



폐플라스틱 熱分解 再生燃料油의 熱化學的 處理 特性

†李仁求 · 金在浩

韓國에너지技術研究院

Thermo-Chemical Treatment Characteristics of Recycling Oil Obtained from Pyrolysis of Refused Plastics

In-Gu Lee, Jae-Ho Kim

samwe04@kier.re.kr, jaeho@kier.re.kr

요 약

폐플라스틱으로부터 만든 재생연료유의 연료특성 향상을 위하여 수첨 열분해 실험을 수행하였다. 주요 실험인자로 반응온도(300 °C ~ 700 °C), 촉매(알루미나-실리카, 활성탄, 제올라이트)를 선정하였고 이들이 액상 생성물의 인화점, 동점도, 고형물 함량에 미치는 영향을 조사하였다. 300 °C ~ 400 °C 온도에서 수첨 열분해는 재생연료유의 연료특성을 개선하는 효과가 있었다. 500 °C 이상 온도에서는 열분해반응이 활발하게 진행되어 생성물의 인화점이 급격히 낮아졌다. 촉매를 도입하여 생성물의 인화점을 높일 수 있었는데 이는 촉매가 수첨반응을 활성화하였기 때문으로 사료된다. 동점도는 무촉매 반응에서 가장 낮은 값을, 제올라이트 촉매 반응에서 가장 높은 값을 보였다. 고형물 제거율은 모든 반응조건에서 70 % 이상이였다. 조사한 촉매들 중에서 활성탄이 재생연료유의 수첨 열분해 반응에 가장 안정적이며 높은 활성을 보였다.

주제어 : 폐플라스틱, 재생연료유, 수첨 열분해, 촉매, 연료특성

Abstract

An experimental study on the hydro-cracking of recycling oil obtained from refused plastics was performed for up-grading of its fuel characteristics. Major experimental parameters were reaction temperature (300 °C ~ 700 °C) and presence of catalysts (Al-Si, activated carbon, zeolite). The effect of the experimental parameters on the liquid product characteristics such as flash point, kinetic viscosity, and solid content was investigated. The hydro-cracking reactions of the recycling oil at 300 °C ~ 400 °C improved the oil characteristics of the liquid products. Activated carbon was revealed as a stable and active catalyst in the hydro-cracking reaction at a temperature range investigated.

Key words : Refused plastics, Recycling oil, Hydro-thermolysis, Catalyst

1. 서 론

환경부 발표에 의하면 2003 년도 국내에서 발생된 총 폐합성고분자화합물은 약 400 만톤으로서 총 일반폐기물 발생량의 4 %, 총 가연성폐기물 발생량의 17 %를 차지하였다¹⁾. 발생된 고분자 폐기물은 주로 매립이나 소각을 통하여 처리되었고 재활용율은 17 %에 머물러 있다²⁾. 폐합성고분자화합물은 플라스틱류 (PE(polyethylene), PP(polypropylene), PET(polyethylene terephthalate), PBT(polybutylene terephthalate) 등)와 합성고무 (PVC(polyvinyl chloride)), 그리고 섬유류 (PA(polyamide, 또는 nylon-6, nylon-6,6)와 같은 미생물에 의한 생분해가 거의 불가능한 고분자물질로 구성되어 있기 때문에 매립에 의한 처리는 장기적으로 토양생태계에 영향을 줄 수 있으며, 소각시에는 다이옥신, 휘발성 유기화합물(VOC)과 같은 대기오염물질 뿐만 아니라 지구온난화물질인 이산화탄소가 발생하므로 환경친화적기술이 아니다. 고분자폐기물의 재활용 방법으로는 폐기물플라스틱연료(RPF)로 제조하여 대체연료로 사용하거나 열분해를 통하여 연료 또는 화학원료물질로 활용하는 기술이 있다. RPF는 분별, 압착, 성형과 같은 물리적 공정을 통하여 제조되며 대개 다양한 성분의 합성고분자화합물로 구성되어 있다. RPF는 연소연료로 활용할 경우 대기오염물질 발생을 피할 수 없어 저렴한 가격에도 불구하고 수요는 적은 편이다.

한편, 열분해는 연소와는 달리 산소가 없는 상태에서 외부에서 열을 가하여 고분자 사슬을 끊어 (cracking) 기상이나 액상의 화학물질로 전환하는 기술로서 환경오염물질 발생량을 최소화할 수 있어 가장 유망한 폐합성고분자화합물의 재활용기술로 평가되고 있다²⁻⁸⁾. 고분자폐기물의 열분해

