



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0137751  
 (43) 공개일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01B 7/03* (2006.01) *B01J 27/20* (2006.01)  
*B01J 27/24* (2006.01) *C08J 11/08* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C01B 7/03* (2013.01)  
*B01J 27/20* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0070650  
 (22) 출원일자 2015년05월20일  
 심사청구일자 없음

(71) 출원인  
**성균관대학교산학협력단**  
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)  
 (72) 발명자  
**배중욱**  
 경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23 409동 902호 (권선동, 수원아이파크시티4단지아파트)  
**배송이**  
 부산광역시 연제구 과정로344번길 22 101동 1503호 (연산동, 한양타워아파트)  
**이동현**  
 경기도 용인시 수지구 수지로113번길 15 204동 306호 (성북동, 성동마을LG빌리지2차아파트)  
 (74) 대리인  
**손민**

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **폴리염화비닐로부터 염산을 제조하는 방법 및 폐 폴리염화비닐의 탈염소화 처리방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리염화비닐로부터 염산을 제조하는 방법 및 폐 폴리염화비닐의 처리방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 액상의 반응조건에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드 촉매를 사용하여 폴리염화비닐로부터 염산을 제조하는 방법 및 폐 폴리염화비닐을 처리하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 27/24* (2013.01)

*C08J 11/08* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GT-14-C-01-038-0

부처명 환경부

연구관리전문기관 환경산업기술원

연구사업명 글로벌담 환경기술개발사업(폐금속유용자원재활용기술개발사업단)

연구과제명 PVC계 폐자원의 화학적 재활용 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드( $C_3N_4$ ) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함하는 폴리염화비닐(PVC)로부터 염산(HCl)을 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리염화비닐(PVC)로서 폐 폴리염화비닐(PVC)을 사용하는 것이 특징인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜은 수평균분자량이 300 내지 500인 것이 특징인 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [Bmim]Cl), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오르보산염(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [Bmim]BF<sub>4</sub>) 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속산화물 촉매는 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO), 산화칼슘 (calcium oxide, CaO), 산화알루미늄(aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 카본 나이트라이드 촉매는 금속산화물을 추가로 함유하는 것이 특징인 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 카본 나이트라이드 촉매 내 금속산화물은 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO), 산화칼슘 (calcium oxide, CaO), 산화알루미늄(aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 카본 나이트라이드 촉매 내에 함유된 금속산화물 중 금속의 함량은 카본 나이트라이드의 중량 대비 0 내지 15 중량%인 것이 특징인 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1단계의 반응온도는 150 내지 250℃인 것이 특징인 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 방법으로 제조된 염산(HCl)이 염화 비닐 단량체(vinyl chloride monomer) 제조를 위한 원료로서 사용되는 것이 특징인 방법.

**청구항 11**

폐 폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함하는 폐 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 처리방법.

**청구항 12**

카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 함유한 것이 특징인 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 반응용 촉매.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 카본 나이트라이드 촉매는 금속산화물을 추가로 함유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 14**

지지체, 및 상기 지지체에 담지된 염산(HCl) 흡착가능한 금속산화물을 함유한 것이 특징인 촉매.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리염화비닐로부터 염산을 제조하는 방법 및 폐 폴리염화비닐의 탈염소화 처리방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 액상의 반응조건에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드 촉매를 사용하여 폴리염화비닐로부터 염산을 제조하는 방법 및 폐 폴리염화비닐을 탈염소화 처리하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전세계적으로 폐 플라스틱의 증가와 이에 따른 폐기물의 매립 및 소각 시설의 포화에 의하여 새로운 개념의 폐 플라스틱 처리 기술 개발이 점차로 중요해지고 있는 실정이다. 특히, 폐 PVC의 재활용도를 증대하기 위한 방법으로 물질 재활용(material recycling or mechanical recycling of waste plastics, MR) 분야와 함께, 현재까지는 기술 개발이 미미한 화학적 재활용 (chemical recycling of waste plastics, CR)에 의한 폐자원의 원료화 기술 개발의 필요성이 증대하고 있다. 또한, 일본, 중국 및 유럽 등지에서는 다량의 폐 PVC가 현재 국내로 수입되고 있으며, 대부분이 하수관, 일반관 및 전선관 등의 파이프 생산에 재활용되고 있어서 국내 PVC 파이프의 품질 저하 및 폐기물의 발생으로 환경 안전에 대한 위협 요소가 되고 있어서 물질 재활용 및 화학적 재활용에 대한 기술 개발이 더욱 필요한 실정이다.

