

H-beta 제올라이트에서 폴리에틸렌 왁스의 액상 촉매분해반응

심종섭* · 김기범 · 김종호 · 서 곤†

전남대학교 공과대학 촉매연구소

*(주)거평화학 생산관리부

(1998년 1월 6일 접수, 1998년 3월 5일 채택)

Liquid-phase Catalytic Cracking of Polyethylene Wax to Liquid over H-beta Zeolite

Jong-Seob Shim*, Ki Beom Kim, Jong-Ho Kim and Gon Seo†

Dept. of Chemical Technology and Research Institute for Catalysis, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea

*Department of Production Control, Keopung Chemical Co., Ltd., Kwangyang 545-100, Korea
(Received 6 January 1998; accepted 5 March 1998)

요 약

Si/Al 몰비가 13-120으로 다르고 인이나 세륨이 담지된 H-beta 제올라이트 촉매에서 폴리에틸렌(PE) 왁스의 액상 분해 반응을 조사하였다. 산점 수와 분포 위치에 따라 액체 생성물의 수율과 탄소수 분포 및 활성저하 정도가 달라졌다. 분해 활성은 높으나 활성저하가 상대적으로 느린 Si/Al 몰비가 28인 촉매에서 액체 생성물 수율이 가장 높았다. 반응온도가 높거나 촉매량이 많아지면 분해반응은 빨라졌으나, 액체 생성물의 탄소수 분포는 넓어졌다. 세륨 담지로 외표면 산점이 차폐된 촉매에서는 주로 세공내에서 분해반응이 진행되어 액체 생성물의 탄소수 분포가 좁아졌다.

Abstract—Liquid-phase cracking of polyethylene(PE) wax was studied over H-beta zeolite catalysts with various Si/Al ratio(13-120) and impregnated with phosphorus or cerium. The yield and carbon number distribution of liquid products, and the deactivation rate over various catalysts were depended on the amount and the location site of acid sites. H-beta catalyst(Si/Al=28) showed the highest yield of liquid product due to its high cracking activity and the slow deactivation rate. The cracking rate increased with increasing the reaction temperature or the loading amount of catalyst, while liquid product showed wide distribution in carbon number. The cracking proceeded mainly in the pore over cerium-modified catalyst which acid sites on the external surface were masked, resulted in the narrow distribution in carbon number of liquid product.

Key words: Liquid-phase, Catalytic Cracking, H-beta Zeolite, Polyethylene Wax

1. 서 론

플라스틱이나 비닐 등 고분자 물질의 종류와 형태가 다양해지고 생산량도 급격히 증가되면서, 사용한 고분자 물질의 폐기 방법이 사회적 문제로 대두되고 있다. 폐고분자 물질을 물리적으로 단순 처리하여 재활용하는 방안이 가장 바람직하나, 용도가 매우 한정되어 처리규모가 아주 적다. 소각시켜 열을 회수하면서 폐기하는 방안은 에너지 재활용 측면에서 바람직하나, 다이옥신 등 독성 물질이 배출되어 소각방법 자체가 재검토되고 있다. 폐고분자 물질의 매립도 분해에 소요되는 기간이 길고 토양을 오염시켜 적절한 방안이 되지 못한다. 폐고분자 물질을 단량체로 분해시켜 고분자 물질의 제조 원료로 다시 사용할 수 있으나, 혼합물 상태의 폐기물을 분리하여 처리하는데 비용이 많이 들어 특별한 경우를 제외하고는 경제성이 없다. 이

에 비해 폐고분자 물질을 분해시켜 연료로 사용할 수 있는 저분자 물질로 전환시키는 방안은, 처리 공정이 단순하고 분리 조작이 필요 없어서 고분자 물질의 재활용 방안으로 기대가 크다[1-10].

고분자 물질은 미생물이나 빛에 의해서도 분해되지만, 열이나 촉매를 사용하는 공정이 처리규모나 에너지 비용면에서 합리적이다[11]. 열분해공정은 조작이 간단하나, 에너지 소요량이 많고 생성물 분포가 넓다. 촉매분해공정은 열분해공정에 비해 낮은 온도에서 조작할 수 있어 에너지 소요가 적고, 생성물 분포를 목적에 맞게 조절할 수 있다는 장점이 있다[5-10].

용융 상태의 고분자 물질과 촉매를 반응시키는 액상 촉매분해공정에서는 분해 효율은 높으나, 고분자 물질이 분해되면서 동시에 증발되기 때문에 생성물 분포 조절이나 조작 조건의 설정이 용이하지 않다. 또 용융된 고분자 물질과 촉매가 직접 접촉되므로 탄소침적에 의한 촉매 활성저하가 심하다. 그러나 반응 속도가 열분해에 비해 빠르고 낮은 온도에서도 분해가 진행되므로 경제적 측면에서는 매

†E-mail: gseo@orion.chonnam.ac.kr

우 유리하다. 활성이 높으면서도 탄소침적이 느리고, 동시에 세공이 커서 확산이 용이하면 1차 분해를 위해 액상 촉매분해공정이 적절할 수도 있다. 이런 목적에서 구부러진 세공 구조로 인해 탄소침적이 억제되므로 활성저하가 느린 ZSM-5 제올라이트가 분해 촉매로 연구되었으며, 상업공정도 일부 사용되는 것으로 알려져 있다[5, 7, 10].

