

MCM-41을 이용한 LDPE-LLDPE-EVA 공중합체 혼합물의 접촉 열분해 반응에 미치는 Aluminium 첨가 효과

김민지 · 전종기[†] · 박영권* · 고영수 · 손정민**

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
*서울시립대학교 환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
**전북대학교 자원에너지공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2006년 11월 6일 접수, 2006년 12월 8일 채택)

Effect of Aluminium Addition to MCM-41 on Catalytic Cracking of an LDPE-LLDPE-EVA Copolymer Mixture

Min Ji Kim, Jong-Ki Jeon[†], Young-Kwon Park*, Young Soo Ko and Jung Min Sohn**

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Singwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

*Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Cheohnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

**Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University,

664-14, 1ga, Deokjin-dong, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received 6 November 2006; accepted 8 December 2006)

요 약

농업용 필름을 제조하는데 사용되는 EVA 공중합체, LDPE, LLDPE 혼합물의 접촉 열분해 반응에 있어서 MCM-41 촉매에 aluminium을 첨가가 생성물의 수율, 탄소 수 분포 등에 미치는 영향을 조사하였다. Aluminium은 direct 및 post 방법으로 첨가하였고, 열분해 반응은 액상 접촉과 기상 접촉 반응 결과를 비교하였다. Direct 또는 post 방법으로 aluminium이 첨가된 MCM-41에서 aluminium 첨가량이 증가할수록 Lewis 산점이 증가하여 전체 산점의 양이 증가하였는데 post 방법으로 제조된 촉매에서 산점의 양이 더 많이 증가하였다. 액상 접촉 반응에서 aluminium의 양이 증가하면 가벼운 탄화수소가 많이 생기는데, C₅-C₁₂ 범위의 탄화수소 생성에 Al-MCM-41-P 촉매가 더 효과가 컸다. 기상 접촉 반응에서는 Al-MCM-41-D와 Al-MCM-41-P사이의 차이가 액상 접촉 반응시보다 상대적으로 적게 나타났으나, 액상접촉 반응에 비해 C₁₃-C₃₂ 범위의 탄화수소가 크게 감소했음을 알 수 있다.

Abstract – The effect of aluminium addition to MCM-41 on product yield and carbon number distribution was investigated in the catalytic cracking of a polymer mixture, LDPE, LLDPE, and EVA copolymer, with a composition similar to that found in real agricultural film wastes. Al-MCM-41 catalyst synthesized by post-synthetic grafting method (Al-MCM-41-P) as well as Al-MCM-41 catalyst synthesized by direct sol-gel (Al-MCM-41-D). The catalytic cracking of polymer mixture was carried out in vapor phase contact as well as in liquid phase contact. The amount of acid sites increased with aluminium addition by post method as well as direct method, which was seemed to be due to Lewis acid sites. In liquid phase catalytic cracking, the yield of light hydrocarbon fraction increased with aluminium addition. The effect of aluminium addition on production of C₅-C₁₂ hydrocarbons over Al-MCM-41-P catalysts was greater than that over Al-MCM-41-D catalysts. In the case of vapor phase catalytic cracking, the effect of aluminium addition was smaller than that of liquid phase catalytic cracking. The selectivity to C₁₃-C₃₂ hydrocarbons was smaller in vapor phase catalytic cracking.

Key words: LDPE, LLDPE, EVA Copolymer, Cracking, MCM-41

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

1. 서 론

페플라스틱의 처리 방법으로는 매립, 소각, 재활용을 꼽을 수 있다. 그러나 페플라스틱의 물리·화학적 안정성으로 인해 매립에 의한 처리는 점차 금지되고 있는 추세이며, 소각은 다이옥신 등의 대기 오염물질 발생이 문제점으로 지적되고 있다. 재활용의 경우는 물질 재활용이 주로 이루어지고 있으나, 비교적 상품으로서의 가치가 떨어지는 재활용품의 질 때문에 수요창출의 어려움을 겪고 있다. 그러므로 페플라스틱이 가지는 자원으로로서의 가치를 최대한 활용할 수 있으면서도 환경부하가 적은 처리방법의 개발이 시급한 실정이다. 연료 또는 화학물질로서의 페플라스틱의 이용은 폐기물로부터 에너지회수의 가능성을 제공하는 매력적인 해결책이다. 페플라스틱의 열분해는 이 폐기물을 경제적으로 값비싼 탄화수소들로 변화시키는 중요한 역할을 할 수 있으며 그 생성물은 연료로서 또는 석유 화학 산업의 공급 원료로서 사용될 수 있다. 열분해 연구는 페플라스틱을 액체, 기체 탄화수소 및 고체 잔사물로 변환시키기 위한 효과적인 수단을 찾아내는데 노력을 기울여 왔다[1-3].

페플라스틱 중에서 폐 농업용 필름은 농촌에서 환경 문제로 대두되고 있다. 한국에서의 농업용 필름 생산량은 대략 100,000 톤/년인데 이 중 대부분은 농촌에서 폐 필름으로 버려진다. 이 필름의 수명은 태양 복사 및 산화 등에 의해 분해되기 때문에 1~2년에 불과하다. 그러므로 환경문제를 야기하지 않는 폐 농업용 필름 처리 방법의 개발은 필수적이다.

