

## Si, P, Mg로 개질된 HZSM-5 촉매상에서 폐플라스틱(HDPE) 재활용을 위한 분해반응

유의연 · 김상채<sup>†\*</sup>

전남대학교 촉매연구소 · \*목포대학교 환경교육과

(2006년 5월 30일 접수, 2006년 9월 28일 채택)

### Decomposition of HDPE over HZSM-5 Catalyst Modified with Si, P and Mg for Recycle of Waste Plastics

EuI Yeon Yu · Sang Chai Kim<sup>†\*</sup>

Research Institute of Catalysis, Chonnam National University · \*Department of Environmental Education, Mokpo National University

**ABSTRACT** : Catalytic decomposition over HZSM-5 was carried out in semi-batch reactor to recover gasoline from waste plastics(HDPE). To enhance the liquid yield with a molecule range of gasoline, the properties of catalytic decomposition were investigated over a commercial Si/ZSM-5 catalyst and HZSM-5 catalysts modified with P and Mg. Optimum loadings of P and Mg on HZSM-5 were 0.5 wt% and 2.0 wt%, respectively, based on conversion and liquid yield. NH<sub>3</sub>-TPD profile indicated that strong and weak acid sites totally decreased in P loading on HZSM-5 catalyst, strong acid sites moderately decreased and weak acid sites sharply reduced in Mg loading on HZSM-5 catalyst. In the case of Si/ZSM-5 catalyst, all acid sites almost disappeared, subsequently, catalytic decomposition significantly decreased, and little liquid product was produced. When HZSM-5 catalyst was modified with P and Mg, the carbon distribution of liquid product was shifted to lower carbon number and its all components was within a molecular range of gasoline(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>). Especially, over Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 catalyst, 55.8% of liquid yield with 100% of a molecular range of gasoline, was obtained at 400°C, suggesting it as a promising catalyst for recycle of waste plastics.

**Key Words** : Waste Plastics, Recycle, Pyrolysis, Catalytic Decomposition, Gasoline

**요약** : 반회분식 반응기를 이용하여, 폐 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로부터 가솔린을 제조하기 위하여 HZSM-5 촉매상에서 분해반응을 수행하였다. HZSM-5 촉매상에서 가솔린 분자 범위의 액상수율을 증가시키기 위하여 시판용의 Si/ZSM-5 촉매와, 인과 마그네슘을 HZSM-5 촉매에 첨가한 촉매를 사용하여 접촉분해반응 특성을 조사하였다. HZSM-5에 인과 마그네슘을 지지한 경우, 최적 지지량은 각각 0.5 wt%와 2.0 wt%이었다. 암모니아 TPD 실험 결과에서 인을 지지 시켰을 때는 강산점과 약산점이 전체적으로 크게 감소하였으며, 마그네슘을 지지 시켰을 때는 강산점은 완만하게 감소하였고 약산점은 크게 감소하였다. Si/ZSM-5 촉매에서는 산점은 거의 사라졌으며, 분해반응도 크게 감소하여 액상생성물이 거의 생성되지 않았다. 액상생성물의 탄소수 분포는 인과 마그네슘이 지지되었을 때 탄소수가 낮은 쪽으로 이동되었고 성분의 100%가 가솔린 범위(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)에 분포되어 있었다. Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매는 반응온도 400°C에서 액상 수율이 55.8%이었으며, 생성물의 분포가 100% 가솔린 범위에 있어서 유망한 촉매로 나타났다.

**주제어** : 플라스틱폐기물, 재활용, 열분해반응, 촉매분해반응, 가솔린

## 1. 서론

플라스틱 폐기물은 무게에 비하여 부피가 크고 분해가 어려운 특성 때문에 환경문제를 유발시킬 수 있으므로 폐기물 처리와 관련한 법규상의 규정강화와 이에 대한 엄격한 시행을 요구하는 시민 단체 등의 압력이 점차 증가하고 있다.

플라스틱은 주로 탄소와 수소로 이루어져 있으므로, 다시 분해하여 석유화학공업의 원료로 사용하는 것이 가장 바람직하다.<sup>1~3)</sup> 화학 물질로 회수하는 것은 이론적으로는 매우 타당하지만, 분해하는데 드는 비용이 원유에서 생산하는 비용

보다 더 많아지면 경제적 가치가 없게 된다. 생성물의 종류 역시 공정의 경제성 판단에 중요하다. 기체가 주생성물이면 포집하는데 경비가 많이 들고 다른 공정과 연계시켜 운영하여 한다. 탄소수가 많은 고비점 혼합물은 다시 개질 등의 조작을 거쳐야 하므로, 탄소수가 5에서 11정도의 액체로 분해시키는 방법이 적절하다.<sup>4~6)</sup> 폐플라스틱의 열분해공정을 분류해보면 약 400~500°C의 비교적 저온영역에서 분해하여 오일의 회수를 목적으로 하는 유화공정과 약 600~900°C의 고온에서 분해하여 가스회수를 목적으로 하는 가스화 공정으로 구분할 수 있다.<sup>7)</sup> 최근에 반응 온도를 낮추면서, 생성물의 품질을 높이기 위한 방안으로 촉매에 의한 접촉 분해 공정에 관심이 높아지고 있으나, 폐플라스틱의 종류에 따른 반응성의 차이와 촉매의 활성저하 등 실용화에는 아직 어려움이 있다.<sup>8)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: gikim@mokpo.ac.kr  
Tel: 061-450-2781

