

## Multidimensional Chromatography/Mass Spectrometry를 이용한 혼합 폐플라스틱의 열분해 오일 특성 평가에 관한 연구

김 석 완

경산대학교 환경학부

(2002년 1월 23일 접수; 2002년 4월 1일 채택)

### Study on Oil Production from Pyrolysis of Mixed Plastic Waste Using Multidimensional Chromatography/ Mass Spectrometry

Seok-Wan Kim

*Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan Univ., Kyungsan 712-715, Korea*

*(Manuscript received 23 January, 2002; accepted 1 April, 2002)*

The total hydrocarbon distribution of oil products obtained from the pyrolysis of four kinds of mixtures of polyethylene-polystyrene waste has been studied by multidimensional chromatography(high performance liquid chromatography followed by capillary gas chromatography)/mass spectrometry. Saturated, unsaturated and aromatic hydrocarbons in oil products were selectively pre-separated according to structural groups by HPLC and the weight fraction of each group was estimated by analysis of each component using GC-FID response factors. The hydrocarbon distribution of aliphatic fraction consists of C<sub>3</sub> to C<sub>25</sub> saturated and unsaturated hydrocarbons. And that of aromatics fraction consists of benzene, toluene, xylene, styrene, propenyl benzene, naphthalene, and some of derivatives. Pyrolysis temperature did not affect the ratio of total weight fraction of aliphatic over aromatic hydrocarbon distribution in case of PS only and PE-PS mixtures (1:1 and 1:4 wt. ratio) as a feed while affected the ratio of total wt. fraction in case of PE only. The optimal temperature for the maximum oil production was 600°C for pyrolysis of PS and 1:1 and 1:4 mixtures of PE and PS. The optimal condition for aromatic recovery was 600°C with 1:1 mixture of PE and PS. In this condition, aromatic was produced up to 90% of total oil product. The maximum yield of toluene, xylene, styrene, and propenyl benzene were 8.6, 8.9, 51.0 and 7.4% of feed for pyrolysis PS at 700°C, respectively. However, only 1.3% naphthalene was recovered at 700°C with 1:1 PE:PS(by wt.).

Key words : Plastic waste, Pyrolysis, Oil, Multidimensional chromatography/Mass Spectrometry

#### 1. 서 론

경제성장과 더불어 인간의 욕구를 충족시켜주기 위한 다양한 제품의 개발이 이루어지고 있으며, 특히 석유화학제품인 플라스틱 제품의 증가가 뚜렷하게 나타나고 있다. 플라스틱의 소비량은 1980년에

45만 톤이던 것이 1995년에는 374만 톤으로 급격히 증가하였다 이에 따라서 쓰레기로 배출되는 폐플라스틱의 양이 급격히 증가하고 있다. 즉, 80년대 중반에는 도시쓰레기 중의 플라스틱 함량이 5-6 %정도 차지하였으나, 최근에는 그 함량이 10-12%대에 육박하고 있다. 그러나 폐플라스틱을 회수하여 이용하는 비율은 전체 폐기물 발생량의 9 %정도로 극히 미약한 상태이다. 폐플라스틱의 재활용 방법은 회수 후 물질자체를 다시 활용하는 방법과 선별, 수세, 용융 및 사출 또는 압출방법에 의해서 물

Corresponding Author : Seok-Wan Kim, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan Univ., Kyungsan 712-715, Korea  
Phone : +82-53-819-1421  
E-mail : swkim@kyungsan.ac.kr

질을 재활용하는 방법 등이 있다. 또한 물질로서 재활용이 불가능한 페플라스틱은 소각과 열분해 방법에 의해서 에너지 생산이나 전환된 연료를 생산하고 있으나, 페플라스틱을 소각하는 경우 불완전 연소의 발생으로 대기오염물질이 배출되어 이차적인 환경오염을 일으킬 수 있기 때문에 열분해 등을 활용한 연료 전화 또는 에너지 생산 공정이 적절한 방법으로 고려되고 있다.

페플라스틱으로부터 재생연료나 특정화학물질의 회수를 위한 열분해공정에 관한 연구와 개발이 수많은 연구자들에 의해서 행해져 왔다. 유동층 열분해 반응기를 이용하여 플라스틱의 열분해 과정에서 발생하는 생성물의 변화와 반응물(페플라스틱)의 경시변화율에 영향을 주는 물리·화학적인 공정인자의 관계가 수학적인 모사법을 도입하여 규명되었다.<sup>1)</sup> 플라스틱의 열분해 공정에서 일어나는 현상들을 해석할 수 있는 열 및 물질수지식이 제시되었고<sup>2-5)</sup>, 자유라디칼 반응기구(free-radical mechanism)를 이용하여 polyethylene과 polystyrene의 열분해가 연구되었다.<sup>6-8)</sup> 그러나 지금까지 연구된 다양한 열분해 연구 중에서 열분해 오일의 생성 특성에 관한 연구는 다소 부족한 상태이다. 특히 열분해 과정에서 발생하는 오일과 운전인자들의 정량적인 관계를 정확하게 이해하지 못하고 있어 경제적인 재생연료나 특정 화학물질의 회수를 위한 경제적인 열분해 공정의 실현이 어려웠다. 그리고 열분해 오일을 단순한 재생연료로만 활용하기보다는 재생원료로서의 활용도를 높이기 위한 성분분석과 BTEX와 같은 공업적인 활용도가 큰 화합물의 생성과 열분해 인자와의 관계가 규명되지 않았다.

