

폐 농업용 비닐 수지에서 연료유 생성을 위한 원료 수지의 열분해 반응에서 제올라이트계 촉매의 영향

박영철[†] · 최주홍 · 조태호

경상대학교 생명화학공학과 공학연구원
660-701 경남 진주시 가좌동 900
(2009년 3월 27일 접수, 2009년 5월 4일 채택)

The Effects of Zeolite-Type Catalysts on the Pyrolysis Reaction of Raw Material Resin to Produce Fuel-Oil from Waste Vinyl

Young-Cheol Bak[†], Joo-Hong Choi and Tae-Ho Cho

Department of Chemical & Biological Engineering/Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
900 Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea
(Received 27 March 2009; accepted 4 May 2009)

요 약

폐 농업용 비닐을 이용한 연료유 생산 공정을 위한 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지에 대한 열분해 반응 실험을 하였다. 질소 분위기에서 상온에서 650 °C까지의 비등온 조건에서의 열분해(열중량분석기, 시차주사열량계)와 420 °C의 배치형 반응기에서 무촉매 반응과 천연제올라이트, FCC 촉매, 폐 FCC 촉매, 중국 촉매(촉매 A) 등의 제올라이트계 촉매를 사용한 열분해가 행하여졌다. TGA 실험에서 무적제가 첨가된 EVA 수지는 열분해 개시 온도가 250 °C 근처로 매우 낮아졌으나, 황토와 장수제 첨가는 열분해를 다소 지연시켰다. LDPE에서 제올라이트 계열 촉매는 촉매 A>폐 FCC 촉매>천연제올라이트>LDPE의 순으로 열분해 반응속도를 높이는데 유효하였다. EVA에서 제올라이트 계열 촉매 첨가 시는 폐 FCC 촉매>천연제올라이트>촉매 A>EVA 수지의 순으로 열분해 반응을 촉진시켰다. DSC 실험에서 제올라이트 계열 촉매 첨가 시 촉매 A>폐 FCC 촉매>천연제올라이트>LDPE의 순으로 용해 개시 온도와 열분해열이 낮아졌다. 회분식 실험에서 천연제올라이트 첨가 시 시료 중 가장 높은 액상의 연료유 생성 수율을 얻었다.

Abstract – The effects of zeolite type catalysts addition on the thermal decomposition of low density polyethylene(LDPE) and ethylene vinyl acetate(EVA) resin have been studied in a thermal analyzer(TGA, DSC) and a small batch reactor. The zeolite type catalysts tested were natural zeolite, FCC catalyst, used FCC catalyst, and catalyst A. As the results of TGA experiments, addition of antifogging-agent decreased the pyrolysis point to 250 °C, but addition of longevity-agent and clay reduced the pyrolysis rate in EVA resin. Addition of the zeolite type catalysts in the LDPE resin increased the pyrolysis rate in the order of catalyst A > used FCC catalyst > natural zeolite > LDPE resin. Addition of the zeolite type catalysts in the EVA resin increased the pyrolysis rate in the order of used FCC catalyst > natural zeolite > catalyst A > EVA resin. In the DSC experiments for LDPE resin, addition of zeolite type catalysts decreased the melting point and the heat of pyrolysis reaction in the order of catalyst A > used FCC catalyst > natural zeolite > LDPE resin. In the batch system experiments, the mixing of natural zeolite enhanced the yield of liquid fuel oil.

Key words: LDPE, EVA, Pyrolysis, Fuel Oil, Zeolite Type, Natural Zeolite, FCC Catalyst, TGA, DSC

1. 서 론

국내 농업용 비닐은 주로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 원료로 하여 제조되고 있다. 용도에 따라 비닐하우스용, 멀칭용, 피복용 등으로

구분되어 사용된다. 비닐하우스용 비닐은 삼중층으로 구성된다. 즉 외부 대기와 태양을 받는 면에는 자외선 안정제가 포함된 장수층, 중간에는 실리카계열 첨가제를 넣어 내부 온도를 유지하는 보온층, 내부에는 표면에 물방울이 응축되는 것을 방지하기 위하여 무적제가 첨가되는 층으로 구성된다. 이들 각 층에 따라 장수제와 보온제 및 무적제의 혼용 비율을 달리한 마스터 배치가 제조 공급되고 있다. 비닐하우스 제품 생산 업체에서는 이러한 마스터 배치와 수지를 혼합 용융하여 장수층, 보온층, 무적층 필름을 각각 생산하여 최

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

[‡]이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

중단계에서 3개의 층을 가온 상태에서 합쳐서 외관상으로 하나의 층을 가진 비닐하우스용 필름을 제조하고 있다.

