

## 폐플라스틱 분해 촉매의 특성

김문찬\* · 이철규

청주대학교 이공대학교 환경학부  
(2010. 6. 9. 접수, 2010. 7. 12. 승인)

### Characterization of dissociation catalysts for waste plastics

Moon-Chan Kim\* and Cheal-Gyu Lee

Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Naedok-Dong,  
Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

(Received June 9, 2010; Accepted July 12, 2010)

**요 약:** 폐플라스틱을 오일로 전환하기 위하여 귀금속이 담지된 촉매를 사용하여 촉매 분해반응을 연구하였다. 제조된 촉매의 결정 구조, 결정형태, 접촉분해 후 생성물의 분포를 알고자 XRD, SEM, GC/MSD 등의 분석을 시행하였다. 접촉분해 반응은 열분해반응에 비해서 저온에서 일어나며, 열분해생성물이 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 가스상이 대부분인데 비해, 액상화합물이 많아 휘발유 생성에 유리한 면이 있다. 접촉 분해반응결과 휘발유 성분이 많이 생성되었다. 귀금속이 담지된 촉매중 Pt-zeolite 촉매가 340 °C에서 C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> 근처의 휘발유 성상의 생성물 분포가 가장 많이 나타났으며, 340 °C 이상부터는 폐플라스틱(PE, PP, ABS)에 대해서 접촉 분해반응 전환율이 약 70% 이상인 것으로 나타났다.

**Abstract:** Catalytic dissociation reaction was studied in order to transform waste plastics to oil by using noble metal supported catalysts. XRD, SEM, and GC/MSD analysis were performed to find the crystalline structure and shape, and product distribution. Generally, dissociation reaction occurs at low temperature compared to pyrolysis. Dissociation reaction has advantage of gasoline yield with respect to pyrolysis which products mainly C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>. The result of dissociation reaction, gasoline was obtained much as a product. C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> compounds were produced as a gasoline product on Pt-zeolite among noble metal catalysts at 340 °C. The conversion of dissociation reaction of waste plastics on the prepared catalyst was above 70% over 340 °C.

**Key words:** Dissociation reaction, Catalyst, Waste plastics

### 1. 서 론

플라스틱의 시초는 1868년 미국 하이엇이 상아로 된 당구공의 대용품으로 발명한 셀룰로이드가 세계

최초이다. 그 후 베이클랜드가 1909년 발명한 페놀포르말린 수지(베이클라이트)가 이를 대체하였으며, 그 후 높은 활용도와 사용의 편의성을 들어 현재에 이르기까지 높은 사용량을 보이고 있다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8573 Fax : +82-(0)43-229-8569

E-mail : mckim@cju.ac.kr

2008년도 통계청의 자료를 보면 국내의 1인당 플라스틱 소비량은 98.2Kg으로 미국, 일본, 프랑스 등의 주요국가에 비해 사용량을 크게 앞서고 있다. 활용도와 편의성 면에서 플라스틱을 대체할 신소재가 나오지 않는 이상 전면사용 중단은 현실적으로 불가능 할 것이다.

폐플라스틱의 처리 방법에는 매립, 소각, 재활용이 있으며, 국내의 플라스틱 사용량은 연간 638,300톤 정도이며, 그중 재활용량은 사용량의 10.84%에 해당하는 69,218톤이다. 10.84%에 해당하는 양을 소각할시 비용은 189억원 정도가 소요되며, 이를 재활용할시 189억원 정도를 절약할 수 있다.<sup>1</sup> 재활용량을 늘리기 위해 사용된 플라스틱의 회수 및 재활용에 대한 연구가 많이 진행되어졌고, 현재에도 많은 연구가 진행 중이다.<sup>2,3</sup>

현재 폐플라스틱 재활용 기술은 크게 4가지로써, 물리적, 물리적, 화학적 및 열적 재활용이 있다. 이중 유화반응으로 대표적인 화학적 재활용은 효율적인 처리 방법으로 인해 각광을 받고 있다. 유화반응은 고체 상태인 고분자를 산소가 없는 상태에서 가열하여 고분자 주쇄의 탄소-탄소 결합에 대한 일련의 절단(분해)반응을 통하여 저분자량화 하여 액상 탄화수소를 얻는 것을 특징으로 한다.<sup>4</sup>

