

수지첨가제와 실리카알루미나 계열 무기물이 LDPE 수지의 열분해에 미치는 영향 비교 연구

박영철[†] · 최주홍 · 김남경*

경상대학교 화학공학과/공학연구원 · *진주산업대학교 자동차공학과

(2006년 2월 20일 접수, 2006년 6월 5일 채택)

A Comparison Study of LDPE Pyrolysis over Resin Additives and Inorganic Compounds of Silica Alumina Type

Young-Cheol Bak[†] · Joo-Hong Choi · Nam-Kyung Kim*

Department of Chemical Engineering / Engineering Research Institute, Gyeongsang National University

*Department of Automotive Engineering, Jinju National University

ABSTRACT : The effects of resin additives and inorganic compounds addition on the thermal decomposition of low density polyethylene(LDPE) resin have been studied in a thermal analyzer(TGA, DSC) and a small batch reactor. The silica-alumina type compounds tested were kaolinite, bentonite, perlite, diatomaceous earth, activated clay and clay. The resin additives were antifogging-agent and longevity-agent. As the results of TGA experiments, addition of antifogging-agent, longevity-agent and clay increased the temperature of the maximum reaction rate(T_{max}). The silica-alumina type inorganic materials increased the pyrolysis reaction rate in the order of activated clay, diatomaceous earth, bentonite, perlites, and kaolinite. In the DSC experiments, addition of antifogging-agent and clay decreased the heat of fusion and the heat of pyrolysis reaction. Bentonite decreased 20% of the heat of fusion and 25% of the heat of pyrolysis reaction. In the batch system experiments, the mixing of clay retarded the initial producing rate of fuel oil, but increased the yield of fuel oil. Addition of bentonite increased the yield of fuel oil from LDPE resin. Mixing of antifogging-agent and longevity-agent produced the fuel oil having lower carbon number. The amounts of the carbon number below 12 in fuel oil decreased with adding the clay. That below 23 in fuel oil increased with mixing of bentonite, perlite, kaolinite, and activated clay. But the mixing of diatomaceous earth did not affect the carbon contents of fuel oil from pure LDPE resin. In the silica-alumina type inorganic material used in this experiments, bentonite was the most effective from the pyrolysis heat, yields, and the characteristics of fuel oil.

Key Words : LDPE, Pyrolysis, Fuel Oil, Silica Alumina, TGA, DSC

요약 : 저밀도폴리에틸렌에 첨가되는 무적제와 장수제가 수지의 열분해에 미치는 영향과 폐수지에 함께 포함되어 수집되는 황토 성분 및 촉매로서의 실리카-알루미나 계열의 무기물이 수지의 연료유 변환 반응에 미치는 영향을 열분석기(열중량분석기, 시차주사열량계)와 배치형 반응기에서 살펴보았다.

TGA 실험에서 무적제, 장수제, 황토의 첨가는 LDPE 만의 열분해에 비하여 최대열분해속도 온도(T_{max})를 증가시켰다. 실리카알루미나 계열 무기물은 활성백토, 규조토, 벤토나이트, 페라이트, 고풍토 순으로 반응속도를 증가시켰다.

DSC 실험에서 무적제와 황토가 첨가되면 LDPE 수지만의 경우보다 용해열과 열분해열을 낮추는 효과를 보였다. 실리카-알루미나 계열에서는 벤토나이트 첨가 시가 용해열을 20% 정도, 열분해열은 25% 정도 감소시켰다. 회분식 반응기에서 황토를 첨가 할 경우 초기 연료유 생성 속도는 다소 낮으나 최종 오일 수율은 높아지는 효과를 보였다. 실리카-알루미나 계열의 촉매에서는 벤토나이트 첨가 시가 오일 수율 향상이 높게 나타났다.

탄소분석에서는 전체적으로 무촉매 열분해실험에서보다는 무적제나 장수제 첨가 시 생성 연료유의 탄소 수가 낮은 쪽으로 이동되었다. 황토 첨가 시는 C_{12} 이하의 휘발유 성분이 감소되었다. C_{23} 이하의 성분 함유량은 벤토나이트, 페라이트, 고풍토, 활성백토 첨가 시 무촉매 열분해의 경우 보다 증가하였으나 규조토 첨가 시는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 실험에 사용된 실리카-알루미나 계열의 무기물 중 벤토나이트가 열분해열과 연료유 수율 및 연료유 특성을 고려하여 가장 유효하였다.