폐 농업용 필름의 환경 친화적 처리 기술로서 열분해에 대한 연구가 집중되고 있다. 열분해는 무산소 조건에서 유기물질이 외부에서 가해지는 열에 의해 환원·분해되는 공정으로 부가가치가 높은 기체, 액체, 고체부산물을 얻을 수 있으며 소각과 달리 2차 오염물질의 발생량이 적기 때문에 플라스틱 처리의 대안으로 꼽히고 있다[4]. 그러나 열분해는 흡열반응이므로 에너지 비용이 높고 생성물의 질이 균일하지 못하다는 단점을 가지고 있다[5]. 그로 인해 반응온도를 낮추고, 원하는 생성물을 선택적으로 수득하기 위한 목적으로 플라스틱의 촉매열분해가 도입 적용되기 시작하였다[5].

농업용 필름은 주로 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 그리고 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)으로 구성되어 있다. EVA 공중합체의 접촉 열분해는 지금까지 많은 관심을 받지 못했다. 최근에 몇몇 저자들은 EVA 공중합체를 포함하는 폴리머 혼합물의 열분해에 대한 연구결과를 보고하였다[6, 7].

본 연구는 농업용 필름을 제조하는데 사용되는 EVA 공중합체, LDPE, LLDPE 혼합물의 접촉 열분해 반응에 있어서 MCM-41, 촉매에 Al을 첨가했을 경우 기체 및 액상 생성물의 수율, 탄소 수 분포 등에 미치는 영향을 조사하는 것을 목적으로 한다. 용해된 고분자가 액상으로 고체 촉매와 직접 접촉하게 되는 형태의 반응(액상 접촉)과 고분자가 탄화수소 기체로 분해되어 후단에 설치된 고정층 반응기에서 고체촉매 입자들과 접촉하는 형태의 반응(기상 접촉)에서 촉매의 효과를 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

이 실험에 사용된 플라스틱 혼합물은 LDPE (BF500, $M_n = 20,000$, $M_w = 144,000$, Melt Index = 3.0 g/10 min, density = 0.92 g/cm³), LLDPE

(UF315, $M_n = 32,000$, $M_w = 175,000$, Melt Index = 1.0 g/10 min, density = 0.923 g/cm³), 그리고 EVA 공중합체(VS430, $(-CH_2-CH(O_2CCH_3)-)_x(-CH_2-CH_2-)_y$, 19.0 wt.% 비닐 아세테이트($M_n = 18,000$, $M_w = 115,000$, Melt Index = 2.5 g/10 min, density = 0.939 g/cm³))를 포함하며 현대 석유화학(주)로부터 제공 받았다.

본 연구에서 사용한 MCM-41과 그와 관련된 촉매를 제조하는 방법은 다음과 같다. 순수한 MCM-41은 CTABr 12.15 g과 증류수 140 g을 먼저 섞은 후 용액이 투명해지면 sodium silicate solution (Na/Si = 0.5) 50 g을 천천히 떨어뜨리며 섞어준다. 만든 용액을 24시간 동안 100 °C 오븐에 넣어 반응시킨 후 꺼내 식혀 50 wt%의 초산으로 pH 10을 맞추어 준 후 용액을 다시 2일간 반응시킨 후 꺼내 pH를 맞추는 작업을 2번 반복한다. pH 10 일 때 BET 표면적 결과가 좋고, 기공모양이나 크기가 가장 안정하기 때문이다. 그 후 증류수로 세척하여 여과하고 오븐에 24시간 건조 후 다시 에탄올로 세척하여 여과한 후 24시간 건조시켜 550 °C에서 4시간 정도 소성하여 완성한다.

Aluminium이 첨가된 MCM-41의 종류는 aluminium을 넣는 순서에 따라 post (P)와 direct (D)로 나뉜다. Post는 소성하기 전 에탄올 100 ml에 AlCl₃를 Si/Al 비에 따라 녹인 용액에 제조한 MCM-41을 넣어 24시간동안 저어주고 에탄올로 세척하며 여과하고 24시간 건조 후 550 °C에서 4시간 소성한 것이다. 이렇게 제조한 촉매는 Al-MCM-41-P라 표기 하고 뒤에 부가되는 숫자는 Si/Al의 비를 의미한다. Direct를 만드는 과정은 처음에 NaAlO₂를 Si/Al 비에 따라 첨가하여 나머지 방법은 같게 제조하는 것이다. Si/Al 비에 따른 촉매의 특성이 다르므로 각각 Si/Al의 비가 60, 30, 15인 Al-MCM-41-D 촉매를 제조하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

암모니아 승온 탈착 실험(NH₃-TPD)은 Micromeritics 2900 TPD 장치에서 실행되었다. 샘플을 실온으로부터 550 °C 까지 분당 15 °C의 가열속도로 헬륨 흐름(50 ml/min) 하에서 퍼지하였다. 550 °C에서 한 시간 동안 유지한 후 100 °C로 냉각하였다. 이 온도에서 암모니아를 30분 동안 흡착시킨 후 2시간 동안 헬륨을 흘려서 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 분당 15 °C의 승온 속도로 550 °C까지 온도를 증가시키면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

촉매들의 표면적 측정 실험(BET)은 micromeritics의 ASAP 2010 장치에 의해 실행되었다. 촉매를 건조시킨 후 0.3 g의 시료를 장착시켰다. 5시간동안 250 °C 및 진공 하에서 퍼지한 후, 액체질소 온도에서 흡착 기체로 질소를 흘려주어 질소 흡착-탈착 등온선과 BET 표면적을 얻었다.