대표적인 반응으로 열분해반응과 접촉분해반응이 있다. 그중 열분해 안에는 직접열분해와 간접열분해가 존재하는데 직접열분해는 가스화를 목적으로 하여 공정이 이루어지며, 간접열분해의 경우 오일회수를 목적으로 공정이 이루어진다. 또한 접촉분해반응은 열분해 반응에서 사용되는 가열에너지 보다 적은 에너지를 이용하여 가열을 해주며 분해 반응을 일으키는 촉매를 사용하며, 촉매로는 제올라이트를 많이 사용한다.<sup>5</sup>

이에 본 연구에서는 간접열분해와 화학적 접촉 촉매인 제올라이트에 귀금속이 담지된 촉매를 이용하여 폐플라스틱을 경유로 전환하는 전환 수율에 대한 연구를 하였다. 폐플라스틱으로 PE (polyethylene), PP (polypropylene), ABS와 이들의 1:1:1 혼합물을 사용하여 접촉분해 반응 실험을 수행하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 규산나트륨 용액과 알루미늄나트륨 ( $\text{NaAlO}_2$ )을 몰비 1:1로 테프론 반응기에 넣고 여기에 염화백금을 알루미늄나트륨 대비 1 wt%를 첨가하고 소듐하이드록사이드를 알루미늄나트륨의 2배의 중

량비로 넣고 물을 알루미늄산의 중량비로 10배가 되도록 첨가하고 염산을 소듐하이드록사이드의 1 wt%가 되도록 첨가한다. 상온에서 1시간 이상 500 rpm 이상으로 교반하여 준 다음 80~300 °C의 온도에서 오토클레이브내에서 9시간 동안 수열합성법으로 폐플라스틱 분해 촉매를 합성하였다.

이렇게 생성된 촉매는 원심분리기에서 10,000 rpm으로 30분동안 원심분리시켜 상등액은 버리고 분리된 촉매를 증류수로 세척하고 여과하여 건조기에서 120 °C에서 12시간동안 건조한 후 소성로에서 500 °C에서 3시간동안 소성하여 얻었다. Pd-Zeolite, Ru-Zeolite, Zn-Zeolite, Ir-Zeolite 도 동일한 방법을 거쳐서 제조하였고, 폐플라스틱(PE, PP, ABS)과 폐플라스틱 혼합물(PE:PP:ABS=1:1:1)을 사용하여 온도변화에 따른 분해효율을 알아보았다.

제조된 촉매의 결정 구조를 파악하기 위하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 시행하였고, 결정형태를 알아보하고자 SEM (Field Emission-SEM) 분석을 행하였다. 촉매 분해 후 생성물의 분포를 알아보하고자 GC/MS 분석을 시행하였다. 또한 제조한 촉매의 온도에 대한 폐플라스틱 분해효율을 알아보하고자 접촉반응 실험을 온도별로 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 lab scale용 분해 반응기를 나타내었다. 온도 조절기를 통하여 반응온도를 승온하면서 그때에 배출되는 배출가스를 응축기를 통하여 응축시킨 후 이것을 기상과 액상 상태의 생성물을 GC/MS로 분석하여 생성물 분포를 측정하였다. GC/MS는 Agilent사의 Alilent 6890/5973i GC/MSD를 이용하여 분석하였다. 시료는 Chloroform으로 용해시켜 분석하였고, 분석범위는 40~500 m/Hz이며, 투입구의 온도는 270 °C

