

산처리한 천연 제올라이트 촉매에서 HDPE의 액상 분해반응

정승원 · 김종호 · 서 곤[†]

전남대학교 공과대학 공업화학과
(2000년 9월 26일 접수, 2001년 2월 27일 채택)

Liquid-Phase Degradation of HDPE over Acid-Treated Natural Zeolite Catalysts

Seung Won Jeong, Jong-Ho Kim and Gon Seo[†]

Department of Chemical Technology and The Institute for Catalysis Research,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 26 September 2000; accepted 27 February 2001)

요 약

모더니이트가 주성분인 국산 천연 제올라이트를 산처리하여 세공구조와 산성도 및 HDPE의 액상 분해반응에서 촉매 활성을 조사하였다. 천연 제올라이트 자체의 활성은 매우 낮으나, 산처리하면 불순물이 제거되고 메조세공이 많아져 촉매 활성이 크게 높아진다. 그러나 산처리 농도가 너무 높으면 메조세공이 부서지고 외표면 산점이 줄어들어 도리어 활성이 낮아져, 이 실험에서는 1.0 N 염산으로 처리하여 제조한 촉매에서 활성이 가장 높았다. 활성은 우수하나 고가인 베타 제올라이트와 산처리한 천연 제올라이트를 혼합하여 사용하면 적은 양의 베타 제올라이트로도 높은 HDPE의 분해 전환율을 얻을 수 있었다.

Abstract – Pore structure and acidity of acid-treated domestic natural zeolite, whose major component was mordenite, were investigated as well as their catalytic activity in the liquid-phase degradation of HDPE. Although the catalytic activity of original natural zeolite was extremely low, those of acid-treated natural zeolites were considerably high due to removal of impurities and development of mesopores. However, acid treatment of a high concentration HCl such as 4.0 N caused destruction of mesopore and elimination of acid sites on the external surface, resulting in lower activity. The acid-treated natural zeolite with 1.0 N HCl showed the highest activity in this study. The mixed catalysts composed of the acid-treated natural zeolite and BEA zeolite were effective to obtain high conversions of HDPE with small loadings of BEA zeolite that had a high activity but was expensive.

Key words: HDPE, Degradation, Natural Zeolite, Acid-treatment

1. 서 론

플라스틱이나 비닐 등 고분자 물질은 가볍고 성형가공이 용이하며 물성이 다양하여 필름으로부터 대형 구조물까지 다양한 제품을 만드는데 사용된다. 기능이 우수하고 편리하여 고분자 물질의 사용량은 꾸준히 증가되고 있으며, 우리 나라 1999년 생산량은 860만 톤에 이른다[1]. 이로 인해 고분자 물질의 폐기량 역시 많아졌다. 종래에는 매립하거나 소각하여 폐기하였으나, 토양과 대기 오염을 유발하므로 폐기 대신 탄소자원을 효율적으로 재활용할 수 있는 방안이 모색되고 있다.

가소성 고분자 물질을 녹여서 다른 제품을 만들 수 있으면 가장 효과적으로 재활용되었다고 볼 수 있으나, 물성 저하와 용도 제한으로 재활용 규모가 크지 않다. 이보다는 폐고분자 물질을 열이나 촉매로 분해시켜 단량체나 액체 연료로 전환시키는 화학적 재활용 방안이 규모면이나 용도면에서 효과적이다. 폐고분자 물질의 열분해는 공정과 조작이 단순하지만 높은 온도에서 조작해야 되므로, 에너지가 많이 필요하고

상당히 긴 탄화수소도 같이 생성되어 연료나 화학공업 원료로서 품질이 떨어진다[2, 3]. 이에 비해 촉매를 사용하면 낮은 온도에서 분해되므로 액체 생성물 수율이 높고, 에너지도 적게 소모되어 경제적으로 유리하다. 반면 촉매 비용이 추가로 필요하고, 활성저하로 공정 조작이 쉽지 않아 촉매분해가 반드시 유리하지만은 않다.

고분자 물질을 1차 열분해시킨 후 촉매와 반응시키는 기상분해반응[4]이 많이 연구되었다. 그러나 용융상태에서 고분자 물질과 촉매를 직접 반응시키는 액상 촉매분해반응은 공정이 단순하여 에너지 소요가 적고 부가가치가 높은 액체 생성물이 많이 얻어져서 경제적으로 유리하다[5-8]. 그러나 촉매가 녹아 있는 고분자 물질로 둘러싸여 있어 탄소 침적이 심해 반복사용이 불가능하므로, 촉매 비용이 많아져서 수익성을 저하시킨다.

