

## HDPE, PP 및 PS의 등온열분해에 의한 액화 특성

유홍정 · 박수열 · 이봉희

충북대학교 공과대학 화학공학과  
(2002년 5월 17일 접수 ; 2002년 7월 15일 채택)

### Liquefaction Characteristics of HDPE, PP and PS by Isothermal Pyrolysis

Hong-Jeong Yu · Su-Yul Park · Bong-Hee Lee

Department of Chemical Engineering,  
Chungbuk Nat'l, Univ., Cheongju 361-763, Korea  
(Received May 17, 2002 ; Accepted July 15, 2002)

**Abstract** : Isothermal pyrolysis of high density polyethylene(HDPE), polypropylene(PP) and polystyrene(PS) was performed at 450°C, respectively. The effect of pyrolysis time on yield and product composition was investigated. Conversion and liquid yield obtained during HDPE pyrolysis continuously increased with time up to 80minutes, but those of PP and PS did not largely change after 35minutes. Each liquid product formed during the pyrolysis was classified into gasoline, kerosene, light oil and wax according to the distillation temperature based on the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. The major liquid product of HDPE pyrolysis was light oil(34 wt.% based on the amount of HDPE treated) and the amounts of the other liquid ingredients(gasoline, kerosene and wax) were almost the same. On the other hand, the pyrolysis of PP produced 27 wt.% gasoline, 22 wt.% kerosene, 24 wt.% light oil and 13 wt.% wax, and the pyrolysis of PS produced 56 wt.% gasoline, 12 wt.% kerosene, 9 wt.% light oil and 13 wt.% wax.

**Keywords** : HDPE, PP, PS, pyrolysis, liquefaction, conversion, yield, distillation.

### 1. 서 론

석유화학공업의 발전과 함께 플라스틱공업도 눈부시게 발전하여 이제 플라스틱은 우리 생활 속에서 떼어 수 없는 중요한 재료가 되었다. 특히 최근에는 플라스틱의 생산수준이 그 나라의 경제규모를 가늠하는 척도로 인식될 만큼 여러 분야에서 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 사용 후 버려지는 폐플라스틱 때문에 발생하는 환경오염

이 세계적인 관심사로 대두되면서 폐플라스틱의 처리 문제는 이제 그 해결을 더 이상 늦출 수 없는 매우 심각한 사회문제 중의 하나로 부각되었다.

현재 폐기물로 배출되는 폐플라스틱의 대부분은 일반쓰레기에 포함되어 매립, 소각 등의 방법에 의해 처리되고 있으며, 재활용은 극히 일부만이 이루어지고 있다. 그러나 매립에 의한 처리방법은 폐플라스틱이 분해되는데 매우 오랜

시간이 소요될 뿐 만 아니라 침출수에 의한 토양 및 지하수 오염, 매립지 부족 등 여러 가지 부수적인 문제점을 야기 시켜 이미 한계상황에 이르렀고, 소각처리 역시 다이옥신과 같은 유독가스를 배출하여 2차 환경오염을 유발시키므로 선진국에서는 벌써부터 매립 및 소각에 의한 폐플라스틱 처리방법을 규제하고 있다[1-4]. 따라서 최근 폐플라스틱 처리기술로 주목받는 것이 열분해에 의한 액화 공정이며, 몇몇 국가에서는 연구·개발이 활발히 진행되어 상당부분 상용화에 이르고 있는 것으로 알려져 있다[5].

폐플라스틱 열분해 공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 고온으로 가열하여 연료유 또는 chemical의 원료로 전환하는 기술로써, 환경오염을 최소화하고 폐자원을 재활용할 수 있는 매우 획기적인 방법으로, 생성되는 열분해 물질은 액상, 고상, 기상으로 나누어진다[6]. 액상은 오일, 방향족 물질, 저분자 물질 등이며, 고상은 열분해 잔류물인 char, 유기산, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는  $C_1H_n \sim C_4H_n$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  등이 발생한다. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[7].

