

폐 농업용 비닐 수지에서 연료유 생성을 위한 원료 수지의 열분해반응에서 칼슘계 촉매의 영향

박영철[†] · 최주홍 · 조태호

경상대학교 생명화학공학과/공학연구원
(2007년 5월 23일 접수, 2007년 8월 31일 채택)

The Effects of Calcium-type Catalysts on the Pyrolysis Reaction of Raw Material Resin for Producing from Waste Vinyl to Fuel-oil

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

Department of Chemical & Biological Engineering/Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
(Received 23 May 2007, Accepted 31 August 2007)

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 열 분석기(열중량분석기, 시차주사열량계)와 420°C의 배치형 반응기에서 무촉매반응과 소성 백운석, 소성 석회석, 소성 굴껍질 등의 칼슘계 촉매를 사용한 열분해가 행하여졌다. TGA 실험에서 가열속도에 따라서 LDPE의 열분해 개시온도는 330~360°C로 변화되었다. EVA 수지는 300~400°C의 1차분해영역과 425~525°C의 2차분해 영역에서 열분해 되었다. LDPE 수지에 10% 칼슘계 촉매 첨가 시 소성백운석 첨가가 반응 속도를 증가시켰다. EVA 수지 열분해 실험에서는 칼슘계 촉매 첨가가 열분해 반응을 다소 지연시켰다. DSC 실험에서 칼슘계 촉매는 LDPE 수지 원료의 융해개시온도는 다소 낮추었지만 융해열에 대하여는 영향이 없었다. 소성백운석 첨가 시 열분해열을 20% 정도 감소시켰다. 회분식 반응기에서 소성백운석과 소성 석회석 첨가 시 연료유 생성 수율을 높였으나, 생성 연료유 내의 탄소 수 분포에는 큰 영향이 없었다.

주요어 : LDPE, EVA, 열분해, 연료유, 칼슘계, 석회석, 백운석, 굴껍질, 열분석기

Abstract — The effects of calcium 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 calcium type catalysts tested were calcinated dolomite, lime, and calcinated oyster shell. As the results of TGA experiments, pyrolysis starting temperature for LDPE varied in the range of 330~360°C according to heating rate, but EVA resin had the 1st pyrolysis temperature range of 300~400°C and the 2nd pyrolysis temperature range of 425~525°C. The calcinated dolomite enhanced the pyrolysis rate in LDPE pyrolysis reaction, while the calcium type catalysts reduced the pyrolysis rate in EVA pyrolysis reaction. In the DSC experiments, addition of calcium type catalysts reduced the melting point, but did not affect to the heat of fusion. Calcinated dolomite reduced 20% of the heat of pyrolysis reaction. In the

[†]To whom correspondence should be addressed.
Department of Chemical & Biological Engineering/Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
Tel: 055-751-5390
E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

batch system experiments, the mixing of calcinated dolomite and lime enhanced the yield of fuel oil, but did not affect to the distribution of carbon numbers.

Key words : LDPE, EVA, Pyrolysis, Fuel oil, Calcium type, Dolomite, Lime, Oyster shell, TGA, DSC

1. 서 론

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 구분되어 사용된다.

사용되고 난 폐비닐의 발생량은 238,000톤(2001년), 261,300톤(2003년)으로 매년 꾸준히 증가하고 있다. 발생되는 폐비닐의 수거량은 88,800톤(2000년), 96,100톤(2001년), 110,400톤(2002년), 126,400톤(2003년)으로 폐비닐 발생량의 50% 미만이 수거되고 있다. 수거되는 폐비닐은 절단, 세척, 용융 공정을 거쳐 원자재로 다시 재생된다. 재생되는 폐비닐의 양은 67,200톤(2000년), 70,000톤(2001년), 84,300톤(2002년), 85,800톤(2003년)으로 수거량의 70% 정도만이 재생된다. 따라서 미처리된 폐비닐의 누적량이 301,600톤(2000년), 327,600톤(2001년), 353,700톤(2002년), 394,400톤(2003년)으로 매년 꾸준히 증가되고 있다.

폐비닐의 열분해 유효반응은 반응최종온도와 가열속도에 따라서 생성되는 오일의 성상이 달라진다. 즉 폐비닐의 열분해 온도는 동일한 종류의 수지 원료라도 사용 첨가제의 종류, 고분자화 정도 등에 따라 차이를 보인다^{[1][6]}.

