

## 지속가능한 미래를 위한 폐플라스틱의 촉매 업사이클링 연구 동향

권태은 · 노인수<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화공생명공학과  
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232  
(2023년 8월 11일 접수, 2023년 9월 4일 수정본 접수, 2023년 9월 4일 채택)

## Advancing Towards a Sustainable Future: Recent Trends in Catalytic Upcycling of Waste Plastics

Taeun Kwon and Insoo Ro<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, 01811, Korea  
(Received 11 August 2023; Received in revised form 4 September Accepted 4 September 2023)

### 요 약

플라스틱은 가공과 처리가 간단하여 매년 생산량이 증가하고 있으며 이에 따라 플라스틱 폐기물의 양 또한 매년 증가하고 있다. 플라스틱 폐기물 문제를 해결하기 위하여 촉매를 활용한 업사이클링 공정은 유망한 해결책으로 제시되고 있다. 다양한 금속(Ru, Pt 등) 및 지지체(TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 등)가 폴리 올레핀계 플라스틱의 화학적 재활용에 적용되었다. 입자 크기를 조절하고, 지지체의 특성 및 이중 금속을 도입하여 액체 연료의 선택도를 향상시키고 메탄 생성 양을 줄이려는 시도가 있었다. 한편으로는 값비싼 귀금속의 양을 줄임으로써 최적의 촉매를 찾기 위한 연구를 진행하였다. 본 논문에서는 이러한 hydrogenolysis 반응 및 hydrocracking 반응에서 경제성을 높이기 위하여 어떠한 시도들이 있었는지 살펴보고자 한다. 이러한 관점에서 촉매 업사이클링 공정을 통해 플라스틱 폐기물 문제를 해결할 가능성을 제시하고자 한다.

**Abstract** – Plastic's ease of processing drives its growing production, resulting in a surge of plastic waste. Addressing this issue, catalytic upcycling emerges as a promising remedy. Various metals (Ru, Pt, etc.) and supports (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc.) have been employed for the chemical recycling of polyolefin plastics. Strategies to enhance liquid fuel selectivity and minimize methane include manipulating particle size, introducing heterogeneous metals, and tuning support characteristics. Simultaneously, endeavors to optimize catalysts by reducing precious metal usage were pursued. This study explores enhancing economic viability in hydrogenolysis and hydrocracking reactions, underscoring the potential of catalyst-driven upcycling to tackle plastic waste.

Key words: Plastic, Hydrogenolysis, Hydrocracking, Plastic waste, Catalytic upcycling

### 1. 서 론

고대 그리스어인 ‘플라스티코스 (plastikos)’에서 유래된 플라스틱은 성형에 적합하고 다른 모양으로 쉽게 가공될 수 있는 다양한 고분자 재료를 의미한다[1]. 쉽게 가공될 수 있는 성질에 의해 플라스틱은 매년 생산량이 증가하고 있다[2-5]. 대부분의 플라스틱은 매립되는데 매립된 플라스틱은 분해에 오랜 시간이 걸릴 뿐 아니라, 미세 플라스틱을 환경에 방출한다[6]. 플라스틱을 소각하는 경우

온실가스인 이산화탄소와 유독성 화학물질이 방출되어 환경을 오염시킨다[7]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 방법으로 플라스틱을 재활용하는 방법에 대한 연구가 진행되었다. 기계적 재활용은 간단하기에 널리 사용되는 일반적인 방법이지만 플라스틱의 특성 및 가치가 감소하여 낮은 경제성이 한계로 지적되고 있다[8]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 플라스틱 폐기물을 가치 있는 화학 물질로 전환시켜 순환 경제를 촉진하고 환경 오염을 줄일 수 있는 촉매 업사이클링과 같은 혁신적인 기술에 대한 필요성이 증가하고 있다[9]. 현재까지 플라스틱 폐기물의 효율적인 업사이클링을 위해 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, CeO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>와 같은 지지체에 Ru, Rh, Pt, Pd, Cu, Co, Ni, Fe와 같은 금속을 담지한 촉매가 개발되었다[10-12]. 이러한 촉매의 성능을 향상시키기 위하여 입자의 크기를 조절[13], 지지체의 상을 제어[14], 이중 금속을 도핑 하는 방법[15] 등으로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Insoo@seoultech.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

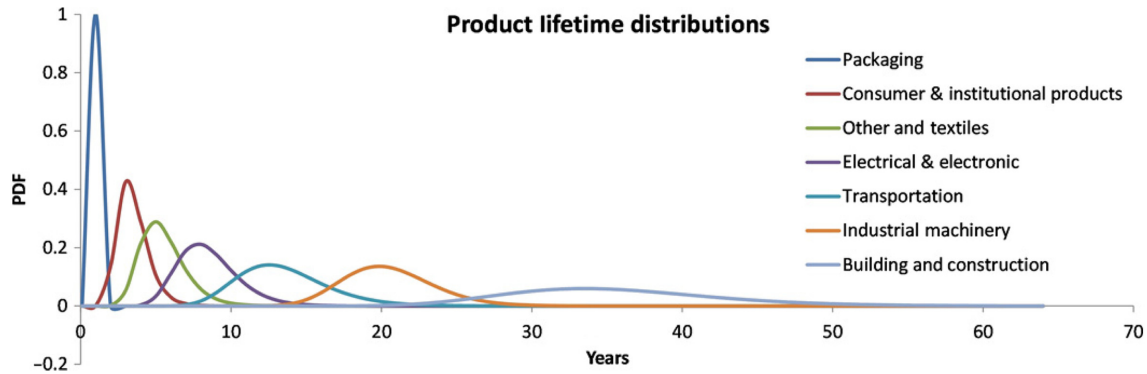


Fig. 1. Product lifetime distributions for the eight industrial use sectors plotted as log-normal probability distribution functions (PDF). Note that sectors other and textiles have the same PDF. Adapted with permission from ref [22] Copyright © 2017, R. Geyer et al.

액체 연료의 선택도를 높이고 상대적으로 부가가치가 낮은 메탄의 선택도를 낮추는 연구가 진행되었다. 이와 동시에 값비싼 귀금속의 양을 줄여 경제성을 높이려 하는 연구도 진행되었으며[16], 액체 연료의 생산을 계산하여 최적의 촉매를 제안하는 연구도 진행되었다[17]. 특히 플라스틱 생산량의 절반 이상(56%)[18]을 차지하고 있는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 효과적으로 분해하는 hydrogenolysis 및 hydrocracking 반응에 대한 연구 동향을 다룰 것이다.

## 2. 플라스틱 폐기물로 인한 환경 문제

### 2-1. 플라스틱 처리 현황

플라스틱은 뛰어난 성능과 편리성으로 인해 생산량이 매년 증가하고 있다. 수년에 걸쳐 플라스틱의 연간 생산량은 1954년 170만 톤에서 2021년 3억 970만 톤으로 지속적으로 증가했다[4]. 2022년에 발표된 경제협력개발기구(OECD)의 보고서에 따르면 플라스틱 폐기물의 단 9%만이 재활용되는 반면, 대부분의 플라스틱은 소각(19%)이나 매립(50%) 등의 방식으로 처리가 되고 있다[19]. 주요 국가별 플라스틱 처리 비율은 Table 1과 같다. 미국과 캐나다의 경우 OECD 평균 재활용 비율보다 낮았으며, 유럽 및 아시아 국가들은 평균 이상의 재활용율을 기록하였다[19]. 유럽과 일본, 한국에서는 광범위한 분리수거시설과 플라스틱 제품 및 포장재 생산자에게 재활용 책임을 부여하는 생산자 책임 재활용제도(EPR)로 인해 높은 재활용 비율을 보였다[19]. 유럽 국가중에서 일부(네덜란드, 노르웨이,

독일 등)는 매립 제한이 있어 매우 낮은 매립 비율을 보였다[20].

이중에서도 Fig. 1에서와 같이 포장 분야에 활용되는 플라스틱은 사용 주기가 매우 짧아[22] 사용량이 많다. 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 주로 포장 분야에 활용되어[20], 전체 플라스틱 생산량의 절반 이상을 차지한다[18]. 결과적으로 이러한 성장은 비분해성 폐기물을 축적하여 환경 오염을 초래하였다[23].

플라스틱의 소각 및 매립은 이산화탄소를 포함한 유해 가스를 대기 중 방출하여 환경오염을 유발한다[24]. 이중 일부분(26%)은 해양 환경과 같은 곳으로 손실되어 환경 오염을 초래한다[19]. Fig. 2(a)에서와 같이 재활용방법에 비해 소각, 매립 방법을 이용한 플라스틱 폐기물의 처리 방법은 이산화탄소를 상대적으로 많이 배출하는 것을 확인할 수 있다[24]. 한편, 플라스틱의 매립 방법은 미세플라스틱을 형성하여 환경에 축적되고 인간의 건강을 위협한다[25]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 폐플라스틱을 재활용하는 것의 중요성이 날로 높아지고 있으며 Fig. 2(b)에서와 같이 플라스틱의 재활용에 대한 연구가 매년 증가하고 있다. 2022년 Plastics Europe의 보고서에 따르면 플라스틱 재활용의 중요성이 높아짐에 따라 실제로 재활용된 플라스틱의 생산량이 2018년에 3,000만톤에서 2021년에 3,250만 톤으로 증가하였지만, 이는 전체 플라스틱 생산량인 3억 9070만 톤으로 아직도 현저히 낮다[20]. 이렇게 세계에서 생산되는 폐플라스틱을 재활용함으로써 달성할 수 있는 잠재적인 연간 에너지 절감액은 약 1760억 달러 가치로 추정되고 있는 만큼, 폐플라스틱의 재활용은 환경 오염을 방지하는 동시에 경제적 이익을 창출할 것으로 기대된다[24].