[0003] PVC는 용도별로 첨가제의 성분과 함량이 달라서 물질 재활용의 경우에는 물성 저하 문제가 발생하고 있어서 국내에서는 파이프 및 창호재로 사용되던 폐 PVC만이 수거되고 있는 실정이며, 물질 재활용이 불가한 저급 폐 PVC를 활용하기 위한 화학적 재활용 기술 개발 분야는 연구가 전무한 실정이다.

[0004] 일반적으로 사용되는 폐자원의 재활용 기술은 수거된 폐 플라스틱의 분쇄, 세척, 입자 크기별 분류를 통하여 제

품을 생산하는 물질 재활용(MR)과 함께, 열분해, 화학적 분해 및 정제 등의 공정을 통하여 화학 원료로 재활용하는 화학적 재활용(CR)과 연소 및 소각을 통하여 에너지원으로 사용하는 에너지 재활용 (energy recycling, ER)으로 크게 구분할 수 있다.

- [0005] 한편, 2007년 유럽의 PVC 재활용량은 11.3만 톤/년 규모이며, 이중에서도 영국이 4.2만 톤/년, 독일이 3.5만 톤/년, 프랑스가 1.3만 톤/년을 재활용한 것으로 보고되고 있으며 해외의 폐 PVC의 재활용률은 지속적으로 증가하고 있는 실정이다. 일본의 경우에는 환경법에 의하여 폐 플라스틱을 의무적으로 재활용 하도록 규정하고 있으며, 자원 유효이용촉진법에 의거하여 폐자원의 재사용, 감축 및 재활용하도록 법적으로 규제하고 있다.
- [0006] 종래 PVC 재활용 기술로서, 2002년 상용화된 솔베이 (Solvay) 공정은 폐 PVC 스크랩을 분쇄한 후 특수 용제에서 용해하여 PVC를 추출하는 공정 (vinyl loop dissolution method)으로서 근본적으로 물리적 재활용 기술에 해당된다. 상기의 공정으로 솔베이 플라스틱사 (Solvay Plastics)는 1만 톤/년 설비를 운영하고 있으며, 또한 일본의 코벨코 (Kobelco Vinyl loop East) 공정은 2006년 2.6만 톤/년 용량으로 시설을 운영하고 있으며, 상기 공정의 운전을 통하여 약 40%의 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>) 저감 효과와 함께 70% 수준의 에너지 저감 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 독일의 바커 케미사 (Wacker Chemie)는 폐 PVC로부터 탈염소반응 공정 (Rotary Kiln dechlorination)을 통하여 염소가스(HCl)를 직접 회수하는 공정을 개발한 것으로 보고하고 있다[Polymer Science and Technology 13 (2002) 332-341]. 또한, 요시오카 그룹에서는 폐 PVC를 활용하여 150 ~ 260° C에서 수산화나트륨 (NaOH)를 이용하는 산화반응을 통하여 합산소화합물인 옥살산과 벤젠 카르복실산을 생산하는 반응을 통한 폐 PVC의 처리 기술을 소개하였다[T. Yoshioka, S. Yasuda, K. Furukawa, T. Sato, A. Okuwaki, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technol., Seoul, October 14-16, p.100 (1993)].
- [0007] 이와 함께, 폐 PVC의 열분해를 통한 화학적 전환반응은 열분해 온도에 따라서 기체(gas) 및 오일(oil)의 선택도가 변화되며, 250 ~ 400°C 영역의 반응 온도에서는 유용한 탄화수소 및 벤젠 유도체(benzene-derivatives)가 많이 생성되는 것으로 보고하였다[미국 특허 WO 2010/139997 A2 및 Fuel Processing Technology 92 (2011) 253-260]. 또한, 폐 PVC의 열분해 과정 중에 산화철(FeO<sub>x</sub>)과 같은 산화물을 첨가하는 경우에는 염산 기체 발생량이 감소하여 환경 오염 및 부식이 감소함과 동시에 액상의 오일 생성량이 증가한다는 보고도 있다[Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2707-2712, Energy Fuels 16 (2002) 338-342].
- [0008] 국내에서 수거되는 폐 PVC는 10.5만 톤/년이며 그 외에도 해외에서 3만 톤/년 이상이 수입되어 폐자원의 재활용 기술 중에서도 PVC 처리 기술은 국내에서는 주로 물질 재활용이 주를 이루고 있는 실정이다.
- [0009] 따라서, 본 발명에서는 폐 PVC의 처리과정에서 발생하는 염산을 효율적으로 제거하기 위하여 액상의 반응조건에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드 촉매를 사용하여 폐 PVC의 처리 효율을 향상시켜 폐 PVC의 효율적인 화학적 재활용 방법을 제시하고자 하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명의 목적은 염산에 의한 장치 부식 문제 등을 완화할 수 있으면서 폐 PVC의 탈염소화 반응을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명의 제1양태는 폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함하는 폴리염화비닐(PVC)로부터 염산(HCl)을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 제2양태는 폐 폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함하는 폐 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 처리방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 제3양태는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 함유한 것이 특징인 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 반응용 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명의 제4양태는 지지체, 및 상기 지지체에 담지된 염산(HCl) 흡착가능한 금속산화물을 함유한 것이 특징인 촉매를 제공한다.

