

총설

Recent Research and Development of Waste Plastics Degradation by Catalytic Pyrolysis

Joo Sik Kim¹, Jong-Ki Jeon², Seungdo Kim³, Seung-Soo Kim⁴, Ji Man Kim⁵,
Kyung-Seun Yoo⁶, Jinhee Choi¹, Young-Kwon Park^{1†},

¹Faculty of Environ. Eng., Univ. of Seoul, ²Dept. of Chem. Eng., DongYang Univ.

³Dept. of Environ. System Eng., Hallym Univ., ⁴Dept. of Environ. Eng., Dong Hae Univ.

⁵Dept. of Mol. Sci. & Tech., Ajou Univ., ⁶Dept. of Environ. Eng., Kwangwoon Univ.

Abstract

Pyrolysis of waste plastics has attracted much attention in connection with chemical recycling. Especially catalytic pyrolysis has the advantage over non-catalytic pyrolysis in terms of energy saving and useful fuel production. The most widely investigated catalysts are zeolitic materials such as ZSM-5, Y, beta, mordenite, MCM-41 etc. This review focuses on the recent developments in the catalytic pyrolysis of waste plastics. The effects of catalyst characteristics, e.g., pore structure, acidity, on polymer degradation are mentioned in detail.

Keywords : Waste plastic, Degradation, Catalytic pyrolysis, Fuel

† Corresponding author

e-mail: catalica@uos.ac.kr

Tel: +82-2-2210-5623

Fax:+82-2-2244-2245

I. 서론

플라스틱 폐기물의 처리는 환경적 측면과 에너지 보존적 측면에서 현 사회의 중요한 화두가 되고 있다. 현재 유럽에서는 연간 약 15백만 톤의 플라스틱 폐기물을 생산하고 있고 미국은 연간 약 2천만 톤을 배출한다. 인접한 일본에서는 폐 플라스틱의 양이 약 15백만 톤에 달하며 우리나라는 2000년 기준으로 연간 3백 5십만 톤을 배출한다^{1,2)}.

현존하는 폐 플라스틱의 처리 방법은 매립, 도시 소각로에서의 소각, 시멘트 제조 공정 중에서의 소각, 철강 산업에서의 환원제로서의 이용 및 재활용 등으로 구분되어질 수 있다. 매립의 경우, 매립 가능한 부지가 해마다 감소함에 따라 그 경제성을 잃어가고 있고 또한 토지의 효율적 이용이라는 측면에서도 폐플라스틱 처리의 최후의 수단으로서만 자리 매김하고 있다. 소각은 한 단계 발전된 폐플라스틱 처리 방법이나, 공정 자체가 경제성이 낮고 NO_x, SO_x, 먼지, 다이옥신 등의 오염물질을 배출할 수 있는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 재활용을 통한 처리 방법이 최근 연구되고 있고 몇몇 선진국에서는 상업화되고 있다. 재활용은 다시 물질 재활용과 화학적 재활용 (혹은 feedstock recycling)으로 구분된다. 대표적 물질 재활용은 폐플라스틱의 소성을 이용하여 200 °C 이하의 비교적 낮은 온도에서 플라스틱을 용융해 펠렛 또는 입자 형태의 재생입자를 만들어 새로운 생산품을 만들어내는 것이다³⁾. 그러나 이들 공정에 의해 만들어진 제품의 사용은 제한적이고 제품의 물리적 성질이 크게 저하되어 최종적으로는 매립 또는 소각의 길로 접어들게 된다. 반면 플라스틱 폐기물의 화학적 재활용은 폐플라스틱으로부터 그들 구조물의 기초 화합물(또는 단량체)이나 다른 석유 성분으로 전환시키는 방법으로 환경적 측면과 에너지 보존적 측면에서 최상의 폐플라스틱 처리 방법이다. 이 화학적 재활용의 방법은 다시 열분해 (Pyrolysis), 부분 산화 방법인 가스화 (Gasification), 수소첨가분해반응 (Hydrocracking), 용매화 반응 (Solvolytic) 등으로 나누어진다⁴⁾. 이들 각 공정은 각기 그들의 특성을 가지고 연구되고 있거나 일부 상용화의 길로 들어왔다. 이들 방법 중 열분해 (Pyrolysis)는 폐플라스틱 전처리 공정의 감소와 배기가스의 감소 및 처리 가능한 폐플라스틱 스펙트럼의 광범위성을 바탕으로 화학적 재활용의 주도적인 역할을 담당하고 있다. 이러한 장점을 지닌 열분해는 촉매 사용의 유무에 따라 비촉매 열분해와 촉매 열분해로 나누어진다. 비촉매 열분해는 촉매 없이 단순히 외부에서 공급되는 열을 이용하는 방법으로 공정설계 및 운용의 용이성이 뛰어나나 상대적으로 많은 에너지를 필요로 한다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 촉매를 사용한 열분해가 많이 연구되고 있는데, 이 방법(특히 액상접촉반응)은 기존의 열분해보다 낮은 반응 온도와 촉매의 특성으로 인한 가솔린 범위의 품질이 우수한 연료를 제공한다.

한편, 도시 플라스틱 폐기물은 크게 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리스티렌 (PS), 폴리염화비닐 (PVC), PET 등의 6가지 물질로 구성되어 있다. 이 중 폴리에틸렌 플라스틱인 HDPE, LDPE가 약 40%를 차지하고 있다. 본 논문에서는 도시폐기물의 상당부분을 차지하는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 중심으로 하여 이의 촉매 열분해에 대해서 촉매의 특성들(구조 및 기공, 산특성, 입자크기, 비활성화)이 반응 생성물에 미치는 영향과 반응 메커니즘, 실제 공정개발에 대해 고찰하고자 한다.

II. 비촉매 열분해

비촉매 열분해는 간접적 열공급을 통한 고분자의 분해를 유도하는 공정이다. 이 공정은 주로 독일을 비롯한 유럽에서 활발히 이용되고 있다. 고분자 물질은 비활성 질소, 열분해 가스 및 수증기 등의 분위기 하에서 높은 온도로 가열되어 그 구조가 와해되면서 작은 분자량의 물질로 분해된 뒤 다양한 스펙트럼의 탄화수소로 전환된다. 일반적으로 이러한 열분해 생성물들은 가스, 액체, 그리고 carbon black이 주성분인 고체 잔사물 (residue)로 나뉘어진다. 이 공정은 촉매공정에 비해 공정이 간단하여 투자비가 적게 들고 공정 변수의 조절을 통한 목적 생산품의 다양성이 확보되는 등의 장점을 토대로 상업화의 길을 모색하고 있거나 시도된 적이 있다. 그러나 이 방법은 450 °C 이상 심지어 900 °C까지의 높은 온도를 필요로 하고 대부분의 경우 얻어지는 탄화수소의 분포도 매우 다양해 특정 목표로 사용하기엔 한계가 있는 것으로 알려지고 있다. 현존하는 비촉매 열분해의 목표 산물은 BTX-방향족, 왁스, 에틸렌 및 프로필렌 등의 단량체 들이다. 좀 더 자세한 공정과 현재 발달 사항은 몇몇 문헌에 수록되어 있다^{5,6)}.

III. 촉매 열분해

적절한 촉매와 반응기의 선정은 생성물의 수율과 분포를 조절할 수 있고 이것은 결국 비촉매 열분해 공정보다 경제성이 확보된 새로운 공정을 제시할 수 있는 잠재성이 있다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 액상 접촉 반응시 촉매를 사용하면 비촉매 열분해 경우보다 반응온도를 상당히 낮출 수 있다⁷⁾. 이때 얻어진 생성물은 가솔린이나 디젤유 등의 범위에 적합한 탄화수소이다.

촉매 열분해 연구에서 플라스틱과 촉매의 접촉 방법은 “액상 접촉 반응”과 “기상 접촉 반응”의 두가지 형태로 구분할 수 있다(Fig. 2). 액상 접촉 반응에서는 촉매가 용융된 플라스틱과 접촉한 상태로 이때의 촉매는 일부분이 분해된 플라스틱과 바로 반응을 하게 된다. 반면 기상 접촉 반응에서는 플라스틱이 열적으로 먼저 분해되어 생성된 기체가 촉매와 반응을 한다. Sakata 등⁸⁾은 기체접촉과 액체접촉 방법이 PP 분해시에 생성물에 미치는 영향을 실리카-알루미나 촉매상에서 조사하였다. 그 결과 액체 접촉 방식이 기체 접촉 방식보다 액상 물질의 수율이 높고 잔사물이 적었다. 또한 액체 접촉 방법시에 액상물질의 생성속도가 높았다.

한편 촉매를 이용한 폐플라스틱을 분해할 때 촉매와 고분자간의 접촉이 잘 이루어져야 한다. 이를 위해 폐플라스틱을 충분히 작은 (5mm 혹은 그 이하) 입자 크기로 분쇄하여 촉매와 잘 섞어준다. 이때 촉매/고분자 비는 높아야 한다. 예를 들어 Pinto 등^{9,10)}은 PE, PP, PS 혼합물을 촉매 열분해 하였다. 이때 플라스틱 혼합물의 크기는 심지어 3mm 이었음에도 촉매 (13X, 5A, NH₄Y, NaY, ZnCl₂, Fe₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiMO/Al₂O₃)를 사용한 경우와 무촉매 열분해를 했을 때 거의 동일한 전화율과 생성물 분포를 얻었다. 이는 촉매와 플라스틱간의 균일한 혼합이 잘 이루어지지 않기 때문으로 여겨진다. Lin 등¹¹⁾도 플라스틱 내의 촉매의 분산이 잘 이루어져야 한다고 하였다. 그렇지 않을 경우 50-100 °C 정도의 더 높은 분해 온도가 필요하였다. 특히 동력학 연구에선 물질전달 저항이 없이 intrinsic kinetic parameter를 얻기 위해서 고분자와 촉매간의 충분한 접촉은 필수적이다.

1. 폴리에틸렌(PE)의 촉매 열분해

(1) 촉매 구조 및 기공의 영향

폴리에틸렌을 분해하기 위하여 실리카-알루미나, HZSM-5, HY, 천연제올라이트, MCM-41, H-Ga-silicate, clay, 베타, 활성탄 등 많은 촉매들이 이용되어 왔다. Table 1에서 볼 수 있듯이 촉매들은 기공크기와 구조가 다양하다. 이러한 촉매의 특성은 PE의 촉매 열분해를 수행했을 때 다양한 결과를 얻게 하였다. 특히 최근 많이 연구되는 MCM-41은 ZSM-5나 Y 제올라이트 등에 비해 큰 기공을 가지고 있다. 더불어 제조조건에 따른 다양한 기공크기를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 산특성도 조절이 가능하기 때문에 고분자와 같은 분자크기가 큰 물질의 열분해에 적당하다.