Table 1. Summarized plastics waste treatment per country

Country	Recycle (%)	Incineration (%)	Landfill (%)	Year	Reference
United States	10	18	69	2019	[19]
Canada	13	3	76	2019	[19]
China	24	20	31	2019	[19]
India	20	3	33	2019	[19]
OECD	16	25	53	2019	[19]
*OECD Asia	24	62	12	2019	[19]
Netherlands	45	55	0	2020	[20]
Norway	44	54	2	2020	[20]
Germany	42	57	1	2020	[20]
United Kingdom	37	44	19	2020	[20]
Greece	25	2	73	2020	[20]
Korea	57	10	31	2021	[21]

\*Korea and Japan

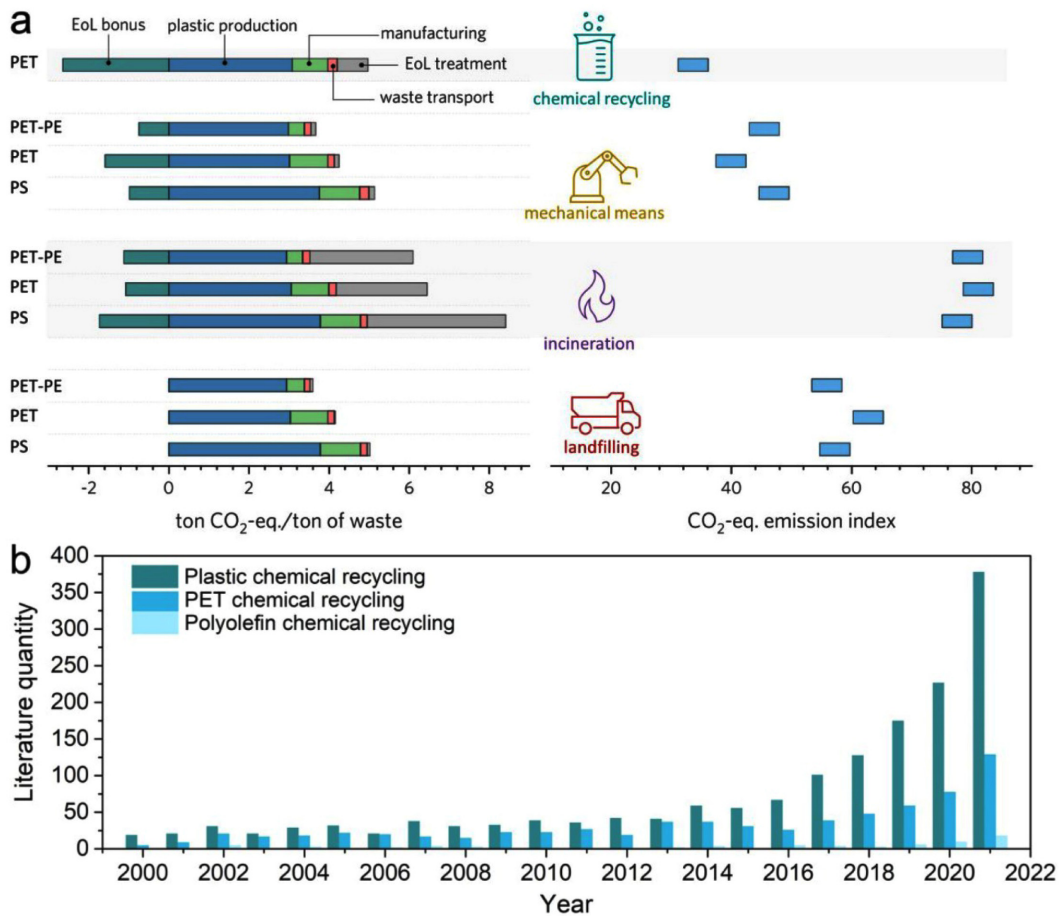


Fig. 2. (a) CO<sub>2</sub>-equivalent emissions of landfilling, incineration, mechanical and chemical recycling of waste plastics in different stages. (b) Statistics on the number of studies related to plastic chemical recycling from 2000 to 2021. Adapted with permission from ref [24]. Copyright © 2022, American Chemical Society.

## 2-2. 플라스틱 재활용

플라스틱의 재활용 방법은 크게 기계적 재활용과 화학적 재활용 방법이 있다. 이중 기계적 재활용 방법은 새로운 플라스틱을 생산하기 위해 분류, 세척, 분쇄, 제조립과 같은 기계적 과정을 거쳐 재 생산된다[26]. 일반적으로 이는 비용이 낮고 간단하여 대규모로 응용이 가능하지만, 재생산된 플라스틱은 원재료보다 낮은 가치를 지닌다. 결과적으로 플라스틱 폐기물은 기계적 재활용을 통해 “다운-사이클링” 된다[27]. 또한 기계적 재활용이 현재 플라스틱의 주요한 재활용 방법이지만 복합적인 재료로 만들어진 플라스틱은 초기 공급 원료로 사용되기 어려운 문제가 있다[24]. 이러한 단점으로 인해 플라스틱의 화학적 재활용 방법이 현재 떠오르고 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 과거로부터 플라스틱을 화학적으로 재활용하기 위하여 열분해(Thermal pyrolysis) 방식이 적용되었다. 그러나 이 방식은 촉매를 사용하지 않기 때문에 높은 온도(~900 °C)와 긴 반응 시간이 필요하다[24]. 높은 온도를 사용하기 때문에 경제적이지 못하며 알칸, 알켄, 가스 및 방향족 화합물을 포함한 광범위한 생성물이 형성되기 때문에 추가적인 분리 공정이 필요하다는 단점이 있다[28]. 반응 온도를 낮추고 생성물의 선택도를 높이기 위하여 산 촉매를 사용한 catalytic pyrolysis 반응이 제안되었으나 여전히 높은 반응 온도(~600 °C)와 탄소 침적에 의한 비활성화 문제로 인한 단점이 존재한다[29]. 한편, 광촉매(photocatalysis)를 이용

한 연구도 진행되고 있지만 낮은 반응성으로 인해 플라스틱 폐기물을 처리할 수 있는 용량이 적고, 긴 반응시간이 필요하다는 단점을 가지고 있다[30]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 촉매를 활용한 플라스틱의 수소 첨가 분해 반응(Hydrogenolysis 및 Hydrocracking)이 제안되고 있으며, 촉매를 활용하기 때문에 상대적으로 낮은 온도(~250 °C)와 짧은 반응시간에도 폐플라스틱 전환이 가능하다는 장점을 지니고 있다[9,10]. 또한, 폐플라스틱을 고부가가치의 액체 연료로 높은 수율로 전환할 수 있기 때문에 생성물의 후 처리 공정이 기존 공정에 비해 덜 요구된다는 장점이 있어 유망한 방법으로 떠오르고 있다[9,10].

촉매를 활용한 플라스틱 재활용은 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 원유로부터 플라스틱을 생산하여 버려지는 과정에, 플라스틱으로부터 원유를 만드는 공정을 추가하여 원유에서 플라스틱으로, 플라스틱에서 원유로 순환되는 공정을 만들 수 있다[12]. 그렇기 때문에 해당 공정에 관한 연구가 계속해서 진행되고 있으며 실제 공정에 적용하기 위하여 낮은 온도와 압력과 같이 경제성을 향상시킬 수 있는 조건에서 활성이 높은 촉매를 연구하는 방향으로 나아가고 있다. 특히 전체 플라스틱 생산량의 40% 이상을 차지하는 폴리에틸렌(LDPE 및 HDPE)[18]과 17%를 차지하는 폴리프로필렌[18]의 재활용에 있어 가장 뛰어난 결과를 보이는 hydrogenolysis 반응과 hydrocracking 반응에 대해 자세히 알아보려고 한다.

PE, PP	Strategy	Reaction condition	Product	Challenge
	Thermal pyrolysis	Cat.: None T: >623 K t: 0–2 h	Oils	High temperature and consumption
	Catalytic pyrolysis	Cat.: Zeolites T: 553–873 K t: 0–2 h	Oils	High temperature and coke deposition
	Hydrocracking	Cat.: Hydrogenation catalyst + zeolites T: 523–648 K t: 2–6 h	Oils	High pressure
	Hydrogenolysis	Cat.: Pt, Ru-based catalysts T: 473–648 K t: 6–24 h	Oils	High pressure and long reaction time
	Photocatalysis	Cat.: $\text{Nb}_2\text{O}_5$ T: RT t: 40–60 h	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Low activity and long reaction time
	Microwave-initiated method	Cat.: $\text{FeAlO}_x$ t: <1 min	$\text{H}_2$ + MWCNTs	Small-scale

Fig. 3. Schematic illustration of the chemical strategies for polyolefin degradation. Adapted with permission from ref [24]. Copyright © 2022, American Chemical Society.

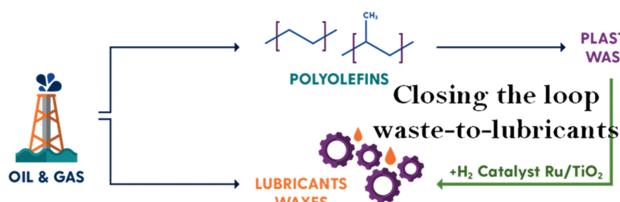


Fig. 4. Proposed upcycling of plastic waste via hydrogenolysis to enable a circular economy. Adapted with permission from ref [12]. Copyright © 2021, American Chemical Society.

### 3. 플라스틱의 수소 첨가 분해반응

플라스틱 폐기물로 인한 환경문제를 해결하기 위하여 촉매를 사용하는 폐플라스틱의 수소 첨가 분해 반응에 대한 연구가 진행되고 있다. 플라스틱의 생산량 중 가장 많은 비중을 차지하는 폴리에틸렌(PE), 및 폴리프로필렌(PP) 계열의 플라스틱으로부터 고부가가치의 액체 연료를 생성하는 연구가 다양하게 진행되고 있다. 수소 첨가 분해 반응은 반응의 메커니즘의 차이에 따라 금속 활성점만 활용하는 hydrogenolysis 반응, 금속과 산 활성점 모두가 활용되는 hydrocracking 반응으로 나뉘어진다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 Hydrocracking 반응 메커니즘이 Fig. 5에 나타나 있다.