주제어 : 저밀도폴리에틸렌, 열분해, 연료유, 실리카 알루미나, 무적제, 장수제, 열분석기

1. 서론

국내 농업용 비닐은 주로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형

저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 원료로 하여 제조되고 있다. 용도에 따라 비닐하우스용, 멀칭용, 피복용 등으로 구분되고 있다. 비닐하우스용 비닐은 삼중층으로 구성되며 외부 대기와 접촉되는 부분에서부터 장수층, 보온층, 무적층으로 이루어지고 각 층에 따라 장수제와 보온제 및 무적제의 혼용 비율을 달리한 마스터 배치가 제조

[†] Corresponding author
E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr
Tel: 055-751-5390

Fax: 055-753-1806

공급되고 있다. 비닐하우스 제품 생산 업체에서는 이러한 마스터 배치와 수지를 혼합 용융하여 장수층, 보온층, 무적층 필름을 각각 생산하여 최종단계에서 3개의 층을 가온상태에서 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 수지 비닐 중 황토 성분이 다량 함유하므로 경제성이 매우 낮다. 폐비닐의 유화는 폐기물 처리와 대체연료의 생산이라는 두 가지 면에서 매우 바람직한 공정이라 할 수 있다. 폐비닐의 유화공정은 무촉매 열분해와 촉매분해로 나눌 수 있다. LDPE를 시료로 사용한 열분해 실험은 Park 등¹⁾은 LDPE를 시료로 하여 회분식 반응기에서 440~500℃ 무촉매 열분해 반응 실험에서 열분해 온도가 상승할수록 반응시간이 단축되고 액체수율은 증가하나 탄소 분포가 넓어지는 것으로 나타났다. 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 등²⁾은 폐농업 필름을 시료로 하여 410℃의 회분식 반응기에서 산과 알칼리로 처리한 폐 FCC 촉매를 사용한 유화 실험을 하여 산처리 폐 FCC 촉매가 유효한 것으로 결론지었다. Seo^{3,4)}도 MFI 제올라이트나 폐 FCC 촉매를 산, 알칼리 처리하여 만든 촉매에서 폐농업용 비닐 필름과의 반응에 대한 연구를 수행하였다. Park 등⁵⁾은 PE 수지에 대하여 2~40%의 제올라이트 촉매에서 300~500℃로 유화시킬 경우 생성 오일은 C₁₄ 이상이 20% 이상 감소하는 것으로 나타났다. Lee와 Shin⁶⁾은 회분식 열분해 반응기를 사용한 400℃, LDPE, HDPE, PP, PS 수지에 대한 유화반응 실험에서 다른 플라스틱 수지에 비하여 PE의 경우 반응 시간이 매우 장시간이 소요되었다. Kim과 Woo⁷⁾도 LDPE 수지를 사용하여 소형 비이커형 유화 반응기에서 430℃ 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 기상 촉매 사용 경우보다 액상 물질 회수 수율이 높게 나타났다.

이와 같이 LDPE 수지를 사용한 여러 가지 실험이 행하여졌으나, 농촌 폐비닐수지에 함유된 무적제, 장수제 등의 영향과 폐비닐수지와 함께 유입되는 황토 성분에 대한 유화 반응의 영향에 관한 실험은 행하여 지지 않았다. 또한 반응기에서도 소형 회분식 반응기를 사용한 실험이 대부분이다. 따라서 본 연구에서는 폐비닐의 원료적인 측면에서 LDPE 수지 자체와 무적제, 장수제가 포함되어 있는 경우로 시료를 구분하였다. 또한 황토와 기타 실리카-알루미나계열 무기물이 혼합된 시료도 만들었다. 이들 시료에 대하여 열분석기와 소형 비이커형 유화 반응기에서 열분해 실험을 하여 열분해 반응속도와 열분해열 및 오일수율과 생성물의 특성 등을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서는 폐비닐 유화 반응 시의 첨가제의 영향을 파악하기 위하여 폐비닐 대신 알갱이형 LDPE수지(현대석유화학, 평균분자량=24,000, 밀도=0.92 g/cm³)가 무촉매 열분해와 촉매분해 실험에 사용되었다. 무적제(비이온성 계면활성제)와 장수제(자외선 안정제)가 함유된 LDPE 마스터배치는 (주)케이엠씨에서 제공 받았다. 실리카-알루미나 계열 천연무기물로는 고성 황토, 산청 카올리나이트, 경주 벤토나이트, 중국 수입산 퍼라이트와 시약급인 규조토, 활성 백토 등이 사용되었다. 퍼라이트는 고온·고압 상태에서 팽창시킨 시료를 사용하였다. LDPE나 촉매와의 접촉을 보다 원활하게 하기 위하여 촉매는 80 mesh(180 μm)이하로 분쇄하여 사용하였다. 몇 가지 촉매에 대한 화학성분은 Table 1과 같다. 열분해 실험에 사용된 촉매와 원료 수지는 촉매가 무게 비로 10%가 되도록 혼합하고, 내부혼합기(internal mixer)에서 150℃로 가열 용융시킨 후 15분간 혼합하여, 촉매와 수지가 완전히 혼합된 것을 시료로 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

열분해반응에서 소량의 시료를 사용하여 첨가제와 촉매의 영향을 신속하게 파악하기 위하여 열중량 분석기(TGA2050, TA instrument)를 이용한 열중량 분석과 시차주사열량분석기(SDT 2960, TA instrument)를 이용하여 열량 변화를 관찰하였다. 분위기 기체는 N₂를 사용하였으며, 가스 내의 미량수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 트랩을 설치하였다.