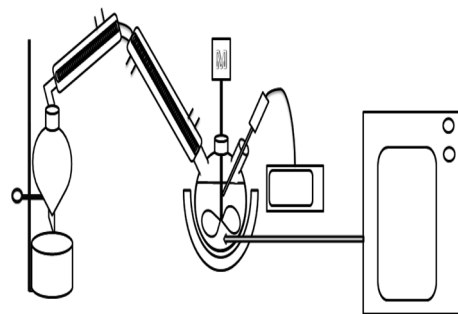


Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

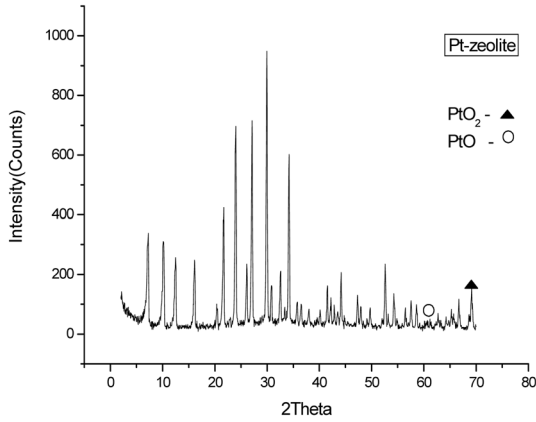


Fig. 2. XRD peaks of Pt-Zeolite catalyst.

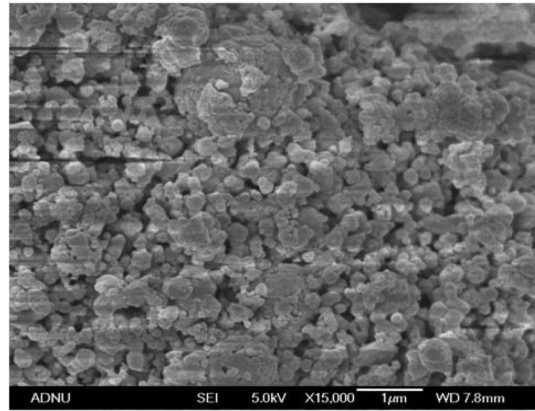


Fig. 5. SEM image of the Pd-Zeolite catalyst.

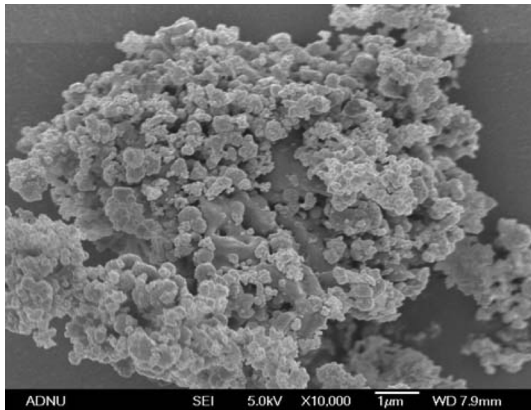


Fig. 3. SEM image of the Zn-Zeolite catalyst.

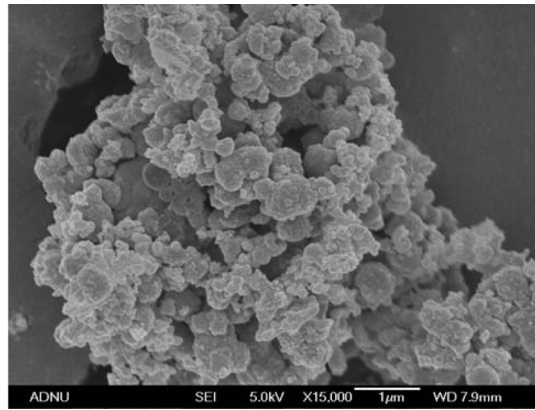


Fig. 6. SEM image of the Ru-Zeolite catalyst.

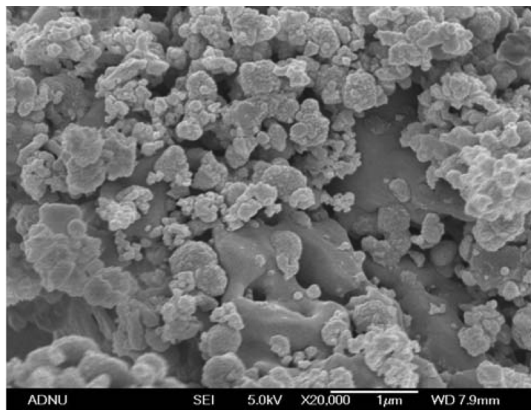


Fig. 4. SEM image of the Pt-Zeolite catalyst.

