임을 알 수 있었다. 또한 코크의 생성량 역시 동일한 순서를 보였다. 이러한 결과를 보인점은 HY 제올라이트의 경우 촉매내부 미세기공의 평균직경이 크므로 반응물이 촉매내부로 쉽게 확산될 수 있어 내부의 산점에서 분해반응의 진행이 적절함으로 나타난 결과로 판단되었다. 이러한 점은 코크의 생성량으로도 확인할 수 있었다.

**Abstract** — Catalytic cracking of pyrolysed waste lubricating oil over solid acid catalysts (HY zeolite,  $\beta$ -zeolite, HZSM-5) has been carried out in a micro-fixed bed system. The feed oil for catalytic activity tests has been prepared by thermal cracking of waste lubricating oil under the reaction conditions of 480°C, 60 min. Optimum reaction conditions for the maximum light oil yields( $<C_{21}$ ) were WHSV(weight hourly space velocity)=1 at 375°C. The amounts of total and strong acid sites appeared to be the largest in  $\beta$ -zeolite as determined by  $NH_3$  TPD. It is seen that the catalytic activity order, in terms of the light fuel oil ( $<C_{21}$ ) production, were HY zeolite> $\beta$ -zeolite>HZSM-5. Also, coke formation followed the same order. The highest activity in HY zeolite may be attributed from the fact that it has supercages facilitating the easy diffusion of larger molecules and also the effectiveness of the acid sites for cracking within the pore. This fact could be confirmed by the coke formation characteristics.

#### 1. 서 론

국내 폐기물 발생량은 선진공업국과 마찬가지로 국민 경제의 성장과 비례하여 증가추세에 있으며 이의 적절한 처리 및 자원화 그리고 환경보전에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 발생 및 기술개발 측면에서 사업장 폐기물로서 유해성이 있는 지정폐기물 가운데 폐윤활유는 연간 약 30만톤 정도가 발생되고 있는 실정으로써

너지 절약 및 환경보전 차원에서 매우 중요한 재활용 과제로 부각되고 있다.

윤활유는 기본적으로 윤활기유(base oil)와 윤활성능 향상을 위한 첨가제(additives)로 구성되어 있다. 윤활기유는 원유의 상압증류 후 남겨지는 중질잔사유를 감압증류하여 점도특성에 따라서 4가지 종류(제 1축선유-제 4축선유)의 기유가 얻어지게 되는데 주로 자동차용 엔진 오일 성분은 제 3축선유로서 중질유분에 해당된다. 또

한 윤활성능 향상을 위한 첨가제로서 청정분산제(Capetroleum sulfonate), 산화방지제(organic sulfur compounds, amino phenol), 부식방지제(organic amines) 그리고 극압 첨가제(MoS<sub>2</sub>) 등이 사용된다.

따라서 폐윤활유는 오일의 성상측면에서 보면 중질유 분입과 동시에 중금속 마모분, 회재, 수분 그리고 황성분 등이 포함되어 있으므로 이를 경질의 고급연료유로 전환시키기 위해서는 분해 및 개질반응에 의한 분자량 감소와 더불어 불순물들의 효율적인 제거가 필요하다. 따라서 폐윤활유의 자원화는 열분해 및 촉매분해에 의한 일차 경질화 및 고급화를 기함으로써 경유 성분 이상의 고급 재생 연료유로 전환시킬 수 있다.

이와 관련하여 현재 열분해와 촉매분해에 의한 연료유화 연구가 활발히 진행중에 있으며<sup>[2][3]</sup> 열분해의 경우 고분자 초기원료인 노모머를 포함한 다양한 탄소화합물이 생성되는데 반해 촉매(HZSM-5)분해를 이용할 때 BTX성분에 대한 선택도가 높을 뿐만 아니라 생성물은 탄소수 분포(7-12)가 좁은 경질유를 얻을 수 있다<sup>[4]</sup>. 실제로 1차 열분해를 행하여 경질화 시킨 후 이를 다시 촉매상에서 접촉 분해시켜 연료유의 고급화 및 방향족 화합물 등의 유용한 물질을 회수하려는 연구가 이루어지고 있다<sup>[5][6]</sup>.

고분자 탄화수소의 촉매분해는 열분해와는 달리 공유 전자쌍의 균등분할이 아닌 전자적으로 불균일한 이온분해(ionic dissociation)를 통한 탄소양이온(carbocation) 혹은 탄소음이온(carboanion)의 생성반응기구에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>[7-10]</sup>.

탄화수소의 산촉매 분해반응의 시작단계로서 촉매에 의하여 탄화수소의 표면에 탄소양이온이 형성되며 이때 탄소양이온의 초기 생성위치는 1°>2°>3°의 순서이나 생성된 탄소양이온을 안정화하기 위하여 보다 안정된 위치 3°>2°>1°로 전이되어 안정화된다. 이와 같이 탄소양이온을 생성할 수 있는 산 촉매로는 성상이 액상과 고체가 있으나 액상 촉매의 경우 분리와 회수 등의 문제가 있으므로 고체 산 촉매들이 사용되며 이러한 산 촉매로서는 HZSM-5, 실리카알루미나, REY<sup>[11][12]</sup>, HY, MCM-41<sup>[13]</sup> 등의 제올라이트가 주종으로 이들은 실리카와 알루미나의 비 또는 치환체에 따라서 적절한 산성도를 조절할 수 있는 특성이 있다.