TGA 실험은 약 5 mg의 혼합 시료를 시료접시에 올려놓고 내부 공기를 30분간 질소 기체를 100 cm³/min로 흘려 치환시킨 뒤, 10℃/min의 승온속도로 650℃까지 비등온으로 가온하면서 시료의 중량변화를 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 안

Table 1. Chemical composition of silica-alumina type compounds

Composition(%)	Type	Kaolinite	Bentonite	Perlite	Activated clay	Clay
SiO ₂		48.5	62.99	55.33	68.2	45.2
Al ₂ O ₃		31.5	22.13	25.31	13.0	26.9
Fe ₂ O ₃		2.5	6.69	1.54	6.0	13.9
TiO ₂		0.1		0.13		1.3
CaO		2.2	2.87	1.58	0.5	0.02
MgO		0.2	0.85	0.46	1.7	0.94
K ₂ O		0.8	1.03	9.40	0.5	0.33
Na ₂ O		0.8	3.27	6.04	0.5	
MnO				0.10		0.08
P ₂ O ₅				0.07		
Loss on ignition		13.4			9.0	11.33

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

정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온속도 5 °C/min로 상온에서 650 °C까지 비등온으로 가온하여 열량 변화를 측정하였다.

회분식 열분해 실험 장치는 250 cm³ 삼구 플라스크를 이용하여 외부 가열 히터를 사용하여 Fig. 1과 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 용융 시료 100 g을 넣고 산소의 유입을 막고 발생하는 가스를 운반하기 위해 질소를 100 cm³/min 흘려주며 420 °C에서 열분해 유화반응 실험을 하였다. 반응기 내부의 수지가 용융되면 교반기를 이용하여 200 rpm의 속도로 교반 시켜주었다. 반응기에서 나오는 가스는 응축기를 거치면서 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 연료유의 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.

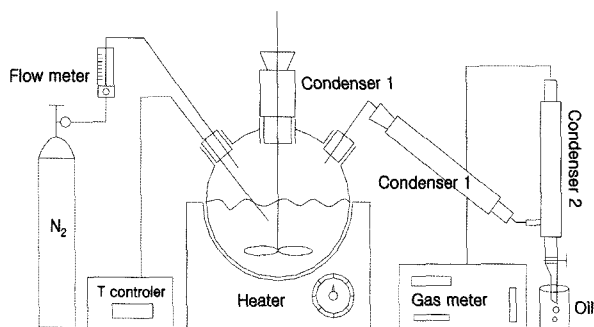


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA 분석

LDPE에 첨가한 첨가제와 페비닐 수집 시에 다량 포함되는 황토 성분이 열분해 시에 열분해 속도에 미치는 영향을 열중량 분석기에서 실험한 결과가 Fig. 2에 있다. LDPE 수지의 경우 400 °C 근처에서 초기 시료량의 3% 정도가 열분해 되었다. 장수제가 첨가 될 경우 5%, 무적제가 첨가 될 경우 15%, 황토 첨가 시는 3.8% 정도이고, 450 °C에서는 LDPE 27%, 장수제 첨가 시 23.1%, 무적제 첨가 시 28.9%, 황토 첨가 시 21%로 나타났다. 이들 결과에서 무적제 첨가는 LDPE의 평균열분해 반응 속도를 약간 촉진시켰으나, 장수제와 황토의 첨가는 평균열분해 속도를 약간 지연시키는 것으로 나타났다. 그러나 DTG(derivative thermogravimetry) 결과에서는 450 °C에서 순간 반응속도는 LDPE 13.8%/min, 장수제 첨가 시 9.8%/min, 무적제 첨가 시 6.0%/min, 황토 첨가 시 11.3%/min으로 나타나 각 첨가제의 영향을 판단하기가 곤란하였다. Marcilla 등⁸⁾은 LDPE와 MCM, USY, ZSM-5 촉매를 사용한 TGA 실험에서 최대반응속도가 나타나는 점의 온도(T_{max})를 사용하여 촉매 효과를 비교하여 LDPE 만의 열분해의 경우 T_{max}이 459 °C였으나 14.9% MCM 1 촉매 첨가 시 378.5 °C로 촉매 효과를 비교하였다. 따라서 T_{max} 값을 비교하여 보면 LDPE 만의 경우 471 °C, 장수제 첨가 시 477 °C, 무적제 첨가 시 484 °C, 황토 첨가 시 477 °C로 나타나 대체적으로 첨가제는 열분해를 약간 지연시키는 것을 알 수 있다.