사용되고 난 폐비닐의 발생량에 따라 미처리 폐비닐 누적량은 매년 꾸준히 증가되고 있다. 일부는 습식 세정 공정을 거쳐 용융 후 펠렛형으로 만들어 원료로 재사용하지만 수거 비닐 중에는 황토 성분이 다량 함유되므로 경제성이 매우 낮다. 폐비닐의 유회는 폐기물 처리와 대체연료의 생산이라는 두 가지 면에서 매우 바람직한 공정이라 할 수 있다. 폐비닐의 유회공정은 무촉매 열분해와 촉매 분해로 나눌 수 있다. LDPE를 시료로 사용한 열분해 실험을 살펴보면, Park 등[1]은 LDPE를 시료로 하여 회분식 반응기에서 440~500 °C 무촉매 열분해 반응 실험에서 열분해 온도가 상승할수록 반응시간이 단축되고 액체수율은 증가하나 탄소 분포가 넓어지는 결과를 얻었다. 또한 LDPE에 LDPE 오일을 혼합하거나, NiO/silica-alumina 촉매를 첨가한 실험 결과 LDPE 오일을 첨가하여도 왁스 성분이 생성되었으나, 촉매 사용 시는 왁스분이 생성되지 않는 것으로 나타났다. Jang 등[2]은 폐농업 필름을 시료로 하여 410 °C의 회분식 반응기에서 산과 알칼리로 처리한 폐 FCC 촉매를 사용한 유회 실험을 하여 산처리 폐 FCC 촉매가 유효한 것으로 결론지었다. Seo[3, 4]도 MFI 제올라이트나 폐 FCC 촉매를 산, 알칼리 처리하여 만든 촉매에서 폐농업용 비닐필름과의 반응에 대한 연구를 수행하였다. Park 등[5]은 PE 수지에 대하여 2~40%의 제올라이트 촉매에서 300~500 °C로 유회시킬 경우 생성 오일은 C₁₄ 이상이 20% 이상 감소하는 것으로 나타났다. Lee와 Shin[6]은 회분식 열분해 반응기를 사용한 400 °C 조건에서, LDPE, HDPE, PP, PS 수지에 대한 유회 반응 실험에서 다른 플라스틱 수지에 비하여 PE의 경우 반응 시간이 매우 장시간이 소요되었다. Kim과 Woo[7]도 LDPE 수지를 사용하여 소형 비이커형 유회 반응기에서 430 °C 온도 조건 실험에서 질소 기체를 공급할 경우 오일의 회수율이 증가하고 반응시간도 단축되는 결과를 얻었다. 제올라이트 계열의 기상촉매를 이용한 액체수율 실험에서는 액상 촉매를 사용한 열분해의 경우가 기상촉매 사용 경우보다 액상 물질 회수 수율이 높게 나타났다. Marcilla 등[8]은 LDPE 시료에 MCM-41, USY, ZSM-5 촉매를 첨가하여 TGA에서 실험한 결과 촉매 첨가 시 최대열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})가 낮아졌고 촉매 첨가량에 따라 37% 첨가 시까지 촉매의 영향이 나타났다. EVA 실험에 대하여는 Marcilla 등[9]은 3종류의 EVA 시료에 HUSY, HZSM-5, HY zeolite 촉매를 첨가하여 TGA와 FTIR를 사용한 실험에서 MCM-41>HY>HUSY>HZSM-5>무촉매 순으로 촉매 효과가 나타남을 밝혔다. Kim 등[10]도 실리카알루미나 계열 촉매와 석탄회 등을 사용한 PE 촉매분해 실험을 하였다. Sakata 등[11]은 silica-alumina와 ZSM-5 촉매와 mesoporous silica 촉매를 사용하여 430 °C에서 PE에 대한 촉매 특성 실험을 하였다. Uddin 등[12]은 LDPE, LLDPE, HDPE, XLPE 등 다양한 PE 수지에 대하여 silica-alumina 촉매를 사용한 촉매분해 실험을 하였다. Onu 등[13]은 HZSM-5, PZSM-5 등의 zeolite 계열 촉매를 사용한 PE의 열분해 실험 결과 생성 오일은 탄소수 12 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성되었다. Serrano 등[14]은 LDPE와 EVA 시료에 대하여 HZSM-5, Al-MCM-41, Al-SBA-15, TiAl zeolite 촉매를 사용하여 TGA 실험과 batch 반응기 실험을 하였다. Manos 등[15]은 C-27 Saponite와 zenith-N clay 촉매와 이들을 원료로 하여 제조한 pillared 촉매를 사용한 실험에서 clay 촉매가 zeolite 촉매보다 액체 선택성이 높고, 코우크스 생성도 감소되는 결과를 얻었다.

이와 같이 LDPE 수지와 EVA를 사용한 여러 가지 실험이 행하여졌으나, 농촌 폐비닐 수지에 함유된 무적제, 장수제 등의 영향과 폐비닐 수지와 함께 유입되는 황토 성분 등에 대한 유회 반응의 영향에 관한 실험은 행하여 지지 않았다. 또한 반응기에서도 소형 회분식 반응기를 사용한 실험이 대부분이다. 따라서 본 연구에서는 폐비닐의 원료적인 측면에서 LDPE, EVA 수지 자체와 무적제, 장수제가 포함되어 있는 경우로 시료를 구분하였다. 또한 황토와 기타 제올라이트 계열 촉매가 혼합된 용융 시료도 만들었다. 이들 시료에 대하여 열분석기와 소형 비이커형 유회 반응기에서 열분해 실험을 하여 열분해 반응속도와 열분해열 및 오일수율과 생성물의 특성 등을 살펴보았다.

2. 실험 및 방법

2-1. 재료

본 연구에서는 폐비닐 유회반응 시의 제올라이트계열 촉매의 영향을 파악하기 위하여 폐비닐 대신 알갱이형 LDPE 수지(LG 대산 유회, 수평균분자량 = 24,000, 중량평균분자량 = 93,000, 밀도 = 0.92 g/cm³)와 EVA 수지(LG대산유회, VA=12%, 수평균분자량 = 29,000, 중량평균분자량 = 113,000, 밀도 = 0.93 g/cm³)를 시료로 사용하였다. 무적제(비이온성 계면 활성제)와 장수제(자외선 안정제)가 함유된 EVA 마스터배치는 (주)케이엘씨에서 제공 받았다. 제올라이트계열 촉매로는 포항 지역의 천연제올라이트, SKC 울산 정유공장의 FCC 공정에 사용된 후 수거되는 폐 FCC 촉매(USY 제올라이트가 30% 정도, MFI 제올라이트가 5% 정도 들어있고 나머지는 무정형 실리카-알루미나)와 중국에서 상용 설비용으로 시험 제조한 A 촉매가 사용되었다. 폐 FCC 촉매의 재생을 위하여는 염산(35 wt.%)을 묽혀 1N-HCl로 만든 뒤 폐 FCC 촉매 15 g에 150 mL를 혼합한 뒤 내부교반기가 달린 플라스크에서 60 °C 온도로 가열하면서 5시간 동안 반응시킨 후 3회 수세 후 100 °C 오븐에서 건조시킨 후 사용하였다.