지금까지 열분해 생성물 특히 오일성분의 평가를 위한 다양한 도구들이 이용되어 왔으나, 본 연구에서는 Appfel<sup>9)</sup>이 연구한 가솔린과 경유의 성분분석을 위해 개발한 2차원 크로마토그래피방법(HPLC와 GC의 online 분석방법)을 변형한 질량분석기를 연계한 다차원 크로마토그래피법(HPLC-GC/GC-MS)을 사용하여 열분해 오일의 특성을 파악하였다. 또한 혼합된 페플라스틱의 열분해 공정에서 열분해 온도, 열분해 시간, 혼합비 등이 오일 성분에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 열분해 실험 및 분석방법

### 2.1. 열분해 실험장치

페플라스틱의 열분해 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며, 시료로서는 완제품의 원료가 되는 polyethylene(PE)과 polystyrene(PS)의 펠렛을 사용하였다. 단일 또는 두 물질이 혼합된 시료 40 g를

수정 반응기 (quartz retort,  $\phi$  30 mm x H 1000 mm)에 넣고 불활성 기체인 99.99% 질소가스를 이용하여 반응기 내부를 환원상태로 만들었다. 또한 반응기의 가열은 전기로를 사용하여 48 °C/min의 가열속도로 반응기 내부온도를 원하는 온도(500, 600, 700 °C)까지 상승시켜 열분해 생성물을 관찰하였다.

이러한 페플라스틱의 열분해 온도는 수정 반응기에 놓인 시료의 상부표면으로부터 10 cm 위치에서 열전대(type K thermocouple wire)로 측정하여 PID 조절기로 등온상태를 유지하도록 조정하였다. 가열 후 열분해 반응의 개시시간은 가스의 최초 발생시간인 10.4분(600, 700 °C)과 12분(500 °C)으로 선정하였다.

열분해 반응이 진행되는 동안에 생성되는 오일성분은 0 °C 수냉각기와 드라이 아이스 냉각기를 사용하여 각각 기화점이 높은 물질(heavy oil)과 낮은 물질(light oil)을 분리하여 포집하였다. 그러나 드라이 아이스 냉각기에서 포집되는 오일성분의 양은 거의 무시할 만 하였다. 오일성분은 미세 실린더(micro cylinder)를 이용하여 부피를 측정하였고, 매 10분마다 실린더를 교체하여 오일의 부피와 질량을 측정하였다. 기체상 생성물은 수돗물을 채운 기체포집기(gas buret)를 이용하여 부피를 측정하였고, 열분해 반응의 종료 후 잔류 고형물의 양은 초기와 종료 후의 반응기 무게 차이로 측정하였다.

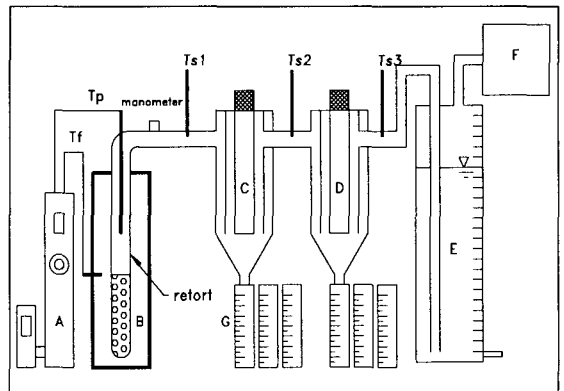


Fig. 1. Schematic diagram of a pyrolysis batch reactor for plastic waste.

- here, A ; PID controller, B ; furnace  
 C ; 0 °C water condenser  
 D ; dry ice condenser  
 E ; gas buret, F ; Teflon bag  
 G ; graduated cylinder  
 Tp ; pyrolysis temperature  
 Tf ; furnace temperature  
 Ts1, Ts2, Ts3 ; separation temperature

Multidimensional Chromatography/Mass Spectrometry를 이용한 혼합 페플라스틱의 열분해 오일 특성 평가에 관한 연구

2.2. 열분해 오일의 분석방법

열분해 오일의 화학물질 조성을 정밀하게 분석하기 위해서 Table 1에 나타낸 바와 같은 HPLC (high performance liquid chromatography)와 GC (gas chromatography), GC/MS(gas chromatography/mass spectrometry)를 사용하였으며 분석방법은 다음과 같다. 열분해 실험에서 채취된 열분해 오일 10  $\mu$ l를 HPLC에 투입하고, HPLC의 컬럼과 검출기를 통과하여 배출되는 유출액을 샘플병(vial)에 받았다. 이때 유출액은 검출기에서 나타내는 peak 별로 따로 분리하여 각각의 유출액을 순차적으로 전량 포집하였다. 이렇게 포집된 유출액은 GC 또는 GC-MS의 분석 전에 HPLC에서 사용된 n-hexane을 증발시켜 1 ml로 농축하였다. 농축된 시료는 GC와 GC-MS를 이용하여 정성분석과 정량분석을 실시하였다. 이러한 분석방법에 대한 자세한 고찰은 다음 장에 서술하였다.