촉매의 결정성을 XRD에 의해 확인하였다. XRD는 Cu K α 복사 에너지를 사용하는 Rigaku D/MAX-II를 사용하여 얻었다. 촉매의 산점 분석을 위해 FT-IR(PERKIN ELMER)을 사용하였다. 분석하고자 하는 촉매 0.013 g을 고압을 주어 하나의 펠렛을 만들고 진공 상태에서 background를 찍은 후 저장한 후 장치를 열어 만들어 놓은 촉매를 넣고 상온에서 샘플을 찍고 저장한다. 온도를 350 °C까지 올린 후 IR 스펙트럼을 얻은 후, 온도를 35 °C까지 내린다. 피리딘을 일정량 흘려주어 30분간 흡착시킨 후 진공상태로 30분간 유지한 다음 온도를 올리면서 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C에서 각각 IR 스펙트럼을 얻었다.

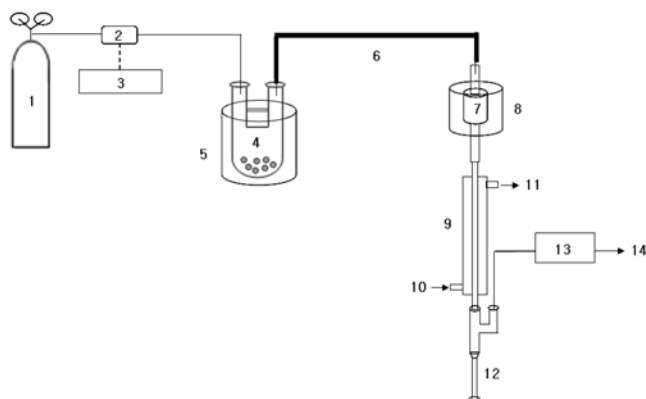


Fig. 1. Experimental set-up for catalytic pyrolysis (vapor phase contact).

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Nitrogen | 8. Furnace |
| 2. MFC sensor | 9. Condenser |
| 3. MFC read-out | 10. Cooling water-In |
| 4. Pyrolysis reactor | 11. Cooling water-Out |
| 5. Furnace | 12. Liquid product |
| 6. Heating line | 13. Gas flow Meter |
| 7. Fixed bed reactor | 14. Gas product |

2-3. 반응기

접촉 열분해는 1기압의 질소 흐름 하에서 반회분식 파이렉스 반응기에서 수행되었다. 반응기 외부에 전기 가열로를 장착하였다. 고분자 열분해에 고체 촉매의 성능을 조사하기 위하여 고분자와 촉매들이 접촉하는 형태를 2가지로 나누어 비교하였다. 첫 번째는 용해된 고분자가 액상으로 고체 촉매와 직접 접촉하게 되는 형태(액상 접촉)이고, 두 번째는 고분자가 탄화수소 기체로 분해된 후에 후단에 설치된 별도의 고정층 반응기에서 고체촉매 입자들과 접촉하는 형태(기상 접촉)이다(Fig. 1).

2-4. 반응과정

촉매 0.5 g과 고분자 5 g을 반응기 안에 넣고 완전히 혼합한 후, 반응온도까지 분당 20 °C의 속도로 가열하고 1시간 동안 일정하게 유지하였다. 반응 온도에서 가스 생성물은 질소 흐름에 의해 반응기로부터 유출되었다. 생성된 기체 혼합물은 냉각 장치에 의해 응축되어 액체와 기체로 분리되었다. 액체는 응축기의 하부에 모여져서 무게를 측정하였다. 기체 생성물은 기체 백에 모아졌으며 기체의 유량은 유량계로 측정하였다. 열분해 전환율은 처음에 넣은 고분자 혼합물의 무게 대비 포집된 기체와 액체 생성물의 무게로 정의되었다.

2-5. 생성물 분석

기체 생성물은 capillary column (HP-plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 50 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)과 FID가 장착된 영린-M600D 기체 크로마토그래피에 의해 분석되었다. 액체 생성물은 capillary column (HP-5, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)과 FID가 장착된 Agilent-6890 기체 크로마토그래피에 의해 분석되었다. 액체 생성물의 정량 및 정성분석은 capillary column (HP-5, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)과 FID가 장착된 Shimadzu GC-2014 및 capillary column (HP-5, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)이 장착된 GC-MS(HP 5973)를 사용하였다.

Table 1. BET surface area of catalysts

Catalysts	BET surface area (m^2/g)
MCM41	932.7
Al-MCM41-D-60	875.4
Al-MCM41-D-30	1183.0
Al-MCM41-D-15	937.5
Al-MCM41-P-60	966.4
Al-MCM41-P-30	922.4
Al-MCM41-P-15	997.8

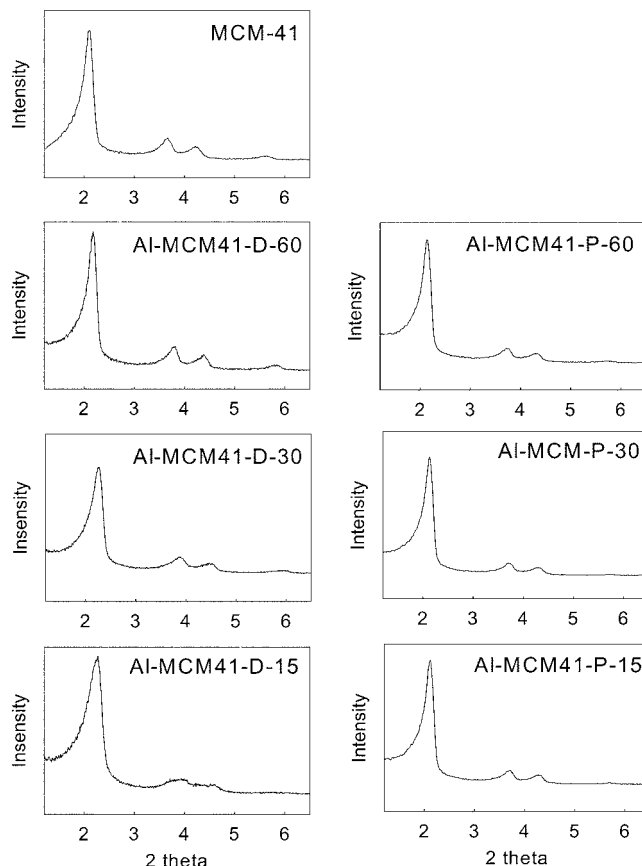


Fig. 2. XRD patterns for the catalysts.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매특성 분석