고분자 물질의 분해반응에는 세공이 구부러져 긴 탄화수소 생성이 억제되어 활성저하가 느린 베타(BEA)나 ZSM-5(MFI) 제올라이트가 사용된다[5, 8, 9]. 그러나 고가인 합성 제올라이트를 사용하면 경제성이 낮다. 천연 제올라이트는 합성 제올라이트에 비해 가격이 저렴하나, 제올라이트 함량이 적고 세공 구조가 부적절하여 폐고분자 물질의 분해 촉

[†]E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

매로는 적절하지 않다. 그러나 천연 제올라이트를 산처리하여 불순물을 제거하고 세공이 부분적으로 커지면 촉매와 흡착제로서 효용 가치가 커진다[10, 11]. 산처리한 천연 제올라이트를 일부 첨가하여 합성 제올라이트의 사용량을 줄일 수 있으면, 폐고분자 물질 액화반응의 수익성 향상도 기대할 수 있다.

천연 제올라이트의 산처리 효과는 산 농도에 따라 다르다[12]. 묽은 산으로 처리하면 불순물이 주로 제거되고 세공구조가 유지되는데 비해, 진한 산으로 처리하면 알루미늄이 일부 제거되어 세공은 커지고 산점은 줄어든다. 산이 지나치게 강하면 알루미늄이 많이 용출되어 구조가 부서지고, 산성도는 약해진다. 이 연구는 농도가 다른 염산 용액으로 처리한 천연 제올라이트에서 고분자 물질 액상 분해반응의 활성을 조사한 것이다. 산처리로 인한 천연 제올라이트의 구조와 흡착성질 변화를 액상 분해반응에서 촉매 활성과 관련지어 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 반응물

호남석유화학주식회사에서 제조한 분자량이 25만인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, HN 5200B)을 반응물로 사용하였다. 작은 알갱이 상태인 HDPE의 용융지수(MI)는 0.35이었다.

압축기로 얇게 압착시켜 제조한 HDPE 시편의 적외선 흡수 스펙트럼을 FT-IR 적외선 분광기(BIORAD, FTS-175C)로 그렸다. 흡수 스펙트럼에서는 포화탄화수소의 특징인 파라핀의 신축 진동과 구부림 진동의 흡수밴드가 $3,000\text{--}2,840\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,470\text{--}1,450\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 흔들림 진동의 흡수밴드는 $1,380\text{--}1,370\text{ cm}^{-1}$, $720\text{--}725\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 반면 $1,645\text{ cm}^{-1}$ 와 $2,260\text{--}2,100\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 $\text{C}=\text{C}$ 이중 결합이나 $\text{C}\equiv\text{C}$ 삼중 결합에 기인한 흡수밴드는 나타나지 않았다. 따라서 이 실험에 사용한 HDPE 시료는 불포화기가 거의 없는 탄화수소 혼합물로 볼 수 있다.

시차열분석기(DSC, Dupont Instrument 910)에 시료를 넣고 질소 분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키면서 HDPE의 용융거동을 조사하였다. 실온에서부터 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 질소 분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시키면서 열중량 분석기(Dupont Instrument 951)로 질량 감소도 측정하였다. DSC 결과에서는 $136\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 흡열피크가 하나만 나타나고, 열중량 분석에서는 $450\text{--}485\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 질량이 95% 줄어들어 HDPE 시료의 탄소 사슬 길이는 비교적 균일하다고 판단되었다.

2-2. 촉매

촉매는 경북 경주시 양북면 용봉리에서 채굴한 천연 제올라이트(한두 교역주식회사)에서 $75\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$ 범위 알갱이를 체로 걸러 사용하였다. 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 4.0 N 염산으로 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 동안 환류 가열한 후 수세하고 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 소성하여 촉매로 사용하였다. 제조한 촉매는 천연 제올라이트(natural zeolite) 뜻의 NZ 뒤에 사용한 염산 농도를 괄호 안에 적어 “NZ(1.0) 촉매” 형태로 표기하였다.

천연 제올라이트의 조성은 EDX(NORAN Z-Max 3000 Series)로 조사하였다. X선 회절 패턴은 X선 회절분석기(Rigaku D/MAX-1200)로 $\text{CuK}\alpha$, 35 kV, 15 mA 조건에서 Ni 필터를 사용하여 그렸다. 부피흡착량 측정 장치로 액체질소 온도에서 조사한 질소 흡착등온선으로부터 BET 표면적을 계산하였다. 세공 크기는 중량식 흡착장치로 측정된 벤젠 흡착속도로 비교하였다. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 배기한 후 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5 kPa 의 벤젠 증기를 가하여 흡착되는 양을 측정하였다. 암모니아 승온탈착방법으로 산처리한 천연 제올라이트 촉매의 산성도를 조사하였다. 헬륨 기류에서 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 2시간 배기시킨 후 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 암모니아를 펄스로 보내어 포화되도록 흡착시켰다. 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위해 2시간 동안 헬륨을 흘린 후, 이어 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온하면서 열전도 검출기(TCD)로 암모니아 탈착량을 측정하였다.

