

폐윤활유와 Polystyrene 혼합물의 비등온 열분해반응 특성

김승수 · 전병희* · 박찬진** · 김성현*

동해대학교 환경공학과
*고려대학교 화학공학과
**시립인천전문대학 환경공학과

(2000년 2월 2일 접수, 2000년 3월 17일 채택)

Non-isothermal Pyrolysis Characteristics of the Mixture of Waste Automobile Lubricating Oil and Polystyrene

Seung-Soo Kim · Byung-Hee Chun* · Chan Jin Park** · Sung Hyun Kim*

Dept. of Environ. Eng., Tonghae University

**Dept. of Chem. Eng., Korea University*

***Dept. of Environ. Eng., Junior College of Incheon*

ABSTRACT

Kinetic tests on pyrolysis of the mixture of waste automobile lubricating oil and polystyrene were carried out with thermogravimetric technique at the heating rates of 0.5, 1.0, 2.0°C/min in a stirred batch reactor. The activation energy and the reaction order were determined at conversions of 1 to 100% using differential method. The mixture of waste automobile lubricating oil and polystyrene was pyrolyzed at lower temperature rather than waste automobile lubricating oil and polystyrene, respectively. Also, the thermal decomposition took place in two broad reaction steps. The pyrolyzed oil of mixture represented high selectivity of styrene monomer and dimer like that of polystyrene pyrolyzed products.

Key Words : Waste Automobile Lubricating Oil, Polystyrene, Pyrolysis, Thermogravimetric Technique, Carbon Number Distribution

요약문

본 연구에서는 열중량 분석법을 이용하여 회분식 반응기에서 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0°C/min로 변화시키면서 폐윤활유와 polystyrene 혼합물의 열분해반응 속도실험을 수행하였다. 미분법을 이용하여 폐윤활유/polystyrene 혼합물의 열분해 전환율이 1%에서부터 100%일때까지의 활성화에너지 및 반응차수를 구하였다. 폐윤활유와 polystyrene을 혼합하여 열분해할 경우 각각을 열분해할 때보다 낮은 온도에서 열분해반응이 진행되었으며 열중량 변화곡선의 기울기변화는 크게 두 부분으로 구분되었다. 폐윤활유/polystyrene 혼합물의 열분해 생성 오일의 탄소수를 분석했을 때 styrene 단량체와 이량체에 해당하는 탄화수소화합물의 선택성이 매우 높게 나타났다.

주제어 : 폐윤활유, 폴리스타일렌, 열분해, 열중량 분석 방법, 탄소수 분석

1. 서론

산업의 발달과 자동차의 급격한 증가로 유류의 사용량은 급속하게 증가하고 있으며 폐유류도 이와 비례하여 증가하고 있다. 국내에서 생산된 자동차용 윤활유는 1997년도 기준으로 343,335 kℓ이었고, 1998년에는 243,776 kℓ이었다.¹⁾ 윤활유의 생산량은 해마다 증가하는 추세이며, 1998년도 생산량이 1997년보다 줄어든 것은 IMF의 영향으로 소비와 생산이 위축되어 일시적으로 줄어든 현상이다. 산업용 기기 및 자동차용 윤활유를 교환할 때 발생하는 폐윤활유에는 인체에 유해한 각종 유기첨가제와 윤활작용중 발생한 부산물, 화학반응 생성물 및 엔진 내의 마모성분 등 매우 다양한 오염물질들이 포함되어 있다. 이러한 폐유를 적절한 재처리과정 없이 연료용으로 사용하거나 무단 방류할 경우 심각한 환경오염을 초래하게 된다. 이미 외국에서는 폐유로 인한 환경오염 문제를 인식하여 폐유 내에 포함된 오염물질을 제거하고 폐자원을 재활용하기 위한 연구가 많이 수행되었으며 다수의 재정제 공정이 실제로 가동되고 있다.^{2~6)}

국내에서 생산된 polystyrene(PS)은 1997년에 95만톤이었고,⁷⁾ 이중 대부분은 사용 후 폐기물로 처리된다. 국내에서 사용하는 에너지원의 대부분을 해외에 의존하고 있는 실정에서 폐플라스틱과 같은 고열량을 가진 폐자원을 통한 에너지 회수 기술은 에너지의 절약과 동시에 폐기물 처리에 필요한 비용

을 최소한으로 줄일 수 있고 환경보전 기술로서도 그 의의는 매우 크다고 할 수 있다. 또한 환경오염이 없도록 폐기물을 자원화하는 기술개발이 요구되면서 많은 연구가 수행되고 있다.^{8~10)}