[0015] 이하 본 발명의 구성을 상세히 설명한다.

[0016] 기존의 물리적 재활용 기술, 산화반응 및 열분해 반응 등을 통한 폐 PVC의 처리 및/또는 재활용 방법을 이용하는 경우, 폐 PVC를 처리 및/또는 재활용하는 과정에서 염산이 발생할 수 있어 이러한 염산에 의한 장치의 부식 문제 등을 일으킬 수 있다. 본 발명에서는 PVC의 탈염소화(dehydrochlorination) 반응을 수행함에 있어 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 이온성 액체(ionic liquid, IL) 또는 이의 혼합용매를 사용하고, 촉매로서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매를 사용하여 액상 환경 하에서 PVC의 탈염소화 반응을 수행함으로써 기존의 폐 PVC의 처리 및/또는 재활용 방법에서 문제가 되는 염산에 의한 장치 부식 문제 등을 완화할 수 있으면서 폐 PVC의 탈염소화 반응을 보다 효율적으로 수행할 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명에 따라 제조되는 염산은 분리 및 정제 공정을 통하여 회수한 후, 기존의 PVC 합성을 위한 염화 비닐 단량체(vinyl chloride monomer) 제조를 위한 출발물질, 즉 원료로서 재사용할 수 있다. 이를 통하여, 폐 PVC의 탈염소화 반응으로 유용한 화합물질로의 전환이 가능하다. 본 발명은 이에 기초한다.

[0017] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리염화비닐(PVC)로부터 염산(HCl)을 제조하는 방법은

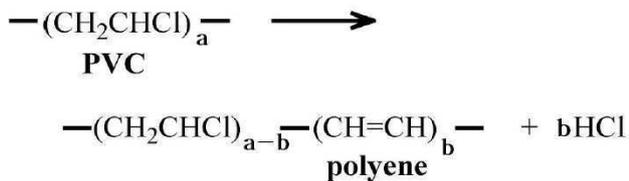
[0018] 폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함한다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 폐 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 처리방법은

[0020] 폐 폴리염화비닐(PVC)을, 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜, 이온성 액체 또는 이의 혼합용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 반응시켜 염산(HCl)을 얻는 제1단계를 포함한다.

[0021] PVC의 탈염소화 반응은 하기 반응식 1과 같이 PVC 사슬 내에 함유되어 있는 염소(Cl)가 이탈되는 반응이다. 이러한 PVC의 탈염소화 반응으로 PVC 사슬 내 일부 염소를 함유하거나 함유하지 않은 폴리엔(polyene)이 염산과 함께 생성된다.

[0022] [반응식 1]



[0023]

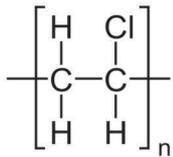
[0024] 상기 식에서, a는 PVC의 탈염소화 반응 전 PVC 사슬 내 단위의 반복수이고, b는 PVC의 탈염소화 반응으로 인해 생성된 염산 분자의 수이다.

[0025] 상기 제1단계는 폴리염화비닐(PVC)을 특정 반응용매 하의 액상 환경에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 탈염소화 반응시켜 염산(HCl)을 생성시키는 단계이다.

[0026] 본 발명에서는 폴리염화비닐(PVC)로서 폐 폴리염화비닐(PVC)을 사용함으로써 PVC 폐기물을 화학적 전환 기술을 통해 재활용할 수 있는 이점이 있다.

[0027] 본 발명에서 사용하는 용어, "폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC)"은 하기 화학식 1로 표시되는 열가소성 플라스틱을 의미할 수 있다. PVC는 하기 화학식 1에서 n의 값에 따라 수평균분자량이 달라질 수 있으며, 예를 들어 45,000 내지 64,000일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. PVC는 강하고, 색을 내기 쉽고, 단단하거나 유연하고, 잘 마모되지 않는다. 그러나, PVC는 열에 약하다. PVC는 인조 가죽, 레코드판, 포장재, 파이프, 전기절연체, 바닥재 등에 사용된다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

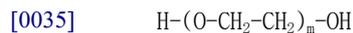
[0030] 진술한 바와 같이, 본 발명에서는 PVC의 탈염소화 반응을 위한 반응용매로서 폴리에틸렌글리콜 또는 이온성 액체를 단독 또는 이들 둘다를 사용함으로써 PVC의 탈염소화 반응을 액상 환경 하에서 수행함으로써 염산 기체에 의한 장치 부식 및 환경 오염을 방지 및 저하하는 것이 특징이다.