폐비닐의 오일화 방법을 원리에 따라 구분하면 무촉매 열분해, 무촉매 열분해+촉매 접촉분해, 촉매접촉 열분해, 수소화분해, 수증기 개질(가스화), 산화분해 방법으로 구분된다^{[1][7]}. 폐비닐을 무촉매 열분해하는 경우 열분해 생성물은 탄소수가 큰 파라핀, 올레핀 화합물이 생성되며 wax분이 포함되므로 응축관을 막히게 하고 상온에서 고상을 나타낸다. 따라서 폐비닐의 유효열분해 반응에는 생성물 중 wax분과 같이 탄소수가 큰 물질을 탄소 수가 보다 적은 유분으로 경질화하기 위하여 촉매의 사용은 필수적이다.

촉매접촉 액상 분해공정에서는 촉매작용으로 반응온도가 상당히 낮아지나, 촉매가 녹은 고분자 물질로 둘러 쌓여 있어 탄소 침적이 심하여 촉매가 빠르게 활성이 저하되므로 촉매를 일회밖에 사용하지 못한다. 경제성을 지닌 촉매 개발을 위하여 실리카알루미나계열 촉매, 석탄회를 이용한 촉매, 폐 FCC 촉매 등 촉매 이용에 대한 다양한 연구가 진행되었다. 여러 연구자들의 연구를 살펴보면 Marcilla *et al.*^[8]은 LDPE 시료에 MCM-41, USY, ZSM-5 촉매를 첨가하여 TGA에서 실험한 결

과 촉매 첨가 시 최대열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})가 낮아졌고 촉매 첨가량에 따라서도 37% 첨가 시까지 촉매의 영향이 나타났다. EVA 실험에 대하여는 Marcilla *et al.*^[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 *et al.*^[10]도 실리카알루미나계열 촉매와 석탄회 등을 사용한 PE 촉매분해 실험을 하였다. Sakata *et al.*^[11]은 silica-alumina와 ZSM-5촉매와 mesoporous silica 촉매를 사용하여 430°C에서 PE에 대한 촉매 특성 실험을 하였다. Uddin *et al.*^[12]은 LDPE, LLDPE, HDPE, XLPE 등 다양한 PE 수지에 대하여 silica-alumina 촉매를 사용한 촉매분해 실험을 하였다. Onu *et al.*^[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 *et al.*^[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 *et al.*^[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. Gobin and Manos^[16]도 US-Y와 상업용 zeolite 계열 촉매, clay 등을 사용한 실험에서 US-Y와 zeolite 계열 촉매의 경우 산도가 높아 과잉으로 분해가 되어 분자량이 작은 기체 성분이 많이 생성되므로 액체 수율은 50% 이내로 낮게 나타나는 결과를 얻었다. 이와 같이 실리카알루미나 계열 촉매를 사용한 실험 결과는 많지만, 칼슘 계열 촉매를 사용한 연구는 그다지 수행되지 않았다. 본 연구에서는 농업용 비닐수지의 원료로 많이 사용되는 LDPE와 EVA 수지에 대한 무촉매 열분해 실험과 이들 수지에 저가이고 국내 생산량이 풍부한 칼슘 계열 촉매를 첨가 한 경우에 열분해 특성과 연료유 특성 변화에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 재료

본 연구에서는 폐비닐 유효반응 시의 칼슘 계열 촉매의 영향을 파악하기 위하여 폐비닐 대신 알갱이형 LDPE 수지(LG 대산유화, 수평균분자량=24,000, 중량평균분자

Table 1. Chemical composition of calcium type catalysts.

Composition (%)	Type		
	Dolomite	Lime stone	Oyster shell
SiO ₂	1.54	1.02	
Al ₂ O ₃	0.04	0.43	0.26
Fe ₂ O ₃	0.50	0.16	
TiO ₂			
CaO	31.47	53.55	50.93
MgO	20.07	1.24	1.13
K ₂ O			
Na ₂ O			0.15
Loss of ignition	46.38	43.36	47.53

량=93.000, 밀도=0.92 g/cm³)와 EVA수지(LG대산유화, VA=12%, 수평균분자량=29.000, 중량평균분자량=113.000, 밀도=0.93 g/cm³)를 시료로 사용하였다.

