

ABS 수지의 저온 열분해에 의한 액화특성 연구

최홍준 · 정상문 · 이봉희[†]

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52
(2011년 1월 7일 접수, 2011년 2월 5일 채택)

Study on the Liquefaction Characteristics of ABS Resin in a Low-Temperature Pyrolysis

Hong-Jun Choi, Sang Mun Jeong and Bong-Hee Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudong-ro, Heungduk-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 7 January 2011; accepted 5 February 2011)

요 약

ABS 수지의 반응온도 및 반응시간에 따른 저온 열분해를 연구하기 위하여 ABS 수지의 저온열분해를 회분식 반응기를 이용하여 상압하에서 425~500 °C 영역에서 수행하였다. 열분해 시간은 20~80분까지 하였고 열분해로 생성된 성분은 지식경제부에서 고시한 종류성상온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였다. ABS 수지의 열분해에서 80% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 500 °C 이상에서 반응시간 60분 이상을 유지하여야 한다. 최종적으로 생성된 분해유는 가스 중유 > 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 나타났으며, 온도와 반응시간이 증가함에 따라 중유 및 경유 성분이 늘어났다.

Abstract – The low temperature pyrolysis of ABS resin has been carried out in a batch reactor under the atmospheric pressure. The effect of the reaction temperature on the yield of pyrolytic oils has been determined in the present study. The oil products formed during pyrolysis were classified into gas, gasoline, kerosene, gas oil and heavy oil according to the petroleum product quality standard of Ministry of Knowledge Economy. The conversion reaches 80% after 60 min at 500 °C in the pyrolysis of ABS resin. The amount of the final product was ranked as gas heavy oil > gasoline > gas oil > kerosene based on the yield. The yields of heavy oil and gas oil increase with an increase in the reaction time and temperature.

Key words: ABS Resin, Pyrolysis, Yield, Liquefaction, Pyrolytic Oil

1. 서 론

우수한 가공성과 뛰어난 물성을 가진 플라스틱은 현대사회에 있어서 일상생활과 산업분야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으며, 또한 그 수요가 증가함에 따라 눈부시게 발전하여 왔다. 플라스틱 사용량의 증가에 따른 폐플라스틱의 양도 2003년 3,548천톤, 2005년 3,968천톤, 2007년 4,254천톤으로 그 양이 계속 증가하고 있는 반면 2007년 기준 폐플라스틱의 재활용률은 약 39%이며 절반 이상의 양이 매립 또는 소각되고 있다. 매립하는 경우에는 매우 오랜 시간에 걸쳐 분해될 뿐만 아니라 각종 유해물질이 토양에 잔류하거나 지하수 및 지표수를 오염시키는 등 많은 환경오염문제가 발생된다. 소각처리의 경우는 연소반응시 효과적인 산소공급이 어렵고 다이옥신과 같은 유독가스 발생의 원인이 된다[1,2]. 따라서 재활용이 가

능한 폐기물의 일정량 이상을 재활용하도록 생산자에게 의무를 부여하는 생산자책임재활용제(Extended Producer Responsibility, EPR)가 2003년도부터 시행되어 폐플라스틱의 재활용이 적극적으로 추진되고 있다.

폐플라스틱의 열분해 기술은 폐플라스틱의 재활용을 통해 환경오염을 최소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 고부가가치의 액상 및 기상 탄화수소를 생산할 수 있어 에너지원으로 재사용이 가능한 환경친화적 기술로서도 주목 받고 있다[3]. 폐플라스틱의 유화기술에는 열분해, 수소화, 가스화가 있으며 수소화의 경우에는 500 °C, 200 기압의 반응조건이 필요하고 가스화의 경우 1,000 °C, 100기압 이상의 반응 조건이 필요하다. 위 두가지 방법은 고압을 요구하는 반면 열분해의 경우 400~900 °C, 상압에서 이루어지며 생성물은 주로 에너지원으로 사용하는 오일이다. 열분해 온도에 따라 저온열분해(450~500 °C) 공정과 고온열분해(700 °C) 공정으로 나누어지며 온도가 높을수록 탄소수가 짧게 끊어져 가스 생성이 증가한다. 따라서 액상제품의 생산량을 증대시키기 위해 국내·외를 막론하고 저온

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

열분해에 초점을 두고 있다.

폐플라스틱 열분해 공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 고온으로 가열하는 방법이며 열분해 물질은 액상, 고상 및 기상으로 나누어진다[4,5]. 액상은 오일 및 방향족 물질 등이 주종을 이루고 기상으로는 C1~C4, H₂, H₂O, CO, CO₂ 등이 발생한다[4]. 그러나 생성되는 고상, 기상 및 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[5,6].

