

폐FCC 촉매에서 폐농업용 필름의 액상 분해반응

장남표 · 박지원* · 서 곤†

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300

*(주)제오빌더
570-330 전북 익산시 석암동 635-2
(2003년 6월 16일 접수, 2003년 8월 29일 채택)

Liquid-Phase Degradation of Waste Agricultural Film over Used-FCC Catalysts

Nam Pyo Jang, Ji-Won Park* and Gon Seo†

Department of Applied Chemistry, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

*Zeobuilder Co. Ltd., 635-2, Seokam-dong, Iksan, Jeonbuk 570-330, Korea

(Received 16 June 2003; accepted 29 August 2003)

요 약

염산과 수산화나트륨 용액으로 폐FCC 촉매를 처리하면 물리화학적 성질과 폐농업용 필름의 액상 분해반응에서 촉매 활성이 크게 달라진다. 산으로 처리하면 FCC 촉매에 들어있는 제올라이트의 구조가 유지되면서 무정형 물질이 제거되어 표면적이 넓어지나, 알칼리로 처리하면 제올라이트의 구조가 부서져서 표면적이 도리어 작아진다. 폐FCC 촉매를 약한 산이나 알칼리로 처리하면 분해반응에서 촉매 활성이 높아졌으며, 그 중에서도 1.0 N 염산으로 처리할 때 활성이 가장 많이 높았다. 폐FCC 촉매는 산 처리하여도 MFI와 USY 제올라이트에 비해 활성은 낮지만, 저렴하므로 많이 사용할 수 있어서 폐농업용 비닐의 액상 분해반응에 촉매로 적용 가능성이 높았다.

Abstract – The treatment of used-FCC catalysts with hydrochloric and sodium hydroxide solutions brought about significant changes in their physico-chemical properties and catalytic activities in the liquid-phase degradation of waste agricultural film. Acid treatment enlarged the surface area of used-FCC catalyst by removing amorphous material with maintaining its zeolite structure, while alkali treatment destroyed the zeolite structure, resulting in a small surface area. The treatments with acid and alkaline solutions of low concentrations enhanced their catalytic activities. Among the acid and alkali treated used-FCC catalysts, the catalyst treated with 1.0 N hydrochloric acid showed a considerably high activity. The activities of the acid treated used-FCC catalysts were still low compared with those of MFI and USY catalysts. Similar levels of the conversion, however, could be obtained by increasing the loading level of acid treated used-FCC catalysts, suggesting its application to commercial catalytic degradation of waste agricultural film because of their low cost.

Key words: Degradation, Used FCC Catalyst, Waste Agricultural Film

1. 서 론

고분자 물질의 종류가 다양해지고 물질 폭이 넓어지면서 가정용품과 산업재료로 사용되는 양이 꾸준히 많아지면서, 폐기되는 고분자 물질도 더불어 많아지고 있다. 그러나 폐고분자 물질을 소각하거나 매립하면 대기과 토양이 오염되기 때문에, 환경오염을 방지하면서 편리하게 폐고분자 물질을 처리할 수 있는 방법이 절실하게 필요하다[1]. 태워서 열을 회수할 수도 있으나, 탄소와 수소로 이루어진 폐고분자 물질은 분해하여 연료나 화학공업의 원료로 사용할 수 있는 저분자 탄화수소를 만들 수도 있다. 물리적 재활용이 가장 바람직하나 용도가 적어 대량 처리가 어려운 반면, 연료로 전환 방법은 대규모 처리가 가능하고 생산된 연료

는 제한 없이 사용할 수 있어 폐고분자 물질의 처리방법으로 매우 효과적이다.

우리나라에서는 농업 분야에서도 비닐하우스의 덮개나 농작물의 보온용으로 고분자 필름을 많이 사용한다. 농가 소득 증대를 위해 특용작물의 재배면적이 증가되면서 폐고분자 필름의 발생량이 많아졌으나, 이를 적절하게 재활용하지 못해 폐기 문제가 심각하다. 폐농업용 필름에는 흙이 상당량 묻어있어서 물리적으로 재활용하기는 어렵다. 그러나 농업용 필름은 주로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 수지에 에틸비닐아세테이트를 첨가하여 제조하므로, 저분자 물질로 분해하여 연료로 사용할 수 있다[2].

열을 가하여 온도를 높여주면 폴리에틸렌은 쉽게 분해되지만, 에너지가 많이 필요하고 열분해 액체 생성물은 탄소수 분포가 넓어서 연료로 사용하려면 재처리가 필요하다. 이에 비해 촉매를 사용하면 분해온도가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

낮아지고 성분 분포도 좁아져 액체 생성물의 효용성이 높아진다[3]. 특히 고분자 물질과 촉매를 함께 섞어서 반응시키는 액상 분해공정에서는 촉매작용으로 반응온도가 상당히 낮아지나, 촉매가 녹은 고분자 물질로 둘러 쌓여있어 탄소침적이 심하여 촉매가 빠르게 황설저하된다[4-7]. 이런 이유로 촉매를 한번밖에 사용하지 못하므로 액상 분해공정의 경제성을 높이려면 촉매 비용이 부담이 되지 않도록싼 촉매를 사용하여야 한다.

MFI나 BEA 제올라이트는 액상 분해반응에서 촉매 활성이 높지만 가격이 비싸다. 반면 FCC 공정에서 폐기되는 촉매는 그대로 버리고 있어 가격이 매우 싸다. 그러나 폐FCC 촉매는 폐농업용 필름의 분해반응에 활성이 너무 낮으므로 그대로는 촉매로 적용할 수 없다. 제올라이트를 산이나 알칼리로 처리하여 세공 입구를 넓혀 고분자 물질의 확산을 빠르게 하고 외표면적을 넓혀주면 고분자 물질의 분해반응에서 촉매 활성이 크게 높아진다[8-11]. 폐FCC 촉매에는 제올라이트가 일부 들어 있으므로 산과 알칼리 처리로 촉매 활성을 높일 수 있으리라 기대된다. 그러나 산에는 알루미늄이 녹으나 알칼리에는 실리카와 알루미늄이 모두 녹아서, 산과 알칼리에 따라 처리 효과가 크게 다를 수 있다.