12개 산소 고리 세공이 3차원적으로 연결된 제올라이트 beta는 ZSM-5 제올라이트에 비해 세공이 커서 고분자 물질의 확산이 용이하므로 액상 분해반응에서 촉매활성이 높으나, 산세기는 약해서[12] 탄소침적에 의한 활성저하는 느리리라 예상된다. 이 연구는 제올라이트 beta 촉매를 이용하여 중합공정의 부산물로 집착체 원료나 연료로 사용되고 있는 폴리에틸렌 왁스(PE wax)의 경유 등급의 액체연료로 전환 반응을 검토한 것이다. 반응과정을 이해하고 생성물 분포의 제어 가능성을 검토하기 위하여, 탈알루미늄 처리(dealumination)를 하거나 조절제를 담지시킨 촉매를 제조하였으며, 촉매 활성에 따른 액체 생성물의 수율과 탄소수 분포 및 활성저하 등을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 폴리에틸렌 왁스(PE 왁스)

대한유화공업주식회사의 폴리에틸렌 중합공정에서 부생되는 왁스를 반응물질로 사용하였다. PE 왁스는 얇은 층상의 조각(flake) 형태로 흰색의 딱딱한 고체이다.

PE 왁스의 수소/탄소 물비를 원소분석기(Vario EL)로 조사하였으며, 완전히 용융시킨 왁스를 저으면서 천천히 냉각시켜 결정이 생성되는 온도를 녹는점으로 결정하였다. 시차열분석기(DSC, DuPont Instrument 910)로 10 °C/min으로 승온시키면서 용융 거동을 조사하였다.

실온에서부터 질량이 95 % 이상 감소되는 500 °C까지 질소 분위기 하에서 10 °C/min 속도로 승온시키면서 열중량분석(DuPont Instrument 951)을 수행하였다. KBr 단결정에 PE 왁스를 얇게 발라 적외선 분광기(Nicolet 510)로 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2-2. 촉매

Si/Al 몰비가 13인 H-형 제올라이트 beta(PQ Corporation)를 촉매로 사용하였다. Si/Al 몰비가 다른 제올라이트 beta는 냉각기와 온도계가 설치된 3구 플라스크에 제올라이트 beta 3g과 염산용액 100 ml를 넣은 다음 80 °C에서 12시간 동안 산처리하여 제조하였다. 탈알루미늄 정도는 염산용액 농도를 0.1N, 1.0N, 4.0N으로 바꾸어 조절하였다. 질산은 용액으로 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 씻고, 120 °C에서 5시간 건조시킨 다음 500 °C에서 2시간 소성하였다. 산처리 후 Si/Al 몰비는 ICP(inductively coupled plasma, Jobin Yvon Co., JY. 38 plus)를 이용하여 결정하였다. 산처리한 제올라이트 beta의 Si/Al 몰비는 28, 48, 120이었으며, H-beta(Si/Al 몰비) 촉매로 표시하였다.

H-beta(13) 제올라이트에 인과 세륨을 담지한 촉매도 제조하였다. Sodium dibasic phosphate(Kanto Chemical, >98%)를 incipient wetness 방법으로 인으로 2%가 되도록 담지시켰다. 실온에서 하루 건조 후 550 °C에서 4시간 소성하였으며, P(2)/H-beta(13) 촉매로 표기하였다. Cerium(III) nitrate hexahydrate(Junsei Chemical, 99.9%)를 함침법으로 세륨으로 30%가 되도록 담지시켜, 인 담지 촉매와 같이 건조하고 소성하였으며, Ce(30)/H-beta(13) 촉매로 표시하였다.

Micromeritics사 ASAP-2400 흡착량 측정장치를 이용하여 -196 °C에서 얻은 질소 흡착등온선으로부터 BET 식을 사용하여 표면적을 구하였다. 산성도 비교를 위한 암모니아 승온탈착곡선은 열전도도 검출기가 설치된 상압유동식 장치로 측정하였다[13]. 550 °C에서 배기한 후 80 °C에서 암모니아를 흡착시켜 같은 온도에서 탈착시킨 후 10 °C/