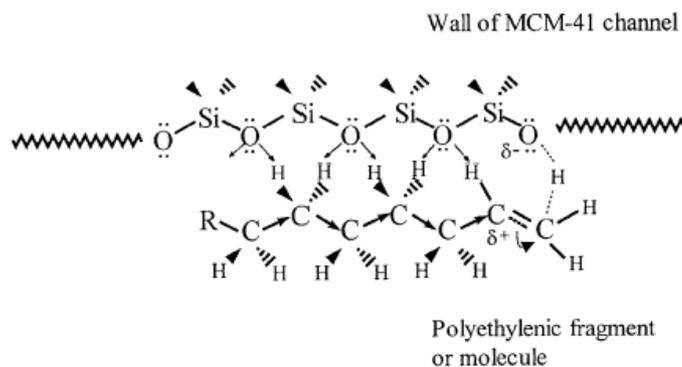
Mordi 등¹²⁾은 H-Mordenite (Si/Al=8), H-Theta-1 (Si/Al=35), HZSM-5 (Si/Al=21) 상에서 LDPE를 분해하였다. 이때, HZSM-5는 방향족 성분이 많은 가솔린 범위의 탄화수소를 생성하는 반면, H-Mordenite와 H-Theta의 경우는 C₁₁-C₁₈의 jet fuel을 주로 얻게 하였다. Manos 등¹³⁾도 촉매의 구조가 HDPE의 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 이들은 반회분식 반응기에서 ZSM-5, Mordenite, 베타, Y, USY 촉매를 사용하여 촉매 구조에 따라 분명한 생성물 분포를 얻었다(Fig. 3). 큰 기공을 가진 USY, Y, 베타 제올라이트에서는 알칸이 주요한 생성물이었고 Mordenite와 ZSM-5 같은 중간 크기 기공의 제올라이트에서는 알켄이 주요한 생성물이었다. 이것은 중간 크기 기공을 가진 제올라이트는 공간과 구조적인 제한으로 인해 2차적인 이분자 반응 (bimolecular reaction)이 억제되어 올레핀이 주요 생성물이 되었다. ZSM-5 (작은 입자 생성물) < Mordenite < 베타 < Y < USY (큰 입자 생성물) 순으로 기공의 크기가 클수록 큰 크기의 분자가 생성되었다. 마찬가지로 ZSM-5 (많은 알켄류) < mordenite < 베타 < Y < USY (많은 알칸류)가 얻어졌다. 이로써 적절한 제올라이트 촉매를 선정함으로써 원하는 고부가가치의 연료를 얻을 수가 있다. Park 등¹⁴⁾은 Manos¹³⁾등의 연구에 더하여 회분식 반응기에서 기공의 모양이 HDPE 촉매 분해 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이들은 베타, Y (FAU), MWW, MOR (Mordenite), MFI (ZSM-5) 제올라이트를 사용하여 반응을 수행하였다. 그 결과 전환율은 기공 크기와는 무관하였고, 기공의 형태와 밀접한 관련이 있었다(Fig. 4a). 즉 기공이 구부러져 있는 베타와 MFI 제올라이트가 높은 활성을 보였다. 구부러져 있는 기공은 큰 분자의 형성에 의한 탄소 침적을 억제하여 촉매 비활성화를 늦추고 이로써 높은 전환율이 얻어진다고 주장하였다. 반면에 일자 형태의 (linear) 기공을 가진 MOR는 적은 양의 탄소 침적에도 촉매 기공이 막혀 활성이 감소하였다. 또한 큰 기공을 가진 베타와 FAU 제올라이트는 내부에 3차원적으로 연결된 기공 등을 가지고 있어 물질전달이 촉진되고 이는 분해반응을 최소화시켜 많은 양의 액체를 생성하였다(Fig. 4b). 이외에도 FAU와 베타의 약한 산점도 분해반응을 약화시킴으로써 액체 생성물의 수율이 높아지는데 기여를 하였다. 그러나 산도보다는 기공 형태가 더 큰 영향을 미쳤다. 반대로 MWW 촉매는 기공내부에서 물질전달이 늦어 분자들이 계속 분해반응을 일으켜 기체성분의 분율이 높았다. 이처럼 제올라이트의 기공 형태는 분해된 생성물이 기공내부를 지나는 확산 속도에 영향을 미치고 코크 같은 커다란 입자의 생성을 억제하여 촉매의 활성 및 선택도에 커다란 영향을 미친다.

Bagri와 Williams¹⁵⁾는 PE를 500 °C에서 열분해하고 그 생성물을 고정층 촉매 반응기에서

개질을 하였다. 사용된 촉매는 Y 제올라이트와 ZSM-5이고, 주로 촉매층의 온도 영향을 고찰하였다. 온도가 증가할수록 방향족의 양이 증가하였으며, Y 제올라이트가 ZSM-5에 비해 상대적으로 그 양이 많았다.

Sakata 등^{8,16)}은 회분식 반응기에서 산촉매 (실리카-알루미나, ZSM-5)와 실리카 계열의 산점이 없는 촉매들 (Silicalite, Silica gel, FSM)을 가지고 PE와 PP의 분해반응을 비교하였다. 이들 촉매중에서 산점이 없는 FSM과 실리카-알루미나가 액상 물질로의 전환에 가장 높은 초기 활성을 나타내었고 Silicalite와 Silica gel은 활성이 거의 없었다. 이처럼 FSM이 다른 산점이 없는 Silicalite와 Silica gel과는 달리 높은 활성을 나타내는 이유는 FSM의 큰 육각형 (hexagonal) 기공 구조에 기인한다고 제안하였다(Fig. 5). 즉 FSM의 기공이 열분해에서 생성된 라디칼들을 담는 플라스크의 역할을 한다고 여겼다. 이 플라스크내에서 라디칼들은 오랫동안 존재할 수 있고 결국 고분자의 분해를 가속화한다고 설명하였다.

Seddegi 등¹⁷⁾은 실리카로만 구성된 MCM-41의 기공 크기, 결정도 등이 PE 분해에 미치는 영향을 고찰하였다. 촉매의 결정도가 높을수록, 기공 크기가 작을수록 (표면적이 넓을수록) 반응 활성이 증가하였다. Sakata 등⁸⁾이 액상 생성물의 분포를 분석하지 않은 것과는 달리, 생성물 분석 결과 상당량의 이소부텐과 이소부탄을 얻었다. 이들은 사용한 MCM-41이 순수한 실리카로 구성되어 있기 때문에, 산점의 특성은 channel 벽에 존재하는 silanol group과 관련이 있을 것으로 여겼다. Scheme I 에서 보듯이, channel에 존재하는 가교 산소 원자와 PE 분자의 수소 원자들과 상호 작용이 일어난다. 이로 인해 카르베늄 (carbenium) 이온이 안정하게 생성되고 결국은 산촉매에서와 같은 반응이 일어난다고 제안하였다. 이는 Sakata 등⁸⁾의 라디칼 플라스크 개념과는 다르다.

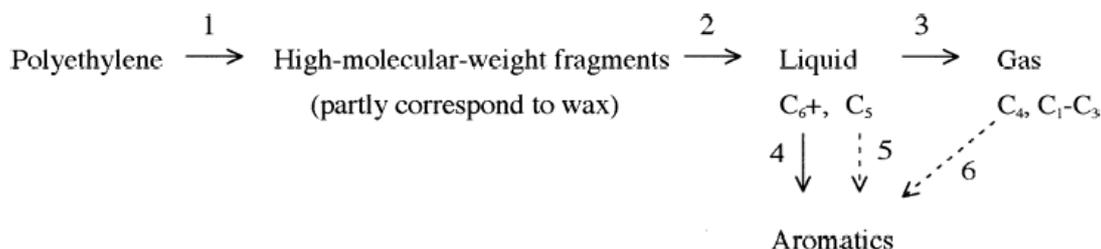


Scheme I

Aguado 등¹⁸⁾은 LDPE, HDPE와 PP를 회분식 반응기에서 MCM-41, 실리카-알루미나, HZSM-5 상에서 분해하였다(Table 2). HZSM-5는 강산점을 보유하고 있기 때문에 LDPE와 HDPE 등의 분해능력이 가장 우수한 반면, PP는 steric hinderance로 인해서 HZSM-5의 분해 능력이 떨어졌다. 반면 PP는 tertiary carbon의 존재로 인해 HDPE 보다 분해속도가 빨랐다. 또한 산세기가 낮은 MCM-41이 가장 좋은 PP 전환율을 보였다. 더하여 HDPE, LDPE, PP 모든 경우에 가솔린과 middle distillate 범위의 탄화수소를 얻기 위해서는 MCM-41을 이용하는 것이 가장 좋았다. HZSM-5는 대부분의 성분이 C₂-C₄, C₅-C₁₂ 범위의 올레핀이었다. 특히 실리카-알루미나의 낮은 전환율은 ZSM-5에 비해 산도가 매우 낮고 또

한 비슷한 산도를 가진 MCM-41에 비해 산점의 수 및 표면적이 매우 적기 때문이다. 또한 이들¹⁹⁾은 HDPE, LDPE를 n-HZSM-5(나노 크기의 HZSM-5), HY, 무정형 실리카-알루미나, 활성탄, Pd charcoal powder, MCM-41 상에서 반응을 수행해 이때 생성된 고체 wax 성분을 분석하였다. 그 결과 MCM-41을 사용하였을 때 가장 품질이 높은 wax 성분을 얻었다. 특히 HDPE에서 분해된 wax가 LDPE의 경우 보다 품질이 우수하였다. wax는 long chain aliphatic compound로 가교된 탄화수소와 불포화탄화수소 등이 적을수록 품질이 높다. Hesse 등²⁰⁾은 PE를 HZSM-5, HY, MCM-41에서 분해하여 생성된 기체를 in situ로 분석하였다. HZSM-5와 MCM-41은 C₃-C₅의 올레핀이, HY는 C₄-C₈의 파라핀이 대부분을 차지하였다. 이들은 촉매 기공 크기와 촉매의 산도 등이 복합적으로 생성물 분포에 영향을 미친다고 추론하였다.