한편 현재까지 플라스틱 열분해 공정에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 system 이고, 초기 반응기내의 공기를 purge gas로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다. 따라서 본 연구는 HDPE, PP 및 PS 시료 등을 상용화와 비슷한 반응조건으로 설정하여 초기 반응기내의 공기를 제거하지 않았으며, 실험초기부터 목표온도(450℃)로 급격히 열분해 시켜 반응시간에 따른 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였다. 또한 생성된 오일을 한국석유품질검사소 석유제품 품질기준(산업자원부고시 제2001-149호)에 고시한 종류 온도에 따라 분류함으로써 분해생성물의 성상에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 연구에서 사용한 HDPE(High Density Polyethylene)플라스틱 시료는 삼성중합화학(주)에서 제조한 F120A로써 회백색을 띠는 원통형 모양으로 직경은 대략 3.5~3.6mm, 높이 2.8~2.9mm이고, 시료 하나의 무게는 약 16~18mg정도 되었다. 그 주요 용도는 쇼핑백, 어망, 파이프, 포장재 등을 만드는 원료로 알려져 있다.

일반적인 HDPE의 제조방법은 에틸렌( $CH_2=CH_2$ )을 단량체로 하여 상압 또는 100기압 이하의 압력에서 여러 형태의 중압 과정을 거쳐 생산하며, 특히 유기금속, 크롬, 바나듐, 몰리브덴산화물 등의 촉매를 사용하여 중합함으로써 상당한 규칙성을 갖는 결정화도가 높고 강성을 띠는 선형(linear)에 가까운 HDPE를 생산할 수 있다.

한편 PP(Polypropylene)시료는 한화중합화학(주)에서 생산한 4017grade로써 회백색의 원통형 모양이며 직경 3.9~4.0mm, 높이 2.8~2.9mm이고, 시료 하나의 무게는 23~25mg이었다. 주로 일반가정용기, 욕모상자, 산업용사출품 등의 원료로 사용되는 것으로 알려져 있다. 또한 사용된 PS(Polystyrene)플라스틱 시료는 LG화학(주)에서 제조한 HIPS50IS로써 백색을 띠는 타원형 원통 모양으로 직경 2.7~2.8mm, 높이 2.9~3.0mm이며, 시료 하나의 무게는 19~21mg정도 되었고, 비디오테이프, 유가공제품용기, 식품용기, 전기전자부품, 일용잡화 등을 만드는 원료로 알려져 있다.

그리고 본 실험에 사용된 HDPE, PP 및 PS 시료들은 TGA(Thermogravimetric Analyzer 4100), DSC(Differential Scanning Calorimeter 2910) 분석을 통한 열분해 특성을 바탕으로 실험조건을 설정하였다.

### 2.2. 실험장치

본 실험장치는 미분반응기, 염저조, 수조, 용촉기 및 진동기 등으로 구성되어 있으며 가열 및 냉각시간을 최소한으로 줄이고 소량의 시료로도 반응특성을 쉽게 알 수 있도록 Fig. 1과 같이 설계하였다. 실험시 반응온도까지 상승시키는 데 걸리는 시간은 약 10초 정도이며 반응온

도에서 상온까지 낮추는데 걸리는 시간은 45초 정도가 소요되었다.

응축장치는 Pyrex 시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20℃의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 10℃이하의 얼음물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는 휘발분의 양은 아주 적었으며 본 연구에 제시된 오일회수 측정자료는 첫 번째 응축기의 응축량을 기초로 한 것들이다. 또한 반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관에 heating tape를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나는 것을 방지하였다.

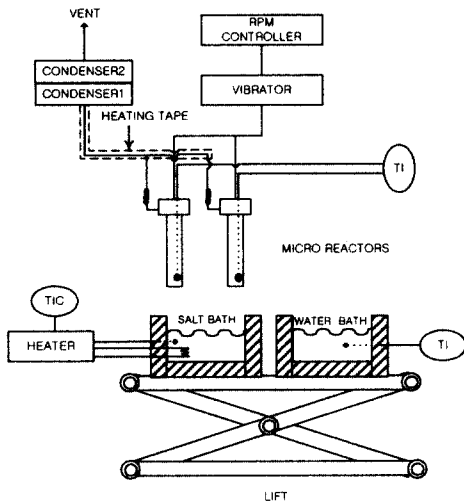


Fig. 1. Experimental apparatus.