전체적으로 420 °C 이상에서 급격한 열분해가 이루어져서 500 °C 이하에서 열분해가 완결되므로 공정에서의 열분해 온도 선택 시 이 온도 범위를 유지하는 것이 필요하다.

LDPE 열분해에서 실리카-알루미나 계열의 촉매가 열분해 특성에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 10% 촉매를 혼합 용융 시킨 시료를 사용한 열중량 분석 결과가 Fig. 3에 있다. 여기서 LDPE 수지만의 경우와 고령토 첨가 시는 거의 유사한 형태의 무게 변화를 나타내었지만 촉매 함유량 10%를 제외한 순수 수지에 대한 무게 변화를 나타내면 다소간의

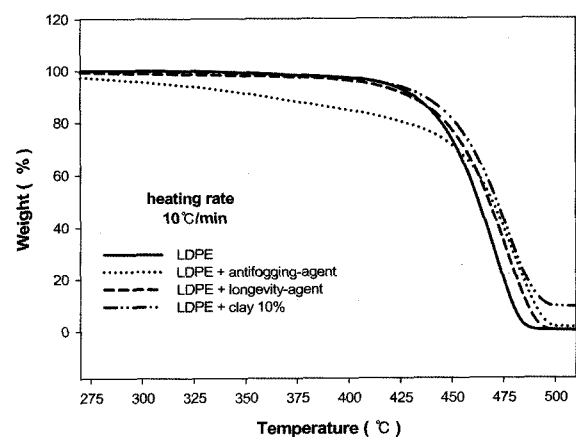


Fig. 2. Effects of additives and clay on the pyrolysis reaction in TGA.

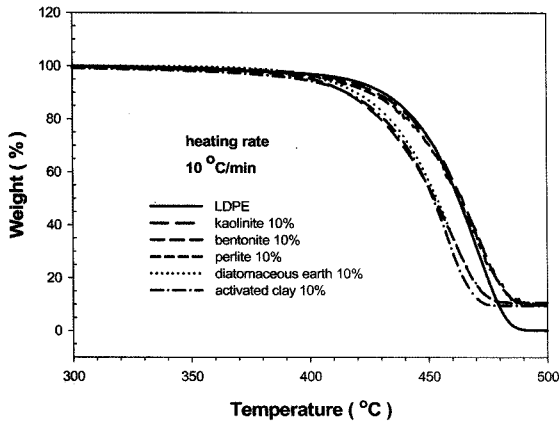


Fig. 3. Effects of silica-alumina type compounds on the pyrolysis reaction in TGA.

차이를 나타내었다. 즉 열분해 양은 400°C에서 LDPE 수지는 3%, 고령토 첨가 시 3.3%, 벤토나이트 첨가 시 5.2%, 퍼라이트 첨가 시 4.0%, 규조토 첨가 시 3.9%, 활성백토 첨가 시 6.1%로 나타났다. 450°C에서는 LDPE 수지 27%, 고령토 첨가 시 30%, 벤토나이트 첨가 시 50.1%, 퍼라이트 첨가 시 32.4%, 규조토 첨가 시 47.4%, 활성백토 첨가 시 52%로 나타났다. T_{max} 값도 고령토 첨가 시 470°C, 벤토나이트 첨가 시 462°C, 퍼라이트 첨가 시 468°C, 규조토 첨가 시 456°C, 활성백토 첨가 시 432°C로 나타났다. 따라서 활성백토, 규조토, 벤토나이트, 퍼라이트, 고령토 순으로 반응속도를 증가시키는 것을 알 수 있다. 전체적으로 420°C 이상에서 반응속도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.2. DSC 분석

LDPE에 첨가된 첨가제와 폐비닐 수집 시에 다량 포함되는 황토 성분이 열분해 시에 열분해 열에 미치는 영향을 시차주사열량분석기에서 실험한 결과가 Fig. 4에 있다. 여기서 100°C 근처에서는 수지의 용해열이 필요하고, 400°C 근처에서는 용해된 수지의 열분해를 위하여 열분해 열이 필요한 것을 알 수 있다. 전체적으로 Table 3에서와 같이 LDPE 수지의 경우 95°C에서 용해가 시작되었으나 장수제의 첨가 시 80°C 근처이고 황토 첨가 시는 91.1°C로 다소 낮은 온도에서 용해가 시작되었다. 용해에 필요한 용해열로 LDPE의 경우 68.5 J/g이 필요하나 무적제와 황토가 첨가 될 경우 41.7 J/g과 49.4 J/g으로 용해열을 낮추는 효과를 보였다.