Fax: 061-450-2780

Songip 등<sup>4,5)</sup>은 실제 실용화를 위해 폴리에틸렌을 일차로 열분해하고 이차로 촉매분해를 하는 하이브리드 반응시스템을 제시하였다. 촉매는 ZSM-5와 Y-type 제올라이트 등의 제올라이트 계열의 고체산 촉매를 이용하였다. ZSM-5 제올라이트의 구조는 기본구조인 5각형 고리의 단면들이 Z축 방향으로 연결되어 확장하면서 3차원적 골격의 구조를 이룬다. 세공은 10개의 산소원자고리로 되어 있으며, 두 개의 세공이 교차되는 구조를 갖고 있다.<sup>9)</sup> 구부러진 모양의 세공 길이는 탄소 수가 12인 탄화수소와 비슷하여, 이보다 긴 탄화수소가 세공내에 들어가기도 어렵고, 세공내에서 탄소수가 12 이상인 선형 탄화수소가 생성되기 어렵다. 따라서 탄소 침적의 원인이 되는 긴 탄화수소가 생성되지 않으므로, 다른 제올라이트에 비해 탄소 침적에 의한 활성저하가 매우 느리다는 장점이 있다. 그러나 ZSM-5촉매는 세공이 작아 기상 생성물이 많이 생성되고, 또한 Si/Al비가 낮을수록 기상생성물이 많이 생성되어 액상 수율이 상당히 낮은 것으로 알려져 있으므로,<sup>4)</sup> 탈알루미늄 처리나 세륨(Ce)으로 외표면 산점을 감소시켜 액상 수율을 높이려는 연구가 진행되고 있다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 HZSM-5 촉매상에서 폐 HDPE의 액체연료로의 적용성 연구를 위하여 HDPE를 이용하여 전화율을 검토하였다. 특히, 액상 수율을 높이기 위하여 실리콘(Si)이 지지된 상용촉매와 HZSM-5에 마그네슘(Mg)과 인(P)을 지지시킨 촉매의 촉매능, 생성물의 분포 그리고 촉매의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료와 촉매

본 연구에 사용한 시료는 HDPE(호남석유화학 製品)로서 분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatography, Waters Co. GPC-150)로 측정하였으며 분자량( $M_w$ )은 416,400이었다.

촉매는 N.E. Chemcat사에서 구입한 HZSM-5(Si/Al = 31.8)와 Si/ZSM-5를 사용하였다. 그리고 인(P)이 지지된 HZSM-5와 마그네슘(Mg)이 지지된 HZSM-5는 실험실에서 제조하였다. 인과 마그네슘이 지지된 HZSM-5는 증류수에 sodium dibasic phosphate(Shinyo pure chemical, >98%)와 magnesium nitrate(Yakuri pure chemical, >99.0%)를 각각 탈이온수에 용해한 후 HZSM-5를 넣어 증발 건조법으로 제조하였다. 건조된 촉매는 80℃에서 10시간 건조 시킨 후, 최종적으로 540℃까지 3℃/min으로 승온하고 공기 분위기하에서 4시간 동안 소성시켰다.

촉매의 산 특성을 조사하기 위하여 암모니아 승온탈착(temperature programmed desorption : TPD)을 이용하였다. 촉매 0.2 g을 외경이 1/4" 스테인레스 스틸관 반응기에 넣고 헬륨 기류중에서 500℃로 3시간 가열 배기한 후 80℃까지 냉각시켰다. 80℃에서 암모니아를 주입하여 충분히 흡착시키고 헬륨 유량을 280 cc/min으로 증가시켜 흡착된 암모니아가 제거되도록 2시간 이상 흘려주었다. 그후 80℃에서 600℃까지 12℃/min로 승온 시키면서 암모니아의 승온 탈착곡선을 얻

었다. BET 표면적은 통상적인 부피 흡착량 측정장치(Quantachrome Co. Autosorb)로 액체질소온도에서 얻은 질소 흡착등온선으로부터 계산하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