폐윤활유의 분해공정에 적용될 수 있는 촉매는 탄소-탄소 결합을 분해시킬 수 있을 만큼의 강한 산성과 함께 열분해유가 빠르게 확산될 수 있도록 세공의 크기가 크면 바람직하다. 기공구조에서 우수한 특성을 갖는 HY 제올라이트를 희토류 금속으로 이온교환한 REY(rare earth metal-exchanged Y), USY(ultra stable Y) 제올라이트가 우수한 분해 반응성을 보이는 것으로 발표된바

있다<sup>[11]</sup>. 이와 함께 구부러진 세공구조로 고비점 탄화수소의 생성이 억제되는 ZSM-5 제올라이트의 활용이 연구되고 있으며 여기에 은, 아연 등을 담지하여 사용할 경우 방향족 화합물에 대한 선택성이 향상된다는 연구 결과도 보고되어 있다<sup>[14]</sup>. 최근에는 10개의 산소고리로 이루어진 ZSM-5 제올라이트에 비해 보다 큰 12개의 산소고리 세공으로 이루어져 반응물의 확산이 용이하고 산성도가 우수하다고 알려진 β-제올라이트의 적용이 활발히 연구되고 있다<sup>[15]</sup>. β-제올라이트는 파라핀계 분해공정, 이성화반응, 수소화분해반응, 트랜스알킬화반응 등의 여러 반응에 산 촉매로서의 기능이 우수한 것으로 알려져 있다<sup>[16-18]</sup>.

본 연구에서는 폐윤활유를 1차 열분해한 열분해유의 고급화에 사용될 수 있는 적합한 산 촉매의 선정에 목표로 HY 제올라이트, β-제올라이트와 HZSM-5의 개질 및 분해 반응특성을 고찰하였다. 촉매들의 산성도 특성을 비교 분석하여 분해 반응에 미치는 영향을 살펴보고, 개질 반응에 의한 C<sub>21</sub> 이하의 연료유 수율 극대화를 위하여 중요한 영향을 미치는 변수로서 WHSV(weight hourly space velocity)와 반응온도에 따른 영향을 검토하여 HY 제올라이트의 사용가능성을 제시하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

#### 2-1-1. Feed oil

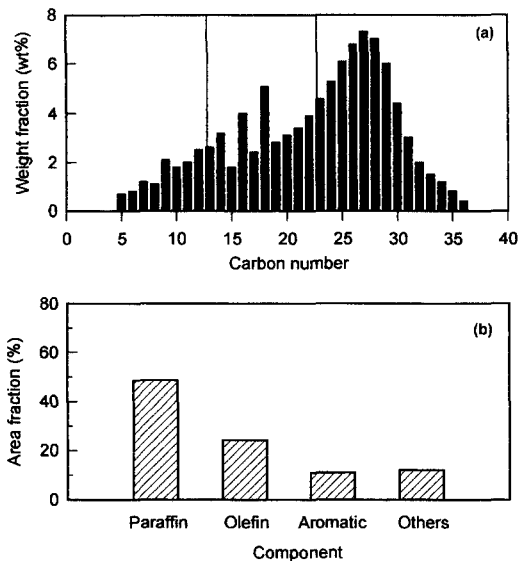


Fig. 1. Analysis of the pyrolysed lubricating oil: (a) Carbon number distribution, (b) Composition.

**Table 1. Properties of the Catalysts.**

Property	Catalyst		
	HY zeolite	$\beta$ -zeolite	HZSM-5 zeolite
Si/Al ratio	5.5	12.5	40
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	470	211	256
BJH pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.121	0.072	0.119
BJH avera. pore dia. (Å)	78	50	53

\*BJH method: pore diameter=17Å~3000Å.

본 연구에서는 앞서 고찰한<sup>19)</sup> 열분해의 최적조건인 480°C, 60 min( $\tau$ )의 조건하에 벤치규모의 연속공정(1.3 kg/hr)에서 생산된 폐윤활유의 열분해유를 반응물로 취하였다. 열분해유의 탄소수별 분포는 Fig. 1의(a)에서 볼 수 있듯이 가솔린(C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub>)이 9.7 wt%, 등유 및 경유(C<sub>12</sub>~C<sub>21</sub>)가 30.9 wt%로 유분의 59.4 wt%가 탄소수 21 이상의 중유성분으로 이루어져 있다. Fig. 1의(b)는 feed oil 내의 구성성분을 나타낸 것으로 49.8%가 n-paraffin을 포함한 paraffinic compound로 구성되어 있으며 olefin이 24.3%, BTX 등의 방향족 화합물이 11.0%로 주성분을 이루고 있으며 기타 성분도 10% 이상 포함되어 있다.

### 2-1-2. 촉매

탄화수소 분해에 효과적인 것으로 알려진 HY 제올라이트,  $\beta$ -제올라이트 및 HZSM-5 제올라이트를 촉매로 선정하여 이의 반응성을 고찰하였다. HY 제올라이트와  $\beta$ -제올라이트는 일본 Tosoh사의 NH<sub>4</sub>Y 제올라이트(Si/Al=5.5)와 NH<sub>4</sub> $\beta$ -제올라이트(Si/Al=12.5), NH<sub>4</sub>ZSM-5 (Si/Al=40)를 각각 550°C에서 3시간 동안 소성한 후 사용하였다. 물성치는 Table 1과 같으며 BET 자료는 Micromeritics사의 ASAP 2010으로 분석한 결과이다.