ABS 수지는 acrylonitrile, butadiene 및 styrene 모노머로부터 얻어지는 terpolymer로 수지를 구성하는 각 성분의 특성, 즉 styrene 이 갖는 광택과 성형성, acrylonitrile이 갖는 강성, 내약품성 및 우수한 기계적 성질, butadiene이 갖는 내충격성 등의 장점을 부여시킨 종합 엔지니어링 플라스틱이다. 따라서 ABS 수지는 현재 자동차 부품, 전기기기 부품 등에 널리 사용되고 있으며 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 생산량이 급격히 증가하고 있다.

본 연구에서는 열분해 생성물 중 액상생성물의 수율을 높이기 위해 회분식 반응기를 이용하여 ABS 수지의 저온 열분해 반응을 수행하였다. 특히, 폐플라스틱의 연속식 액화설비 시설을 고려하여 열분해 반응온도를 원하는 목표온도를 설정한 후, 등온과정에서의 열분해 생성물에 대한 반응온도의 영향을 규명하였다. 또한, 생성된 오일의 분석은 지식경제부 고시 제 2004-128호에 따라 가솔린, 등유 경유, 중유로 분류하여 분해생성물의 특성에 대한 자료를 제공하고자 하였고 또한 가스크로마토그래피법을 이용하여 열분해 생성 오일의 성분변화를 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에서는 플라스틱 수지원료 중 주로 이용되고 있는 ABS 수지를 선정하였고, 마이크로 반응기의 제원을 고려해 직경이 3~5 mm 정도의 펠렛 형태의 제품들을 사용하였으며 제품들의 세부사항은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험 장치

본 실험에 사용된 실험 장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 염욕조, 수조, 진동기 및 응축기 등으로 구성되어 있다. 염욕조는 S.S. 316 재질로 직경 400 mm, 높이 400 mm의 용량으로 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 내부 온도 조절을 위한 제어기를 부착하였다. 응축기는 총 4개를 설치하였으며, 응축기 1은 360 °C로 유지되는 염욕조 내에 위치시키고 450 °C로 유지된 마이크로 반응기로부터 열분해 생성되는 기체를 유입시켰다. 응축기 1에서 포집된 액상성분을 중유분으로 하였다. 응축기 2는 265 °C로 유지되는 염욕조에 설치하여 응축기 1에서 응축되지 않은

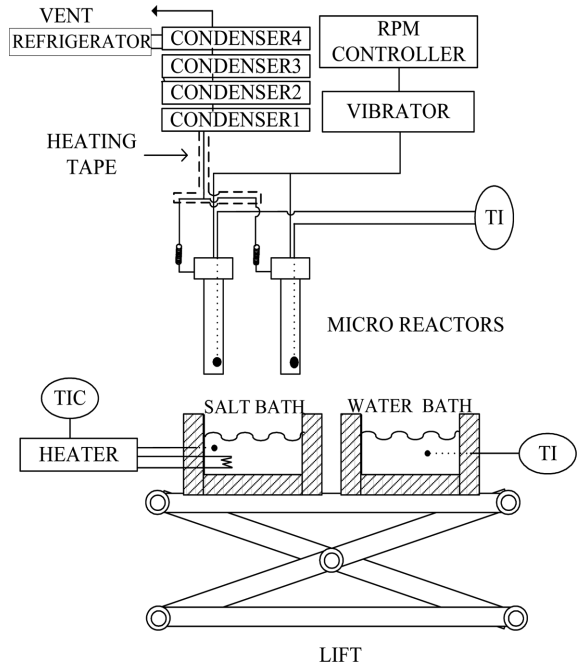


Fig. 1. Experimental setup for plastic pyrolysis.

기체성분이 유입되도록 하였으며 응축기 2에서 포집된 액상성분을 경유분으로 분리하였다. 또한 응축기 3은 175 °C로 유지되는 실리콘오일 조에 설치하여 응축기 2에서 응축되지 않은 기체성분을 유입시켰으며 응축기 3에 포집된 액상성분을 등유분으로 하였고, 응축기 4는 35 °C로 유지되는 수조에 설치하여 응축기 3으로부터 유입되는 기체성분을 유입시켰으며 응축기 4에 응축 포집된 액체성분을 휘발유분으로 하였다. 각각의 응축기를 연결하는 튜브는 전열테이프를 설치하여 이동과정에서 응축되는 것을 방지하도록 하였다.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3,600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였다. 실험 시 반응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우 진폭은 10 mm 정도가 되었다. 열분해반응 시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1,500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다. 마이크로 반응기는 STS 316재질로 제작하였으며 용적은 각각 30 ml이고 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K type 열전대를 설치하였다. 본 연구에 사용된 반응기의 상세한 제원을 Fig. 2에 나타내었다.