Uemichi 등²¹⁻²⁴⁾은 H-Ga-silicate상에서 PE를 방향족으로 전환하였다. 이때 PE를 가열한 후 생성된 증기를 촉매 고정층에 통과시켰다. 얻어진 액상 생성물중 BTX의 수율이 높았다. 특히 500 °C 이상에서는 얻어진 액상 생성물 대부분이 방향족이었다(Table 3). H-Ga-silicate 상에서는 Scheme II와 같은 경로로 방향족이 생성된다고 제시하였다. PE가 약 400 °C 부근에서 천천히 열적으로 분해하기 시작한다(Step 1). 분해된 큰 입자들은 보다 더 작은 액체 혹은 기체 생성물로 분해된다(Step 2와 3). 또한 C₆₊ 액체 성분들은 고리화 반응을 통하여 방향족으로 전환된다(Step 4). 추가적으로 500 °C 이상의 고온에서는 C₄와 C₅ 성분의 oligomerization, 고리화 반응이 연속적으로 일어나게 된다(Step 5, 6). 고온에서는 이러한 Step 5, 6의 반응이 Ga-silicate 촉매에서 대부분을 차지하게 되므로 최종적으로 방향족 수율을 크게 증가시키게 된다.



Scheme II

Manos 등²⁵⁾은 saponite와 montmorillonite등의 천연 clay 촉매상에서 PE의 분해를 수행하였다. 327 °C 아래에서는 USY보다 활성이 낮았으나 더 높은 온도에서는 가솔린 같은 액체 연료유에 대한 활성이 우수하였다(clay : 70 wt%, USY : 50 wt%). 이는 clay가 USY보다 산도가 작아 USY처럼 분해 반응이 심하게 일어나지 않기 때문으로 간주하였다. 또한 수소전이반응이 적게 일어나 주 생성물은 알켄류였고 코크 형성 또한 작았다. 이들은 또한 Al을 첨가한 Al pillared saponite와 Al pillared montmorillonite 등에서도 PE를 반회분식 반응기에서 분해하여 우수한 활성을 얻었다. Al pillared clay 역시 중간 세기 산도 (mild acidity)를 가지고 있어 과도한 분해반응이 억제되었다.

Fernandes 등^{26,27)}은 SAPO-37을 촉매로 사용하여 PE 분해시 C₁-C₁₂ 사이의 탄화수소를 주로 얻었다. SAPO-37은 Y zeolite와 같은 faujasite 구조를 가지고 있고 구조내에 브뢴스테드 산점과 루이스 산점을 가지고 있어 촉매 열분해에 응용 할 수 있다.

Aguado 등²⁸⁾은 400 °C, 회분식 반응기에서 여러 베타 제올라이트를 사용하여 PP, LDPE, HDPE의 분해에 대한 영향을 조사하였다. HDPE의 분해 결과 C₅-C₁₂에 대해 70 wt%의 높은 선택도를 보였고 LDPE와 PP의 분해에서는 가솔린 선택도가 62 wt%로 감소하고 C₁-C₄ 분율이 높았다. 특히 외부표면적이 높은 촉매(혹은 결정 크기가 작은 촉매)가 우수한 활성을 나타내었다. Ti을 베타 제올라이트 격자에 넣은 Ti-Al-beta 촉매가 Al-beta 보다도 높은 활성을 나타내었다. 이를 베타 촉매 구조에 존재하는 Ti 원자가 루이스 산의 역할을 하여 고분자를 분해한다고 간주하였다. 이로써 Ti도 고분자 분해에 유용한 촉매가 될 수 있고 많은 연구가 필요할 것이다.

Park 등²⁹⁾은 PE의 분해반응을 HZSM-5, 천연제올라이트, Y, 실리카-알루미나 등을 사용하여 회분식으로 수행하였다. 한국의 영일지방에서 산출되는 천연제올라이트는 PE의 분해 반응에 우수한 활성을 나타내었다. HZSM-5는 방향족 화합물을 많이 생성하였고 실리카-알루미나와 천연제올라이트는 이소-파라핀과 올레핀을 더 생성하였다.

Adams 등³⁰⁾은 PE를 [emim]⁺Cl-AlCl₃ ([emim]⁺=1-ethyl-3-methylimidazolium cation)이라는 이온성 액체에서 반응을 수행해 C₃-C₅ 범위의 알칸과 가교된 환상 (branched cyclic) 알칸을 얻었다.

Uemichi 등³¹⁻³³⁾은 Pt/Al₂O₃와 Pt/SiO₂-Al₂O₃ 개질(reforming) 촉매를 사용하여 플라스틱 분해반응을 수행하였다. 이때 알루미나에 존재하는 산점이 FCC 촉매처럼 작용하고 금속 산점은 이성화와 탈수소 고리화 반응을 일어나게 하였다. 알루미나만 사용되었을 때는 higher boiling point (HBP) 탄화수소 분율이 28 wt%이고 방향족 분율은 4 wt%뿐이다. 이것은 아마도 알루미나의 산도가 불충분한것에 기인한 것으로 여겨졌다. Pt를 알루미나에 함침하면, 방향족의 수율이 12 wt%로 증가하였다. 마찬가지로 실리카-알루미나에 Pt가 첨가되면 방향족의 수율이 크게 증가하였다. 활성탄 또한 PE의 분해에 높은 활성을 나타내었다. Pt의 첨가는 53 wt%의 높은 방향족 생성을 가져왔다. 이는 분해반응과 탈수소 고리화 반응의 좋은 결합에 기인한다고 제안하였다.

(2) 촉매의 산특성에 따른 PE 열분해

제올라이트 같은 고체산 촉매는 산점이 존재한다. 이러한 산점으로 인해 수소전이반응 등이 일어난다. 특히 고체산 촉매에서 일어나는 분해반응은 카르보늄 이온(carbonium ion)과 카르베니움 이온(carbenium ion) 메커니즘을 따르는 것으로 알려져 있으며 6 절에서 이를 상세히 설명하였다. 한편 촉매의 기공 크기는 한정되어 있기 때문에 플라스틱 같은 큰 분자들은 촉매의 반응 활성점에 접근하기가 쉽지 않다.

Ohkita 등³⁴⁾은 실리카-알루미나의 산특성(산도와 산점양)과 PE의 열분해 생성물에 대한 상관관계에 대해 연구하였다. 이들은 촉매의 산특성이 증가할수록 가스분율이 증가하고 오일성분은 감소함을 발견하였고, 이를 산점에서 분해반응이 활발히 일어나는 것에 기인한다고 주장하였다. Ochoa 등³⁵⁾은 수소첨가분해반응을 통하여 PE의 액화반응에 대해 조사하였다. 이때 산도와 브뢴스테드 산/루이스 산의 비율이 각각 다른 일련의 실리카-알루미나와 상업용 ZSM-5를 사용하였다. 이들은 오일생성과 상관 관계가 있는 것은 총산도 (total acidity)가 아니라 브뢴스테드 산점의 농도라고 주장하였다. Carniti와 Gervasini³⁶⁾는 실리카 겔, 실리카-마그네시아, 실리카-티타니아, mordenite, 실리카-알루미나 상에서 PP의 분해 동력학을 수행하였다. 그 결과 산도가 가장 높은 실리카-알루미나가 최대 활성을 나타내었다. Park 등²⁹⁾은 회분식 반응기 내에서 PE를 HZSM-5 (Si/Al 비 = 22, 44)인 촉매상에서 수행

하였다. Si/Al 비가 작은 HZSM-5는 가스 성분의 수율이 높았다(Table 4). 또한 액상 성분에서는 방향족 성분의 선택도가 높았다. 더불어 옥탄가 (RON)도 Si/Al = 44인 경우보다 높았다. 이처럼 산도는 고분자 분해반응에 있어서 중요한 요인중의 하나이고, 특히 분해반응과 방향족 생성에 크게 영향을 미쳤다.

Isoda 등³⁷⁾은 PE oil을 HY, Ni-HY (Ni-HY-A, Ni-HY-B), Co-HY, Fe-HY, HZSM-5, MCM-41 상에서 반응을 수행하였다. 또한 촉매의 분해능을 평가하기 위하여 n-octadecane을 모델물질로 삼고 반응을 수행하였다. n-octadecane의 분해능은 촉매 단위 무게당 산점의 양(mmol/g)과 비례관계를 나타내었으나 PE oil을 분해했을 때, 생성물의 선택도는 무게당 산점의 양과는 관계를 찾기가 어려웠다. 이들은 생성물의 분포를 기공이나 산도의 세기보다는 단위 표면적당 산점의 수와 관계를 지었다. 그 결과 단위 표면적당 산점의 양이 적은 MCM-41, Ni-HY-B등은 middle distillate 범위의 탄소수가 큰 분자가 우세하였고 산점의 양이 많은 HY, Ni-HY, Co-HY, Fe-HY, HZSM-5 등은 탄소수가 작은 분자가 주로 생성되었다. 초기에 분해된 PE oil 중에는 긴 사슬을 가진 올레핀, 작은 크기의 올레핀 등 여러 가지 크기의 분자들이 존재한다. 산점의 양이 적은 경우에는 긴 사슬의 올레핀이 상대적으로 산점에 흡착할 가능성이 커진다. 따라서 작은 크기의 올레핀보다는 긴 사슬의 올레핀이 MCM-41이나 Ni-HY-B 같은 산점 수가 적은 촉매상에서 선택적으로 분해되므로 middle distillate 범위의 탄화수소가 주로 얻어진다.

You 등³⁸⁾도 산특성이 고분자 분해에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Si/Al 비가 다른 mordenite 촉매들을 이용하여 회분식 반응기에서 PE wax의 분해반응을 연구하였다. 특히 기공 효과를 배제하기 위하여 간단한 straight 기공 구조를 가지고 있는 Mordenite를 선정하였다. 이때 Si/Al=5인 Mordenite를 염산으로 처리하여 알루미늄을 용출시켜 다양한 Si/Al 비를 갖는 촉매를 제조하였다. 외부 표면 Si/Al 비와 PE wax의 전환율은 volcano 곡선을 나타내었다(Fig. 6). 이와 같은 volcano 곡선은 산점의 두가지 측면을 보여준다. 즉 외부 산량이 너무 많으면 촉매 외부 표면에 탄소침적이 심해지고 이로 인해 기공 막힘이 발생하고 결국 활성 저하로 나타난다. 반대로 너무 적으면 충분한 분해반응이 발생하지 않아 전환율이 낮다. 한편 생성물의 분포는 Si/Al 비에 무관하게 일정하였다. 즉 Mordenite의 경우 산점의 양은 생성물의 조성에 있어 그다지 중요한 요인이 아니었다. 이들은 또한 외부 표면의 탄소 침적을 억제해 활성을 증가시키는 연구를 추가로 수행하였다³⁹⁾. MFI, Mordenite, 베타 촉매들을 실리카로 처리한 후 PE 왁스의 액상 분해반응을 시도하였다. 실리카 처리를 함으로써 촉매의 산도와 표면적은 변하지 않았으나, 촉매 외표면에 있는 외부 산점이 제거되었다. 이로써 작은 외부 표면적으로 인해 쉽게 탄소 침적이 일어나 활성이 낮았던 MFI(50)-3.0 촉매와 MOR(10)-1.5는 촉매활성이 크게 증가하였다. 반면 외부 표면적이 높아 탄소침적에 상대적으로 영향을 덜 받았던 BEA(13)-0.1과 MFI(45)-0.2는 활성이 거의 변화가 없었다. 그리고 이들⁴⁰⁾은 MFI 제올라이트를 알칼리로 처리하여 HDPE 분해반응을 수행하였다. 적절한 알칼리로 처리한 결과 HDPE의 분해활성이 크게 증가하였는데, 이는 알루미늄의 용출로 Si/Al 비가 커지고, 실리카와 알루미늄의 용해로 외부 표면이 넓어져 mesopore가 생성되었기 때문이다. 이외에 이들은 폐 FCC 촉매에 산처리를 하여 폐농업용 비닐의 분해반응을 실시하였다⁴¹⁾. 산처리 결과 폐 FCC 촉매의 불순물이 제거되고 세공이 확장되었으며 분해활성이 증가되었다.