이고, 검출온도는 280 °C이다. 초기 50 °C까지의 승온 시간은 1 min이며, 10 °C/min으로 승온하여 270 °C에서 20 min간 측정하였다.

Vol. 23, No. 4, 2010

### 3.1. XRD와 SEM 분석

Fig. 2는 본 실험에서 제조한 촉매의 X-ray 회절분석 그래프이다. Fig. 3~6은 각각 Zn-zeolite, Pt-zeolite, Pd-zeolite, Ru-zeolite의 SEM 사진 결과를 나타낸 것이다.

XRD 자료로부터 Pt 금속은 주로 PtO와 PtO<sub>2</sub> 형태로 담지 되었으며, 제올라이트는 A형 제올라이트의 결정형태를 띠고 있었다. SEM 사진에 보는 것과 같이 제올라이트는 망상형 3차원 입체구조를 가지며 산소원자를 공유하는 등축입방정계 구조를 가지는 것으로 나타났다.

### 3.2. 폐플라스틱 분해반응 실험

#### 3.2.1. 온도 변화에 따른 분해 효율

Fig. 7~10은 PE, PP, ABS와 폐플라스틱 혼합물 (PE:PP:ABS=1:1:1)을 사용하여 온도별 분해 성능을 나타낸 것이다. 귀금속이 함침된 제올라이트 촉매는

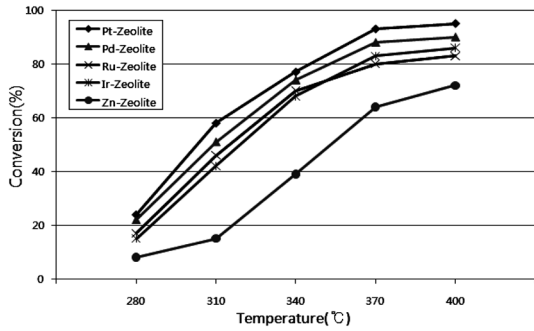


Fig. 7. PE dissociation conversion according to various catalysts.

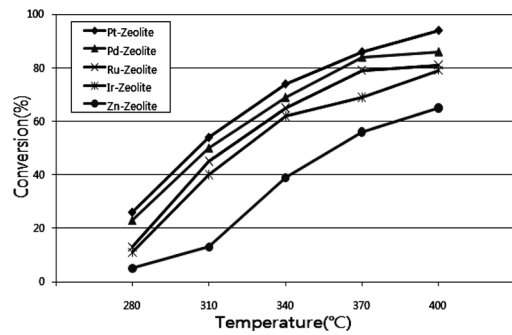


Fig. 10. Mixed PE, PP, and ABS conversion according to various catalysts.

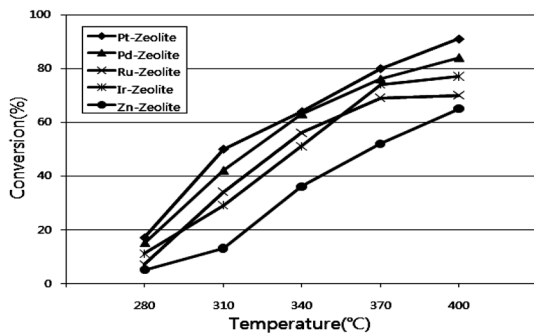


Fig. 8. PP dissociation conversion according to various catalysts.

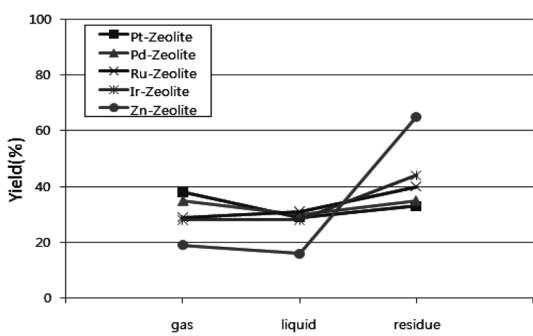


Fig. 11. Product distribution of PE at 340 °C according to various catalysts.