(pyrolysis)는 최종생산물이나 구체적인 공정에 따라서 다양한 운전조건을 가진다. 액상의 재생연료유를 생산하는 유화공정은 반응온도 400 °C ~ 600 °C, 반응압력 0~30 bar에서 운전되며 반응물질의 종류, 반응기 타입 그리고 촉매사용 여부에 따라서 최적 조건이 결정된다. RPF의 열분해 재생연유는 주로 보일러등유로 사용할 목적으로 생산되며, 저렴한 가격에도 불구하고 본격적으로 상용화 보급이 이루어지지 않은 이유는 불순물과 반응성이 매우 높은 올레핀과 같은 다중결합 분자들을 함유하고 있기 때문이다. 예를 들어, PET나 PBT 열분해과정에서 발생하는 terephthalic acid는 승화되어 반응기 파이프나 밸브에 침전물을 형성한다⁴⁾. 주로 PE, PP 열분해 과정에서 많이 발생하는 올레핀은 반응성이 매우 높아 상온에서도 쉽게 고분자반응(polymerization)을 통하여 타르와 같은 고형물질을 형성한다. 타르는 산소와 반응하여 재생유를 노란색에서 검정색으로 바꾸고 연소로 버너의 노즐 막힘현상(plugging)의 원인으로서 재생유의 연료특성을 악화시키는 주요 물질이다⁹⁾. 따라서 폐합성고분자화합물의 열분해로부터 얻은 재생연료유를 보일러등유로 활용시에는 반드시 후처리를 통하여 타르를 제거할 필요가 있다.

본 연구에서는 재생연료유의 연료특성 향상을 위하여 열화학적 처리실험을 수행하였으며, 특히 연료의 인화점, 동점도, 고형분 함량에 미치는 반응온도 및 촉매의 영향을 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

실험에 사용한 반응물질은 국내 D사의 RPF 열분해 재생연료유이다. 본 재생연료유는 온도에 따른 점도변화가 매우 심하여 영하 온도에서는 거의 유동성이 없었고, 실험실 온도인 19 °C에서 8.16 cP(Brookfield 사 model DV-I + Viscometer)로 나타났으며 고형분함량이 과도하게 많아 반응장치에 안정적으로 투입하기 어려웠다. 따라서 원료를 먼저 6,000 rpm에서 2.5 분 동안 원심분리한 후 상등액을 취하여 화학적 실험 시료로 이용하였다. 상등액의 평균 점도는 16 °C에서 33 cP를 보였고 실험실온도(10 °C ~ 18 °C)에서 수일간 방치한 후 고형분함량의 변화를 관찰한 결과 거의 변화가 없었다.

실험에 사용한 반응장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 본 장치는 반응물질 투입부, 반응물질 예열부, 반응부, 생성물질 냉각 및 분리부로 구성되어 있다. 재생연료유 시료의 투입은 LMI MiltonRoy 사의 metering pump(model P133-297)를 사용하였고, 수소는 42 L 고압(120bar) 수소 탱크에서 유량제어장치(regulator)를 통하여 투입하였다. 경우에 따라서는 시스템의 안전운전을 위하여 질소를 같은 방법으로 투입하였다. 재생유의 투입유속은 재생유 탱크 하단의 저울과 스태프워치를 이용하여 측정하였고, 수소 및 질소의 투입유속은 유량계를 통하여 측정하였다. 실험에 사용한 재생연료유는 산도가 매우 높기 때문에 모든 예열기, 반응기, 분리기, 및 tube lines 등은 부식에 강한 SUS316 재질로 제작하였다. 재생연료유 기화기와 가스 예열기, 반응기는 외부에 설치한

가열장치(furnace)를 이용하여 가열하였고, 혼합기는 heat jacket을 통하여 일정한 온도를 유지하였다. 특히 혼합기 내부에 두개의 baffles을 설치하여 예열된 재생연료유 시료와 가스가 와류를 형성함으로써 혼합이 잘 이루어지도록 하였다. 반응기 내부에는 충전한 촉매층이 잘 유지될 수 있도록 지지대를 설치하였다. 기화기, 예열기, 반응기의 부피는 각각 125 mL로 제작하였고, 실험기간 동안 정확한 온도 및 압력을 측정하기 위하여 열전대(T/C) 및 압력계를 각각 설치하였다.

실험은 단순 열분해, 무촉매 수침 열분해, 촉매 수침 열분해 반응에 대하여 수행하였으며 각 반응에서 온도의 영향을 조사하는데 집중하였다. 반응온도는 주로 수침 반응온도 범위인 300 °C ~ 500 °C를 선정하였고, 반응압력은 연구결과의 사용처가 영세 중소기업임을 감안하여 안정적이 용이한 상압을 택하였다. 반응물질 투입유속은 600 g/h를, 수소 투입유속은 600 NL/h를 유지하였다. 실험에 사용한 촉매들은 열분해 또는 수침 열분해 반응에 활성을 갖는 촉매군 중에서 비교적 가격이 저렴하고 구입이 쉬운 국산 물질을 선정하였다. 기화기와 혼합기 온도는 최소 250 °C 이상을 유지하여 반응기에서 기상반응이 진행되도록 하였다.

반응에서 생성된 액상오일은 실험기간 동안 수집하여 생성유속을 측정하였고, 1 L 유리병에 담아 뚜껑으로 밀폐한 다음 4 °C에 보관하였다. 재생연료유 시료의 원소분석(Leco model CHN-1000 Elemental Analyzer), 유황분석(Leco model SC-432DR Sulfur Analyzer), 그리고 발열량분석(Parr model 1261 Calorimeter)은 한국에너지기술연구원 시험성능평가센터에 의뢰하여 실시하였다. 액상오일의 인화점(KS M 2014), 동점도(KS M 2010)는 한국기기유회사시험연구원에 의뢰하여 분석하였고, 고형분함량은 0.2 µm nylon filter(Watman)를 이용하여 직접 측정하였다. 또한 반응에서 발생한 가스를 1 L gas bag (Tedlar)에 포집하여 TCD와 FID가 장착되어 있는 가스분석기(Donam Instruments model DS6200)를 이용하여 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