[0031] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 특정 반응용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 PVC의 탈염소화 반응을 수행하여 PVC의 탈염소화 반응을 보다 효율적으로, 바람직하기로는 63% 이상의 탈염소화율로 수행할 수 있다는 것이 특징이다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에서는 폴리에틸렌글리콜 및/또는 이온성 액체의 반응용매 중에서 금속산화물 또는 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 촉매 하에 PVC의 탈염소화 반응을 수행하여 63% 이상의 탈염소화율을 나타냄을 확인하였다(실시예 1 내지 7).

[0032] 본 발명에서 사용하는 용어, "탈염소화율"은 원자 개수 기준으로 전체 염소 원자 중에서 이탈된 염소 원자의 비율을 의미하는 것으로, PVC의 탈염소화율은 PVC가 갖고 있는 전체 염소 원자 중에서 탈염소화 반응으로 이탈된 염소 원자의 비율을 의미할 수 있다.

[0033] 본 발명에서 사용하는 용어, "폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)"은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르 화합물을 의미할 수 있다. PEG는 하기 화학식 2에서 m의 값에 따라 수평균분자량이 달라질 수 있으며, 300 내지 10,000,000의 광범위한 수평균분자량을 갖는 PEG가 시중에서 입수될 수 있다.

[0034] [화학식 2]



[0036] 본 발명에서, 상기 폴리에틸렌글리콜은 수평균분자량이 300 내지 500일 수 있다. 상기 범위의 수평균분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜을 반응용매로서 사용함으로써 PVC의 용해도 증가와 이온성 액체와의 균질한 혼합물 생성이 용이하여 촉매와의 혼합 특성 증가를 통한 반응 중에 생성되는 HCl의 제거가 용이하여 PVC의 탈염소화 반응에서 용매로서 활용할 수 있는 우수한 장점이 있다.

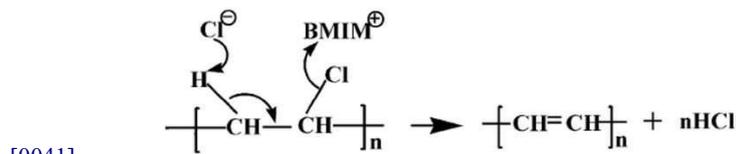
[0037] 본 발명에서 사용하는 용어, "이온성 액체(ionic liquid, IL)"는 100℃ 이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온

성 염을 의미할 수 있다. 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라 한다. 이온성 액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 지니고 있을 뿐 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖는다. 이온성 액체는 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있으며, 양이온으로서는 디알킬이미다졸륨, 알킬피리디늄, 4급 암모늄, 4급 포스포늄 등이 있으며 음이온으로는  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Al_2Cl_7^-$ ,  $AcO^-$ ,  $TfO^-$ (trifluoromethanesulfonate),  $Tf_2N^-$ (trifluoromethanesulfonylamide,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ),  $CH_3CH(OH)CO_2^-$ (L-lactate) 등이 있다.

[0038] 구체적으로, 본 발명에서 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [Bmim]Cl), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오르보레이트(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [Bmim]BF<sub>4</sub>) 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 반응용매로서 이온성 액체를 사용함으로써 이온성 액체의 양이온과 음이온이 각각 PVC 사슬의 염소 및 수소와 반응하여 PVC의 탈염소화 반응을 더욱 촉진할 수 있다. 예를 들어, 이온성 액체로서 [Bmim]Cl을 사용한 경우, 하기 반응식 2와 같이 PVC의 탈염소화 반응이 촉진될 수 있다.

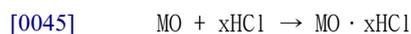
[0040] [반응식 2]



[0042] 본 발명에서 사용되는 용어, "금속산화물 촉매"는 PVC의 탈염소화 반응에 대해 촉매 활성이 있는 금속산화물을 의미할 수 있다. 본 발명에서, 상기 금속산화물 촉매는 구체적으로 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO), 산화칼슘 (calcium oxide, CaO), 산화알루미늄(aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0043] 본 발명에서는 금속산화물 촉매가 PVC의 탈염소화 반응을 촉진하는 역할과 더불어 이러한 PVC의 탈염소화 반응을 통해 생성된 염산(HCl)을 흡착하여 염산 가스가 반응 공정 중에 라인으로 누출되어 장치를 부식시키는 문제를 일으키지 않도록 방지하는 역할도 할 수 있음을 발견하였다. 즉, 본 발명에서 금속산화물 촉매는 PVC 탈염소화 반응의 촉매이자 염산(HCl) 가스의 흡착제 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 금속산화물 촉매로서 산화마그네슘 또는 산화칼슘을 사용하는 경우, 하기 반응식 3과 같이 염산(HCl)을 흡착할 수 있다.