## 2-2. 촉매분석

### 2-2-1. FTIR

각 촉매들에 대하여 산의 강도와 산점의 종류를 파악하기 위해 in-situ FTIR 분석(Nicolet사, IMPACT 410)을 수행하였다. IR-cell 내에 촉매를 넣고 500°C, 50 ml/min의 헬륨 분위기에서 1시간 동안 전처리하여 수분을 제거한 후 이를 다시 200°C로 냉각하여 1시간 동안 진공상태를 지속하였다. 200°C, 진공분위기에서 피리딘(7 torr)을 흡착시키고 30분간 유지한 후 다시 진공으로 물리흡착된 성분을 충분히 제거시킨 후 흡착 peak를 관찰하였다.

### 2-2-2. TPD(Temperature Programmed Desorption)

촉매들의 전체적인 산점의 양과 강 산점의 상대적인

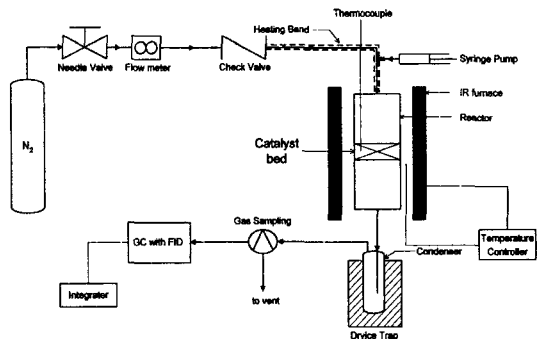
분포를 파악하기 위해 암모니아 TPD 분석을 수행하였다. 0.1 g의 촉매를 550°C에서 2시간 동안 30 ml/min의 헬륨 분위기에서 전처리 하여 촉매 내 수분을 제거하고 이를 다시 80°C로 냉각한 후 암모니아를 포화 흡착시켰다. 80°C에서 2시간 동안 100 ml/min의 헬륨을 흘려보내면서 물리 흡착된 암모니아를 충분히 제거한 뒤 200 ml/min의 헬륨 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 암모니아 TPD 분석을 수행하였다.

## 2-3. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고정층 반응장치는 Fig. 2와 같다. 반응기는 직경 8 mm, 길이 300 mm의 quartz로 반응기 중간에 촉매를 올려놓기 위한 quartz plate를 고정시켜 제작하였으며 촉매의 내부물질전달저항을 충분히 배제할 수 있도록 선정된 모든 촉매에 대하여 35~48 mesh의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 장치는 크게 반응물 공급부, 반응기의 온도를 조절하는 전기로, 생성물 회수부 등으로 구성되어 있다.

반응물인 폐윤활유 열분해유는 syringe pump를 사용하여 공급하고 400°C로 예열되는 공급라인에서 충분히 기화시킨 후 100 ml/min의 질소가스를 운반 매체로 하여 촉매층으로 공급한다. 반응물의 공급이 끝난 후 syringe pump의 작동을 멈추고 촉매층에 남아있는 생성물들이 충분히 빠져나올 수 있도록 반응기를 반응온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 이와 같은 반응조건은 대상 촉매에 대하여 동일하게 실시하였다.

반응이 끝난 후 분해 생성물은 드라이아이스로 급격하게 냉각, 응축시켜 액상과 기상으로 분리하였다. 액상 생성물은 드라이아이스 trap에서 quartz receiver를 꺼내어 30분 동안 상온에 방치, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 탄소수가 작은 탄화수소를 기화시켜 제거한 후 회수하였다. 가스상 생성물은 반응도중 35~40분 간격으로 sampling bag에 포집하여 HP 5890 GC를 이용하여 분석하였고 회수된 액상



**Fig. 2. Schematic diagram for hydrocarbon cracking system.**

생성물은 모사증류법에 의한 SIMDIS와 GC/MS를 사용하여 분석하였다.

**2-4. 생성물 분석**

촉매분해에 의해 얻어진 생성물은 크게 탄화수소가스, 액상생성물, 그리고 코크로 구분하여 분석을 수행하였으며 촉매분해에 의해 생성된 탄화수소가스의 분석은 activated  $\gamma$ -alumina(60~80 mesh, 5', 1/8") pack column 과 FID가 장착된 가스 크로마토그래피(HP 5890)를 사용하여 분석하였다.

생성된 액상성분의 탄소수 분포는 SIMDIS 비등점 분포를 이용하여 결정하였다. 이는 HP 5890 GC를 이용 ASTM D2887법에 의거 모사증류하여 끓는점의 분포를 측정하는 방법으로 HP사에서 제공하는 탄소수와 끓는점간의 자료를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다. GC의 분리컬럼은 직경 0.53 mm, 길이 5 m의 HP-1 capillary column을 사용하였다.

또한 촉매분해유의 구성성분은 GC/MSD로 확인하였다. 분석시료 0.2  $\mu$ l를 주입(splite ratio=200:1)하여 HP-한 후 HP 5973 질량검출기로 스펙트럼을 얻었으며 HP Chemstation에 내장(Willy275)된 표준물질의 스펙트럼과 비교하여 정성분석하였다.

반응 후 촉매에 침적된 코크의 양은 Micromeritics사의 열중량분석기(TGA)를 이용하여 분석하였다. 분석시료는 촉매중에 남아 있는 오일성분을 제거하기 위하여 메틸렌클로라이드( $CH_2Cl_2$ ) 용액으로 수회 세척, 건조하여 준비하였으며 30 ml/min의 공기 분위기에서 분석하였다.