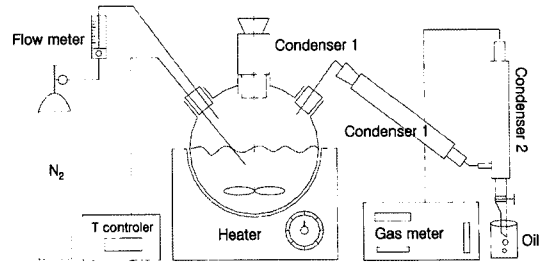
칼슘계 열 촉매로는 단양 석회석, 단양 백운석, 고성지역의 굴 양식장에서 수집한 폐 굴껍질 등이 사용되었다. 칼슘계 촉매는 내부에 CO₂를 함유하므로 더 많은 세공과 더 넓은 표면적을 얻기 위하여 800°C, 질소분위기에서 2시간 동안 소성한 뒤 냉각 후 분쇄하여 사용하였다. 칼슘계 촉매에 대한 화학성분은 Table 1과 같다.

촉매와 수지를 혼합하기 위하여 내부혼합기(internal mixer)가 사용되었다. 촉매가 무게비로 10% 되도록 수지와 예비 혼합하고 혼합기의 온도를 150°C로 가열 용융시킨 후 15분간 혼합하여 촉매 혼합 수지를 만들었다.

2-2. 실험 장치 및 실험 방법

열분해반응에서 소량의 시료를 사용하여 촉매의 영향을 신속하게 파악하기 위하여 열중량 분석기(TGA2050, 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 치환 시킨 뒤, 5~40°C/min의 승온속도로 650°C 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 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온속도 5°C/min로 상온에서 650°C 까지 비등온으로 가온하여 열량 변화를 측정하였다.

**Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

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 촉매와 용융 혼합 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 남아 있는 고체물질의 무게를 달아 잔존 고체 수율을 구하였다.

생성 연료유의 탄소수를 분석하기 위하여 GC.(HP 6890)가 사용 되었다. 사용 컬럼은 zebron ZB-1(30 m×0.32 mm×0.25 μm)이며 표준물질로는 RESTEK D 2887 calibration mix(C₆~C₄₄)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분해 반응

LDPE 수지를 사용한 열중량 분석 결과가 Fig. 2에 있다. 가열속도를 5~40°C/min 범위에서 변화 시킬 때 열분해 개시 온도는 370~385°C로 변화되었다. 전체적으로

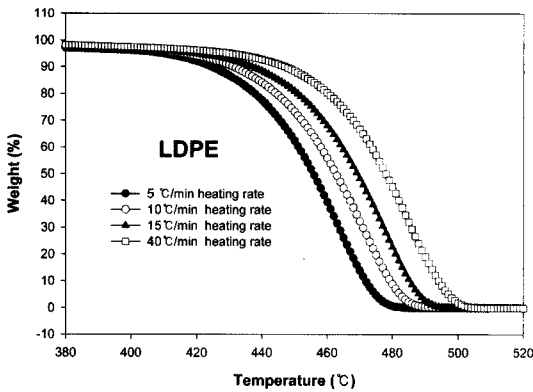


Fig. 2. TGA curves for LDPE resin at various heating rates.

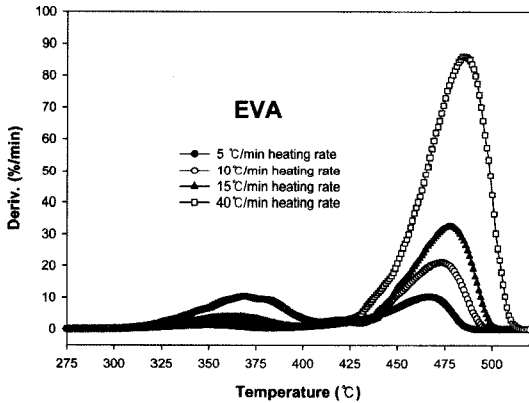


Fig. 3. DTG curves for EVA resin at various heating rates.