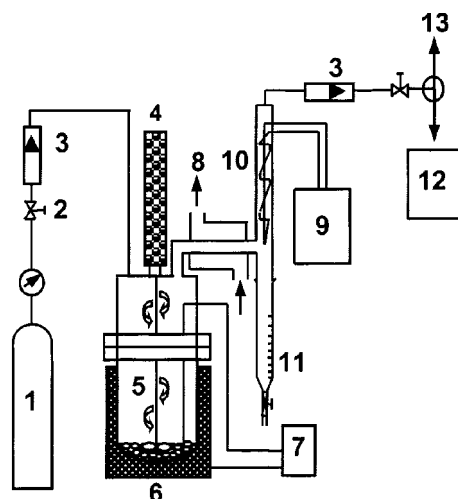


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction apparatus.

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. N_2 cylinder | 8. Cooling water |
| 2. Needle valve | 9. Circulator ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) |
| 3. Flowmeter | 10. Condenser |
| 4. Magnetic drive | 11. Buret |
| 5. Reactor (1 L) | 12. Gas bag |
| 6. Heating mantle | 13. Vent |
| 7. Temperature controller | |

비교용 촉매로 일본 촉매 학회가 제공한 모더나이트(JRC-Z-M-20, MOR), 합성한 크리토타이로라이트(CLI)[13], PQ사에서 구입한 베타 제올라이트($\text{Si}/\text{Al}=13$)를 사용하였다.

2-3. HDPE의 분해반응

천연 제올라이트 촉매에서 HDPE의 액상 촉매분해반응을 Fig. 1에 보인 회분식 반응기로 조사하였다. 1 L 반응기에 HDPE 200 g과 촉매 4 g을 넣고 질소를 흘려 산소를 배제한 다음 가열하였다. 외부 가열기를 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 가열한 상태에서, 반응기 내부를 $410\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 조절할 수 있었다. 산소 유입을 막기 위하여 질소를 60 ml/min 유속으로 흘려주었으며, 자석식 교반기(SJM-16, 성주과학)를 이용하여 400 rpm 속도로 저어주었다.

순환 항온조(VS-1205CW, Vision Scientific Co. Ltd.)를 이용하여 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨 응축기를 거쳐 눈금이 새겨진 수집기에 액체 생성물을 모았다. 반응은 활성이 우수한 베타 촉매에서 HDPE 분해반응이 완결되는 데 필요한 210분 동안 진행시켰으며, 이때 생성된 기체와 액체 생성물을 모아 수율과 전환율을 결정하였다. 반응물에 대한 액체 생성물의 질량 백분율을 액체 생성물로 나타내었다. 기체 발생량은 5-10분 간격으로 유량기로 측정하여, 기체 생성속도를 결정하였다. 반응이 끝난 후 반응기에 분해되지 않고 남아있는 고분자 물질의 무게를 달아 반응물에 대한 분해 생성물 전체 백분율로부터 전환율을 구하여 액체와 기체 생성물로부터 얻은 전환율 값의 타당성을 검증하였다. 테프론 시료 주머니에 모은 기체 생성물과 수집기에 모아진 액체 생성물을 HP-5 모세관 컬럼과 FID 검출기가 장착된 가스크로마토그래프(Donam DS 6200)로 분석하여 조성을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산처리한 천연 제올라이트의 특성

천연 제올라이트 촉매의 결정성분을 X선 회절패턴에서 유추하였다. Fig. 2에 천연 제올라이트 촉매, 합성 크리토타이로라이트, 합성 모더나

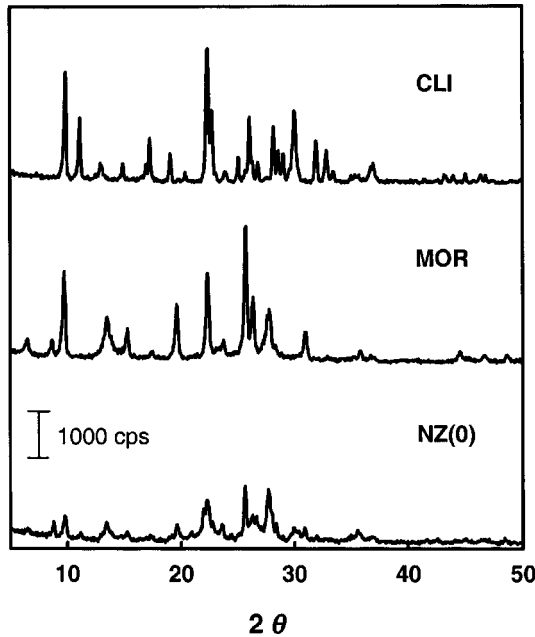


Fig. 2. XRD patterns of CLI, MOR and natural zeolites.