지금까지 PS에 대한 열분해 연구는 다수의 연구자들에 의해 많은 연구 결과가 발표되었다.^{11~13)} 또한 자동차용 폐윤활유에 대한 열분해반응 특성 및 반응속도론적 연구도 연구 결과가 발표되고 있다.^{14,15)} 그러나 폐윤활유와 고분자 물질을 혼합하여 열분해 연구를 수행한 예는 매우 드물다. Sato 등¹⁶⁾은 폐놀 등의 용매에 PS를 첨가하여 열분해반응이 일어나는 매커니즘을 제안하였으나 지금까지 폐윤활유와 상용 고분자 물질을 혼합하여 열분해반응 특성을 연구한 예는 없다. Madras 등¹²⁾은 플라스틱만을 열분해시킬 경우 용융상태에서 점도문제와 열전달이 잘 되지 않는 문제를 제기하였다.

폐윤활유와 PS를 혼합하여 열분해할 경우 폐윤활유가 PS를 팽윤시키는 효과를 기대할 수 있으며, 열전달을 상승시키는 효과를 기대할 수 있다. 따라서 이와 같은 효과들로 인해 PS만을 열분해할 때 보다 낮은 온도에서 열분해반응이 일어날 수 있다. 많은 양의 폐윤활유와 플라스틱 혼합물을 처리하기 위해서 고분자 혼합물에 대한 열분해반응 특성을 이해하고 이에 대한 적절한 반응속도론적 해석을 위한 연구가 수행되어야 한다.

본 연구에서는 회분식 반응기를 이용하여 자동차용 폐윤활유와 PS를 1 : 1의 무게비로 혼합하여 열

중량 실험을 수행하였다. 승온속도를 0.5~2.0℃/min으로 변화시켜 얻은 열중량 변화곡선으로부터 미분법을 이용하여 전환율 변화에 대한 활성화에너지 변화 및 반응차수를 구하였다. 또한 승온속도 변화에 따라 생성된 오일의 성분을 분석하여 열분해반응 특성을 고찰하였다.

2. 활성화에너지 계산

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 고분자물질의 열분해반응에서 반응생성물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량변화로부터 총괄 반응속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. TGA를 이용한 열중량 실험은 승온속도를 일정하게 유지하여 설정된 온도까지 상승시키는 비등온 실험(non-isothermal experimental)과 고정된 온도에서 수행하는 등온 실험(isothermal experimental)이 있다. 비등온 실험에서는 온도 증가에 따른 시료의 질량변화가 있을 수 있으며 이를 기록하여 총괄 반응속도에 대한 연구를 할 수 있고, 등온 실험에서는 고정된 온도에서 시간 변화에 대한 시료의 질량변화로부터 총괄 반응속도에 대한 연구를 수행할 수 있다. 이때 기록된 실험값은 미분법과 적분법을 이용하여 열분해 과정에서 일어나는 반응속도 상수, 활성화에너지 및 반응차수 등을 계산할 수 있다.

열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법을 이용하여 활성화에너지, 반응차수 및 반응속도 상수를 구하는 연구는 많이 진행되어 왔다. Friedman이 제안한 비등온 열중량 실험결과와 해석에 가장 널리 이용되는 방법에 대해 설명하면 다음과 같다.^{17~20)}

열분해반응에서 전환속도 $\frac{dX}{dt}$ 는 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = k f(X) \tag{1}$$

반응속도 상수 k 는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 의해 식 (2)와 같고,

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{2}$$

온도에 의존하지 않는 전환율함수 $f(X)$ 는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = (1 - X)^n \tag{3}$$

식 (2)와 (3)을 식 (1)에 대입하여 정리하면 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - X)^n \tag{4}$$

식 (4)에 대수를 취하면 다음 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A(1 - X)^n] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \tag{5}$$

- 여기서 A : 빈도인자(min^{-1})
 n : 반응차수
 E : 활성화에너지(kJ/mol)
 R : 기체상수($8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$)
 T : 온도(K)
 t : 시간(min)
 X : 전환율

위 식 (5)에서 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 이용하여 고정된 전환율에서 활성화에너지와 반응차수를 구할 수 있다.

3. 실험

3.1. 실험 시료

실험에 사용된 자동차용 폐윤활유는 자동차 정비업소에서 수집하였다. 폐윤활유의 성분분석은 ASTM D 2140으로 수행하였다. 분석결과는 Table 1에 나타내었으며 파라핀계가 58 wt%이고 나프텐계가 42 wt%로 구성된 혼합물이다.

PS는 styrene 단량체를 중합하여 합성하며, 일정

한 구조를 가진 syndiotactic polystyrene과 일정한 구조를 가지고 있지 않는 atactic polystyrene으로 구분된다. 본 연구에 사용된 것은 atactic polystyrene으로 물성치를 Table 2에 나타내었다.