반응기는 S.S. 316 재질로 2개를 제작하였으며 각 반응기의 용적은 30ml이고 반응기의 내부 온도를 측정하기 위하여 외경 3mm의 K type 열전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 제원을 Fig. 2에 나타내었다.

염저조는 S.S. 316 재질의 직경 400mm×높이 400mm의 용량을 갖고 있으며 외부에 25.4mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 온도 제어를 부착하였다. 사용된 염은 KNO<sub>3</sub> 55.8wt.%와 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 44.2wt.%의 혼합 용융염이며, 최초 가열시는 130~150℃의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하였다. 그 결과 용융염이 흘러 넘치게 되어 안전사고의 위험이 있으므로 혼합염의 초기 가열시 세심한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은

혼합염을 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

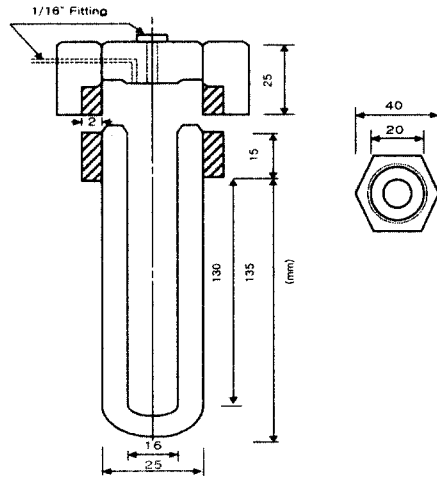


Fig. 2. Micro reactor.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3600rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며 반응기의 상하좌우 진동을 위하여 cam을 사용하였다. 실험시 반응기의 상하진폭은 12mm, 좌우진폭은 10mm정도가 되었다. 열분해 반응시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1500rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

### 2.3. 실험방법

시료의 TGA, DSC 분석을 통한 열분해 특성에 근거하여 반응온도 450℃, 반응시간은 각각 20분, 35분, 50분, 65분, 80분으로 설정하였다. 실험 시작 전에 염저조의 온도를 450℃까지 미리 가열시킨 후 시료 10g가량을 2개의 미분반응기에 각각 나누어 장입한 다음, 실험대에 고정시키고 진동기를 1500rpm으로 작동시켜 미분반응기를 상하좌우 회전시키면서 염저조에 담근 후 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염저조 온도는 반응온도 보다 3℃정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며 반응이 완료될 때까지 450℃를 일정하게 유지한다.

반응이 완료되면 진동기를 멈추고 미분반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관을 분리한

다음 상온의 수조에 미분반응기를 담가 급격히 quenching 시킨다. 미분반응기의 온도가 상온까지 떨어지면 수조에서 꺼낸 후 실험대에서 분리한다. 한편 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 증류 특성을 확인하기 위해 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 방법을 살펴보면, 우선 175℃, 265℃, 360℃의 순서로 3개의 bath를 배열하고, 생성된 액체성분이 들어있는 시험관을 먼저 175℃ 실리콘 오일 bath에 20분 담근 후 꺼내어 무게를 측정한다. 그리고 265℃의 염저조에 다시 시험관을 20분 담근 후 꺼내어 무게를 잰다. 동일한 방법으로 360℃의 염저조에서 실험을 진행한다. 초기 오일이 들어있는 시험관 무게에서 각 단계별 측정된 무게를 순차적으로 빼내어 감량된 무게를 기록한다.