이 연구에서는 정유공장의 FCC 공정에서 사용한 후 폐기하는 폐FCC 촉매를 산과 알칼리로 처리하여 이들의 물리화학적 성질을 조사하고, 화학적 처리에 따른 폐농업용 필름의 액상 분해반응에서 촉매 활성의 증진 정도를 평가하였다. 산과 알칼리 처리로 인한 폐FCC 촉매의 산성도와 세공구조 변화가 폐고분자 물질의 액상 분해반응의 촉매 활성에 미치는 영향을 고찰하고, 활성은 우수하나 가격이 비싸서 사용할 수 없는 MFI나 USY 제올라이트와 화학처리한 폐FCC 촉매의 활성을 비교하여 실제 공정에 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조와 물리화학적 성질 조사

국내 정유공장의 FCC 공정에 사용된 후 수거하여 시멘트 원료로 제 공하는 폐FCC 촉매를 출발물질로 사용하였다. 제조사 자료에 의하면 새FCC 촉매에 USY 제올라이트가 30% 정도, MFI 제올라이트가 5% 정도 들어있으며, 나머지는 무정형 실리카-알루미나이다.

염산(대정, 35 wt%)과 수산화나트륨(대정, 98 wt%)을 증류수에 녹여 만든 0.3 N, 0.5 N, 1.0 N, 2.0 N 염산 용액과 0.1 N, 0.5 N, 1.0 N, 2.0 N 수산화나트륨 용액으로 폐FCC 촉매를 처리하였다. 폐FCC 촉매 10 g을 산 또는 알칼리 용액 100 ml와 함께 냉각기가 달린 250 ml 플라스크에 넣고 60 °C에서 저어주면서 반응시켰다. 제올라이트 구조의 안정성을 고려하여 산으로는 5시간 처리하였으나 알칼리로는 2시간 동안 처리하였다. 처리한 폐FCC 촉매에서 산과 알칼리를 제거하기 위해 증류수로 충분히 씻었으며, 550 °C에서 6시간 소성하여 촉매로 사용하였다. 처리하지 않은 폐FCC 촉매는 UF(used-FCC) 촉매로 나타내고, 산으로 처리한 폐FCC 촉매는 AF(acid-treated used-FCC) 촉매로 표기하였다. 알칼리로 처리한 촉매는 BF(base-treated used-FCC) 촉매로 표기하였으며, 이들 촉매 이름의 괄호 안에는 염산이나 수산화나트륨 용액의 농도를 적었다. 화학처리한 폐FCC 촉매와 활성을 비교하기 위해 MFI 제올라이트(Zeolyst, Si/Al=25)와 USY 제올라이트(Zeobuilder, Si/Al=6.7)도 사용하였다.

35 kV와 15 mA 조건에서 X-선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-1200)로 화학처리한 폐FCC 촉매의 결정구조 변화를 조사하였다. X-선 회절 패턴은 니켈 필터를 거친 Cu K α X-선으로 2 θ 가 5-50° 범위에서 그렸다. 산과 알칼리 처리로 인한 폐FCC 촉매의 알갱이 모양 변화는 주사전자 현미경(JEOL, JSM-5400)으로 조사하였다. 촉매의 세공구조 변화는 부피흡착량 측정장치로 그린 질소 흡착등온선에서 유추하였다. 300 °C에서 1시간 배기한 후 액체질소 온도에서 질소 흡착량을 측정하였다. 산

성도는 암모니아 승온탈착 실험 결과로 비교하였다. 헬륨을 흘리면서 550 °C에서 2시간 배기하고 80 °C로 냉각한 후, 암모니아 기체(동진무역, >99.9%)를 필름으로 보내어 포화흡착시켰다. 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위해 1시간 배기한 후, 10 °C/min 속도로 600 °C까지 온도를 높이면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

2-2. 폐농업용 필름

한국자원재생공사 담양지사에서 제공한 폐농업용 필름 시료를 반응물로 사용하였다. 수거후 세척하고 건조하여 일정 크기의 알갱이로 가공한 제품이다. LDPE가 주성분이고 에틸비닐아세테이트와 색소 등이 첨가되어 있다고 추정되나, 첨가제의 종류나 양 및 LDPE의 분자량 등은 알 수 없었다. 담양지사에서 제조한 폐농업용 필름(Damyang Waste Film)이라는 뜻으로 DAMWF라고 표기하였다.

2-3. 액상 분해반응

폐농업용 필름의 액상 분해반응은 회분식 반응기로 조사하였다[5]. DAMWF 10 g에 촉매를 0.4 g 또는 0.6 g을 넣고 질소를 흘려 공기를 제거한 후 12분 내에 410 °C까지 올려 분해반응을 조사하였다. 순환항온조(JEIO TECH, RBC-10)를 이용하여 -4 °C로 유지한 냉각기를 거치면서 액체와 기체 생성물을 분리하였다. 액체 생성물은 뷰렛에 수집하고, 기체 생성물은 유량계(RITTER, TG05)로 발생량을 측정하였다. 생성물의 성분 분포는 HP-5 모세관칼럼(0.32 mm×50 m)과 불꽃이온화 검출기(FID)가 장착된 기체 크로마토그래프(Donam DS 6200)로 분석하였다. 반응 후 반응기에 남아 있는 고분자 물질의 무게를 측정하여 DAMWF의 전환율을 결정하였으며, 액체 생성물의 수율은 수집된 액체 양에서 구하였다. 기체 생성물 수율은 전환율과 액체 생성물 수율에서 추정하였으며, 기체 발생량을 측정한 유량계 결과로 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산과 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매의 물리화학적 성질