D사에서 공급받은 재생연료유 원액은 실험실 온도에서 점도가 높고 유동성이 낮아 반응기에 균일한 유속으로 투입할 수 없었으므로 우선 6,000 rpm에서 2.5 분 동안 원심분리한 후 상등액을 취하여 반응 시료로 이용하였다. 원액과 시료의 기본적 연료특성을 Table 1에 나타내었다. 여기서 'boiler oil'은 산업자원부고시(제2005-123호)에 근거한 부생연료유 중의 보일러등유를 의미한다. 원소분석적으로 추정된 원액의 H/C 몰비는 약 1.64로 매우 낮게 나타났다. 이는 원액을 구성하는 분자들 대부분이 반응성이 높은 이중결합이나 삼중결합 형태로 존재함을 의미한다. 원심분리하여 얻은 시료의 H/C 몰비는 1.12로 더욱 낮아졌다. 몰비의 감소는 고급 올레핀 분자들이 서로 결합하여 고형물질로 존재하다가 원심분리에 의하여 제거된 반면, 저급 분자들은 계속 다중결합 형태의 액상물질로 남아 있기 때문으로 사료된다. 원심분리에 의하여 황은 다소 제거되었으나 질소함량은

약 3 배 증가하였다. 발열량, 동점도, 그리고 잔류탄소량은 원심분리 전후 거의 변화가 없었으나 인화점은 크게 낮아졌다. 이러한 결과로부터 원심분리로는 재생연료유의 고형분을 제거할 수는 있으나 인화점, 동점도, 잔류탄소함량 등 보일러등유의 주요 품질기준을 만족시킬 수는 없음을 알 수 있다.

재생연료유의 열분해에 대한 온도영향을 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 500 °C로 높아지면 생성물의 인화점이 감소하고 동점도는 높아지는 경향을 보였다. 이러한 현상은 고온에서 시료가 열분해되어 저급 분자들이 많이 생성되기 때문으로 사료된다. 인화점은 300 °C에서 가장 높은 값을 보였고 이후 서서히 감소하다가 600 °C에서 크게 떨어졌다. 반면, 동점도는 대체적으로 반응온도에 비례하여 증가하는 경향을 보였고, 고형분 함량은 700 °C에서 최소값을 보였다. 따라서 500 °C 이상 온도에서 재생연료유의 열화학적 처리는 바람직하지 못한 것으로 판단된다.

재생연료유 시료의 열화학적 처리에 의하여 얻은 액상 생성물질의 인화점, 동점도, 그리고 고형분 함량에 미치는 촉매의 영향을 반응온도별로 조사하여 Fig. 3 ~ Fig. 5에 나타내었다. 생성오일의 인화점은 13 °C ~ 26 °C 범위로서 모든 반응조건에서 시료보다 높은 값을 보였으나 보일러등유의 기준치에는 미치지 못하였다. 특히 제올라이트는 300 °C ~ 400 °C 반응온도에서 수침 열분해에 의하여 재생연료유의 인화점을 높이는데 효과가 있는 것으로 나타났다. 동점도는 열화학적 처리에 의하여 크게 개선되어 대부분의 반응조건에서 보일러등유의 기준치를 만족하는 값을 보였다. 그러나, 400 °C 이하 반응온도에서 제올라이트 촉매반응에서 얻은 생성오일의 동점도는 기준치를 약간 상회하였다. 생성오일의 고형분 함량은 모든 반응조건에서 시료에 비하여 약 70 % 감소하였다. 제올라이트 촉매반응에서는 다른 촉매반응에 비하여 다소 높은 고형분 함량을 보였다. 이상의 결과를 종합하면 재생연료유는 제올라이트 촉매 하에서 고분자화 반응을 겪는 것으로 판단된다. 수침반응 효율이나 고분자화 반응을 확인하는 방법으로 재생연료유의 실험 전후 올레핀 함량의 변화를 측정할 수 있다. 본 연구에서는 한국석유품질관리원에 의뢰하여 FIA법에 의한 생성물질의 올레핀 함량 분석을 시도하였으나 아쉽게도 시료가 검정색으로 색도가 높아 분석에 실패하였다. 한편, 활성탄 촉매에서 얻은 생성오일은 모든 반응온도에서 비교적 높고 안정된 인화점을 보였으며 동점도는 보일러등유 기준치에 수렴하였고 고형물 함량도 낮게 나타났다.