**2.4. 분석방법**

본 연구에 사용된 시료들의 기본적인 열적특성을 파악하고, 실험조건을 설정하기 위하여 TGA, DSC 분석을 실시하였으며, 그 내용을 Table 1에 나타내었다. 또한 한국석유품질검사소에서 고시한 석유제품 품질기준을 기초로 생성된 오일을 증류온도에 따라 분류하였고, 자세한 방법은 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Conditions of TGA and DSC

Instrument	Condition
TGA 4100	10℃/min, 30℃~600℃, N <sub>2</sub> Purge Gas: 110ml/min
DSC 2910	10℃/min to 500℃ N <sub>2</sub> Purge Gas: 60ml/min

Table 2. Classification Method of Oil

Distillation Temp.(℃)	Normal ~175	~265	~360	~450
Product	gasoline	kerosene	light oil	wax
Remarks	vaporization more than 90% at maximum temp.			

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 시료의 열적 특성**

실험에 사용된 시료들의 TGA 및 DSC 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3의 TGA 자료에서 알 수 있듯이 HDPE는 시료들 중 가장 높은 온도(대략 450℃이후)에서 열분해가 진행되어 500℃부근에서 완료됨을 나타내고 있고, 열분해 잔류물이 거의 없음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 4의 DSC 결과를 살펴보면 120~130℃에서 용융에 필요한 열이 소모되었고, 450~500℃사이에 열분해가 활발히 진행되었음을 알 수 있다.

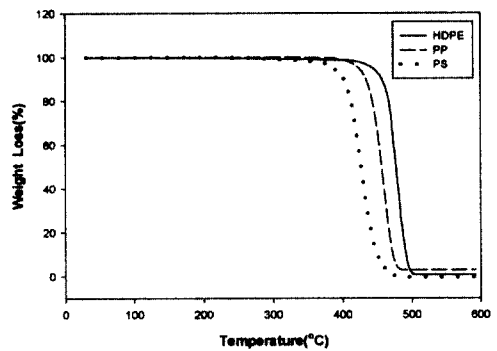


Fig. 3. TGA curves of HDPE, PP and PS.

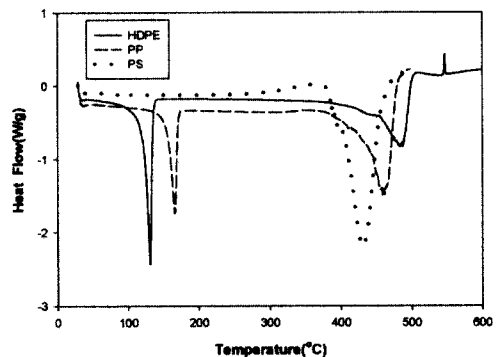


Fig. 4. DSC curves of HDPE, PP and PS.

한편 PP는 420℃근처에서 열분해가 급격히 진행되어 480℃정도에서 완료됨을 보여주고 있으며, DSC 결과를 보면 170~180℃에서 용융이 시작되어 400~480℃사이에 열분해가 활발히 진

행되었음을 나타내고 있다. 특히, 460°C 전후의 온도에서 가장 많은 열이 소모되었음을 짐작할 수 있다. 또한 PS의 TGA curve를 살펴보면 360~370°C에서 열분해가 시작되어 470~480°C 부근에서 완료됨을 나타내고 있으며, 특히 시료들 중 가장 먼저 열분해가 시작되었음을 보여주고 있다. 그리고 DSC 결과를 살펴보면 HDPE 및 PP시료와는 다르게 용융열의 소모 없이 380°C 근처에서 곧바로 열분해가 시작되었음을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 450°C에서 시료들의 열분해순서는 PS > PP > HDPE이며, 이러한 열적특성에 따라 반응시간을 20분, 35분, 50분, 65분, 80분으로 설정하였다.