제올라이트와 무정형 실리카-알루미나로 이루어진 폐FCC 촉매를 산이나 알칼리로 처리하면 구성성분이 녹아 제거되므로 제올라이트의 골격이 부서지고 세공구조가 달라진다. Fig. 1은 산과 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매의 X-선 회절패턴이다. 폐FCC(UF) 촉매에서는 2 θ 가 6.3°, 18.0°, 24.1°, 27.6° 등에서 회절피크가 나타난다. 이들 피크는 FAU 제올라이트의 회절피크와 같은 위치에서 나타나 FCC 촉매에 FAU 제올라이트가 들어있음을 보여준다[12]. 반면 함량이 작아서인지 2 θ 가 8.0°, 8.9°, 23.2°인 곳에서 나타나는 MFI 제올라이트의 회절피크는 관찰되지 않았다. 같은 조건에서 그린 순수한 FAU 제올라이트의 회절패턴과 비교하여 추정한 폐FCC 촉매의 FAU 제올라이트 함량은 20% 정도로 제조사에서 알려진 30%보다 적었다. 그러나 공정에 사용한 후에도 FAU 제올라이트의 구조가 상당량 남아 있어서, 폐기된 FCC 촉매를 적절히 처리하여 활성을 높일 수 있으면 고분자 물질의 액상 분해반응에 다시 촉매로 쓸 수 있으리라고 생각하였다.

폐FCC 촉매를 산으로 처리하면 Fig. 1에서 보듯이 FAU 제올라이트에 기인하는 X-선 회절피크는 도리어 커진다. 2.0 N HCl 용액으로 처리한 AF(2.0) 촉매의 회절피크는 UF 촉매에 비해 두 배 정도 커졌다. 무정형 실리카-알루미나가 산에 녹아 제거되므로 제올라이트 함량이 상대적으로 많아지기 때문이다[9].

그러나 알칼리로 처리하면 폐FCC 촉매에 들어 있는 제올라이트 구조가 모두 부서져서 회절피크가 나타나지 않았다(Fig. 1). 아주 묽은 0.1 N NaOH 용액으로 처리하여도 FAU 제올라이트의 회절피크가 모두 없어졌다[8, 10]. 2.0 N HCl 용액으로 처리하면 폐FCC 촉매의 회수율이 75% 정도로 낮아지나, 수산화나트륨 용액으로 처리하면 제올라이트 구조는

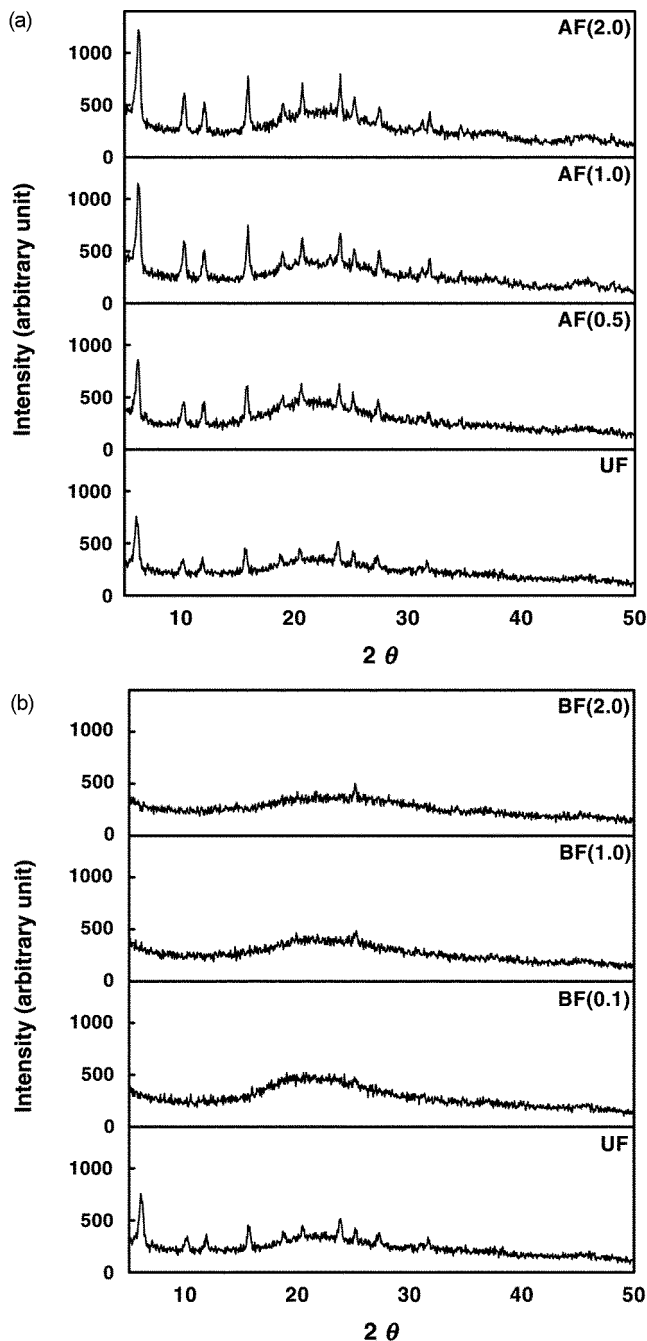


Fig. 1. XRD patterns of (a) acid- and (b) alkali-treated used FCC catalysts.

부서지지만 무게는 줄지 않았다.