폐윤활유와 PS의 원소분석 결과와 H/C비를 Table 3에 나타내었다. H/C비는 연료의 고부가가치를 나타내는 척도로 사용되며, 실험에 사용된 폐윤활유와 PS의 H/C비는 각각 2.67과 1.06이었다.

3.2. GC를 이용한 탄소수 분석

폐윤활유/PS 혼합물을 열분해하여 생성된 오일성분의 탄소수 분포는 비등점분포를 이용하여 결정하였다. 분석에는 Gas Chromatography(M600D, YoungLin)를 사용하였으며 ASTM D 2887방법을 이용한 모사 증류를 통해 끓는 점의 분포를 측정한다. Hewlett-Packard에서 제공하는 탄소수와 끓는 점간의 자료^{21,22)}를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다. 이 때 분석시료인 열분해 생성물은 CS₂ 용매에 5%로 희석하여 GC에 주입하였

Table 1. Properties of waste automobile lubricating oil (ASTM D 2140)

Dynamic viscosity (20°C, m ² /sec)	0.50
Density (20°C, g/cm ³)	0.8797
Gravity (15.6/4)	0.8833
Paraffin (wt%)	58
Naphthane (wt%)	42

Table 2. Characteristics of polystyrene used in this study

	\overline{M}_w	\overline{M}_n	T _g [°C]	ΔC_p [J/g·°C]	T _m [°C]	ΔH_m [J/g·°C]
PS ^a	313,700	169,500	101.48 ^b	0.29 ^b	-	-

^a Hannam Chemical Co. (GP-150)

^b Measured by DSC (PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System)

Table 3. Elemental analysis of waste automobile lubricating oil and polystyrene

Sample	Element (wt%)				H/C ratio
	C	H	N	S	
Waste automobile lubricating oil	81.50	18.16	-	0.34	2.67
Polystyrene	91.60	8.07	-	0.15	1.06

다. GC의 분리칼럼은 직경이 0.53mm, 길이 5m의 HP-1 capillary column을 사용하였다. 열분해 생성물 분석을 위한 Gas Chromatography의 조건은 Table 4와 같다.

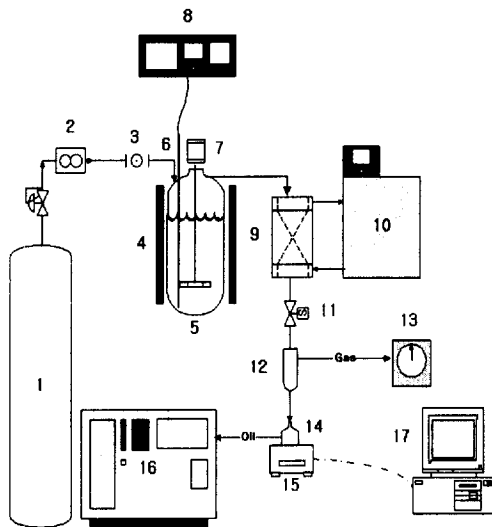
3.3. 회분식 반응기에서 열중량 실험

실험에 사용된 시료의 열중량 곡선으로부터 열분해 반응속도를 측정하기 위해 제작된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 열분해반응기(R-201, Reaction Engineering), 온도 조절장치, 열분해반응으로 생성된 기체를 응축시킬 수 있는 응축기, 응축기에 냉각유체를 공급하는 순환기(RBC-10, JEIO TECH), 기체의 양을 측정하는 습식가스미터(W-NK-1A, SINAGAWA CORP), 생성된 오일의 무게를 측정하는 저울(GT410, OHAUS), 무게를 실시간으로 기록할 수 있는 데이터 저장 시스템 및 생성된 오일을 분석하는 GC로 구성되어 있다.

열분해 실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 먼저 부피가 1,000ml 인 열분해반응기에 300g의 실험시료를 주입한다. 1회 실험에 주입된 시료의 양은 모든 실험에 동일하다. N₂를 반응기에 넣어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시키고, 교반기로 반응물을 교반시키면서 반응기의 온도를 올린다. 열분해반응이 진행되지 않는 0~300°C까지의 승온속도를 10°C/min로 상승시켰으며 300~500°C의 온도범위 내에서 승온속도를 0.5~2.0°C/min로 변화시켰다. 응축기를 순환하는 유체의 온도는 0°C로 고정시켰