### 3.2. 열분해 생성물 및 생성된 오일성분의 종류 특성

각 시료들의 전환율과 반응시간과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그럼에서 알 수 있듯이 HDPE는 450°C에서 20분 반응시킬 때 전환율이 겨우 7~8wt.%에 머물렀지만, PP 및 PS는 84~87wt.%의 열분해가 진행되었음을 보여주고 있다. 특히, 반응시작 35분만에 PP 및 PS의 90wt.% 이상이 전환된 상태를 나타내는 것은 Bockhorn 등[8] 및 Liu 등[9]의 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 한편 PP 및 PS의 반응시간을 80분까지 연장하지 않고 65분에서 멈춘 이유는 50분에서의 전환율(92~91wt.%)과 65분에서의 전환율(92~91wt.%)에 큰 차이가 없어 65분에서 열분해반응이 거의 종결되는 것으로 판단하고 그 이상의 시간대에서는 실험을 생략하였다. 그리고 HDPE의 경우를 살펴보면 반응시간이 증가함에 따라 전환율도 꾸준히 증가하여 반응시간 80분 경과 후 83wt.%가 되었지만 시료들 중 가장 낮은 전환율을 기록하였고, 이러한 현상은 TGA 및 DSC 결과에서도 예측할 수 있었다. Fig. 6은 각 시료들이 450°C에서 열분해시 가스수율과 반응시간과의 관계를 보여주고 있다. 먼저 HDPE를 살펴보면 반응시작 20~50분에서 가스의 양은 반응시간이 경과함에 따라 점차 증가(2→4wt.%)하였지만, 50~80분(4→5wt.%)에서는 커다란 변화가 없었고, PP의 경우 가스생성량은 반응시작 20~65분(6~5wt.%) 사이에 큰 변화가 없었으며, 전체적으로 시료들 중 가장 많은 가스를 발생시켰다.

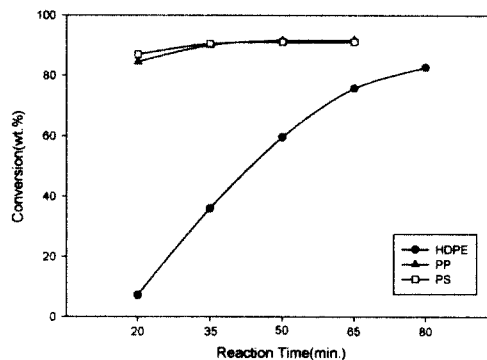


Fig. 5. Conversion change with time during the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

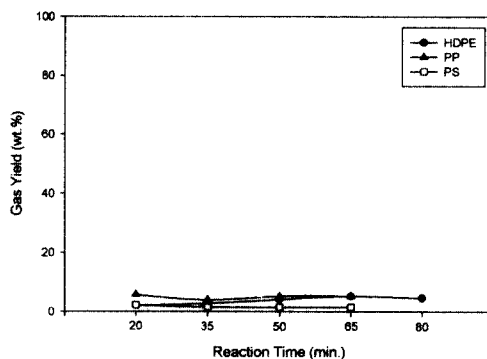


Fig. 6. Gas yields with time for the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

그리고 PS시료 역시 PP와 마찬가지로 반응시간이 20~65분으로 증가해도 가스발생량(1.6~1.5wt.%)에 큰 영향이 없었지만, 사용된 시료 중 가장 적은 가스생성량을 나타내었다.

한편 Fig. 7은 각각의 시료들이 450°C에서 열분해시 반응시간에 따른 gasoline의 수율변화를 나타내고 있다. 우선 HDPE를 살펴보면 가스수율과 비슷한 경향을 보이고 있다. 반응시간이 20~50분으로 증가할수록 gasoline의 양도 꾸준히 증가(5→12wt.%)하였지만, 50~80분 사이(12~11wt.%)에서는 큰 변화를 발견할 수 없었다. 그리고 PP의 경우는 반응시간이 20분에서 35분