산과 알칼리 처리로 인해 폐FCC 촉매에 들어 있는 제올라이트의 구조가 달라지는 현상은 질소 흡착등온선으로도 확인할 수 있다. Fig. 2(a)에 보인 바와 같이 염산 용액이 진해질수록 산 처리한 폐 FCC 촉매의 질소 흡착등온선은 점차 높아진다. 미세세공을 반영하는 P/P_0 가 0.05 이하에서 흡착량은 UF 촉매에 비해 AF(2.0) 촉매에서 두 배 정도 많다. 이와 함께 P/P_0 가 0.1 이상에서 흡착량도 역시 많아져서 산 처리로 미세세공과 함께 메조세공도 같이 생성되었다.

이와 달리 알칼리로 처리하면 제올라이트의 구조가 무너져서 질소 흡착량이 크게 줄어든다(Fig. 2(b)). 진한 수산화나트륨 용액으로 처리하면 메조세공을 반영하는 P/P_0 가 0.1 이상에서 흡착량이 상대적으로 많아지나, 전체적으로 흡착량이 크게 줄어서 알칼리 처리로 세공이 많이 부서졌다.

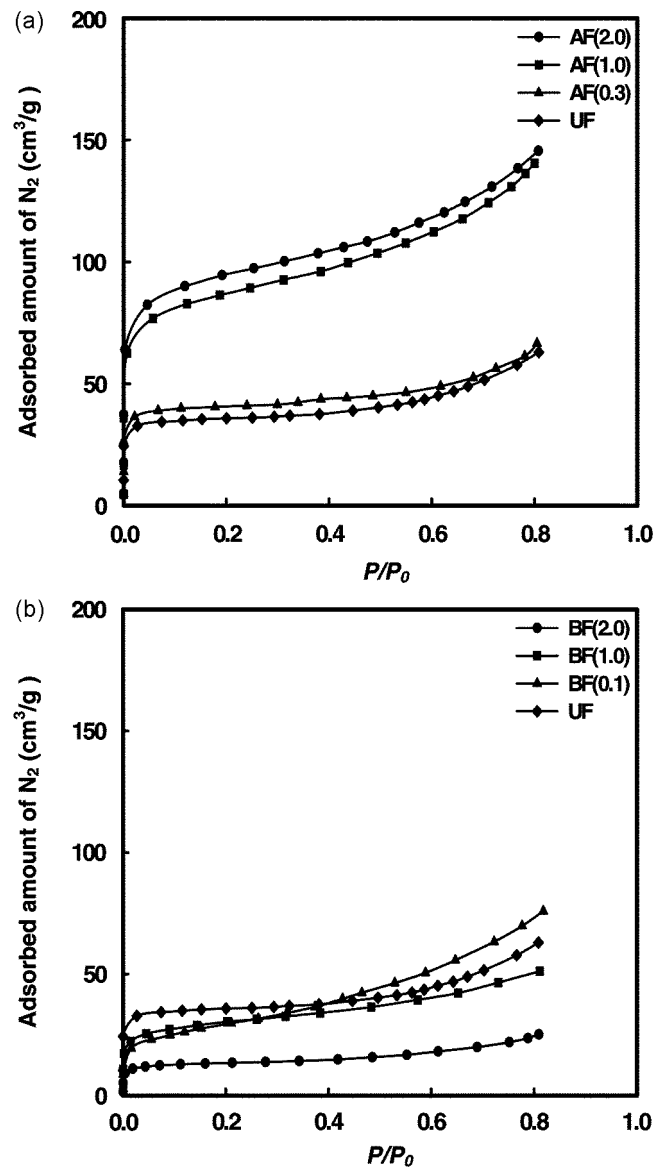


Fig. 2. Adsorption isotherms of nitrogen on (a) acid- and (b) alkali-treated used FCC catalysts.

Fig. 3은 산과 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매의 주사전자현미경 사진이다. 폐FCC 촉매(UF)는 직경이 30-100 μm 정도인 구형 알갱이지만, 산으로 처리하면 모양이 규칙성이 없는 작은 알갱이로 부서진다. 알칼리로 처리하면 산으로 처리했을 때보다 더 심하게 부서진다.

산과 알칼리로 처리하면 알갱이 모양뿐 아니라 폐FCC 촉매의 산성도도 크게 달라진다. Fig. 4에서 보듯이 산과 알칼리 처리로 폐FCC 촉매의 산점이 많아지지만, 산과 알칼리에 따라 또 농도에 따라 증가 정도가 크게 다르다. 산으로 처리한 AF(0.3) 촉매에서는 강한 산점이 UF 촉매에 비해 두 배 정도 많아지나, 알칼리로 처리한 BF(1.0) 촉매의 산점은 UF 촉매에 비해 네 배 이상으로 아주 많아진다. 암모니아 탈착피크가 고르게 커져서, 산과 알칼리 처리로 약한 산점과 함께 강한 산점도 많아진다.

폐FCC 촉매의 물리화학적 성질은 산과 알칼리 처리에 따라 서로 다르다. 산으로 처리하면 알루미늄이나 녹기 때문에 무정형 실리카-알루미늄이 많이 녹아서 FAU 제올라이트 함량이 상대적으로 많아진다. 이로 인해 질소 흡착등온선에서 제올라이트의 미세세공에 대응하는 질소 흡착량이 많아진다. 그러나 산이 진해져 알루미늄이 지나치게 많이 녹으