황토는 고성지역의 황토로서, Fe₂O₃ 성분이 약 14% 정도 함유하여 적색을 나타내었다. 촉매와 황토에 대한 화학성분은 Table 1과 같고 SEM 분석에 의한 표면 형상은 Fig. 1과 같다. 여기서 천연제올라이트의 경우 모난 형상이나 FCC 촉매의 경우 구형 알갱이 형상을 나타내고 A 촉매의 경우도 구형 형상을 나타내었다. 촉매 A

Table 1. Chemical composition of zeolite type catalysts and clay

Composition (%)	Type	Natural Zeolite	Used FCC catalyst	Catalyst A	Clay
SiO ₂		68.60	34.25	42.0	45.2
Al ₂ O ₃		14.7	39.36	42.8	26.9
Fe ₂ O ₃		2.0	1.0	0.32	13.9
CeO ₃				1.33	
TiO ₂					1.3
CaO		1.43			0.02
MgO		1.34	0.33	0.09	0.94
K ₂ O		2.51	0.31	0.13	0.33
Na ₂ O		1.87		0.84	
MnO					0.08
Ni			1.08		
V			0.43		
C			14.19		
Loss of ignition		7.28		13.7	11.33

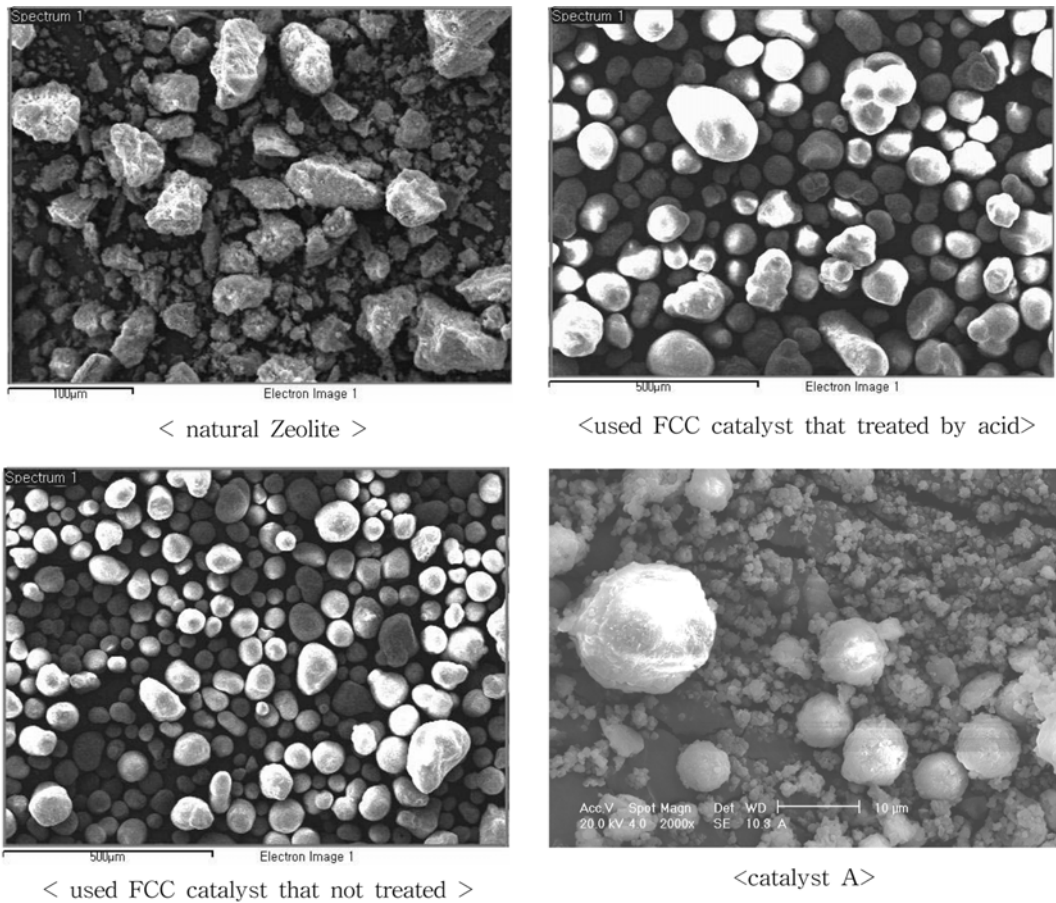


Fig. 1. The surface morphologies of zeolite catalysts.

는 화학성분에서도 FCC 촉매와 매우 유사하나 Ce 함량이 높은 것으로 보아 폐 FCC 촉매를 처리하여 Ce 이온을 첨가한 촉매로 예상된다. 80 mesh(180 µm) 이하로 분쇄된 촉매는 원료 수지와 무게 비로 10% 비로 예비 혼합 후, 내부혼합기(internal mixer)에서 150 °C로 가열 용융시킨 후 15분간 혼합하여, 촉매와 수지가 완전히 혼합된 것을 시료로 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 실험 방법

열분해반응에서 소량의 시료를 사용하여 촉매의 영향을 신속하게 파악하기 위하여 열중량 분석기(TGA 2050, TA instrument)를 이용한 열중량 분석과 시차주사열량계(SDT 2960, TA instrument)를 이용하여 열량 변화를 관찰하였다. 분위기 기체는 N₂를 사용하였으며, 가스 내의 미량 수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 트랩을 설치하였다.