이트의 X-선 회절패턴을 함께 나타내었다. 천연 제올라이트 촉매의 주요 X-선 회절피크는 모데나이트의 회절 피크와 잘 일치하여, 천연 제올라이트 촉매의 주성분은 모데나이트임을 알 수 있었다. 모데나이트 회절피크 6개의 면적으로부터 추정된 천연 제올라이트 촉매의 모데나이트 함량은 49%이었다. 이 외에도 천연 제올라이트 촉매의 X-선 회절패턴에는 2θ가 11.2°와 30°인 곳에서 크리네타이로라이트의 회절피크가 약하게 나타나고, 석영과 장석의 회절피크 역시 26.5°와 28° 근처에서 약하게 관찰되었다. 따라서 이 실험에 사용한 천연 제올라이트 촉매의 주성분은 모데나이트이지만, 크리네타이로라이트, 석영, 장석 등이 소량 섞여 있는 것을 알 수 있다.

산처리 전후의 천연 제올라이트 촉매의 조성을 Table 1에 정리하였다. 천연 제올라이트 촉매의 주성분은 SiO₂와 Al₂O₃이며, 이 외에도 K₂O, CaO, Fe₂O₃, Na₂O, MgO 등이 들어 있다. 석영이 들어 있으면 Si/Al 몰비가 커지고, 장석이나 점토가 들어 있으면 Si/Al 몰비가 작아지기 때문에 Si/Al 몰비로 제올라이트 함량을 추정하기는 어렵다. 그러나 Si/Al 몰비가 5에 가깝고 오랜 세월동안 풍화되었으므로 결정성이 낮아졌다고 보면, 시료의 모데나이트 함량은 X-선 회절패턴에서 추정된 49%보다 많을 수 있다고 기대된다.

천연 제올라이트 촉매를 산처리하면 탄산염 등 쉽게 용해되거나 분해되는 불순물은 제거되고 골격의 알루미늄도 일부 용출되어 세공 입구가 커진다. Table 1에서 보듯이 염산 농도가 진해질수록 알루미늄 용출량이 많아져 Si/Al 몰비가 커졌다. 산처리하면 칼슘 함량은 크게 줄어

Table 1. Chemical compositions of acid-treated natural zeolites

Component	Concentration of HCl solution, N			
	0	0.5	1.0	4.0
SiO ₂	76.2	77.7	78.4	81.8
Al ₂ O ₃	13.1	12.7	11.9	10.6
K ₂ O	3.9	3.6	4.3	3.4
CaO	3.2	2.0	2.0	1.2
Fe ₂ O ₃	2.3	2.2	2.0	1.6
Na ₂ O	0.7	0.8	0.8	0.8
MgO	0.6	1.0	0.7	0.6

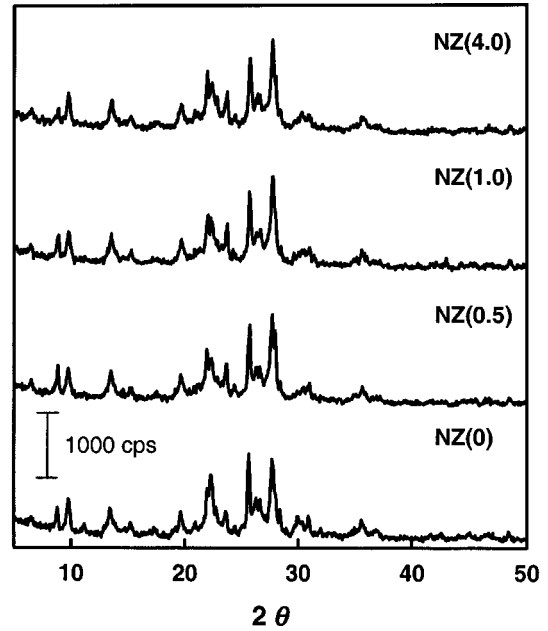


Fig. 3. XRD patterns of acid-treated natural zeolites.