500°C 이내에서 열분해가 완료되는 것을 알 수 있다. 중량 분석치를 미분한 각 반응온도에서의 반응속도를 나타내는 DTG(derivative thermogravimeter) 곡선에서 최대반응속도를 나타내는 온도(T_{max}) 값은 가열속도 5°C/min에서는 463°C, 가열속도 10°C/min에서는 472°C, 가열속도 15°C/min에서는 478°C, 가열속도 40°C/min에서는 485°C로 가열속도에 따라 점점 지연 되는 것으로 나타났다.

EVA 수지를 사용한 경우의 DTG 분석 결과가 Fig. 3에 있다. EVA 수지의 경우 LDPE수지에 vinyl acetate가 12% 첨가되므로 열분해 특성도 300~400°C 영역에서 일차적인 vinyl acetate의 분해 현상이 나타나고, 425~525°C 근처에서 이차적인 LDPE의 열분해 반응이 이루어져 전체적인 열분해 반응이 완결되었다. T_{max} 온도가 2개 영역에서 각각 나타나 vinyl acetate가 분해 될 때의 T_{max} 온도인 T_{max1} 의 경우 가열속도 5°C/min 일 때

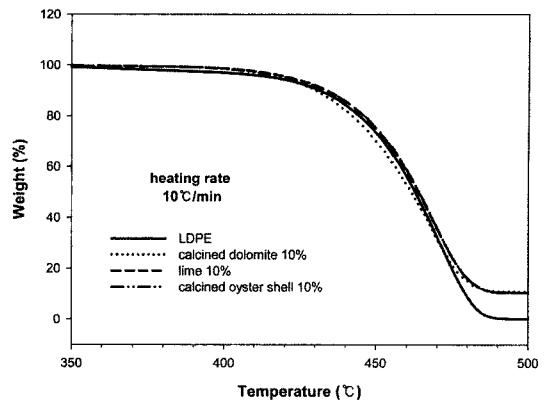


Fig. 4. Effects of calcium type catalysts on the pyrolysis reaction of LDPE in TGA.

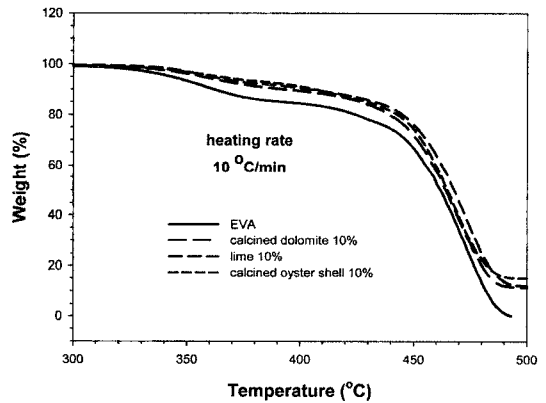


Fig. 5. Effects of calcium type catalysts on the pyrolysis reaction of EVA in TGA.

350°C, 10°C/min 일 때 357°C, 15°C/min 일 때 367°C, 40°C/min 일 때 369°C로 나타났다.

LDPE가 분해 될 때의 T_{max} 온도인 T_{max2} 의 경우 가열속도 5°C/min 일 때 466°C, 10°C/min 일 때 473°C, 15°C/min 일 때 478°C, 40°C/min 일 때 485°C로 나타났다.

LDPE 수지와 EVA 수지에 대한 가열속도 10°C/min에서의 TGA 결과에서 살펴 보면 LDPE의 경우 약 420°C 부근에서 급격한 중량 감소가 시작되어 500°C에 도달하기 전에 실험이 완료됨을 볼 수 있었다. EVA의 경우는 먼저 아세트산 그룹의 분해가 일어나 초산의 휘발에 따른 감량이 관찰되고 나머지 탄소 주쇄의 분해는 LDPE 중량 감소와 유사하게 나타났다.