본 연구에서 제조하여 사용한 촉매의 BET 표면적을 Table 1에 나타내었다. MCM-41과 알루미늄이 첨가된 촉매들의 표면적은 875 부터 1183 범위에 있는데 기존에 알려진 MCM-41 촉매들의 표면적과 유사하다[8-10]. Aluminium을 direct 또는 post로 첨가한 촉매의 경우, aluminium의 첨가량에 따라 BET 표면적의 변화는 뚜렷한 경향을 찾을 수 없었다.

Fig. 2에 본 연구에서 제조한 MCM-41과 알루미늄이 첨가된 촉매들의 XRD 결과를 나타내었다. XRD 패턴에는 $2\theta = 2, 3.8, 4.3, 5.9$ 부근에 3개의 피크를 관찰 할 수 있는데, 각각 (100), (110) 및 (200) 피크에 해당한다[10]. Aluminium이 direct로 첨가된 MCM-41 촉매에서는 aluminium의 양이 증가 할수록(110) 및 (200) 피크의 크

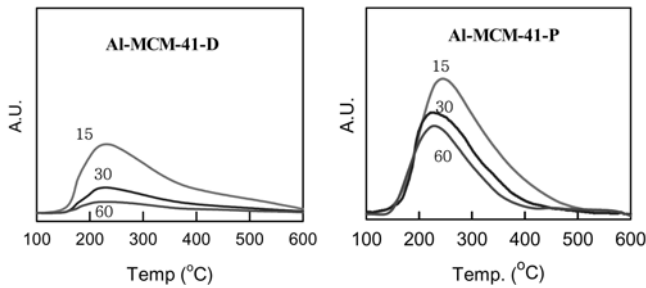


Fig. 3. Effect of aluminium addition on NH_3 temperature programmed desorption over MCM41.

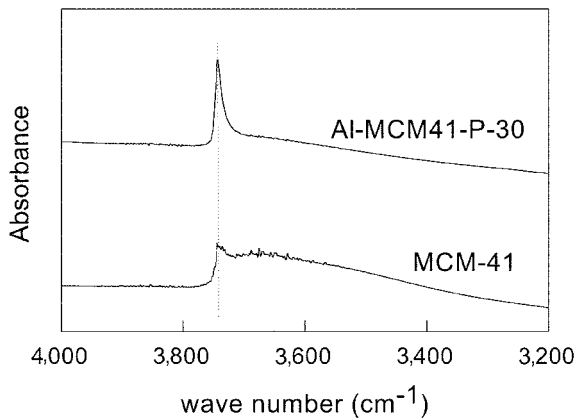


Fig. 4. Effect of aluminium addition on FT-IR spectra MCM41 (350 °C, 10^{-3} torr).

기가 약간씩 감소하고 있는데 이는 aluminium이 골격의 구조에 도입된 후에 규칙적인 메조 기공 구조가 약간 붕괴되었음을 의미한다. 그러나 aluminium이 post로 첨가된 MCM-41 촉매에서는 aluminium의 양이 증가 하여도 (110) 및 (200) 피크의 크기가 변함이 없으며, 이로부터 post로 aluminium이 첨가된 촉매는 메조 기공 구조가 그대로 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 aluminium이 첨가된 MCM-41촉매들의 암모니아 승온탈착 실험(NH_3 -TPD) 결과이다. 암모니아 승온탈착 곡선에서 산점의 양과 산 세기에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 3의 모든 촉매에 대해서 250 °C 부근에서 피크가 관찰되는데 이는 약한 산점에 흡착된 암모니아를 의미한다[12, 13]. 또한 피크의 최대점의 온도가 거의 비슷하여 산 세기의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 피크의 크기와 면적으로부터 산점의 양을 비교해보면 aluminium이 direct로 첨가된 촉매보다 post로 첨가된 촉매가 산점의 양이 더 많은 것을 알 수 있다. Aluminium의 첨가량이 증가할수록 산점의 양이 증가하는데 direct 및 post 촉매 둘 다 같은 경향을 보인다.

Fig. 4는 350 °C에서 얻은 -OH group의 IR 스펙트럼인데, MCM-41과 Al-MCM-41-P-30 촉매 둘 다 3,743 cm^{-1} 의 피크가 있는데 이 피크는 isolated Si-OH group에 해당한다[14]. 한편 MCM-41은 3,600~3,700 cm^{-1} 사이에 넓은 폭의 밴드를 보이는 반면에 Al-MCM-41-P-30에서는 이 밴드가 보이지 않는다. 문헌에 의하면 이 밴드는 geminal-type 또는 associated-type silanol group으로 볼 수 있다[14]. 알루미늄이 첨가되면 이러한 밴드가 감소하는 것을 볼 수 있다.