사용된 염은 KNO₃(Aldrich) 55.8 wt%와 Ca(NO₃)₂(Aldrich) 44.2 wt%의 비율로 제조한 혼합 용융염이다. 염 제조 시 130~150 °C의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하여 용융염이 흘러 넘치는 등의 안전사고의 위험이 있으므로 초기 가열시 세심한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은 KNO₃와 Ca(NO₃)₂ 혼합물을 염욕조에 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

2-3. 실험 방법

먼저 시료의 열분해 특성을 해석하기 위해 425~500 °C의 온도 영역에서 반응시간을 20, 40, 60, 80분으로 설정하여 열분해를 진행하였다. 실험에 들어가기에 앞서 염욕조의 온도를 반응온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10 g을 반응기에 넣고 뚜껑을 잠근 다음, 거치대

Table 1. Specification of samples

ABS	
Manufacturer	LG Chem. Ltd.
Product name	HG-174
Diameter	1.5~1.8 mm
Weight	15~18 mg
Mean M.W.	125,000
Applications	washing machine, vacuum cleaner, telephone

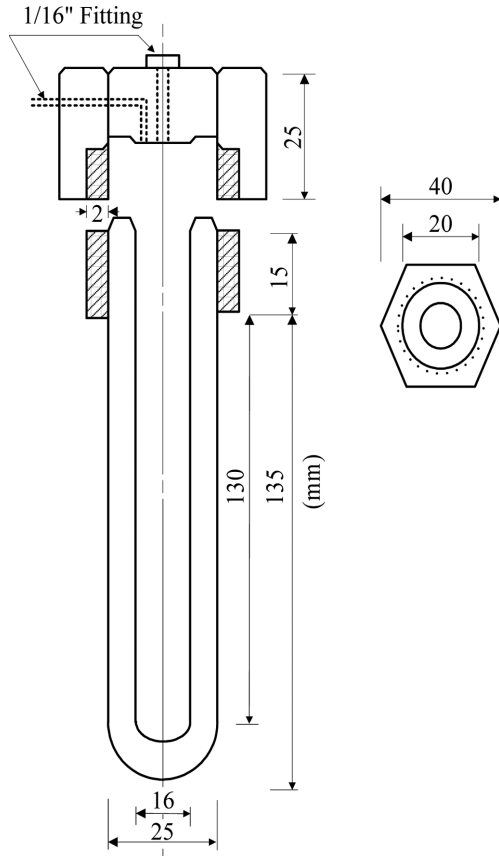


Fig. 2. Micro-reactor for plastic pyrolysis.

에 고정시키고 진동기를 1,500 rpm으로 작동시킨 후 반응기를 염욕조에 담그고 목표시간 동안 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염욕조의 온도는 반응온도보다 3 °C 정도 높게 하여 반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며 반응이 완료될 때까지 실험온도를 일정하게 유지하도록 한다. 반응시간이 완료되면 진동기를 정지시키고 마이크로 반응기를 응축기와 연결된 관으로부터 분리한 후 상온의 수조에 담가 냉각시킨다. 냉각이 완료되면 반응기를 거치대에서 분리한다.

열분해 완료 후 생성된 액체성분의 양을 측정하기 위하여 각각의 응축기를 분리하여 상온으로 유지되고 있는 수조에서 냉각시킨 후 각각의 응축기에 포집된 액체의 무게를 측정한다. 생성된 기체성분의 양은 시료의 무게에서 미분반응기 잔유물과 4개의 응축기에 포집된 액체성분을 뺀 값으로 한다.