Table 4. Conditions of gas chromatography for ASTM D 2887

Detector	FID	
Column	HP-1 capillary column (5m × 0.53mm × 2.65μm thickness, Methyl Silicon Gum)	
Carrier gas	Helium, 17ml/min	
Injector temperature programming	Initial temperature	100℃
	Heating rate	10℃/min
	Final temperature	400℃
Oven temperature programming	Initial temperature	50℃
	Heating rate	10℃/min
	Final temperature	350℃
Detector temperature	350℃	



- 1. Nitrogen bomb
- 2. Flowmeter
- 3. Ball valve
- 4. Heater
- 5. Pyrolysis reactor
- 6. Thermocouple
- 7. Stirrer
- 8. Temperature, pressure and rpm controller
- 9. Condenser
- 10. Circulator
- 11. Solenoid valve
- 12. Cylinder
- 13. Wet gas meter
- 14. Reservoir
- 15. Balance
- 16. GC
- 17. Computer

Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis reactor for thermogravimetric analysis.

열분해 생성물을 응축시켰다. 이 때 응축된 오일은 저울 위에 있는 용기에 수집되며 누적되는 오일의 무게는 저울에서 나오는 RS-232C 신호를 컴퓨터와 연결하여 10초 간격으로 무게변화를 저장하였다. 폐윤활

유/PS 혼합물의 열분해반응으로 생성되는 오일의 전환율(X)은 다음 식 (6)와 같이 정의하였다.

$$X = \frac{W}{W_0 - W_\infty} \quad (6)$$

여기서 W_0 , W 와 W_∞ 는 실험에 사용된 폐윤활유의 무게, 열분해반응으로 생성된 오일의 무게 및 폐윤활유를 500℃까지 열분해하였을 때 반응기에 남아 있는 미반응물의 무게이다.

열분해반응으로 생성된 오일의 탄소수는 GC를 사용하여 ASTM D 2887 방법으로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 폐윤활유와 Polystyrene 혼합물 열분해 속도

지금까지 polystyrene, polypropylene 및 polyethylene과 같은 단일 성분의 고분자 물질에 대한 열분해 연구는 다수의 연구자들에 의해 많이 발표되었다. 그러나 폐윤활유와 고분자 물질을 혼합하여 열분해 연구를 수행한 예는 매우 드물다.

폐윤활유와 PS를 혼합하여 열분해할 경우 폐윤활유가 PS를 팽윤시키는 효과를 기대할 수 있으며, 열전달을 상승시키는 효과를 기대할 수 있다. 따라서 이와 같은 효과들로 인해 PS만을 열분해할 때보다 낮은 온도에서 열분해반응이 일어날 수 있다. 열분해

방법을 이용하여 많은 양의 폐윤활유와 플라스틱 혼합물을 처리하기 위해서 각각의 고분자 물질 종류별 및 고분자 혼합물에 대한 열분해반응 특성을 이해하고 이에 대한 적절한 반응속도론적 해석을 위한 연구가 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 회분식 반응기를 이용하여 폐윤활유와 PS를 1 : 1의 무게비로 혼합하여 열중량 실험을 수행하였으며, 이에 대한 열분해 특성을 파악하였다.

반응압력 1기압에서 열분해반응이 일어나는 300~500°C의 온도구간에서 열분해반응기의 승온속도를 0.5~2.0°C/min로 변화시켰을 때 폐윤활유와 PS 혼합물의 열중량 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

PS만을 열분해했을 때 냉각기의 온도를 0°C로 조절한 후 응축되지 않는 탄화수소 가스는 측정되지 않았다.²³⁾ 폐윤활유만을 열분해했을 때 가스의 양은 전체 반응생성물의 양과 비교할 때 무게비로 0.1% 미만의 값을 나타냈다.²³⁾ 따라서 폐윤활유와 PS 혼합물의 열분해반응 전환율은 식 (6)을 이용하여 오일의 양만으로 계산하였다.

폐윤활유와 PS 혼합물의 열분해반응은 승온속도가 0.5°C/min일 때 350°C부터 진행되기 시작하였다. 동일한 실험조건에서 폐윤활유와 PS의 경우 열분해가 시작되는 온도는 각각 380°C와 361°C이었다. 승온속도를 0.5, 1.0과 2.0°C/min로 유지했을 때 폐윤활유/PS 혼합물의 열분해반응이 폐윤활유와 PS 각각을 열분해했을 때 열분해반응이 진행되는 온도보다 더 낮은 온도에서 시작되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 폐윤활유를 첨가함으로써 혼합물의 열분해가 시작되기 전에 폐윤활유가 PS를 팽윤시키는 효과가 있고 PS만을 열분해할 때 보다 열전달을 개선시키기 때문이다. 폐윤활유/PS 혼합물의 열분해반응이 급격하게 진행되는 구간의 반응전환율을 5~95%로 보았을 때 357~472°C 온도범위에서 분해반응이 급격하게 일어났으며, 폐윤활유와 PS는 각각 400~455°C의 온도범위와 365~425°C의 온도범위에서 급격한 분해반응이 일어났다. Fig. 2에서 폐윤활유/PS 혼합물의 열분해반응이 급격하게 진행되는 구간에서 열중량곡선의 기울기는 크게 2단계로 구분되었다. PS와 폐윤활유를 비교했을 때 폐윤활유의 열분해반응이 급격하게 일어나는 온도구간은 PS 보다 약 30°C 정도 높았