열분해가 시작되는 온도는 370°C 근처이며 열분해에 필요한 열량은 LDPE 수지의 경우 630 J/g이었으나 황토가 첨가 된 경우 560 J/g, 무적제가 첨가 된 경우 520 J/g, 장수제가 첨가 된 경우 480 J/g으로 나타나 황토가 혼합 될 경우 용해열이나 열분해열을 다소 낮추는 역할을 하였다.

LDPE에 실리카알루미나계열의 촉매가 첨가 시의 열 흐름을 분석한 결과가 Fig. 5에 있다.

전체적으로 100°C 근처에서 용해열과 400°C 근처에서 열분해열이 필요한 흡열반응이었다. 규조토나 활성백토의 경우 LDPE 수지만의 경우보다 열분해열이 더 큰 형태를 보였다.

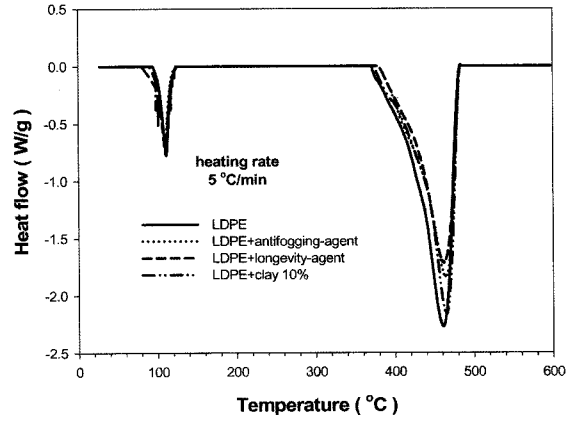


Fig. 4. Effects of additives and clay on the heat flow of pyrolysis reaction.

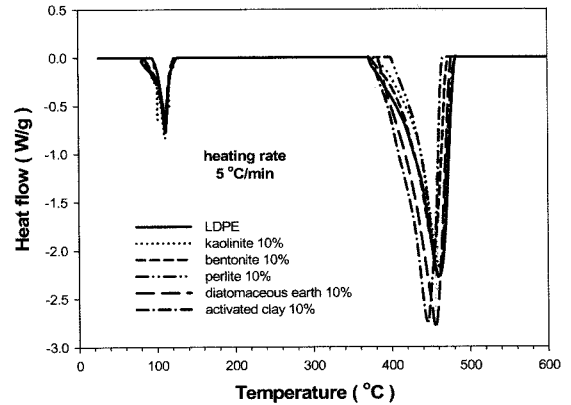


Fig. 5. Effects of silica-alumina type compounds on the heat flow of pyrolysis reaction.

Table 4에서 용해온도를 살펴보면 실리카-알루미나 계열의 촉매를 첨가 할 경우 용해온도가 80°C 근처로 약 15°C 정도 용해 개시온도를 낮추는 것을 알 수 있다. 용해열을 살펴보면 벤토나이트 첨가 시가 54 J/g으로 LDPE 수지 만에 비하여 20% 정도 용해열을 낮추는 것을 알 수 있다. 열분해 온도를 보면 370~380°C 근처이었고 촉매 첨가 시에는 규조토 첨가 시에 10°C 정도 열분해 온도가 지연 되는 특성을 나타내었으나, 다른 실리카-알루미나계열 촉매에서는 큰 영향을 나타내지는 않았다. 열분해열에 대하여서는 LDPE수지에 비하여 벤토나이트와 퍼라이트를 첨가 시 25% 정도의 반응열이 감소되는 것을 알 수 있다.

Table 3. Effects of additive and clay on the heat of fusion and heat of pyrolysis

Material (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(clay)	91.1	49.4	370	563.4
LDPE (antifogging-agent)	95.0	41.7	379.3	517.9
LDPE (longevity-agent)	79.9	62.6	380	479.7

Table 4. Effects of silica-alumina type compounds on the heat of fusion and heat of pyrolysis

Material (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 (kaolinite)	79.0	71.5	376.0	513.2
LDPE (bentonite)	83.9	54.1	372.8	473.4
LDPE (perlite)	80.8	60.0	375.0	473.6
LDPE (diatomaceous earth)	81.3	65.1	383.6	783.2
LDPE (activated clay)	78.4	62.0	370.4	739.3

그러나 규조토나 활성백토 첨가 시는 15~20%정도의 더 많은 열분해 열이 소요되었다.