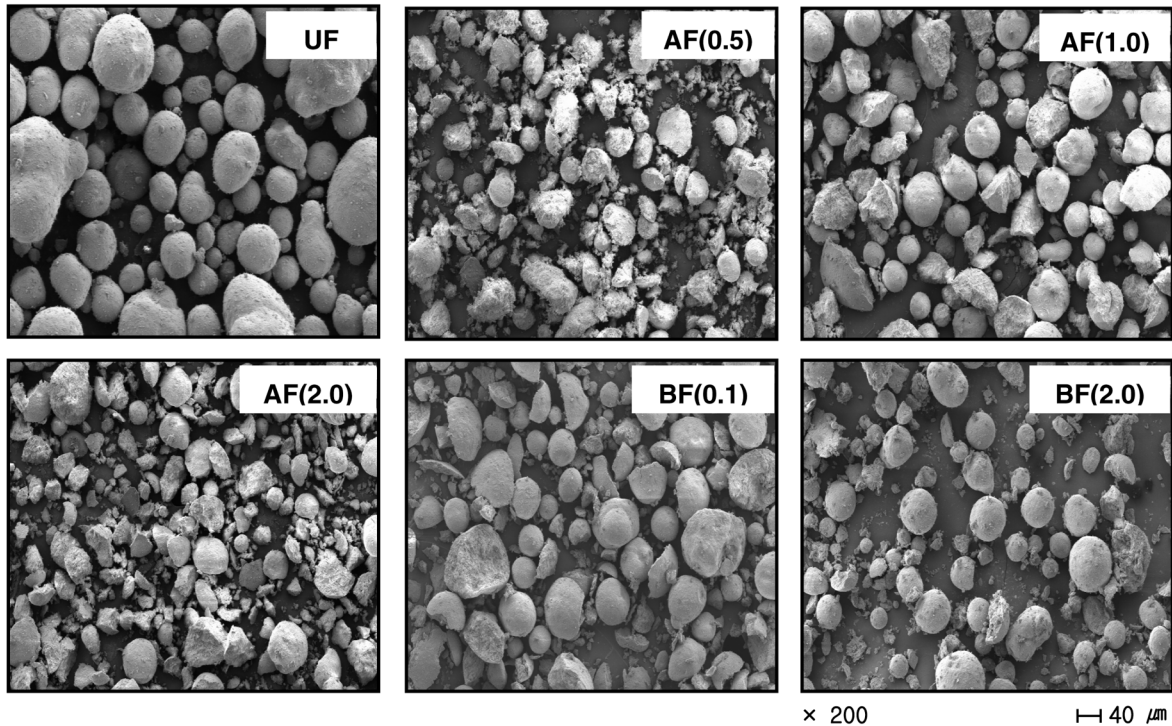


Fig. 3. SEM photos of acid- and alkali-treated used FCC catalysts.

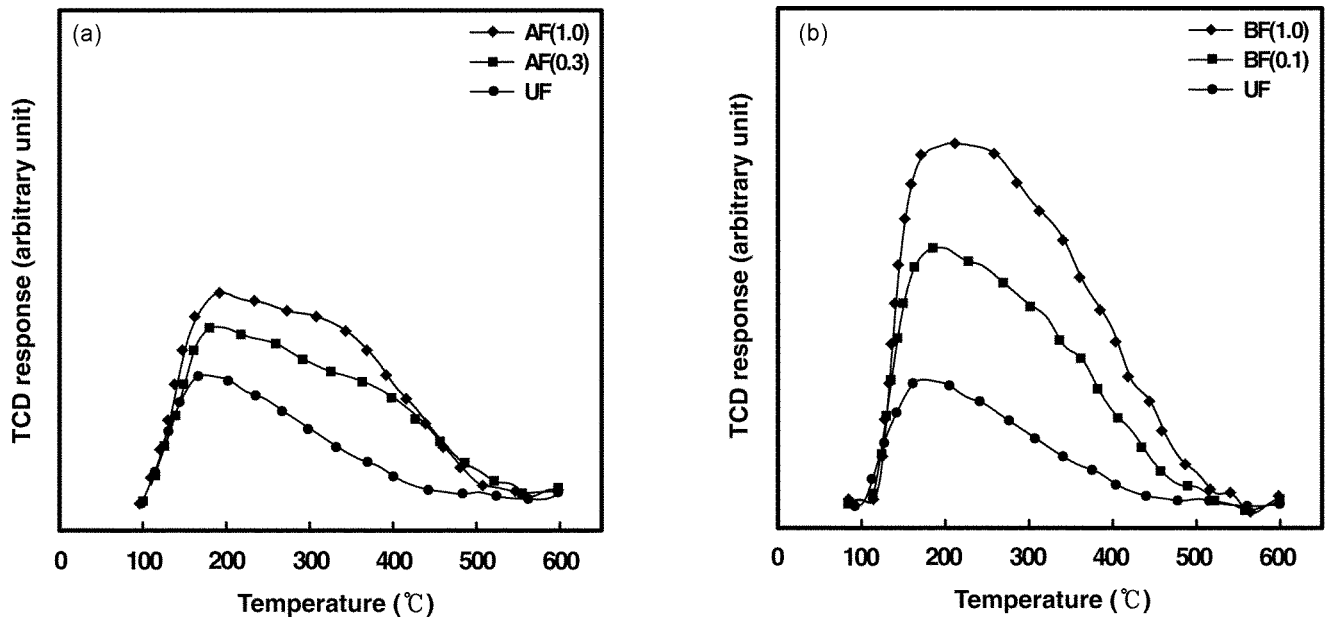


Fig. 4. TPD profiles of ammonia from (a) acid- and (b) alkali-treated used FCC catalysts.

면 구성성분이 없어진 공간에 메조세공이 생성된다. 이에 비해 알칼리로 처리하면 제올라이트의 구성성분인 실리카와 알루미늄이 모두 녹기 때문에, 0.1 N의 약한 수산화나트륨 용액으로 처리하여도 제올라이트 세공이 부서지고 이로 인해 질소 흡착량이 크게 줄어든다.