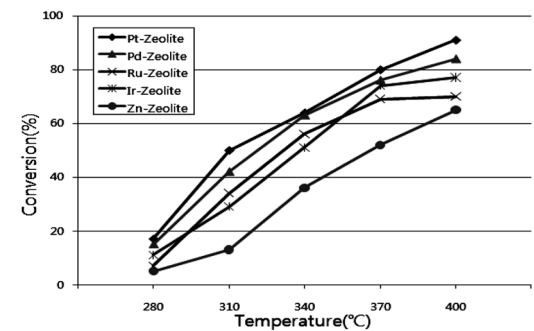


Fig. 9. ABS dissociation conversion according to various catalysts.

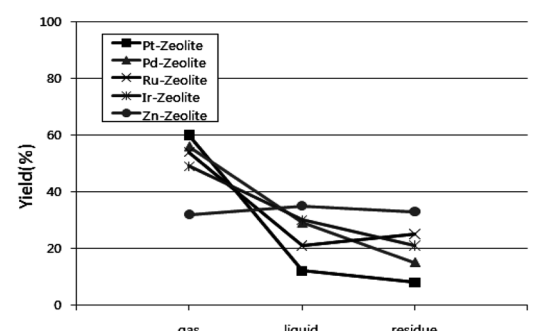


Fig. 12. Product distribution of PE at 400 °C according to various catalysts.

280 °C에서 부터 전환율이 약간씩 나타나기 시작하여 340 °C 이상부터 본격적으로 접촉 분해반응이 일어났다. 폐플라스틱 PE, PP, ABS중 폐 PE가 특히 Pt-zeolite 촉매가 귀금속 함침 제올라이트 촉매중에서 가장 전환율이 좋았다. 특히 340 °C에서 70% 이상의 높은 전환율을 나타내어 경질유분 생산에 매우 효과적인 것으로 판단된다. 하지만 전이금속이 들어간 Zn-

zeolite 촉매는 분해성능이 다른 귀금속-zeolite 촉매에 비하여 매우 떨어짐을 확인할 수 있었다.

### 3.2.2. 촉매분해 생성물 분포

Fig. 11과 12는 PE를 분해 했을 때 생성되는 기상과 액상의 분해 생성물과 잔류물을 나타낸 그래프이다. 340 °C에서는 가스상 물질과 액상물질이 소량 나

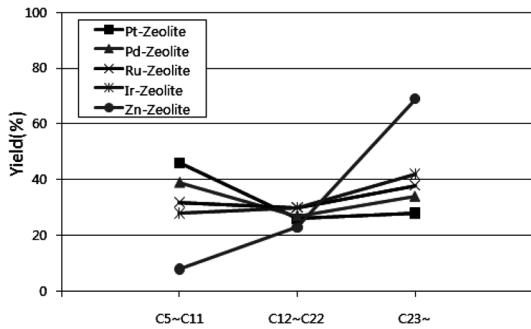


Fig. 13. Liquid product distribution of PE according to various catalysts at 340 °C.

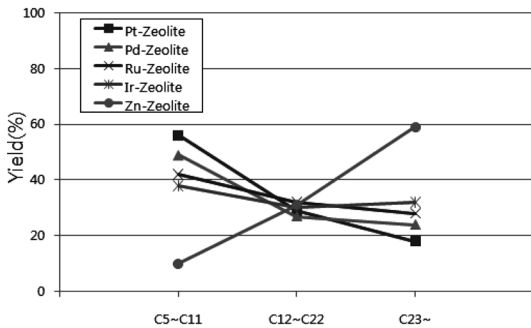


Fig. 14. Liquid product distribution of PE according to various catalysts at 400 °C.

오며 대부분 잔류물 상태를 유지하고 있으나 온도가 400 °C에서는 잔류물이 현저히 줄어들어 기상과 액상의 생성물이 많아지는 것을 볼 수 있다. 특히 귀금속이 함침된 제올라이트 촉매의 경우 기상의 생성물 분포가 높는데 이것은 귀금속의 우수한 크래킹 성능과 관련이 있다.