칼슘계열 촉매로는 소성 석회석, 소석 백운석, 소성 굴껍질이 사용되었고, LDPE 수지에 대한 열중량 분석 결과는 Fig. 4와 같다. 400°C에서 열 분해율은 LDPE 수

지의 경우 3%, 소성백운석의 경우 1.6%, 생석회
의 경우 1.6%, 소성 굴 껍질은 1.8%였다. 450°C에서는 LDPE
수지 26.7%, 소성백운석 33.3%, 생석회 27.8%, 소성 굴
껍질 27.4%로 나타나 전체적으로 LDPE수지만의 경우
와 유사한 형태를 보였다. EVA 수지에 대한 열중량 분
석 결과는 Fig. 5와 같다. 400°C에서 열 분해율은 EVA
수지의 경우 15.6%, 소성백운석 촉매 11.9%, 생석회 촉
매 10.6%, 소성 굴 껍질 9.9%였다. 450°C에서는 EVA
수지의 경우 33.5%, 소성백운석 촉매 31.6%, 생석회 촉
매 26.8%, 소성 굴 껍질 28.8%로 나타나, 열분해를 다
소 지연시키는 특성을 보였다.

융해 개시온도와 열분해온도 및 융해열, 열 분해열을
비교하기 위한 LDPE와 EVA 수지에 대한 시차주사열
량분석기 실험 결과, LDPE 수지의 경우 95°C에서 융해
가 시작되었으나, EVA 수지의 경우 70°C에서 융해가 시
작되었다. 또한 LDPE 수지에서는 371.7°C에서 열분해
가 시작되었으나 EVA 수지의 경우 TGA 곡선에서와 같
이 VA의 열분해가 309.9°C에서부터 먼저 시작 된 후
421°C에서의 PE의 2차 열분해가 시작되었다. 융해열은
LDPE 수지 68.5 J/g, EVA 수지는 33.6 J/g이었다. 열분
해열은 LDPE 수지 632.2 J/g 이었고, EVA 수지는 1차
열분해열이 58.1 J/g, 2차열분해열이 328.6 J/g 이었다.

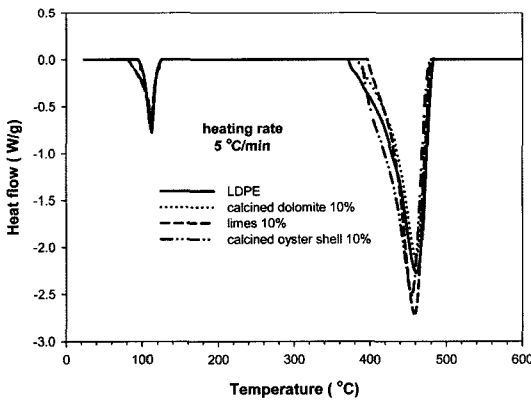


Fig. 6. Effects of calcium type catalysts on the heat flow of pyrolysis reaction of LDPE.

LDPE에 칼슘계 촉매를 첨가한 경우의 DSC 결과가
Fig. 6과 Table 2에 있다. 융해개시온도는 LDPE 95°C,
소성백운석 81°C, 생석회 81.2°C, 소성 굴 껍질 81.8°C
였다. 융해열은 LDPE 수지 68.5 J/g, 소성백운석 62.7 J/
g, 생석회 61.2 J/g, 소성 굴 껍질 58.5 J/g으로 칼슘계 촉
매 첨가 시는 융해 개시온도는 다소 낮추었지만 융해열
에 대하여는 영향이 없었다.

열 분해개시 온도에서는 LDPE 수지 371.7°C, 소성백
운석 383°C, 생석회 375°C, 소성 굴 껍질 380°C이었다.
열 분해열의 경우 LDPE 수지 632.2 J/g, 소성 백운석
500.6 J/g, 생석회 584.9 J/g, 소성 굴 껍질 648.6 J/g으로
소성 백운석 촉매의 경우 열 분해열을 다소 낮추는 효
과를 보였다.

3-2. 회분식 열분해 반응

칼슘 계열 촉매를 사용한 회분식 실험 결과는 Fig. 7
과 같다. 100분 경과 시 연료유 수율은 LDPE 수지 만
의 경우 48%이었으나, 소성 백운석 첨가 시 58%, 생석
회 첨가 시 59%, 소성 굴 껍질 첨가 시 36%로 나타났
다. 200분 경과 시 연료유 수율로 LDPE 수지 만의 경
우 64%였으나, 소성 백운석 첨가 시 77%, 생석회 첨가
시 79%, 소성 굴 껍질 첨가 시 66%로 나타나 소성 백

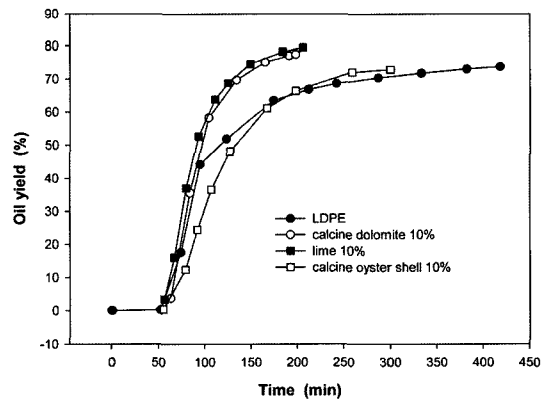


Fig. 7. Effects of calcium type catalysts on the oil yield of batch reactor.