#### 3-1. Hydrogenolysis

Hydrogenolysis 반응은 플라스틱을 200~260 °C 조건에서 고압의 수소(10~60 bar)를 사용하여 고부가가치의 액체 연료로 전환시키는 반응이다. 미국 매사추세츠 공과대학교 Yuriy Román-Leshkov 교수 연구팀은 다양한 촉매를 사용하여 모델 화합물인 옥타데케인(Octadecane,  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ )을 분해하는 연구를 진행하였다[11]. 반응성 연구에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 1% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ , 5% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% Rh/C, 5% Ru/C, NiO 및 5% Ni/C 촉매가 사용되었다. Co, Pt, Rh 및 Ni 계 촉매에서 옥타데케인의 hydrogenolysis 반응의 전환율은 0~46%로 매우 낮았다[11]. 반면 Ru계 촉매를 사용한 경우 전환율이 65~100%

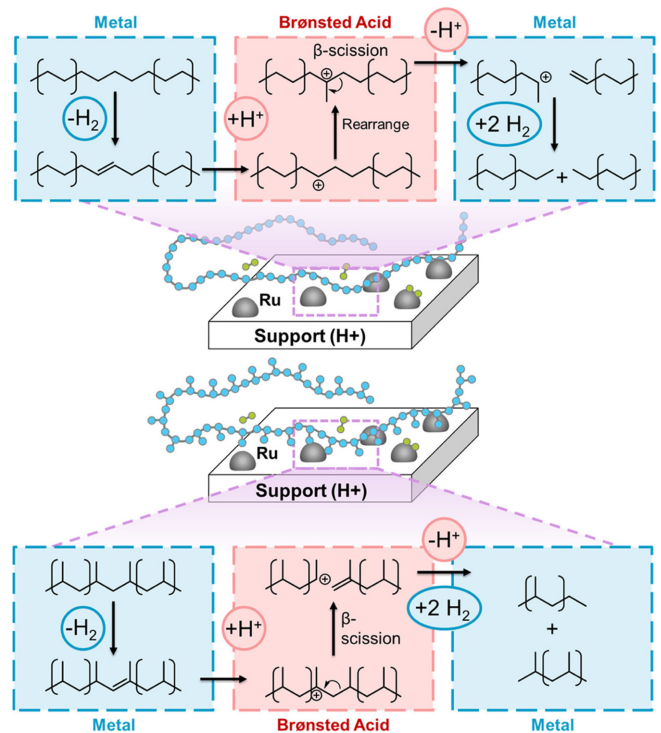


Fig. 5. Proposed Scheme for Ideal Hydrocracking of PE (Top) and PP (Bottom) over Ruthenium Nanoparticles Supported on Brønsted-Acidic Supports. Adapted with permission from ref [31]. Copyright © 2022, American Chemical Society.

로 높게 나타났다[11]. 특히 Ru/C를 이용하여 200 °C, 30 bar 수소 조건에서 14시간 옥타데케인의 hydrogenolysis 반응을 진행하였을 때 전환율이 92%를 달성하였다[11]. 또한, 연구팀은 Ru/C 촉매를 이용하여 다양한 플라스틱을 분해하는 실험을 수행하였다. 분자량 4,000 Da을 갖는 모델 LDPE 반응물을 사용하여 다양한 온도(200~250 °C) 및 압력(15~30 bar)에서 반응시킨 결과 온도가 상승할수록 기체 생성물(특히 메탄)의 생성량이 많아졌으며, 압력이 증가할수록



고체( $>C_{45}$ )의 생성량이 감소하고 액체( $C_8$ - $C_{45}$ ) 및 기체( $C_1$ - $C_7$ )의 생성량이 증가하였다[11]. 이러한 연구 결과를 바탕으로 가장 뛰어난 성능을 보였던 Ru/C 촉매를 이용하여 폴리프로필렌(PP)의 분해 반응에 대한 후속 연구를 진행하였다[32]. 분자량 340,000 Da를 갖는 모델 PP 반응물을 이용하여 250 °C, 40 bar  $H_2$ , 16시간 조건에서 90%의 전환율을 달성하였으며, PP와 HDPE의 혼합물의 분해에도 Ru/C 촉매가 뛰어난 성능을 보였다[32].

일본 도호쿠 대학 Keiichi Tomishige 연구팀은 다양한 금속 및 지지체를 이용하여 LDPE ( $M_w$  4000 Da)의 Hydrogenolysis 반응을 진행하였다[10]. Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Cu, Co, Ni 금속이  $CeO_2$ 에 담지되어 사용되었으며 Ru를 제외한 다른 금속에서는 5% 이하의 매우 낮은 전환율이 얻어졌다[10]. Ru 금속이 가장 높은 활성을 얻었기 때문에 다양한 지지체에 담지하여 반응의 활성을 비교하였다. C,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ 를 이용하여 반응이 진행되었으며 66-83%의 높은 전환율을 얻었다[10]. 특히 이중에서 Ru/ $CeO_2$ 를 이용한 반응에서 액체 연료( $C_5$ - $C_{21}$ )의 수율이 가장 높았다.<sup>10</sup> 이들은 XRD, TEM 분석을 통하여  $ZrO_2$  및  $CeO_2$ 의 반응성이 높은 것은 이들은 상대적으로 강한 루이스 염기를 가진 염기성 금속 산화물이며, 이는 금속 입자와 강하게 상호작용할 수 있으며 이로 인해 더 작은 크기의 Ru 입자가 생성되었기 때문이라고 설명하였다[10]. 또한 여러가지 분자량을 갖는 LDPE를 사용하여 반응을 진행한 결과 분자량 4,000 Da를 갖는 LDPE의 경우 완전히 반응(전환율 99% 이상)하는데 8시간이 걸리는 반면, 분자량이 35,000 Da인 경우 완전히 반응하는데 18시간, 분자량 50,000 Da인 경우 24시간이 소요되었다[10]. 이는 기존 Catalytic cracking 반응에서 액체 공급물의 점도가 높을수록 원료와 촉매 사이의 물질전달이 어려워지기 때문에 반응성이 낮아진다는 연구 결과를 고려할 때[33,34], 분자량이 커질수록 반응온도에서 액상 물질의 점도가 높기 때문에 완전히 반응하는데 시간이 오래 걸린다는 것을 알 수 있다[10]. 해당 연구팀은 후속 연구를 통해 hydrogenolysis 반응에서 Ru 금속의 입자 크기에 대한 상관관계를 구명하였다. 다양한 소성 온도와 지지체( $ZrO_2$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ )를 이용하여 Ru금속의 크기를 제어하였으며, 약 2.5 nm의 입자 크기를 갖는 촉매에서 가장 높은 전환율을 보였다고 보고하였다[13]. 해당 연구팀은 연구결과를 바탕으로 Ru 금속에서 일어나는 hydrogenolysis 반응의 메커니즘을 제안하였다. C-C결합이 Ru금속에서 해리 흡착된 후 C-C결합이 Ru 금속에서 해리되며 중간체가 수소화 되어 탈착 되는 3단계의 메커니즘을 제안하였으며, C-C 결합의 해리가 반응의 속도결정단계라고 보고하였다[10].

Ru 금속의 활성이 높다는 연구 결과로부터 효율성을 추가적으로 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 미국 델라웨어 대학교 Dionisios G. Vlachos 연구팀은 Ru/ $TiO_2$  촉매를 이용하여 폴리프로필렌을 분해하는 연구를 진행하였다[12]. 마찬가지로 다양한 금속(Pd, Rh, Ir, Ni, Pt, Ru) 및 지지체( $SiO_2$ , C,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ )를 이용하여 반응을 진행하였다[12]. Ru 금속의 활성이 가장 높았으며 그 중에서도  $TiO_2$  지지체의 액체 수율이 65.6%로 가장 높았다[12]. 연구팀은 부가가치가 상대적으로 낮은 기체 생성물의 양을 줄이기 위한 연구를 진행하였다. 기존에 활성이 높다고 보고된 Ru/C과 Ru/ $CeO_2$  촉매의 경우 기체 생성물의 수율이 각각 100%와 97.8%로 매우 높아 액체 연료를 생산하기에 적합하지 않은 반면, Ru/ $TiO_2$ 의 경우 긴 사슬을 분해하는 능력이 높기 때문에 다른 촉매보다 액체 선택도가 높았다[12]. 이러한 능력을 설명하기 위하여 서로 다른 반응

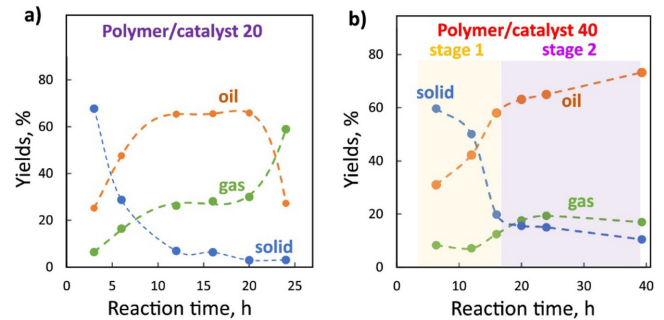


Fig. 6. Time-dependent isotactic polypropylene (i-PP) hydrogenolysis over Ru/ $TiO_2$ . Yields vs reaction time of major products with polymer/catalyst weight ratio of 20 (a) and 40 (b) over Ru/ $TiO_2$ . Adapted with permission from ref [12]. Copyright © 2021, American Chemical Society.

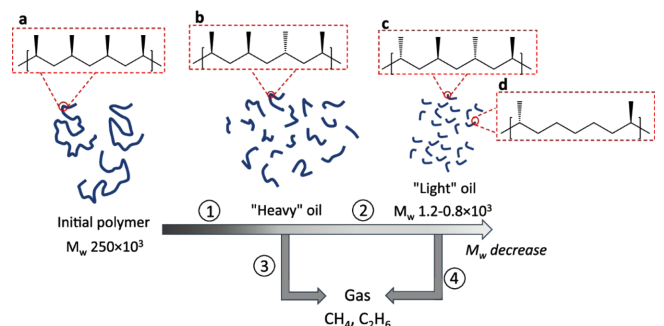


Fig. 7. Reaction Network of Successive Polypropylene Hydrogenolysis over Ru/ $TiO_2$ . Adapted with permission from ref [12]. Copyright © 2021, American Chemical Society.