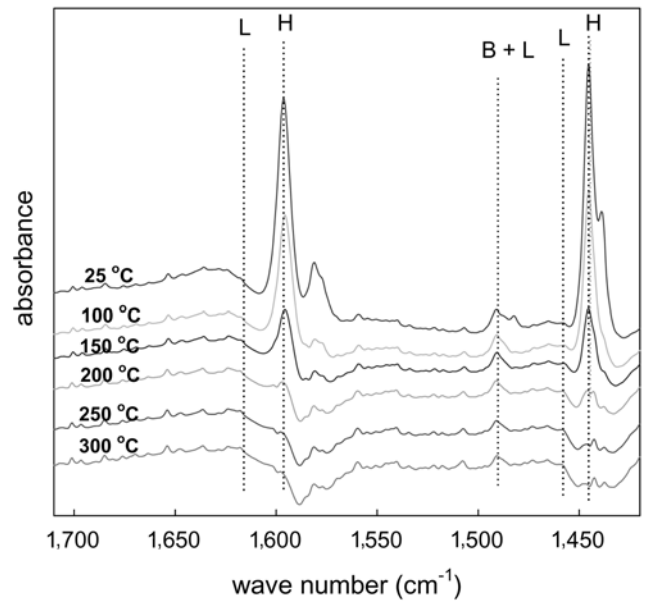


Fig. 5. Effect of desorption temperature on FT-IR spectra of adsorbed pyridine over Al-MCM41-P-30 (150 °C, 10^{-3} torr).

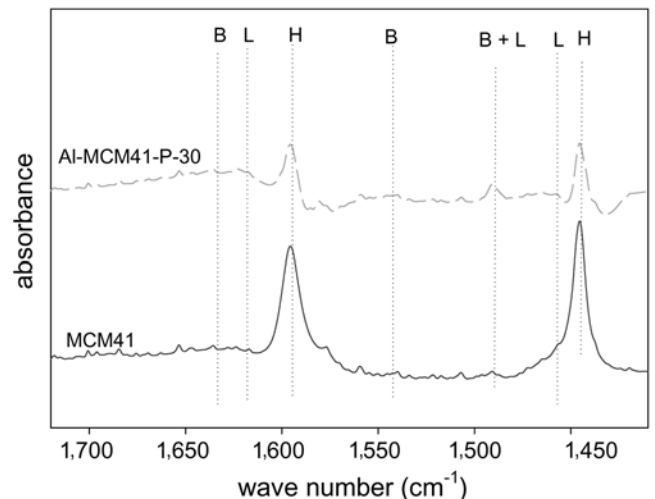


Fig. 6. Effect of aluminium addition on FT-IR spectra of adsorbed pyridine over MCM41 (150 °C, 10^{-3} torr).

Table 2. Effect of aluminium addition to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by liquid phase contact

Catalyst	Yield (wt%)			
	$\text{C}_1\sim\text{C}_4$	$\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$	$\text{C}_{13}\sim\text{C}_{32}$	Residue
-	18.8	21.3	58.3	1.5
MCM41	11.6	44.0	42.6	1.6
Al-MCM41-D-60	15.3	53.1	31.2	0.4
Al-MCM41-D-15	21.8	42.9	34.7	0.6
Al-MCM41-P-60	10.7	71.8	17.1	0.4
Al-MCM41-P-30	8.5	79.7	10.6	1.2
Al-MCM41-P-15	18.9	71.2	9.9	0.0

Feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g

Catalyst/polymer: 1/10

Pyrolysis temperature: 460 °C

Table 3. Effect of aluminium addition to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by vapor phase contact

Catalyst	Yield (wt%)			
	C ₁ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₂	C ₁₃ ~C ₃₂	Residue
-	18.7	21.2	58.2	1.5
MCM41	11.6	44.0	42.6	1.6
Al-MCM41-D-60	21.0	70.5	6.6	2.0
Al-MCM41-D-30	31.4	60.7	8.0	0.0
Al-MCM41-D-15	56.8	34.9	5.7	2.6
Al-MCM41-P-60	10.3	73.8	12.9	3.2
Al-MCM41-P-30	31.2	59.3	8.3	1.2
Al-MCM41-P-15	24.4	71.1	3.8	0.8