든다. 칼슘 상당량이 탄산염 등의 형태로 섞여 있어 약한 염산에 의해서도 쉽게 제거되기 때문으로 추정된다. 반면 철은 산처리로 쉽게 제거되지 않았으며, 염산 농도가 4.0 N으로 매우 강해야 약간 줄어든다는 점에서 용출되기 어려운 상태로 제올라이트에 섞여 있다고 생각되었다.

염산 농도를 달리하여 산처리한 천연 제올라이트 촉매의 X-선 회절패턴을 Fig. 3에 보였다. 진한 염산으로 처리하면 크리네타이로라이트의 회절피크는 거의 없어지지만, 모데나이트의 특성 회절피크에는 큰 변화가 없었다. 주성분인 모데나이트는 문헌에 보고된 것처럼 상당히 진한 염산으로 처리하여도 구조가 거의 부서지지 않았다[7, 10, 12].

산처리로 인한 천연 제올라이트 촉매의 세공구조 변화를 질소 흡착등온선으로 유추하였다(Fig. 4). 천연 제올라이트 촉매의 흡착등온선은 Langmuir형이다. 0.5 N과 1.0 N 염산으로 처리하면 기울기가 커진다는 점에서 산처리로 폐조세공이 생성됨을 보여준다. 그러나 4.0 N 염산으로 처리한 NZ(4.0) 촉매에서는 미세세공 용적에 해당하는 낮은 압력에서 흡착량은 많아졌으나, 기울기는 도리어 줄어들었다. 강한 산으로 처

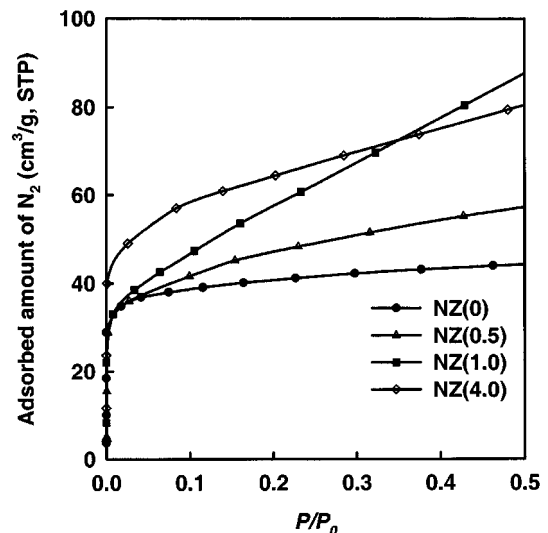


Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherms of acid-treated natural zeolites.

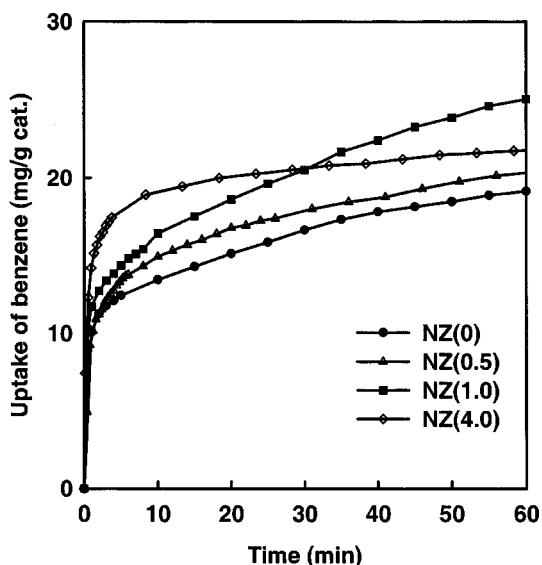


Fig. 5. Uptake curves of benzene on acid-treated natural zeolites.

리하드로 미세세공이 많아지나, 메조세공은 일부 부서져 상대적으로 미세세공이 상대적으로 많아졌다. 산처리로 인한 세공구조 변화는 벤젠의 흡착실험 결과에서도 유추할 수 있다(Fig. 5). 천연 제올라이트, NZ(0.5), NZ(1.0) 촉매에서 벤젠 흡착량은 서서히 증가되어, 60분이 지나도 평형에 이르지 못한다. 반면 NZ(4.0) 촉매에서는 쉽게 채워질 수 있는 미세세공이 많아져서 벤젠 흡착속도가 빨라진다. 낮은 농도의 산으로 처리하면 미세세공부터 메조세공까지 폭넓게 생성되지만, 4.0N의 강한 산으로 처리하면 큰 세공이 상대적으로 적어져서 벤젠 흡착량은 줄지만 벤젠분자의 접근은 용이해져서 흡착속도는 빨라진다.