2-4. 분석 방법

본 연구에서는 분해생성오일의 특성을 파악하기 위해 지식경제부 고시 제2004-128호의 증류온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였고 자세한 기준은 Table 2에 요약하였다. 또한 생성오일들을 가스크로마토그래피법을 이용하여 정성분석하였다. GC/

Table 2. Classification method of oil

Distillation Temp. (°C)	35~175	~265	~360	~450
Product	Gasoline	Kerosene	Gas oil	Heavy oil

Remarks: vaporization more than 90% at the maximum temperature

Table 3. Operation condition of GC/MS

Model	Agilent 6890/5973i GC/MSD
Column	Agilent HP-5MS (0.25 mm * 30 m * 0.25 um)
Carrier gas	N ₂
Oven temperature	45 °C - 10 °C/min - 280 °C
Injection volume	1 µl

MS(Agilent 6890/5973i GC/MSD)의 설정조건은 Table 3에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

ABS 수지의 열분해 특성을 살피기 위해 선행실험으로 알콘기체분위기 하에서 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 열분해반응을 수행하였다. Fig. 3은 ABS 수지 시료의 가열속도 변화에 따른 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 본 그림에서 알 수 있듯이, ABS 수지는 약 200 °C부터 열분해가 서서히 진행되기 시작하여 약 400 °C 영역에서 급격한 열분해가 진행됨을 알 수 있다. 이 결과는 기준에 보고된 결과와도 잘 일치한다[7,8]. 가열속도가 증가함에 따라 높은 온도에서 열분해가 시작되며, 이러한 결과는 열분해할 때 축열과정을 거치게 되고 가열속도가 증가할수록 플라스틱의 축열속도를 증가하게 되어 분해반응이 시작되는 온도가 높아지기 때문이다[9]. TGA 분석결과에서 나타난 것처럼 ABS 시료는 최소한 400 °C 이상에서 열분해를 수행하여야 하며, 이 결과를 바탕으로 실험조건을 설정하였다. 따라서 본 연구에서는 ABS 수지의 열분해 특성을 규명하기 위하여 425, 450, 475, 500 °C, 반응시간 20, 40, 60, 80분으로 설정하여 실험을 진행시켰다.

3-1. ABS 수지의 열분해 전환율

Fig. 4은 ABS 수지의 열분해에 대한 온도와 시간에 따른 열분해 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 ABS는 450 °C 이상에서 열분해가 활발하게 진행되며 475 °C 이상에서 반응시간의 변화에 따라 가장 큰 전환율의 편차를 보여주었다. ABS 수지의 열분해의 경우 반응온도가 475 °C 이상에서 충분한 반응속도를 가짐을 알 수 있다. TGA 결과에서는 400 °C 이상의 온도에서 급격히 열

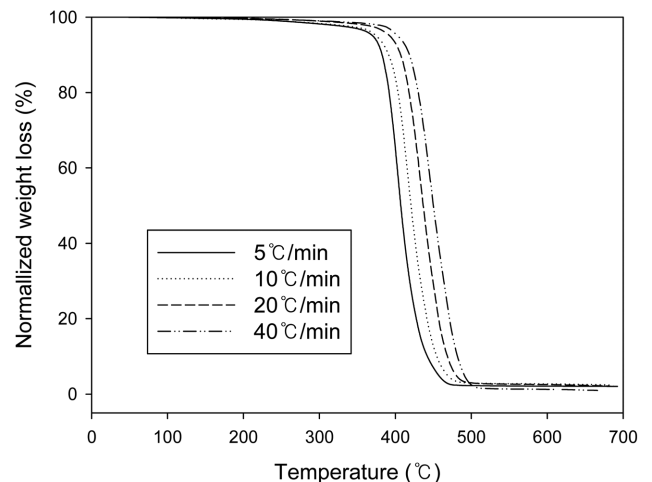


Fig. 3. TGA curves of ABS samples at different heating rates.

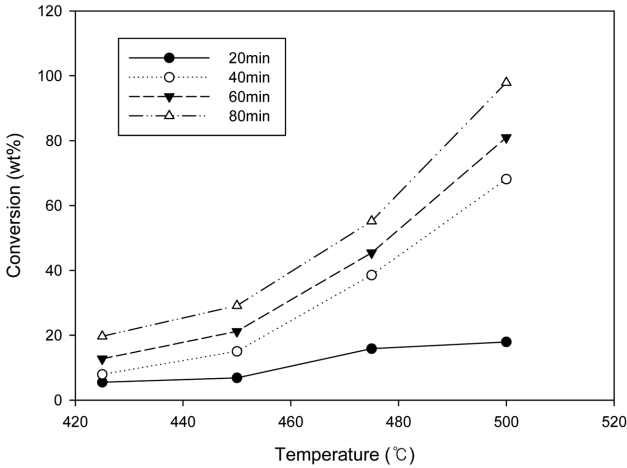


Fig. 4. Effect of temperature on the pyrolysis conversion with a variation of reaction time.