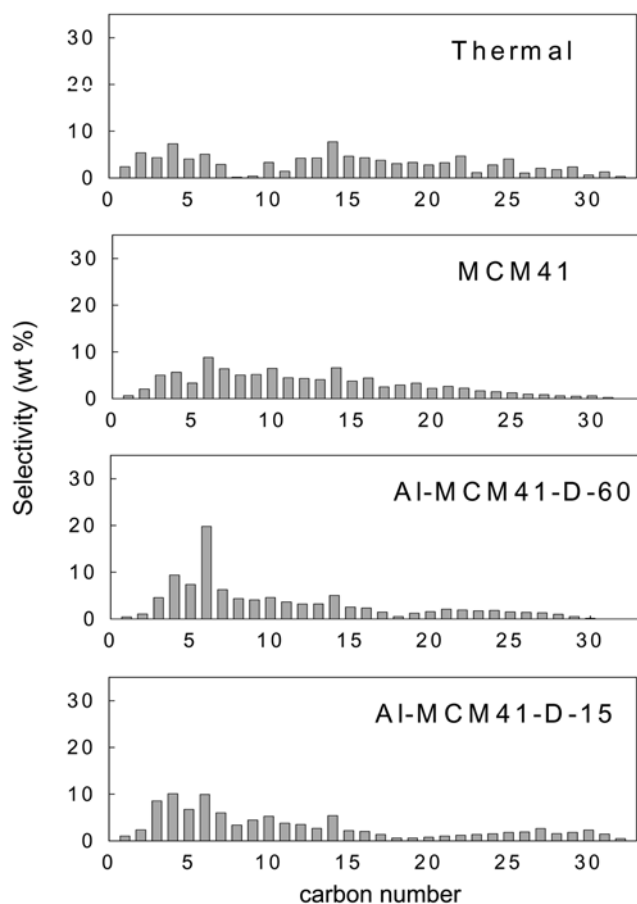
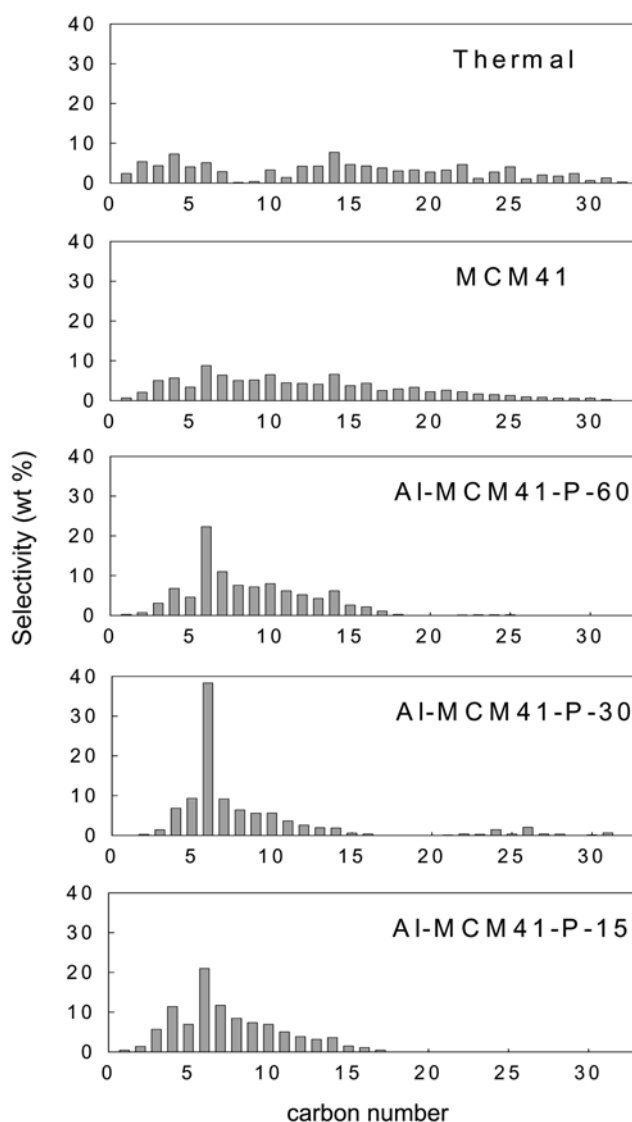
Feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g

Catalyst/polymer: 1/10

Pyrolysis temperature: 460 °C

Fixed catalyst bed temperature: 500 °C

Fig. 5는 Al-MCM-41-P-30 촉매위에 pyridine을 흡착 시킨 후, 진공 상태에서 온도를 올려가면서 얻은 FT-IR 스펙트럼이다. 상온의 스펙트럼을 보면 1,445와 1,596 cm⁻¹에서 큰 피크를 관찰할 수 있는데 이 피크는 온도가 증가하면 현격하게 감소한다. 따라서 이 피크는 silanol group에 수소결합된 피리딘(H)을 나타낸다고 할 수 있다[15]. 한편 Lewis 산점에 해당하는 피크(L)는 온도를 300 °C까지

**Fig. 7. Effect of aluminium addition (direct) to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by liquid phase contact (feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g; catalyst/polymer: 1/10; pyrolysis temperature: 460 °C).****Fig. 8. Effect of aluminium addition (post) to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by liquid phase contact (feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g; catalyst/polymer: 1/10; pyrolysis temperature: 460 °C).**

올려도 큰 변화를 보이지 않는다. Fig. 6은 150 °C에서 얻은 피리딘 IR(Py-IR) 스펙트럼 결과이다. MCM-41 촉매에서는 B산점과 L산점이 거의 관찰되지 않는다. Al-MCM-41-P-30의 경우는 약한 산점(H)은 감소하고, L산점이 증가한 것을 알 수 있다. 이 결과와 NH₃ TPD 결과를 종합하면 MCM-41에 aluminium을 첨가하면 Lewis 산점이 증가하는 것을 알 수 있다.

3-2. 열분해 반응

촉매가 EVA 공중합체, LDPE, LLDPE 혼합물의 접촉 열분해 반응 생성물 분포에 미치는 영향을 Table 2와 3에 나타내었다. 플라스틱과 촉매와의 액상접촉열분해 실험 결과인 Table 2에서 보듯이, 촉매를 첨가한 열분해 반응에서는 휘발유의 조성과 유사한 유분인 C₅-C₁₂ 범위의 탄소화합물의 수율이 증가함을 알 수 있다. 특히 aluminium이 post로 첨가한 촉매인 Al-MCM-41-P가 direct로 Al을 도입한 Al-