Table 1. Operation conditions of HPLC, GC, and GC-MS

Instruments	Operation conditions
HPLC (Waters Associates, USA)	Column : Porasil silica (10 $\mu$ m, 400 mm L x 4 mm I.D.) Detector : differential refractometer R401 Mobile Phase : n-Hexane, 1 ml/min
GC (HP 5890)	Column : DB-1 fused silica capillary(0.25 $\mu$ m, 25 m x 0.25 mm I.D.) Carrier gas : helium, 1.5 ml/min Detector : FID (hydrogen, 40 ml/min; air, 450 ml/min) Oven temperature program : 50°C(2 min hold) to 250°C(5 min hold) at 8°C/min Injection port temperature : 250°C Detector temperature : 310°C
GC/MS (HP 5988 Quadrupole mass spectrometer)	Direct interface and ion source temperature : 280 and 200°C Ion source pressure for EI : $6 \times 10^{-6}$ and 0.5 torr Other : the same GC conditions

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 오일의 정성 및 정량분석

Fig. 2는 PE와 PS의 혼합 플라스틱의 열분해 과정에서 발생된 오일을 HPLC로 성분별로 분리한 크로마토그램을 나타낸 것이고, Fig. 3은 HPLC에서 분리된 두 개의 피크(A, B)에 해당되는 HPLC의 유출액을 각각 GC로 분석한 크로마토그램을 나타낸 것이다. 또한 각 피크에 해당하는 화학물질은 GC/MS를 이용하여 정성 분석한 것이다.

열분해 오일과 같이 수많은 화합물질로 구성된

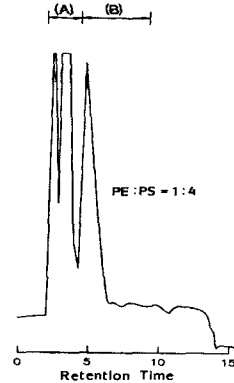


Fig. 2. HPLC chromatogram of oil from pyrolysis of 1:4 mixture of PE and PS.

(A; aliphatic fraction, B; aromatic fraction)

시료를 분석하기 위해서는 HPLC, GC나 GC/MS와 같은 단일 분석장치를 이용하는 경우 성분의 정확한 분리가 어렵다. 특히 선행된 연구들에 의하면 김 등<sup>4)</sup>은 폐전선의 열분해 과정에서 발생하는 오일의 주성분으로 BTX만을 제시하고 있으며, 선 등<sup>5)</sup>의 연구에서는 pyrolyser-GC와 질량분석기를 결합한 방법을 이용하여 toluene 등을 포함한 10여종의 방향족과 일부 포화지방족을 분석하였으나 불포화지방족의 생성여부는 제시하지 못하고 있다. Karam<sup>10)</sup>과 Harvey<sup>11)</sup>는 석유화학물질과 관련된 가솔린과 증류물질들(distillates)이 포함되어 있는 화학물질의 구조적인 차이와 LC와 GC/MS 등을 이용하여 다양한 분석절차를 거쳐서 분석할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한 Davis 등<sup>12)</sup>은 LC/GC를 on-line으로 연결하여 분석하면 여러 가지 분석절차를 별도로 진행하는 off-line 분석보다 시간적인 절약과 시료의 손실을 최대한 줄일 수 있다고 발표하였다. 그러나 이러한 on-line 분석기술을 이용하여 Cortes 등<sup>13,14)</sup>이 styrene-acrylonitrile copolymer을 열분해하여 생성물을 평가한 결과 styrene과 acrylonitrile을 관찰하였으나 그 이상의 화학물질은 검출하지 못하였다. 즉 on-line 분석시 LC에서 carrier로 사용된 용매가 질량분석기로 다량 유입될 경우 질량분석기의 진공유지가 어렵고, 함유량이 높은 물질 이외에는 검출하지 못하는 결과를 초래하게 된다.

따라서 본 연구에서는 HPLC에서의 크로마토그램의 중복을 피하고, 적절히 분리된 유출액을 얻기 위해서 10  $\mu$ l의 열분해 오일을 주입하여 Fig. 2와 같은 크로마토그램을 얻었다. 여기서 분리된 유출액을 GC/MS로 정성분석하여 얻은 열분해생성물은 Fig. 3(A)에 나타낸 C<sub>5</sub>에서 C<sub>25</sub>에 해당하는 포화지방족 및 불포화 지방족 화합물과 Fig. 3(B)에 나

타넨 바와 같은 benzene, toluene, xylene, styrene, 1-propenyl benzene, naphthalene과 기타 다양한 방향족 화합물임을 확인하였다. 그리고 HPLC에서 얻어진 각 피크의 면적을 정량화한 다음 GC에서 얻어진 성분 조성을 비교하여 서로 다른 성분을 제외한 다음 지방족 화합물과 방향족 화합물의 생성량을 결정하였다.