반응장치는 전보<sup>11)</sup>에서와 같은 반회분식 반응기를 사용하였다. 500 mL pyrex 반응기에 시료(HDPE) 20 g과 촉매 0.5 g을 넣고 질소를 통과시켜 산소를 제거한 후, 40 cc/min 유량의 질소 분위기 하에서 반응온도로 30분간 승온하고, 100 분간 반응을 진행하여 생성물을 얻었다. 촉매분해는 360℃, 380℃, 400℃ 그리고 420℃의 온도에서 수행하였다. 정확한 반응온도를 유지하기 위하여 열전대는 시료 속에 삽입된 상태로 유지시켰다. 분해 생성물은 순환항온조(Fisher scientific, pittsburgh PA)를 이용하여 -5℃에서 액화시키고, 액화되지 않은 기상생성물의 양은 습식 가스미터(Sinagawa, W-NK)로 측정하였다. 반응기에서 냉각기로 이르는 연결관은 생성물의 응축을 막기 위하여 열선으로 감아 가열하였다. 기체 생성물은 테프론 시료 주머니로 모아서 Porapak Q 칼럼이 장착된 가스크로마토 그래프(Shimadzu, GC-8A)를 사용하여 탄소수 별로 분석하였다. 포집된 액상 생성물은 길이 30 m의 capillary 칼럼이 장착된 GC/MS(Shimadzu, QP5050)를 사용하여 탄소수 별로 분석하였다. 각 컬럼에서의 분석 예를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 반응이 끝난 후 반응기 내에 남아 있는 미반응 잔류물(Residue)과 포집된 액상 생성물의 질량을 측정하여 물질수지를 계산하였다. 액상 수율은 공급된 시료 20 g 중 액상 생성물로 전화된 무게의 비로 정의하였다. 총괄 전화율은 시료 20 g당 미반응 잔류물의 무게를 뺀 무게의 비로 나타내었다.

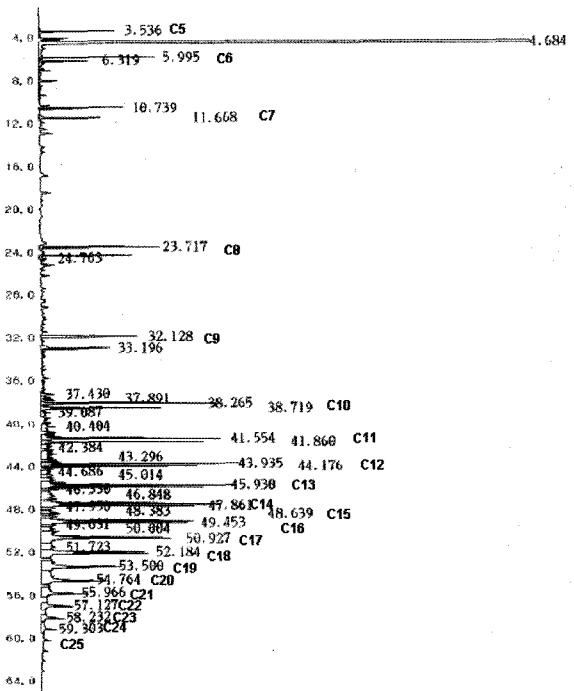


Fig. 1. Typical gas chromatogram of the liquid products.

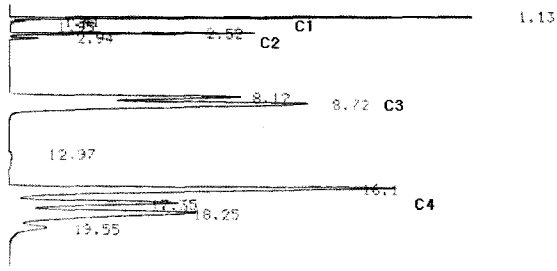


Fig. 2. Typical gas chromatogram of the gaseous products.

Table 1. Physicochemical properties of the catalyst

Property	Catalyst	HZSM-5
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio		31.8
BET Surface area [m <sup>2</sup> /g]		320
Pore size (Å)		5.3 - 5.6
Total acidity [mmol NH <sub>3</sub> /g-cat]		1.9807

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 인, 마그네슘, 실리콘 지지체에 따른 영향

촉매분해는 촉매표면에서 형성된 중간체를 거쳐 분해되기 때문에 촉매활성을 유지하고 생성물 분포를 제어하기 위하여 적절한 촉매 선택과 운전기술이 필요하다.<sup>12,13)</sup> Table 1에 HZSM-5 촉매의 물리화학적 특성을 나타내었다.

HZSM-5 촉매의 산량은 1.9807 mmol NH<sub>3</sub>/g-cat이었다. HZSM-5 촉매에 인을 첨가하면 산점이 감소하는 것으로 알려져 있어서,<sup>14-16)</sup> 인의 지지량을 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% 그리고 4.0 wt%로 달린 HZSM-5 촉매의 반응 특성을 조사하였다.