TGA 실험은 약 5 mg의 혼합 시료를 시료접시에 올려 놓고 30분간 질소 기체를 100 cm³/min로 흘려 내부 공기를 치환시킨 뒤, 5-40 °C/min의 승온속도로 650 °C까지 비등온으로 가온하면서 시료의 중량 변화를 측정하였다. DSC 실험에서도 혼합 용융 시료를 약 5 mg 정도 시료로 사용하였고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 N₂와 교체하기 위하여 N₂를 100 cm³/min 유속으로 30분 가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온속도 5 °C/min로 상온에서 650 °C까지 비등온으로 가온하여 열량 변화를 측정하였다.

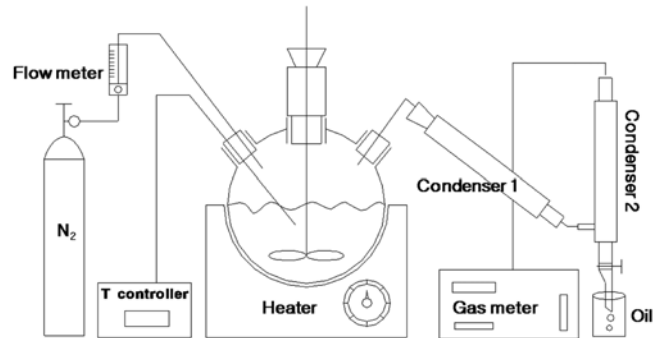


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

회분식 열분해 실험 장치는 250 cm³ 삼구 플라스크를 이용하여 외부 가열 히터를 사용하여 Fig. 2와 같이 구성하였다. 내부에는 회전 교반기를 설치하였고, 질소유입구를 설치하여 내부를 질소로 치환시켰으며, 온도계를 설치하여 내부온도를 조절하였다. 열분해 가스를 응축하기 위하여 응축기를 2개 설치하고 최종 가스메타를 통하여 미응축 생성가스를 측정하였다. 실험은 회분식 반응기 안에 LDPE 수지나 촉매와 용융 혼합 시료 100 g을 넣고 산소의 유입을 막고 발생되는 가스를 운반하기 위해 질소를 100 cm³/min 흘려주며 420 °C에서 열분해 유화반응 실험을 하였다.

반응기 내부의 수지가 용융되면 교반기를 이용하여 200 rpm의 속도로 교반시켜 주었다. 반응기에서 나오는 가스는 응축기를 거쳐

Table 2. Analysis conditions of G.C.

Contents	Condition
Injection	split 10: 1, 360 °C, 1 µL
Carrier gas	He, constant flow 2.2 mL/min
Oven program	40 °C to 340 °C at 5 °C/min, 340 °C for 10 min
Detector	FID, 340 °C
Sample	1% in CS ₂

면서 액체 상태로 전환되는데, 이때 LDPE를 분해할 때 나오는 왁스가 응축기 내부에서 축적되지 않도록 하기 위하여 1차 응축기는 실온으로 유지하였고 2차 응축기는 미응축 가스가 발생되지 않도록 순환항온수조(RBC-10, JEIO TECH)를 이용하여 2 °C의 냉각수가 흐르도록 하였다. 실험이 진행되는 동안 2차 응축기를 통과한 미응축 가스들은 습식 가스 유량계(Human & Nature Technology)에서 누적량이 측정되었다. 각 시간 별로 응축된 액체 생성물은 무게를 달아 액체 수율 변화를 구하였다. 실험이 완료되면 분해되지 않고 남아있는 고체물질의 무게를 달아 잔존 고체 수율을 구하였다.

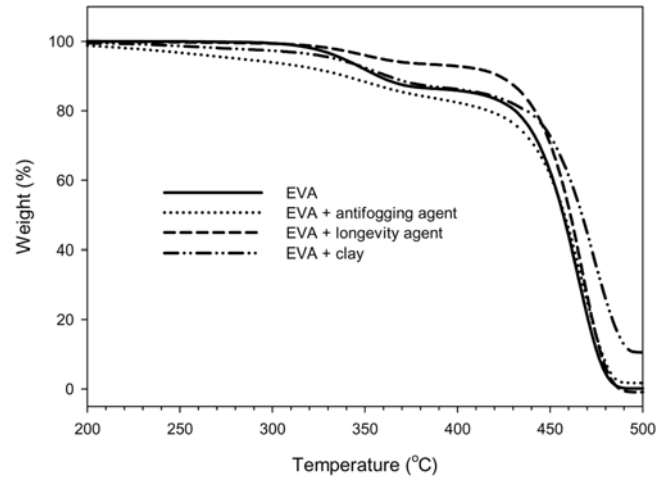
생성 연료유류의 탄소수를 분석하기 위하여 G.C.(HP 6890)가 사용되었다. 사용 컬럼은 zebron ZB-1(30 m × 0.32 mm × 0.25 µm)이며 분석 조건은 Table 2와 같다. 표준물질로는 RESTEK D 2887 calibration mix(C₆-C₄₄)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분석 반응

LDPE 수지와 EVA 수지에 대한 가열속도 10 °C/min에서의 TGA 결과가 Fig. 3에 있다. LDPE의 경우 약 420 °C 부근에서 급격한 중량 감소가 시작되어 500 °C에 도달하기 전에 열분해가 완료되었다. EVA 수지의 경우 LDPE 수지에 vinyl acetate가 12% 첨가되므로 열분해 특성도 310 °C 영역에서 일차적인 vinyl acetate의 분해 현상이 나타나고, 나머지 탄소 주쇄의 분해는 425 °C 근처에서 일어나서 LDPE 중량 감소와 유사한 형태를 나타내었다.