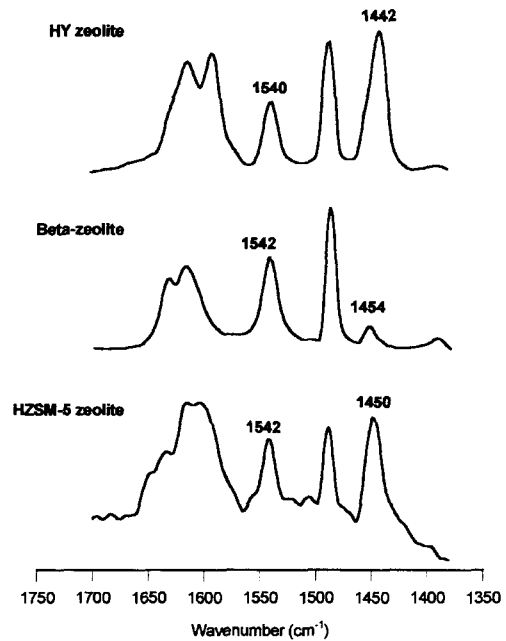
**3. 결과 및 고찰**

**3-1. 촉매의 산점 비교**

**3-1-1. FTIR**

산점의 종류 및 밀도의 세기를 파악하기 위해서 각 촉매에 대하여 피리딘 흡착 영역인 1350~1750  $cm^{-1}$  영역에서 흡수 스펙트럼을 관찰하였다. 고체산에 흡착된 피리딘의 IR 흡수 band의 파동수(wavenumber)는 피리딘 음 이온의 형성에 의한 Bronsted 산점이 1575  $cm^{-1}$  근처에서, 그리고 배위결합된 피리딘에 의한 Lewis 산점은 1450  $cm^{-1}$  부근에서 흡착 스펙트럼이 보이는 것으로 알려져 있다<sup>120)</sup>.

각 촉매의 피리딘 흡수 스펙트럼을 200°C 진공에서 관찰한 결과 Fig. 3과 같다. HY 제올라이트의 경우 1540  $cm^{-1}$ 과 1440  $cm^{-1}$ 에서 Bronsted 산점, Lewis 산점을 각각 확인할 수 있었다.  $\beta$ -제올라이트는 1542  $cm^{-1}$ 의 파장에서 Bronsted 산점이, 그리고 1450  $cm^{-1}$ 에서 Lewis 산



**Fig. 3. FTIR spectra of pyridine chemisorbed on acid catalysts at 200°C.**

점이 존재하는 것으로 나타났다. 다른 촉매에 비해서 Lewis산 세기가 작게 나타남점은 각 촉매의 피리딘 흡착 및 탈착을 200°C에서 실시하여 나타난 결과이다(Fig. 4 참고). HZSM-5 제올라이트의 Bronsted 산점은 위의  $\beta$ -제올라이트와 같은 영역인 1542  $cm^{-1}$ 에서 관찰되나 Lewis 산점의 경우 1450  $cm^{-1}$ 에서 볼 수 있었다.

탄화수소의 분해 활성점으로 작용되는 강 산점의 밀도 측면에서 생각 할 필요가 있다. Bronsted 산점의 밀도를 나타내는 1540~1542  $cm^{-1}$  범위의 peak 세기를 보면 세 가지 모두 유사한 값을 보인다. 이 때 각 촉매의 Si/Al 비는 HZSM-5(40)> $\beta$ -제올라이트(12.5)>HY(5.5) 이므로 알루미늄의 단위 몰당 산 밀도 순서는 HY> $\beta$ -제올라이트>HZSM-5로 표시될 수 있다.

그러나 여기서 촉매의 구조적인 특성에서 현저한 차이가 있으므로 단위 중량당 산밀도로 확장은 무리가 있으며 다만 현재의 자료를 근거로 볼 때 약(Lewis)산점과 강산점(Bronsted)의 존재를 확인하였으며 알루미늄 단위 몰당 산밀도를 자료를 제시하였다.

**3-1-2. TPD (Temperature Programmed Desorption)**

사용된 촉매들의 상대적인 산점 세기를 평가하기 위하여 암모니아 흡착 후 승온 탈착 실험을 수행한 결과 Fig. 4와 같다. 각 peak의 온도 자료를 이용하여 산점세기의 순서를 가늠할 수 있으며 각 촉매의 곡선 이하 면적은 탈착된 암모니아 분자의 양으로서 이는 전체 산점

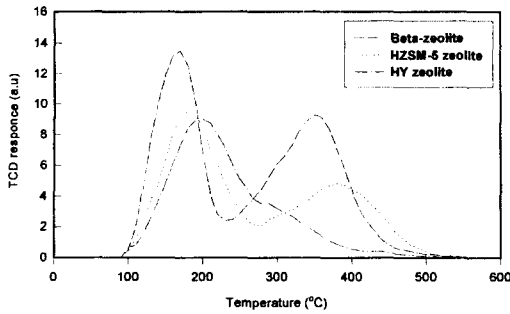


Fig. 4. TPD spectra of the solid acid catalysts.

의 양에 상응한다고 해석할 수 있다.

β-제올라이트와 HZSM-5 촉매의 경우 낮은 온도 peak의 최고점 온도에서 다소의 차이를 보이지만 200°C 간격으로 2개 peak를 보이는 반면 HY 제올라이트 촉매는 300°C 이하의 낮은 온도 탈착 peak만을 나타내며 280~300°C 범위에서 shoulder의 형성이 관찰된다. 강 산점의 세기를 비교할 때 HZSM-5>β-제올라이트>HY의 순서를 보이는데 이는 Si/Al의 비율 순서(Table 1)와 동일한 결과이다.