으로 증가함에 따라 gasoline의 수율이 24wt.%에서 27wt.%로 다소 증가하였지만 35~65분(26→27wt.%)에서는 거의 변화가 없었다. 또한 PS도 PP와 마찬가지로 반응시간이 20분에서 35분으로 증가함에 따라 gasoline의 수율이 53wt.%에서 56wt.%로 소량 증가하였지만 35~65분(55→56wt.%)에서는 거의 변화가 없었다. 그리고 전체적인 그림의 추이를 보면 PS의 gasoline 수율이 다른 시료들에 비해 월등히 높게 나타났고, HDPE가 가장 낮음을 알 수 있다. Fig. 8은 반응시간에 따른 kerosene의 수율변화를 보여주고 있다. 반응시간 20분에서 HDPE는 0.3wt.%의 kerosene 수율을 시작으로 시간이 지남에 따라 거의 선형적으로 계속 증가하다가 반응시간 80분 경과 후 18wt.%로 되었다. 그리고 PP도 HDPE와 비슷하게 반응시간이 증가할수록 kerosene의 수율(20→22wt.%)도 증가하였지만, 변화량은 HDPE와 비교해 볼 때 매우 적었다. 한편 PS의 경우는 kerosene의 수율(13~12wt.%)변화가 반응시간이 증가해도 거의 일정한 경향을 보였다. 또한 그래프의 전반적인 경향을 살펴보면 PP의 kerosene 수율이 가장 높게 나타났고, 그 다음으로 PS, HDPE의 순이었다. 그러나 반응시간 50분 이후에는 PS보다 HDPE의 수율이 더 높게 나타나는 현상을 보였다.

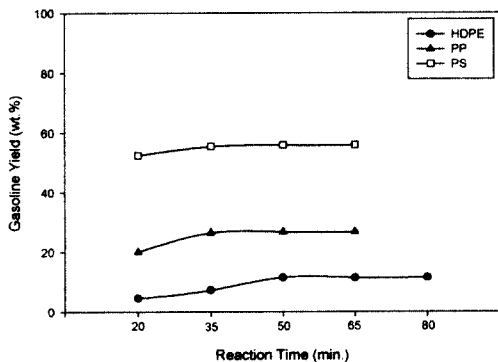


Fig. 7. Gasoline yields with time for the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

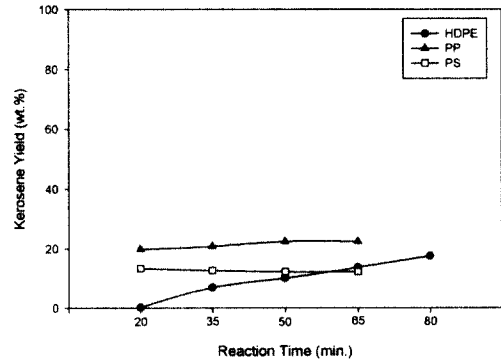


Fig. 8. Kerosene yields with time for the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

Fig. 9는 사용된 시료가 450°C에서 열분해시 반응시간과 light oil 수율의 상관관계를 보여주고 있다. 그래프에서 알 수 있듯이 HDPE의 light oil 수율(0.2→34wt.%)은 반응시간이 20분에서 80분까지 증가함에 따라 계속 증가하였지만, PS시료의 수율(8~9wt.%)은 반응시간에 따라 큰 변화가 없었다. 그리고 PP의 경우 반응시간이 20분에서 35분으로 증가함에 따라 light oil의 수율이 21wt.%에서 25wt.%로 다소 증가하였지만, 35~65분에서는 수율(25~24wt.%)에 별다른 영향이 없었다. 전체적인 그래프의 경향을 보면 반응초기 PP의 수율이 가장 높게 나타났지만 반응시간 50분 경과 이후로는 HDPE의 수율이 최고를 기록하였다. 그리고 PS의 light oil 수율이 시료들 중 가장 낮은 수치를 나타내었다. Fig. 10은 반응시간과 왁스수율의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 PP의 왁스수율은(14→13→12.8→12.6wt.%) 반응시간이 길어짐에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주는 반면 PS는 다소 증가(10.2→12.2→12.5→12.5wt.%)하는 현상을 나타내고 있지만, 그 변화율은 미세하다고 여겨진다. 그러나 HDPE는 반응시간 20분에서 왁스의 생성량이 없었고, 그 이후 반응시간 65분(15wt.%)까지 선형적으로 비교적 빠르게 증가하다가 반응시간 80분에서 15.4wt.%에 도달하였다. 이러한 결과는 HDPE가 PP 및 PS에 비해 450°C에서 상대적으로 열분해가 느리게 진행됨을 짐작케 한다.