폐FCC 촉매의 산성도도 산과 알칼리 처리로 크게 달라진다. 산점이 많아지는 경향은 마찬가지지만, 알칼리로 처리하면 산점이 아주 많아졌다. 산 처리로는 알루미늄이 용출되어 제올라이트 함량이 많아지므로 산점이 많아진다. 그러나 알칼리에는 실리카와 알루미늄이 모두 녹기 때문에 제올라이트 골격은 무너지지만, 이들이 다시 반응하여 무정형 실리카-알루미늄을 만드므로 산점이 도리어 많아진다. 실리카-알루미늄

은 알루미늄 함량에 따라 차이가 있긴 하지만, 대체로 FAU 제올라이트에 비해 세공이 크고 산점이 많다. 이러한 이유로 알칼리로 처리하면 제올라이트의 미세세공을 반영하는 낮은 압력에서 흡착량은 줄어들지만, 산점에 대응하는 암모니아의 승온 탈착피크는 도리어 커진다.

3-2. 산과 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매의 DAMWF 분해 활성

산과 알칼리 처리로 폐FCC 촉매의 알갱이 크기, 세공구조, 산성도 등이 달라지므로, 고분자 물질의 액상 분해반응에서 촉매 활성도 달라진다. Fig. 5는 DAMWF 10 g에 산 또는 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매를 0.6 g씩 넣고 410 °C에서 반응시킨 결과로서, 산과 알칼리 처리로 촉매

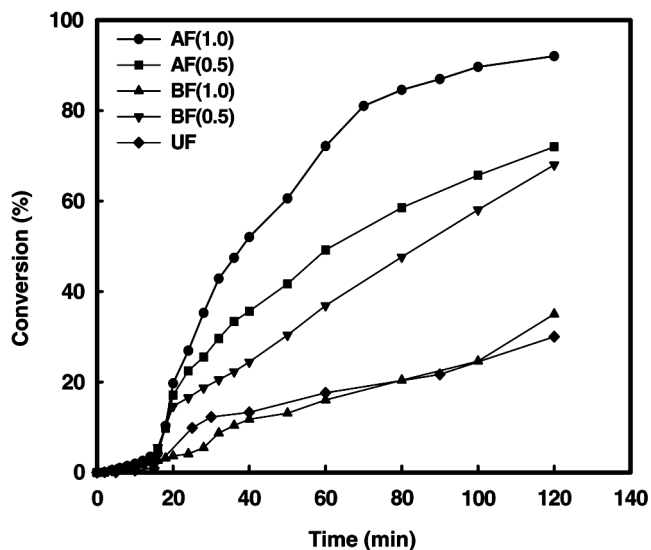


Fig. 5. Liquid-phase degradation of DAMWF at 410 °C over acid- and alkali-treated used FCC catalysts.

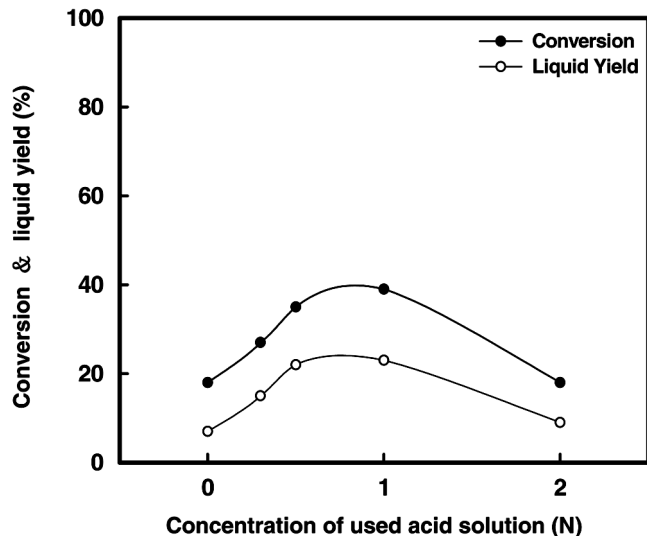


Fig. 6. Variations of the conversion and liquid yield with the concentration of used acid solutions in the liquid-phase degradation of DAMWF over acid-treated used FCC catalysts at 410 °C. The catalysts loading is 0.4 g per 10 g of DAMWF and the degradation is carried out for 120 min.

활성이 크게 달라졌음을 보여준다. UF 촉매는 활성이 낮아서 120분 동안 반응시켜도 전환율이 29% 정도로 낮으나, 1.0 N HCl 용액으로 처리하여 만든 AF(1.0) 촉매의 전환율은 92%로 높아져서 DAMWF 대부분이 2시간 이내에 분해되었다. 알칼리로 처리한 BF(0.5) 촉매에서도 전환율이 70%로 높아지나, 더 진한 수산화나트륨 용액으로 처리한 BF(1.0) 촉매에서는 전환율이 38%에 그쳐 활성이 높아지지 않았다. 폐FCC 촉매를 중간 세기의 산과 알칼리로 처리하면 폐농업용 필름의 분해반응에서 촉매 활성이 높아지나, 산으로 처리한 촉매에서 활성이 더 많이 증진되었다.