강 산점의 밀도 개념인 곡선하부의 면적을 보면 β-제올라이트>HZSM-5>HY로 나타났다. 특히 HY의 경우 타 촉매에 비해서 강 산점의 밀도와 세기가 약한 특성을 나타냈다.

3-2. 촉매 활성의 변화

촉매층을 거친 반응물 및 생성물은 바로 냉각, 응축되므로 액체생성물의 경우 생성 분율의 변화로서 촉매의 활성 변화를 in-situ 상태로 정확하게 측정하기는 어렵다. 따라서 가스생성물 내 C<sub>4</sub> 성분의 수율 변화자료를 이용하여 시간에 따른 촉매의 활성 변화를 검토하였다. 반응개시 후 35~40분 간격으로 가스를 포집한 후 분석하여 반응물과 생성물 중에 C<sub>4</sub> 성분의 몰 수 비로 계산하였다.

Fig. 5는 온도 300°C, 375°C, 450°C에서 반응시간에 따른 C<sub>4</sub> 성분의 생성량의 변화를 나타내었다. C<sub>4</sub> 생성량은 β-제올라이트와 HZSM-5의 경우 115분 동안에 300°C를 제외하고 7~14%의 범위에서 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 HY 제올라이트는 초기 4 wt.%에서 출발하여 반응 시간 40분이 경과 될 때 2%에 도달한 후 115분까지 유지되었다. 즉 HY촉매는 반응개시 40분 내에 잔여 활성에 이르는 비활성화 시간이 감소되었다. 이러한 점은 TPD 고찰결과에서 설명된 바와 같이 탄화수소의 분해 활성점으로 작용되는 강 산점의 수가 작으므로 단 시간내 잔여 활성에 도달하는 결과를 보인 것으로 생각된다.

한편 β-제올라이트와 HZSM-5의 경우 HY에 비해서

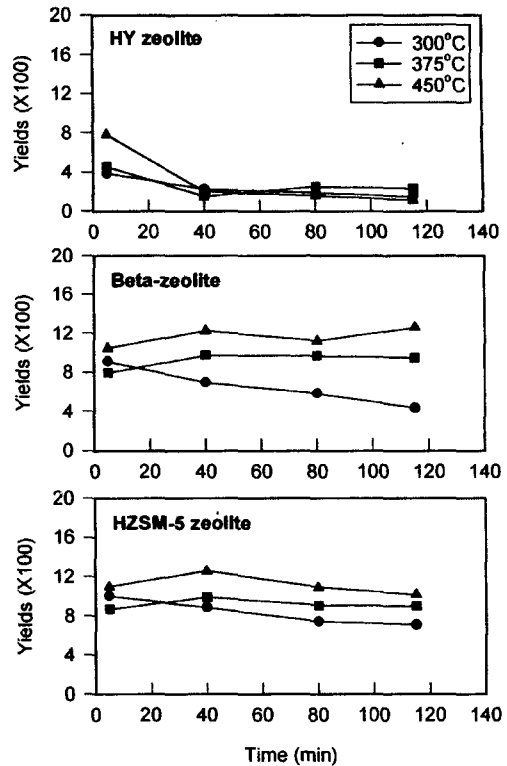


Fig. 5. C<sub>4</sub> production with time on stream in gaseous product under the WHSV=1.

산점이 더욱 강하므로 HY에 비해서 더욱 짧은 시간내에 잔여 활성에 도달될 것으로 예상되나 반대의 결과를 주었다. 이러한 원인은 산점의 농도면에서 HY에 비해서 현저하게 많은 양이 존재하므로 반응 출발 초기부터 높게 나타나며 115분 동안에 활성의 저하가 나타나지 않은 것으로 생각할 수 있다. 또한 다른 한 가지 원인은 HY에 비하여 두 촉매는 기공이 작으므로 내부산점의 비활성화가 상대적으로 지연된 결과를 생각할 수 있다. 세 가지 촉매중 HY는 가장 큰 기공분포를 갖고 산점의 절대 수에서 가장 작은 특성을 갖는다. 따라서 HY의 경우 급격하게 활성의 저하가 발생된 반면에 β-제올라이트와 HZSM-5는 기공내부에 위치한 산점은 활성이 유지되고 있으므로 C<sub>4</sub>의 생산량이 거의 일정하게 나타난 것으로 생각된다. 물론 촉매의 외 표면에 존재하는 산점에서 C<sub>4</sub>의 생성이 주로 진행될 수 있을 것으로도 생각할 수 있으나 이러한 점은 Fig. 7에 나타난 코크의 생성량을 보면 명확해진다. 즉 동일한 온도에서 볼 때 코크의 생성량은 HY가 가장 많으므로 세 가지 촉매중에서 HY는 촉매의 외표면 산점의 작용이외의 기여가 있을 것으로 생각된다. 이러한 점은 Fig. 8의 생성물 분포

자료 또한 한가지 자료가 될 수 있다.  $\beta$ -제올라이트와 HZSM-5의 경우 탄소수 21 이상의 함량이 20 wt% 이상에 이르나 HY는 5 wt.% 이하의 보인다.

이상의 결과로 볼 때 촉매의 질보기 활성은 기공분포에 따른 영향이 지배적으로 작용되는 것으로 판단된다.

### 3-3. 최적반응조건의 결정

#### 3-3-1. WHSV(weight hourly space velocity)

촉매의 WHSV 변화에 따른 열분해유의 개질반응 영향을 고찰하여 최적의 WHSV 값을 결정하였다. Fig. 6은 WHSV의 변화에 의한 액체생성물의 수율, 반응물 내 중유의 전환을 그리고 최종 연료유의 수율을 나타낸 것이다.