물/촉매의 비율을 갖는 경우에 반응시간에 따른 반응성을 비교하였고 (Fig. 6)[12], Fig. 7과 같은 메커니즘을 제안하였다[12]. Fig. 6의 a, b를 비교하면 가스는 12시간 이후부터 생성량이 급격하게 증가하기 때문에 이 증가량은 초기 고분자가 아닌 heavy oil로부터 생성된 2차 생성물임을 알 수 있다[12]. 즉, 짧은 반응시간에 생성된 기체는 주로 heavy oil로부터 생성된 것이며 긴 반응시간 또는 낮은 반응물/촉매 비율 즉 높은 촉매 양에서 생성된 기체는 주로 light oil로부터 생산된 것임을 알 수 있다[12]. 반응 메커니즘을 정리하면 초기 고분자는 지속적으로 C-C결합 수소 분해를 거쳐 주로 heavy oil을 생성한다[12]. 이 과정에서 heavy oil의 내부 C-C 결합은 light oil로 분해되며 heavy oil 및 light oil 모두 반응 중 메탄(methane) 및 에탄(ethane)으로 가스화 된다[12]. 이전 활성이 높다고 보고된 Ru/C 및 Ru/ $CeO_2$ 의 경우 C-C 결합의 분해 후 생성된 반응 중간체를 보유하는 것에 낮은 친화도를 갖는 특징으로 인해 중간체가 탈착 되지 않고 계속해서 분해반응이 일어나기 때문에 높은 기체 선택도를 갖는다[12]. Ru/ $TiO_2$ 의 높은 액체 선택성으로 인해 실제 폴리 프로필렌 비닐 및 병에서도 높은 액체 수율을 얻을 수 있다고 보고하였다[12].

최근 Ru/ $TiO_2$  촉매를 구성하고 있는  $TiO_2$  지지체의 결정상에 따른 반응성 차이에 대한 연구결과가 보고되었다[14]. 해당 연구에서  $TiO_2$ 상의 종류와 환원 온도에 따라 강한 금속-지지체 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI)의 정도가 달라져 결국 PE 수소 분해의 촉매에 영향을 미친다는 것을 시사하였다[14]. Fig. 8을 보면 합성된 촉매 중 루타일(rutile) 상을 갖는 Ru/ $TiO_2$ 는 500 °C에서 고온 환원 후 가장 높은 촉매 활성을 나타내었다[14]. 이는 PE 수

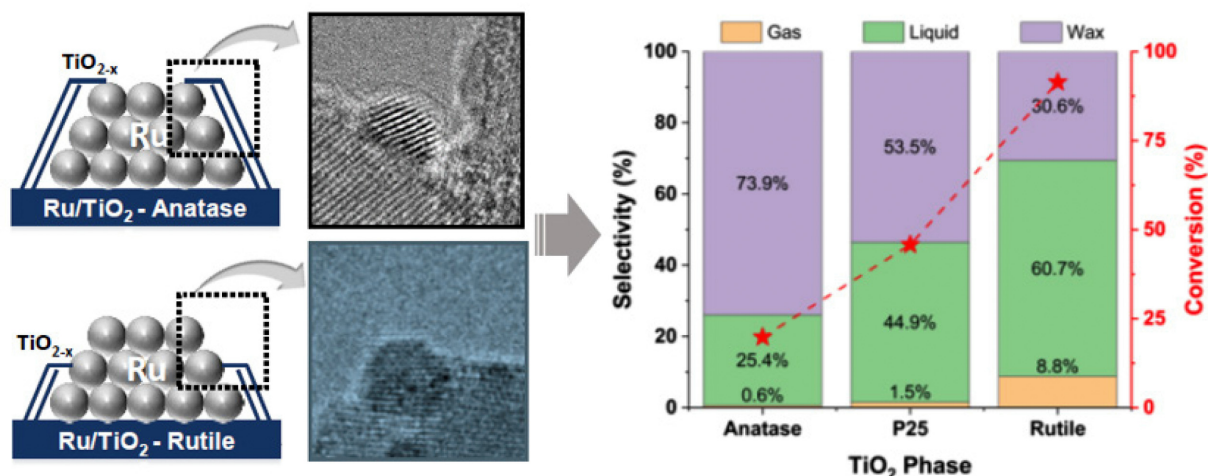


Fig. 8. HRTEM images of the Ru/TiO<sub>2</sub>-A and Ru/TiO<sub>2</sub>-R catalyst, and LDPE conversion over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts with different phase of TiO<sub>2</sub>. Reprinted from ref [14], with permission from Elsevier.

소 분해에서 높은 활성 즉, 높은 액체 수율을 얻기 위해 적절한 정도의 SMSI가 필요함을 시사한다[14]. 이를 이용하여 LDPE 병과 같은 플라스틱 폐기물의 수소 분해에도 적용되었고 74.7%의 높은 수율로 가지 있는 화학 물질을 생산하였다[14].

액체 연료의 수율을 높이기 위한 시도와 더불어 한편으로는 Ru 금속을 이용한 플라스틱의 hydrogenolysis 반응의 경제성을 높이기 위하여 메탄 선택도를 줄이기 위한 다양한 시도가 있었다. Dionisios G. Vlachos 연구팀은 Ru 금속에 텅스텐-지르코니아를 지지체로 이용하여(Ru-WZr) 텅스텐의 함량에 따른 반응성을 테스트 하였다[35]. 같은 반응 조건에서 메탄의 선택도는 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 16%에서 4.6%로 감소하였다[35]. 이들은 특성화 분석 및 DFT 계산을 통하여 메커니즘을 규명하였다. 수소 분자를 분리하는 Ru의 활성 단계에서 H의 유출에 의해 고분산된(WO<sub>x</sub>) 클러스터가 표면 하이드록실기에 H를 저장하는 것으로 확인되었다[35]. WO<sub>x</sub>는 Ru로의 reverse spillover를 통해 또는 새로운 계면 사이트를 생성하고 촉매-폴리머 상호작용을 수정함으로써 긴 사슬 알킬 중간체를 수소화하는데 필수적인 촉매 수소 저장 용량을 증가시키며, 이는 과도하게 분해되기 전에 중간체의 탈착으로 이어진다[35]. 이렇게 텅스텐이 도핑된 Ru계 촉매의 메탄 선택도를 줄임으로써 액체 수율을 증가시켰다[35]. 이들은 해당 가설을 추가로 평가하기 위해 Nb, Ce, W, V, Mo, Fe 촉매를 합성하고 반응성을 분석하였다[15]. W, V, Mo는 메탄 선택도를 감소시키지만 Nb, Ce, Fe는 메탄 선택도를 감소시키지 못하였다[15]. 이 현상을 설명하기 위하여 도데케인(Dodecane, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)을 모델 반응물로 사용하여 추가적인 실험을 진행하였고, 도핑 물질의 환원성과 메탄 선택도와의 상관관계를 규명하였다[15]. 이들은 중간 정도의 환원성을 갖는 산화물만 과산화물을 방지하고 메탄 형성을 최소화하기 위해 충분한 수소를 저장한다는 사실을 규명하였다[15]. 메탄의 선택도에 기여하는 것은 Ru의 입자크기나 ZrO<sub>2</sub>와 같은 지지체가 주요 요인이 아니며 약간 환원성을 띄는 산화물이 메탄 형성을 억제한다고 보고하였다[15].

대부분의 연구가 상대적으로 고정된 양(5 wt%)의 금속을 사용한 것과 달리 최근 금속함량이 반응성에 미치는 영향을 규명한 연구결과도 보고되고 있다. János Szanyi 그룹에서는 0.05~2.0 wt%의 Ru 함량을 갖는 Ru/CeO<sub>2</sub> 촉매를 이용하여 hydrogenolysis 반응을 진

행하였다.<sup>16</sup> 반응 결과를 비교하면 낮은 함량(≤0.5 wt%)을 가질 때 높은 전환율 및 낮은 메탄 선택도, 높은 함량(≥0.5 wt%)을 가질 때 낮은 전환율 및 높은 메탄 선택도를 보였다[16]. 특히 0.125 wt%의 함량을 갖는 촉매에서 95%의 매우 높은 전환율을 보였다. LDPE의 hydrogenolysis 반응에서 0.125 wt%의 경우 18%의 메탄 선택도를 보였으나, 0.5 wt%의 경우 32%, 2 wt%의 경우 51%의 매우 높은 기체 선택도를 보였다[16]. 2 wt%와 비교했을 때 0.125 wt%의 경우 더 높은 표면 수소 커버리지를 가지고 있으며, 이것은 말단 C-C 결합 및 LDPE의 분기 C-C 결합을 포함하는 탈수소화 정도가 낮은 전이상태의 C-C 결합보다는 내부 C-C 결합의 절단을 선호하기 때문에 메탄의 선택도가 낮아진다[16]. Jinxing Chen 그룹에서도 Ru/CeO<sub>2</sub>를 사용하여 hydrogenolysis 반응의 활성을 분석하였다. 이들은 hydrogenolysis 반응에서 다른 촉매와의 경제성 평가를 위하여 생산율(production rate) 계산 방법을 제안하였다[17]. 제안된 계산 식에 따르면 생산율은 반응물과 액체 수율의 곱을 사용한 귀금속(Ru)의 양과 반응시간으로 나누었다[17]. 이들이 합성한 0.2 wt% Ru/CeO<sub>2</sub>를 이용하여 8시간 반응을 진행하였을 때 Fig. 9에서 확인할 수 있듯, 매우 낮은 메탄 선택도(3.1%)와 높은 생산율(314.93 g<sub>fuels</sub> g<sub>Ru</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)을 보여, 최근까지 보고된 촉매 중 가장 뛰어난 생산율을 보였다[17].