[0044] [반응식 3]



[0046] 상기 식에서, M은 마그네슘 또는 칼슘이고, x는 0 초과 2 이하의 실수, 바람직하기로 0.1 내지 2의 실수일 수 있다.

[0047] 본 발명에서 사용되는 용어, "카본 나이트라이드(carbon nitride)"는 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 화학식을 갖는 탄소 질화물을 의미할 수 있다. 카본 나이트라이드는 알파-, 베타-, 입방정계, 의사입방정계 또는 그라파이트성(graphitic) 카본 나이트라이드 등이 있으며, 이들은 입체구조는 서로 다르지만 카본 나이트라이드로 총칭될 수 있다. 또한, 카본 나이트라이드는 필름형, 중공 구형, 나노 튜브형 등일 수 있다.

- [0048] 일 실시형태에서, 카본 나이트라이드로서 그래파이트성(graphitic) 카본 나이트라이드를 사용할 수 있다. 그래파이트성 카본 나이트라이드는 매크로 크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로 크기의 구형 포어는 메조크기의 연결 포어로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 가지면서, 동시에 질소 함량이 풍부하여 내부 전자 이동이 용이하여 촉매 활성을 높일 수 있고 금속산화물의 담지가 용이한 장점이 있다.
- [0049] 본 발명에서, 상기 카본 나이트라이드 촉매는 PVC의 탈염소화 반응에 활성이 있는 카본 나이트라이드 촉매로서, 금속산화물을 추가로 함유하는 것일 수 있다. 상기 카본 나이트라이드 촉매 내 금속산화물은 산화마그네슘(magnesium oxide, MgO), 산화칼슘(calcium oxide, CaO), 산화알루미늄(aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0050] 본 발명에서, 상기 카본 나이트라이드 촉매 내에 함유된 금속산화물 중 금속의 함량은 카본 나이트라이드의 중량 대비 바람직하기로 0 내지 15 중량%일 수 있다. 만일 상기 카본 나이트라이드 촉매 내에 함유된 금속산화물 중 금속의 함량이 15 중량%를 초과하면 카본 나이트라이드 상의 적절한 산점의 조절이 어려워져 탈염소화 반응에서 우수한 전환율 확보가 어려울 수 있다. 구체적으로, 금속산화물로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드를 촉매로 이용하는 경우에는 Al의 중량이 카본 나이트라이드의 중량 대비 0 ~ 15 중량%를 유지하도록 촉매를 제조하는 경우에 카본 나이트라이드의 적절한 산점이 유지되면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 산점이 추가로 생성되어 본 발명에서 제시하는 PVC의 탈염소화 반응 전환율을 확보할 수 있으며, 상기의 범위를 초과하는 경우에는 카본 나이트라이드 상의 적절한 산점의 조절이 어려워져 탈염소화 반응에서 우수한 전환율 확보가 어려울 수 있으므로 상기의 중량비를 유지하는 것이 필요하다(비교예 4).
- [0051] 본 발명에서, 상기 제1단계의 반응온도, 즉 PVC의 탈염소화 반응온도는 150 내지 250℃일 수 있다. 일반적으로 PVC의 탈염소화를 유도하는 열분해 반응은 400℃ 이상의 고온에서 수행된다. 그러나, 본 발명에서는 전술한 바와 같이 금속산화물 촉매가 PVC 탈염소화 반응의 촉매이자 염산(HCl) 가스의 흡착제 역할을 할 수 있기 때문에 PVC 탈염소화 반응물 중에서 염산이 제거되어 PVC 탈염소화 반응의 정반응이 우세하게 되고 이로 인해 열역학적으로 반응온도를 낮출 수 있어 250℃ 이하의 비교적 저온에서 PVC의 탈염소화가 가능하여 에너지 효율면에서 이점이 있다.
- [0052] 일 실시형태로서, 본 발명에서 사용한 카본 나이트라이드의 제조 방법을 보다 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0053] 촉매이자 지지체로 사용되는 카본 나이트라이드의 제조 방법으로는 당해 기술분야에서 사용되는 통상의 방법이 제한없이 사용 가능하며, 일 실시형태에서 분말형태의 멜라민(melamine) 수지를 이용하여 질소 분위기하에서 250℃까지 약 1~3℃/분의 속도로 승온한 후 30분간 유지하고 250℃에서 350℃까지 약 1~3℃/분의 속도로 승온하고 350℃에서 30분간 유지한 후에 350℃에서 550℃까지 약 3~5℃/분의 속도로 승온한 후에 240분간 유지하면서 침탄법(carburization)을 이용하여 카본 나이트라이드 지지체를 제조할 수 있다. 본 발명에서 제시하는 승온 속도 및 제조 방법을 통하여 멜라민 수지는 응축(condensation)과 열분해(thermal-decomposition) 반응을 통하여 탄소와 질소의 재구조화(rearrangement)를 통하여 분말 형태의 카본나이트라이드 촉매를 제조할 수 있다.
- [0054] 또한, 일 실시형태로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드의 제조 방법을 보다 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0055] 먼저, 알루미늄 이소프로폭시드(aluminum isopropoxide, 이하 AIP로 표기)를 멜라민(melamine) 수지와 함께 50ml의 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol 이하 2-propanol로 표기) 중에서 교반하여 먼저 전구체를 제조한다. 이후에 약 1시간 동안 숙성 과정을 거친 후에 감압 건조를 통하여 용매인 2-프로판올을 제거한 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시킨다. 질소 분위기 하에서 250℃까지 1℃/분의 속도로 2시간 승온 후 30분간 유지하고 250℃에서 350℃까지 1℃/분의 속도로 1시간 승온 후 30분간 유지하고 350℃에서 550℃까지 1℃/분의 속도로 1시간 승온 후 4시간 유지하고 550℃에서 상온까지 1℃/분의 속도로 4시간 동안 온도를 감소하여 최종적으로 분말형태의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드를 제조하게 된다.