Fig. 6의(a)는 WHSV에 따른 액체생성물의 수율을 나타낸 것으로 검토된 모든 촉매에 대해서 WHSV=1인 경우 가장 낮은 수율을 보였으며 WHSV의 값이 증가할수록 점차적으로 증가하였다. 수율 변화에 있어서는 HZSM-5 제올라이트가 75.6~90.6 wt%로 변화폭이 가장 낮았으며  $\beta$ -제올라이트는 62.3~92.6 wt%의 변화 폭을 나타내었다. 또한 HY 제올라이트는 55.3~92.3 wt%로 반응물의 촉매 내 접촉시간에 따른 영향을 가장 크게 받음을 알 수

있었다. 이러한 원인은 촉매의 구조적인 특성으로 생각된다. HY의 경우  $\beta$ -제올라이트와 HZSM-5에 비해서 기공의 평균직경이 크므로 반응물이 산점으로 확산될 때 비교적 작은 저항을 받게 되나 다른 두 가지 제올라이트의 경우는 반응물과 생성물의 확산속도에 의하여 전체 반응 속도에 큰 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

반면 반응물 내 중유의 전환율은 Fig. 6의(b)에서 볼 수 있듯이 액체생성물 수율과 반대되는 결과를 나타내었으며 이 때 공급된 중유의 전환율은 다음과 같다.

중유의 전환율(%)

$$= \left[ 1 - \frac{(100\text{-fuel oil fraction})_{\text{liquid product}}}{(100\text{-fuel oil fraction})_{\text{feed oil}}} \right] \times 100$$

전체적으로 접촉시간이 가장 긴 WHSV=1에서 가장 높은 전환율을 보이며 WHSV 값이 증가됨에 따라서 전환율의 감소를 볼 수 있었다.

Fig. 6의(c)는 액체생성물 내의 최종적인 연료유 수율 변화를 보인 것이다. 액체생성물의 수율은 낮아지나 상대적으로 중유의 전환율이 월등히 높아지는 WHSV=1의 조건에서 연료유의 수율이 가장 높음을 알 수 있다.  $\beta$ -제올라이트의 경우 수행된 모든 WHSV에서 보다 높은 연료유 수율을 보였으며 전체적으로 WHSV의 값이 1인 경우 50% 이상의 연료유의 수율을 얻을 수 있었다.

위의 결과에서 살펴보았듯이 촉매별 최적의 오일 수율을 얻을 수 있는 WHSV는 HZSM-5와 HY가 1,  $\beta$ -제올라이트는 1~3의 조건임을 알 수 있다.

#### 3-3-2. 반응온도의 영향

열분해유의 촉매분해시 최적의 연료유 수율을 보이는 접촉시간 변수로 결정된 WHSV=1의 조건에서 반응온도에 따른 생성물 분포와 함께 가장 높은 연료유 수율을 얻을 수 있는 최적 반응온도를 결정하였다.

반응온도 변화에 따른 각 촉매의 생성물 분포는 Fig. 7과 같다. 그림에서 볼 수 있듯이 HY 제올라이트와  $\beta$ -제올라이트의 경우 반응온도가 증가할수록 액체생성물의 수율은 감소하는 반면 가스생성물의 수율이 증가함을 알 수 있다. 특히 코크의 생성량은 반응온도의 증가에 따라 오히려 감소하는 경향을 보이는데 이는 온도가 증가됨에 따라서 반응활성점의 TOP가 증가하게 되므로 반응물이 촉매의 내부까지 확산되지 않고 촉매입자의 외측표면에서 대부분의 반응이 진행되어 2차 반응이 억제된 결과로 생각된다. 코크의 생성은 세공 내에서 반응물의 1차 분해에 이어 올레핀과 아로마틱의 oligomerization에 의해 형성된 수소 결여가 높은 탄소 침적물로서 주로 hexene oligomer에 기인한 것으로 알려져 있다<sup>[21]</sup>. 따라서 반응온도가 낮을수록 탄화수소의 세공 내 분해 반응 시간이 길어지기 때문에 코크의 생성이 증가하는

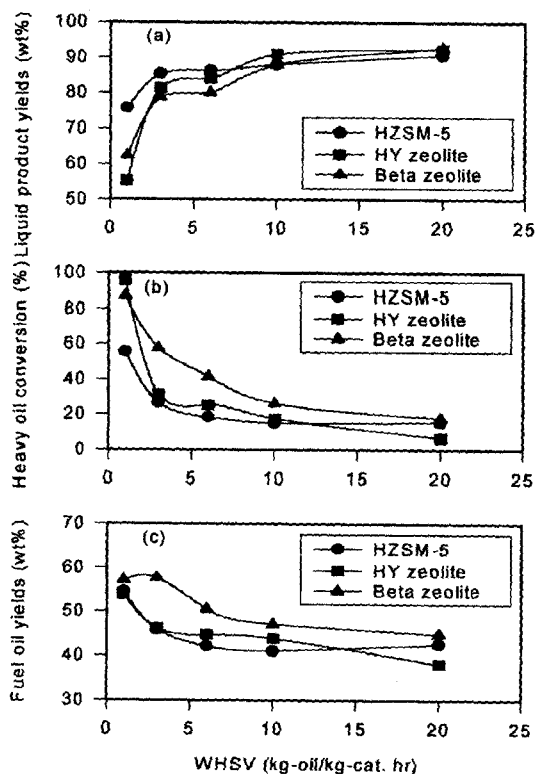


Fig. 6. Effect of time factor (WHSV) over solid acid catalysts: reaction temp.=300°C.