한편, Ru촉매가 아닌 Pt 촉매로 플라스틱을 hydrogenolysis반응으로 분해하는 반응의 효율성을 높이는 연구 또한 활발하게 진행되고 있다. Massimiliano Delferro 그룹은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 방식을 이용하여 Pt/SrTiO<sub>3</sub> 촉매를 합성하였고 이를 폴리에틸렌의 hydrogenolysis 반응에 사용하였다[36]. 반응 결과 이 촉매가 폴리에틸렌을 액체 연료로 완전히 변환시킨다고 보고하였다[36]. Pt/SrTiO<sub>3</sub>는 과도한 분해를 억제하여 상업적으로 사용되는 기존 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매 보다 우수함을 보여주었다[36]. Wenyu Huang 그룹에서는 고체 실리카 구(mSiO<sub>2</sub>/Pt-X/SiO<sub>2</sub>; X는 평균 입자 직경)에 지지된 Pt 나노 입자 촉매를 사용하여 폴리에틸렌을 높은 수율의 좁은 C<sub>23</sub>중심 분포의 탄화수소로 분해하였다(Fig. 10)[37]. 해당 연구에서는 입자 직경이 각각 1.7 nm, 2.9 nm, 그리고 5.0 nm인 다른 세가지 촉매를 합성하였고[37], 폴리에틸렌 hydrogenolysis 반응에서 가장 작은 입자(1.7 nm)가 가장 높은 활성을 보였다[37]. 주목할만한 점은 세 가지 촉매가 유사한 선택성을 나타낸다는 것이

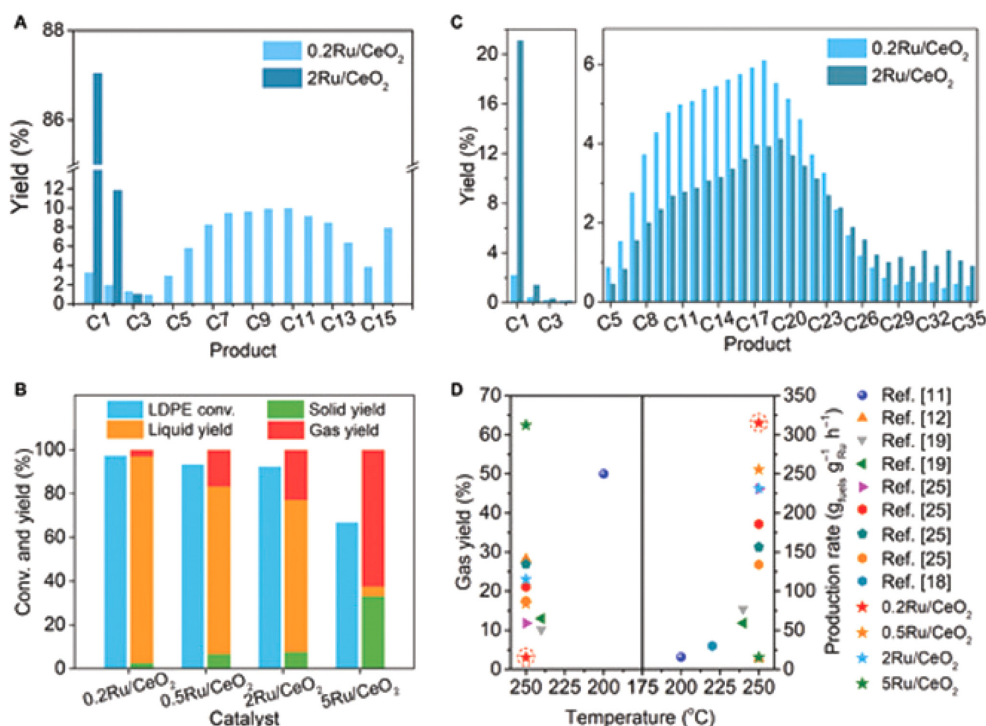


Fig. 9. Catalytic performances of Ru catalysts for LDPE hydrogenolysis. (A) Catalytic performance of Ru SAC and 2Ru/CeO<sub>2</sub> on n-hexadecane hydrogenolysis. Reprinted from ref [17], Copyright © 2023 Mingyu Chu et al.

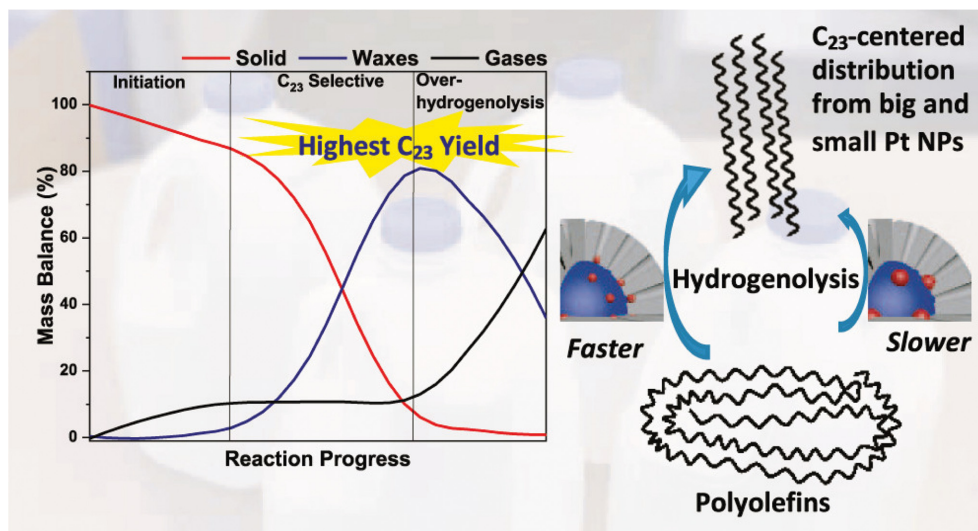


Fig. 10. Graphical abstract of Size-Controlled Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Architecture Leading to Efficient and Selective Hydrogenolysis of Polyolefins. Reprinted from Ref [37], Copyright © 2022, American Chemical Society.

다[37]. 이러한 결과가 나타나는 이유는 세 가지 촉매가 같은 구조(고체 실리카 구 구조)를 가지고 있기 때문이고, Pt의 입자 직경이 작을수록 C-C 결합의 절단속도가 빨라지기 때문이다[37]. 또한 Lingzhao Kong 그룹은 Pt/W/Beta 촉매를 사용하여 LDPE를 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 범위의 가솔린으로 전환시켰다[38]. 이는 Pt중의 높은 분산, 중간 산도, 활성 점의 근접성 및 촉매의 안정적인 구조에 기인한다[38]. 이러한 hydrogenolysis 반응의 주요 연구 결과를 Table 2에 요약하였다.

### 3.2. Hydrocracking

폴리 올레핀의 분해를 위해 Pt 촉매를 활용한 hydrogenolysis 반

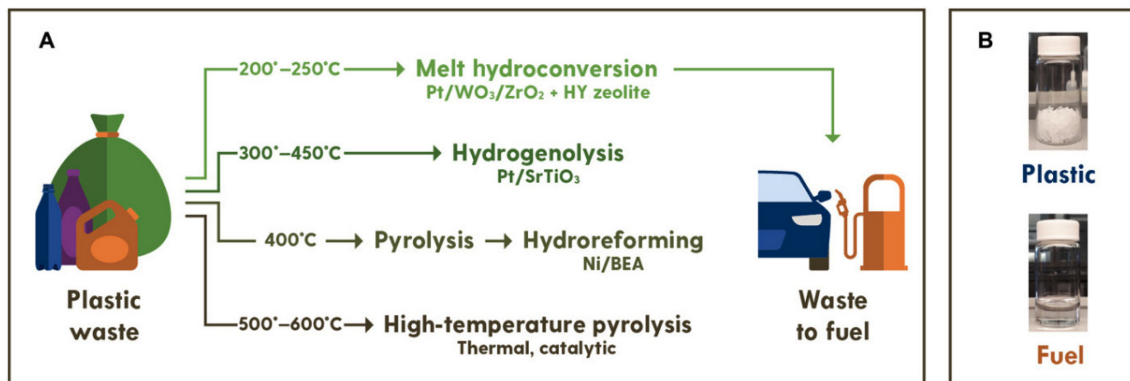
응은 상대적으로 높은 작동 온도로 인해 제한되었고, Ru 금속을 이용한 hydrogenolysis 반응으로 대체되는 경향을 보였다. Fig. 11에서와 같이 Pt 촉매를 이용한 hydrogenolysis 반응은 상대적으로 높은 촉매 대 플라스틱 비율 뿐 아니라 비교적 긴 반응시간과 높은 온도를 필요로 하기에 한계점으로 지적되어 왔다[39]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 산 촉매를 도입한 hydrocracking 반응이 제안되었다. 산 촉매는 C-C 결합을 분해할 수 있고 금속 촉매는 중간체를 수소화시킬 수 있기 때문에 Pt 촉매를 활용한 다양한 hydrocracking 반응이 보고되었다.

Wega Trisunaryanti 연구팀은 황화 지르코니아에 담지된 Pt 촉매의



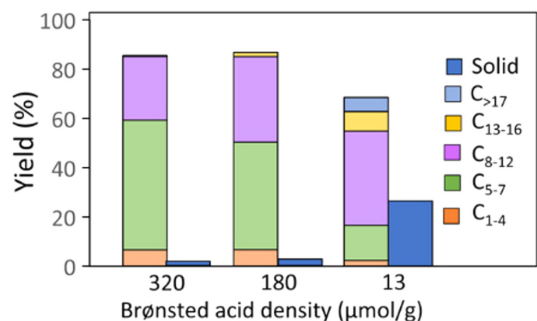
**Table 2. Summarized hydrogenolysis reaction results**

Catalyst	Reactant	Reaction condition (Temperature, Pressure, time)	Liquid yield (%)	Reference
5% Ru/C	LDPE (Mw 4,000)	200 °C, 30 bar, 16 h	45	[11]
5% Ru/C	PP (Mw 340,000)	225 °C, 20 bar, 16 h	68	[32]
5% Ru/CeO <sub>2</sub>	LDPE (Mw 4,000)	240 °C, 38 bar, 8 h	84	[10]
5% Ru/CeO <sub>2</sub>	LDPE (Mw 35,000)	240 °C, 38 bar, 18 h	82	[10]
5% Ru/CeO <sub>2</sub>	LDPE (Mw 50,000)	240 °C, 38 bar, 24 h	80	[10]
5.9% Ru/TiO <sub>2</sub>	PP (Mw 250,000)	250 °C, 30 bar, 16 h	65.6	[12]
5% Ru/TiO <sub>2</sub>	LDPE (Mw 4,000)	250 °C, 30 bar, 3 h	55.5	[14]
5% Ru-15WZr	LDPE (Mw 76,000)	250 °C, 50 bar, 2 h	60	[35]
0.2% Ru/CeO <sub>2</sub>	LDPE	250 °C, 20 bar, 6 h	94.5	[17]
Pt/SrTiO <sub>3</sub>	HDPE	300 °C, 11.7 bar, 96 h	97	[36]

**Fig. 11. Current and proposed chemical conversion of plastic-waste to fuels. Reprinted from ref [39], Copyright © 2021 Sibao Liu et al.**

hydrocracking 반응을 통해 LDPE를 부가가치가 높은 액체 연료로 변환시키는 연구를 진행하였다[40]. 이들은 0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt%의 함량을 갖는 Pt 촉매를 합성하였으며, Pt양이 증가할수록 산성도가 증가하는 것과 지르코니아의 결정성이 감소하는 것을 확인하였다[40]. 1.5 wt% Pt 함량을 갖는 촉매를 이용한 Hydrocracking 반응에서 250 °C 온도에서 74.6%라는 매우 높은 액체 수율이 얻어졌다[40]. 특히 낮은 탄소수를 갖는 액체 연료(C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>)의 수율을 비교했을 때 0.5 wt%의 경우 48.76%, 1.0 wt%의 경우 64.22%, 1.5 wt%의 경우 67.51 wt%로 증가한 것을 통해 Pt의 함량이 높을수록 산성도가 증가함과 동시에 가솔린 범위의 연료로의 전환이 높아졌다고 보고하였다[40]. 그러나 Pt 양과 산성도가 동시에 증가하였기 때문에 Pt의 양에 따른 결과인지 산성도의 차이에 따른 결과인지 명확하게 알 수 없다는 한계점이 존재한다.