Onu 등⁴²⁾은 HZSM-5와 orthophosphoric 산으로 처리한 PZSM-5를 이용하여 PE와 PP의 분해반응을 연구하였다. 이때 440-450 °C의 온도에서 고분자를 열분해 한 후 생성된 가스를

촉매상에 도입하였다. PZSM-5의 전환속도는 HZSM-5보다 늦었다. PE의 분해시, PZSM-5는 기공내에 steric hinderance로 인해 생성된 방향족 화합물중 톨루엔의 선택도가 높고 자일렌은 낮았다. 반면 HZSM-5는 자일렌의 선택도가 가장 높았다. PP를 PZSM-5에서 분해하는 경우는 자일렌과 톨루엔의 선택도가 같았다.

Jalil⁴³⁾은 순수한 실리카 MCM-41 (기공크기 4.8 nm)과 MCM-41에 tungstonphosphoric acid (HPW)를 함침시킨 촉매를 사용하여 PE를 연료유로 전환하였다. HPW는 물과 메탄올을 각각 이용하여 첨가하였다. 그러나 Sakata 등⁸⁾과는 달리 MCM-41의 경우 열분해와 활성 차이가 없었다. Jalil은 4.8 nm의 큰 기공이 그 원인이라고 분석하였다. 즉 기공 크기가 작은 경우는 Sakata 등과 비슷한 결과를 얻을 수 있으나 4.8 nm 같이 크기가 클 때에는 열분해와 별 차이를 얻을 수가 없다고 하였다. HPW를 MCM-41에 첨가한 경우는 C₄중 대부분이 i-C₄로 얻어졌으며, 이로 인해 HPW/MCM-41 촉매는 산점에 의한 반응이 진행된다고 주장하였다. 그러나 Seddegi 등¹⁷⁾은 Jalil 과는 달리 4.8 nm 보다 더 큰 5.1 nm의 순수 실리카 MCM-41에서 열분해보다 더 높은 활성을 얻었다.

Masuda 등⁴⁴⁾은 수증기 분위기 하에서 Ni-REY 촉매를 이용하여 폐 PE에서 유도된 중질유의 개질반응을 한 결과 78 wt%의 가솔린 선택도를 얻었다. 반면 질소 분위기의 MFI 촉매에서는 35 wt%의 선택도만을 나타내었다. 수증기를 사용하면 제올라이트 촉매의 강산점을 물 분자가 흡착해 약산점으로 전환시키기 때문에 과도한 분해반응에 의한 가스 수율이 감소하고 액상화합물의 양이 증가한다.

(3) 비활성화

촉매 열분해에 있어서 중요한 문제점은 분해반응 동안에 발생하는 촉매의 비활성화이다. 생성된 코크를 태워 촉매를 재생할 수 있지만, 이는 활성의 감소를 가져올 수 있다. Lin 등¹¹⁾은 TGA를 이용하여 PE의 촉매 (US-Y) 열분해시 촉매의 비활성화와 재생에 관하여 연구하였다. 촉매 활성은 코크 양에 따라 지수함수적으로 감소하였으며 분해반응 차수는 2차 반응이었다. 그들은 재생한 촉매가 비슷한 활성을 다시 가진다는 것을 보였고 몇 번의 추가적인 재생까지 가능함을 나타내었다. Garforth 등⁴⁵⁾은 실험실용 유동층 반응기내에서 HDPE의 촉매 분해반응을 한 결과, HZSM-5는 활성이 유지되었지만, HMOR, HUSY는 급격히 저하되었다. 이는 HMOR과 HUSY의 큰 기공 때문에 기인하는 것으로 여겨졌다. 특히 HUSY는 큰 기공과 내부에 supercage를 가지고 있기 때문에 비활성화의 정도가 더 많았다.

Sakata 등^{8,16)}은 몇몇 실리카 기반의 촉매(제올라이트와 비 제올라이트)의 안정성에 대하여 조사하였다. PP와 PE를 회분식 반응기에서 분해하였으며, 산점이 없는 FSM이 비활성화에 강한 저항을 보였다. 특히 실리카-알루미나와 HZSM-5는 한 번의 반응 후에 색깔이 바로 검정으로 변했으나, FSM은 색깔이 흰색으로 유지되었다. FSM은 4번의 반응후에 갈색으로 변하였다. 촉매를 재생시켜 반응을 다시 수행한 결과 초기의 활성을 다시 유지하였다. 이들은 실리카-알루미나와 HZSM-5 같은 산촉매의 활성저하는 이들 촉매의 강산점으로 인하여 코크가 생성되고 이 코크가 산점을 덮어서 활성을 저하시키기 때문이라고 설명하였다. Serrano 등⁴⁶⁾은 같은 방법으로 HMCM-41에 대한 활성저하를 연구하였다. 반응 후 촉매들을 재생시켜 다시 반응한 결과, 촉매의 활성이 일부 감소 (n-HZSM-5 : fresh 때의 89.2% 유지, HMCM-41 : 81.5%, HBeta : 73.4%) 하였으나 선택도는 거의 같았다. 반응후의 촉매를 분석한 결과 (HMCM-41), 촉매 입자의 응집과 탈알루미놀이 촉매활성 저하의 원인이라고 주장하였다. Uemichi 등⁴⁷⁾은 HZSM-5, HY, H-Mordenite, 실리카-알루미나 촉매의 비활

성화 특성을 조사하였다. 이들은 310 °C에서 용융된 PE를 촉매 고정층에서 반응시켰다. HZSM-5 촉매는 가솔린 범위의 탄화수소를 생성하는데 가장 우수한 활성을 나타내었고 코크의 양도 적었다. 따라서 비활성화도 거의 없었다. 반면 HY와 H-Mordenite는 심하게 비활성화가 일어났다. 반응중 생성된 코크 양과 반응후의 촉매 표면적으로 유추해 본 결과 HY의 비활성화는 기공 내에 가득찬 코크에 기인하고 H-Mordenite는 기공 외부의 코크가 unidimensional한 기공을 막아 비활성화가 급격히 일어났다. 반면 PS를 반응물로 사용했을 때는 HY, H-Mordenite 뿐만 아니라 HZSM-5와 실리카-알루미나도 급격히 비활성화가 일어났다. PS 반응에서 생성된 스티렌 단량체와 indane, naphthalene 유도체들은 쉽게 코크로 변할 수 있다. You 등³⁸⁾도 H-Mordenite에서 비활성화의 원인은 코크에 의한 기공 막힘이라고 하였다. Manos 등⁴⁸⁾은 Al pillared saponite와 Al pillared montmorillonite에서 PE 분해시 코크의 양이 매우 적음을 보고하였다. 재생된 촉매도 fresh 촉매와 같은 활성을 보여주었다.

(4) 폐 FCC(equilibrium) 촉매

폐플라스틱의 촉매 분해가 연속적으로 계속 일어난다면, 촉매는 쉽게 비활성화되고 보다 많은 양의 촉매가 필요하다. 즉 폐플라스틱 분해공정에서 촉매에 대한 지출이 높아지고 결국 비경제적인 공정이 될 가능성이 높다. 반면 FCC 공정은 코크의 연소에 의해 생성되는 열과 크래킹 반응에 의해서 소모되는 열들이 서로 평형을 이루도록 운전되어진다. 따라서 새로운 공정을 개발할 필요없이 폐플라스틱을 FCC의 원료물질과 혼합하여 FCC의 공정에 투입하는 것이 가능하다. 마찬가지로 FCC 공정에서 버려지는 폐 FCC 촉매를 재사용 할 수 있다면 경제적인 면에서 매우 이롭게 될 수 있다. Putene 등⁴⁹⁾은 이를 확인하기 위하여 FCC 공정에서 사용되는 equilibrium 촉매와 FCC 공정의 유동층 반응기를 실험실 규모로 모사한 Riser Simulator Reactor를 사용하였다. 이때 폴리에틸렌을 톨루엔에 녹여서 분해반응을 수행한 결과, 가솔린 범위의 탄화수소를 주요 화합물로 얻었고, 촉매 활성도 높게 유지됨을 확인하였다. Cardona와 Corma⁵⁰⁾도 FCC 공정에서 나오는 폐촉매를 사용하여 PP와 LDPE의 분해반응을 반회분식 교반형 반응기에서 수행한 결과 높은 활성이 유지됨을 확인하였다. 폐촉매는 촉매 구매비가 추가로 필요하지 않기 때문에 경제성을 고려하면 최적의 촉매라고 제시하였다. Ali⁵¹⁾등도 ZSM-5, USY, 무정형 실리카-알루미나 (ASA), Fresh FCC 촉매, 폐 FCC 촉매 등을 가지고 유동층 반응기에서 HDPE의 분해반응을 수행하였다. 그 결과 폐촉매의 활성이 ASA의 활성과 비슷함을 발견하였다. 이들 또한 폐촉매를 이용한 경우가 가장 경제적이라고 주장하였다.

(5) 촉매 입자 크기의 영향

고분자들의 분자 크기는 제올라이트의 기공 크기보다 매우 크기 때문에 고분자들은 반드시 제올라이트의 외부 표면에서 분해반응이 시작되어야 한다. 그 후 분해된 분자들 일부는 제올라이트 기공내부로 들어가 부가적인 반응이 추가로 일어난다. 외부 표면에서 분해된 입자들이 기공 내부에서 빨리 확산되어 나온다면 추가적인 분해반응은 적을 것이다. 반대로 확산속도가 느리다면 기공 내부에서 오래 머물게 되고 이는 추가적인 분해반응으로 나타난다. 따라서 탄소수가 적은 기상의 생성물이 주가 될 것이다.