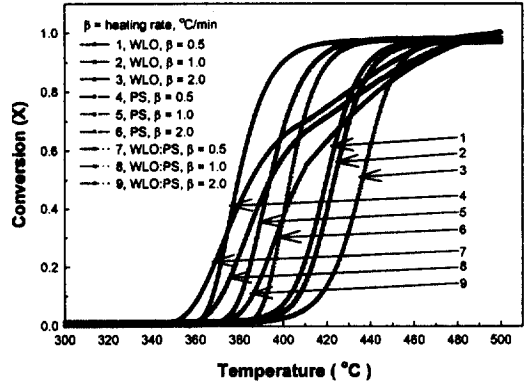


Fig. 2. Effect of different heating rates on the conversion for pyrolysis rate of waste automobile lubricating oil, polystyrene and waste automobile lubricating oil/polystyrene mixtures.

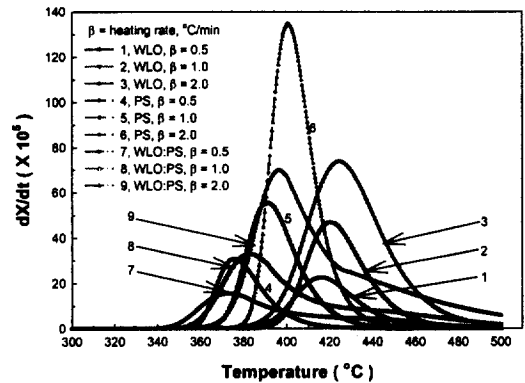


Fig. 3. Variation of the instantaneous reaction rate with temperature at different heating rates for pyrolysis of waste automobile lubricating oil, polystyrene and waste automobile lubricating oil/polystyrene mixture.

다. 따라서 폐윤활유와 PS와 같이 분해반응의 온도 차이가 큰 혼합물을 열분해할 경우 열분해반응 초기에는 분해반응 온도가 낮은 PS가 주도적으로 분해되고 중반 이후부터 폐윤활유가 분해되어 Fig. 2와 같은 열중량 곡선을 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 3은 폐윤활유/PS 혼합물의 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 °C/min로 유지하였을 때 전환율 변화속도 ($\frac{dX}{dt}$)를 온도증가에 따라서 나타낸 것이다. 전환율 변화속도가 최대인 온도는 각각의 승온속도에

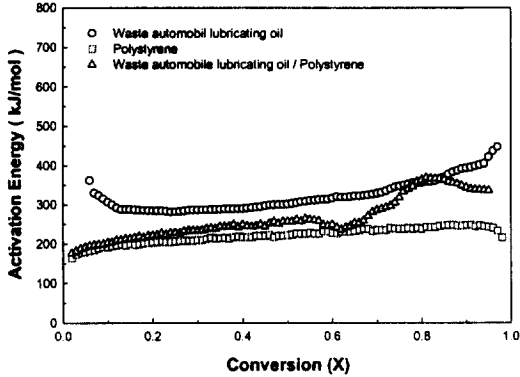


Fig. 4. Calculated activation energies at different conversions for pyrolysis of waste automobile lubricating oil, polystyrene and waste automobile lubricating oil/polystyrene mixture.

서 373, 383과 397℃이었다. 이 온도는 PS 및 폐윤활유와 비교했을 때 더 낮은 온도이며, 이때 생성된 평균 오일의 양은 약 30%이었다.