Table 2. Effects of calcium type catalysts on the heat of fusion and heat of pyrolysis of LDPE.

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 (calcined dolomite)	81.0	62.7	383.0	500.6
LDPE (lime)	81.2	61.2	375.0	584.9
LDPE (calcined oyster sell)	81.8	58.5	380.0	648.6

Catalyst contents: 10%.

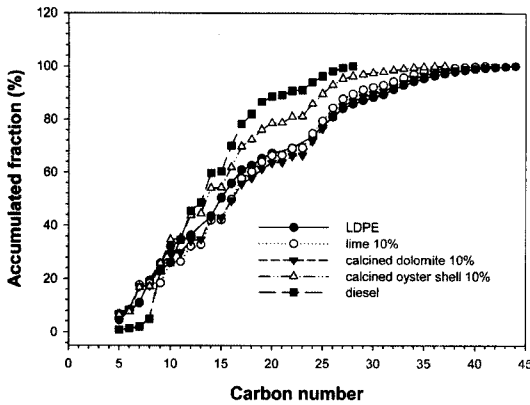


Fig. 8. Effects of calcium type catalysts on the carbon number of fuel oil obtained from batch reactor.

운석과 생석회 첨가 시 연료유 생성 수율을 높이는 것을 알 수 있다. 기체 생성물 비를 보면 반응기 내의 초기 수지 양을 기준으로 하여 LDPE 만의 경우 24.4%였으나, 소성 백운석이나 소성 석회석 첨가 시는 각각 18%, 19%였으나, 소성 굴껍질 첨가의 경우 25.5%였다. 고체 잔여물 비도 반응기 내의 초기 수지 양을 기준으로 하여 LDPE 만의 경우 2.0%, 소성 굴껍질의 경우 1.7%, 소성 백운석과 소성 석회석 첨가 시는 각각 4.6%, 1.6%로 나타났다. 칼슘계 촉매 첨가 시 생성된 연료유에 대한 탄소 수 분석 결과가 Fig. 8에 있다. 탄소 수 12이하의 경우 LDPE 수지만의 경우 36.3%였으나 소성 백운석 첨가 시 32.1%, 생석회 첨가 시 34.2%, 소성 굴껍질 첨가 시 43.8%로 나타났다. 탄소 수 23이하의 경우 LDPE 수지만의 경우 73.5%였으나, 소성백운석 첨가 시 69.2%, 생석회 첨가 시 66.4%, 소성 굴껍질 첨가 시 81.1%로 나타나 칼슘계 촉매 첨가 시에는 탄소 수 변화에는 큰 영향이 없었다. Onu *et al.*^[12]의 제오라이트 계열 촉매를 사용한 PE의 열분해 실험 결과 생성 오일은 C₁₂ 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성 되었다. 여러 연구자들^[24,25]의 연구 결과도 합성 실리카-알루미나 계열의 촉매를 사용할 경우 C₁₂ 이하의 대체 휘발유 성분이 다량 함유한 것으로 나타났다. 따라서 대체 연료유로 사용 가능한 C₂₃ 이하의 경유 성분이 많은 오일을 생산하기 위하여는 칼슘계 촉매도 유효한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) TGA 실험에서 LDPE 수지는 단일한 단조 감소 형태의 감량 곡선을 나타내고 500°C 이내에서 열분해반응이 완료되었다. 칼슘계열 촉매 중 소성백운석이 유효하

였으나, 생석회와 소성 굴 껍질은 LDPE 수지만의 경우와 유사한 형태를 보였다. EVA 수지에 대하여는 300~400°C 영역에서 일차적인 vinyl acetate의 분해 현상이 나타나고, 425~525°C 근처에서 이차적인 LDPE의 열분해 반응이 이루어져 전체적인 열분해 반응이 완결되었다. EVA수지에서 칼슘 계열 촉매는 열분해를 다소 지연시키는 특성을 보였다.