- [0056] 본 발명에서 제시하는 폐 PVC로부터 염산을 효율적으로 재활용하기 위한 촉매 반응을 수행하는 일 실시예를 보다 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0057] 50ml 삼구플라스크에 35 ml의 PEG 400과 PVC와 금속산화물을 일정비율로 넣고 교반 속도는 20 rpm으로 170℃까지 승온시킨 후 6시간을 유지시켰다. 또한, 반응 용매로서 이온성 액체인 1-부틸-3메틸이미다조늄 클로라이드 ([Bmim]Cl) 및 1-부틸-3-메틸이미다조늄 테트라플루오르보산염 ([Bmim]BF<sub>4</sub>)을 추가로 혼합하여 반응을 진행하였다. 반응이 진행되면서 용액의 색은 노란색 - 갈색 - 검은색 (yellow - brown - dark) 용액의 색 변화를 관찰할 수 있다. 상기의 반응에서는 PVC / 금속산화물의 중량비는 1 / 0.05로 유지하여 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후에는 미반응한 PVC와 금속산화물은 고체 형태로 아래쪽으로 가라앉게 되고 상층의 액상 부분만 따로 분리하여 0.2M 수산화나트륨(NaOH)으로 적정하여 PVC의 탈염소 반응 전환율을 측정한다.
- [0058] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 염산(HCl)은 전술한 바와 같이 염화 비닐 단량체(vinyl chloride monomer) 제조를 위한 원료로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 염산(HCl)은 일부 소량이 염산 가스 상태로 회수되고 나머지는 반응용매 중에 용해된 상태로 회수될 수 있다. 이에 따라 염산을 화학 원료로서 재사용하기 전에, 반응용매 중에 용해된 염산을 스트리핑(stripping) 공정을 사용하여 가스 상태로 회수할 수 있다.
- [0059] 전술한 바와 같이, 본 발명은 카본 나이트라이드(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 함유한 것이 특징인 폴리염화비닐(PVC)의 탈염소화 반응용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같이 지지체, 및 상기 지지체에 담지된 염산(HCl) 흡착가능한 금속산화물을 함유한 것이 특징인 촉매를 제공할 수 있다. 상기 촉매 중 금속산화물은 반응 중에 생성되는 염산(HCl)을 흡착하고, 지지체에 담지된 금속산화물을 통해 염산(HCl)을 고액분리를 통해 분리할 수 있다. 바람직하게는 다공성 지지체를 사용하여 기공 내에 금속산화물을 담지시켜 상기 금속산화물을 통해 염산(HCl)을 기공 내에 다량 수용할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0061] 본 발명은 폐 PVC의 화학적 재활용 기술을 통하여, 환경 문제를 발생시키는 폐 PVC 자원의 재순환을 통하여 폐 플라스틱의 순환 생태계 완성에 기여한다. 또한, 폐자원 재활용으로 인한 환경오염 감소 및 신규 부가가치 창출이 가능하며 폐 PVC를 활용한 다양한 제품 생산에 적용하여 매립에 의한 처리량 등의 감소가 가능하고 소각 과정에서 발생하는 대량의 온실가스 감축 효과도 기대된다. 또한, 폐 PVC 스크랩의 물질 재활용 기술 및 화학적 재활용 기술의 개발을 통하여 신규의 부가가치의 창출이 가능할 것으로 기대된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0062] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 하지만 하기의 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것이므로 본 발명의 적용 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