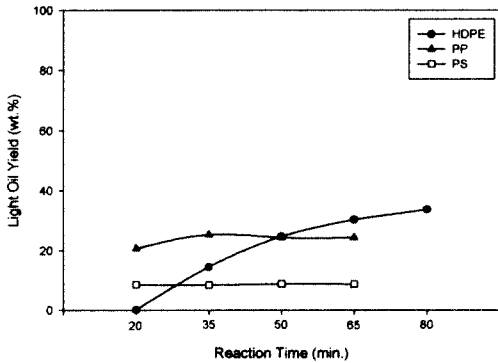


Fig. 9. Light oil yields with time for the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

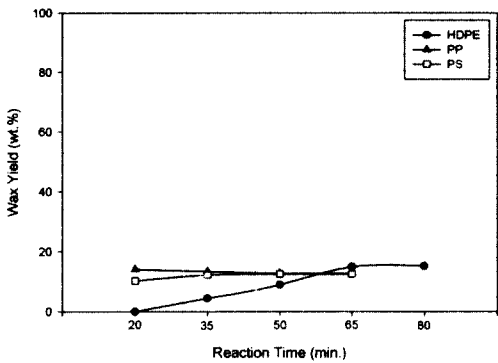


Fig. 10. Wax yields with time for the pyrolysis of HDPE, PP and PS at 450°C.

한편 각 시료들의 열분해 과정을 살펴보면 HDPE는 반응 시작 후 9~10분이 지나서 흰색의 가스가 용축기에 보이기 시작했으며 15~16분 경과 후 열분해가 급속히 진행되어 액체 성분이 용축기내에 발생하게 된다. 그 후 액체 성분이 꾸준히 증가하다가 반응개시 대략 25분 정도에서 왁스형태의 유동성이 거의 없고 점도가 높은 물질이 생성된다. 시간이 지남에 따라 왁스형태가 계속 증가하다가 반응시간 40~45분 이후부터 다시 유동성이 양호한 액체 성분이 나오기 시작하였지만 소량이었다. 이러한 현상 때문에 반응 완료 후 용축기로 사용된 시험관의 내부를 살펴보면 유동성이 없고 연한 노란색을 띠는 응고된 왁스층이 대부분을 차지하였고, 그

위에 소량의 액체성분이 층을 이루며 존재하였다. 또한 생성된 왁스성분은 50°C이상의 온도에서 곧바로 액체상태로 전환됨을 확인할 수 있었다. 그리고 HDPE 열분해시 주의 사항은 왁스 성분 때문에 용축장치와 반응기를 연결시켜주는 관의 내부에 응고가 심하게 발생하여 관 막힘의 원인이 되므로 연결관의 외부를 heating tape로 보온(70~80°C)처리 하는 것이 필수적이다. 한편 PP시료는 반응시작 3~4분이 지나서 흰색의 가스성분이 소량 보이다가 곧바로 거의 무색 투명한 액체성분이 나오기 시작하였다. 열분해시간이 경과할수록 액체성분이 계속 증가하여 반응개시 15~17분 정도에 최고의 생성속도를 유지하다가 서서히 감소하는 경향을 보였다. 반응완료 후 용축기 내부를 살펴보면 유동성이 매우 양호하며 무색 투명한 맑은 형태의 액체성분이 대부분을 이루었다. 그리고 PS의 경우는 PP와 비슷한 형태를 보였지만, 액체생성물의 색이 매우 연한 갈색을 띠었고 반응시작 10~15분 사이에 생성속도가 최고치를 나타냈으며, 전반적으로 PP보다는 열분해가 빠르게 진행됨을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결론

HDPE, PP 및 PS를 반응시간에 따라 희박한 산소상태에서 실험초기부터 목표온도(450°C)로 급격히 열분해 시켜 전환율, 오일 수율 및 가스 수율 등의 변화를 비교·분석하였고, 생성된 액체성분을 한국석유품질검사소에서 고시한 종류 온도에 따라 분류한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 사용된 시료들의 열적특성을 파악하기 위해 TGA 및 DSC 분석을 실시한 결과 HDPE는 450~500°C, PP는 420~480°C, PS는 380~470°C사이에서 열분해가 급격히 진행되어 완료됨을 확인할 수 있었고, PS시료는 HDPE 및 PP와는 다르게 용융열의 소모 없이 380°C부근에서 곧바로 열분해가 시작되었음을 관찰할 수 있었다. 그리고 분석결과를 종합해 볼 때 각 시료들의 열분해순서는 PS>PP>HDPE임을 알 수 있었다.