EVA에 무적제와 장수제 및 황토를 첨가한 경우의 열중량 분석 결과가 Fig. 4에 있다. 무적제 첨가의 경우 열분해 개시 온도가 250 °C 근처로 매우 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 무적제가 비이온성

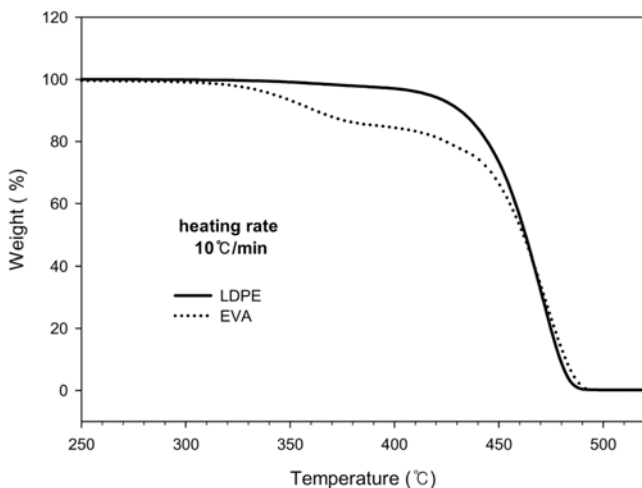
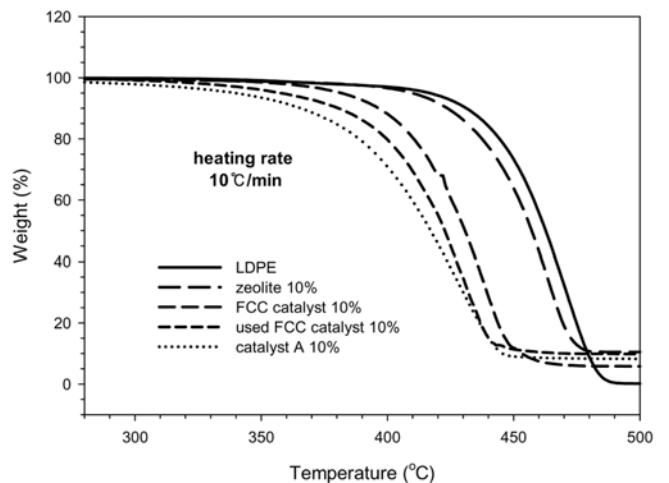
**Fig. 4. Effects of additives on the pyrolysis reaction of EVA in TGA.**

계면 활성제 성분으로서 무적제 자체의 열분해 현상이 일어나는 것으로 판단된다. 그러나 EVA의 경우에서처럼 뚜렷한 열분해 구간이 나누어지는 현상이 나타나지 않는 것은 무적제 첨가가 무적제 자체의 열분해 현상과 LDPE의 열분해를 촉진시키는 역할을 동시에 하는 것으로 판단된다.

400 °C 근처에서 EVA만의 경우 초기 시료량의 14.2% 정도가 열분해되었다. 무적제가 첨가될 경우 17.6%, 장수제가 첨가될 경우 7.2%, 황토 첨가 시는 15.3% 정도이고, 450 °C에서는 EVA 37.7%, 무적제 첨가 시 38.6%, 장수제 첨가 시 29.6%, 황토 첨가 시 30.2%로 나타났다. 황토와 장수제 첨가는 무적제에 비하여 열분해를 다소 지연시키는 특성을 나타내었다.

LDPE 수지만의 경우에서도 무적제 첨가는 LDPE의 평균열분해 반응 속도를 약간 촉진시켰으나, 장수제와 황토의 첨가는 평균열분해 속도를 약간 지연시키는 것으로 나타났다[16].

LDPE에 제올라이트 계열 촉매를 10% 첨가하였을 때의 열중량 분석 특성 실험 결과가 Fig. 5에 있다. 400 °C에서의 열분해량은 LDPE 수지의 경우 3%, 천연제올라이트 10% 함유 시는 3.8%, FCC 촉매의 경우 31%, 폐 FCC 촉매의 경우 22.6%, 촉매 A의 경우

**Fig. 3. Comparison of TGA curves for LDPE and EVA resin.****Fig. 5. Effects of zeolite type catalysts on the pyrolysis reaction of LDPE in TGA.**

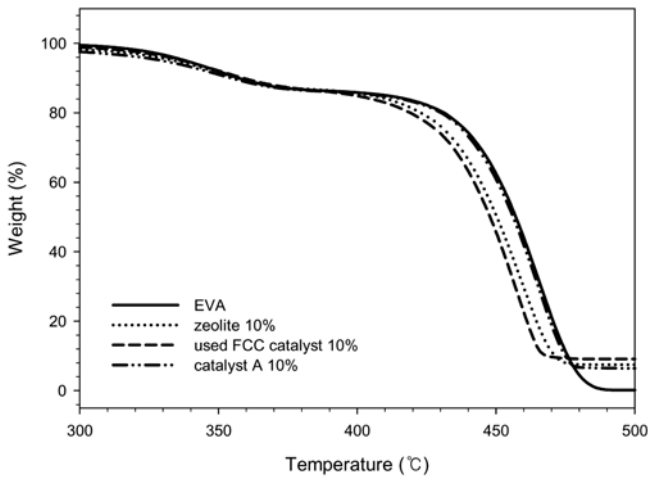


Fig. 6. Effects of zeolite type catalysts on the pyrolysis reaction of EVA in TGA.