**[0063] 실시예 1**

- [0064] PVC의 액상에서의 탈염소화 반응을 다음의 방법으로 진행하였다. 반응물로 사용한 물질은 1g의 PVC이며, 반응용매로 사용한 물질은 35ml의 PEG400과 이온성 액체인 1-부틸-3메틸이미다조늄 클로라이드 (1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride, 이하 [Bmim]Cl) 0.5g이었다. 촉매로는 0.05g의 산화마그네슘 (Magnesium oxide, 이하 MgO)을 사용하였다. 상기 반응물, 반응용매 및 촉매를 50ml의 삼구플라스크에 넣고 상기 혼합물을 교반하면서, 170℃까지 온도를 승온시켜서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후에는 상온까지 온도를 낮

추어서 PVC와 촉매가 가라앉은 고체 영역을 제외한 상층의 액상 부분을 분리하여 0.2M 수산화나트륨 (NaOH)으로 HCl을 적정하여 탈염소화 반응의 전환율, 즉 탈염소화율(%)을 측정하였다. 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 + [Bmim]Cl (MgO)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0065] **실시예 2**

[0066] 반응 용매 중 이온성 액체로서 [Bmim]Cl 대신에 1-부틸-3-메틸이미다조늄 테트라플루오르보산염 (1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, [Bmim]BF<sub>4</sub>)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다. 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 + [Bmim]BF<sub>4</sub> (MgO)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0067] **실시예 3**

[0068] 촉매로서 산화마그네슘 대신에 0.05g의 산화칼슘 (Calcium oxide, 이하 CaO)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다. 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 + [Bmim]Cl (CaO)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0069] **실시예 4**

[0070] 반응 용매 중 이온성 액체로서 [Bmim]Cl 대신에 1-부틸-3-메틸이미다조늄 테트라플루오르보산염 (1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, [Bmim]BF<sub>4</sub>)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다. 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 + [Bmim]BF<sub>4</sub> (CaO)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0071] **실시예 5**

[0072] 반응 용매로는 PEG400만을 사용하고, 촉매로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되지 않은 카본 나이트라이드만을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0073] 이때 사용하는 카본 나이트라이드 촉매는 하기와 같이 제조하였다.

[0074] 먼저, 분말형태의 멜라민 (melamine) 수지를 이용하여 질소 분위기하에서 250℃까지 약 2℃/분의 속도로 승온 후 30분간 유지하고 250℃에서 350℃까지 약 2℃/분의 속도로 승온하고 350℃에서 30분간 유지한 후에 350℃에서 550℃까지 약 4℃/분의 속도로 승온 한 후에 240분간 유지하면서 침탄법 (carburization)을 이용하여 카본나이트라이드 촉매를 제조하였다.

[0075] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 (Al(O)-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0076] **실시예 6**

[0077] 촉매로는 Al이 카본 나이트라이드 중량 대비 5중량%로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드 촉매를 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0078] 이때 사용하는 카본 나이트라이드 촉매는 하기와 같이 제조하였다.

[0079] 먼저, 1.894g의 알루미늄 이소프로폭시드 (aluminum isopropoxide, 이하 AIP로 표기)를 4.75g의 멜라민 (melamine) 수지와 함께 50ml의 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol 이하 2-propanol로 표기) 중에서 교반하였다. 이 후에 약 1시간 동안 숙성 과정을 거친 후에 감압 건조를 통하여 용매인 2-프로판올을 제거한 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시켰다. 질소 분위기하에서 250℃까지 1℃/분의 속도로 2시간 승온 후 30분간 유지하고 250℃에서 350℃까지 1℃/분의 속도로 1시간 승온 후 30분간 유지하고 350℃에서 550℃까지 1℃/분의 속도로

1시간 승온 후 4시간 유지하고 550℃에서 상온으로 1℃/분의 속도로 4시간 동안 온도를 낮추었으며, 최종적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본나이트라이드를 제조하였다.

[0080] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 (Al(5)-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0081] **실시예 7**

[0082] 촉매로는 Al이 카본 나이트라이드 중량 대비 10중량%로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드 촉매를 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0083] 이때 사용하는 카본 나이트라이드 촉매는 하기와 같이 제조하였다.