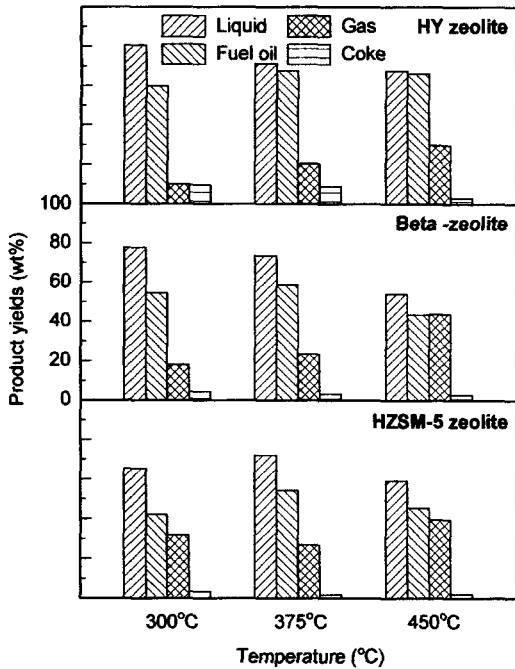


Fig. 7. Effect of the reaction temperature on the product distributions.

경향을 나타낸 것으로 판단된다. 특히 결정구조 내 supercage를 갖으며 강산점의 밀도가 낮은 HY 제올라이트의 경우 상대적으로 oligomerization이 활발히 진행되므로 코크의 발생량이 높은 것으로 해석된다.

이와 같이 반응온도를 증가시킬 때 분해효율의 증진과 함께 코크의 생성을 억제할 수 있으나 본 연구에서 목표로 하는 연료유의 생성량을 최대로 얻을 수 있는 반응조건은 375°C가 적절한 것으로 판단된다. 이 때 연료유의 수율은 HY 제올라이트(67.3 wt%)>β-제올라이트(58.6 wt%)>HZSM-5(54.3 wt%)의 순서로 나타났다.

3-4. 촉매분해 오일의 특성

Fig. 8은 이미 고찰된 최적 WHSV=1의 조건하에 가장 높은 연료유 수율을 보인 375°C의 반응온도에서 얻어진 각 촉매분해오일과 반응물의 탄소수 분포를 비교한 결과이다. 반응물인 열분해유의 탄소수 분포는 앞서 고찰된 바와 같이 50 wt% 이상이 탄소수 21개 이상의 중유성분으로 이루어져 있어 후반부가 완만히 구부러진 곡선의 개형을 보이고 있다. 그러나 촉매분해를 거친 경우 전체적인 탄소수 분포 곡선이 C<sub>21</sub> 이하의 범위로 크게 이동함을 확인할 수 있다.

촉매에 따른 탄소수 분포의 개형을 살펴보면 HY 제올라이트에서 가장 큰 변화가 관찰되며 이는 결정 내 거

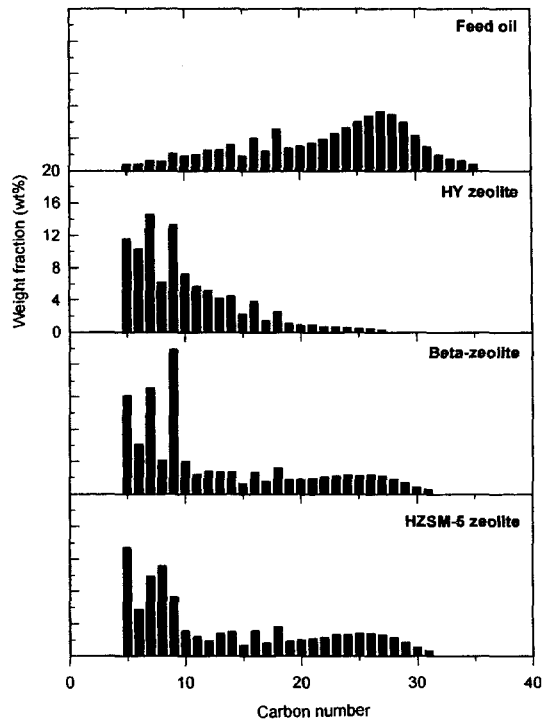


Fig. 8. Carbon number distributions of liquid product over solid acid catalysts: WHSV=1, Temp.=375°C.

대기공인 supercage에 의한 고분자의 확산이 보다 용이하게 일어났기 때문으로 해석된다. 반면 결정 내에 supercage를 갖지 않는 β-제올라이트와 HZSM-5 제올라이트에서 보다 C<sub>21</sub> 이상의 분포 유형이 높게 나타나는 것은 β-제올라이트가 HY 제올라이트와 거의 유사한 크기의 채널을 결정구조 내에 갖고 있기 때문으로 보인다.