반응온도에 따른 생성가스의 조성을 Table 2에 나타내었다. 단순 열분해 반응의 경우 수소가 첨가되지 않았으므로 순수한 열분해에 의한 수소 생성율을 확인할 수 있다. 300 °C에서는 수소가 전혀 발생되지 않았으나, 온도가 올라감에 따라 발생량이 증가하여 500 °C에서 36 vol%를 기록하였다. 생성가스 성분 중에는 산소원인 일산화탄소와 이산화탄소가 소량 포함되어 있었다. 일산화탄소 및 이산화탄소 발생은 시료 중에 산소원이 존재하거나, 시료의 투입과정에서 공기 중의 산소가 포함되었기 때문인데, 일반적으로 오일 상에서의 산소 용해도가 매우 낮은 점과 상압에서 시료를 투입한 점을 고려할 때 재생연료유 원액에 산소원이 존재할 가능성이 이다. 생성가스의 주요 성분은 수소 외에 대체적으로 메탄, 프로필렌, 에틸렌, 에탄 순으로 높게 나타났다. 생성가스 중에

불포화 탄화수소 함량이 높은 것은 시료에 올레핀과 같은 반응성이 높은 성분이 많이 존재하기 때문이다. 생성가스 중의 주요 탄화수소들의 조성비는 반응온도에 따라 다른 수치를 보였다. 프로판을 제외한 모든 탄화수소 가스들의 함량이 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그러나 수침 열분해의 경우에는, 온도가 증가함에 따라 메탄에서 프로판까지 모든 탄화수소의 함량이 증가하였으며 특히 메탄과 프로필렌 함량이 크게 증가하였다[Table 3~5]. 이는 상압에서도 적당한 온도의 열분해 반응에서 수소가스가 재생연료유와 반응함을 보여주는 사례이다. 단순 열분해에서는 일산화탄소와 이산화탄소의 함량이 온도가 증가할수록 낮은 값을 보였다. 하지만 촉매반응에서는 일산화탄소와 이산화탄소 모두 400 °C에서 최대 함량을 보였다. 특히 제올라이트를 촉매로 이용한 반응에서는 두 성분의 함량이 매우 높게 나타났다[Table 5]. 이러한 결과로 볼때 촉매들이 수침 열분해에서 반응속도뿐만 아니라 반응기구에도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 탄화수소 가스들의 조성은 촉매의 종류에 따라 다른 수치를 보였다. Al-Si 촉매 반응의 경우[Table 3], 메탄과 프로필렌은 온도 변화에 상관없이 25 vol% ~ 30 vol% 범위에서 비교적 일정하게 유지되었다. 활성탄 반응의 경우에는, 높은 반응온도에서 메탄과 프로필렌 함량이 모두 낮은 수치를 기록하였으며, 특히 프로필렌은 300 °C, 30 vol%에서 500 °C, 13 vol%로 크게 떨어졌다. 에탄, 프로판 등의 포화 탄화수소 함량은 두 촉매 반응에서 모두 반응온도 상승에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 특히 활성탄에서 증가속도가 높게 나타났다. 이러한 결과는 Al-Si와 활성탄이 상압 수침반응에 의한 재생연료유의 고온 파라핀화 반응에서 촉매로서 효과적으로 사용될 수 있음을 나타낸다.

4. 결론

폐플라스틱으로부터 제조한 재생연료유 원액을 6,000 rpm에서 원심분리하여 얻은 상등액은 인화점, 동점도, 잔류탄소함량 등 연료특성에서 보일러등유의 기준치와 많은 차이가 있었다. 이를 개선하고자 시료의 수침 열분해 실험을 수행하였다. 재생연료유 주요 실험인자로 반응온도(300 °C ~ 700 °C), 촉매(알루미나-실리카, 활성탄, 제올라이트)를 선정하였고 이들이 액상 생성물의 인화점, 동점도, 고형물 함량에 미치는 영향을 조사하였다. 300 °C ~ 400 °C 온도에서 수침 열분해는 재생연료유의 연료특성을 개선하는 효과가 있었다. 500 °C 이상 온도에서는 열분해반응이 활발하게 진행되어 생성물의 인화점이 급격히 낮아졌다. 촉매를 도입하여 생성물의 인화점을 높일 수 있었는데 이는 촉매가 수침반응을 활성화하였기 때문으로 사료된다. 동점도는 무촉매 반응에서 가장 낮은 값을, 제올라이트 촉매에서 가장 높은 값을 보였다. 고형물 제거율은 모든 반응조건에서 70% 이상이었다. 제올라이트는 시료의 고분자화 반응을 촉진하는 것으로 나타났다. 조사한 촉매들 중에서 활성탄이 재생연료유의 수침열분해 반응에 가장 안정적이며 높은 활성을 보였다. 500 °C

이상 반응온도에서 생성가스의 발생량과 수소함량이 크게 증가하였다. 생성가스에는 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 불포화 탄화수소 함량이 매우 높게 나타났는데 이는 반응시료 중에 올레핀 등 다중결합 분자들이 많기 때문이다. 촉매반응에서 생성가스의 탄화수소 함량이 증가하였으며 특히 활성탄 촉매에서 메탄 함량이 크게 증가하였다. 이러한 결과는 촉매가 재생연료유의 수첨 열분해 반응을 활성화하였기 때문으로 사료된다.