Fig. 4는 폐윤활유/PS 혼합물에 대해 회분식 반응기에서 승온속도를 0.5, 1.0 및 2.0 ℃/min으로 변화시켰을 때, 각각의 승온속도에서 일정한 전환율일 때의 전환율 변화속도 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 로부터 계산한 활성화에너지를 나타낸 것이다. 활성화에너지는 열분해반응이 시작될 때부터 미소하게 증가하는 경향을 나타내며 전환율 변화에 따라 176.43~369.27 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. Fig. 2에서 폐윤활유/PS 혼합물의 열중량 곡선의 기울기는 2단계로 구분되는 것을 확인하였다. 활성화에너지 변화도 열중량 곡선과 마찬가지로 2단계로 구분되는 것을 확인할 수 있다. 혼합물의 열분해반응 전환율이 0.6에 도달할 때까지 활성화에너지 변화값은 폐윤활유와 PS 합 of 중간값보다 작은 값을 나타냈다. 전환율이 0.6 이상일 때 활성화에너지는 점진적으로 증가하여 두 물질의 중간값 보다 높은 값을 나타냈다. 이런 결과는 Fig. 2에서의 결과를 다시 한 번 확인할 수 있는 내용이다. 즉, 전환율이 0.6일 때까지 PS가 주도적으로 분해되고 그 이후 구간에서 폐윤활유가 분해되기 때문에 Fig. 4에서처럼 활성화에너지 값이 크게 2부분으로 구분되어 나타난 것이다. 폐윤활유와 PS 혼합물을 열분해했을 때 전환율 변화에 따라서 구한 활성화에너지의 평균값은 263.84 kJ/mol

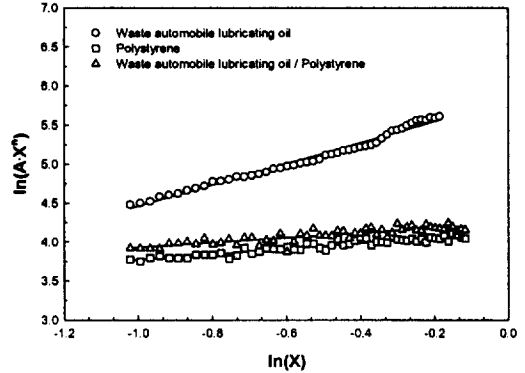


Fig. 5. Overall reaction order for pyrolysis of waste automobile lubricating oil, polystyrene and waste automobile lubricating oil/polystyrene mixture.

이었다. 이 값은 PS의 평균값이 221.04 kJ/mol이고 폐윤활유의 평균값이 319.25 kJ/mol인 것과 비교했을 때 폐윤활유보다 매우 낮은 값이며 PS 보다 높은 값을 알 수 있다. 또한 혼합물의 활성화에너지 평균값은 폐윤활유와 PS의 중간값보다 낮게 나타났다. 이와 같은 이유는 폐윤활유가 PS를 팽윤시키는 용매로 작용해서 PS가 부풀려진 상태에서 분해가 진행되기 때문에 분해시작 온도가 낮고, 각각의 승온속도에서 전환율 변화속도가 커져 각 성분만을 열분해했을 때 활성화에너지 중간값보다 더 작은 활성화에너지 값을 나타낸 것으로 판단된다.

회분식 반응기를 이용한 열중량 변화 곡선으로부터 미분법으로 실험결과를 해석하는 식 (5)의 절편 값인 $\ln[(1-X)^n]$ 으로부터 Fig. 5, 그리고 기울기로부터 반응차수(n)와 절편으로부터 빈도인자를 구하였다. 본 연구에서 폐윤활유/PS를 무게비로 1 : 1로 혼합하여 열분해하였을 때 생성된 오일의 전환율로부터 계산한 반응차수는 0.46이었으며, 빈도인자는 103.31 min⁻¹이었다. 동일한 조건에서 폐윤활유와 PS의 반응차수는 각각 1.35와 0.32이었다. 혼합물의 열분해 반응차수는 PS보다 높고 폐윤활유보다 낮은 값을 나타냈다. 반응차수는 식 (5)로부터 계산되는 데 식의 물리적인 의미를 살펴보면 반응차수가 작다는 것은 일정한 승온속도로 고정된 온도까지 올릴 때 폐윤활유/PS 혼합물의 분해가 시작된 시점 이후 온도가 증가해도 분해되는 양이 급격하게 증가하지 않는다는 것을 의미한다. 전환율의 변화에 따라

Table 5. Kinetic parameters of the mixture of waste automobile lubricating oil and polystyrene at the non-isothermal pyrolysis

	X	Average activation energy [kJ/mol]	Reaction order [-]	Frequency factor [kJ/mol]
WLO	0~1.0	319.25	1.35	334.29
PS	0~1.0	221.00	0.32	60.60
WLO/PS	0~1.0	263.84	0.46	103.31

각 구간에서의 활성화에너지 평균값과 반응차수 및 빈도인자를 Table 5에 나타내었다.