천연 제올라이트 촉매를 산처리하면 알루미늄이 제거되어 세공구조도 변하지만 산성도도 달라진다. Fig. 6에 산처리한 천연 제올라이트 촉매의 암모니아 승온 탈착실험 결과를 보였다. 산처리한 천연 제올라이트 촉매는 알루미늄 용출로 산점이 줄어들어 암모니아 탈착량이 천연 제올라이트 촉매에 비해 적어졌다. 특히 약한 산점에 흡착되었다고 유추되는 암모니아 탈착량이 크게 줄었다[14]. 반면 강한 산점에 흡착되었다고 유추되는 350-500 °C 범위의 암모니아 탈착량은 조금밖에 줄지

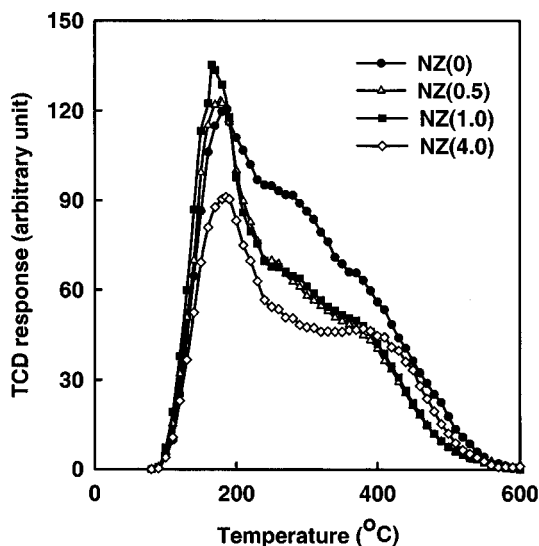


Fig. 6. TPD profiles of ammonia from acid-treated natural zeolites.

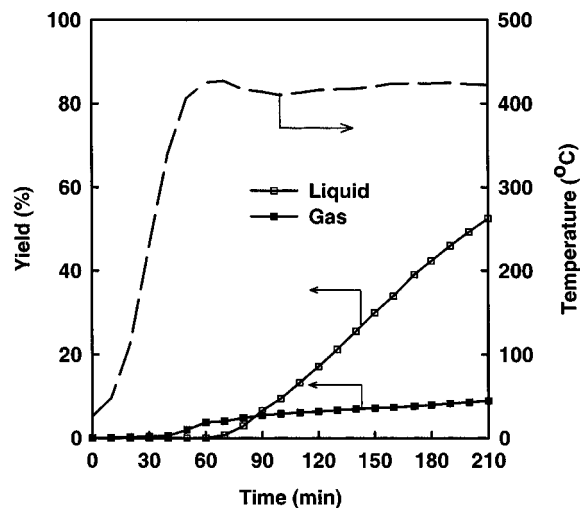


Fig. 7. Catalytic degradation of HDPE over NZ(1.0) catalyst at 410 °C.

않았다. 산처리로 불순물의 알루미늄이나 골격에 약하게 결합되어 있는 알루미늄이 용출되어 전체적인 산량은 감소하였다. 그러나 제올라이트 골격의 강한 산점을 구성하는 알루미늄은 거의 빠져 나오지 않았다는 것을 알 수 있었다.

3-2. HDPE의 액상 분해반응

HDPE와 촉매가 들어있는 반응기의 온도를 높이면 HDPE가 녹으면서 분해반응이 시작된다. Fig. 7에 NZ(1.0) 촉매에서 HDPE가 분해되어 기체와 액체 생성물이 생성되는 과정을 보였다. 반응기 온도가 350 °C 근처에서 기체, 400-420 °C에서 액체가 생성되기 시작한다. NZ(1.0) 촉매에서 분해반응은 느리지만 계속 진행된다. NZ(1.0) 촉매의 액체 생성물 수율은 53%이었고, 기체 생성물 수율은 8%이어서, 전체 전환율은 61%에 이른다. 기체 생성물의 대부분은 C₃-C₅ 탄화수소이었고, 액체 생성물은 C₅-C₁₅ 탄화수소 혼합물이었다.

