

## 개질 천연제올라이트가 LDPE 열분해에 미치는 영향

김승문, 이연화\*, 조성룡\*, 김성수\*\*, 김상국\*\*, 정수현\*\*  
 충남대학교 공업화학과, 전남대학교 환경공학과\*, 한국에너지기술연구원  
 폐기물열분해연구센터\*\*

### Midification of Natural Zeolite as a Catalyst for Pyrolysis of LDPE

Seung-Moon Kim, Yeon-Hwa Lee\*, Sung-Yong Cho\*, Seong-Soo Kim\*\*, Sang-Kook Kim\*\*,  
 Soo-Hyun Chung\*\*

Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University  
 Department of Environmental Engineering Chonnam National University\*  
 Waste Pyrolysis Research Center Korea Institute of Energy Research\*\*

#### 1. 서론

다양한 폐플라스틱 재활용 기술중에서, 열분해는 폐플라스틱을 유용한 연료유나 화학물질로 질적 향상을 이룰 수 있어 매우 유용한 재활용방법이다. 열분해는 촉매를 사용하거나 사용하지 않는 크게 두 가지 방법이 있다. 무촉매에 비해 촉매 열분해의 장점은 저온에서의 열분해와 생성물의 분자량 분포가 좁은 범위에 위치하는 것이다[1, 2]. 이러한 장점으로 인해 촉매 열분해는 폐기물 재활용 기술에 있어서 중요한 주제가 되고 있다. 폐플라스틱의 열분해 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 촉매는 제올라이트이며 높은 산성도와 steric effect에 기인한 생성물의 선택성이 뛰어난 특징을 가지고 있다[3, 4]. 본 연구에서는 국내 영일만에서 생산되는 천연제올라이트를  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로 처리하여 촉매로서의 물성을 향상시켜 LDPE의 열분해 촉매로 사용하고자 하였다. 개질 천연제올라이트의 물성 및 분해성능의 변화를 관찰하기 위하여  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 농도와 처리시간에 따라 그 특성을 조사하였다. 또한 개질 천연제올라이트의 성능은 열분해 오일의 수율 및 비점분포를 확인하여 평가하였다.

#### 2. 실험재료 및 방법

##### 2-1. 시료 및 촉매

본 연구에 사용된 LDPE는 국내 H사 제품을 사용하였고 과립형태의 virgin polymer이다. 실험에 사용된 촉매는 국내 포항 영일만에서 생산되는 천연제올라이트를 사용하였으며, 그 화학조성은 표 1에 나타내었다. 천연제올라이트의 주요성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이며 Fe나 Ca는 상대적으로 적은 양을 포함하고 있었으며  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비는 4.1이었다. 천연제올라이트를 열분해 촉매로 사용하기 위해 50g의 천연제올라이트를 1 또는 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액 500ml를 80°C에서 3~24시간 반응시킨 후 증류수로 세척하여 24시간 동안 110°C에서 건조시켜  $\text{NH}_4$ -type 개질 천연제올라이트를 제조하였다. 이를 500°C에서 4시간 동안 열처리하여 H-type 개질 천연제올라이트를 제조하였다. 제조된 촉매는 XRD, SEM을 통하여 결정 특성 및 morphology를 관찰하였다.

##### 2-2. 실험방법

열분해 실험은 1,000ml 용량의 회분식 반응기를 사용하였으며 이를 그림 1에 나타내었다. 각각의 실험은 LDPE 100g과 촉매 10g을 반응기 내부에 투입 후,  $\text{N}_2$ 를 60l/min으로 반응기 내부에 공급하며 반응기의 온도를 5°C/min의 승온속도를 가열하여 LDPE의 균일한 용해를 위하여 300°C에서 30분간 유지시킨 후, 다시 5°C/min의 승온속도로 450°C까지

승온시켜 일정온도로 유지시켰다. 이때 생성되는 vapor를 응축기를 통과시켜 액상 생성물은 회수하고, 비응축가스는 외부로 배출시켰다. 회수된 열분해 오일은 HP 6890 Gas Chromatograph를 이용하여 SIMDIS(Simulated Distillation) method의 의해 비점분포를 측정하여 촉매성능을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 XRD

그림 2는 처리조건에 따른 천연제올라이트와 개질 천연제올라이트의 XRD 분석결과를 나타내었다. 천연제올라이트의  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리시간 및 농도에 따른 영향은 확연하게 나타나지는 않았지만, 그림 2(a)를 보면 천연제올라이트의 주피크가  $2\theta$  22.80에서 관찰되어 clinoptilolite형 제올라이트임을 알 수 있었으며, 그림 2(b, c, d)에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 처리시간 및 농도가 증가함에 따라 결정성이 감소하였는데, 이는 천연제올라이트 내에 있는 금속양이온(Na, K, Ca)이  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의  $\text{NH}_4^+$  이온과 이온교환하고 H-type으로 변화하는 과정에서 bulky한 금속양이온이 차지하고 있던 공간이 부분적으로 붕괴되었고, 또한 약산성을 나타내는  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액에 의해  $\text{Si}^{4+}$ 와  $\text{Al}^{3+}$  이온이 용출된 것에 기인하는 것으로 보인다[3, 4, 5].