Fig. 3에 반응온도 420°C와 최종반응시간(100분)에서 HDPE의 인의 지지량에 따른 전환율과 액상수율을 나타내었다. 인이 지지되지 않은 HZSM-5 촉매의 전환율과 액상수율은 각각 99.7%와 40.1%이었다. 인의 지지량이 0.5 wt%일 때 전환율은 변화하지 않았으나 액상수율은 53.5%로 증가하였다. 그러나 인의 지지량이 1.0 wt%일 때는 전환율과 액상수율은 각각 61.2%와 41.9%이었으며, 지지량이 2.0 wt% 이상일 때

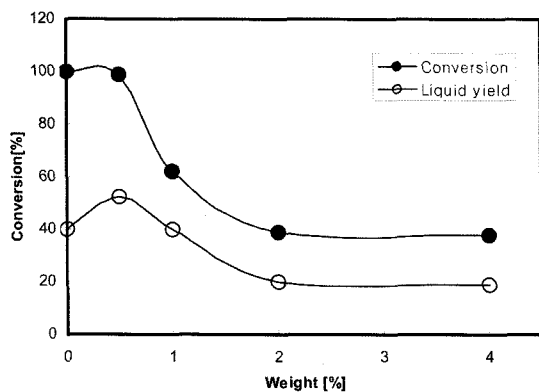


Fig. 3. Conversion and liquid yield according to P loading on HZSM-5 catalyst in the degradation of HDPE at 420°C Reactant/Catalyst = 20 g/0.5 g.

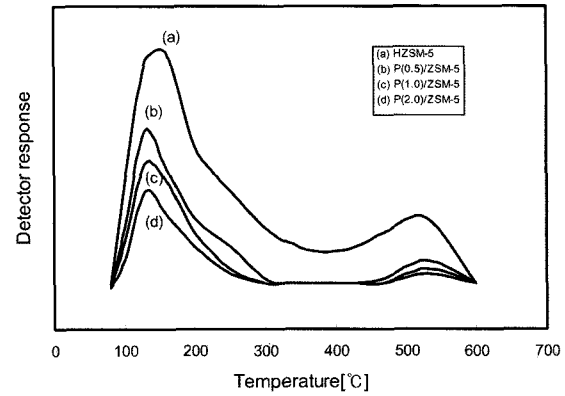


Fig. 4. TPD profiles of HZSM-5 modified with P.

는 전환율과 액상수율은 각각 39.1%와 23.7% 이하이었다. 따라서 액상수율에서 불 때 인의 지지량이 0.5 wt%일 때 최적의 촉매성능을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 4에 HZSM-5 촉매에 인을 0.5 wt%, 1.0 wt% 그리고 2.0 wt% 첨가한 촉매의 산점을 알아보기 위하여 암모니아 승은 탈착(TPD) 실험을 한 결과를 나타내었다. 인의 지지량이 증가 할수록 암모니아 TPD 곡선의 크기는 감소하였다. 따라서 인이 0.5 wt% 지지되었을 때 HZSM-5의 산점이 적정한 수준으로 증화되어 일차적으로 생성된 액상이 기상으로의 분해반응이 더 이상 진행되지 않아서 액상수율이 증가한 것으로 생각되며, 1.0 wt% 이상 지지 되었을 때는 산점이 과다하게 증화되어 분해반응 활성점의 감소로 전환율과 액상수율이 감소되는 것으로 생각된다.

Ueno 등<sup>17)</sup>은 폴리에틸렌의 접촉 분해 반응에서 제올라이트를 비롯한 실리카-알루미나, MFI 제올라이트 등 고체산 촉매 이외에 활성탄, 산화 마그네슘, 산화 아연 등과 같은 염기성 촉매의 반응특성을 조사하여, 염기성 촉매에서는 MFI 촉매와 달리 왁스 형태 물질이 거의 생성되지 않고, 방향족 탄화수소와 가지 달린 탄화수소가 주로 생성된다고 보고하였다. 따라서 염기성 촉매로 많이 사용되고 탈수소화 반응에 활성이 있는 마그네슘<sup>14)</sup>을 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% 그리고 4.0 wt%로 달리하여 HZSM-5 촉매에 지지시켜 그 특성을 알아보았다.

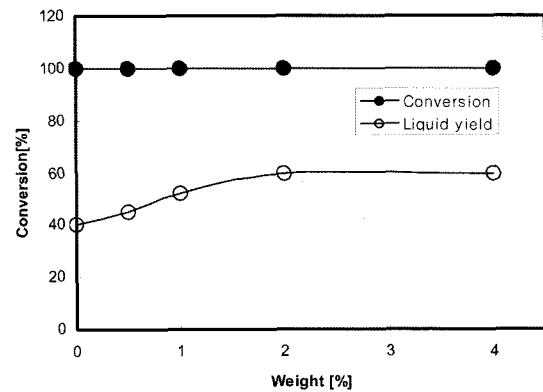


Fig. 5. Conversion and liquid yield according to Mg loading on HZSM-5 catalyst in the degradation of HDPE at 420°C Reactant/Catalyst = 20 g/0.5 g.