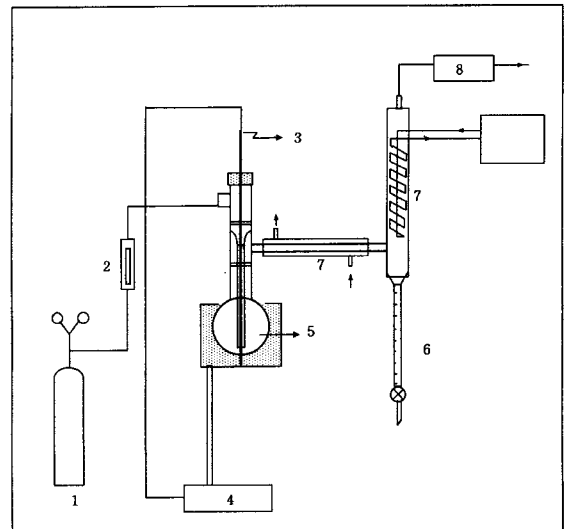


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. N ₂ cylinder | 5. Flask |
| 2. Flowmeter | 6. Liquid product collector |
| 3. Thermocouple | 7. Condenser |
| 4. Temperature controller | 8. Gas meter |

min으로 승온시키면서 탈착량을 조사하였다. 외표면 산점의 활성은 제올라이트 beta의 세공 크기와 분자 크기가 비슷한 1,3,5-triisopropylbenzene(TIPB)의 300 °C에서 크래킹 반응 전환율로 비교하였다[14].

2-3. PE 왁스의 분해반응

PE 왁스의 액상 촉매분해반응은 Fig. 1에 보인 회분식 반응기로 조사하였다. 150 ml 플라스크에 왁스 10g과 촉매 0.2g을 넣고 질소를 흘려 산소를 제거한 다음 반응온도로 승온하여 분해 생성물을 얻었다. 반응 중 산소 유입을 막기 위하여 30 ml/min 유속으로 질소를 흘려주었다.

반응기에 삽입된 chromel-alomel 열전대와 PID 온도조절기(한영 P-100)로 반응온도를 조절하였다. 반응조건에 따라 약간 차이가 있지만, 대개 13-15분이면 반응온도에 도달하였다. 촉매량이 매우 많거나 반응 온도가 아주 높은 경우를 제외하고는 ± 3 °C 범위 내로 온도를 조절할 수 있었다. 순환항온조(Haake, K15)를 이용하여 3 °C로 냉각시킨 물이 순환되는 냉각기에서 반응 생성물을 액화시켰다. 기체 생성량은 가스메타(Sinagawa, NWK-1A)로, 액체 생성물은 뷰렛으로 제조한 액체 생성물 수집기에 모아지는 양을 1-10분 간격으로 측정하였다. 반응 종료 후 미반응물량을 측정하고, 사용한 촉매를 회수하였다. 목적에 따라 반응온도, 촉매 사용량, 촉매 종류를 바꾸어 실험하였다.

기체 생성물은 테프론 시료 주머니로 모아서 예비컬럼과 분석컬럼이 장착된 가스크로마토그래프(Hewlett Packard, HP-5890 II)로 탄소수별로 분석하였다. 포집된 액체 생성물 분석에는 HP-101 컬럼(ID 0.32 mm, 50 m)을 사용하였다. 생성물은 C₅-C₂₀ 범위의 n-파라핀 표준물질을 이용하여 확인하였고, 방향족 성분은 가스크로마토그래프/질량분석기(Hewlett Packard, HP-5970 GC/MSD)로 검증하였다. 액체 생성물 중 이중 결합 함량은 ASTM D-1159[15]에 따라 측정된 브롬값(bromine number, 시료 100g과 반응하는 브롬의 g 수로써 aliphatic hydrocarbon의 degree of unsaturation을 측정하는 지표)으로 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PE 왁스의 조성과 물질

PE 왁스의 조성은 탄소가 85.15 %, 수소가 14.14 %로서 수소/탄소의 몰비는 1.98이었다. PE 왁스의 적외선 흡수 스펙트럼에서는 포화 선형탄화수소의 특징적인 파라핀의 C-H 신축 진동($3,000-2,840\text{ cm}^{-1}$), 구부림 진동($1,470-1,450\text{ cm}^{-1}$)과 메틸렌 흔들림 진동($720-725\text{ cm}^{-1}$)의 흡수밴드가 관찰된다. 올레핀의 C-H 신축 진동(3049 cm^{-1})이나, C=C 결합(1645 cm^{-1})에 관련된 흡수밴드나, 가지 달린 파라핀의 흡수밴드는 거의 관찰되지 않는다. PE 왁스가 중합 생성물이어서 극소량의 이중결합이 있을 수 있으나, 이중결합 함량을 무시할 수 있는 선형인 포화탄화수소로 보는데 무리가 없었다.

10 °C/min으로 승온하면서 얻은 DSC 결과에서 매우 폭넓은 흡열 과정이 관찰된다. 녹는점에 관련된 흡열 피크의 봉우리 온도는 82, 96, 110 °C였다. 냉각과정에서 측정한 PE 왁스의 녹는점은 111 °C이었으며, 질소 기류 하 열중량분석에서도 110 °C 부근에서 질량 감소가 시작된다. DSC 결과나 질량감소 곡선이 매우 폭넓다는 점에서 PE 왁스는 탄소사슬의 길이가 다른 포화탄화수소들의 혼합물로 생각된다. PE 왁스가 상온에서 헥산, 아세톤, 톨루엔 등 유기용매에 완전히 녹지 않아서, 점도 측정법 등으로 평균 분자량을 결정하지 못하였다. 포화파라핀계 탄화수소의 녹는점을 근거(예를 들면, C_{36} 의 녹는점은 75 °C)로 이 실험에 사용한 PE 왁스의 녹는점이 80-110 °C 범위에 있어 탄소수는 40-80사이에 있을 것으로 추정된다.