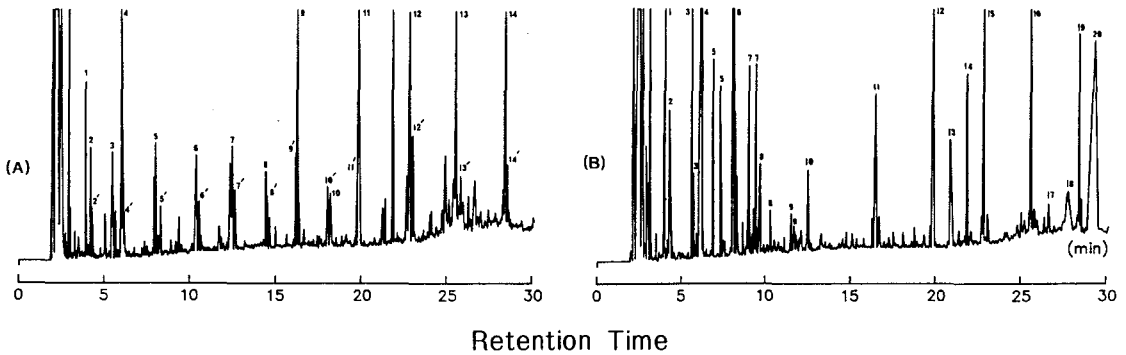
결과적으로 열분해 생성물에 포함되어 있는 화학물질의 성분을 보다 정확하게 파악함으로써 열분해 공정에서 생성되는 오일을 단순한 연료로서의 활용뿐만 아니라 정제과정 등을 통한 공업적인 원료로서의 활용가능성을 평가할 수 있다. 따라서 여러 가지 열분해 실험에서 얻은 열분해 오일은 HPLC-GC/FID의 off-line 분석방법으로 response factor를 이용하여 정량 평가하였으며, 열분해 오일의 생성과 운전인자와의 관계를 규명하였다.

3.2. 열분해 온도와 오일생성

Fig. 4는 PE와 PS의 열분해 과정에서 발생하는 생성물의 변화를 나타낸 것으로 열분해 온도가 증가하면 고형 잔류물(char)은 감소하는 것을 알 수

있으며, 오일의 생성량은 600°C 기준으로 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 줄어드는 것을 알 수 있다. 즉 온도가 낮은 500°C에서는 열분해 생성물로 고형 잔류물이 많이 생성되기 때문이며, 700°C에서는 열분해 반응이 지속적으로 일어나 고형잔류물이 기체상 생성물로 전환되고, 오일성분도 일부분 기체 생성물로 전환되기 때문에 줄어드는 것으로 판단된다. 또한 600°C에서 PS를 열분해 했을 경우 0.83 g oil/g waste로 최대 오일 생성량을 보였으며, PE와 PS를 혼합(PE:PS=1:4)하여 열분해 하는 경우도 같은 온도인 600°C에서 0.71 g/g waste 오일 생성량으로 최대가 되었다.

또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 PE의 경우 열분해 온도가 증가하면 오일 중의 불포화 탄화수소의 양은 감소하고, 포화 탄화수소는 600°C에서 최대량이 생성되었다. 그러나 PS와 혼합 플라스틱의 열분해에서 생성되는 지방족 화합물과 방향족 화합물은 열분해 온도에 따라서 변화량이 크지 않았다. 또한 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 낮은 열분해 온도에서는 여러 종류의 지방족 화합물이 존재하는 것



(A) chromatogram

(B) chromatogram

- 1 ; toluene
- 2 ; C9 alkane
- 3 ; xylene
- 4 ; c10 alkane
- 5 ; c11 alkane
- 6 ; c12 alkane
- 7 ; c13 alkane
- 8 ; c14 alkane
- 9 ; c15 alkane
- 10 ; c16 alkane
- 11 ; c17 alkane
- 12 ; c19 alkane
- 13 ; c21 alkane
- 14 ; c23 alkane
- 2' ; C9 alkene
- 4' ; C10 alkene
- 5' ; C11 alkene
- 6' ; C12 alkene
- 7' ; C13 alkene
- 8' ; C14 alkene
- 9' ; C15 alkene
- 10' ; C16 alkene
- 11' ; C17 alkene
- 12' ; C19 alkene
- 13' ; C21 alkene
- 14' ; C23 alkene

- 1 ; toluene
- 2 ; C9 alkane
- 3 ; xylene
- 4 ; styrene
- 5 ; 1,3,5-trimethyl benzene
- 6 ; 1-propenyl benzene
- 7 ; 1-ethenyl 3,5-dimethyl benzene
- 8 ; 1-ethyl 3,5-dimethyl benzene
- 9 ; 1-propenyl 4-methyl benzene
- 10 ; naphthalene
- 11 ; C15 alkane
- 12 ; C17 alkane
- 13 ; diethenyl biphenyl
- 14 ; dipropenyl biphenyl
- 15 ; C19 alkane
- 16 ; C21 alkane
- 17 ; unknown aromatics
- 18 ; phthalate compound
- 19 ; C23 alkane
- 20 ; phthalate compound

Fig. 3. GC chromatogram of the aliphatic fraction (A) and aromatic fraction (B) collected from HPLC separation.