4.2. 폐윤활유와 Polystyrene 혼합물의 열분해 생성물 성분 분석

Fig. 6과 7은 회분식 반응기에서 폐윤활유와 PS의 승온속도를 0.5~2.0°C/min으로 변화시켰을 때 생성된 오일의 탄소수 분석 결과를 나타낸 것이다. 동일한 실험조건에서 폐윤활유/PS 혼합물의 열분해 과정에서 생성된 오일의 성분을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 6에서 폐윤활유를 열분해했을 때 생성된 오일의 성분분석 결과로부터 폐윤활유는 승온속도가 작을수록 탄소수가 작은 탄화수소 화합물의 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 폐윤활유와 같이 승온속도가 작을수록 탄소수가 작은 탄화수소 화합물이 증가한다는 것은 반응물인 폐윤활유가 체류시간이 증가함에 따라서 주사슬이 1차 반응후 2차 반응을 거쳐 계속 분해된다는 것을 의미한다. PS의 경우 Fig. 7에서와 같이 열분해 생성물은 승온속도 변화에 대해 styrene 단량체와 이량체 등의 특정한 탄화수소 화합물에 대해 선택성을 갖는 탄소수 분포를 나타냈다. PS는 승온속도가 낮을수록 열분해 생성물 중에서 styrene 이량체에 해당하는 C₁₆이 감소하고 C₁₅가 증가하였으며 styrene 삼량체에 해당되는 C₂₄의 함량이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한 PS를 열분해할 경우 생성물은 매우 안정한 형태로 존재하며 폐윤활유 열분해 생성물은 특정 탄화수소의 선택성이 낮은 반면 PS 열분해 생성물은 styrene 단량체와 이량체의 선택성이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 그러나 체류시간 변화에 대해 생

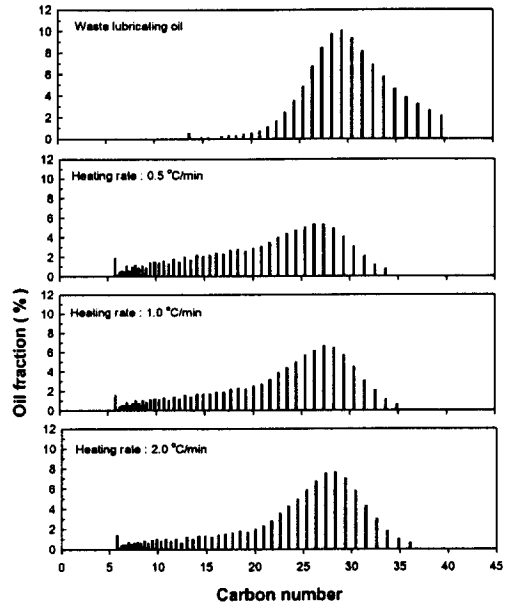


Fig. 6. Carbon number distribution of waste automobile lubricating oil upon heating rate change.

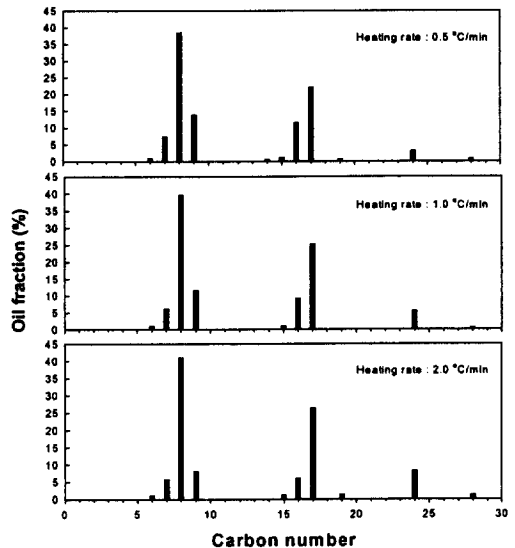


Fig. 7. Carbon number distribution of polystyrene upon heating rate change.

성물의 성분분포는 크게 영향을 받지 않았다. 폐윤활유/PS 혼합물의 경우 승온속도 변화에 대해 탄소수가 작은 탄화수소 화합물의 양이 조금씩 증가하였다. 특히 styrene 단량체에 해당하는 탄화수소 화합물에 대한 선택성이 뚜렷하게 나타났으며, styrene

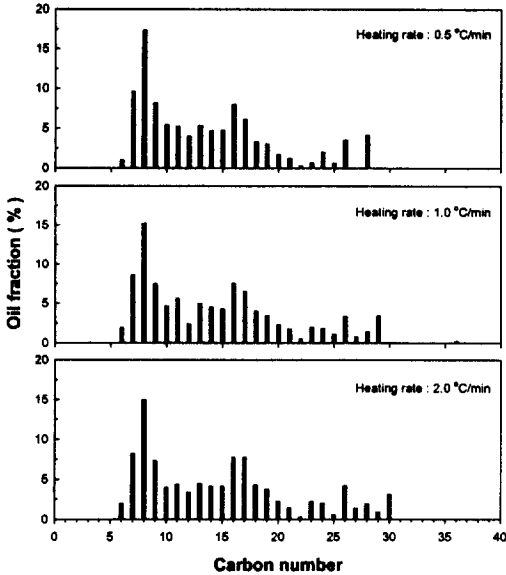


Fig. 8. Carbon number distribution of waste automobile lubricating oil/polystyrene mixture upon heating rate change.