3.3. 무촉매 열분해 및 촉매 분해 실험

420°C 회분식 촉매 열분해 반응 실험에서 원료 내에 첨가된 첨가제와 황토 성분은 오일 수율에 미치는 영향을 실험한 결과, Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

황토 첨가 시 초기 수율은 다소 낮으나 200분 경과 시, LDPE 수지만은 65% 수율을 나타내나 황토 첨가 시는 수율이 72%로 나타났다. 최종 수율도 LDPE 수지만의 경우 74% 정도였으나 황토 첨가 시는 78%를 유지하였다. 따라서 DSC 분석에서와 같이 황토 첨가는 오일 생성에 긍정적인 효과를 나타내었다.

장수제와 무적제의 첨가 시는 최종 오일 수율이 장수제의 경우 68%, 무적제 첨가의 경우 62% 정도를 유지하여 첨가제를 첨가한 시료는 LDPE만의 경우에 비하여 오일 수율이 다소 낮게 나타났다. 또한 생성 오일 색깔도 LDPE 만의 경우 맑은 연노란색이었으나, 무적제와 장수제의 첨가 시 생성 오일은 어두운 갈색을 띠었다. 열분석의 경우 5 mg의 소량

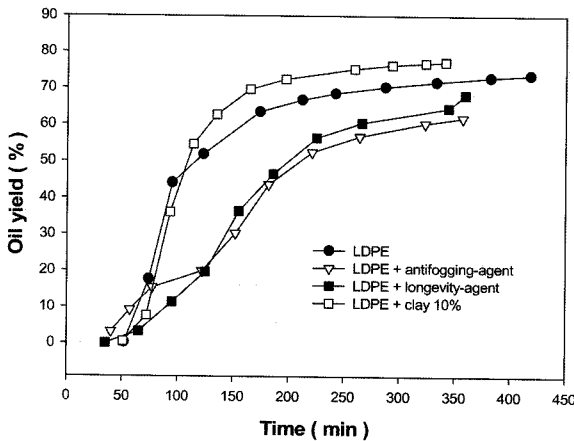


Fig. 6. Effects of additives and clay on the oil yield of batch reactor.

의 시료를 사용하므로 100°C 근처에서 용융된 시료가 시료 접시 위에 얇은 액상 막의 형태를 유지하면서 열분해가 이루어져 이차반응이 매우 제한적으로 발생하지만, 회분식 실험의 경우 무적제와 장수제와 용융 시료 사이에서 이차반응이 발생하여 타르 등이 생성되므로 생성 오일의 색깔이 어두운 갈색을 띠는 것으로 판단된다. 특히 열분해 후에 점성이 높은 잔재물이 남아 있어 오일 수율을 낮추는 것으로 판단된다. Fig. 7과 같이 실리카-알루미나 계열의 촉매 첨가 시의 수율 변화는 벤토나이트 첨가 시가 200분 경과 시 77% 정도로 LDPE 수지만의 경우 65%에 비하여 높은 촉매 효과를 나타내었다. 규조토와 퍼라이트, 고령토의 순서로 수율 향상 효과를 보였다. 최종 수율에서도 벤토나이트의 경우 79.4%를 나타내어 실험에서 사용한 천연 실리카-알루미나 무기물 중 촉매 효과가 가장 우수하였다. 전체적으로 촉매 첨가 시 생성 오일의 색깔도 LDPE 수지만의 무촉매 열분해 시와 큰 차이를 보이지 않는 맑은 연노란색을 띠었다. 상온에서 왁스가 생성될 경우 오일 내에 구름 모양의 침전물이 생성되나 고체 왁스의 생성 현상은 나타나지 않았다. PE의 무촉매 저온 열분해에서 생성되는 오일은 실온에서 왁스물질이 나타났다.⁹⁾ Sakata 등¹⁰⁾은 PE 시료에 대한 430°C에서 여러 가지 촉매 열분해 실험 결과, 오일 수율은 무촉매 반응에서 69.3%, 합성실리카알루미나 촉매 첨가 시 67.8~74.3%, ZSM-5촉매 첨가 시 49.8%, FSM촉매 첨가의 경우 71.1%로 나타나 합성 촉매의 경우 고체산 세기에 따라 다양한 오일 수율을 나타내었다.

Uddin 등¹¹⁾은 430°C에서 LDPE, LLDPE, HDPE, XLPE 등의 구조가 다른 여러 가지 폴리에틸렌 원료를 사용한 250 cm³의 배치형 반응기 실험에서 LDPE 원료의 무촉매 실험 결과 오일 수율 75.6%를 얻었다. 이 경우 본 실험과 동일한 체적의 반응기에 10 g의 시료를 사용하므로 열전달이 용이하여 본 실험과 비교하여 다소 높은 오일 수율을 얻은 것으로 설명된다. 따라서 열분해 시 가열 속도와 열전달에 따라서도 오일 수율과 생성 오일의 특성도 달라지므로 촉매 선정 실험의 경우 동일한 실험 조건의 유지가 필요하다.