참고문헌

1. 환경부, 2004, 환경통계연감 제 17호.
2. 한국에너지기술연구원, 2003, 산업폐기물재활용기술개발사업 보고서: 고분자폐기물로부터 고급 연료유 생산공정 실용화, KIER-A26620.
3. Sakata Y, Uddin MA, Muto A, Narazaki M, Murata K, Kaji M., Polymer Recycle, vol. 2, p. 309, 1966.
4. Masuda T, Miwa Y, Hashimoto K, Ikeda Y, 1998, Recovery of oil from waste poly(ethylene terephthalate) without producing any sublimate materials, Polymer Degradation and Stability vol. 61, p. 217-224.
5. Lingaiah, N, Uddin M A, Muto A, Imai T., Sakata Y, 2001, Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil, Fuel vol. 80, p. 1901-1905.
6. Masuda T, Kushino T, Matsuda T, Mukai S R, Hashimoto K, Yoshida S, 2001, Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere, Chemical Engineering Journal vol. 82, p. 173-181.
7. Walendziewski J, 2002, Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment, Fuel vol. 81, p. 473-481.
8. Demirbas, A, 2004, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, J. Anal. Appl. Pyrolysis vol. 72, p. 97-102.
9. Kim Y S, Jeong S U, Yoon W L, Yoon H K, Kim S H, 2003, Tar-formation kinetics and adsorption characteristics of pyrolyzed waste lubricating oil, J. of Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 70, p. 19-23.

표 영문설명문 목록

Table 1. Fuel characteristics of the recycling oil and feedstock.

Table 2. Composition of the gaseous products from thermal-cracking of the recycling oil.

Table 3. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on Al-Si catalyst.

Table 4. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on activated carbon catalyst.

Table 5. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on zeolite catalyst.

그림 영문설명문 목록

Fig. 1. Schematic diagram of the thermo-chemical treatment system: 1. reactant tank, 2. balance, 3. metering pump, 4. vaporizer, 5. hydrogen tank, 6. gas regulator, 7. check valve, 8. gas flow meter, 9. gas preheater, 10. Tee, 11. mixer, 12. reactor, 13 heat exchanger, 14. first gas-liquid separator, 15. back pressure regulator, 16. second gas-liquid separator.

Fig. 2. Effect of thermal-cracking temperature on the oil characteristics of liquid products.

Fig. 3. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 300 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.

Fig. 4. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 400 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.

Fig. 5. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 500 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.

Table 1. Fuel characteristics of the recycling oil and feedstock.

item	recycling oil	feedstock ¹	boiler oil (standard)
- elemental analysis (wt%)			
carbon	85.45	88.25	-
hydrogen	11.65	9.23	-
nitrogen	0.23	0.66	-
sulfur	0.02	0.01	0.1
- heating value (kcal/kg)	10,150	10,100	-
- kinetic viscosity (mm ² /s @40°C)	0.22	0.18	0.9-1.8
- flash point (P.M, °C)	41	12	≥40
- carbon residue (wt%)	0.47	0.43	≤0.15
- solid content (wt%)	-	10.13	-

Table 2. Composition of the gaseous products from thermal-cracking of the recycling oil.

gaseous product (vol%)	reaction temperature		
	300 °C	400 °C	500 °C
H ₂	0.00	17.27	36.10
CO	11.23	6.13	3.48
CO ₂	12.01	9.96	4.52
CH ₄	32.97	25.69	23.84
C ₂ H ₄	21.46	13.23	7.21
C ₂ H ₆	10.10	9.42	6.84
C ₃ H ₆	10.03	15.59	16.36
C ₃ H ₈	2.18	2.71	1.65

Table 3. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on Al-Si catalyst.

gaseous product (vol%)	reaction temperature		
	300 °C	400 °C	500 °C
H ₂	66.57 (0.00) ¹	84.30 (0.00)	78.46 (0.00)
CO	1.40 (4.19)	1.05 (6.69)	1.07 (4.97)
CO ₂	1.38 (4.12)	1.32 (8.38)	1.67 (7.75)
CH ₄	9.43 (28.21)	4.33 (27.60)	5.60 (25.98)
C ₂ H ₄	6.66 (19.91)	2.34 (14.87)	2.99 (13.86)
C ₂ H ₆	3.55 (10.62)	1.64 (10.44)	2.61 (12.11)
C ₃ H ₆	10.17 (30.43)	4.36 (27.80)	6.44 (29.89)
C ₃ H ₈	0.84 (2.52)	0.66 (4.22)	1.17 (5.44)

Table 4. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on activated carbon catalyst.

gaseous product (vol%)	reaction temperature		
	300 °C	400 °C	500 °C
H ₂	76.35 (0.00) ¹	84.68 (0.00)	79.26 (0.00)
CO	0.96 (4.06)	1.32 (8.61)	2.15 (10.36)
CO ₂	0.69 (2.93)	1.77 (11.54)	2.38 (11.49)
CH ₄	14.00 (59.20)	5.98 (39.03)	7.94 (38.26)
C ₂ H ₄	0.03 (0.12)	1.62 (10.55)	1.80 (8.66)
C ₂ H ₆	0.02 (0.07)	1.63 (10.63)	2.42 (11.67)
C ₃ H ₆	7.29 (30.82)	2.22 (14.47)	2.75 (13.25)
C ₃ H ₈	0.67 (2.82)	0.79 (5.16)	1.31 (6.31)

Table 5. Composition of the gaseous products from hydro-thermolysis of the recycling oil on zeolite catalyst.