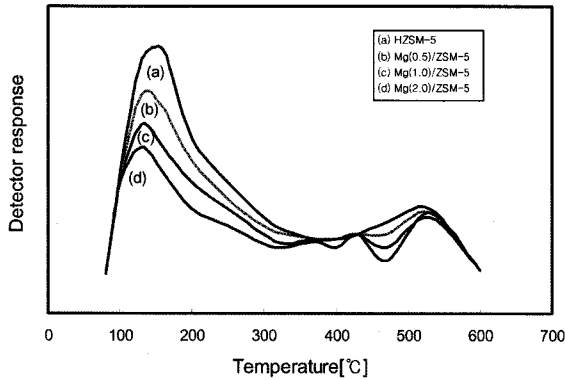


Fig. 6. TPD profiles of HZSM-5 modified with Mg.

Fig. 5에 반응온도 420 °C와 최종반응시간(100분)에서 HDPE의 마그네슘의 지지량에 따른 전화율과 액상수율을 나타내었다. 마그네슘의 지지량이 증가함에 따라 전화율은 거의 변화하지 않았으나 액상수율은 증가하였고 마그네슘의 지지량이 2.0 wt% 이상일 때 액상수율은 55.8%로 거의 일정한 값을 보여주었다. 이는 마그네슘은 산점을 고르게 중화시켜 생성된 액상의 분해반응속도를 감소시켜, 기상 생성물의 발생량이 줄어들게 되어 액상수율이 높게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 6에 HZSM-5 촉매에 마그네슘을 0.5 wt%, 1.0 wt% 그리고 2.0 wt% 첨가한 촉매의 산점을 알아보기 위하여 암모니아 승온 탈착(TPD) 실험을 한 결과를 나타내었다. 마그네슘의 지지량이 증가 할수록 암모니아 TPD 곡선의 크기는 감소하였다. 따라서 마그네슘이 2.0 wt% 지지되었을 때도 HZSM-5의 산점이 적절한 수준으로 중화되어 일차적으로 생성된 액상이 기상으로의 분해반응이 더 이상 진행되지 않아서 액상수율이 증가한 것으로 생각되며, 2.0 wt% 이상 지지 되었을 때는 Hu 등<sup>18)</sup>이 지적한대로 마그네슘을 지지시키면 세공크기가 줄어들어 HZSM-5 제올라이트의 세공안의 산점을 중화시키기 어려우므로 외표면의 산점만 중화시킬 수 있어서 지지량이 증가하여도 전화율과 액상수율은 일정한 것으로 생각된다.

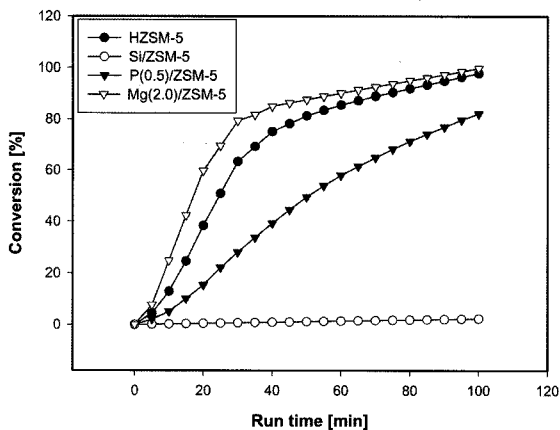


Fig. 7. Conversion in the degradation of HDPE over HZSM-5 and Si, P and Mg modifying HZSM-5 catalysts at 400 °C Reactant/Catalyst = 20 g/0.5 g.

### 3.2. 개질된 HZSM-5 제올라이트의 분해 특성

HZSM-5와 Si(0.5 wt%), P(0.5 wt%) 그리고 Mg(2.0 wt%) 이 지지된 HZSM-5 촉매의 폐 HDPE 분해 특성을 반응온도 400 °C에서 조사하였다.

Fig. 7에 HDPE의 반응 시간에 따른 각 촉매의 전화율을 나타내었다. Si/ZSM-5 촉매의 전화율은 반응시간에 따라 변화가 거의 없었으며, 반응온도 400 °C와 최종반응시간(100분)에서 3% 정도의 낮은 전화율을 나타내었다. P(0.5 wt%)/ZSM-5 촉매의 전화율은 반응시간에 따라 완만하게 증가하여 최종반응시간(100분)에서 79.5%를 나타냈다. HZSM-5와 Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매의 전화율은 반응시간 30분까지 반응속도가 빠르게 증가하다가 이후부터 서서히 증가하여 최종 전화율은 각각 99.2%와 98.8%를 나타내었다.

Fig. 8에 HDPE의 반응 시간에 따른 각 촉매의 액상수율을 나타내었다. 액상 수율(최종반응시간)도 Fig. 7과 유사한 반응거동을 보이는 것으로 나타났다. P(0.5 wt%)/ZSM-5 촉매의 액상수율은 반응시간에 따라 완만하게 증가하여 최종 반응시간(100분)에서 43.8%이었다. HZSM-5와 Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매의 액상수율도 반응시간 40분까지 빠르게 증가하다가 이후부터 일정한 액상수율을 보여주었으며, 최종 액상수율은 각각 40.6%와 55.8%이었다. Si/ZSM-5 촉매에서는 액상은 거의 생성되지 않았다.