3-2. 반응온도에 따른 PE 왁스의 분해반응

PE 왁스와 촉매가 들어있는 반응기의 온도를 높여주면 왁스가 녹고 온도가 더 높아지면 분해반응이 진행된다. 분해과정에서 열을 흡수하기 때문에 분해반응이 시작되면 반응기 온도가 일시적으로 5-15 °C 정도 낮아지나 곧 회복된다. Fig. 2에 H-beta(13) 촉매에서 PE 왁스가 분해되어 기체와 액체 생성물이 생성되는 과정을 보였다. 반응기에 열을 가한지 14분 후에 반응온도는 300 °C에 도달된다. 분해반응이 일어나 온도가 약간 낮아지지만, 바로 회복되어 반응 종료시까지 설정된 온도가 잘 유지되었다. 반응 초기에는 기체 생성물이 주로 생성되고, 이어 액체 생성물이 생성된다. 60분 후에는 모두 분해되어, 반응기 내부에 남아있는 반응물이 없었다. 액체 생성물은 질량 기준으로 74 %이고, 약 5 % 정도가 반응기 상단과 냉각기 내벽에 묻어 있으며, 기체 생성물은 21 % 정도 생성된다. 그러나 촉매를 넣지 않으면 300 °C에서는 분해반응이 전혀 진행되지 않으며, PE 왁스는 촉매에 의해 기체 또는 액체 생성물로 분해되었다.

반응시간별로 나누어 모은 기체 생성물의 조성을 Table 1에 나타내었다. C_4 탄화수소가 60 % 이상으로 가장 많았으며 C_3 , C_5 , C_6 가 일부 포함되어 있다. 수소나 메탄은 매우 조금 생성되었다. 반응시간이 길어질수록 포화탄화수소 함량이 줄어들고, 불포화탄화수소 함량이 약간 증가하는 점외에 기체 생성물의 조성에는 의미있는 차이가 없었다.

300 °C에서 H-beta(13) 촉매를 사용한 액상 분해반응에서 초기(0-17분), 중기(18-30분), 말기(31-55분)로 나누어 수집한 액체 생성물의 탄소수 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 생성물은 C_7 을 중심으로 좁게 모여있으나, 중기 생성물의 탄소수 분포는 약간 넓었다. 반응 초기에는 강한 활성점에서 작은 탄화수소가 주로 생성되어 액체

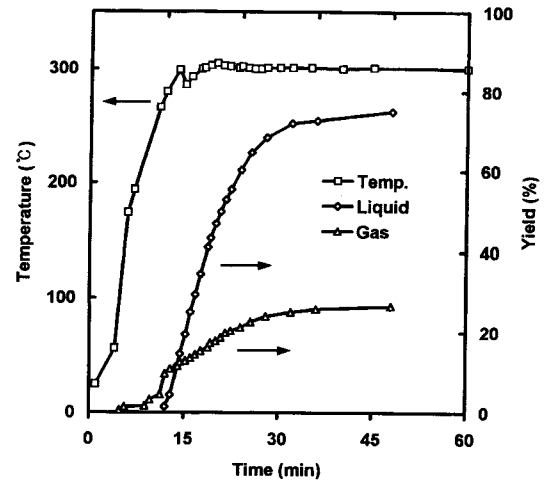


Fig. 2. Profiles of PE wax liquefaction over H-beta(13) at 300 °C.

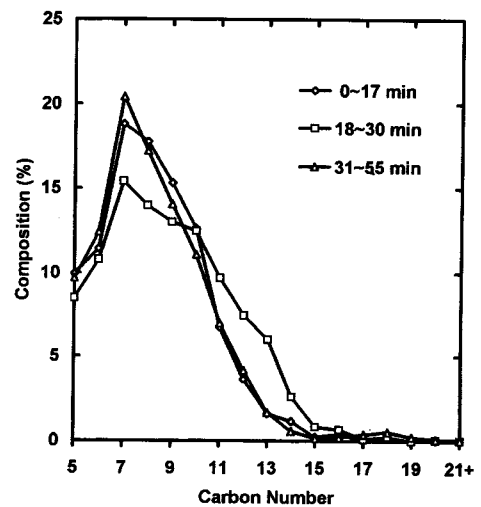


Fig. 3. Composition of liquid product at PE wax liquefaction over H-beta(13) catalyst according to the reaction time at 300 °C.

생성물의 탄소수 분포가 좁지만, 반응이 진행될수록 활성 저하가 진행된다. 분해경로도 다양해져서 생성물 종류도 많아지고 큰 생성물들의 동반 증발도 가능해져서 탄소수 분포가 넓어진다. 그러나 반응 후기에는 외표면 산점이 탄소침적으로 비활성화되어서 세공내에서 반응이 주로 진행되므로 생성물 분포가 다시 좁아진다. 그러나 전체적으로는 반응시간에 따라 액체 생성물 분포의 차이가 크지 않았으며, 대부분 C_5-C_{15} 이내 탄화수소로 분포 형태도 비슷하였다.