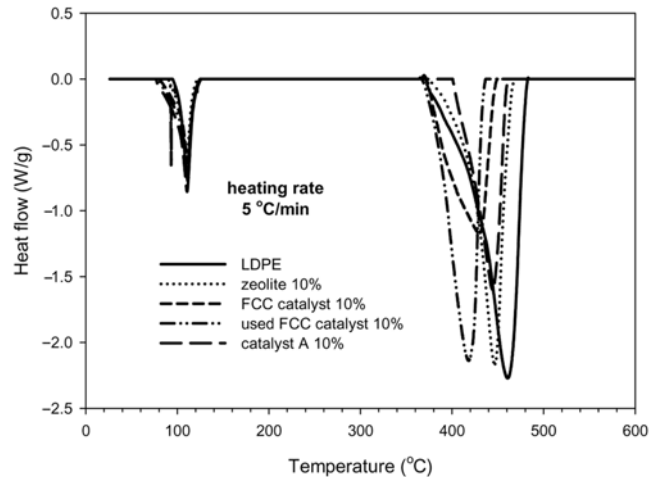


Fig. 7. Effects of zeolite type catalysts on the heat flow of pyrolysis reaction of LDPE.

32.3%였다. 450 °C에서는 각 촉매의 첨가에 따른 영향이 매우 크게 나타나 LDPE는 26.7%, 천연제올라이트는 40%, FCC 촉매의 경우 98.2%, 폐 FCC 촉매의 경우 98.4%, 촉매 A의 경우 100%의 열분해 특성을 나타내었다.

여기서 촉매 A가 우수한 열분해 특성을 나타내었고, FCC 촉매와 폐 FCC 촉매의 경우에도 유사한 반응성을 보였다. 천연제올라이트의 경우 합성제올라이트에 비하여서는 성능이 떨어지지만 LDPE 수지에 비하여서는 열분해 반응온도를 낮추는데 유효한 것을 알 수 있다.

EVA에 제올라이트 계열 촉매를 10% 첨가하였을 때의 열중량분석 특성 실험 결과가 Fig. 6에 있다. 400 °C에서의 열분해량은 EVA 수지의 경우 14.2%, 천연제올라이트 10% 함유 시는 14.4%, 폐 FCC 촉매의 경우 15.2%, 촉매 A의 경우 14.4%였다. 450 °C에서는 각 촉매의 첨가에 따른 영향이 매우 크게 나타나 EVA 수지는 37.7%, 천연제올라이트는 49.7%, 폐 FCC 촉매의 경우 54.5%, 촉매 A의 경우 39.3%의 열분해 특성을 나타내었다.

여기서 LDPE 수지의 경우 촉매 A가 가장 우수한 열분해 특성을 나타내었으나, EVA의 경우 폐 FCC 촉매가 실험 촉매 중 가장 우수한 반응성을 보였다. 천연제올라이트의 경우 합성제올라이트에 비하여서는 성능이 떨어지지만 EVA 수지만에 비하여서는 열분해 반응온도를 낮추는데 유효한 것을 알 수 있다.

Marcilla 등[8]은 LDPE와 MCM, USY, ZSM-5 촉매를 사용한 TGA 실험에서 최대반응속도가 나타나는 점의 온도(T_{max})를 사용하여 촉매 효과를 비교하여 LDPE만의 열분해의 경우 T_{max} 이 459 °C 였으나 14.9% MCM1 촉매 첨가 시 378.5 °C로 촉매 효과를 비교 하였다.

제올라이트 계열 촉매의 경우 DSC 분석 결과가 Fig. 7과 Table 3에

있다. 용해 개시 온도는 LDPE 수지에서는 95 °C, 천연 제올라이트 첨가 시 90.2 °C, FCC 촉매 첨가 시 80.8 °C, 폐 FCC 촉매의 경우 79.5 °C, 촉매 A의 경우 76.8 °C로 제올라이트 계열 촉매 첨가 시는 용해온도를 낮추는 효과를 보였다. 용해열의 경우 LDPE 수지에서는 68.5 J/g, 천연제올라이트 첨가 시 42.6 J/g, FCC 촉매에서는 55.1 J/g, 폐 FCC 촉매 첨가 시는 66.3 J/g, 촉매 A의 경우 82.9 J/g이었다.

열분해 개시온도는 LDPE 수지에서는 371.7 °C, 천연제올라이트 첨가 시 372.0 °C, FCC 촉매 첨가 시 367.3 °C, 폐 FCC 촉매 첨가 시 364 °C, 촉매 A 첨가 시 330.5 °C로 나타났다.

열 분해열의 경우 LDPE 수지 632.2 J/g, 천연제올라이트 첨가 시 422.5 J/g, FCC 촉매의 경우 315.4 J/g, 폐 FCC 촉매의 경우 496.4 J/g, 촉매 A의 경우 284.5 J/g으로 나타나 제올라이트 계열 촉매 첨가는 열 분해열을 낮추는 효과를 보였다.