Fig. 9에 각 촉매의 최종생성물의 액상 생성물 분포를 나타내었다. 탄소수 분포는 HZSM-5 촉매 보다 인과 마그네슘 이 지지되었을 때 탄소수가 낮은 쪽으로 이동되었고 특히, C<sub>6</sub>와 C<sub>8</sub> 범위의 액상무게 백분율이 뚜렷하게 증가되었다. 그리고 모든 촉매에서 액상생성물 성분의 100%가 가솔린 범위(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)에 분포되어 있었다.

Fig. 10에 각 촉매에 따른 기상생성물의 탄소수 분포를 나타내었다. C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>계열은 Si/ZSM-5 촉매를 제외하고는 촉매에 따라 크게 변화하지 않고 일정하였으며 C<sub>3</sub>계열은 P(0.5 wt%)/ZSM-5 > Mg(2 wt%)/ZSM-5 > HZSM-5 > Si/ZSM-5 > 순으로 나타났고, C<sub>4</sub>계열의 생성은 HZSM-5 > Mg(2 wt%)/ZSM-5 > Si/ZSM-5 > P(0.5 wt%)/ZSM-5 > 순으로 나타났다.

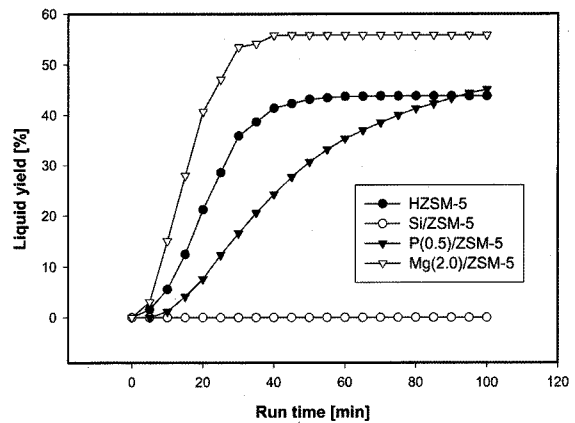


Fig. 8. Liquid yield in the degradation of HDPE over HZSM-5 and Si, P and Mg modifying HZSM-5 catalysts at 400 °C Reactant/Catalyst = 20 g/0.5 g.

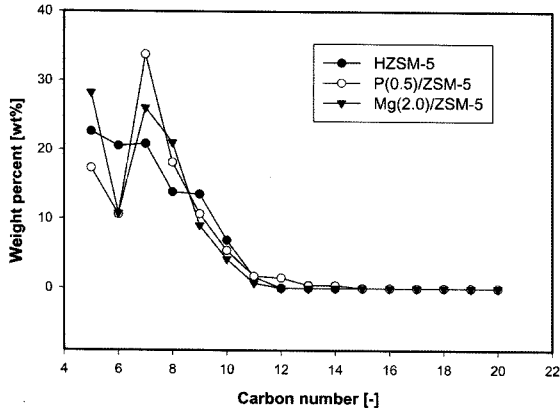


Fig. 9. Composition of liquid product from the degradation of HDPE over HZSM-5 and P and Mg modified HZSM-5 catalysts at 400 °C. Reactant/Catalyst = 20 g/0.5 g.

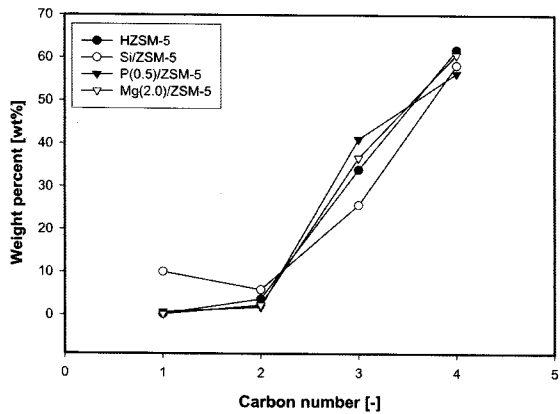


Fig. 10. Composition of gaseous product from the degradation of HDPE over HZSM-5 and Si, P and Mg modified HZSM-5 catalysts at 400 °C.

따라서 각촉매와 기상생성물의 탄소수 분포는 큰 연관성이 없는 것으로 나타났다.

Fig. 11에 각 촉매상에서 분해반응에 의하여 생성된 가솔린, 중유, 가스, 왁스 그리고 잔류물의 수율을 나타내었다. HZSM-5 촉매에서는 가솔린, 중유, 가스, 왁스 그리고 잔류물의 수율은 각각 43.8%, 0%, 54.0%, 1.4% 그리고 0.8%이었다. P(0.5

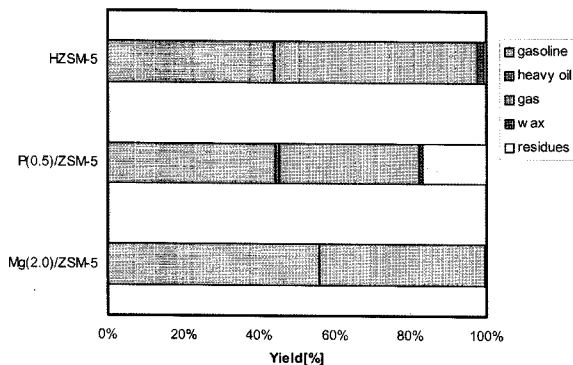


Fig. 11. Distribution of product from the degradation of HDPE over HZSM-5 and P, Si and Mg modified HZSM-5 catalyst at 400 °C.