Fig. 13과 14는 온도별 PE의 액상 분해 생성물 분포를 나타낸 것이다. Pt-zeolite 촉매를 비롯한 귀금속 계열의 촉매는 휘발유분 C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> 생성물이 높았다. 한편, Zn-zeolite 촉매는 C<sub>23</sub> 이상의 중질유분 생성이 상대적으로 많아 휘발유 연료로의 전환에는 맞지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 15와 16은 Pt-zeolite 촉매를 사용하여 PE를 접촉분해하여 생성물중 액상을 GC/MS로 분석하여 생성물 분포를 나타낸 것이다. GC/MS분석 결과 Pt-zeolite 촉매를 이용한 PE접촉분해 실험결과 각 생성물의 분해온도가 올라갈수록 저비점 성분의 분포가 많아지는 것을 볼 수 있으며 340 °C구간에서 C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> 근처의 휘발유 성상의 생성물 분포가 많은 것을 보여 준다.

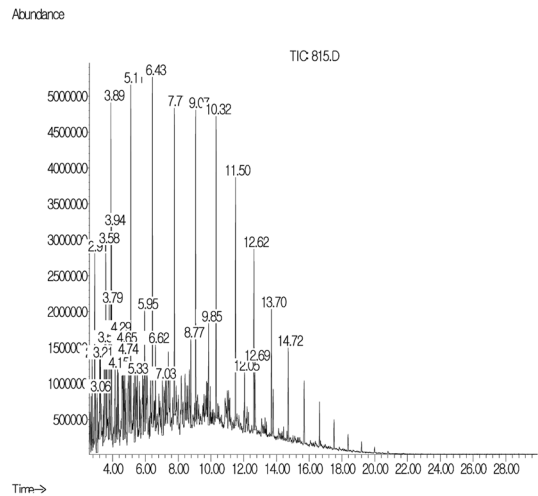


Fig. 15. GC/MS peaks of product distribution for PE catalytic dissociation at 340 °C.

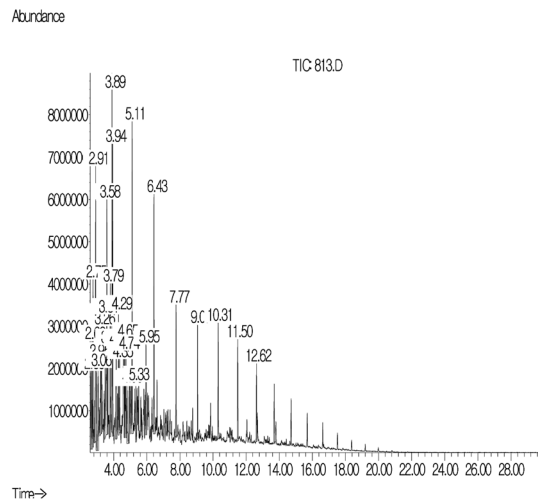


Fig. 16. GC/MS peaks of product distribution for PE catalytic dissociation at 400 °C.

#### 4. 결 론

1. 폐플라스틱을 사용하여 촉매분해 반응을 한 결과 Pt-zeolite 촉매가 가장 휘발유 유분(C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub>)으로의 수율이 많은 것으로 나타났다.
2. 반응온도가 높을수록 저비점 성분이 주로 생성되었으며, 약 340 °C에서 휘발유로의 수율이 높게 나타났다.
3. 340 °C 이상부터는 폐플라스틱(PE, PP, ABS)에 대해서 분해반응 전환율이 약 70% 이상인 것으로 나

타났다.

4. 폐플라스틱중 PE의 분해성능이 가장 좋게 나타났으며, 낮은 온도인 310 °C에서도 약 60% 정도의 전환율을 나타내었다.

### 감사의 글

이 연구는 2009년도 미래해양기술연구개발사업 '해양 폐자원을 이용한 경유 생산공정 개발'로 수행되었다. 이에 한국해양과학기술진흥원에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 통계청, '08년도 폐플라스틱 재활용 현황 (2008).
2. J. Brandrup "Recycling and Recovery of Plastics", Hanser Publishers, 1996.
3. J. Sheirs, "Polymer Recycling", John Wiley & Sons, 1998.
4. 화학공업과 기술, 제12권 제1호, 1994.
5. 신대현, 윤왕래, 최익수, "폐플라스틱의 화학적 재활용 과열분해유화기술", Polymer Science and Technology, Vol. 13, pp.322-331(2002).