3-2. 회분식 열분해 반응

제올라이트 계열 촉매를 사용한 회분식 실험 결과는 Fig. 8과 같다. 100분 경과 시의 연료유 수율은 LDPE 수지만의 경우 48%였으나, FCC 촉매 첨가 시 62%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 81%, 천연 제올라이트 첨가 시 86%, 촉매 A 첨가 시 66%로 나타났다. 120분 경과 시에는 LDPE 수지만의 경우 52%, FCC 촉매 첨가 시 77%, 천연 제올라이트 첨가 시 87%이었다. 이것은 촉매 A와 FCC 촉매의 경우 탄소수가 낮은 기체 성분이 다량 생성되므로 오일 수율에서 볼 때는 낮게 나타난 것이다. 전체적으로 제올라이트 계열 촉매 첨가는 열분해 반응 시간을 매우 감축시키는 효과를 보였다.

제올라이트계열 촉매를 사용한 연료유에 대한 탄소 수 분석 결과가 Fig. 9에 있다. LDPE 수지의 경우 탄소 수 12 이하의 분율이 36.3% 였으나 제올라이트 첨가 시 67.0%, 폐 FCC 촉매 첨가 시 63.0%,

Table 3. The heat of fusion and heat of pyrolysis of LDPE and LDPEs mixed with 10% catalyst

Catalyst	Melting point (°C)	Heat of fusion (J/g)	Pyrolysis point (°C)	Heat of pyrolysis (J/g)
LDPE	95.0	68.5	371.7	632.2
LDPE (zeolite)	90.2	42.6	372.0	422.5
LDPE (FCC catalyst)	80.8	55.1	367.3	315.4
LDPE used FCC catalyst)	79.5	66.3	364.0	496.4
Catalyst A	76.8	82.9	330.5	284.5

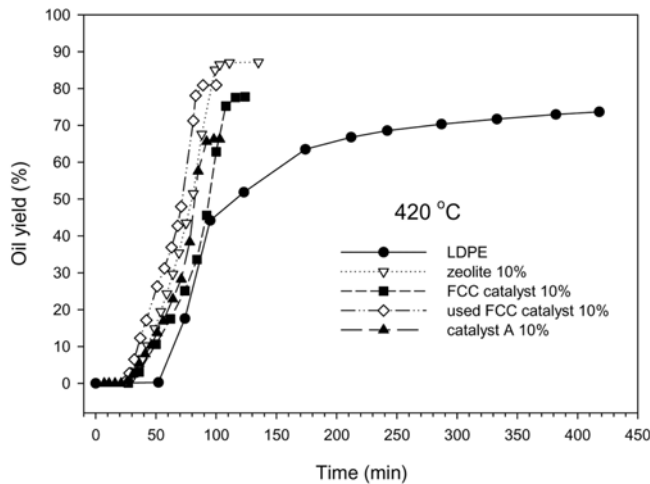


Fig. 8. Effects of zeolite type compounds on the oil yield of batch reactor.

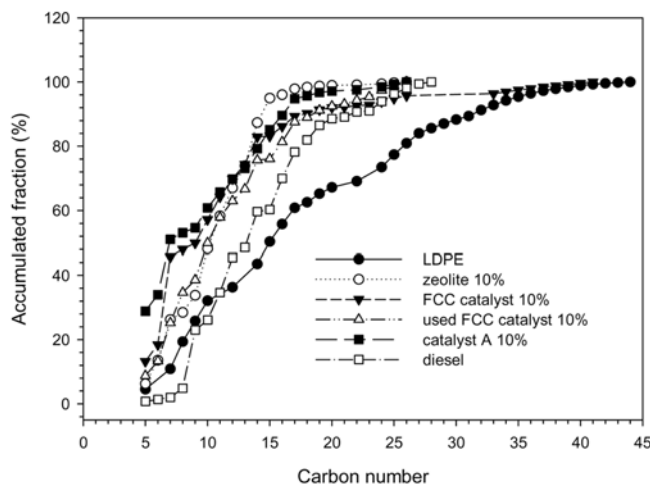


Fig. 9. Effects of zeolite type compounds on the carbon number of fuel oil obtained from LDPE pyrolysis in batch reactor.

FCC 촉매 첨가 시 70%, 촉매 A 첨가 시 69.8%로 나타났다. 탄소 수 23 이하의 경우 LDPE 73.5%, 제올라이트 첨가 시 99.4%, 폐 FCC 촉매 95.4%, FCC 촉매 93.9%, 촉매 A 첨가 시 98.5%로 나타나 제올라이트 계열의 촉매가 연료유 생성을 위하여 매우 유효하였다.

Onu 등[13]의 제올라이트 계열 촉매를 사용한 PE의 열분해 실험 결과 생성 오일은 C_{12} 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성되었다. Gobin과 Manos[17]도 US-Y와 상업용 zeolite 계열 촉매, clay 등을 사용한 실험에서 US-Y와 zeolite 계열 촉매의 경우 산도가 높아 과잉으로 분해되어 분자량이 작은 기체 성분이 많이 생성되므로 액체 수율은 50% 이내로 낮게 나타나는 결과를 얻었다. 여러 연구자들 [2-5]의 연구 결과도 합성 실리카-알루미나 계열의 촉매를 사용할 경우 C_{12} 이하의 대체 휘발유 성분이 다량 함유한 것으로 나타났다.