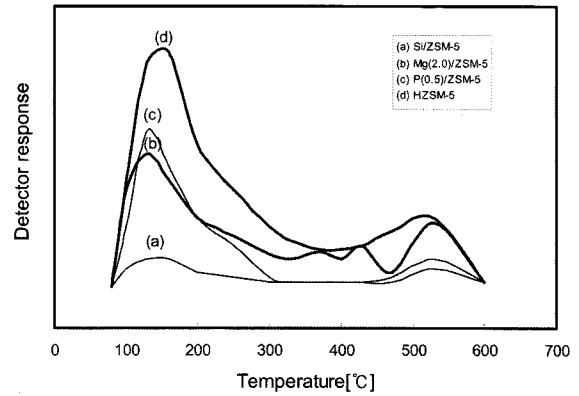


Fig. 12. TPD profiles of modified HZSM-5.

wt%)/ZSM-5 촉매에서는 가솔린, 중유, 가스, 왁스 그리고 잔류물의 수율이 각각 44.1%, 1.0%, 37.0%, 1.1% 그리고 16.8%이었으며, Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매에서는 각각 55.8%, 0%, 43.9%, 0.3% 그리고 0%이었다. 따라서 Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매는 액상 수율이 55.8%로 가장 높으면서 생성물의 분포가 100% 가솔린 범위에 있어서 상당히 유망한 촉매로 생각된다.

Fig. 11에 각 촉매의 활성과 산점의 영향을 알아보기 위해 암모니아 승은 탈착(TPD) 실험을 한 결과를 나타내었다. HZSM-5 제올라이트의 TPD 그림은 100°C와 300°C 사이에서 약산점을 나타내는 큰 탈착 곡선이 나타났으며 400°C와 600°C 사이에서 강산점을 나타내는 완만하고 작은 탈착곡선이 나타났다. Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매에서는 100°C와 300°C 사이에서의 탈착 곡선의 크기가 HZSM-5 제올라이트의 경우보다 현저하게 감소하였으며 300°C와 600°C 사이에서 작은 탈착곡선이 3개가 나타났다. 이는 Mg의 지지로 강산점이 감소되면서 나타나는 결과로 해석된다. P(0.5 wt%)/ZSM-5 촉매에서는 100°C와 300°C 사이에서의 탈착 곡선의 크기가 Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매의 경우보다 약간 증가하였으나 500°C와 600°C 사이에서는 현저하게 감소한 탈착곡선이 1개 나타났다. Si/ZSM-5 촉매에서는 100°C와 200°C 사이 그리고 500°C와 600°C 사이에서 작은 탈착 곡선이 나타났다. 탈착곡선이 나타나는 온도와 크기는 산점의 세기와 양에 의존한다. 따라서 HZSM-5 촉매에 Si, P 그리고 Mg를 첨가하면 강산점과 약산점의 양은 감소하는 것을 알 수 있다. 분해반응 촉매는 기본적으로 촉매의 산성도(acidity)에 의한 것으로서, 산촉매에 존재하는 Lewis산점을 통하여 수소이온을 탈취하여 탄화수소상 카르보양이온(carbonium ion; +)을 형성시킬 수 있다.<sup>19)</sup> 따라서 HZSM-5 촉매에서는 강산점과 약산점의 양이 많아 일차 생성된 액상이 더욱 반응이 진행되어 기상으로 전환된다. 반면에 Mg나 P를 첨가하였을 때는 강산점과 약산점 양이 감소하여 일차 생성된 액상의 기체상으로의 반응을 억제하여 액상의 수율이 증가하는 것으로 판단된다. Si를 첨가할 때는 산점이 과도하게 감소되어 HZSM-5 촉매의 촉매능을 억제하여 반응이 현저하게 저하되어 거의 반응이 일어나지 않았다. 이와 같은 결과를 통하여 최적의 가솔린 수율을 얻기 위해서는 최적의 산점의 크기가 존재하는 것으로 판

단되며 HZSM-5 촉매에서 산점의 조절이 반응의 주요한 인자가 될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

연화점이 높고 분해온도가 높은 폐 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 가솔린으로 재활용하고자 실리콘(Si), 인(P), 마그네슘(Mg)을 지지한 HZSM-5 촉매를 이용하여 촉매 분해 반응을 수행하였다.