염산 농도를 달리하여 산처리한 천연 제올라이트 촉매에서 HDPE 액상 분해반응의 전환율과 액체 생성물 수율을 Fig. 8에 나타내었다. 염산

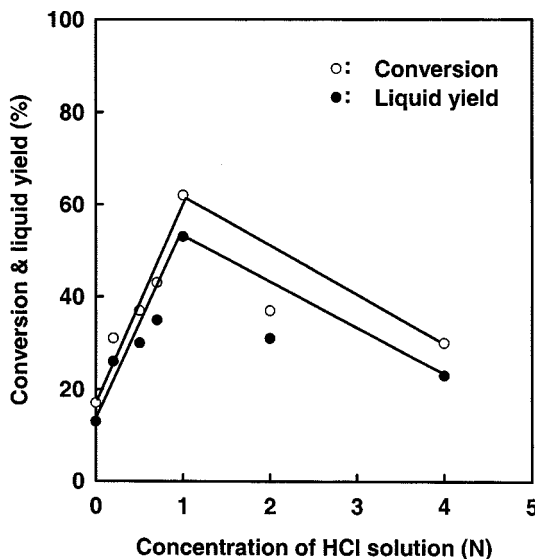


Fig. 8. Variations of the conversion and liquid yield over acid-treated natural zeolites with the concentration of treating HCl solution in the liquid-phase degradation of HDPE at 410 °C.

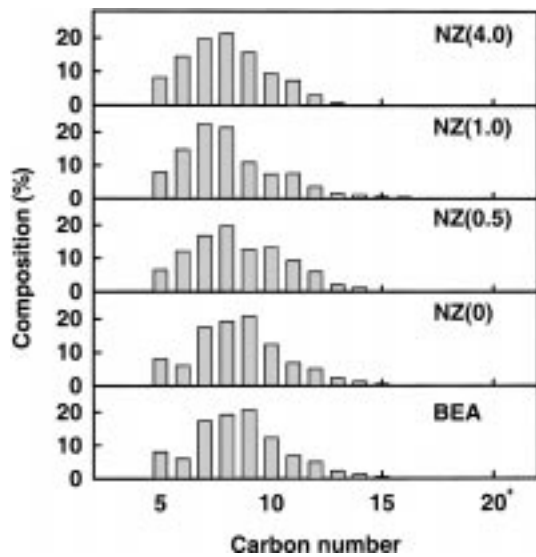


Fig. 9. Compositions of liquid products obtained from the liquid-phase degradation of HDPE over BEA and acid-treated natural zeolites catalysts at 410 °C.

농도가 높아질수록 전환율과 액체 생성물 수율은 증가하여, 1.0 N 염산으로 처리한 NZ(1.0) 촉매에서 가장 높았다. 염산 농도가 더 높아지면 전환율과 액체 생성물 수율은 도리어 낮아진다. 기체 생성물 수율은 5-10%로 산처리 농도에 관계없이 어느 촉매에서나 비슷하였다.

Fig. 9에 산처리한 천연 제올라이트 촉매에서 얻어진 액체 생성물의 성분분포를 나타내었다. 산처리한 천연 제올라이트 촉매에서 얻어진 액체 생성물의 대부분은 C_5 - C_{15} 탄화수소로 베타 제올라이트 촉매에서 얻은 결과와 비슷하였다. 다만 강한 산으로 처리한 NZ(4.0) 촉매에서 긴 탄화수소가 적게 생성되었다. 세공구조 제한이 없는 외표면 산점에서는 긴 사슬을 가진 탄화수소가 생성될 확률이 높다. 산처리로 외표면 산점이 많이 제거되어 세공 내에서 분해반응이 주로 진행되므로, 강한 산으로 처리한 촉매에서 긴 탄화수소 생성이 억제된다고 설명할 수 있다[7, 8].

천연 제올라이트 촉매를 산처리하면 불순물이 제거되고 세공이 커져서 HDPE 분해활성이 높아진다. 새로운 산점 생성보다는 벤젠 흡착량 증가에서 보는 것처럼 고분자 물질의 확산이 용이해져서 분해활성이 커진다고 유추된다. 그러나 염산 농도가 지나치게 높아서 메조세공이 부서지고 외표면 산점이 크게 줄어들면 분해활성이 도리어 낮아진다. 적절한 농도로 산처리하면 불순물 제거와 메조세공 발달로 천연 제올라이트 촉매의 분해활성이 높아지지만, 산처리가 지나치면 분해활성이 도리어 낮아진다. 제올라이트 촉매의 고분자 물질 분해반응 활성은 외표면적을 결정하는 입자 크기와 밀접한 관계가 있다[8]. 산처리로 외표면 산점이 제거되기 쉽다는 점에서, 염산농도가 지나치게 높아지면 외표면 산점이 크게 감소되어 촉매 활성이 줄어든 것으로 생각된다.