이러한 문제를 해결하기 위해, Dionisios G. Vlachos 연구팀은 hydrocracking 반응에서 산 밀도에 따른 반응성 비교 실험을 실시하였다[39]. Si:Al 비율이 다른 제올라이트를 사용함으로써 반응성을 비교하였다[39]. 브뢴스테드산 함량은 흡착된 피리딘의 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 통해 계산되었다. Fig. 12에서 나타난 바와 같이 브뢴스테드산 밀도가 각각 320, 180, 13 μmol/g일 때 반응성을 비교하였고, 브뢴스테드산 밀도가 감소할수록 고체의 수율이 증가하는 것을 알 수 있다[39]. 이 반응에서 고체는 반응되지 않고 남은 물질로서 수율이 낮을수록 반응성이 높다는 것이다[39]. 그렇기 때문에 이들은 본 실험을 통하여 hydrocracking 반응에서 산의 세기가 증가할수록 반응성이 증가한다는 사실을 입증하였다[39]. 이는 산 활성점이 큰 분자량을 갖는 알케인을 작은 분자량을 갖는 알케인으로 변환시키는 데 큰 역할을 하기 때문이다[39].

**Fig. 12. Influence of HY zeolite acidity on product yields in LDPE hydrocracking in a 1:1 mixture with Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for 4 hours. Reprinted from ref [39], Copyright © 2021 Sibao Liu et al.**

또한 이들은 산 활성점을 피독시키는 피리딘을 사용하여 Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>와 HY(30)에 존재하는 산을 피독시켜 반응을 진행하였다[39]. Fig. 13을 보면, 피리딘으로 Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>를 피독시킨 경우 선택도의 큰 변화는 없었으나 잔류 고체 수율이 1.9%에서 30.6%로 증가하였다[39]. 반면, 제올라이트를 피독시킨 경우 활성이 더욱 감소하여 76.1%의 고체 수율을 초래하였으며, 고분자량의 생성물에 대한 선택도가 증가하였다[39]. 이러한 결과는 제올라이트가 작은 분자량을 갖는 물질의 선택도를 높이는 데 기여한다는 것을 시사한다[39].

이러한 결과들을 종합하여 Fig. 14에서 제안된 바와 같이 hydrocracking 반응의 메커니즘이 제안되었다[39]. Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>에 존재하는 금속 활성점에서 고분자가 분해되는 반응과 반응 중간체인 짧은 알케인들이 금속 활성점(Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>)에서 HY 제올라이트



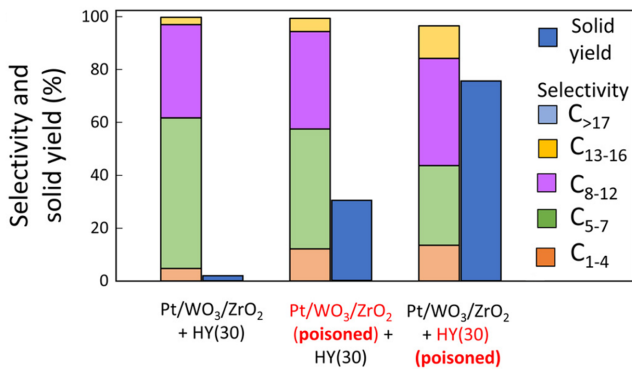


Fig. 13. Effect of selective poisoning of Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> or HY(30) zeolite by pyridine on reaction performance. Conditions: 275 °C, 1 hour, and 30 bar H<sub>2</sub>. Reprinted from ref [39], Copyright © 2021 Sibao Liu et al.

트에 존재하는 산 활성점으로 확산되어 더 작은 알케인으로 분해되는 반응으로 나뉘어진다[39]. 이러한 반응 메커니즘에 의하여 hydrocracking 반응은 hydrogenolysis 반응보다 효율적이다[39]. 그러나 산 활성점은 코크스 형성에 취약하여 산 활성점은 분해반응이 일어날 때 원하지 않는 코크스가 형성된다는 한계점이 존재한다[39]. 이러한 문제로 인하여 반응 후 촉매의 TGA분석 결과 40 wt%의 중량감소가 확인되었다[39]. 코크스의 형성은 산 활성점의 활성을 감소시켜 촉매의 재사용을 불가능하게 만든다. 그러나 촉매를 공기 분위기, 500 °C에서 하소한 후, 활성을 재생시키기 위해 수소를 이용하여 250 °C에서 환원시키면 코크스 침착물 및 고체 잔류물이 제거되어 촉매가 완전히 재생될 수 있음을 보여주었다[39]. 이렇게 재생된 촉매는 2회 재사용까지 새 촉매를 사용했을 때 선택도와 유사하게 유지되었다[39]. Pt 촉매를 이용하였을 때 충분히 낮은 온도에서 LDPE의 전환이 일어난다는 결과를 통해 플라스틱 폐기물의 hydrocracking을 통한 화학적 재활용의 가능성을 보여주었다[39].

Dionisios G. Vlachos 연구팀은 이러한 산 활성점의 중요성으로부터 금속/금속산화물 촉매를 이용하여 hydrocracking 반응의 메커니즘을 규명하고자 하였다[41]. Pt 금속에 텅스텐(WO<sub>3</sub>)을 도핑하여 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 지지체에 담지시킨 Pt-WZr 촉매를 사용하였다[41]. Pt는 낮은 온도에서 C-C 단일결합을 절단하지 못하지만, 탄화수소 사슬을 탈수소화하고 수소화할 수 있다[41]. 또한 텅스텐(WO<sub>3</sub>)의 높은

부하는 브뢴스테드 산 활성점을 생성하는데 중요한 역할을 한다[41]. 이러한 이중기능성 촉매를 사용하여 Pt-WZr에 대해 다양한 금속 대비 산 활성점 몰 비를 갖는 촉매를 합성하여 반응성을 비교하였다[41]. 금속 대비 산 활성점 몰 비가 증가할수록 선택도가 더 무거운 탄화수소로 이동하였다[41]. 이는 더 가벼운 탄화수소를 얻기 위해서는 산 활성점 몰수가 증가해야 한다는 것을 의미한다[41].

Pt계 촉매에 대한 연구가 진행되고 있던 한편 hydrogenolysis 반응에서는 Ru계 촉매가 더 낮은 온도에서 더 뛰어난 반응성을 보여주기 때문에 Yuriy Román-Leshkov 연구팀은 Ru계 촉매에서 hydrocracking 반응을 진행하였다[31]. 이들은 다양한 산 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 hydrocracking 반응을 진행하여 기존 Pt계 촉매보다 더 온화한 조건(200~215 °C)에서 반응을 진행하였다[31]. Fig. 15(a)은 촉매의 산 밀도에 따른 액체 수율을 나타낸다. 일반적으로 높은 산 밀도를 갖는 촉매(H-BEA, FAU, SIAL40HPV)의 경우 폴리에틸렌의 hydrocracking 반응에서 높은 액체 수율이 얻어졌다[31]. 예외적으로 Ru/SiO<sub>2</sub>의 경우 낮은 산 밀도에도 불구하고 Fig. 15(b)에서와 같이 적절한 분산도에 의해 높은 액체 수율이 얻어졌다[31]. 이 경우 산 활성점에 의한 hydrocracking 반응이 아닌 hydrogenolysis 반응이 일어났을 것으로 추정된다[31]. 또한, Fig. 15(b)에서 약 40% 정도의 분산도를 갖는 촉매(H-BEA, SiO<sub>2</sub>, FAU)에서 높은 액체 수율이 얻어졌다는 것을 통해 폴리에틸렌의 수소 첨가 분해 반응에서 최적의 분산이 내부 C-C 결합을 절단하는데 효과적이라는 것을 알 수 있다[31]. Fig. 15(c)에서 나타난 바와 같이 폴리프로필렌의 수소 첨가 분해 반응 결과를 보면, 높은 산 밀도를 갖는 촉매(FAU, H-BEA)에서 마찬가지로 높은 액체 수율이 얻어졌다[31]. 한편 SIAL40HPV는 높은 산 밀도에도 불구하고 폴리프로필렌의 hydrocracking 반응에서 낮은 액체 수율을 보였는데 이는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 구조적 차이에 의해 발생된 것으로 보이며 이들은 산 활성점의 지지체 및 강도, 촉매의 구조가 중요한 역할을 할 것이라고 설명하였다[31]. 한편 Fig. 15(d)를 보면 폴리에틸렌과 달리 폴리프로필렌의 경우 분산도는 액체 수율과 크게 관련 있지 않은 것으로 나타났고, 이는 폴리프로필렌의 hydrocracking 반응에서 분산도보다 산의 밀도가 더 중요하다는 것을 의미한다[31]. 이러한 현상이 발생하는 이유는 폴리에틸렌의 분해에 필요한 낮은 온도에서 브뢴스테드 산 촉매의 hydrocracking 경로가 덜 지배적이기 때문일 수 있다[31]. 또 다른 가설로 폴리프로필렌의 가지가 산 활성점에 의해 생성된 carbocation 중

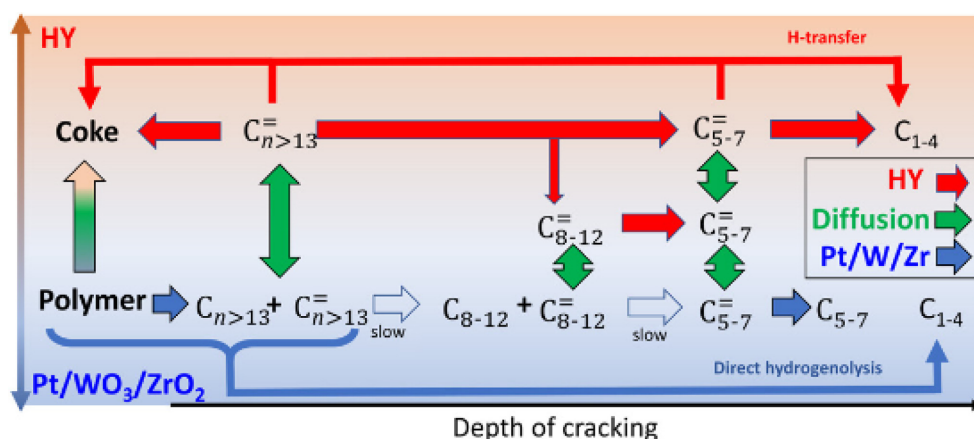


Fig. 14. Reaction network highlighting the role of the HY zeolite in accelerating deep cracking. Reprinted from ref [39], Copyright © 2021 Sibao Liu et al.