액상수율에서 볼 때, 인과 마그네슘을 지지한 HZSM-5 촉매에서는 인과 마그네슘의 지지량이 각각 0.5 wt%와 2.0 wt% 일 때 최적이었고 Si/ZSM-5 촉매는 반응온도 400°C와 최종 반응시간(100분)에서 3.0% 정도의 낮은 전화율을 나타내었으며 액상은 거의 생성되지 않았다. 탄소수 분포는 HZSM-5 촉매 보다 인과 마그네슘이 지지되었을 때 탄소수가 낮은 쪽으로 이동되었고, 액상생성물 성분의 100%가 가솔린 범위(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)에 분포되어 있었다. 특히 Mg(2.0 wt%)/ZSM-5 촉매는 액상 수율이 55.8%로 가장 높으면서 생성물 분포가 100% 가솔린 범위(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)에 있어서 우수한 촉매로 나타났다. 최적의 가솔린 수율을 얻기 위해서는 HZSM-5 제올라이트의 산점 조절이 반응의 주요한 인자이었다.

#### Nomenclatures

wt% : weight percent[%]  
C/S ratio : Catalyst/Sample ratio

#### Abbreviations

M<sub>w</sub> : weight average molecular weight  
HDPE : High density polyethylene  
GPC : Gel permeation chromatography

#### 참고문헌

1. Kim, K. K., Chun, S. C., and Ryu, K. O., "Resources Recovery from Pyrolysis of Waste Plastics," *Journal of Korea Solid Wastes Engineering Society*, **13**(4), 504~513(1996).
2. Moskolczi, N., Bartha, L., and Deak, Gy., "Thermal Degradation of Polyethylene and Polystyrene from the Packaging Industry over Different Catalysts into Fuel-like Feed Stocks," *Polymer Degradation and stability*, **91**, 517~526(2006).
3. Kim, J. R., Yoon, J. H., and Park, D. W., "Catalytic Recycling of the Mixture of Polypropylene and Polystyrene," *Polymer Degradation and stability*, **76**, 61~67(2002).
4. Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H., and Hashi-

5. moto, K., "Test to Screen Catalysts for Reforming Heavy Oil from Waste Plastics," *Applied Catalysis B: Environmental*, **2**, 153~164(1993).
6. Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H., and Hashimoto, K., "Kinetics Studies for Catalytic Cracking of Heavy Oil from Waste Plastics over REY Zeolites," *Energy & Fuels*, **8**, 136~140(1994).
7. Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K., and Sakata, Y., "Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel," *Polymer Degradation and stability*, **56**, 37~44(1997).
8. 김희영, 전종열, 김형천, "환경 오염 방지 소재 및 재활용 기술 개발," 한국화학연구소(1994).
9. 선도원, 한근희, 손재익, "일본의 폐플라스틱 열분해 기술동향," *화학공업과기술*, **14**(4), 371~378(1996).
10. 전학재, "촉매개론", 한림원, 380~381(1992).
11. 손종락, 최상준, "제올라이트의 탈알루미늄과 촉매성질," 경북대 논문집, 34~41(1988).
12. 정민용, 김상채, 유의연, "플라스틱 폐기물 재활용을 위한 열분해반응과 HZSM-5상에서의 촉매분해반응," *대한환경공학회지*, **23**(9), 1537~1545(2001).
13. Zhao, X. and Roberie, T. G., "ZSM-5 Additive in Fluid Catalytic Cracking. 1. Effect of Additive Level and Temperature on Light Olefins and Gasoline Olefins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(10), 3847~3853(1999).
14. Erdogan, K. and Gillham, J. K., "Pyrolysis-Molecular Weight Chromatography: A New On-line System for Analysis of Polymer. II. Thermal Decomposition of Polyolefins: Polyethylene, Polypropylene, Polyisobutylene," *J. Applied Polymer Science*, **20**, 2045~2068(1976).
15. 심종섭, 김기백, 김종호, 서곤, "H-beta 제올라이트에서 폴리에틸렌 왁스의 액상 촉매분해반응," *화학공학회지*, **36**(3), 447~452(1998).
16. Tynjala, P. and Pakkanen, T. T., "Modification of ZSM-5 zeolite with trimethylphosphite part 1. structure and acidity," *Microporous and Mesoporous Materials*, **20**, 363~369(1998).
17. 심종섭, "제올라이트 촉매에서 고분자 물질의 액상 분해반응," 박사학위논문, 전남대학교(1999).
18. Ueno, A., Suzuki, H., and Kotera, Y., "Particle-size Distribution of Nickel Dispersed on Silica and its Effects on hydrogenation of Propionaldehyde," *J. Chem. Soc., Faraday Trans, I*, **79**, 127~131(1983).
19. Hu, Z., Wei, L., Dong, J., Wang, Y., Chen, S., and Peng, S., "Modification of the external surface of ZSM-5 by a metal surfactant," *Microporous and Mesoporous Materials*, **28**(1), 49~55(1999).
20. Raphael, C. M., Roy, F., and John, D., "Thermolysis of low density polyethylene catalysed by zeolites," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **29**, 45~55(1994).