Table 2는 촉매에 따른 분해유의 조성별 분포를 나타낸 것이다. 반응물인 열분해유와 비교해 보면 전체적으로 올레핀의 함량이 현저하게 감소함과 동시에 방향족과 나프텐의 분율이 높아짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 HZSM-5 제올라이트와 β-제올라이트에서 더욱 뚜렷해짐을 확인할 수 있다. 오일 내 성분 중 가장 반응성이 좋은 불안정한 형태의 올레핀은 산점의 수소전이반응(hydrogen transfer reaction)에 의한 2차 분해반응이 촉진되는 것으로 알려져 있으며<sup>[21,22]</sup> 이러한 영향으로 올레핀에서 방향족과 나프텐의 생성반응이 원활히 이루어진 것으로 보인다. 방향족 화합물의 경우 HZSM-5 제올라이트>β-제올라이트>HY 제올라이트의 순으로 나타나 알려진 바와 같이<sup>[14]</sup> 방향족에 대한 우수한 선택성을 보였다. 이미 생성물 분포에서 보았듯이 HY 제올라이트에서 코크의 생성량이 많은 것은

**Table 2. Comparison of Components in the Oil Produced over Solid Acid Catalysts: WHSV=1, Temp.=375°C.** [unit: area%]

Component	Catalyst			
	Feed oil	HY 제올라이트	$\beta$ -제올라이트	HZSM-5 제올라이트
paraffins (cycloparaffin)*	48.87 (0.91)	48.93 (10.35)	11.91 (4.69)	19.5 (9.6)
olefins	24.34	1.51	3.20	4.50
aromatics	11.04	29.51	48.97	57.37
naphthenes	4.46	12.99	11.76	9.47
others	12.20	6.56	22.12	8.22

\*파라핀 성분 내의 cycloparaffin의 비율.

올레핀의 중합화에 의한 영향임을 Table 2의 올레핀의 함량변화에서도 확인 할 수 있다. 또한 연료유 품질평가의 기준이 되는 RON(research octane number) 값은 방향족 함량이 낮고 cycloparaffin을 포함한 파라핀의 함량에 비례하여 높아지는 것으로 보고되어 있다<sup>11)</sup>. 따라서 이러한 관점으로 볼 때 HY 제올라이트가 비교적 많은 파라핀 화합물과 낮은 방향족을 포함하고 있어 연료유의 품질 면에서 보다 효과적인 촉매로 기대된다.

#### 4. 결 론

연속공정에서 1차적으로 열분해된 폐윤활유의 고품질화를 목적으로 고체산 촉매상에서 분해 반응성 연구를 수행한 결과 다음과 사항을 알 수 있었다.

- 가장 높은 연료유(경유 유분 이상) 수율을 얻을 수 있는 최적의 분해반응 조건은 WHSV= 1(hr<sup>-1</sup>), 반응온도 375°C이었다.
- 위 반응조건에서 분해반응을 수행한 결과 HY 제올라이트 촉매를 사용할 때 연료유중 경유성분 이하의 경질유 함량을 17 wt% 증가시킬 수 있었다.
- HZSM-5와  $\beta$ -제올라이트는 강산점 및 높은 산밀도를 갖으나 탄소수 20개 이상인 반응물의 분해 효율이 낮게 나타났다. 반응물이 세공내 유입이 용이한 supercage를 갖으며 강산점의 세기가 약한 HY 제올라이트가 우수한 효과를 보인점으로 보아 열분해유의 경질화 용도 촉매로는 가급적 평균기공이 크며 강산점을 약화한 산 촉매를 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 이제창: "윤활유협회보", 4월, 26 (1996).
- Ng, S.H., Hesham, S., Maria, S. and Yoshikazu S.: *Energy and Fuels*, **9**, 735 (1995).
- Ng, S.H.: *Energy and Fuels*, **9**, 216 (1994).
- Kaminsky W. and Rossler H.: *Chemtech. Feb.*, 108

- (1992).
- 김영성, 선도원, 이영우, 손재익: *화학공업과 기술*, **11(4)**, 22 (1993).
- 선도원, 김영성, 배달희, 조성호, 손재익: *한국폐기물학회지*, **12(1)**, 120 (1995).
- Kissin, Y.V.: *J. Catal.*, **132**, 409 (1991).
- Kissin, Y.V.: *J. Catal.*, **146**, 358 (1994).
- Kissin, Y.V.: *J. Catal.*, **126**, 600 (1990).
- Zhibo, Z., Tamaki, H., Suehiro, N., Yoshio, M., Naoto, A., Akifumi, U., Hironobu, O. and Mitsunori, O.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4514 (1995).
- Songip, A.R., Masuda T., Kuwahara H. and Hashimoto K.: *Energy and Fuels*, **8**, 136 (1994).
- Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K.: *Energy and Fuels*, **8**, 131 (1994).
- Corma, A., Grande, M.S., Gonzalez, V. and Orchilles, A.V.: *J. Catal.*, **159**, 375 (1996).
- 김건중, 조동수, 윤조희, 원영무: *한국폐기물학회지*, **12(3)**, 279 (1995).
- Higgins, J.B., LaPierre, R.B., Schlenker, J.L. and Rohrman, A.C.: *Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- Lok, B.M., Canada, T.R. and Messina, C.A.: *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- Wang, L, Tsai, T.C. and Huang, S.T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2005 (1990).
- Corma, A., Fornes, V., Monton, J.B. and Orchilles, A.V.: *J. Catal.*, **107**, 288 (1987).
- 윤왕래, 박종수, 이호태, 정 현, 황영재, 박상호: "촉매분해를 이용한 폐유-페플라스틱 의 고급연료유화 기술연구(II)", 한국에너지기술연구소 중간보고서, 통상산업부, (1997).
- Bhatia, S.: "Zeolite Catalysis: Principales and Applications", CRC press, 80 (1990).
- Bala, S. and McCoy, B.J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 504 (1994).
- Bohdan, W.W. and Avelino, C.: "Catalytic Cracking", Marcel Decker, Inc., (1986).