[0084] 먼저, 3.789g의 알루미늄 이소프로폭시드 (aluminum isopropoxide, 이하 AIP로 표기)를 4.5g의 멜라민 (melamine) 수지와 함께 50ml의 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol 이하 2-propanol로 표기) 중에서 교반 하였다. 이 후에 약 1시간 동안 숙성 과정을 거친 후에 감압 건조를 통하여 용매인 2-프로판올을 제거한 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시켰다. 질소 분위기하에서 250℃까지 1℃/분의 속도로 2시간 승온 후 30분간 유지하고 250℃에서 350℃까지 1℃/분의 속도로 1시간 승온 후 30분간 유지하고 350℃에서 550℃까지 1℃/분의 속도로 1시간 승온 후 4시간 유지하고 550℃에서 상온으로 1℃/분의 속도로 4시간 동안 온도를 낮추었으며, 최종적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본나이트라이드를 제조하였다.

[0085] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 (Al(10)-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0086] **비교예 1**

[0087] 반응 용매로서 PEG400만을 사용하고 촉매가 없는 상태에서 PVC의 탈염소화 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0088] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 (w/o cat)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0089] **비교예 2**

[0090] 촉매가 없는 상태에서 PVC의 탈염소화 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0091] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400+[Bmim]Cl (w/o cat)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0092] **비교예 3**

[0093] 촉매가 없는 상태에서 PVC의 탈염소화 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0094] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400+[Bmim]BF<sub>4</sub> (w/o cat)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

[0095] **비교예 4**

[0096] 촉매로는 Al이 카본 나이트라이드 중량 대비 20중량%로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드 촉매를 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 PVC의 탈염소화 반응을 수행하였다.

[0097] 이때 사용하는 카본 나이트라이드 촉매는 하기와 같이 제조하였다.

[0098] 먼저, 7.578g의 알루미늄 이소프로폭시드 (aluminum isopropoxide, 이하 AIP로 표기)를 4.00g의 멜라민

(melamine) 수지와 함께 50ml의 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol 이하 2-propanol로 표기) 중에서 교반하였다. 이 후에 약 1시간 동안 숙성 과정을 거친 후에 감압 건조를 통하여 용매인 2-프로판올을 제거한 후, 80 °C에서 12시간 이상 건조시켰다. 질소 분위기하에서 250 °C까지 1°C/분의 속도로 2시간 승온 후 30분간 유지하고 250 °C에서 350°C까지 1°C/분의 속도로 1시간 승온 후 30분간 유지하고 350 °C에서 550°C까지 1°C/분의 속도로 1시간 승온 후 4시간 유지하고 550°C에서 상온으로 1°C/분의 속도로 4시간 동안 온도를 낮추었으며, 최종적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본나이트라이드를 제조하였다.

[0099] 이때에 사용한 용매와 촉매는 PEG400 (Al(20)-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)로 표기하였으며, 탈염소화율을 다음의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0100]

구분	용매 (촉매)	탈염소화율 (%)
실시예 1	PEG400+[Bmim]Cl (MgO)	88
실시예 2	PEG400+[Bmim]BF <sub>4</sub> (MgO)	75
실시예 3	PEG400+[Bmim]Cl (CaO)	88
비교예 4	PEG400+[Bmim]BF <sub>4</sub> (CaO)	63
실시예 5	PEG400 (Al(0)-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	63
실시예 6	PEG400 (Al(5)-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	63
실시예 7	PEG400 (Al(10)-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	75
비교예 1	PEG400 (w/o cat)	51
비교예 2	PEG400+[Bmim]Cl (w/o cat)	60
비교예 3	PEG400+[Bmim]BF <sub>4</sub> (w/o cat)	56
비교예 4	PEG400 (Al(20)-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	50

[0101]

상기 표 1를 통해, 본 발명에서 제시하는 반응용매와 더불어 금속산화물인 MgO 및 CaO를 촉매로 사용하는 경우 (실시예 1 내지 실시예 4)에는 PVC의 탈염산 반응성이 우수하였으며, 반응용매로서 PEG만을 사용하고 촉매를 사용하지 않는 경우(비교예 1), 및 반응용매로서 PEG와 이온성 액체를 사용하고 촉매를 사용하지 않는 경우(비교예 2 내지 3)에는 탈염소화율이 감소하였다. 또한, 폐 PVC의 처리를 위한 촉매계로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드의 경우에는 Al의 중량이 카본 나이트라이드의 중량 대비 0~15중량%를 유지하도록 촉매를 제조하여 사용하는 경우(실시예 5 - 7)에는 탈염소화율이 우수하나, 상기 범위를 초과하여 20중량% Al이 함유된 카본 나이트라이드를 사용한 경우(비교예 4)에는 탈염소화율이 감소함을 확인할 수 있었다. 상기의 결과에 의하면 본 발명에서 제시하는 금속산화물 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 카본 나이트라이드를 활용하는 경우에는 본 발명에서 사용한 반응용매 조건에서는 탈염소화 반응 전환율을 63% 이상으로 증가할 수 있음을 알 수 있다.