gaseous product (vol%)	reaction temperature		
	300 °C	400 °C	500 °C
H ₂	93.95 (0.00) ¹	92.97 (0.00)	76.70 (0.00)
CO	0.33 (5.53)	0.98 (13.94)	1.70 (7.31)
CO ₂	0.13 (2.14)	1.70 (24.23)	1.50 (6.42)
CH ₄	2.66 (43.91)	1.60 (22.72)	5.28 (22.66)
C ₂ H ₄	1.16 (19.13)	1.07 (15.28)	3.04 (13.06)
C ₂ H ₆	0.92 (15.26)	0.49 (6.99)	2.55 (10.94)
C ₃ H ₆	0.76 (12.60)	0.98 (14.02)	8.17 (35.07)
C ₃ H ₈	0.09 (1.43)	0.20 (2.83)	1.06 (4.54)

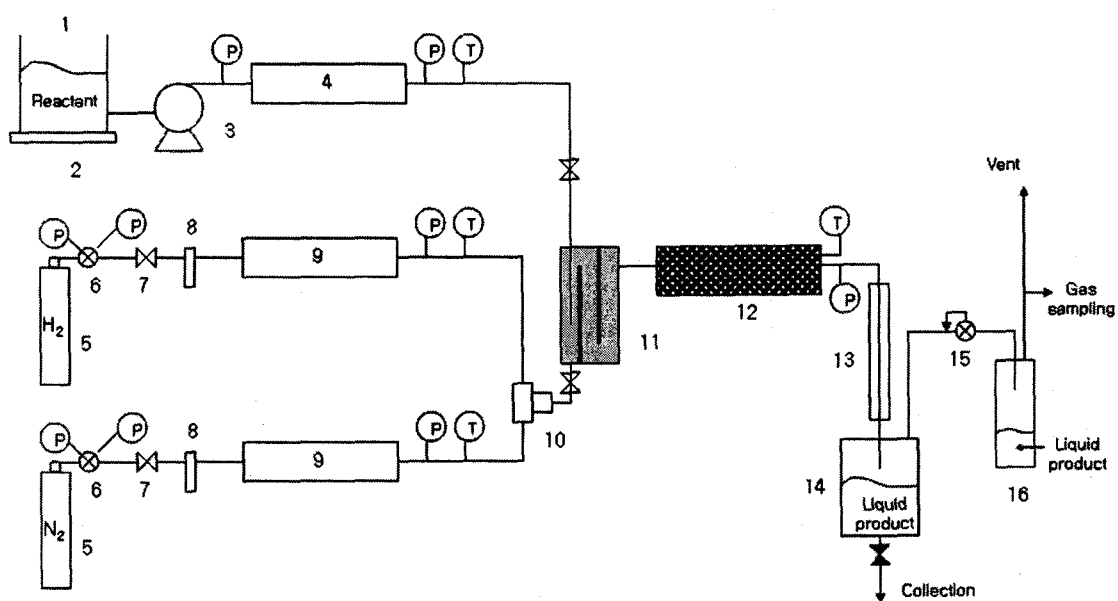


Fig. 1. Schematic diagram of the thermo-chemical treatment system: 1. reactant tank, 2. balance, 3. metering pump, 4. vaporizer, 5. hydrogen tank, 6. gas regulator, 7. check valve, 8. gas flow meter, 9. gas preheater, 10. Tee, 11. mixer, 12. reactor, 13. heat exchanger, 14. first gas-liquid separator, 15. back pressure regulator, 16. second gas-liquid separator.

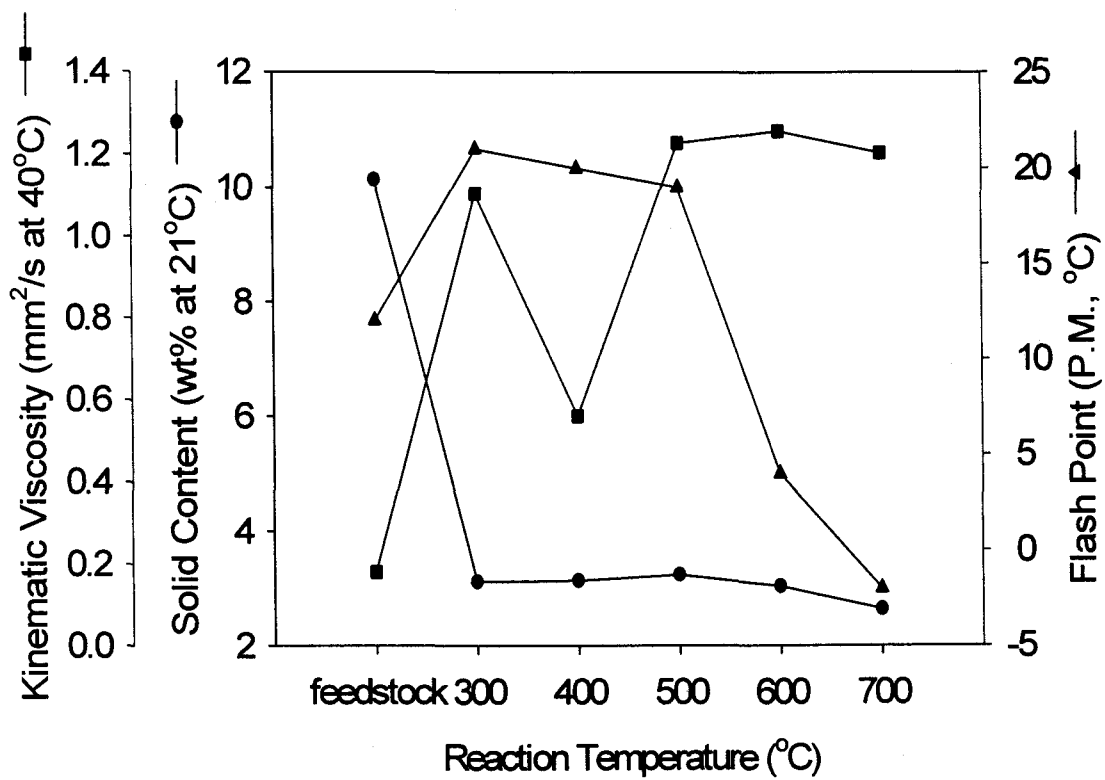


Fig. 2. Effect of thermal-cracking temperature on the oil characteristics of liquid products.