분해가 진행되었지만 등은 회분식 반응기의 경우 열매체인 용융염으로부터 반응기까지의 열전달 때문에 TGA 결과와 온도 편차를 보이고 있다. 전체적인 그래프의 경향을 살펴보면 반응온도 425 °C에서의 전환율은 반응시간 20~80분 동안 20 wt.% 미만이었으며, 이것은 열분해 반응이 거의 진행되지 않았음을 의미한다. 또한 425~475 °C 사이에서는 전환율이 온도와 시간에 따라 급격히 증가하였다. 이상의 결과를 종합해보면 회분식 반응기에서 ABS 플라스틱 수지를 열분해할 때, 90 wt.% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 500 °C, 반응시간 80분 이상을 유지해야 한다는 사실을 알 수 있다. 연속식 상업공정의 경우 반응기 내에 체류하고 있는 기상 및 고상 반응물이 존재하며, 이는 주입된 ABS 수지 원료와의 원활한 접촉을 통해 열전달 속도를 향상시킬 수 있다. 따라서 연속식 공정의 경우는 상기의 온도보다 조업온도를 더 낮출 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

3-2. ABS 수지의 열분해 생성오일 특성 및 오일 수율

생성 오일의 성분을 알아보기 위하여 ABS 수지의 열분해를 통해 얻은 액상생성물 대한 GC/MS 분석을 수행하였으며 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 다양한 액상 생성물이 관찰되었으며, 이 중에서 주요 생성물에 대하여 Table 4에 정리하였

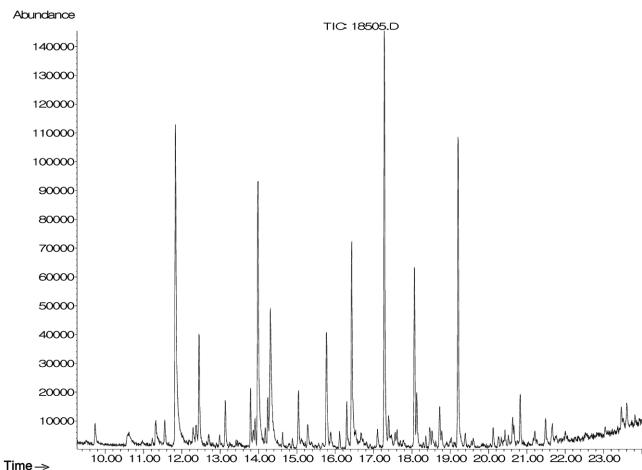


Fig. 5. GC/MS spectrums of pyrolysis oil for ABS resin.

Table 4. Main components of pyrolysis oil for ABS resin from GC/MS

Components	Molecular Formular	Molecular Weight
4-Phenylbutyronitrile	C ₁₀ H ₁₁ N	145.00
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154.00
3-Methylbiphenol	C ₁₃ H ₁₂	168.00
1-Cyanonaphthalene	C ₁₁ H ₇ N	153.00
Benzothiazole	C ₁₅ H ₁₆	196.00
trans-stilbene	C ₁₄ H ₁₂	180.00
m-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	230.00
Phenylanthalene	C ₁₆ H ₁₂	204.00

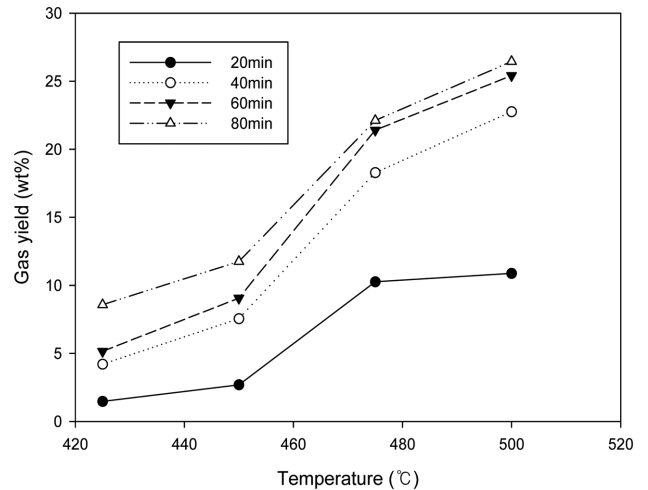


Fig. 6. Effect of temperature on the gas yield with a variation of reaction time.