촉매 사용량을 줄여 염산 용액의 농도가 촉매 활성에 미치는 영향을 비교하였다. Fig. 6에는 촉매 사용량이 0.4 g일 때 염산 용액으로 처리하여 제조한 촉매의 활성을 비교하였다. 1.0 N HCl 용액으로 처리한 AF(1.0) 촉매에서 전환율과 액체 생성물의 수율이 모두 높았다. AF(1.0)

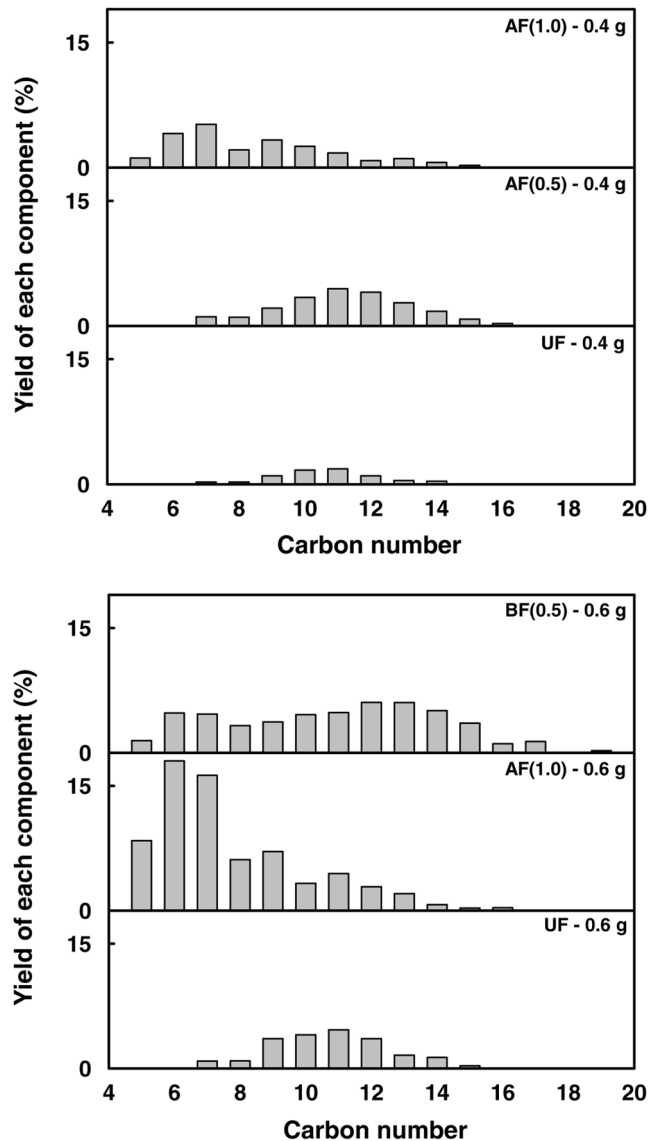


Fig. 7. Compositions of liquid products obtained in the liquid-phase degradation of DAMWF over typical acid- and alkali-treated used FCC catalysts at 410 °C. The amount of supplied DAMWF is 10 g and the degradation is carried out for 120 min.

촉매에서는 산 처리로 제올라이트 함량이 많아지지만 메조세공은 생성되지 않았다. 제올라이트의 함량이 많으면 분해반응의 활성이 높아지나, 메조세공이 많아졌다고 분해반응의 촉매활성이 높아지지는 않았다. 메조세공이 많아지면 물질전달은 빨라지겠지만, 세공이 크면 긴 탄화수소가 생성되므로 탄소침적으로 인해 촉매의 활성저하가 빨라지기 때문이다. 진한 산이나 알칼리 용액으로 처리하여 폐FCC 촉매에 메조세공이 많아지면 활성저하가 빨라져 분해반응의 전환율이 낮아진다.

촉매의 성격에 따라 분해반응의 생성물 분포도 다르다. 어느 촉매에서나 기체 생성물은 C_2 - C_5 탄화수소로 비슷하고, C_4 성분이 가장 많았다. 그러나 액체 생성물의 성분 분포는 Fig. 7에 보인 것처럼 산과 알칼리 용액의 농도에 따라 또 촉매 사용량에 따라 다르다. UF 촉매를 0.4 g 사용하면, C_8 - C_{14} 탄화수소가 고르게 생성되나, 각 성분의 수율이 낮다. AF(0.5) 촉매에서는 각 성분의 수율이 모두 높아지나, 활성이 더 높은 AF(1.0) 촉매에서는 탄소수가 작은 C_5 - C_9 탄화수소의 수율이 높아졌다. 이러한 경향은 AF(1.0) 촉매를 0.6 g 사용하였을 때 더 뚜렷하여 C_5 - C_9 탄화수소의 수율이 매우 높았다. 알칼리로 처리한 폐FCC 촉매에서도

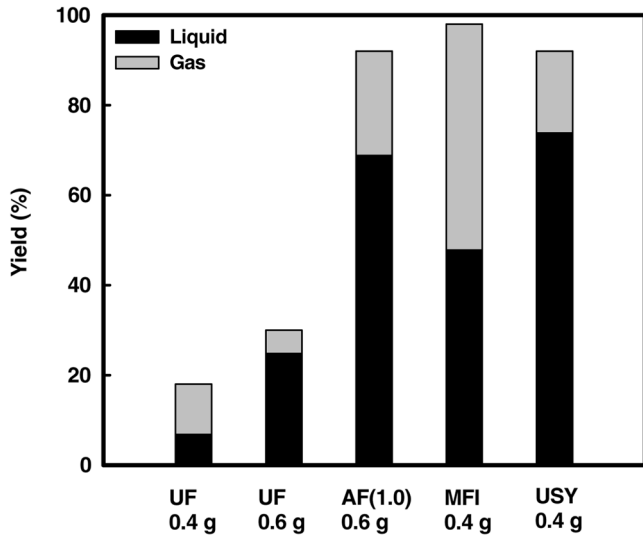


Fig. 8. Liquid-phase degradation of DAMWF over several zeolite catalysts at 410 °C. The amount of supplied DAMWF is 10 g and the degradation is carried out for 120 min.

액체 생성물의 수율이 높아지지만, 액체 생성물의 탄소수 분포 폭이 상당히 넓다. BF(0.5) 촉매를 0.6 g 사용하여 얻은 액체 생성물에서 C_6 - C_{15} 탄화수소의 수율은 탄소수에 관계없이 고르게 높았다.