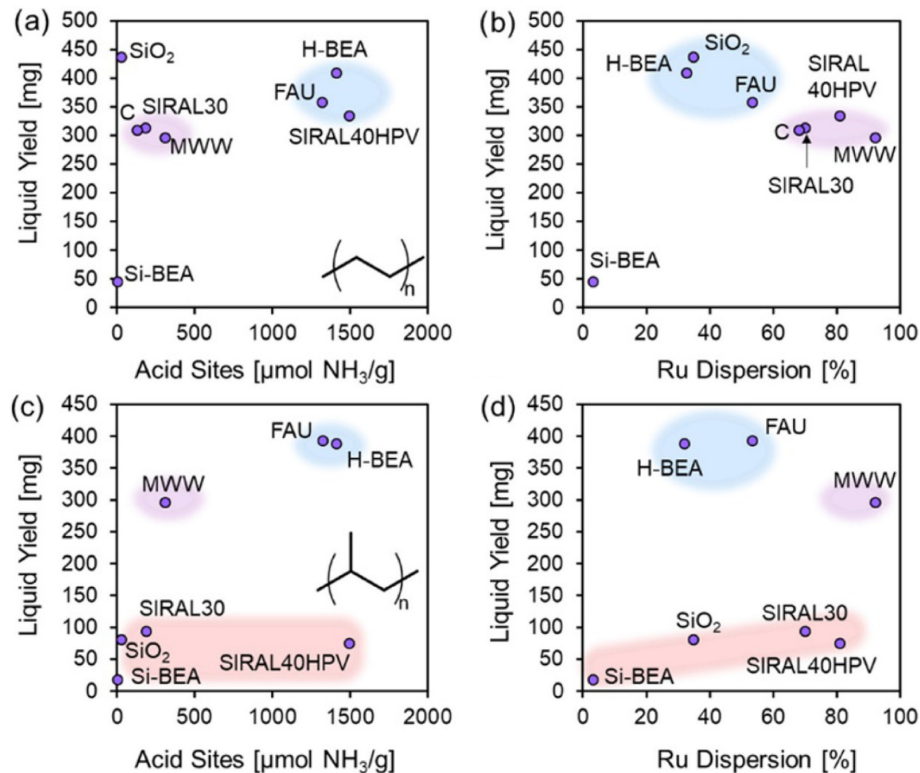


Fig. 15. (a) Liquid yield as a function of the quantity of acid sites estimated by  $\text{NH}_3$ -TPD ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ) for PE (avg. Mw 4000 Da) deconstruction at 200 °C, 30 bar  $\text{H}_2$ , 16 h, 700 mg PE, 600 RPM, over 5 wt% Ru-based catalysts on various supports (50 mg) at hydrogen conversions between 20 and 35%; (b) liquid yield as a function of Ru dispersion (%) for the reaction conditions given in panel (a); (c) liquid yield as a function of the quantity of acid sites estimated by  $\text{NH}_3$ -TPD ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ) for PP (avg. Mw 12,000 Da) deconstruction at 215 °C, 30 bar  $\text{H}_2$ , 16 h, 700 mg PP, 600 RPM, over 5 wt% Ru-based catalysts on various supports (50 mg) at hydrogen conversions between 6 and 14%; (d) liquid yield as a function of Ru dispersion (%) for the reaction conditions given in panel (c). Adapted with permission from ref [31]. Copyright © 2022, American Chemical Society.

Table 3. Summarized hydrocracking reaction results.

Catalyst	Reactant	Reaction condition (Temperature, Pressure, time)	Liquid yield (%)	Reference
0.5% Pt/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 + \text{HY}$	LDPE	250 °C, 30 bar, 2 h	93	[39]
0.5% Pt/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 + \text{HY}$	PP	250 °C, 30 bar, 2 h	81	[39]
0.5% Pt/ $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 + \text{HY}$	HDPE	250 °C, 30 bar, 2 h	73	[39]
5% Ru/H-BEA	LDPE	200 °C, 30 bar, 16 h	60	[31]
5% Ru/H-BEA	PP	215 °C, 30 bar, 16 h	57	[31]
5% Ru/FAU	LDPE	200 °C, 30 bar, 16 h	52	[31]
5% Ru/FAU	PP	215 °C, 30 bar, 16 h	58	[31]

간체를 안정화시키기 위해 치환된 C-C결합을 제공함으로써 hydrocracking 메커니즘을 용이하게 한다고 제안하였다[31]. 이같이 실제 공정에 적용하기 위해 더 낮은 온도에서 플라스틱을 고부가가치의 액체 연료로 전환하려는 시도가 계속되고 있다[31]. 이러한 hydrocracking 반응의 주요 연구 결과를 Table 3에 요약하였다.

#### 4. 결론 및 전망

지금까지 다양한 플라스틱 폐기물의 촉매를 사용한 수소 첨가 분해 반응에 대해 논의했다. 다양한 금속을 활용하여 폴리에틸렌의 hydrogenolysis 반응의 전환율을 비교하였고, Ru 금속이 가장 활성이 높다는 결론을 통해 다양한 지지체에서 실험이 수행되었다. 이외에도 현재 플라스틱 생산량의 대부분을 차지하는 폴리에틸렌, 폴

리프로필렌과 같이 다양한 종류의 플라스틱을 분해하는 연구가 진행되었다. 한편, 플라스틱으로부터 부가가치가 높은 액체 연료를 얻기 위하여 입자 크기를 조절하여 반응을 진행하였고, 지지체의 결정 상에 따라 금속-지지체 상호작용 정도를 조절하여 반응을 진행하였다. 다른 방법에서는 W, V, Mo와 같은 이중 금속을 도입하여 부가가치가 낮은 메탄의 선택도를 낮추었다. 또 다른 측면에서는 귀금속의 양을 줄임으로써 경제성을 높였다. 한편 산 촉매를 도입하여 hydrogenolysis반응이 아닌 hydrocracking 반응을 유도함으로써 전체적인 반응의 효율성을 높이고 반응 온도를 낮추려는 시도가 있었다. Pt계 촉매에 텅스텐을 도입함으로써 반응성을 증가시켰고, Pt계 촉매에 제올라이트를 첨가하여 브뢴스테드 산 밀도에 따른 반응성을 비교하였다. 결과적으로 브뢴스테드 산 밀도가 높을수록 반응성이 뛰어나다는 결과를 얻었다. 이러한 결과를 바탕으로 Pt계 촉

매가 아닌 Ru계 촉매에서 hydrocracking 반응을 진행하였고, 더 낮은 온도에서도 충분한 활성을 보임을 입증하였다. 이러한 다양한 시도에도 불구하고 현재까지는 폐플라스틱의 순도 및 종류 제한, 높은 촉매가격 등의 문제로 상용화되기 어렵다는 한계가 있다. 또한, 모델 화합물이 아닌 실제 폐기물에서 불순물이 포함된 폐플라스틱이나 분쇄되지 않은 원형의 플라스틱을 촉매를 이용하여 전환하는 연구는 현재까지 보고된 경우가 거의 없다. 경제성 관점에서는, 생산한 화학물질의 종류와 가치, 그리고 분리공정에 필요한 비용과, 촉매에 사용되는 귀금속의 양, 사용되는 수소의 양 및 반응 온도에 필요한 에너지의 가격을 고려하는 등 다각도에서 경제성을 입증하기 위한 방법이 필요할 것이다. 환경적 측면에서 수소의 생산에 사용되는 에너지 및 반응 온도에 필요한 에너지와 플라스틱을 재활용함으로써 얻는 환경적 이점을 고려하여 제시된 화학적 재활용 방법들의 환경적 이점과 경제적 타당성을 입증하기 위한 관련 조사가 필요할 것이다. 한편, triglycerides (palm oil)의 hydrocracking 반응의 연구 결과에 따르면 triglycerides의 탈산소화 과정에서 생성된 CO가 수소화 분해 촉매의 Pt 활성점을 피독하여 Pt와 산 기능 사이의 불균형을 유발하기 때문에[42] 원료의 공급 중에 포함된 산소 함량에 따라 촉매가 비활성화되는 문제가 발생할 가능성이 있으며, 원료의 산소 함량에 따른 반응성 및 촉매의 비활성화에 대한 연구가 필요하다. 이렇듯 상용화 가능성에 대한 연구가 앞으로 지속적으로 진행된다면 우리가 사용하고 있는 플라스틱으로부터 액체 연료를 생산할 수 있을 것으로 기대된다. 여기서 소개된 메커니즘 및 촉매의 특성을 고려하여 hydrogenolysis 반응 및 hydrocracking 반응에서 성능 향상을 위한 기술이 적용된다면 폐플라스틱 분해에서 촉매가 중요한 역할을 수행할 것으로 기대된다.

## 감 사

이 성과는 정부(환경부)의 재원으로 한국환경산업기술원의 녹색 융합기술인재양성 특성화대학원 사업의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의(혁신도전형) 플라스마 활용 폐유기물 고부가가치 기초원료화 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2022003650002).