다. Fig. 6은 ABS 수지의 열분해에 대한 온도와 시간에 따른 열분해의 가스 수율 변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 425 °C에서부터 450 °C까지 증가할수록 가스 수율도 서서히 증가함을 나타내고 있으나, 450~475 °C에서 가스 수율의 가장 큰 편차를 보여주고 있다. 그리고 500 °C, 40분에서의 가스 수율은 475 °C, 60분에서의 가스 수율보다 컸지만 그 차이는 미세하다고 판단된다. 위의 결과를 종합해 볼 때 가스 수율은 열분해 온도 475 °C 이상에서 반응시간에 따라 많은 영향을 받는 것으로 판단된다. 이러한 이유는 높은 온도에서 생성된 액상 오일 성분이 2차 열분해를 통해 기상생성물로 전환되기 때문이다[10].

Fig. 7은 ABS 수지에 대한 온도와 시간에 따른 열분해의 가솔린 수율 변화를 나타내고 있다. 각각의 실험온도에서 반응시간 20분대를 살펴보면 온도 증가에 따른 가솔린의 수율 변화는 거의 없었다. 이 결과는 20분까지는 마이크로 반응기 내의 ABS 수지가 열분해에 충분한 온도까지 도달하지 못했을 것으로 생각된다. 또한, 20분 후의 가스수율 변화를 고려할 때 열분해 초기에는 주로 가스가 생성된다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 선행 연구결과와도 잘 일치한다[11]. 각 실험온도 조건에서 반응시간이 증가함에 따라 가솔린 수율은 점차 증가함을 알 수 있다. 최종 80분 후 가솔린 수율은 반응 온도 425, 450, 475 및 500 °C에 대하여 각각 6.5, 7.8, 11.0 및 21.1 wt%를 보여주었다.

ABS 수지를 열분해할 때 반응온도, 반응시간에 따른 경유 성분 수율 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 등유 성분의 수율은 가솔린 성분의 수율과 마찬가지로 각각의 실험온도에 대한 20분대의 수율변화

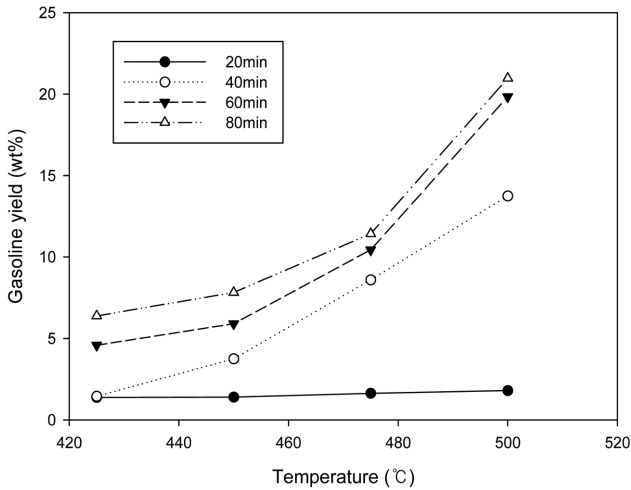


Fig. 7. Effect of temperature on the gasoline yield with a variation of reaction time.

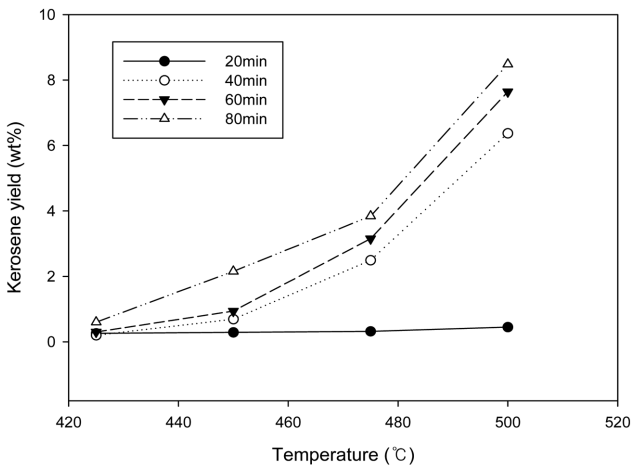


Fig.8. Effect of temperature on the kerosene yield with a variation of reaction time.

는 거의 없었으며, 전반적인 수율은 가솔린의 수율보다 적었다. 각각의 반응온도에서 열분해가 진행됨에 따라 점차적으로 등유 성분의 수율이 증가하며 425, 450, 475 및 500 °C에 대하여 각각 0.2, 2.1, 3.6 및 8.2 wt%를 나타냈다. 이 결과는 반응온도에 상관없이 가스 및 가솔린 수율에 비해 등유 수율이 크게 낮아짐을 보여준다.