You 등⁵²⁾은 PE 왁스의 액상 분해 반응에 있어서, 촉매의 입자 크기를 고찰하였다. 기공크기는 같으나 입자 크기가 다른 MFI(45)-0.2 (0.2 μm)와 MFI(50)-4.0 (4.0 μm) 촉매를 사용하

여 반응을 수행한 결과 입자 크기가 작은 MFI(45)-0.2가 높은 활성을 나타내었다. 입자 크기가 작다는 것은 촉매의 외표면적이 넓다는 의미가 되고, 이는 커다란 고분자 입자들이 외표면에서 물질전달저항 없이 분해될 가능성이 더 높아지게 된다는 것과 같다. 또한 생성물 분포도 입자크기에 의존하였다. 작은 입자 크기의 촉매인 경우 (외부 표면 산점들이 많은 경우) 큰 입자가 물질전달 저항을 받지 않기 때문에 C₁₂ 이상의 액체 수율이 증가되었다. 반면 큰 입자의 제올라이트는 액상 탄소수가 좁고 연료유 품질이 보다 높았다. 즉 입자크기가 클 경우 고분자의 분해반응은 외표면보다는 기공 내부에서 일어나게 되고 이는 탄소수가 작은 생성물들이 많이 생성하게 된다. 이처럼 MFI 제올라이트의 입자 크기는 높은 활성과 적절한 생성물 분포를 위해 중요한 역할을 한다.

(6) 페플라스틱으로부터 올레핀 생성반응

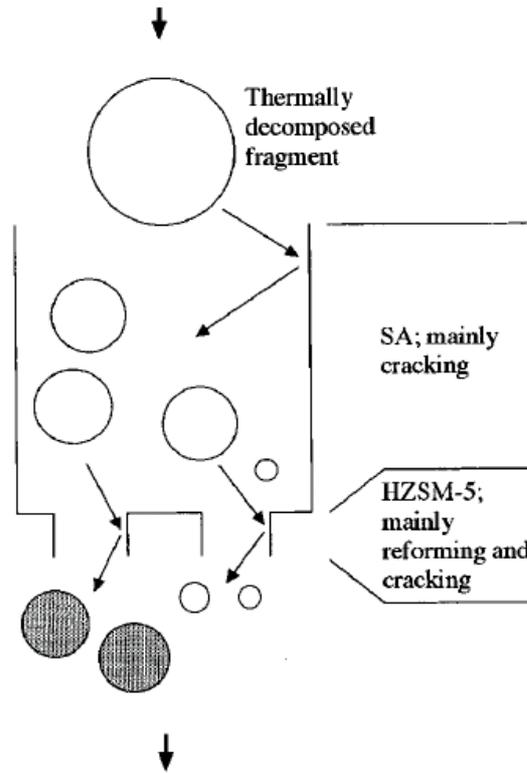
제올라이트등의 산촉매외에도 플라스틱의 분해를 위해서 다양한 촉매들이 사용되고 있다. Zhibo 등⁵³⁾은 MgO, ZnO 등의 염기 촉매의 존재하에 PE의 연료유로의 전환반응에 대하여 보고하였다. 산촉매와는 달리 ZnO등의 염기촉매는 1-olefin과 n-paraffin 등 straight 화합물이 대부분을 차지했다.

Uemichi 등⁵⁴⁾은 H-Borosilicate를 사용하여 75.5 wt%의 C₃-C₅ 올레핀 수율을 얻었다. H-Borosilicate는 산점과 산도 등이 HZSM-5, 실리카-알루미나 등에 비해 아주 적다. 따라서 LDPE가 400 °C 이상에서 올레핀으로 분해된 후, 수소전이반응, 탈수소 고리화 반응 등이 거의 일어나지 않고 주로 C₃-C₅ 올레핀을 주로 생성하게 된다(Table 5).

(7) 기타 영향

Ding 등^{55,56)}은 HZSM-5와 혼성촉매(HZSM-5와 metal/silica-alumina)를 사용하여 PE의 수소첨가분해반응을 비교하였다. 그결과 HZSM-5는 방향족 화합물의 수율이 높았고 혼성촉매는 수소이성화반응에 높은 활성을 나타내었다. 혼성촉매상에서 얻어진 액체는 깨끗하고 하얀 혹은 옅은 노란 색의 가솔린 성분인 반면, ZSM-5나 열분해에서 얻어진 액체는 갈색-적색의 강한 악취가 났다.

Uemichi 등⁵⁷⁾은 옥탄가가 높은 가솔린 범위의 연료를 얻기 위하여 PE를 실리카-알루미나와 HZSM-5로 구성된 두단계 반응시스템을 이용하여 분해하였다. 그 결과, 실리카-알루미나를 단독으로 사용했을 때는 저품질의 액상 생성물을 주로 얻었으나, 두단계 시스템에서는 액상의 수율은 낮으나 전체적으로는 옥탄가가 높은 고품질의 가솔린을 얻었다. 가장 최적인 실리카-알루미나/HZSM-5 비는 9/1 이었다. Scheme III에서 볼 수 있듯이 첫 번째 단계의 실리카-알루미나 상에서 PE가 저품질의 액상 탄화수소로 분해된다. 그 후 이들이 다시 두 번째 단계의 HZSM-5상에서 이소파라핀이나 방향족 같은 옥탄가가 높은 고품질의 탄화수소로 개질되었다.



Scheme III

Marcilla 등⁷⁾은 열중량 분석기기를 이용해 MCM-41, USY, ZSM-5 상에서 LDPE의 열분해를 수행한 결과 MCM-41이 LDPE의 분해온도를 낮추는데 가장 우수한 능력을 보였다. 이때 모든 촉매의 경우에 있어서 어느 일정량 이상을 첨가하더라도 더 이상의 분해 온도 감소는 나타나지 않았다. MCM-41을 약 2% 첨가시 50 °C 가량의 온도감소를 가져왔다. 그러나, 37% 이후로는 뚜렷한 온도감소가 나타나지 않았다.

Dawood와 Miura⁵⁸⁾는 PP에 감마선을 조사한후 HY 제올라이트를 이용하여 분해반응을 하였다. 촉매분해반응의 속도는 크게 증가하였고 C₇-C₁₀의 경질 distillate에 대한 선택도도 높아졌다. 생성된 잔사유와 코크의 양은 낮아졌다.

2. 폴리프로필렌의 촉매 열분해

폴리프로필렌의 분해결과는 대체적으로 PE 분해 생성물과 비슷하다. 그러나 PP는 steric hinderance로 인해서 기공 크기가 작은 HZSM-5의 경우 분해 능력이 떨어졌다. 반면 PP는 tertiary carbon의 존재로 인해 HDPE 보다 분해속도는 빨랐다⁵⁹⁾. Zhao 등⁶⁰⁾은 HY, L, Mordenite 제올라이트 촉매에서 PP의 분해를 한 결과 Y > Mordenite > L 제올라이트 순의 활성을 얻었다. 고분자가 반응 초기에 제올라이트 기공 내부로 들어가기 힘들기 때문에 충분한 양의 외부 표면이 요구된다. 이를 위해서는 제올라이트의 표면적이 커야하고 충분한 양의 제올라이트가 폐플라스틱과 잘 섞여야 한다. 특히 분해 온도는 특정 제올라이트 첨가량에서 전이를 일으켰다. 즉 임계 첨가량 (critical content) 이전에 분해 온도는 거의 일정하

였고 급격한 온도 감소가 임계 첨가량 근처에서 일어났다. 그 후 다시 온도 감소폭이 작아져 일정해졌다.

Cardona와 Corma⁵⁰⁾는 촉매의 기공크기, 결정입자 크기, 산점의 수와 세기의 영향을 알아보기 위하여 H-USY, 실리카-알루미나, MCM-41, mesoporous silica-alumina (MSA), 폐촉매 (equilibrium FCC 촉매)상에서 PP의 분해반응을 하였다. 이때 반응기는 반회분식이었다. 그들은 PP의 분해에 있어서, 산점의 양, 산점의 세기 보다도 제올라이트의 외부 표면 (외부 표면적과 외부 표면 산량)이 촉매활성과 선택도를 결정하는 가장 큰 인자라고 주장하였다. 특히 촉매 내부의 산량과 산세기 보다는 외부 표면의 산도가 촉매 활성과 밀접한 관련을 나타내었다. 즉 제올라이트 결정입자의 외부 표면에 반응물들이 존재하기 때문에 활성을 높이는 것은 외부 표면적이 중요하다고 주장하였다. 따라서 작은 결정입자 크기를 가진, 즉 외부 표면적이 넓은, USY 촉매가 더 높은 활성을 나타내었다. 특히 중간세기의 산점으로도 반응을 수행하는데 있어 충분하다고 하였다. 한편 기공 크기중 mesopore의 양이 많을수록 활성이 증가하였다. mesopore는 반응물들이 접근할 수 있는 cavity 수를 증가시킴으로써 외부 표면적을 증가시켜준다. USY의 mesopore 양을 조절하여 실험한 결과 mesopore의 양이 증가할수록 촉매의 활성이 증가하였다. 이러한 점에서 MCM-41이 USY보다 더 높은 활성을 나타내었다. 그러나 이들은 이러한 우수한 활성에도 불구하고 촉매 가격 때문에 경제적인 관점에서는 폐촉매의 사용이 바람직하다고 하였다.

Hwang 등⁶¹⁾은 경북 영일지역에서 나오는 clinoptilolite type의 천연제올라이트에 NH₄Cl로 이온교환하여 산점을 도입하고(H-NZ) 그 후 이 촉매를 boric산과 인산으로 처리하여 PP의 분해반응을 수행하였다. 세 촉매 모두 PP 분해시 높은 가솔린 범위의 화합물을 생성하였다. 그 결과 제올라이트의 기공 부피와 표면적이 증가하였고 산처리 없이 촉매를 사용했을 경우보다 탄화수소 분포가 탄소수가 작은 쪽으로 이동하였다.