4. 결 론

(1) TGA 실험에서 LDPE 수지는 단일한 단조 감소 형태의 감량 곡선을 나타내고 500 °C 이내에서 열분해 반응이 완료되었다. EVA 수지에 대하여는 310 °C 영역에서 일차적인 vinyl acetate의 분해 현상이 나타나고, 425 °C 근처에서 이차적인 LDPE의 열분해 반응이

이루어져 전체적인 열분해 반응이 완결되었다. 무적제가 첨가된 EVA 수지는 열분해 개시 온도가 250 °C 근처로 매우 낮아졌으나, 황토와 장수제 첨가는 열분해를 다소 지연시켰다. LDPE에서 제올라이트 계열 촉매는 촉매 A > 폐 FCC 촉매 > 천연제올라이트 > LDPE의 순으로 열분해 반응온도를 낮추는데 유효하였다. EVA에 제올라이트 계열 촉매 첨가시는 폐 FCC 촉매 > 천연제올라이트 > 촉매 A > EVA 수지의 순으로 열분해 반응을 촉진시켰다.

(2) DSC 실험에서 촉매 A > 폐 FCC 촉매 > 천연제올라이트 > LDPE의 순으로 용해 개시 온도가 낮아져 제올라이트 계열 촉매 첨가는 용해온도를 낮추는 효과를 보였다. 열분해열의 경우 LDPE 수지 632.2 J/g, 천연제올라이트 첨가 시 422.5 J/g, FCC 촉매의 경우 315.4 J/g, 폐 FCC 촉매의 경우 496.4 J/g, 촉매 A의 경우 284.5 J/g으로 나타나 제올라이트 계열 촉매 첨가는 열분해열을 낮추는 효과를 보였다.

(3) 회분식 실험에서 전체적으로 제올라이트 계열 촉매 첨가는 열분해 반응 시간을 매우 감축시키는 효과를 보였으나, 액상의 연료유 수율을 높이기 위하여는 시료 촉매 중 천연제올라이트가 가장 유효하였다. 연료유에 대한 탄소 수 분석 결과도 탄소 수 23 이하의 경우 LDPE만의 경우 73.5%이었으나, 제올라이트 계열 촉매 첨가 시 93.9~99.4%로 제올라이트 계열의 촉매가 연료유 생성을 위하여 매우 유효하였다.

감 사

본 연구는 산업자원부 지역산업기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 SDT 분석을 한 한국기초과학지원연구원에도 고마움을 전합니다. 박상욱 교수님의 정년퇴임을 축하드리며 건강을 기원드립니다.

참고문헌

1. Park, J. J., Park, K., Park, J. W. and Kim, D. C., "Characteristics of LDPE Pyrolysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 658-662(2002).
2. Jang, N. P., Park, J. W. and Seo, G., "Liquid-phase Degradation of Waste Agricultural Film over Used-FCC Catalyst," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(6), 694-699(2003).
3. Seo, G., "Production Method of Catalysts for Liquid-phase Catalytic Degradation of Waste Polymer Material from Used FCC Process Catalyst and Catalytic Degradation," Korea Patent, 2003-0035638(2003).
4. Seo, G., "Production Method of Catalysts for Liquid-phase Catalytic Degradation of Waste Polymer Material and Catalytic Degradation," Korea Patent, 2002-0046027(2002).
5. Park, D. W., "Catalysts for Pyrolysis of Waste Plastic and Pyrolysis Method," Korea Patent, 2000-0043100(2000).
6. Lee, K. H. and Shin, D. H., "Influence of Plastic Type and Pyrolysis of Waste Thermoplastics into Oil Recovery," *J. Korea Society of Waste Management*, **21**(6), 646-661(2004).
7. Kim, D. C. and Woo, J. K., "Effect of Thermal and Catalytic Decomposition Condition on Decomposition Lapse Time and Oil Quality in Plastic Wastes into Fuel Oil," *J. of KSEE*, **26**(11), 1232-1237(2004).
8. Marcilla, A., Beltran, M. and Conesa, J. A., "Catalyst Addition in Polyethylene Pyrolysis Thermogravimetric Study," *Journal of*

- Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 117-126(2001).
9. Marcilla, A., Gomez, A. and Menargues, S., "TGA/FTIR Study of the Evolution of the Gases Evolved in the Catalytic Pyrolysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers. Comparison among Different Catalysts;" *Polymer Degradation and Stability*, **89**, 454-460(2005).
 10. Kim, D. C., Woo, J. K. and Nho, N. S., "Evaluation of Oil Quality in Thermal and Catalytic Decomposition of Waste Plastics into Fuel Oil;" *J. Korea Society of Waste Management*, **22**(8), 765-773 (2005).
 11. Sakata, Y., Uddin, M. A. and Muto, A., "Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by using Solid Acid and Non-acid Catalysts;" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 135-155(1999).
 12. Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K. and Sakata, Y., "Thermal and Catalytic Degradation of Structurally Different Types of Polyethylene into Fuel Oil;" *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 37-44(1997).
 13. Onu, P., Vasile, C., Ciociltan, S., Iojoiu, E. and Darie, H., "Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene;" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 145-153(1999).
 14. Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Garagorri, E., Rodriguez, J. M., Morselli, L., Palazzi, G. and Orsi, R., "Feedstock Recycling of Agriculture Plastic Film Wasted by Catalytic Cracking;" *Applied Catalysis, B Environmental*, **49**, 257-265(2004).
 15. Manos, G., Yusof, I. Y., Papayannakos, N. and Gangas, N. H., "Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2220-2225(2001).
 16. Bak, Y. C., Choi, J. H. and Kim, N. K., "A Comparison Study of LDPE Pyrolysis over Resin Additives and Inorganic Compounds of Silica Alumina Type;" *J. of KSEE*, **28**, 596-602(2006).
 17. Gobin, K. and Manos, G., "Polymer Degradation to Fuels over Microporous Catalysts as a Novel Tertiary Plastic Recycling Method;" *Polymer Degradation and Stability*, **83**, 267-279(2004).