이에 비해 반응온도가 달라지면 액체 생성물의 생성 속도와 탄소수 분포가 크게 달라진다. H-beta(13) 촉매에서 반응온도를 달리하여 얻은 액체 생성물의 수율 및 탄소수 분포를 Fig. 4에 보였다. 280 °C에서는 액화반응이 매우 느리게 진행되나, 반응온도가 높아지면 액체 생성물 수율이 빠르게 증가하여, 325 °C에서는 온도 조절이 어

Table 1. Composition of gas products from PE wax over H-beta(13) catalyst at 300 °C

Time (min)	Composition(%)										
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅	C ₆₊
0-17	0.002	0.035	0.034	0.2	5.7	5.3	1.1	12.4	48.9	14.0	12.3
18-30	0.004	0.022	0.018	0.3	4.7	8.5	1.7	19.8	44.6	12.2	8.2
31-55	0.008	0.033	0.021	0.2	3.1	8.6	1.1	21.3	39.0	14.3	11.5

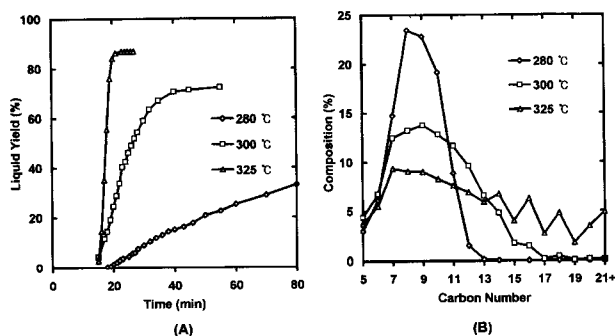


Fig. 4. Liquefaction of PE wax over H-beta(13) catalyst at various temperatures.

Yield (A) and composition (B) of liquid product.

려울 정도로 분해반응이 빠르게 진행되었다. 280 °C에서 얻어진 액체 생성물의 탄소수는 C_5 - C_{12} 내에 모여 있다. 반면 300 °C에서 얻어진 생성물의 탄소수는 C_5 - C_{16} 에 넓게 분포되어 있고, 325 °C에서 얻어진 생성물은 C_{21} 보다도 긴 탄화수소가 일부 포함될 정도로 생성물 분포가 넓었다.

액체 생성물의 수율이나 탄소수 분포는 분해반응의 진행 정도와 분해 생성물의 증발 가능성에 의해 결정된다. 반응온도가 높으면 분해반응이 빠르며, 동시에 탄소수가 많은 생성물의 증발 가능성이 높다. 이와 반대로 낮은 온도에서는 분해반응이 느리고, 탄소수가 많은 생성물의 증발 가능성이 낮다. 높은 온도에서는 분해반응이 빠르고 탄소수가 많은 분해 생성물도 쉽게 증발되므로 액체 생성물이 빨리 생성되고, 생성물 분포가 넓어진다. 반면 낮은 온도에서는 반응속도가 느리고 탄소수가 많은 생성물이 증발되지 못하므로, 액체 생성물 수율이 낮고 반응기에 오래 머무르므로 추가 분해가 진행되어 생성물 분포는 좁아진다. 이처럼 반응온도에 따른 생성물 분포는 생성물의 추가 분해와 증발 가능성으로 설명될 수 있으며, 뒤에 언급하는 생성물의 올레핀 함량 비교에서도 이 설명을 검증할 수 있었다.

3-3. 촉매량에 따른 PE 왁스의 분해반응

H-beta(13) 촉매량을 달리하여 280 °C에서 조사한 액체 생성물의 수율과 생성물 분포를 Fig. 5에 보였다. 촉매량이 많아질수록 액체 생성물이 빠르게 생성되고, 액체 생성물의 최종 수율 역시 많아진다. 촉매량이 적으면 반응속도가 느리고, 액체 생성물의 수율도 낮으며, 미반응물도 많아진다. 액체 생성물의 탄소수 분포는 촉매량이 많아질수록 넓어지는 경향을 보인다. 분자 크기가 큰 왁스의 액상 분해반응에서는 반응물의 세공내 확산이 느리기 때문에 외표면 산점의 기여를 무시할 수 없다. 촉매량이 많으면 외표면 산점이 상대적으로 많

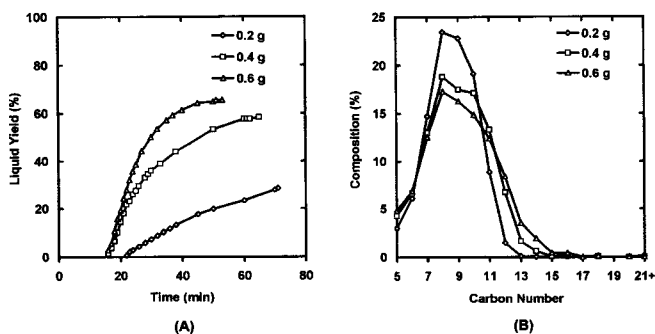


Fig. 5. Liquefaction of PE wax over H-beta(13) catalyst with various amounts of catalyst at 280 °C.