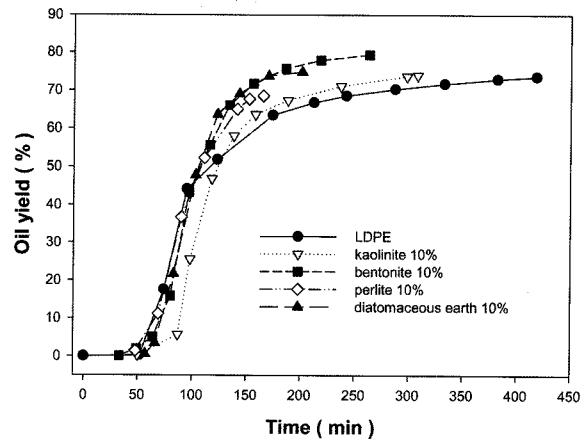


Fig. 7. Effects of silica-alumina type compounds on the oil yield of batch reactor.

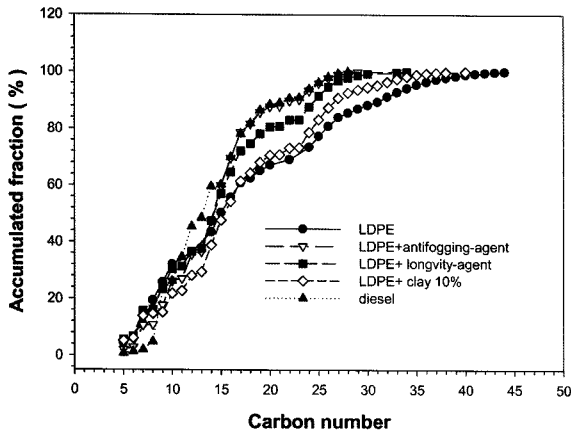


Fig. 8. Effects of additives and clay on the carbon number of fuel oil obtained from batch reactor.

3.4. 생성 연료유의 탄소 수 분석

LDPE 수지의 무촉매 분해 실험과 무적제, 장수제, 황토 첨가 분해 실험 결과 생성된 연료유에 대한 탄소 분석 결과가 Fig. 8에 있다.

전체적으로 무촉매 열분해실험에서 보다는 무적제나 장수제 첨가 시 탄소 수가 낮은 쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있으며 황토 첨가 시는 휘발유 기준인 C₁₂ 이하의 성분이 감소되는 것을 알 수 있다. 즉 C₁₂ 이하의 경우 무촉매 열분해의 경우 36% 정도였으나, 무적제 첨가 시는 26%, 장수제 첨가 시는 30%, 황토 첨가 시는 22% 정도였다. 또한 경유 기준인 C₂₃ 이하의 경우 무촉매 열분해의 경우 72%, 무적제 첨가 시 90%, 장수제 첨가 시 83%, 황토 첨가 시 73%를 차지하였다.

무촉매 열분해 실험과 실리카-알루미나 계열 촉매 열분해 실험 결과를 비교하면 Fig. 9와 같다. 무촉매 열분해의 경우 휘발유 기준인 C₁₂ 이하가 36% 정도이며 퍼라이트 첨가 시 43%, 벤토나이트, 규조토, 활성백토 첨가 시 39%이었으나 고령토 첨가 시는 무촉매 열분해 시와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. C₂₃ 이하의 경우를 보면 무촉매 열분해 실험의 경우 72%를 차지하였으나, 벤토나이트 첨가 시 81%, 퍼

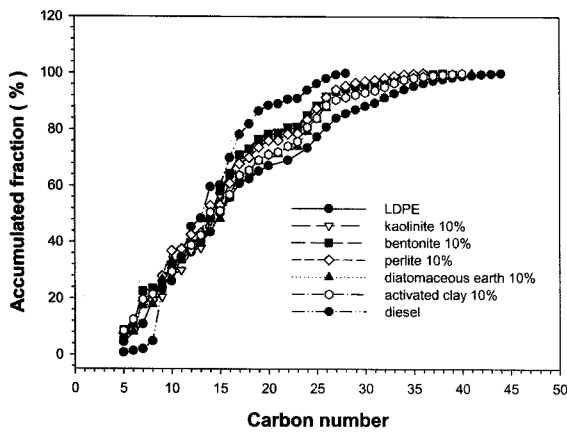


Fig. 9. Effects of silica-alumina type compounds on the carbon number of fuel oil obtained from batch reactor.