산 처리한 촉매에서는 제올라이트 구조가 유지되어 미세세공에서 분해반응이 추가로 진행되므로 활성이 높고 이로 인해 탄소수가 적은 탄화수소가 많이 생성된다. 그러나 알칼리로 처리한 촉매에서는 제올라이트 구조가 무너지고 메조세공이 발달한 무정형 실리카-알루미나가 생성된다. 세공이 크면 물질전달이 빨라져 세공 밖으로 빨리 이동하기 때문에 탄소수가 많은 탄화수소가 많이 생성되므로 탄소수 분포가 넓어진다.

폐농업용 필름의 분해반응 전환율은 촉매 사용량에 따라 크게 달라진다. Fig. 7에서 보듯이 AF(1.0) 촉매를 0.4 g 사용할 때 전환율이 40% 이나, 0.6 g을 사용하면 전환율이 92%로 크게 높아졌다. 이런 경향은 폐고분자 물질의 분해반응에서 흔히 나타난다[3]. 폐농업용 필름에 섞여 있는 오염 물질이 촉매 활성점보다 많으면 활성점이 모두 피복되어 분해반응이 진행되지 않으나, 촉매를 많이 사용하여 피복되지 않은 활성점이 남아 있으면 분해반응이 계속 진행되므로 전환율이 크게 높아진다.

산과 알칼리로 폐FCC 촉매를 처리하면 폐농업용 필름의 분해반응에서 촉매 활성이 크게 높아지지만, 그래도 합성 제올라이트에 비해서 활성이 낮다. Fig. 8에서 보듯이 AF(1.0) 촉매를 0.6 g 사용했을 때 전환율은 92%로 UF 촉매에 비해서는 상당히 높으나, MFI 제올라이트나 USY 제올라이트에 비해 낮아서 이들 촉매를 0.4 g 사용했을 때와 비슷하다. 그러나 폐FCC 촉매의 가격은 합성 제올라이트와 비교할 수 없을 정도로 싸다. 더욱이 합성 제올라이트에서는 기체가 많이 생성되는데 비해 산 처리하여 제조한 AF(1.0) 촉매에서는 보관과 사용이 용이한 액체가 많이 생성된다. 폐FCC 촉매 자체는 활성이 너무 낮아 폐농업용 필름의 분해반응에 촉매로 사용할 수 없지만, 적절한 농도의 산으로 처리하면 활성이 현저히 높아지고 가격이 싸고 액체 생성물이 많이 생성되므로 촉매로서 적용 가능성이 높아진다.

4. 결 론

(1) 폐FCC 촉매를 염산으로 처리하면 무정형 실리카-알루미나가 먼저 녹아서, FAU 제올라이트의 함량이 많아지고 표면적도 넓어지며 산

점이 많아진다.

(2) 폐FCC 촉매를 알칼리로 처리하면 제올라이트 구조가 부서져서 표면적이 줄어들며, 무정형 실리카-알루미나가 생성되어 산점이 많아진다.

(3) 제올라이트 구조가 유지되도록 묽은 산으로 처리하면 폐FCC 촉매의 폐농업용 필름 분해반응에 대한 활성이 크게 높아진다. 1.0 N HCl 용액으로 처리하여 만든 AF(1.0) 촉매를 폐농업용 필름 10 g에 0.6 g 사용하면 410 °C에서 전환율이 90% 이상으로 높았다.

(4) 폐FCC 촉매를 묽은 알칼리로 처리하여도 분해반응에서 활성이 높아지지만, 구조가 부서져서 산 처리에 비해서는 활성 증진 효과가 작았다.

감 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 BK21 핵심육성 과제의 결과물로서 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, J. K., "Chemical Recycling Technologies for used Plastics," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **3**, 16-22(2000).
2. Park, T. W., Kang, H. J., Kim, Y. J. and Lee, C. G., "Study on the Biodegradable Aliphatic Polyester (III): Compatibility of Copolyesterethylene/EVA(VA15%) Blends," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 889-898(1994).
3. Garforth, A. A., Lin, Y. -H., Sharratt, P. N. and Dwyer, J., "Production of Hydrocarbons by Catalytic Degradation of High Density Polyethylene in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor," *Appl. Catal., A: General*, **169**, 331-342(1998).
4. Shim, J. -S., You, Y. S., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquefaction of Polyethylene Wax over Solid Acid Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, 465-468(1998).
5. Shim, J. -S., Kim, K. B., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquid-Phase Catalytic Cracking of Polyethylene Wax to Liquid over H-Beta Zeolite," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(3), 447-452(1998).
6. You, Y. S., Shim, J. -S., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquid-Phase Degradation of Polyethylene Wax over Mordenite Catalysts with Different Si/Al Molar Ratios," *Catal. Lett.*, **59**, 221-227(1999).
7. Park, D. W., Hwang, E. Y., Kim, J. R., Choi, J. K., Kim, Y. A. and Woo, H. C., "Catalytic Degradation of Polyethylene over Solid Acid Catalysts," *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 193-198(1999).
8. Suzuki, T. and Okuhara, T., "Change in Pore Structure of MFI Zeolite by Treatment with NaOH Aqueous Solution," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43**, 83-89(2001).
9. Jeong, S. W., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquid-Phase Degradation of HDPE over Acid-Treated Natural Zeolite Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(2), 157-162(2001).
10. Jeong, S. W., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquid-Phase Degradation of HDPE over Alkali-Treated Natural Zeolite Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 848-853(2001).
11. You, Y. S., Kim, J. -H. and Seo, G., "Liquid-Phase Catalytic Degradation of Polyethylene Wax over MFI Zeolites with Different Particle Sizes," *Polym. Degrad. Stabil.*, **70**, 365-371(2000).
12. Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," 4th Revised Ed.(2001).