세공이 크고 구부러져 있어 반응물의 이동이 용이하며, 산세기가 약하여 탄소침적이 적은 베타 촉매는 PE와스 분해반응에서 활성이 높다 [5, 6]. 베타 제올라이트는 HDPE의 액상 분해반응에서도 활성이 높아 Fig. 10에 보인 것처럼 HDPE 200 g에 베타 제올라이트를 4 g 가하여 반응시키면 210분만에 분해반응이 완료된다. 이에 비해 산처리한 천연 제올라이트 촉매 중에서 분해활성이 가장 높은 NZ(1.0) 촉매를 6 g 사용하여도 HDPE의 분해반응의 전환율은 71%로 낮다. NZ(1.0) 촉매는 산처리하여 천연 제올라이트 촉매에 비해 전환율이 3배 정도 높아진 촉매지만, 그 자체만으로는 액상 분해반응에 촉매로 사용하기 어렵다. 베타 제올라이트 사용량을 2 g, 즉 반으로 줄이면 분해반응이 느려지고 전환율도 90%로 낮아진다. 그러나 베타 제올라이트 2 g에 NZ(1.0) 촉매

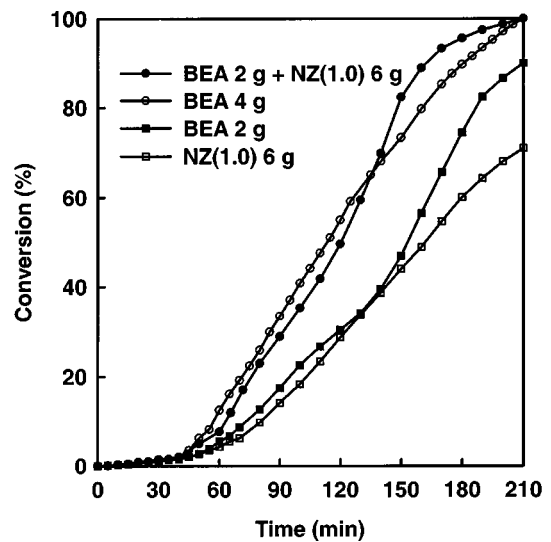


Fig. 10. Catalytic degradation of HDPE over BEA and NZ(1.0) catalysts at 410 °C.

6 g을 같이 사용하면, 베타 제올라이트를 4 g 사용하였을 때와 비슷하게 분해반응이 진행되었다. 액체 생성물의 성분분포도 베타 제올라이트만 사용했을 때와 거의 비슷하였다. 산처리한 NZ(1.0) 촉매를 일부 첨가하므로써 베타 제올라이트 사용량을 절반으로 줄일 수 있었다.

4. 결 론

순수한 천연 제올라이트 촉매는 HDPE의 분해반응에 활성이 매우 낮으나, 산처리하면 불순물이 제거되고 메조세공이 생성되어 활성이 크게 높아진다. 반면 산처리 농도가 너무 높아지면 메조세공이 일부 부서지고 외표면 산점이 줄어들어 분해활성이 낮아진다. 이 실험에서는 1.0 N 염산으로 처리한 NZ(1.0) 촉매의 분해활성이 가장 높았다. 활성은 높으나 고가인 베타 제올라이트와 산처리한 NZ(1.0) 촉매를 섞어 사용하면 베타 제올라이트 사용량을 줄일 수 있어, 고분자 물질의 액상 분해반응 수익성이 높아진다.

감 사

이 논문은 2000년 두뇌한국21사업 핵심분야의 연구실적물로서, 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. Petrochemical Korea 2000, Korea Petrochemical Ind. Association, 38(2000).
2. Williams, E. A. and Williams, P. T.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **40**, 347 (1997).
3. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U. and Schawaller, D.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **48**, 93(1999).
4. Tachibana, T.: U.S. Patent, 5, 738, 025(1995).
5. Shim, J.-S., Kim, K.-B., Kim, J.-H. and Seo, G.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 447(1998).
6. Shim, J.-S., You, Y. S., Kim, J.-H. and Seo, G.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82**, 465(1998).
7. You, Y. S., Shim, J.-S., Kim, J.-H. and Seo, G.: *Catal. Lett.*, **59**,

- 221(1999).
8. You, Y. S., Kim, J.-H. and Seo, G.: *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 365 (2000).
9. Mordt, R. C., Fields, R. and Dwyer, J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **29**, 45(1994).
10. Ha, B.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **16**, 71(1978).
11. Chon, H. and Seo, G.: *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 469(1976).
12. Chung, C. S., Seo, G., Chon, H. and Kim, H. G.: *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 204(1977).
13. Seo, G., Kim, M.-W., Kim, J.-H., Ahn, B. J., Hong, S. B. and Uh, Y. S.: *Catal. Lett.*, **55**, 105(1998).
14. Katada, N., Igi, H., Kim, J.-H. and Niwa, M.: *J. Phys. Chem.*, **101**, 5969(1997).