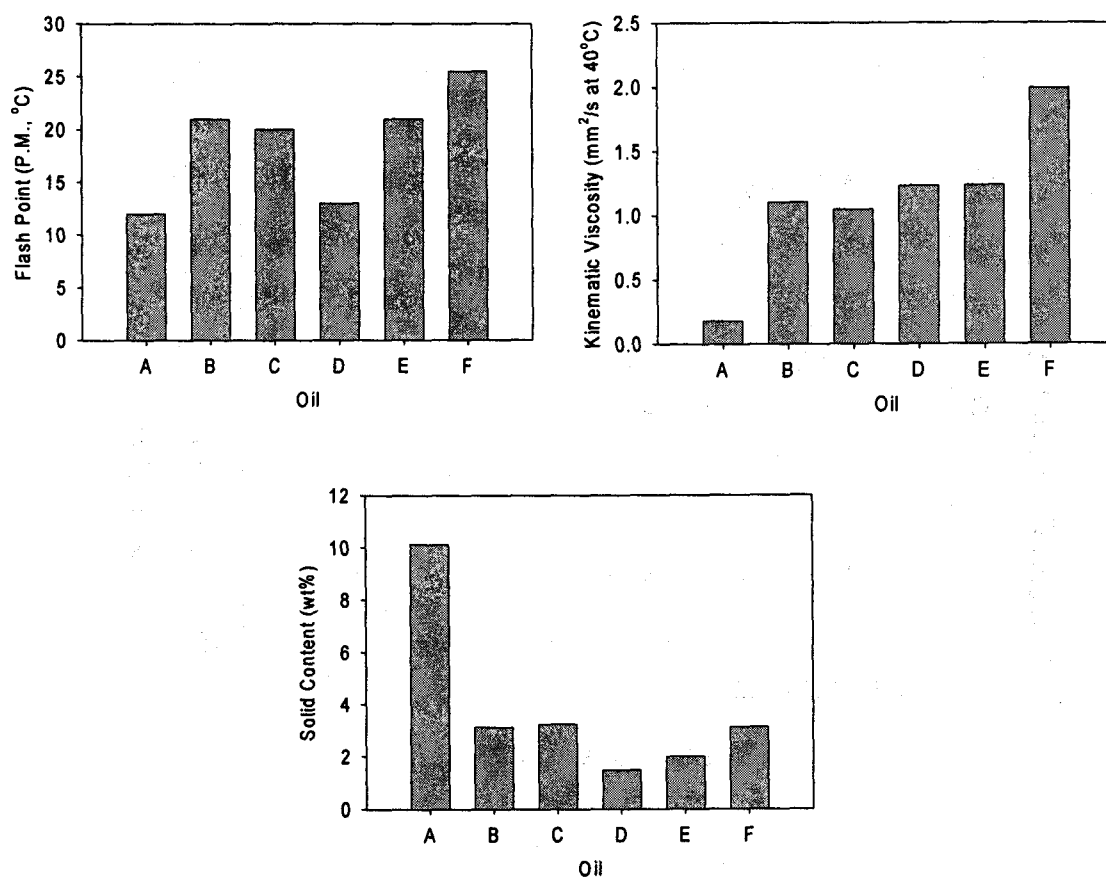


Fig. 3. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 300 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.