3. 플라스틱 혼합물의 촉매 열분해

Serrano 등⁴⁶⁾은 회분식 반응기를 이용하여 PP와 LDPE, HDPE로 구성된 고분자 혼합물을 여러 다른 고체산 촉매에서 전환시켰다. 이때 촉매활성은 n-HZSM-5 (나노 크기의 HZSM-5) > HBeta > HMCM-41 > 실리카-알루미나 > HZSM-5 > HY > 열분해의 순이었다. n-HZSM-5의 외표면적이 가장 높았고, 베타와 MCM-41도 높은 외표면적을 나타내었다. 여기서도 bulky한 고분자 분자들이 공간에서의 저항이 없이 쉽게 접근할 수 있는 외부 표면적의 양이 전환반응에서 중요한 역할을 수행하였다. n-HZSM-5는 C₁-C₄ 가스상 탄화수소에 50 wt%의 높은 선택도를, HBeta는 C₅-C₁₂의 액상 탄화수소에 60 wt%, HMCM-41은 C₅-C₁₂ 54 wt%, C₁₃-C₃₀ 32 wt%의 선택도를 나타내었다. 이들⁶²⁾은 회분식 반응기내 HMCM-41과 n-HZSM-5를 이용해 PP, LDPE, HDPE로 구성된 고분자 혼합물의 분해 반응에 대한 운전 조건들의 영향을 추가로 고찰하였다. 두 촉매 모두 온도가 375 °C에서 450 °C로 증가 혹은 고분자/촉매 비가 200에서 4로 변함에 따라 100% 전환율을 나타내었다. 생성물의 분포는 각각 달랐는데, HZSM-5는 넓은 외표면적과 강한 산점을 가지고 있어 end-chain 분해 반응이 우세하여 주로 C₃-C₆ 범위의 경질 탄화수소가 얻어졌다. 반면 HMCM-41은 C₅-C₁₂ 그리고 C₁₃-C₂₂ 범위의 생성물이 얻어졌으며 이는 큰 기공과 중간 산도에 의한 random 분해 반응에 기인한 것을 의미한다고 하였다(Fig. 11).

4. 석탄, Vacuum Gas Oil (VGO) 등과 플라스틱 혼합물의 촉매 열분해

폐플라스틱과 석탄을 함께 처리하는 것은 폐플라스틱에서 연료나 화학물질을 얻는 또 다른 방법이다. 이때 사용되는 촉매는 HZSM-5, 금속 담지 실리카-알루미나 촉매 등⁶³⁻⁶⁵이다. Luo와 Curtis⁶⁵는 석탄을 HDPE, LDPE, PP 등의 플라스틱과 혼합하여 비촉매 및 촉매 열분해를 수행하였다. 이때 소량의 PP가 함유된 HDPE와 석탄의 혼합물은 LDPE를 포함한 것에 비해 전환율과 헥산에 녹는 물질의 양이 적었다.

석탄 이외에도 VGO를 플라스틱과 혼합하여 많은 연구들이 수행되었다. 이는 FCC 공정에 폴리에틸렌을 원료물질로 첨가하여 반응을 수행한 것과 비슷한 방법으로 폐플라스틱을 VGO에 녹여서 이들을 새로운 원료물질로 여기고 반응을 수행하는 것이다. Ng등⁶⁶은 HDPE를 VGO와 혼합하여 열분해 및 촉매 열분해를 고정층 반응기에서 연구하였다. 그 결과 10% 이상의 플라스틱을 첨가하고, 촉매 열분해를 했을 때 높은 가솔린 수율을 얻었다. Ucar 등⁶⁷도 LDPE, PP, PVC/LDPE, PVC/PP 등을 VGO에 첨가해 반응을 수행한 결과, 가스 수율은 감소하고 액체 수율이 증가함을 보였다. 이때 PVC를 첨가한 경우, 생성된 HCl이 PE와 PP를 부분적으로 미리 분해시켜서 두 번째 공정에서 보다 쉽게 분해하였다. 이때 반응은 2단계로 수행되고 열분해가 초기 공정에 이용되었다. 이 공정의 가장 큰 장점은 탈염소반응이 열처리 단계에 일어나 PVC 같은 염소 함유 플라스틱을 처리할 수 있는 것이다.

Yanik 등⁶⁸은 heavy vacuum gas oil (HVGO)과 폐플라스틱의 혼합물에서 붉은 진흙 (Red Mud)의 영향을 조사하였다. 두 단계로 나누어서 실험한 결과, 붉은 진흙이 탈염소 기능을 하는 것을 발견하였다. 붉은 진흙이 없을 때 액상 생성물의 염소 농도는 1127 ppm 이었으나, 붉은 진흙 존재하에서는 90 ppm 의 낮은 수준으로 감소하였다. 또한 이들⁶⁹은 붉은 진흙 촉매상에 PVC를 함유한 고분자 혼합물 (PVC/PE, PVC/PP, PVC/PS)에 대한 촉매 및 열분해를 수행하였다. 그 결과 붉은 진흙과 철 산화물 흡착제가 배출된 HCl을 고정화하는데 좋은 효과를 나타내었다. 그 이외에, 이들¹은 PE/PVC 혼합물을 HVGO과 혼합하여 상업용 촉매인 DHC-8를 이용하여 두 단계 반응을 수행하였다. 첫 번째 단계에서 350 °C에서 열분해 하여 탈염소를 시킨 후 두 번째 단계에서 탈염소화합물을 촉매 존재/비존재 하에서 수소 첨가 분해반응을 하였다. 이때 첫 번째 단계에서 PE의 predegradation과 PVC의 탈염소 반응이 동시에 일어난다. 이로 인해 두 번째 단계에서 수소 분위기 아래 PE가 심지어 촉매가 없는 상태에서도 400 °C에서 완전하게 분해되었다. 이들은 또한 여러 다른 촉매 (중성과 산촉매)를 사용하여 PE/VGO, PP/VGO, LDPE/VGO 및 도시플라스틱 혼합물/VGO 에 대한 수소첨가 분해반응을 수행하였다^{67,70-72}. 반응 결과 플라스틱 및 촉매의 종류에 따라 다른 생성물 분포를 나타내었다. 그리고 VGO과 폐플라스틱을 함께 처리할 때는 제올라이트 같은 산촉매 보다 중성인 경우가 활성이 우수하였다. 즉 활성탄 같은 중성 촉매에 금속을 담지한 촉매가 좋은 활성을 나타내었고, 그 중 Co/활성탄 촉매가 가장 우수하였다. 특히 HZSM-5 같은 산촉매를 사용했을 경우, 크래킹 반응은 우수하였으나, 높은 황성분을 가진 액체 생성물을 얻었다. 반면, 활성탄에 금속을 담지한 결과 HZSM-5에 비해 황성분이 낮았다^{71,72}.

5. 폐플라스틱 분해 반응기구

(1) 자유 라디칼 (free radical) 반응기구

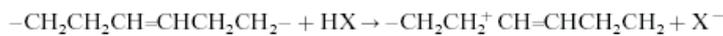
자유 라디칼 경로는 유기물질의 열분해반응에 있어서 주요한 반응이다. 그러나 몇몇 경우에는 촉매 존재하에서도 라디칼 분해 반응기구가 작용하는 것으로 보고되고 있다³¹⁻³³). 일반적인 반응조건은 고온, 기상 혹은 상대적으로 비극성 액상 미디어가 자유 라디칼의 활동에 유리하다.

플라스틱의 분해 반응기구는 고분자화의 반응기구와 비슷하다고 여겨진다. 따라서 개시, 전파, 수소 abstraction, 종결 단계를 거친다고 생각되어진다. Fig. 7은 Bockhorn 등⁷³)이 제안한 PE의 열분해시에 일어나는 라디칼 체인 반응기구다. 라디칼 체인 반응기구는 고분자 사슬이 일차 라디칼(R_p)로 무작위 분해됨으로써 시작된다 (1). 이들 라디칼의 β-분해 (scission)는 에탄올 형성한다(2). β-분해 후에 intramolecular 수소 전이 반응이 일어난다 (3). 이 반응은 보다 안정한 2차 라디칼 Rs를 형성한다. 계속되는 2차 라디칼들의 β-분해는 라디칼 사슬 메커니즘에 공헌한다. 그것은 1차 라디칼이 매 단계(전파단계)에서 생성되기 때문이다. 종결단계는 두 개의 1차 라디칼들이 결합하여 일어난다.

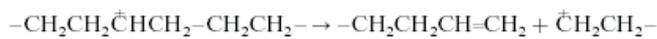
(2) 카르보늄 이온 (carbonium ion) 반응기구

산 촉매상에서는 촉매에 존재하는 H⁺ 이온에 의한 카르보늄 이온 반응기구에 의해 설명된다. 폴리에틸렌을 예로 들어 설명하면 다음과 같다.

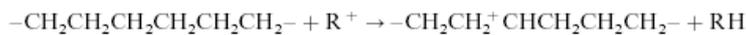
- 개시반응 : 개시반응은 고분자 사슬의 일부 defect site에 일어날 수 있다. 예를 들어, 고분자의 올레핀 결합은 proton 이온의 첨가에 의해 카르보늄 이온으로 전환될 수 있다.



그 후 고분자 사슬은 β-절단을 통해 다음과 같이 깨진다.



개시반응은 또한 저분자량의 카르보늄 이온 (R⁺)에 의해 임의적으로 hydride ion이 빼앗겨서 일어날 수 있다.

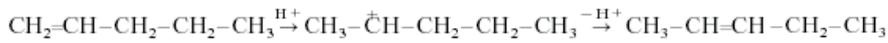


그후, 새로 생성된 카르보늄 이온은 2번째 그림처럼 β-절단에 의해 분해된다.

- Depropagation : 주 고분자 사슬의 분자량은 산점이나 다른 카르보늄 이온이 계속적으로 공격을 하고 이로 인한 사슬 cleavage에 의해 작아지게 된다. 이로 인해서 약 C₃₀-C₈₀ 범위의 올리고머 (oligomer) 들로 분해된다. 이러한 올리고머들은 chain end 카르보늄 이온의 β-분해로 기체 성분으로 분해되거나 다른 한편으로는 random chain 절단에 의해 약 C₁₀-C₂₅ 범위의 액상 성분으로 전환한다.

- 이성화반응 : 카르보늄 이온 중간체는 수소나 탄소 원자의 자리 이동에 의해 재배열을 하

게 된다. 아래에 올레핀 분자의 이중 결합이 이동하는 예를 보였다.

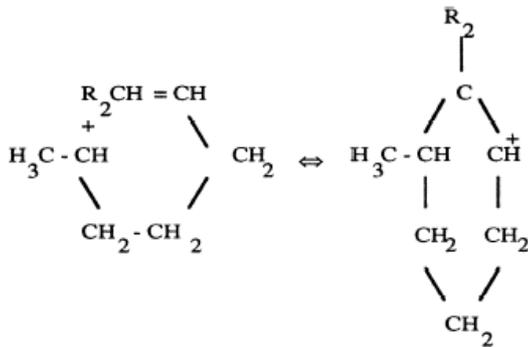


다른 중요한 이성화 반응들의 예는 메틸 그룹의 이동과 포화탄화수소의 이성화 반응 등이다.

- 방향족화 반응 : 몇몇 카르보늄 이온 중간체들은 고리화반응을 하게 된다. hydride 이온 제거(abstraction) 반응이 올레핀 분자에서 일어나고 올레핀 카르보늄 이온을 생성하게 된다.



이 카르보늄 이온은 이중결합위로 intramolecular attack을 하게 된다.



이같은 반응들을 통하여 고리화 반응이 진행되고 방향족을 생성하게 된다.