2) DSC 실험에서 칼슘계 촉매 첨가 시 용해 개시는 다소 낮추었지만, 용해에 필요한 용해열은 LDPE 수지의 경우 68.5 J/g, 소성백운석 첨가 시 62.7 J/g, 생석회 첨가 시 61.2 J/g, 소성 굴 껍질 첨가 시 58.5 J/g으로 용해열에 대하여는 다소 낮은 영향을 미쳤다. 열분해개시 온도에서는 LDPE 수지 371.7°C, 소성백운석 383°C, 생석회 375°C, 소성 굴 껍질 380°C이었다. 열분해열의 경우 LDPE 수지 632.2 J/g, 소성 백운석 500.6 J/g, 생석회 584.9 J/g, 소성 굴 껍질 648.6 J/g으로 소성 백운석 촉매의 경우 열 분해열을 다소 낮추는 효과를 보였다.

3) 회분식 실험에서 소성 백운석과 생석회 첨가 시 연료유 생성 수율을 높이는 것을 알 수 있다. 생성된 연료유에 대한 탄소 수 분포에 대하여는 무촉매 열분해 반응 시와 비교하여 칼슘계 촉매 첨가는 큰 영향이 없었다.

사 사

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

참고문헌

1. Park, J.J.; Park, K.; Park, J.W.; Kim, D.C. "Characteristics of LDPE Pyrolysis", Korean J. Chem. Eng., 2002, 19(4), 658.
2. Jang, N.P.; Park, J.W.; Seo, G. "Liquid-phase Degradation of Waste Agricultural Film over Used-FCC Catalyst", HWAHAK KONGHAK, 2003, 41(6), 694.
3. Seo, G. "FCC 공정 폐촉매로부터 폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조방법과 이 촉매를 이용한 폐고분자 물질의 분해 특성", 2003, 공개특허 특2003-0035638.
4. Seo, G. "폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조 방법 및 이를 이용한 분해 방법", 2002, 공개특허 특 2002-0046027.
5. Park, D.W. 폐플라스틱 분해용 촉매 및 이 촉매를 이

- 용한 폐플라스틱의 분해 반응”, 2000, 공개특허 특 2000-0043100.
6. Lee, K.H.; Shin, D.H. Influence of Plastic Type and Pyrolysis of Waste Thermoplastics into Oil Recovery, *J. Korea Society of Waste Management*, 2004, 21(6), 646.
 7. Kim, D.C.; 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*, 2004, 26(11), 1232.
 8. Marcilla, A.; Beltran, M.; Conesa, J.A. Catalyst Addition in Polyethylene Pyrolysis Thermogravimetric Study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58-59, 117.
 9. Marcilla, A.; Gomez, A.; 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*, 2005, 89, 454.
 10. Kim, D.C.; Woo, J.K.; Nho, N.S. Evaluation of Oil Quality in Thermal and Catalytic Decomposition of Waste Plastics into Fuel Oil, *한국폐기물학회지*, 2005, 22(8), 765.
 11. 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*, 1999, 51, 135.
 12. Uddin, M.A.; Koizumi, K.; Murata, K.; Sakata, Y. Thermal and Catalytic Degradation of Structurally Different Types of Polyethylene into Fuel Oil, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, 37.
 13. Onu, P.; Vasile, C.; Ciociltan, S.; Iojoiu, E.; Darie, H. Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 49, 145.
 14. Serrano, D.P.; Aguado, J.; Escola, J.M.; Garagorri, E.; Rodriguez, J.M.; Morselli, L.; Palazzi, G.; Orsi, R. “Feedstock Recycling of Agriculture Plastic Film Wasted by Catalytic Cracking”, *Applied Catalysis, B Environmental*, 2004, 49, 257.
 15. Manos, G.; Yusof, I.Y.; Papayannakos, N.; Gangas, N.H. “Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 2220.
 16. Gobin, K.; Manos, G. “Polymer Degradation to Fuels over Microporous Catalysts as a Novel Tertiary Plastic Recycling Method”, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83, 267.