Fig. 9는 ABS 수지에 대한 온도와 시간에 따른 열분해의 경유 수율 변화를 나타내고 있다. 전반적인 경유 수율의 경향성은 등유와 비슷하였지만 최종 80분 후의 수율은 등유에 비해 크게 증가하였다. 특이한 점은 500 °C에서 반응이 진행됨에 따라 경유의 수율이 크게 증가한다는 점을 알 수 있다. 이러한 이유는 반응초기에 생성된 가스가 라디칼 반응을 통해 보다 높은 탄소수를 갖는 탄화수소로 전환되거나 ABS 수지의 열분해에 대한 경유의 선택도(selectivity)가 우수하기 때문인 것으로 사료된다. 경유 성분의 수율은 500 °C에서 80 분의 반응시간 후에 약 18%에 달한다.

Fig. 10은 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 중유 성분의 수율 변화를 보여주고 있다. 425 °C에서 중유 성분은 반응 시간에 관계없이 5 wt.% 이내로 거의 열분해가 진행하지 않음을 보여주고 있고, 500 °C에서 가장 높은 수율을 나타내고 있다. 반응온도가 425 °C에서 500 °C까지 증가할수록 중유 성분의 수율 또한 증가하는 것으로

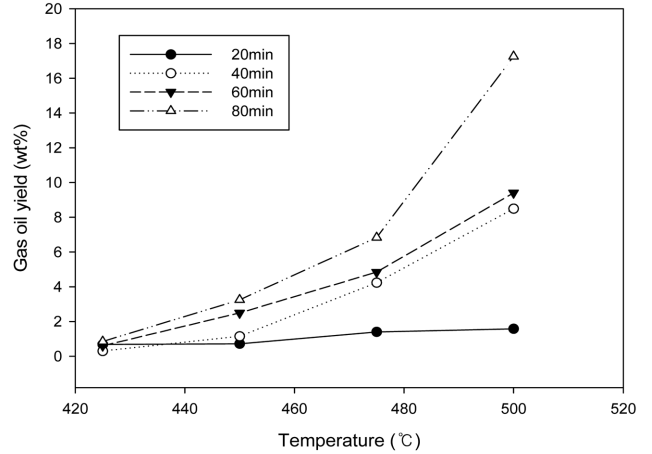


Fig. 9. Effect of temperature on the gas oil yield with a variation of reaction time.

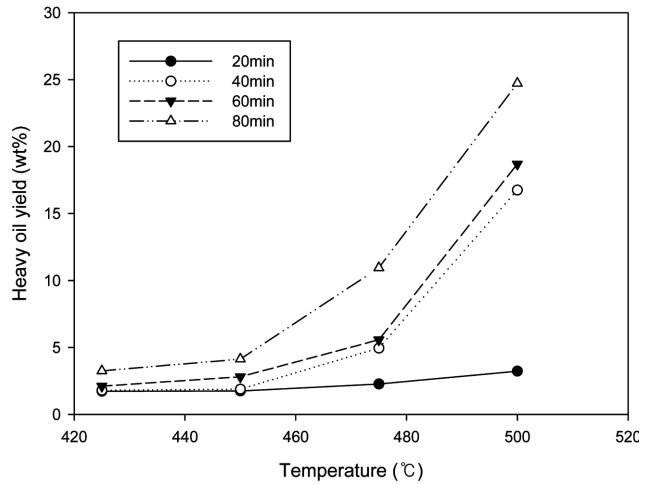


Fig. 10. Effect of temperature on the heavy oil yield with a variation of reaction time.

나타났다. 특히 500 °C 이상의 온도에서 중유 수율이 급격히 증가함을 보이고 있는데, 이는 ABS 수지의 열분해 시 왁스성분의 수율은 500 °C 이상의 온도에서 40분 이상을 반응시켜야 높은 수율을

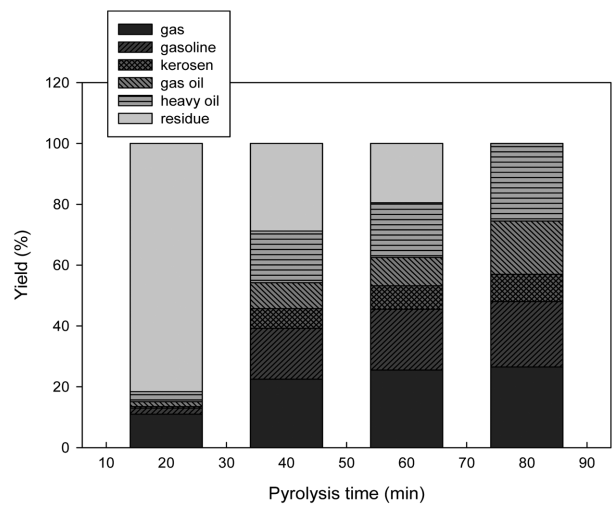


Fig. 11. Variation of yield as a function of reaction time in the pyrolysis of ABS resin at 500 °C.