#### 3-2 SEM

그림 3은 천연제올라이트와 1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액을 24시간 이온교환시키는 것을 4회 반복한 개질 천연제올라이트의 morphology 관찰결과를 나타내었다. 그림 2에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리에 따라 결정성이 감소하였지만, morphology의 변화는 크게 관찰되지 않았다. 이는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 천연제올라이트의 결정구조를 크게 변화시킬 정도의 강산이 아니며, 저농도이기 때문에 단순히 이온교환에 따른 산성도의 변화만을 야기한 것으로 사료된다.

#### 3-3 열분해 특성

그림 4와 5에는 천연제올라이트와  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리조건에 따른 개질 천연제올라이트 및 상용 촉매(modernite, HY zeolite)를 열분해 촉매로 사용하여 이때 얻은 오일의 수율 및 비점분포를 나타내었다. modernite와 HY zeolite 상에서의 열분해 오일의 비점분포는 무촉매에 비해 현저히 낮았다. 이러한 상용촉매는 높은 산성도를 갖기 때문에 적은 양의 오일과 기상 탄화수소화합물을 얻는데 효과적인 촉매임을 알 수 있다.[2, 8, 9, 10] 천연제올라이트 촉매상에서의 열분해 오일의 비점분포는 무촉매와 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 천연제올라이트는 그 자체로써 LDPE의 열분해 촉매로서는 적절하지 않음을 알려주는 것이다. 이와 반대로, 개질 천연제올라이트 촉매상에서의 열분해 오일의 비점분포는 상용 제올라이트 촉매와 유사하며, 무촉매에 비해 비점분포가 낮음을 알 수 있었는데, 이는 개질 천연제올라이트가 LDPE의 열분해에 매우 효과적임을 입증하는 것이다. 이와 같이 개질 천연제올라이트의 LDPE 열분해 특성이 천연제올라이트에 비해 향상된 이유중의 하나는  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리에 따라 금속 양이온 대신에  $\text{H}^+$ 로 이온교환되어 산성도가 증가하였기 때문이다 [1, 6, 7, 11]. 비록 개질 천연제올라이트가 LDPE의 열분해에 있어서 효과적이지만, 그림 4와 5에서 보듯이,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 처리 조건에 따른 확연한 변화는 보이지 않고 있다. 따라서, 천연제올라이트의 개질 조건이 열분해 특성에 미치는 영향을 확실히 입증하기 위해서는 pore size distribution, BET surface area, 화학조성, 산성도에 대한 좀 더 세부적인 고찰이 필요하다.

### 4. 결론

이상의 연구로부터 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 천연제올라이트는 clinoptilolite형 제올라이트형임을 알 수 있었으며,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액의 농도와 처리 시간이 증가함에 따라 결정성은 약간 감소하였으나, morphology는 큰 변화가 없었다.
2. 개질 천연제올라이트는 LDPE 열분해에 있어서 천연제올라이트에 비해 열분해 촉매로서 효과적이었으며, 이는  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리에 의해  $\text{H}^+$  이온교환이 산성도의 개선에 기여하였기 때문이며,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  처리 농도와 시간에 따라 개질 천연제올라이트의 열분해 특성은 큰 차이가 없었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, Polymer Degradation and Stability, 65, 193-198(1999).
2. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun and S. Nishimoto, Polymer Degradation and Stability, 53, 120-135(1996)
3. P. Onu, C. Vasile, S. Ciocilteu, E. Iojoiu, H. Darie, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 49, 145-153(1999).
4. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 57-71(1999).
5. C. Pozas, W. Kolodziejcki and R. Roque-Malherbe, Microporous Materials, 5, 325 ~ 331(1996)
6. R. Roque-Malherbe, C. Diaz-Aguila, E. Reguera-Ruiz, J. Fundora-Llitas, L. Lopez-Colado and M. Vernandez-Velez, Zeolites, 10, 685(1990)
7. B. Tomazovic, G. Sijaric, zeolites, 16, 301 ~ 308(1996)
8. H. Chon, Catalysis an intriduction 3rd edition, 366(1995)
9. A. Corma, A. V. Orchilles, Microporous and Mesoporous Materials, 35 ~ 36, 21 ~ 23(2000)
10. Ming-Yuan He, Catalysis Today, 79, 49 ~ 55(2002)
11. T. R. Brueva, I. V. Mishin, G. I. Kapustin, Thermochemica Acta, 379, 15 ~ 23(2001)