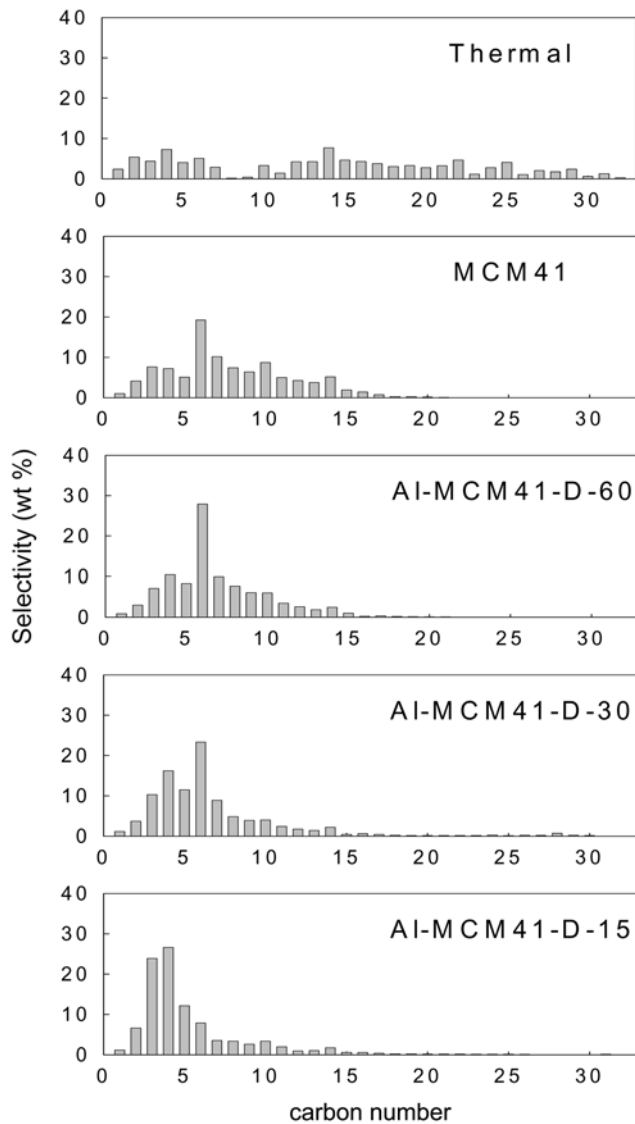


Fig. 9. Effect of aluminium addition (direct) to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by vapor phase contact (feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g; catalyst/polymer: 1/10; pyrolysis temperature: 460 °C; fixed catalyst bed temperature: 500 °C).

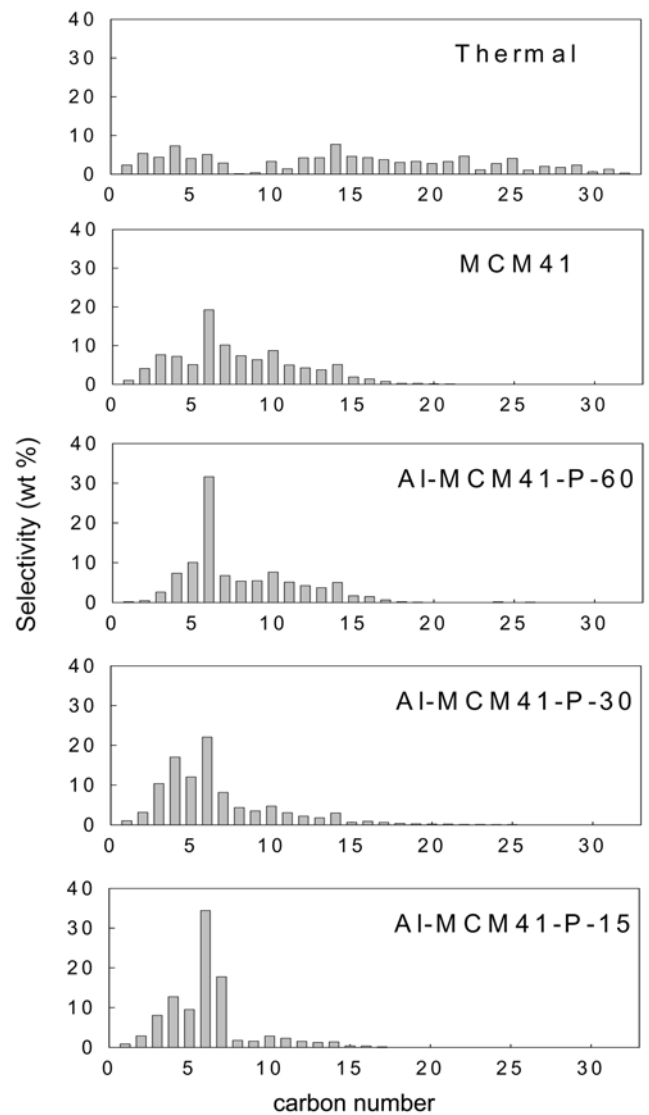


Fig. 10. Effect of aluminium addition (post) to MCM-41 on product distributions of polymer mixture pyrolysis by vapor phase contact (feed: LDPE 1.25 g, LLDPE 1.25 g, EVA copolymer 2.5 g; catalyst/polymer: 1/10; pyrolysis temperature: 460 °C; fixed catalyst bed temperature: 500 °C).

MCM-41-D에 비해 C_5 - C_{12} 범위의 탄소화합물을 더 많이 생성하였다. Fig. 7과 Fig. 8에는 각각 Al-MCM-41-D 및 Al-MCM-41-P 촉매에서의 생성물 분포를 탄소수 기준으로 표시하였다. Aluminium의 양이 증가하면 탄소 수가 적은 가벼운 탄화수소가 많이 생기는데, Al-MCM-41-D보다 Al-MCM-41-P 촉매에서 그 효과가 더 크게 나타난다. 이러한 결과는 NH_3 -TPD 및 Pyridine-IR 분석 결과로부터 알 수 있었던 바와 같이 Al-MCM-41-P가 Al-MCM-41-D보다 산점의 양이 더 많아지기 때문으로 해석할 수 있다.