## References

- Chen, X., Wang, Y. and Zhang, L., "Recent Progress in the Chemical Upcycling of Plastic Wastes," *ChemSusChem*, **19**(14), 4137-4151(2021).
- Ellen MacArthur, F., "The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics & Catalysing Action," *Ellen MacArthur Foundation*, 68-68(2017).
- Jones, H., Saffar, F., Koutsos, V. and Ray, D., "Polyolefins and Polyethylene Terephthalate Package Wastes: Recycling and Use in Composites," *Energies*, **21**(14), 1-43(2021).
- Geyer, R., Production, use, and fate of synthetic polymers, Elsevier Inc., 2020.
- Law, K. L., Starr, N., Siegler, T. R., Jambeck, J. R., Mallos, N. J. and Leonard, G. H., "The United States' Contribution of Plastic Waste to Land and Ocean," *Science Advances*, **44**(6), 1-8(2020).
- Serrano, D. P., Aguado, J. and Escola, J. M., "Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics Into Fuels and Chemicals," *ACS Catalysis*, **9**(2), 1924-1941(2012).
- Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, S. R. and Sharma, B. K., "Plastics to Fuel: a Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **54**, 421-428(2016).
- Vilaplana, F. and Karlsson, S., "Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review," *Macromolecular Materials and Engineering*, **4**(293), 274-297(2008).
- Jung, S. and Ro, I., "Strategic Use of Thermo-chemical Processes for Plastic Waste Valorization," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **1**(40), 1-13(2023).
- Nakaji, Y., Tamura, M., Miyaoka, S., Kumagai, S., Tanji, M., Nakagawa, Y., Yoshioka, T. and Tomishige, K., "Low-temperature Catalytic Upgrading of Waste Polyolefinic Plastics Into Liquid Fuels and Waxes," *Applied Catalysis B: Environmental*, November **2020**(285), 119805-119805(2021).
- Rorrer, J. E., Beckham, G. T. and Román-Leshkov, Y., "Conversion of Polyolefin Waste to Liquid Alkanes with Ru-Based Catalysts under Mild Conditions," *JACS Au*, **1**(1), 8-12(2021).
- Kots, P. A., Liu, S., Vance, B. C., Wang, C., Sheehan, J. D. and Vlachos, D. G., "Polypropylene Plastic Waste Conversion to Lubricants over Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts," *ACS Catalysis*, **11**(13), 8104-8115(2021).
- Tamura, M., Miyaoka, S., Nakaji, Y., Tanji, M., Kumagai, S., Nakagawa, Y., Yoshioka, T. and Tomishige, K., "Structure-activity Relationship in Hydrogenolysis of Polyolefins over Ru/support Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, August(318), 121870-121870(2022).
- Kim, T., Nguyen-Phu, H., Kwon, T., Kang, K. H. and Ro, I., "Investigating the Impact of TiO<sub>2</sub> Crystalline Phases on Catalytic Properties of Ru/TiO<sub>2</sub> for Hydrogenolysis of Polyethylene Plastic Waste," *Environ Pollut*, Pt **2**(331), 121876(2023).
- Wang, C., Yu, K., Sheludko, B., Xie, T., Kots, P. A., Vance, B. C., Kumar, P., Stach, E. A., Zheng, W. and Vlachos, D. G., "A General Strategy and a Consolidated Mechanism for Low-methane Hydrogenolysis of Polyethylene over Ruthenium," *Applied Catalysis B: Environmental*, **319**, 121899(2022).
- Chen, L., Meyer, L. C., Kovarik, L., Meira, D., Pereira-Hernandez, X. I., Shi, H., Khivantsev, K., Gutiérrez, O. Y. and Szanyi, J., "Disordered, Sub-Nanometer Ru Structures on CeO<sub>2</sub> are Highly Efficient and Selective Catalysts in Polymer Upcycling by Hydrogenolysis," *ACS Catalysis*, **12**(8), 4618-4627(2022).
- Chu, M., Wang, X., Wang, X., Lou, X., Zhang, C., Cao, M., Wang, L., Li, Y., Liu, S., Sham, T. K., Zhang, Q. and Chen, J., "Site-selective Polyolefin Hydrogenolysis on Atomic Ru for Methanation Suppression and Liquid Fuel Production," *Research (Wash D C)*, **6**, 0032(2023).
- Martin, A. J., Mondelli, C., Jaydev, S. D. and Pérez-Ramírez, J., "Catalytic Processing of Plastic Waste on the Rise," *Chem*, **6**(7), 1487-1533(2021).
- Oecd, Global Plastics Outlook, 2022.
- PlasticsEurope, "Plastics – the Facts 2022," (2022).
- Ministry of Environment, "2021 Korea Waste Generation and Disposal Status," (2022).
- Geyer, R., Jambeck, J. R. and Law, K. L., "Production, use, and Fate of All Plastics ever Made," *Science Advances*, **7**(3), 25-29(2017).
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L. and Suh, S., "Degradation Rates



- of Plastics in the Environment,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **9**(8), 3494-3511(2020).
24. Chu, M., Liu, Y., Lou, X., Zhang, Q. and Chen, J., “Rational Design of Chemical Catalysis for Plastic Recycling,” *ACS Catalysis*, **8**(12), 4659-4679(2022).
  25. Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F. and Dudas, S. E., “Human Consumption of Microplastics,” *Environmental Science and Technology*, **12**(53), 7068-7074(2019).
  26. Schyns, Z. O. G. and Shaver, M. P., “Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review,” *Macromolecular Rapid Communications*, **3**(42), 1-27(2021).
  27. Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Hammelen, T., de Wild, P., van der Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F. and Weckhuysen, B. M., “Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste,” *Angewandte Chemie - International Edition*, **36**(59), 15402-15423(2020).
  28. Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A. and Aroua, M. K., “A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes,” *Energy Conversion and Management*, **115**, 308-326(2016).
  29. Munir, D., Irfan, M. F. and Usman, M. R., “Hydrocracking of Virgin and Waste Plastics: A Detailed Review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**, 490-515(2018).
  30. Pichler, C. M., Bhattacharjee, S., Rahaman, M., Uekert, T. and Reisner, E., “Conversion of Polyethylene Waste into Gaseous Hydrocarbons via Integrated Tandem Chemical-Photo/Electrocatalytic Processes,” *ACS Catal*, **15**(11), 9159-9167(2021).
  31. Rorrer, J. E., Ebrahim, A. M., Questell-Santiago, Y., Zhu, J., Troyano-Valls, C., Asundi, A. S., Brenner, A. E., Bare, S. R., Tassone, C. J., Beckham, G. T. and Román-Leshkov, Y., “Role of Bifunctional Ru/Acid Catalysts in the Selective Hydrocracking of Polyethylene and Polypropylene Waste to Liquid Hydrocarbons,” *ACS Catalysis*, **12**(22), 13969-13979(2022).
  32. Rorrer, J. E., Troyano-Valls, C., Beckham, G. T. and Román-Leshkov, Y., “Hydrogenolysis of Polypropylene and Mixed Polyolefin Plastic Waste over Ru/C to Produce Liquid Alkanes,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **35**(9), 11661-11666(2021).
  33. Lovás, P., Hudec, P., Jambor, B., Hájeková, E. and Horňáček, M., “Catalytic Cracking of Heavy Fractions from the Pyrolysis of Waste HDPE and PP,” *Fuel*, **203**, 244-252(2017).
  34. Rejman, S., Vollmer, I., Werny, M. J., Vogt, E. T. C., Meirer, F. and Weckhuysen, B. M., “Transport Limitations in Polyolefin Cracking at the Single Catalyst Particle Level,” *Chemical Science*, (2023).
  35. Wang, C., Xie, T., Kots, P. A., Vance, B. C., Yu, K., Kumar, P., Fu, J., Liu, S., Tsilomelekis, G., Stach, E. A., Zheng, W. and Vlachos, D. G., “Polyethylene Hydrogenolysis at Mild Conditions over Ruthenium on Tungstated Zirconia,” *Journal of the American Chemical Society*, **9**(1), 1422-1434(2021).
  36. Celik, G., Kennedy, R. M., Hackler, R. A., Ferrandon, M., Tennakoon, A., Patnaik, S., Lapointe, A. M., Ammal, S. C., Heyden, A., Perras, F. A., Pruski, M., Scott, S. L., Poeppelmeier, K. R., Sadow, A. D. and Delferro, M., “Upcycling Single-Use Polyethylene into High-Quality Liquid Products,” *ACS Central Science*, **11**(5), 1795-1803(2019).
  37. Wu, X., Tennakoon, A., Yappert, R., Esveld, M., Ferrandon, M. S., Hackler, R. A., LaPointe, A. M., Heyden, A., Delferro, M., Peters, B., Sadow, A. D. and Huang, W., “Size-Controlled Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Architecture Leading to Efficient and Selective Hydrogenolysis of Polyolefins,” *Journal of the American Chemical Society*, (2022).
  38. Sun, M., Zhu, L., Liu, W., Zhao, X., Zhang, Y., Luo, H., Miao, G., Li, S., Yin, S. and Kong, L., “Efficient Upgrading of Polyolefin Plastics into C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Gasoline Alkanes over a Pt/W/Beta Catalyst,” *Sustainable Energy and Fuels*, **2**(6), 271-275(2022).
  39. Liu, S., Kots, P. A., Vance, B. C., Danielson, A. and Vlachos, D. G., “Plastic Waste to Fuels by Hydrocracking at Mild Conditions,” *Science Advances*, **17**(7), 1-10(2021).
  40. Utami, M., Wijaya, K. and Trisunaryanti, W., “Pt-promoted Sulfated Zirconia as Catalyst for Hydrocracking of LDPE Plastic Waste into Liquid Fuels,” *Materials Chemistry and Physics*, **213**, 548-555(2018).
  41. Vance, B. C., Kots, P. A., Wang, C., Hinton, Z. R., Quinn, C. M., Epps, T. H., Korley, L. S. T. J. and Vlachos, D. G., “Single Pot Catalyst Strategy to Branched Products via Adhesive Isomerization and Hydrocracking of Polyethylene over Platinum Tungstated Zirconia,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **299**, 120483(2021).
  42. Kim, M. Y., Kim, J.-K., Lee, M.-E., Lee, S. and Choi, M., “Maximizing Biojet Fuel Production from Triglyceride: Importance of the Hydrocracking Catalyst and Separate Deoxygenation/Hydrocracking Steps,” *ACS Catalysis*, **9**(7), 6256-6267(2017).

#### Authors

**Taeun Kwon:** MS student, Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811; kok05149@seoultech.ac.kr

**Insoo Ro:** Professor, Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea; insoo@seoultech.ac.kr