Yield (A) and composition (B) of liquid product.

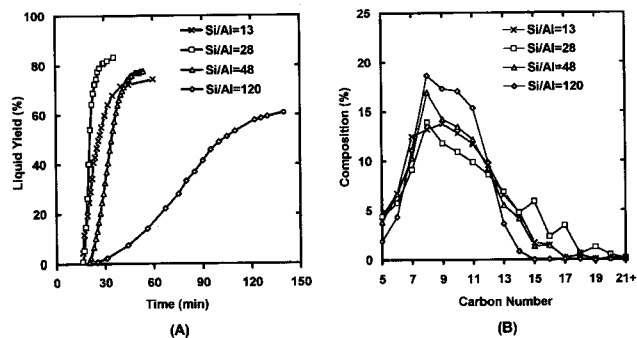


Fig. 6. Liquefaction of PE wax over H-beta catalyst with various Si/Al mole ratio at 300 °C.

Yield (A) and composition (B) of liquid product.

아서, 분해반응이 빨라지고 촉매 세공내로 확산되어 반응할 가능성이 낮아지므로 생성물의 탄소수 분포가 넓어진다. 그러나 반응온도에 따른 생성물 분포(Fig. 4)에 비하면 촉매량에 따른 생성물 분포의 차이는 크지 않다. 이는 외표면 산점량이 많아지면 분해는 상대적으로 빠르게 진행되지만, 반응온도가 280 °C로 낮아 생성물 증발이 느려 차이가 적어진 결과로 생각된다.

3-4. Si/Al 몰비가 다른 H-beta 촉매에서 PE 왁스의 분해반응

PE 왁스의 분해반응은 산점에서 진행되므로, H-beta 촉매의 분해반응에 대한 활성은 알루미늄 농도에 따라 달라진다. H-beta(13) 촉매를 산처리하여 알루미늄을 부분적으로 용출시켜 제조한 H-beta(28), H-beta(48), H-beta(120) 촉매의 액체 생성물 수율과 탄소수 분포를 Fig. 6에 나타내었다. 알루미늄이 많이 용출된 H-beta(120) 촉매에서는 분해반응이 느리게 진행된다. H-beta(48) 촉매에서도 H-beta(13) 촉매에 비해 분해반응이 느리게 진행된다, 최종 액체 생성물 수율은 더 높았다. H-beta(28) 촉매에서는 초기를 제외하고는 분해반응이 도리어 빠르고, 액체 생성물 최종 수율도 높았다. 생성물의 탄소수 분포는 분해반응의 속도와 연관성이 있다. 분해반응이 빠른 촉매에서 탄소수 분포가 넓고, 분해반응이 느린 촉매에서 탄소수 분포가 좁다.

산점수가 가장 많은 H-beta(13) 촉매에서 액체 생성물 수율이 낮은 이유는 반응 중 촉매에 침적된 탄소에 의한 활성 저하 때문으로 설명된다. H-beta(13) 촉매의 표면적은 $609 \text{ m}^2/\text{g}$ 이나 300 °C에서 90 분 반응시킨 후 측정된 표면적은 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 크게 적어졌다. 그러나 공기 기류 중에서 500 °C로 소성하면 표면적은 $601 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 회복된다. 즉 PE 왁스의 분해반응에서 H-beta(13) 촉매는 탄소 침적에 의해 활성이 빠르게 저하된다. 산점이 많으면 분해반응이 빨라지지만 탄소 침적에 의한 활성 저하 역시 빠르다. 분해 활성은 H-beta(13) 촉매에서 가장 높으리라 예상되지만 활성 저하 역시 가장 빨라서, 전체적인 액체 생성물 수율이 H-beta(28)나 H-beta(48) 촉매에서 더 높다고 생각된다. 그러나 산점수가 아주 적은 H-beta(120) 촉매에서는 분해반응 활성이 낮아서, 액체 생성물이 느리게 생성된다. 액체 생성물의 생성속도가 초기에는 산점이 많은 H-beta(13) 촉매에서 더 빠르다는 점도 이러한 추론을 뒷받침한다.

PE 왁스 분해반응에서 얻어진 액체 생성물의 브롬값을 Table 2에 정리하였다. 액체 생성물의 GC/MS 분석에서 방향족화합물 생성이 확인되지 않아서, 브롬값은 정성적으로 이중결합의 함량을 나타낸다. 반응온도가 높거나 촉매량이 많아 분해반응이 빠르게 진행될수록 액체 생성물의 브롬값은 작았다. 반면 분해반응이 느린 H-beta(120) 촉매에서나 반응온도가 낮을 때 브롬값이 컸다. 이 경향은 반응속도와 같이 변하는 액체 생성물의 탄소수 분포와 관련지어 볼 수

Table 2. Bromine number of liquid product from PE wax over H-beta catalysts

Catalyst	Temperature(°C)	Bromine number
H-beta(13)	280	115
	300	110
	325	86
H-beta(28)	300	95
H-beta(48)	300	127
H-beta(120)	300	138

Loading amount of catalyst: 0.2 g/10 g PE wax.