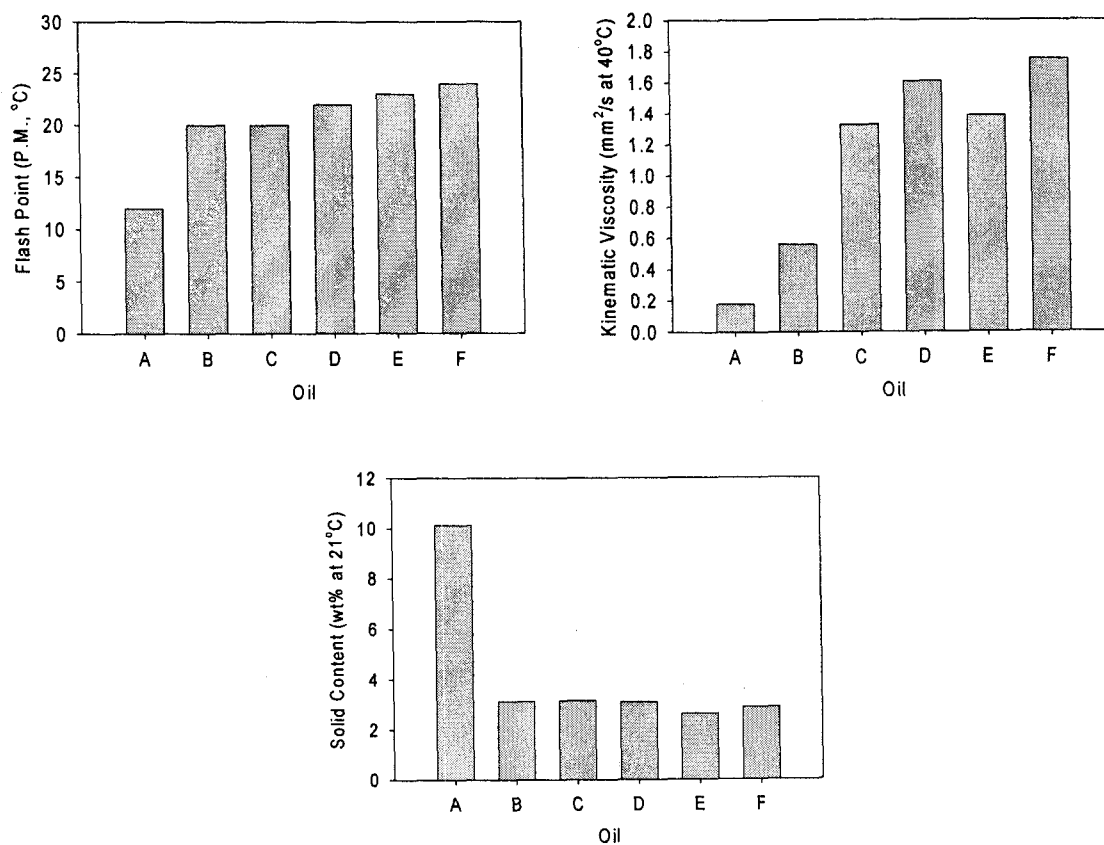


Fig. 4. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 400 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.

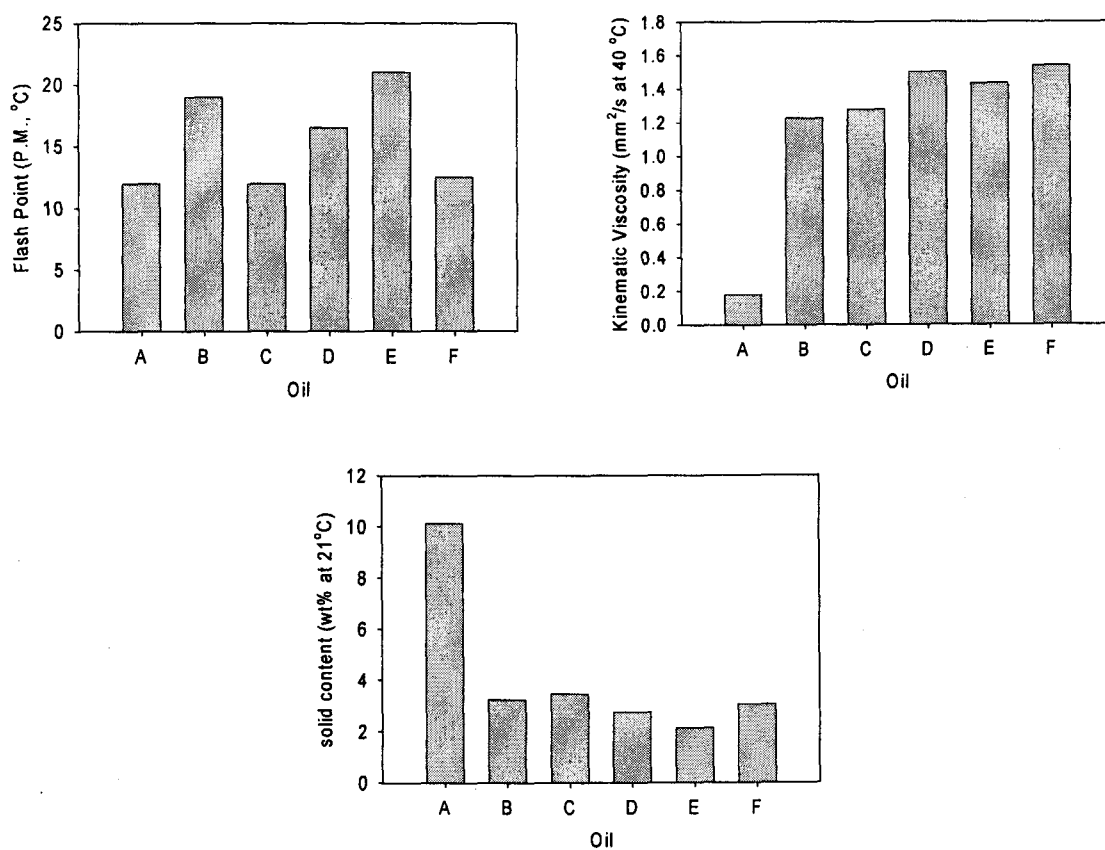


Fig. 5. Catalytic effect on the oil characteristics of liquid products obtained at 500 °C. A: feedstock, B: thermal-cracking, C: hydro-cracking, D: hydro-cracking with Al-Si, E: hydro-cracking with activated carbon, F: hydro-cracking with zeolite.