Table 3, Fig. 9, 및 Fig. 10은 플라스틱이 열 분해된 후에 증기상 태로 촉매와 기상접촉을 한 실험 결과이다. 기상 접촉 시에는 Al-MCM-41-D와 Al-MCM-41-P사이의 차이가 액상 접촉 반응시보다 상대적으로 적게 나타났다. 그러나 액상접촉 때에 비해 C_{13} - C_{32} 범위의 탄화수소가 크게 감소했음을 알 수 있다. 특히 Al-MCM-41-D의 경우 그 차이가 더욱 현저하였다. Al-MCM-41-P의 경우 Al-MCM-41-D

보다 상대적으로 외표면에 산점이 많이 존재할 가능성이 크기 때문에, 액상접촉에서는 -P가 더 높은 분해 활성을 나타내는 것으로 여겨진다. 반면 기상 접촉에서는 이미 분해된 크기가 작은 올리고머들이 촉매와 접촉하기 때문에 기공 안의 산점에 쉽게 접촉할 수가 있게 되고 따라서 그 차이가 적어지는 것으로 여겨진다.

한편 Fig. 7-10에서 보듯이 Si/Al 비를 감소시키면 저분자량의 화합물이 더 생성됨을 알 수 있다. 이는 Al의 양을 증가시키면 산점의 수가 증가되어 분해반응을 더욱 더 촉진시키기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

Direct 또는 post 방법으로 aluminium이 첨가된 MCM-41에서 aluminium 첨가량이 증가할수록 Lewis 산점이 증가하여 전체 산점의 양이 증가하였는데 post 방법으로 제조된 촉매에서 산점의 양이

더 많이 증가하였다. 액상 접촉 반응에서 aluminium의 양이 증가하면 가벼운 탄화수소가 많이 생기는데, Al-MCM-41-D보다 Al-MCM-41-P 촉매에서 그 효과가 더 크게 나타나며, C₅-C₁₂ 범위의 탄화수소 합물의 생성에 Al-MCM-41-P 촉매가 더 효과가 컸다. 기상 접촉 반응에서는 Al-MCM-41-D와 Al-MCM-41-P 사이의 차이가 액상 접촉 반응시보다 상대적으로 적게 나타났으나, 액상접촉 반응에 비해 C₁₃-C₃₂ 범위의 탄화수소가 크게 감소했음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 공주대학교 자체학술연구비의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- Sharratt, P. N., Lin, Y. H., Garforth, A. A. and Dwyer, J., "Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(12), 5118-5124(1997).
- Kim, S. S. and Kim, S., "Pyrolysis Characteristics of Polystyrene and Polypropylene in a Stirred Batch Reactor," *Chem. Eng. J.*, **98**(1-2), 53-60(2003).
- Faravelli, T., Pincioli, M., Pisanol, F., Bozzano, G., Dente, M. and Ranzi, E., "Thermal Degradation of Polystyrene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**(1), 103-121(2001).
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M. and Gallo, M. G., "Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading-regenerating Cycles," *Fuel*, **80**(1), 17-26(2001).
- Dao, L. H., Haniff, M., Houle, A. and Lamothe, D., In: Soltes and T. A. Milne (Eds), *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading*, ACS Symposium Series 376, Washington DC, 329-341(1998).
- Takuma, K., Uemichi, Y. and Ayame, A., "Product Distribution From Catalytic Degradation of Polyethylene over H-gallosilicate," *Appl. Catal. A: General*, **192**(2), 273-280(2000).
- Park, Y. K., Kim, J. S., Jeon, J. K., Lim, J. E., Kim, J. M. and Yoo, K. S., "A Kinetic Study of Catalytic Degradation of Linear Low Density Polyethylene By MCM-41 Preparation Method," *Polymer(Korea)*, **29**(2), 122-126(2005).
- Park, Y. K., MS Thesis, KAIST(1994).
- Park, H. J., Jeon, J. K., Yim, J. H., Dong, J. I., Yoo, K. S. and Park, Y. K., "Catalytic Degradation of Polyethylene by Al-MCM-4," *J. Ind. Eng. Chem.*, in press (2007).
- Kim, J. M., Ko, C. H. and Ryoo, R., "Catalytic Activities of Mesopores Molecular Sieve, MCM-41 : Hydrogenolysis and Partial Oxidation," *Appl. Chem. Eng.*, **2**(1), 1137-1140 (1996).
- Lee, S. H., Lee, D. K. and Park, S. G., "Synthesis and Characterization of MCM-41 Type Aluminosilicates," 2003 Annual Summer Conference, The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 1231-1234(2003).
- Kim, J. H. and Niwa, M., "Synthesis and Solid Acidic Property of MCM-41 Mesoporous Material," *J. Res. Inst. Catal.*, **18**(1), 45-53 (2003).
- Chon, H. and Seo, G., *Int. Catal.*, 4th ed., Hanrimwon Publishing Co., Seoul(2002).
- Song, S. K., Wang, Y. and Ihm, S. K., "Effect of Lanthanum Addition on the Thiophene Hydrodesulfurization Activity over Al-MCM-41 Supported Molybdenum Catalysts," *Catal. Today*, **111**(3-4), 194-198(2006).
- Chakraborty, B. and Viswanathan, B., "Surface Acidity of MCM-41 by in situ IR Studies of Pyridine Adsorption," *Catal. Today*, **49**(1-3), 253-260(1999).