(3) 카르배나이온 (Carbanion) 반응기구

염기촉매하에서 플라스틱의 분해는 보통 탄소 anion의 생성을 통해서 진행되는 것으로 여겨진다. 이 메커니즘은 개시, 전파, 수소 abstraction 그리고 종결 단계로 구성된다. Fig. 8은 염기촉매 하에 폴리스티렌을 분해했을 때 제시된 메커니즘이다^{53,74}. 염기촉매 존재하에서 분해반응의 속도가 증가하는 것은 골격 3차 탄소에 붙어있는 proton이 염기촉매에 의해 제거되어 개시반응의 속도가 증가하기 때문이라고 제안하였다.

6. 실제 개발 공정

가장 먼저 건설된 상용 플랜트는 후지 리사이클(Fuji Recycle Co.)공정이다. 핵심 공정은 열 및 촉매 반응탑의 2단 반응공정이며, 이때 사용되는 촉매는 Mobil에서 공급하는 ZSM-5를 사용한다. 공정은 분쇄된 폐플라스틱을 extruder를 통하여 용융조 (300 °C)로 투입하여 녹인다. 용융된 플라스틱은 관형 가열로와 기-액 분리조로 구성된 반응기 시스템에서 일차 분해시킨 후 촉매 반응탑을 거쳐서 이차 분해 및 개질된다. 수율은 액상오일 65%, 기체상탄화수소 15% 그리고 나머지는 잔사로 배출되며 오일은 가솔린 50%, 등유25% 그리고 경유

25% 정도이다⁷⁵⁾.

일본의 Nippo Co. (Kurata)사는 PE, PP, PS, 나일론, ABS, PVC PET, PUR으로 구성된 혼합 폐플라스틱을 특별한 제조된 Cu/Al 복합체 촉매상에서 분해하는 연속공정을 개발하였다. 혼합 폐플라스틱 원료는 상압, 200-250 °C에서 5-6초간 분해되어 최종적으로는 폐플라스틱 1 kg 당 1.0-1.2 리터의 연료유를 얻었다. 얻어진 연료유는 다소간 오염되었으나, forklift 트럭이나 디젤엔진 혹은 발전소등에 충분히 사용될 수 있었다. 이때 촉매의 수명은 약 2년간으로 알려졌다⁷⁶⁾. USS는 구라다 공정을 상용화, 시판하는 회사로서 대상폐기물은 역시 구라다 공정과 같으며 금속촉매에 관해서는 Al, Ni, Cu로 구성된 다공판으로 알려져 있다. USS 공정은 후지 리사이클(주) 공정에 비해 설비의 제조원가가 저렴하고 정비와 유지가 보다 용이하다고 알려져 있다.

Mazda Motor Corp. 사는 $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ 혹은 $ZnCl_2$ 와 HCl-promoter 같은 루이스 산촉매를 사용하여 많은 양의 PVC를 함유하는 혼합 플라스틱을 액화시키는 공정을 개발하였다⁷⁶⁾. 이들 촉매들은 약 0.1-10.0 mm 정도의 입자 크기를 갖고 있으며 수명도 충분히 길었다. 이들 촉매는 도시 고형 폐플라스틱 뿐만 아니라 automotive shredder residue에서 나오는 플라스틱을 250-450°C에서 약 90-95 wt%의 수율로 C_4 - C_{14} 범위의 연료로 전환하였다. 이들 연료유의 분자량 분포는 HZSM-5를 통한 분해반응에서 나오는 액체 탄화수소의 분포와 유사하다고 보고되었다. 그러나 Mazda 공정에서 나오는 연료는 유기 염소 화합물의 양이 최대 1000 ppm 까지 포함되었다.

최근에 프랑스 리용의 LCOMS 사는 새로운 $(SiO)_3ZrH$ 촉매를 개발하여 포화탄화수소와 폴리올레핀들을 가솔린으로 전환하였다⁷⁷⁾. 이 촉매는 상온에서도 운전된다고 보고되었다.

개발된 대표적인 촉매 열분해 공정을 Table 6에 나타내었다.

IV. 결론

본 고에서는 플라스틱의 촉매 열분해에 대하여 개략적으로 고찰하였다. 플라스틱의 촉매 열분해시 사용되는 촉매의 특성 (기공 크기, 구조, 모양, 산특성)은 생성물의 분포에 많은 영향을 끼쳤다. 특히 분자 크기가 큰 플라스틱의 촉매 반응시 처음으로 분해가 되는 촉매 외 표면이 매우 중요하다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 플라스틱의 분해시에 가장 적절한 산촉매는 MCM-41으로 여겨졌다. MCM-41은 ZSM-5는 약하지만 실리카-알루미나 보다는 센 중간세기의 산점을 가지고 있고, 1nm에서 10nm 까지 조절할 수 있는 큰 기공의 존재로 인하여 가솔린 범위와 middle distillate 범위의 탄화수소를 생성하는데 탁월한 성능을 보였다. 그러나 FCC 공정에서 사용된 폐촉매는 경제적인 관점에서 많은 가능성을 제시해 준다. 한편 BTX의 합성을 위해서는 H-Ga-silicate가 탁월한 성능을 나타내었다. 현재 운전중인 상업용 공정도 다수 존재하지만, 아직까지는 크게 경제성을 확보하지 못하고 있다.

현재 보고된 실리카-알루미나, HZSM-5, HY, 베타, MCM-41 등 이외에도 열분해에 적용 가능한 다양한 메조포러스 촉매들과 기존 촉매를 나노 크기로 개량한 촉매들이 새로이 개발되고 있다. 이러한 촉매들은 기존의 HZSM-5나 HY, 실리카-알루미나에서 나타났던 한계성을 극복하고 더 나은 열분해 공정의 개발에 기여할 것으로 여겨진다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00374-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Karayildirim, T., Yanik, J., Ucar, S., Saglam, M., Yuksel, M. : Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing, *Fuel Processing Technology*, Vol.73, pp.23-35(2001)
2. 페플라스틱의 화학적 재활용과 열분해 유화기술, *Polymer Science and Technology*, Vol.13, pp.322-331(2002)
3. Menges, G.(Ed.), *Recycling von Kunststoff*, Hanser Verlag, Munchen(1992)
4. Kim, J. S., Ph. D. Thesis, University of Hamburg(1997)
5. Kastner, H., Ph. D. Thesis, University of Hamburg(1998)
6. Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C. : Olefins from Polyolefins and Mixed Plastics by Pyrolysis, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.32, pp.19-27(1995)
7. Marcilla, A., Beltran, M., Conesa, J. A. : Catalyst Addition in Polyethylene Pyrolysis Thermogravimetric Study, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58, pp.117-126(2001)
8. Sakata, Y., Uddin, M. A., Muto, A. : Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by Using Solid Acid and Non-acid Catalysts, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, pp.135-155(1999)
9. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. : Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.51, pp.39-55(1999)
10. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. : Pyrolysis of Plastic Wastes. 2. Effect of Catalyst on Product Yield, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.51, pp.57-71(1999)
11. Lin, Y.H., Sharrat, P.N., Garforth, A.A., Dwyer, J. : Deactivation of US-Y Zeolite by Coke Formation during the Catalytic Pyrolysis of High Density Polyethylene, *Thermochimica Acta*, Vol.294, pp.45-50(1997)
12. Mordi, R.C., Fields, R., Dwyer, J. : Thermolysis of Low Density Polyethylene Catalysed by Zeolites, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.29, pp.45-55(1994)
13. Manos, G., Garforth, A., Dwyer, J. : Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.39, pp.1198-1202(2000)
14. Park, J. W., Kim, J. H., Seo, G. : The Effect of Pore Shape on the Catalytic Performance of Zeolites in the Liquid-Phase Degradation of HDPE, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.76, pp.495-501(2002)
15. Bagri, R. and Williams, P. T. : Catalytic Pyrolysis of Polyethylene, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.63, pp.29-41(2002)
16. Uddin, M. A., Sakata, Y., Muto, A., Shiraga, Y., Koizumi, K., Kanada Y. and

Murata, K. : Catalytic Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Liquid Hydrocarbons with Mesoporous Silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.21, pp.557-564(1998)

17. Seddegi, Z. S. , Budrthumal, U., Al-Arfaj, A. A., Al-Amer, A. M., Barri, S. A. I. : Catalytic Cracking of Polyethylene over All-Silica MCM-41 Molecular Sieve, *Applied Catalysis A: General*, Vol.225, pp.167-176(2002)

18. Augado, J., Sotelo, J.L., Serrano, D.P., Calles, J.A., Escola, J.M. : Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous SiO₂-Al₂O₃, *Energy & Fuels*, Vol.11, pp.1225-1231(1997)

19. van Grieken, R., Serrano, D. P., Aguado, J., Garca, R., Rojo, C. : Thermal and Catalytic Cracking of Polyethylene under Mild Conditions, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.58-59, pp.127-142(2001)

20. Hesse, N. D., Lin, R., Bonnet, E., Cooper III, J., White, R. L. : In situ Analysis of Volatiles Obtained from the Catalytic Cracking of Polyethylene, *J. of Applied Polymer Science*, Vol.82, pp.3118-3125(2001)

21. Takuma, K., Uemichi, Y. and Ayame, A. : Product Distribution from Catalytic Degradation of Polyethylene over H-gallosilicate, *Applied Catalysis A: General*, Vol.192, pp.273-280(2000)

22. Uemichi, Y., Takuma, K., Ayame, A. : Chemical Recycling of Poly(ethylene) by Catalytic Degradation into Aromatic Hydrocarbons using H-Ga-silicate, *Chemical Communications*, Vol.18, pp.1975-1976(1998)

23. Takuma, K., Uemichi, Y., Sugioka, M., Ayame, A.: Production of Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Degradation of Polyolefins over H-Gallosilicate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.40, pp.1076-1082(2001)

24. Uemichi, Y., Suzuki, T.: H-Gallosilicate-Catalyzed Degradation of Polyethylene into Aromatic Hydrocarbons Using Different Types of Reactors, *Chemistry Letters*, pp.1137-1138(1999)

25. Manos, G., Yusof, I. Y., Papayannakos, N., Gangas, N, H. : Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.40, pp.2220-2225(2001)

26. Fernandes, G. J. T., Fernandes Jr., V. J., Araujo, A. S. : Catalytic Degradation of Polyethylene over SAPO-37 Molecular Sieve, *Catalysis Today*, Vol.75, pp.233-238(2002)

27. Fernandes, Jr. V.J., Araujo, A.S., Fernandes, G.J.T., Matos, J.R., Ionashiro, M.: Kinetic Parameters of Polymer Degradation by SAPO-37, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.64, pp.585-589(2001)

28. Aguado, J., Serrano, D. P., Escola, J. M., Garagorri, E., Fernandez, J. A. : Catalytic Conversion of Polyolefins into Fuels over Zeolite Beta, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.69, pp.11-16(2000)