둘째, 등온(450°C)열분해 반응시 HDPE의 전환율 및 오일수율은 반응시간이 증가함에 따라 계속 증가하였지만, 가스수율은 반응시간 65분

이후에는 큰 변화가 없었다. 그리고 PP 및 PS의 경우 HDPE보다는 상대적으로 열분해가 낮은 온도에서 빨리 진행되어 반응초기 35분까지는 전환율 및 오일수율이 시간에 따라 계속 증가하였지만 그 이후에는 비슷한 수준을 유지하였고, 특히 가스수율은 반응시간(20~65분)에 관계없이 거의 일정하였다. 따라서 PP 및 PS에서의 가스발생은 등온열분해반응 초기에 대부분 이루어졌다고 판단된다.

셋째, 각각의 반응 시간대 별로 생성된 액체성분을 증류온도에 따라 분류한 결과 HDPE시료의 gasoline성분은 반응초기부터 시간에 따라 계속 증가하다가 50분 이후로는 거의 일정한 수준을 유지하였으며, kerosene, light oil 및 왁스는 반응시간이 증가함에 따라 계속 증가하였다. 특히 왁스성분은 반응시작 20분 이후부터 생성되기 시작하였다. 그리고 HDPE분해유의 30wt.% 이상이 light oil성분이었고, 이러한 결과는 기존의 연구내용[10]과도 비슷한 맥락을 나타내고 있으며, 생성된 액체성분은 상온에서 대부분 응고되어 유동성이 매우 취약한 특징을 보였다. 또한 PP의 경우를 살펴보면 열분해 초기부터 gasoline > light oil > kerosene > 왁스성분의 순으로 분해유가 생성되었으며, 이러한 현상은 반응완료시점(65분)까지 계속되었지만, 왁스(13~14wt.%)를 제외한 gasoline(26~24wt.%), light oil(24~21wt.%) 및 kerosene(22~20wt.%)의 생성량은 큰 차이가 없었다. 한편 PS시료는 분해유의 양이 gasoline > kerosene > 왁스 > light oil 순으로 생성되었으나, gasoline 성분이 전체의 53~56wt.%를 차지하였다. 그리고 PP와는 다르게 왁스성분보다는 light oil 성분이 가장 낮은 수치(8.5~8.8wt.%)를 기록하였고, kerosene(12~13wt.%)과 왁스(10~13wt.%)는 거의 비슷한 비율로 생산되었다. 결론적으로 HDPE를 등온열분해시 주요 생성물은 light oil 성분이며, PP는 gasoline, light oil 및 kerosene 성분이 고르게 분포되어 있고, PS의 경우는 gasoline 성분이 분해유의 대부분(52wt.% 이상)을 차지하였다.

## 참고문헌

1. R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **73**, 47 (2001).
2. K. Ramdoss and R. Tarrer, *Fuel*, **77**(4), 293 (1998).
3. M. V. S. Murty, P. Rangarajan, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Fuel Processing Technology*, **49**, 75 (1996).
4. M. W. Shaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721 (1983).
5. G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and K. Kato, *Polym. Deg. Stab.*, **70**, 97 (2000).
6. R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **72**, 469 (2001).
7. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Polym. Deg. Stab.*, **61**, 421 (1998).
8. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, and D. Schawaller, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **48**, 93 (1999).
9. Y. Liu, J. Qian, and J. Wang, *Fuel Processing Technology*, **63**, 45 (2000).
10. F. J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, and M. Juste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 1 (2002).