있다. 탄소수 분포가 넓으면 브롬값이 작고, 탄소수 분포가 좁으면 브롬값이 컸다. 수소가 공급되지 않고 방향족화합물이 생성되지 않는 조건에서 얻어진 액체 생성물은 대부분 올레핀이어야 한다. 그러므로 분해 활성이 낮아 오랫동안 촉매와 반응하므로 분해 생성물의 크기가 작아지고, 이로 인해 생성물의 탄소수 분포는 좁아지고 이중 결합 수는 많아진다.

3.5. 인과 세륨이 담지된 H-beta(13) 촉매에서 PE 왁스의 분해 반응

제올라이트 촉매에 담지된 인은 강한 산점을 중화[16]시키지만, 세륨은 주로 외표면에 담지되어 외표면 산점을 차폐[17]시키는 것으로 알려져 있다. Fig. 7의 인과 세륨이 담지된 촉매의 암모니아 TPD 결과도 이러한 사실을 뒷받침해준다. P(2)/H-beta(13) 촉매의 암모니아 TPD 곡선은 강한 산점을 나타내는 높은 온도의 피크가 줄어들었다. 반면 촉매량을 H-beta(13) 촉매 기준으로 동일하게 한 Ce(30)/H-beta(13) 촉매의 TPD 곡선은 H-beta(13) 촉매의 암모니아 TPD 곡선보다 탈착량이 많았다. 이는 세륨량을 30%로 계산하여 얻어진 결과여서, 두 촉매의 암모니아 TPD 곡선은 거의 동일한 것으로 생각할 수 있다. 제올라이트의 외표면적은 전체 표면적의 3% 보다 적기 때문에 외표면 산점이 차폐되어도 암모니아의 탈착량에 미치는 영향이 매우 작기 때문이다. 분자 크기가 커서 제올라이트 세공내에 들어가 반응하기 어려워 제올라이트 외표면 산점의 활성 측정 방법으로 사용되는 TIPB의 크래킹 분해반응[14]에서도 H-beta(13), P(2)/H-beta(13), Ce(30)/H-beta(13) 촉매의 전환율은 각각 6.2, 4.2, 1.9%이었다. 세륨 담지로 외표면 산점의 활성이 크게 저하되어 세륨은 beta 제올라이트의 외표면에 주로 존재함을 보여준다.

Fig. 8에는 인과 세륨이 담지된 H-beta(13) 촉매에서 진행된 분해

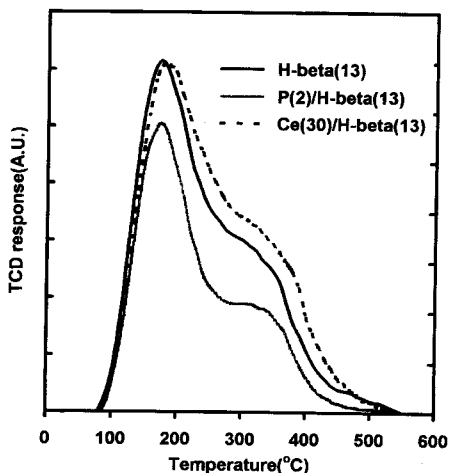


Fig. 7. Ammonia TPD profiles from modified H-beta(13) catalysts.

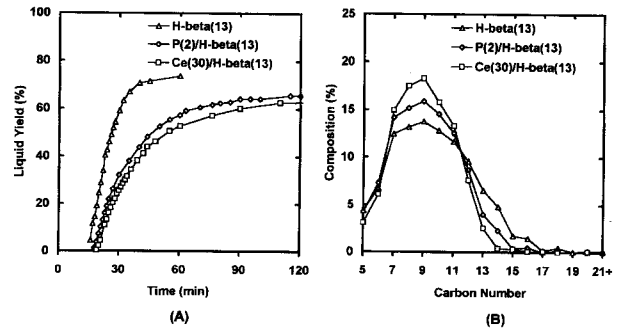


Fig. 8. Liquefaction of PE wax over modified H-beta(13) catalysts at 300 °C.

Yield (A) and composition (B) of liquid product.

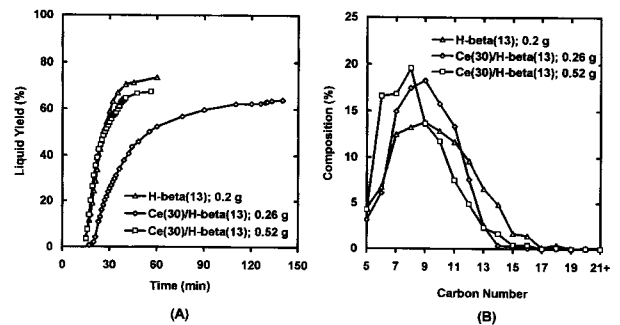


Fig. 9. Liquefaction of PE wax over cerium-modified H-beta(13) catalyst with various amounts of catalyst at 300 °C.