29. 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, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.65, pp.193-198(1999)

30. Adams, C. J., Earle, M. J., Seddon, K. R. : Catalytic Cracking Reactions of Polyethylene to Light Alkanes, *Green Chemistry*, pp.21-23(2000)
31. Uemichi, Y., Makino, Y., Kanazuka, T. : Degradation of Polyethylene to Aromatic Hydrocarbons over Metal-supported Activated Carbon Catalysts, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.14, pp.331-344(1989)
32. Uemichi, Y., Makino, Y., Kanazuka, T.: Degradation of Polypropylene to Aromatic Hydrocarbons over Pt- and Fe-containing Activated Carbon Catalysts, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.16, pp.229-238(1989)
33. Uemichi, Y., Kashiwaya, Y., Ayame, A., Kanoh, H.: Formation of Aromatic Hydrocarbons in Degradation of Polyethylene over Activated Carbon Catalyst, *Chemistry Letters*, pp.41-44(1984)
34. Ohkita, H., Nishiyama, R., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Morioka, Y., Ueno, A., Namiki, Y., Tanifuji, S., Katoh, H., Sunazuka, H., Nakayama, R., Kuroyanagi, T.: Acid Properties of Silica-Alumina Catalysts and Catalytic Degradation of Polyethylene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.32, pp.3112-3116(1993)
35. Ochoa, R., Woert, H.V., Lee, W.H., Subramanian, R., Kugler, E., Eklund, P.C.: Catalytic Degradation of Medium Density Polyethylene over Silica-Alumina Supports, *Fuel Processing Technology*, Vol.49, pp.119-136(1996)
36. Carniti, P., Gervasini, A. : Thermogravimetric Study of the Kinetics of Degradation of Polypropylene with Solid Catalysts, *Thermochimica Acta*, Vol.379, pp.51-58(2001)
37. Isoda, T., Nakahara, T., Kusakabe, K., Morooka, S. : Catalytic Cracking of Polyethylene-Liquefied Oil over Amorphous Aluminosilicate Catalysts, *Energy & Fuels* Vol.12, pp.1161-1167(1998)
38. You, Y.S., Shim, J.S., Kim, J.H., Seo, G.: Liquid-phase Degradation of Polyethylene Wax over Mordenite Catalysts with Different Si/Al Molar Ratios, *Catalysis Letters* Vol.59, pp.221-227(1999)
39. You, T. S., Kim, J. H., Seo, G. : Liquid-Phase Catalytic Degradation of Polyethylene Wax over Silica-Modified Zeolite Catalysts, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.72, pp.329-336(2001)
40. Jeong, S.W., Kim, J.H., Seo, G.: Liquid-Phase Degradation of HDPE over Alkali-Treated Natural Zeolite Catalysts, *Korean J. of Chemical Engineering*, Vol.18, pp.848-853 (2001)
41. Jeong, S.W., Kim, J.H., Seo, G.: Liquid-Phase Degradation of HDPE over Acid-Treated Natural Zeolite Catalysts, *Hwahak Konghak*, Vol.39, pp.157-162(2001)
42. Onu, P., Vasile, C., Ciocilteu, S., Iojoiu E., Darie, H. : Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.49, pp.145-153(1999)
43. Jalil, P. A. : Investigations on Polyethylene Degradation into Fuel Oil over Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41 Mesoporous silica, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.65, pp.185-195(2002)
44. Masuda, T., Kuwahara, H., Mukai, S. R., Hashimoto, K. : Production of High Quality

Gasoline from Waste Polyethylene Derived Heavy Oil over Ni-REY Catalyst in Steam Atmosphere, *Chemical Engineering Science*, Vol.54, pp.2773-2779(1999)

45. Garforth, A. A., Lin, Y. -H., Sharratt, P. N., Dwyer, J. : Production of Hydrocarbons by Catalytic Degradation of High Density Polyethylene in a Laboratory Fluidised-Bed Reactor, *Applied Catalysis A: General*, Vol.169, pp.331-342(1998)

46. Serrano, D. P., Aruado, J., Escola, J. M. : Catalytic Cracking of a Polyolefin Mixture over Different Acid Solid Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, pp.1177-1184(2000)

47. Uemichi, Y., Hattori, M., Itoh, T., Nakamura, J., Sugioka, M. : Deactivation Behaviors of Zeolite and Silica-Alumina Catalysts in the Degradation of Polyethylene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.37, pp.867-872(1998)

48. Manos, G., Yusof, I.Y., Gangas, N.H., Papayannakos, N. : Tertiary Recycling of Polyethylene to Hydrocarbon Fuel by Catalytic Cracking over Aluminum Pillared Clays, *Energy & Fuels*, Vol.16, pp.485-489(2002)

49. Puente, G. D. L., Klocker, C., Sedran, U. : Conversion of Waste Plastics into Fuels: Recycling Polyethylene in FCC, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.36, pp.279-285(2002)

50. Cardona, S. C., Corma, A. : Tertiary Recycling of Polypropylene by Catalytic Cracking in a Semibatch Stirred Reactor: Use of Spent Equilibrium FCC Commercial Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.25, pp.151-162(2000)

51. Ali, S., Garforth, A. A., Harris, D. H., Rawlence, D. J., Uemichi, Y. : Polymer Waste Recycling over "Used" Catalysts, *Catalysis Today*, Vol.75, pp.247-255(2002)

52. You, Y. S., Kim, J. H., Seo, G. : Liquid-Phase Catalytic Degradation of Polyethylene Wax over MFI Zeolites with Different Particle Sizes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.70, pp.365-371(2000)

53. Zhibo, Z., Nishio, S., Morioka, Y., Ueno, A., Ohkita H., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N. : Thermal and chemical recycle of waste polymers, *Catalysis Today*, Vol.29, pp.303-308(1996)

54. Takuma, K., Uemichi, Y., Sugioka, M., Ayame, A.: A Novel Technology for Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene by Selective Degradation into Lower Olefins Using H-Borosilicate as a Catalyst, *Chemistry Letters*, pp.288-289(2001)

55. Ding, W., Liang, J., Anderson, L.L. : Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides, *Energy & Fuels*, Vol.11, pp.1219-1224(1997)

56. Ding, W., Liang, J., Anderson, L.L. : Thermal and Catalytic Degradation of High Density Polyethylene and Commingled Post-Consumer Plastic Waste, *Fuel Processing Technology*, Vol. 51, pp.47 (1997)

57. Uemichi, Y., Nakamura, J., Itoh, T., Sugioka, M., Garforth, A. A., Dwyer, J. : Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.38, pp.385-390(1999)

58. Dawood, A., Miura, K. : Catalytic Pyrolysis of γ -Irradiated Polypropylene (PP) over HY-Zeolite for Enhancing the Reactivity and the Product Selectivity, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.76, pp.45-52(2002)
59. Fernandes, V. J., Araujo, A. S., Fernandes, G. J. T. : Catalytic Degradation of Polyethylene Evaluated by TG, *J. of Thermal Analysis*, Vol.49, pp.255-260(1997)
60. Zhao, W., Hasegawa, S., Fujita, J., Yoshi, F., Sasaki, T., Makuuchi, K., Sun, J., Nishimoto, S.: Effects of Zeolites on the Pyrolysis of Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.53, pp.129-135 (1996)
61. Hwang, E. Y., Kim, J. R., Choi, J. K., Woo, H. C., Park, D. W. : Performance of Acid Treated Natural Zeolites in Catalytic Degradation of Polypropylene, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.62, pp.351-364(2002)
62. Aguado, J., Serrano, D. P., Sotelo, J. L., Grieken, R. V., Escola, J. M. : Influence of the Operating Variables on the Catalytic Conversion of a Polyolefin Mixture over HMC-41 and Nanosized HZSM-5, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.40, pp.5696-5704(2001)
63. Luo, M., Curtis, C.W.: Two Stage Coprocessing of Coal with Model and Commingled Waste Plastics Mixtures, *Fuel Processing Technology*, Vol.59, pp.163-187(1999).
64. Ding, W.B., Tuntawiroon, W., Liang, J., Anderson, L.L. : Depolymerization of Waste Plastics with Coal over Metal-Loaded Silica-Alumina Catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol.49, pp.49-63(1996)
65. Luo, M., Curtis, C.W.: Thermal and Catalytic Coprocessing of Illinois No 6. Coal with Model and Commingled Waste Plastics, *Fuel Processing Technology*, Vol.49, pp.91-117(1996).
66. Ng, S. H. : Conversion of Polyethylene Blended with VGO to Transportation Fuels by Catalytic Cracking, *Energy & Fuels*, Vol.9, pp.216-224(1995)
67. Ucar, S., Karagoz, S., Karayildirim, T., Yanik, J.: Conversion of Polymers to Fuels in a Refinery Stream, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.75, pp.161-171(2002)
68. Yanik, J., Uddin, M.A., Sakata, Y.: The Effect of Red Mud on the Liquefaction of Waste Plastics in Heavy Vacuum Gas Oil, *Energy & Fuels*, Vol.15, pp.163-169(2001)
69. Yanik, J., Uddin, M.A., Ikeuchi, K., Sakata, Y.: The Catalytic Effect of Red Mud on the Degradation of Poly (Vinyl Chloride) Containing Polymer Mixture into Fuel Oil, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.73, pp.335-346(2001)
70. Karagoz, S., Karayildirim, T., Ucar, S., Yunksel, M., Yanik, J.: Liquefaction of Municipal Waste Plastics in VGO over Acidic and Non-acidic Catalysts, *Fuel*, Vol.82, pp.415-423(2003)
71. Karagoz, S., Yanik, J., Ucar, S., Saglam, M., Song, C. : Catalytic and Thermal Degradation of High-Density Polyethylene in Vacuum Gas Oil over Non-acidic and Acidic Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol.242, pp51-62(2003)
72. Karagoz, S., Yanik, J., Ucar, S., Song, C. : Catalytic Coprocessing of Low-Density Polyethylene with VGO Using Metal Supported on Activated Carbon, *Energy & Fuels*, Vol.16, pp.1301-1308(2002)

73. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U. : Mechanisms and Kinetics of Thermal Decomposition of Plastics from Isothermal and Dynamic Measurements, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.50, pp.77-101(1999)
74. Woo, O. H., Ayala, N., Broadbelt, L. J. : Mechanistic Interpretation of Base-Catalyzed Depolymerization of Polystyrene, Catalysis Today, Vol.55, pp.161-171(2000)
75. 村田勝英, 化學工學, Vol.61, p.510(1997)
76. Nippon Chemtech Consulting Inc., June(1993)
77. Leniger, H., Technieuws, jaargang Vol.36, p.26(1998)