Multidimensional Chromatography/Mass Spectrometry를 이용한 혼합 폐플라스틱의 열분해 오일 특성 평가에 관한 연구

을 관찰할 수 있었으나, 열분해 온도가 증가하면 탄소수가 많은 지방족 화합물들이 탄소수가 적은 지방족 화합물로 분해되기 때문에 C<sub>9</sub>과 같은 비교적 탄소수가 적은 지방족 화합물이 증가함을 알 수 있었다.

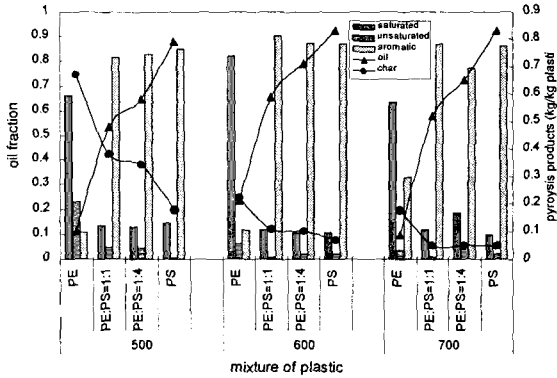


Fig. 4. Products and composition of oil from pyrolysis with mixture and pyrolysis temperature.

오일의 특성을 평가할 수 있는 지방족 화합물과 방향족 화합물의 비(지방족/방향족)는 PE의 경우 온도가 500, 600 및 700°C일 때 각각 8.26과 7.55, 2.05로 나타났다. 그러나 PS의 경우에는 온도에 따라서 지방족/방향족비가 0.14-0.17 범위 내에서 변

화는 있었으나 PE와 같은 큰 변화를 보이지 않았으며, 온도가 증가함에 따라서 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 원인은 PE의 경우 온도가 증가함에 따라서 열분해 과정에서 생성된 지방족 화합물이 방향족 화합물로 결합되는 재합성반응에 의해서 방향족 화합물의 생성이 증가된 것으로 판단된다. 즉 Fig. 6에서 보는 바와 같이 분자량이 다소 작은 toluene, xylene, styrene 등은 온도가 증가하면 생성량이 증가하였다. 이는 기존의 연구자들<sup>3-5,7)</sup>에 의해서 제시된 C<sub>10</sub> 이하의 불포화 지방족 화합물의 Diels-Alder 반응으로 알려진 재합성반응(condensation reaction)에 의한 방향족 화합물의 증가가 일어나는 것을 알 수 있다. 특히 600°C에서 방향족 화합물의 생성이 높은 것으로 나타났으나, 일부 1,3,5-trimethyl benzene과 1-propenyl benzene, 1-ethyl 3,5-dimethyl benzene 등과 같은 benzene의 유도화합물 등은 온도가 증가함에 따라서 감소하는 것으로 나타났다.

3.3. 폐플라스틱의 혼합과 오일생성

Fig. 4에서 보는 바와 같이 에틸렌의 중합체로 되어 있는 PE의 열분해시 생성되는 오일 중에는 주로 지방족 화합물의 함량이 높고, 반면에 단량체(monomer)가 styrene으로 되어 있는 PS의 경우에는 방향족 화합물의 생성량이 높은 것으로 나타났다. 이는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 PS의 분해과정에서 styrene monomer가 많이 생성되기 때문이