얻을 수 있다는 것을 제시한다.

Fig. 11은 500 °C에서 반응시간에 따른 수율을 나타낸 그림이다. 본 그림에서 알 수 있듯이, 반응초기(20 분)에는 주로 가스 성분이 생성됨을 알 수 있으며 액상 생성물(오일)의 수율은 거의 무시할 만하다. 반응이 진행됨에 따라 액상생성물인 가솔린, 등유, 경유 및 중유 수율이 점차로 늘어나게 되지만 가스수율은 거의 일정해짐을 알 수 있다. 80분 후의 최종 생성물은 가스 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 나타났다. 또한 반응기 내부에 존재하는 잔유물의 양은 반응 시간 40분 후부터 급격히 감소하였으며 80분 후에는 거의 모든 ABS 수지가 열분해되어 반응기 외부로 산출되었다.

4. 결 론

본 연구는 ABS 실험 시작부터 목표온도인 425~500 °C로 급격히 열분해시켜 반응시간에 따른 전환율과 생성물들의 수율변화를 분석하고, 생성된 액체성분을 지식경제부에서 고시한 증류성상온도에 따라 분류하였다. 또한 GC/MS로 주요 생성성분을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

ABS는 425 °C에서는 열분해가 거의 진행되지 않았으며 475 °C 부근의 온도에서 열분해가 급격히 활성화되었다. 열분해 반응 초기에는 주로 가스성분이 생성이 되며 반응시간이 증가함에 따라 액상 생성물인 오일성분이 점점 증가하게 된다. ABS 수지의 열분해에서 80% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 500 °C 이상에서 반응시간 60분 이상을 유지하여야 한다. 최종적으로 생성된 분해유는 가스 중유 > 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 나타났으며, 온도와 반응시간이 증가함에 따라 중유 및 경유 성분이 늘어났다.

감 사

이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다(This work was supported by research grant of the Chungbuk National University in 2010).

참고문헌

1. Ramdoss, K. and Tarrer, R., "High-temperature Liquefaction of Waste Plastics," *Fuel*, **77**(4), 293-299(1998).
2. Miranda, R., Pakdel, H., Roy, C. and Vasile, C., "Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC II. Product Analysis," *Polym. Degrad. Stabil.*, **73**(1), 47-67(2001).
3. Murty, M. V. S., Grulke, E. A. and Bhattacharyya, D., "Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE)," *Polym. Degrad. Stabil.*, **61**(3), 421-430(1998).
4. Conesa, J. A., Font, R., Marcilla, A. and Garcia, A. N., "Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor," *Energy. Fuel.*, **8**(6), 1238-1246(1994).
5. Conesa, J. A., Font, R. and Marcilla, A., "Comparison Between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor," *Energy. Fuel.*, **11**(1), 126-136(1997).
6. Ghim, Y. S., "Gasification and Pyrolysis Technology for the Treatment of Plastic Waste," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**(2), 201-206(1992).
7. Jun, H. C., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T. and Yoo, K. O., "Pyrolysis Characteristics of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin," *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**(2), 143-149(1999).
8. Brebu, M., Bhaskar, T., Murai, K., Muto, A., Sakata, Y. and Uddin, M. A., "Thermal Degradation of PE and PS Mixed with ABS-Br and Debromination of Pyrolysis Oil by Fe- and Ca-Based Catalysts," *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 459-467(2004).
9. Lee, D. H., Choi, H. J., Kim, D. S. and Lee, B. H., "Distribution Characteristics of Pyrolysis Products of Polyethylene," *Polym(Korea)*, **32**(2), 157-162(2008).
10. Kim, S. S., Chun, B. H., Park, C. J., Yoon, W. L. and Kim, S. H., *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 732-738(2000).
11. Cho, S. H., Choi, H. J., Na, B. K. and Lee, B. H., "Liquefaction Characteristics of Polyethylene-Polypropylene Mixture by Pyrolysis at Low Temperature," *Clean Technol.*, **15**(2), 109-115 (2009).