Table 1. Chemical composition of the Korean natural zeolite used in this study

Component	Weight(%)
$\text{SiO}_2$	65.10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.80
$\text{MgO}$	0.21
$\text{CaO}$	2.20
$\text{K}_2\text{O}$	2.48
$\text{Na}_2\text{O}$	3.05
Ignition loss	9.10

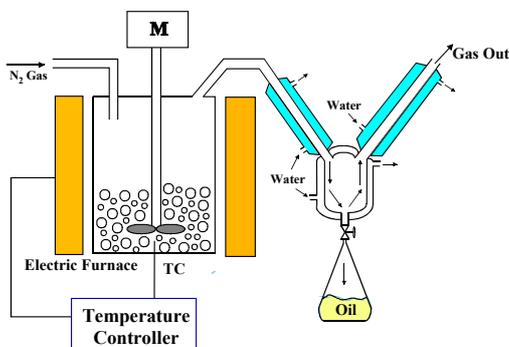


Figure 1. A schematic of the pyrolysis system.

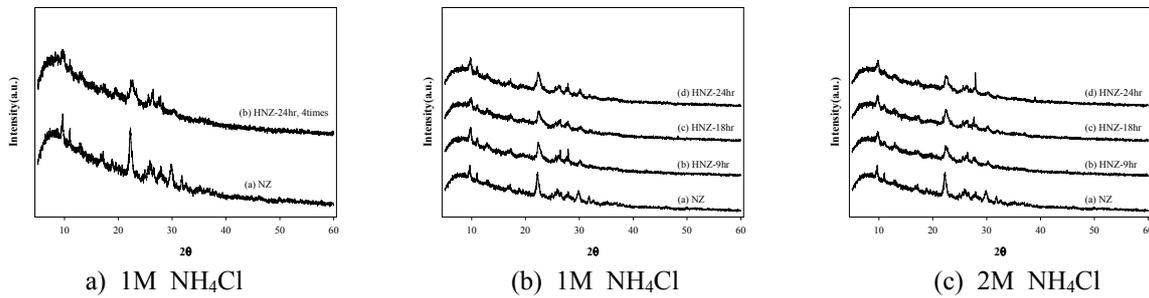


Figure 2. XRD patterns of NZ and HNZ prepared at various treatment conditions.

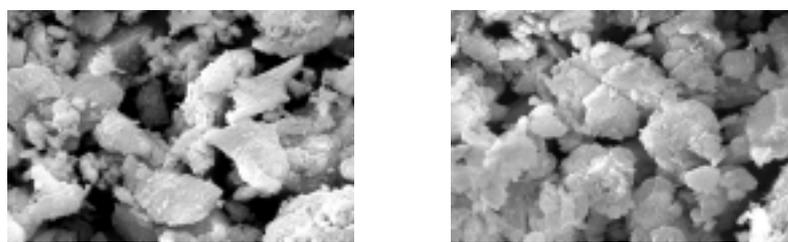


Figure 3. SEM photographs of NZ and HNZ ( $\times 4,000$ ) : (a) NZ ; (b) HNZ treated 4 times by  $NH_4Cl$ .

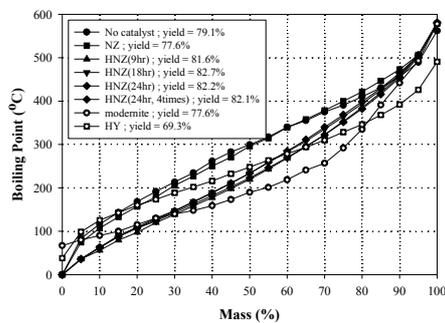


Figure 4. Yields and boiling point distributions of the liquid pyrolysis products obtained over NZ and HNZ obtained with different reaction times ( $NH_4Cl$  concentration : 1 M).

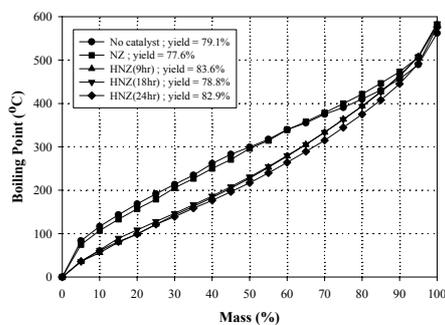


Figure 5. Yields and boiling point distributions of the liquid pyrolysis products obtained over NZ and HNZ obtained with different reaction times ( $NH_4Cl$  concentration : 2 M).