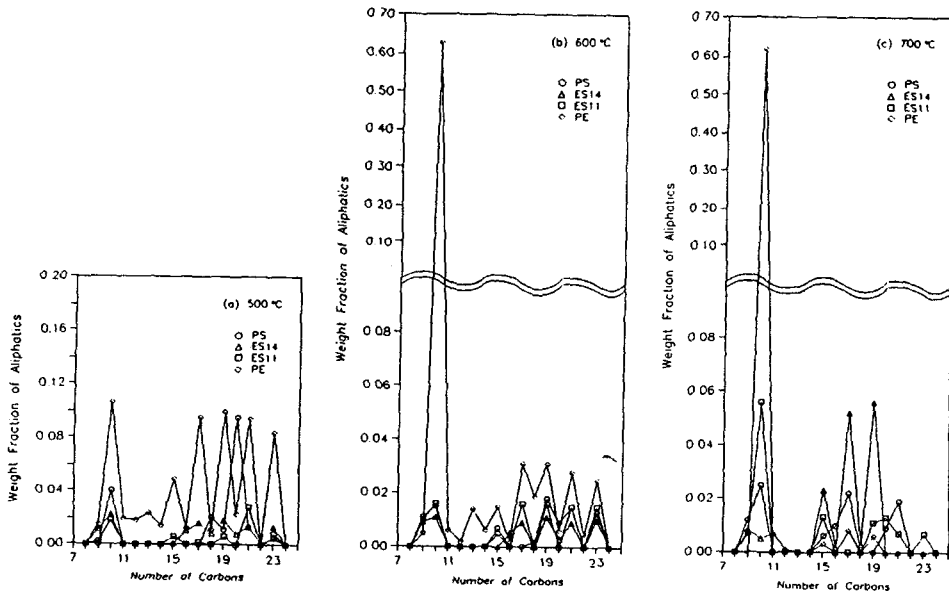


Fig. 5. Variation of aliphatic compounds with waste plastic and pyrolysis temperature. (Key : ES11 , 1:1=PE:PS ; ES14 , 1:4=PS:PS)

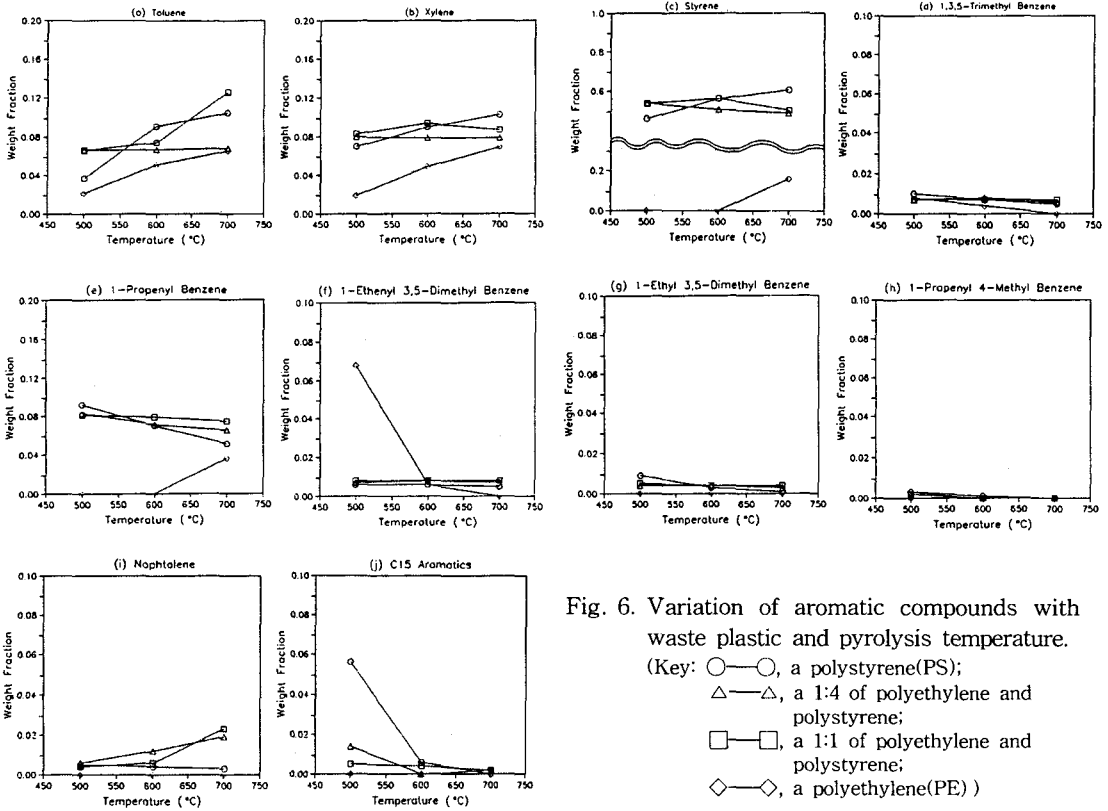


Fig. 6. Variation of aromatic compounds with waste plastic and pyrolysis temperature.

(Key: ○—○, a polystyrene(PS);  
 △—△, a 1:4 of polyethylene and polystyrene;  
 □—□, a 1:1 of polyethylene and polystyrene;  
 ◇—◇, a polyethylene(PE) )

다. 이러한 상반된 특성을 가지는 두 플라스틱을 혼합하여 열분해할 경우 혼합 폐플라스틱의 열분해 과정에서 재합성반응이 촉진되어 방향족 화합물의 생성이 증가하는 것을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 또한 오일생성량이 낮은 PE와 PS를 혼합하여 열분해 시킬 경우 오일생성량이 증가하였다. 이러한 플라스틱의 혼합에 따른 열분해 오일의 생성 특성을 현재 농업용 비닐로서 사용되고 폐기되는 HDPE(high density PE)와 LDPE(low density PE)의 재활용 기술로 적용할 경우 폐비닐의 오일전환을 높일 수 있어 농업용 폐비닐의 처리와 자원화에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