라이트 첨가 시 79%, 고령토 첨가 시 77%, 활성백토 첨가 시 76%, 규조토 첨가 시는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Onu 등¹²⁾은 제올라이트 계열 촉매를 사용한 PE의 열분해 실험 결과 생성 오일은 C₁₂ 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성 되었다. 여러 연구자들²⁻⁵⁾의 연구 결과도 합성 실리카-알루미나 계열의 촉매를 사용할 경우 C₁₂ 이하의 대체 휘발유 성분이 다량 함유 한 것으로 나타났다. 따라서 대체 연료유로 사용 가능한 C₂₃ 이하의 경유 성분이 많은 오일을 생산하기 위하여는 실험 촉매 시료 가운데서 벤토나이트 촉매가 가장 유효한 것으로 판단된다.

4. 결론

페비닐의 원료인 LDPE 수지에 첨가제와 실리카-알루미나 계열의 무기물이 첨가될 경우 유화 반응에 미치는 영향을 열 분석기와 회분식 반응기에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TGA 실험에서 무적제, 장수제와 황토의 첨가는 열분해 속도를 지연시키는 것으로 나타났다. 실리카-알루미나 계열 무기물은 활성백토, 규조토, 벤토나이트, 퍼라이트, 고령토 순으로 반응속도를 증가 시켰다.

2) DSC 실험에서 용해에 필요한 용해열은 LDPE 수지 만의 경우보다 무적제와 황토가 첨가 될 경우 용해열을 낮추는 효과를 보였다. 열분해열도 LDPE 수지만의 경우 보다 황토, 무적제, 장수제가 첨가 된 경우 다소 저하 되었다. 실리카-알루미나 계열 무기물이 첨가 된 경우 벤토나이트 첨가 시가 LDPE 수지 만에 비하여 20% 정도 용해열을 낮추었고, 열분해 열은 벤토나이트와 퍼라이트를 첨가 시 반응에 필요한 열이 25% 정도 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 규조토나 활성백토 첨가 시는 15~20% 정도의 더 많은 열분해 열이 소요 되었다.

3) 회분식 반응기에서 황토 첨가 시 초기 연료유 생성 수율은 다소 낮으나 200분 경과 시 LDPE 수지만은 65% 수율을 나타내나 황토 첨가 시는 수율이 72%로 나타났다. 최종 수율도 LDPE 수지만의 경우 74% 정도였으나 황토 첨가 시는 78%를 유지하였다. 실리카알루미나 계열의 촉매 첨가 시의 오일 수율 변화는 벤토나이트 첨가 시가 200분 경과 시 77% 정도로 LDPE 수지만의 경우 65%에 비하여 높은 촉매 효과를 나타내었다. 규조토와 퍼라이트, 고령토의 순서로 오일 수율 향상 효과를 보였다.

4) 탄소분석에서는 전체적으로 무촉매 열분해실험에서 보다는 무적제나 장수제 첨가 시 탄소 수가 낮은 쪽으로 이동 되었다. 황토 첨가 시는 C₁₂ 이하의 휘발유 성분이 감소되었다. 무촉매 열분해의 경우 C₁₂ 이하가 36% 정도이며 퍼라이트 첨가 시 43%, 벤토나이트, 규조토, 활성백토 첨가 시 39%이었으나 고령토 첨가 시는 무촉매 열분해 시와 큰 차이가 없었다. C₂₃ 이하의 경우를 보면 무촉매 열분해 실험의 경우 72%를 차지하였으나, 벤토나이트 첨가 시 81%, 퍼라이트

첨가 시 79%, 고령토 첨가 시 77%, 활성백토 첨가 시 76%, 규조토 첨가 시는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

5) 시료 실리카-알루미나계 무기물 중 벤토나이트가 연료 유 생산을 위하여 가장 유효하였다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지역산업기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 SDT 분석을 한 한국기초과학지원 연구원에도 고마움을 전합니다.

참 고 문 헌

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., "FCC 공정 폐촉매로부터 폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조 방법과 이 촉매를 이용한 폐고분자 물질의 분해 특성," 공개특허, 특2003-0035638(2003).
4. Seo, G., "폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조 방법 및 이를 이용한 분해 방법," 공개특허, 특2002-0046027(2002).
5. Park, D. W., "폐플라스틱 분해용 촉매 및 이 촉매를 이용한 폐플라스틱의 분해 반응," 공개특허, 특2000-0043100(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. 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," *한국폐기물학회지*, **22**(8), 765~773(2005).
10. Sakata, Y., Uddin, M. A., 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).
11. 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).
12. Onu, P., Vasile, C., Ciociltan, S., Iojoju, E., and Darie, H., "Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 145~153(1999).