Yield (A) and composition (B) of liquid product.

반응의 액체 생성물 수율과 탄소수 분포를 보였다. 촉매 사용량은 H-beta(13) 제올라이트를 기준으로 동일하다. 인이 2% 담지된 P(2)/H-beta(13) 촉매에서는 반응의 진행 정도가 느려지며 액체 생성물의 분포가 좁아지는데, 이는 세공 내부의 강한 산점 일부가 중화되고 외표면 산점의 일부가 비활성화되었기 때문이다. 세륨 담지로 외표면 산점이 대부분 차폐된 Ce(30)/H-beta(13) 촉매에서는 분해반응이 느리게 진행되며, 액체 생성물의 분포는 더욱 좁아진다. 세륨이 30% 담지되어 외표면 산점이 분해반응에 거의 기여하지 않으리라 예상되는 촉매에서도 분해반응이 진행되어, PE 왁스의 분해반응은 세공내에서 주로 진행됨을 보여준다. 세륨 담지 촉매에서 액체 생성물의 탄소수 분포가 좁아지는 결과는, 반응속도가 느린데도 이유가 있겠지만 반응이 세공내에서 주로 진행되는데 따른 효과로 생각된다. 이러한 효과는 Ce(30)/H-beta(13) 촉매의 사용량을 달리하여 얻은 액체 생성물의 생성 속도와 탄소수 분포(Fig. 9)에서도 볼 수 있다. 촉매 사용량이 0.52g으로 많아지면, H-beta(13) 촉매와 분해반응 속도가 비슷해지나, 액체 생성물의 탄소수 분포는 약간 좁다. 외표면 산점이 거의 차폐된 세륨 담지 촉매에서도 사용량이 많아져 세공내 산점이 많아지면, 분해반응이 빨라진다고 설명할 수 있다.

4. 결 론

PE 왁스 10g에 H-beta 촉매를 0.2g 사용한 액상분해반응에서 분해반응은 280 °C에서부터 진행되었으며, 60분내에 반응물의 60% 이상이 C₅-C₂₀ 범위의 액체 생성물로 전환되었다. 액체 생성물 대부분은 선형 탄화수소이며, 반응온도를 높이거나 촉매를 많이 사용하여 분해반응이 빨라지면 액체 생성물 수율이 높아졌으며, 생성물의 탄소수 분포는 넓어졌다. 세륨을 담지시켜 외표면 산점 일부가 차폐되

어도 세공내에서 분해반응이 진행되며, 인을 담지하면 강한 산점이 중화되어 분해반응은 느려진다. Si/Al 몰비가 낮은 H-beta 촉매에서는 산점이 많아 분해 활성은 높으나 탄소침적에 의한 활성저하도 빠르며, Si/Al 몰비가 큰 촉매에서는 산점이 적어 분해 활성이 낮으나 활성저하 속도는 느렸다. 이 실험 조건에서는 Si/Al 몰비가 28인 촉매에서 액체 생성물의 수율도 높고 분해반응도 빠르게 진행되었다.

감 사

한국학술진흥재단 대학부설연구소 지원 연구비(과제명; 촉매에 의한 폐고분자 물질의 자원화)에 의해 수행된 연구로 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jones, J.: *Chem. Eng. Jpn.*, **2**, 87(1987).
2. Jun, H.-S., Woo, S.-I. and Kim, Y.-G.: *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **5**(1), 1(1988).
3. Koo, J.-K., Kim, S.-W. and Chung, N.-Z.: *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **7**(1), 1(1990).
4. Kaminsky, W.: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 381 (1991).
5. Saito, K.: Reports of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, **51**, 29(1991).
6. Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K.: *Appl. Catal.*, **2**, 153(1993).
7. Taghiei, M. M., Feng, Z., Huggins, F. E. and Huffman, G. P.: *Energy & Fuels*, **8**, 1228(1994).
8. Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K.: *Energy & Fuels*, **8**, 136(1994).
9. Nishio, S., Ueno, A., Ohkita, H. and Kakuta, N.: *Catalyst(Japan)*, **36**(5), 342(1994).
10. Uemichi, Y.: *Catalyst(Japan)*, **37**(4), 286(1995).
11. Maczawa, Y.: *Kagakukeizai*, **6**, 73(1993).
12. Katada, N., Igi, H., Kim, J.-H. and Niwa, M.: *J. Phys. Chem.*, **101**(31), 5969(1997).
13. Seo, G., Jeong, H. S., Hong, S. B. and Uh, Y. S.: *Catal. Lett.*, **36**, 249(1996).
14. Namba, S., Inaka, A. and Yashima, T.: *Zeolites*, **6**, 107(1986).
15. ASTM D 1159-89, "Standard Test Method Bromine Number of Petroleum Distillate and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration".
16. Seo, G. and Ryoo, R.: *J. Catal.*, **124**, 224(1990).
17. Kim, J.-H., Sugi, Y., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Tu, X., Matsumoto, M., Nakata, S., Kato, A., Seo, G. and Pak, C.: *Appl. Catal.*, **131**, 15(1995).