두 플라스틱을 50%씩 혼합하였을 경우(PE:PS =1:1), 600°C에서 가장 많은 방향족 화합물이 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한 500°C에서는 혼합 열분해시 PS의 혼합량이 증가할수록 방향족의 함량은 증가하였으나, 600°C에서는 PS의 혼합량이 증가하더라도 방향족이 크게 변화되지 않았다. 그러나, 700°C에서는 75% PS를 혼합하여 열분해하더라도 방향족 화합물의 생성이 감소하였다. 이는 PE와 PS의 열분해 과정에서 생성된 중간 생성물들이 재

결합 반응을 일으키지 않고 지속적인 고온열분해 반응의 진행으로 C<sub>5</sub> 이하의 기체상 탄화수소로 전환되기 때문이다. 따라서 방향족 화합물의 최대 생성은 PE와 PS를 동일한 혼합비로 600°C에서 열분해하는 경우이며, 이때 90%의 높은 방향족 화합물의 수율을 얻을 수 있었다.

### 3.4. 열분해 시간과 오일생성

PE와 PS의 혼합량이 1:4일 경우 열분해 과정에서 생성된 지방족 화합물(포화 및 불포화 화합물)과 주요 방향족 화합물의 경시변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(A)에서 지방족 화합물의 경우 열분해 시간이 경과함에 따라서 C<sub>10</sub> 이하의 지방족 화합물이 증가하였으며, C<sub>18</sub>-C<sub>23</sub>의 지방족 화합물도 관찰되었다. Fig. 7(B)에서 toluene은 열분해 초기에 많이 발생하였다가 감소하였으나 다시 증가하였고, naphthalene의 경우에는 열분해 시간에 따라서 증가하였다. 이는 열분해 중간 생성물들의 재결합 반응에 의한 것으로 판단된다. 그러나 styrene과 xylene은 열분해 시간에 따라서 다소 감소하나 변화량은 극히 작은 것으로 나타났다.

Multidimensional Chromatography/Mass Spectrometry를 이용한 혼합 폐플라스틱의 열분해 오일 특성 평가에 관한 연구

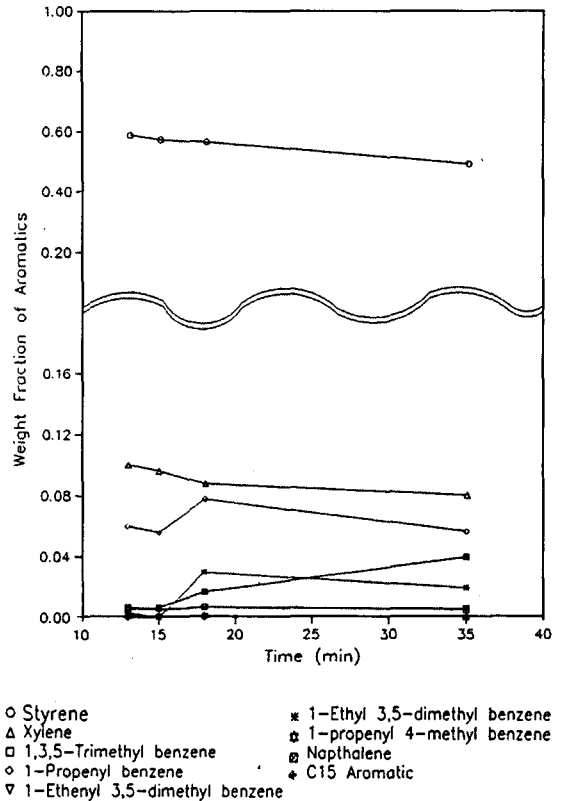
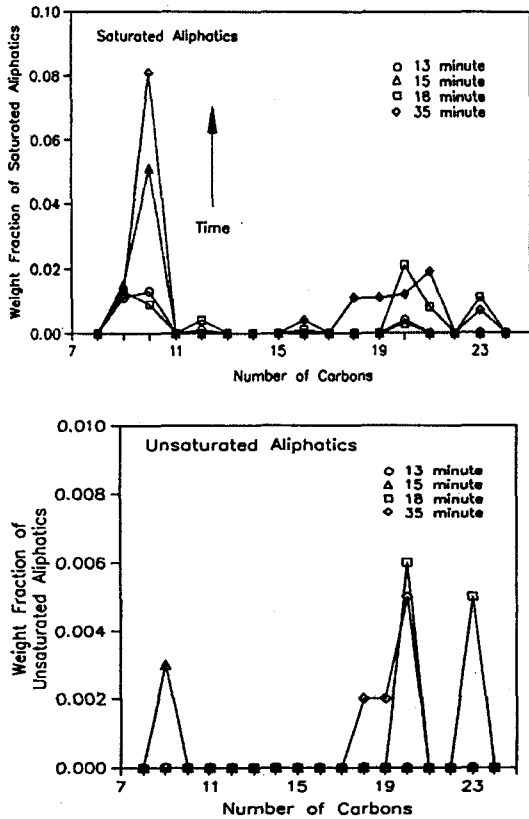


Fig. 7. Temporal variation of aliphatic and aromatic compounds from pyrolysis of plastic mixture(PE:PS=1:4) at 700°C.