이량체에 해당되는 탄화수소 화합물의 선택성도 확인할 수 있다. 폐윤활유와 PS를 혼합한 경우 전체적인 탄소수 분포로 볼 때 폐윤활유만을 열분해했을 경우보다 탄소수가 적은 탄화수소 화합물의 양이 다량으로 생성된 것을 Fig. 8로부터 확인할 수 있다.

5. 결 론

폐윤활유와 polystyrene 혼합물의 비등은 열증량 변화 특성을 파악하기 위하여 승온속도와 온도를 변화시키면서 열분해를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 회분식 반응기에서 폐윤활유/polystyrene 혼합물의 열분해반응은 각각을 열분해했을 때보다 낮은 온도에서 진행되었으며, 전환율 변화에 대해 활성화에너지 값을 계산한 결과 176.43 ~ 369.27 kJ/mol의 범위 내에 분포하였다. 전환율이 증가할수록 활성화에너지 값은 크게 2부분으로 구분되었다. 실험값을 이용하여 전환율 변화에 따라 구한 반응차수(n)는 0.46이었다.
- 2) 폐윤활유/polystyrene 혼합물의 승온속도 변

화에 대한 열증량 실험으로부터 생성된 오일의 탄소수 분석 결과 polystyrene을 열분해했을 때와 마찬가지로 styrene 단량체와 이량체에 대한 선택성이 매우 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 윤활유협회보, 한국윤활유공업협회, 제90호 (1999).
2. Reynolds, J. W., Whisman, M. L. and Thompson, C. J., *Hydrocarbon Processing*, **56**(9), 128(1977).
3. Cotton, F. O., Whisman, M. L., Goetzinger, J. W. and Reynolds, J. W., *Hydrocarbon Processing*, **56**(9), 131(1977).
4. Linnard, R. E. and Henton, L. M., *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 148(1979).
5. Sequenira, A., Sherman, P. B., Douciere, J. U. and McBride, E. O., *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 155(1979).
6. 한국공업화학회, 환경기술 심포지엄(1999).
7. 플라스틱산업총람, 한국플라스틱기술정보센터 (1999).
8. Johanner Brandrup, *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser Publishers(1996).
9. John Scheirs, *Polymer Recycling*, JOHN WILEY & SONS(1998).
10. Ron Westerhout, *Recycling of Plastic Waste by High Temperature Pyrolysis*, Ph.D Thesis(1998).
11. P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, G. Audisio, "Polystyrene Thermodegradation. 2. Kinetics of Formation of Volatile Products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(7), 1624(1991).
12. G. Madras, G. Y. Chung, J. M. Smith, B. J. McCoy, "Molecular Weight Effect on the Dynamics of Polystyrene Degradation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2019(1997).
13. R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A.

- M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij, "Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethylene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(6), 1955(1997).
14. 김승수, 윤왕래, 김성현, "회분식 반응기에서 폐윤활유 열분해반응 특성," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(6), 828(1999).
 15. S. -S. Kim, S. H. Kim, "Pyrolysis Kinetics of Waste Lubricating Oil," *Fuel*, in press (2000).
 16. S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, S. Watanabe, "Solvent Effect on Thermal Degradation of Polystyrene," *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, 2065(1990).
 17. T. J. Xue, C. A. Wilkie, "Thermal degradation of poly(styrene-g-acrylonitrile)," *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 109(1997).
 18. P. Carniti, A. Gervasini, P. L. Beltrame, G. Audisio, F. Bertini, "Polystyrene thermodegradation. III. Effect of acidic catalysts on radical formation and volatile product distribution," *Applied Catalysis A: General*, **127**, 139(1995).
 19. 김영성, "TGA에서의 플라스틱 혼합물의 열분해 특성," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(2), 133 (1992).
 20. 김영성, 조성호, 손재익, "플라스틱 열분해의 생성물 회수특성 I. PS, HDPE, ABS의 열분해," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(3), 261(1992).
 21. ASTM D 2887, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
 22. K. A. Lintelmann, "Heavy Oils (Natural and Refined)," *Analytical Chemistry*, **67**(12), 327(1995).
 23. 김승수, 폐윤활유 및 플라스틱 혼합물의 열분해 반응 특성, 고려대학교 박사학위논문(2000).