4. 결론

PE와 PS의 혼합 플라스틱의 열분해에서 생성되는 오일의 특성을 HPLC를 이용하여 화학물질의 구조적인 차이로 포화 지방족 화합물과 불포화 지방족 화합물 그리고 지방족 화합물로 분리하였고 response factor가 적용된 GC/FID의 off-line 다차원 분석방법(multidimensional analysis)을 이용하여 열분해 오일생성물에 포함되어 있는 화학물질의 성분을 보다 정확하게 파악할 수 있었으며, 이러한 분석결과를 이용하여 열분해 공정변수와 오일생성의 특성을 분석하였다.

600°C에서 PS를 열분해 했을 경우 0.83 g oil/g waste로 최대 오일생성량을 나타냈으며, PE와 PS를 1:4와 1:1로 혼합하여 열분해 하는 경우도 같은 온도인 600°C에서 0.59와 0.71 g/g waste 오일 생성량으로 최대가 되었다. 특히 최대 오일 생성량이 600°C에서 0.21 g/g waste로 적은 PE를 오일생성량이 큰 PS와 혼합하여 열분해하는 경우 오일생성량이 증가하였다. PE의 경우 온도가 500, 600 및

700°C일 때 지방족/방향족비가 각각 8.26, 7.55, 2.05로 나타났으나, PS의 경우에는 열분해 온도에 따라서 지방족/방향족비가 0.14-0.17의 적은 범위 내에서 변화하였으며 온도가 증가함에 따라서 감소하였다.

또한 방향족 화합물의 최대 생성은 PE와 PS를 동일한 혼합비로 600°C에서 열분해하는 경우이며, 90%의 높은 방향족 화합물의 수율을 얻을 수 있었다. 방향족 화합물 중에 toluene, xylene, styrene, propenyl benzene의 최대 회수율은 700°C에서 PS를 열분해했을 때 각각 8.6과 8.9, 51.0, 7.4% 이었으며, naphthalene은 동일한 혼합비의 700°C에서 1.3%를 얻을 수 있었다. 또한 열분해 시간이 증가하면 포화 탄화수소의 함량은 증가하였으나 불포화 탄화수소의 함량은 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 경산대학교 기린연구과제(No. 1999-901-5)로 수행된 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감

사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Bae, S. K., et al., 1989, High-temperature pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15, 329-325.
- 2) Buekens, A. G., and J. G. Schoeters, 1986, European experience in the pyrolysis and gasification of solid wastes, *Conservation & Recycling*, 9(3), 253-269.
- 3) Jones, J., 1978, Converting solid wastes and residues to fuel, *Chem. Eng.*, 2, 87-94.
- 4) 김명수 등, 2000, 폐전선의 열분해 및 연소특성에 관한 연구, *한국폐기물학회지*, 17(6), 714-724.
- 5) 선도원, 배달희, 박영성, 2000, 실리카 알루미늄에 의한 플라스틱 촉매 분해 비교 연구, *한국폐기물학회지*, 17(3), 312-319.
- 6) Ebert, K. B. et al., 1982. On the kinetics and mechanism of thermal degradation of polystyrene, *Makromol. Chem.*, 183, 1207-1218.
- 7) Kaminsky, W., and Sinn, H. 1979, Pyrolysis of plastic wastes and used tyres in a fluidized bed reactor, *Kunststoffe*, 3, 1-23.
- 8) Yoshio, T., and S. Kikuo, 1968, Thermal decomposition products of polyethylene, *J. of Polymer Science, Part A-1*, 6, 415-424.
- 9) Apffel, J.A., 1982, On-line multidimensional HPLC: Development, Theory and Application, Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- 10) Karam, H. S., H. M. McNair and F. M. Lancas, 1987, Characterization of alternative fuels by HPLC and GC-MS, *LC GC*, 5(1), 41-48.
- 11) Harvey, D.T., S. Byerly, A. Bowman and J. Tomlin, 1991, Optimization of HPLC and GC separations using response surfaces: Three experiments for the instrumental analysis laboratory, *J. chem. educ.*, 68(2), 162.
- 12) Davis, I.L., K.D. Bartle, P.T. Williams and G.E. Andrews, 1988, On-line fractionation and identification of diesel fuel polycyclic aromatic compounds by two dimensional microbore high-performance liquid chromatography/capillary gas chromatography, *Analytical Chemistry*, 60, 204-209.
- 13) Cortes, H.J. et al., 1989, Multidimensional chromatography using on-line microcolumn liquid chromatography/pyrolysis gas chromatography for polymer characterization, *Analytical Chemistry*, 61, 961-965
- 14) Cortes, H. J., 1992, Developments in multi-dimensional separation systems (Review), *J. chromatogr.*, 626(1), 3-15.